文章编号：1004-0609(2010)11-2168-10

合金元素对 Co-Al-W 合金高温氧化行为的影响

徐仰涛[1,2], 夏天东[1,2], 闫健强[1,2], 赵文军[1,2]

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050;
(2. 兰州理工大学 有色金属合金及加工教育部重点实验室, 兰州 730050)

摘 要: 研究新型 Co-Al-W 合金在 800 和 900 ℃空气中氧化动力学及元素 Mo、Nb、Ta 和 Ti 对合金高温氧化行为的影响。结果表明：在 800 ℃氧化 100 h 后，Co-8.8Al-9.8W(摩尔分数, %)和 Co-8.8Al-9.8W-2Ta 合金的质量增加较小，表明其抗高温氧化能力较强；在 900 ℃氧化时，Co-8.8Al-9.8W-2Mo、Co-8.8Al-9.8W-2Nb、Co-8.8Al-9.8W-2Ta 和 Co-8.8Al-9.8W-2Ti 合金的质量增加小于 Co-8.8Al-9.8W 合金的，表明加入合金元素可以提高合金的抗高温氧化能力；在不同温度下，Co-Al-W 合金氧化膜表面出现团聚、开裂和脱落现象；氧化膜分为 3 层，外层为 Co_3O_4 氧化物，中间层为 W、Al 和合金元素的复杂氧化物，内层为 Co 和 Al 的氧化物。从合金氧化动力学曲线来看，在 800 ℃时合金元素增强 Co-Al-W 合金抗高温氧化能力由强至弱依次为 Ta、Ti、Mo、Nb；在 900 ℃时按 Ti、Ta、Mo、Nb 顺序依次减弱。

关键词: Co-Al-W 合金；高温氧化行为；合金元素
中图分类号: TG132.3; TG146.1 **文献标志码**：A

Effect of alloying elements on oxidation behavior of Co-Al-W alloys at high temperature

XU Yang-tao[1,2], XIA Tian-dong[1,2], YAN Jian-qiang[1,2], ZHAO Wen-jun[1,2]

(1. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
2. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys, Ministry of Education,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The oxidization kinetics of novel Co-Al-W supperalloys in air at 800 and 900 ℃, and the effects of alloying elements (Mo, Nb, Ta, Ti) on oxidation behavior of Co-Al-W alloys at high- temperatures were investigated. The results show that after being oxidized at 800 ℃ for 100 h, the mass gain of Co-8.8Al-9.8W or Co-8.8Al-9.8W-2Ta is less, indicating that they have better anti-oxidative ability than other alloys at 800℃. After being oxidized at 900 ℃, the mass gain of Co-8.8Al-9.8W-2Mo, Co-8.8Al-9.8W-2Nb, Co-8.8Al-9.8W-2Ta or Co-8.8Al-9.8W-2Ti is less than that of Co-8.8Al-9.8W alloy, indicating that for anti-oxidant property, Co-8.8Al-9.8W-2Mo, Co-8.8Al-9.8W-2Nb, Co-8.8Al-9.8W-2Ta and Co-8.8Al-9.8W-2Ti alloys are superior to Co-8.8Al-9.8W alloy. There are agglomeration, voids at local scale/alloy interface, crack and deterioration in the oxidation films on Co-Al-W alloy surfaces at different temperatures. The oxide scales exhibit multi-layered structure including an outer layer of Co_3O_4 oxide, an intermediate mixed layer of oxides of W, Al and alloying elements and an internal attacked layer of oxides of Co and Al. According to the fitted oxidization kinetic curves, the ability of alloying elements (Mo, Nb, Ta, Ti) on the anti-oxidation of Co-Al-W alloy is in an decreasing order of Ta, Ti, Mo, Nb at 800 ℃, but Ti, Ta, Mo, Nb at 900 ℃.

Key words: Co-Al-W superalloy; high-temperature oxidation behavior; alloying element

基金项目：2009 年中国科学院“西部之光”和“甘肃省中青年科技基金计划”资助项目(099RJYA018)
收稿日期：2009-08-25；**修订日期**：2009-11-22
通信作者：徐仰涛，讲师，博士；电话：0931-2973563；E-mail: xuyt@lut.cn

传统高温合金的强化主要依靠碳化物及质点弥散强化和合金元素的固溶强化。新型高温合金主要依赖于整齐、规则、连续排列且具有 $L1_2$ 结构的 γ' 第二相的沉淀强化。该强化相具有很强的耐热性能，其强化效果在一些新型镍基高温合金中已经得到应用[1]。由于传统钴基高温合金中 γ' 强化相与 γ-Co 基体的错配度大于 1%[2]，因此，无法用 γ' 第二相沉淀强化作用来改善传统钴基高温合金的高温性能。

最近，SATO 等[2]发现具有 $L1_2$ 结构、较稳定 γ'-$Co_3(Al, W)$沉淀强化的新型 Co-Al-W 合金。随后，AKANE 等[3]运用悬浮感应熔炼方法制备了 Co-Al-W 和 Co-Al-W-Ta 合金。在连续两相($\gamma'+\gamma$)微观组织中，细晶粒 γ' 相呈多边形，规则密排在 γ-Co 基体上[2−3]。由于钴基合金具有良好的抗氧化、耐腐蚀和耐磨损能力，常用于制造燃气涡轮机的叶片[4]。用 γ'-$Co_3(Al, W)$沉淀强化的 Co-Al-W 合金将会成为高温、强氧化性环境(如汽化煤装置、发电系统，常为高硫含量的劣质油和燃气)中满足“极端”使用要求的高温合金[2−3]。

目前，研究者主要对传统钴基高温合金的氧化行为和机理进行研究。刘培生等[5−6]发现，DZ40M 合金在高温氧化气氛中氧化膜内层主要发生 Cr 和 Al 的内氧化。合金具有良好抗高温氧化性能是由合金中 Cr 形成的氧化膜隔离了合金与外界空气的接触所致。在 900 和 1 000 ℃下氧化产物以连续、致密、起保护作用的 Cr_2O_3 为主；在 1 050 和 1 100 ℃下不会形成完整的 Cr_2O_3 保护层，氧化产物以 $CoCr_2O_4$ 为主。ZHANG 等[7]研究发现，Tribaloy T-800 合金在 800 和 1 000 ℃高温氧化时，合金氧化膜结构是由 Co_3O_4 组成的最外层，以及 Mo、Cr 和 Si 等元素的复杂氧化物组成的过渡层和突起、蓬松且易开裂的最内层组成，合金氧化机理依赖于氧化温度。这些研究都对新型 Co-Al-W 合金高温氧化行为的研究提供了理论指导。但至今鲜见关于 Co-Al-W 合金高温氧化行为研究的报道。

因此，本文作者研究电弧熔炼 Co-Al-W 合金高温氧化行为和合金元素 Mo、Nb、Ta 和 Ti 对合金抗高温氧化行为的影响。

1　实验

采用真空电弧熔炼法制备 Co-Al-W 合金，原料为钨粉(0.98 μm, 纯度 99.8%)，铝粉(3.59 μm, 纯度 99.5%)，钴粉(4.5 μm, 纯度 99.0%)及适量 Mo、Nb、Ta、Ti 元素粉末。按表 1 进行配比。用能量色散 X 荧光光谱仪(EDXRF)分析制备的合金化学成分，结果见表 1。用 METTLER AE240 型电子天平称量粉末 30 g 经 QM-1SP4 行星式球磨机混合均匀(球料质量比 1.3:1，转速 200 r/min，球磨 3 h)后在岛津万能材料实验机上用自制模具压制成试验试样(压坯压力 90 MPa)。压制试样在石墨坩埚中用 WS−4 非自耗电弧熔炼炉(氩气保护)制备合金。为表述方便，在后述中以钨原子或第 4 组元含量(摩尔分数，%)表示合金。制备的合金经(1 623 K, 2 h)+(1 123 K, 2 h)均匀化和时效处理。

将热处理合金加工成 15 mm×12 mm×3 mm 薄片，将 800#金相砂纸打磨过的试样在乙醇和丙酮混合溶液中用 KQ−250D 超声波清洗仪清洗，干燥后备用。在氧化试验前，先将洗净的瓷舟在预定温度下烘烤至质量恒定，再连同合金试样称量后放入 KSF 15−16 型意丰电炉，按照中华人民共和国航空工业标准 HB 5258—2000 在 800 和 900 ℃进行恒温氧化试验。采用该标准推荐的质量增加法，氧化 100 h，每隔 25 h 取出试样称量一次，每组试验取 3~5 个试样，取平均值。用 JSM−6700F 型扫描电子显微镜(SEM)对试样微观形貌进行分析。用

表 1　Co-Al-W 合金的化学成分

Table 1　Measured chemical compositions of Co-Al-W super alloys

Alloy	Abbreviation	Mass fraction/%								
		Co	Al	W	C	Fe	Mo	Nb	Ta	Ti
Co-8.8Al-9.8W	9.8W	Bal.	4.873	26.021	0.048	0.801	0.274			
Co-8.8Al-9.8W-2Mo	2Mo	Bal.	4.219	26.004	0.062	1.250	2.374			
Co-8.8Al-9.8W-2Nb	2Nb	Bal.	3.923	25.886	0.107	0.868	0.392	2.354		
Co-8.8Al-9.8W-2Ta	2Ta	Bal.	4.070	24.964	0.081	1.096	0.436		4.329	
Co-8.8Al-9.8W-2Ti	2Ti	Bal.	3.506	26.131	0.073	1.262	0.525			1.126

EPMA−1600 型电子探针分析仪观察和分析微区成分及元素分布，借助 D/Max−2400 型 X 射线衍射仪对合金进行物相分析，扫描范围为 20~100°，扫描速度为 4(°)/min。

2 结果与分析

2.1 氧化动力学

图 1 所示为 Co-Al-W 合金在 800 和 900 ℃氧化 100 h 的动力学曲线。在 800 ℃氧化 100 h 时，9.8W、2Mo、2Nb、2Ta、2Ti 合金质量分别增加 24.180、39.596、66.758、15.472、38.403 g/m^2, 平均氧化速度分别为 0.05、0.24、0.44、0.30、0.15 g/(m^2·h)。9.8W 合金属于完全抗氧化级，其余合金均属抗氧化级。除 2Ta 合金外，9.8W 合金氧化质量增加比其他合金的少。9.8W、2Mo、2Nb、2Ta 和 2Ti 合金在 900 ℃氧化 100 h 后，质量增加分别为 305.154、90.504、180.801、64.804、49.777 g/m^2, 平均氧化速度分别为 3.62、1.02、1.15、0.33 及 0.27 g/(m^2·h)。在 900 ℃时，2Ti 和 2Ta 合金属抗氧化级，9.8W 合金属弱抗氧化级，2Mo 和 2Nb 合金属次抗氧化级。在整个氧化过程中，9.8W 合金氧化质量增加比其他合金大得多。

用 Origin 曲线拟合功能对图 1 曲线进行拟合，方程形式为 $Y^2=A+BX$，Y 代表单位面积氧化质量增加，X 代表氧化时间，B 代表抛物线速率常数。拟合结果见表 2。

2.2 氧化产物的物相分析

表 3 所列为 Co-Al-W 合金的高温氧化膜组成。

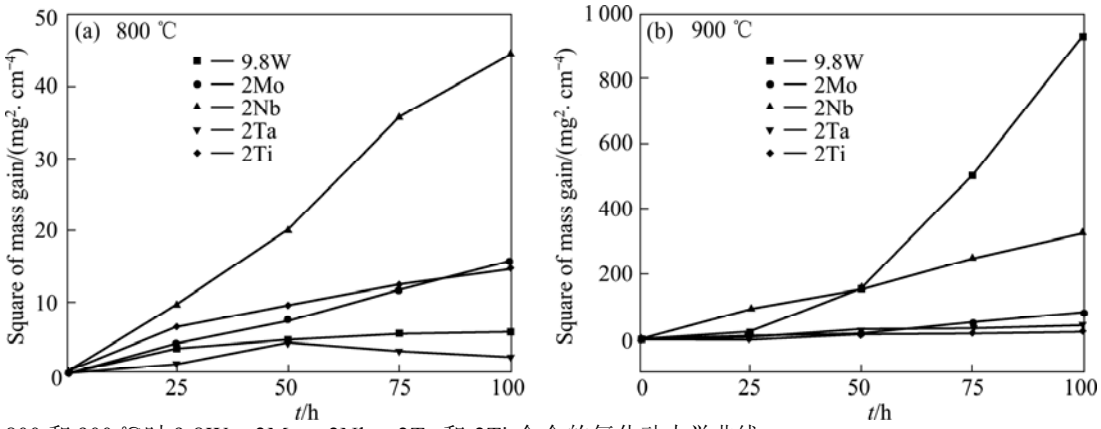


图 1 在 800 和 900 ℃时 9.8W、2Mo、2Nb、2Ta 和 2Ti 合金的氧化动力学曲线

Fig.1 Kinetic curves of oxidation of 9.8W, 2Mo, 2Nb, 2Ta and 2Ti alloys oxidized at 800 ℃ (a) and 900 ℃ (b)

表 2 Co-Al-W 合金氧化质量增加和氧化周期的曲线拟合方程

Table 2 Fitted equations of curves of mass gain and cyclic oxidation of Co-Al-W superalloys at different temperatures

Alloy	Fitted equation	
	800 ℃	900 ℃
Co-8.8Al-9.8W	Y^2=1.158 71+0.055 15 X	Y^2=−147.621 88+9.386 43 X
Co-8.8Al-9.8W-2Mo	Y^2=0.064 13+0.155 6 X	Y^2=−9.660 84+0.813 73 X
Co-8.8Al-9.8W-2Nb	Y^2=−1.040 4+0.461 14 X	Y^2=2.205 69+3.234 97 X
Co-8.8Al-9.8W-2Ta	Y^2=0.879 53+0.026 66 X	Y^2=−2.764 52+0.457 55 X
Co-8.8Al-9.8W-2Ti	Y^2=1.635 64+0.141 07 X	Y^2=−1.336 65+0.265 53 X

表 3 Co-Al-W 合金的高温氧化膜组成

Table 3 Components in oxidation film of Co-Al-W superalloys at different temperatures

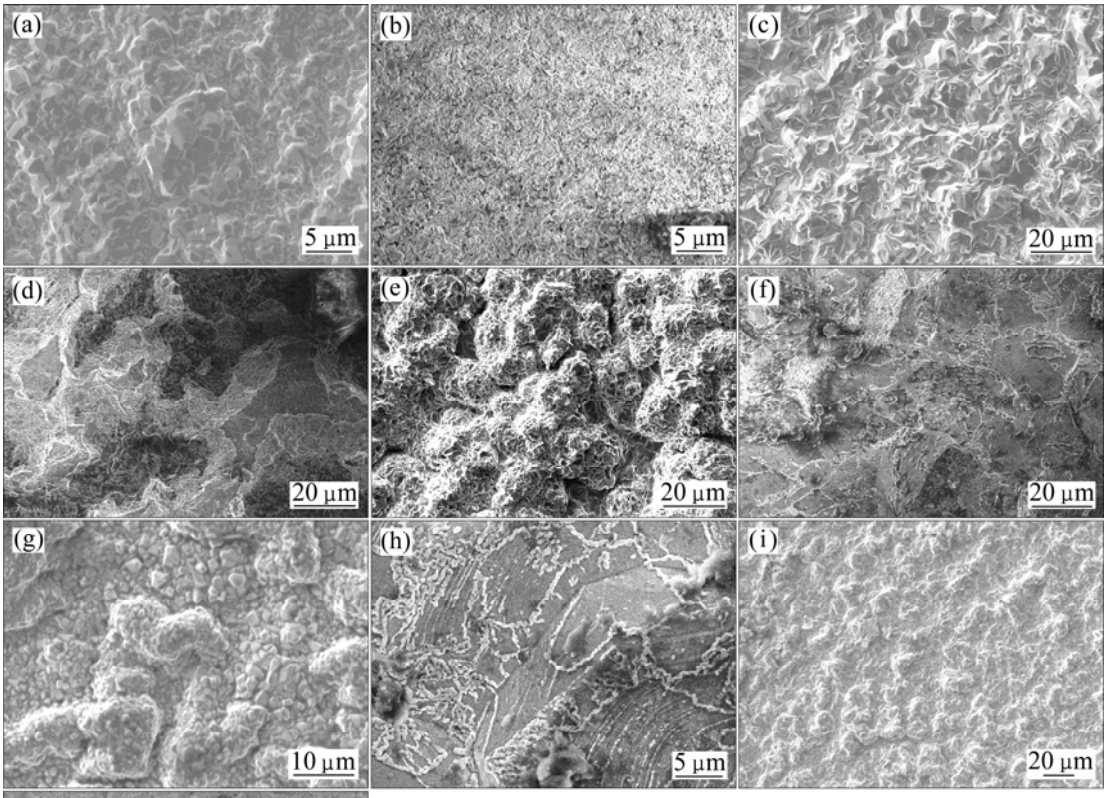
Alloy	Component	
	800 ℃	900 ℃
Co-8.8Al-9.8W	Co_3O_4, $CoWO_4$	Co_3O_4, CoO, Co_2AlO_4, $CoWO_4$
Co-8.8Al-9.8W-2Mo	Co_3O_4, CoO	Co_2AlO_4, CoO, Co_3O_4
Co-8.8Al-9.8W-2Nb	Co_3O_4, CoO	$CoWO_4$, CoO
Co-8.8Al-9.8W-2Ta	Co_3O_4, $CoWO_4$	CoO, Co_3O_4, Co_2AlO_4
Co-8.8Al-9.8W-2Ti	Co_2AlO_4, Co_3O_4	CoO, Co_3O_4, TiO_2

合金在高温静态氧化冷却至室温后，表面始终保持均匀氧化皮。XRD 分析发现，氧化膜最外层主要是 Co_3O_4。由于 CoO 的激活能高于 Co_3O_4 的，高温下优先氧化成 $CoAl_2O_4$，只有少部分 CoO 和 Co_3O_4 存在。因此，主要由 CoO 组成保护膜的合金的耐高温氧化能力较强[8]。9.8W 合金氧化膜中含有大量 CoO、Co_3O_4 氧化物，加入合金元素 Mo、Nb 和 Ta 后，合金氧化膜最外层仍以 CoO 和 Co_3O_4 为主，并含有 Co_2AlO_4、CoO/Al_2O_3、$CoWO_4$ 复杂氧化物。对于 2Ti 合金，表面形成 TiO_2 是一种保护性比 Al_2O_3 差的氧化物，TiO_2 相对量越大，反而会加速合金的氧化[9]。这与喻育红等[10]研究钴基 GH5605 合金高温氧化后氧化膜主要以 Cr_2O_3+Co_3W+$CrMn_2O_4$ 组成的结论稍有不同。根据多元合金选择性氧化基本规律及合金元素与氧亲和力的大小，只有当熔炼合金中产生偏析或局部氧过剩时才会发生 W、Mo、Nb、Ti 等元素的氧化[11]。

2.3　SEM 分析

图 2 所示为在 800 和 900 ℃下 Co-Al-W 合金表面氧化膜的微观形貌。由图 2 可知，9.8W 合金表面出现轻微氧化物团聚并以带状分布，伴有少量蚀坑存在。加入合金元素之后，合金表面的氧化物致密性明显增加，团簇变小，颗粒大小不均匀。在低放大倍数下观察到试样表面沿晶界处沉积较厚的氧化产物，这是由 Al 元素沿晶界向外传输能力强所致。用 EPMA 分析试样表面元素分布和含量发现，表面氧化膜由 Co 和 Al 元素组成，并含有少量 W 及合金元素 Mo、Nb、Ta、Ti 等的复杂氧化物；氧化膜表面突出大颗粒相富 Mo、Nb、Ta、Ti 等元素，氧化膜内层小颗粒富 Co 元素[11]。

图 3 所示为 2Mo、2Ta 合金在 800 ℃和 9.8W、2Nb、2Ti 合金在 900 ℃氧化时表面氧化膜的横截面形貌。从图 3 可知，合金在 900 ℃时氧化程度比 800 ℃



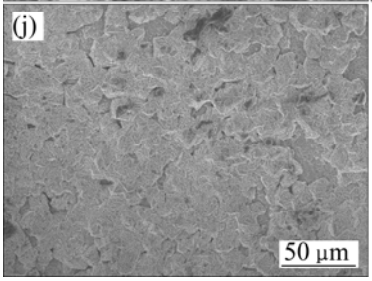


图 2　在 800 ℃和 900 ℃下 Co-Al-W 合金表面高温氧化膜的 SEM 像

Fig.2　SEM images of high-temperature oxidation film on Co-Al-W alloys surface after being oxidized at different temperatures: (a) 98W, at 800 ℃; (b) 98W, at 900 ℃; (c) 2Mo, at 800 ℃; (d) 2Mo, at 900 ℃; (e) 2Nb, at 800 ℃; (f) 2Nb, at 900 ℃; (g) 2Ta, at 800 ℃; (h) 2Ta, at 900 ℃; (i) 2Ti, at 800 ℃; (j) 2Ti, at 900 ℃

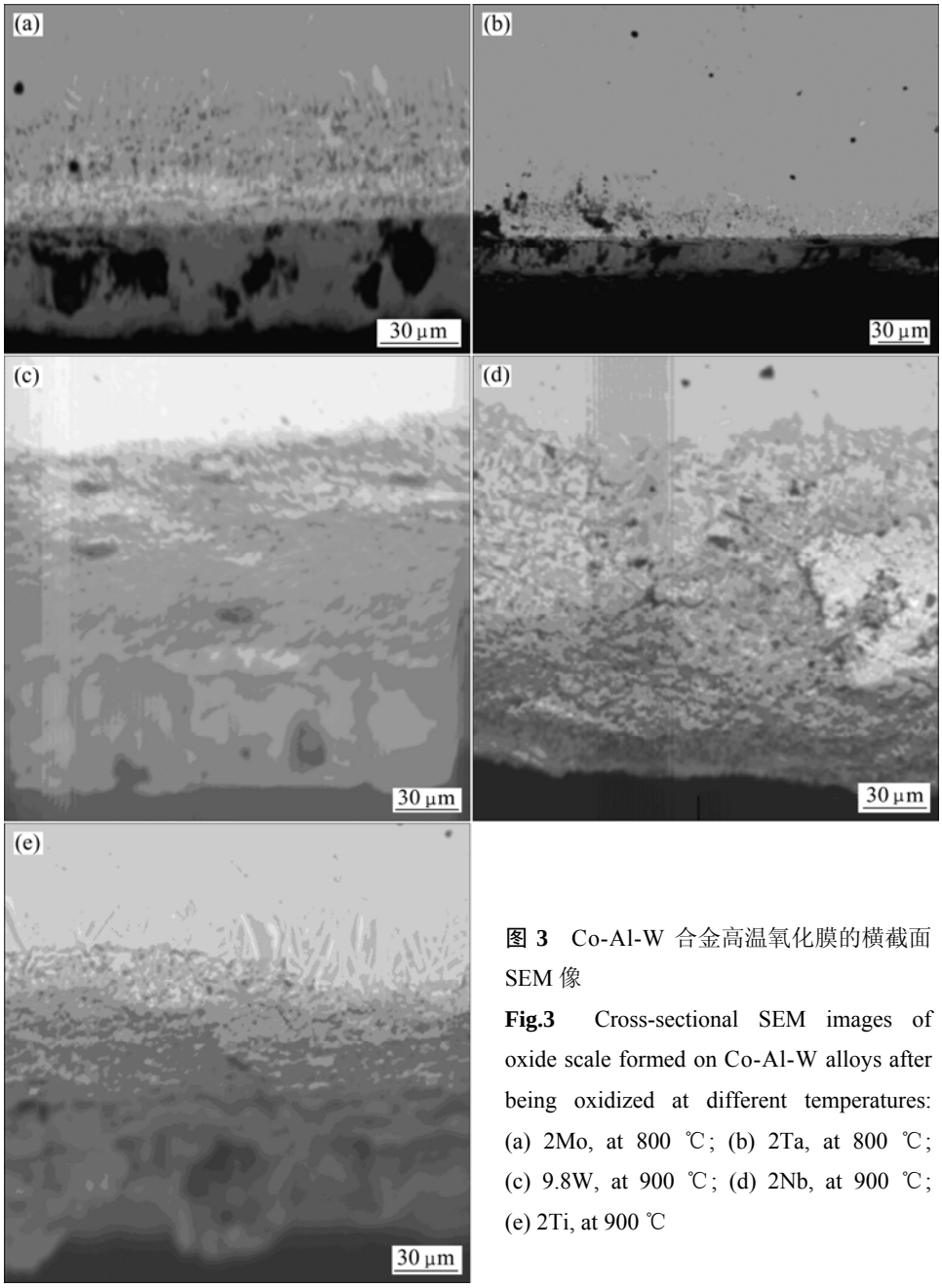


图 3 Co-Al-W 合金高温氧化膜的横截面 SEM 像

Fig.3 Cross-sectional SEM images of oxide scale formed on Co-Al-W alloys after being oxidized at different temperatures: (a) 2Mo, at 800 ℃; (b) 2Ta, at 800 ℃; (c) 9.8W, at 900 ℃; (d) 2Nb, at 900 ℃; (e) 2Ti, at 900 ℃

时严重，氧化膜厚度增加并伴有氧化膜脱落现象，去除氧化膜后合金表面出现很多孔洞。

图 4 所示为 Co-Al-W 合金在不同温度下氧化后氧化膜的横截面线扫描分析。由图 4 可知，合金在不同温度下氧化时氧化膜连续覆盖在试样表面。氧化膜大致分为 3 层，即厚度基本均匀的氧化膜外层、基体和表面层不连续的深色中间层和氧化膜内层。氧化膜外层存在明显的孔洞缺陷，这是由于冷却过程中氧化膜变形所致；中间层较薄。由图 4(a)和(b)可知，9.8W 合金在 800 ℃氧化 100 h 后，氧化膜最外层主要由钴氧化物组成；中间过渡层主要由 Al、W 的复杂氧化物组成，但该层贫钴；内层为 Co 和 Al 的氧化物。由图 4(c)和(d)可知， 2Nb 合金在 800 ℃氧化后，氧化膜最外层仍然为钴的氧化物，中间过渡层为不连续的 Al、W 和 Nb 的复杂氧化物，且贫钴；内层为 Al 和 W 的氧化物。2Mo、2Ta 合金在 900 ℃氧化后氧化膜结构和组成与 2Nb 合金类似没有明显变化，只是中间层分别含有 Mo、Ta 的氧化物。

图 5~7 所示为 Co-Al-W 合金在 900 ℃氧化后氧化膜面扫描元素分布。由图 5 可知，9.8W 合金氧化膜外层出现明显孔洞，中间氧化层由 Co、Al 和 W 氧化物组成， Al、W 元素含量高于但 Co 含量低于基体

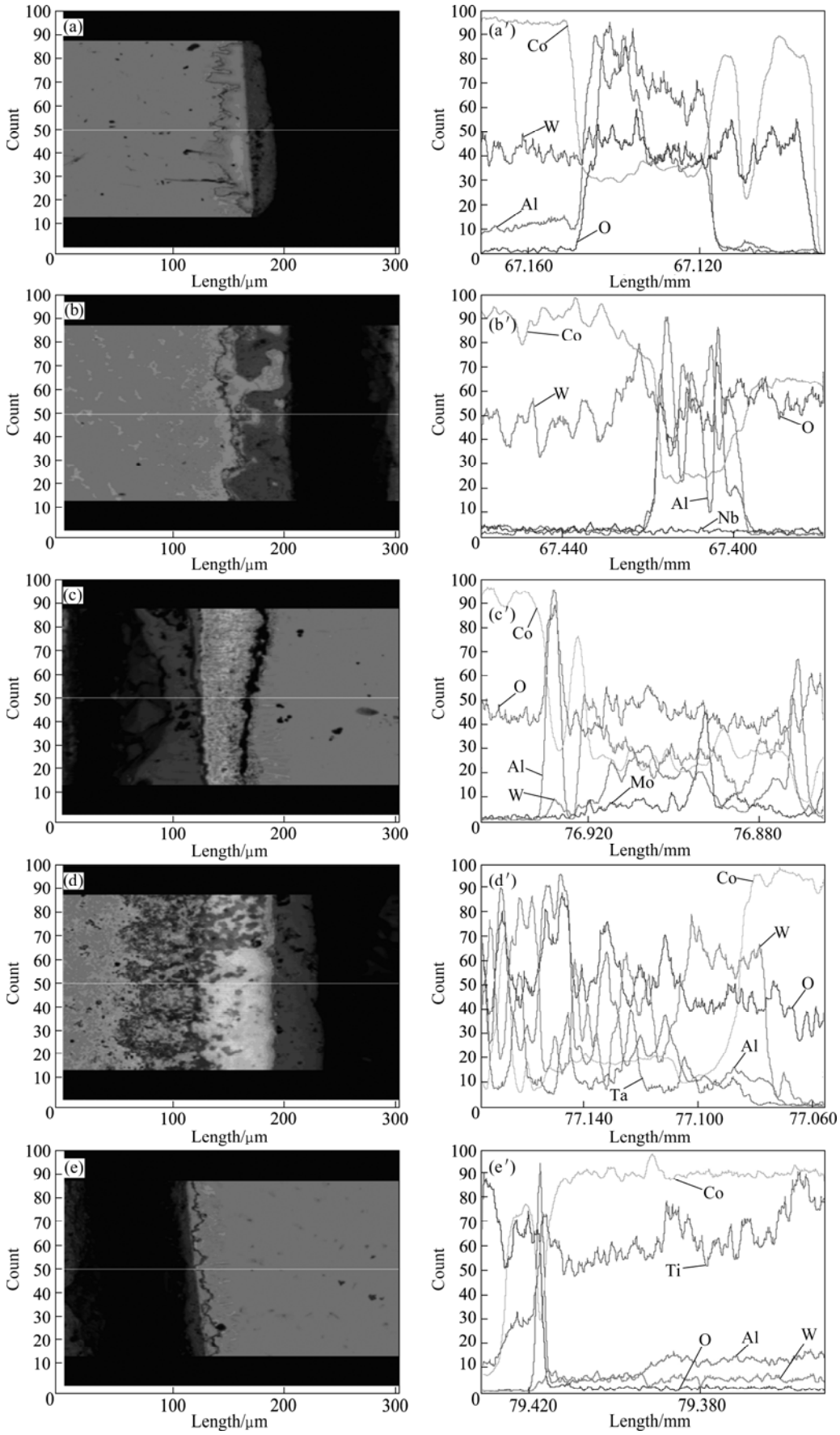


图 4　Co-Al-W 合金氧化后氧化膜截的面线扫描分布

Fig.4　Cross-sectional SEM images and liner scanning results of oxide scale formed on alloys oxidized at different temperatures: (a), (a′) 9.8W, 800 ℃; (b), (b′) 2Nb, 800 ℃; (c), (c′) 2Ti, 800 ℃; (d), (d′) 2Mo, 900 ℃; (e), (e′) 2Ta, 900 ℃

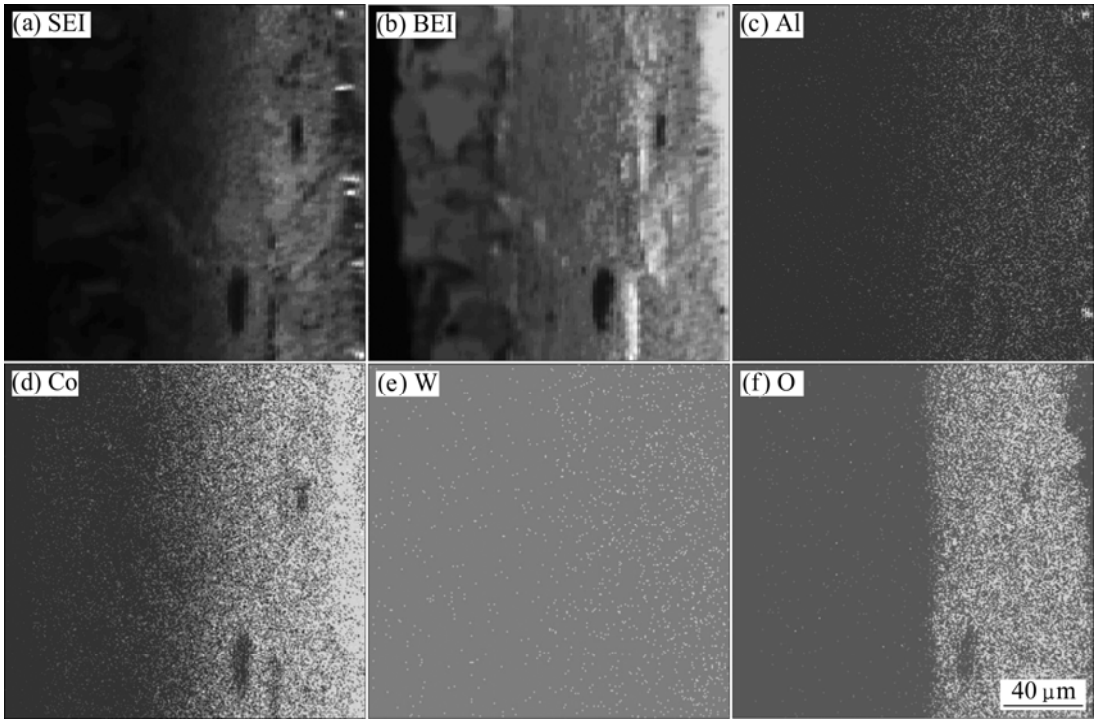


图 5 Co-8.8Al-9.8W 合金在 900 ℃100 h 后氧化膜的表面扫描元素分布

Fig.5 Composition images and X-ray mapping by EPMA of cross section of Co-8.8Al-9.8W superalloys subjected to cyclic oxidation at 900℃ in air after 100 h

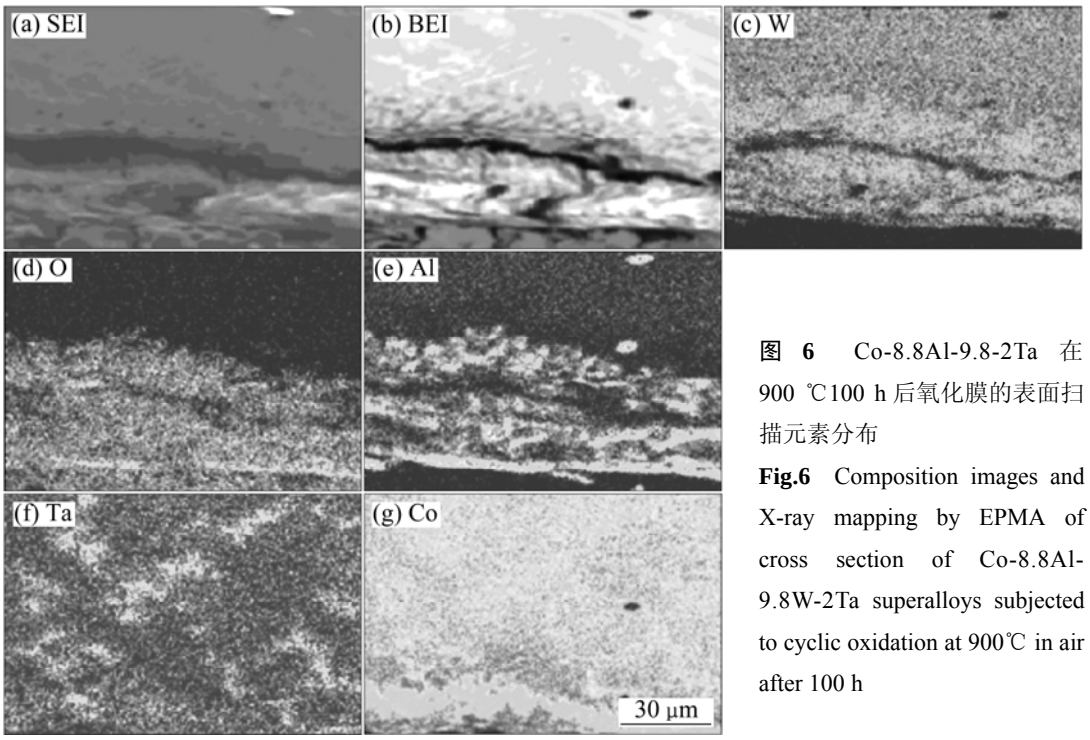


图 6 Co-8.8Al-9.8-2Ta 在 900 ℃100 h 后氧化膜的表面扫描元素分布

Fig.6 Composition images and X-ray mapping by EPMA of cross section of Co-8.8Al-9.8W-2Ta superalloys subjected to cyclic oxidation at 900℃ in air after 100 h

元素含量。由图 6 和 7 可知，2Ta 和 2Ti 合金的氧化膜中间层由 Al、Co、W 和 Ta(Ti)元素的复杂氧化物组成，但 Ta(Ti)元素在基体和氧化膜上分布不均匀，越靠近基体，Ta(Ti)含量越高，氧化膜中对应的元素含量越低。氧化膜内层主要是 Al、W 和 Co 的氧化物。这与表 3 对氧化膜 XRD 分析结果相吻合。

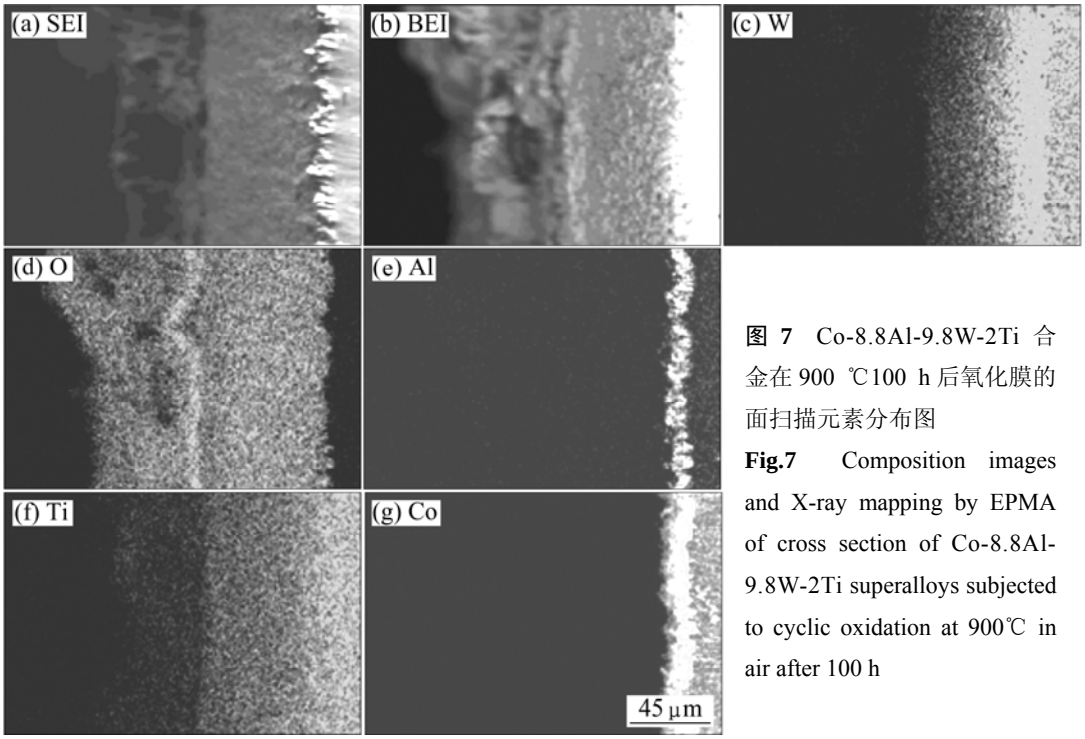


图 7　Co-8.8Al-9.8W-2Ti 合金在 900 ℃100 h 后氧化膜的面扫描元素分布图

Fig.7　Composition images and X-ray mapping by EPMA of cross section of Co-8.8Al-9.8W-2Ti superalloys subjected to cyclic oxidation at 900℃ in air after 100 h

3　讨论

从合金氧化膜横截面形貌和线扫描元素分布可知(见图 3 和 4)，合金在不同温度下氧化膜分为 3 层。氧化膜外层主要由 Co_3O_4 组成；中间过渡层主要是 Al、Ti(合金元素 Mo、Nb 和 Ta)和 W 的复杂氧化物；内层富含 Al、Co 和 O 元素。另外，合金组成中虽含有少量 Fe 元素，但元素的线分布显示在氧化膜中没有这些元素，表明这些元素的氧化物对合金氧化过程所起作用不明显。结合 XRD 分析可知(见图 2 和表 3)，氧化膜外层主要由 Co_3O_4 组成；中间过渡层是不连续的 Co_2AlO_4、$CoWO_4$ 和 TiO_2 (W、Mo、Nb 和 Ta)的复杂氧化物。

合金在氧化初期，由于 Co 元素浓度很高，表面很快形成连续 Co_3O_4 氧化膜，动力学曲线上表现为氧化质量增加很快。少量 Al、W 的氧化物颗粒被 Co_3O_4 包围并逐渐发生固相反应形成 Co_2AlO_4、$CoWO_4$ 复合尖晶石相。根据多元合金选择性氧化规律，合金中 Co 的浓度高而 Al 的浓度低，Al 的活性虽然很高，但在氧化初期主要发生钴的选择性氧化，同时发生铝的内氧化[12]，但 Co_3O_4 氧化膜的形成降低了基体和膜间界面处氧的活性。因此，合金中 W、Ti 等合金元素和 Al 元素的浓度虽然很低，仍可能在氧化膜外层的内侧发生选择性氧化[13]。随着氧化的进行，在中间过渡层和基体界面处出现 Al 氧化物的聚集。同时，由于 Si、Fe 等元素较低的溶解度和各种元素活性的差别，氧化物的生长可导致从氧化层中排出这些元素[14]。Co_3O_4 氧化膜外层内侧 Al 的浓度逐渐增加会形成 Al_2O_3 薄层[15]。由于激活能的不同，Al 和 O 的亲和力很强，扩散过程中在 Co_3O_4 氧化膜内侧及中间过渡层氧化形成 Al 的氧化物薄层，有效阻止了 O 和 Co 的扩散，从而使氧化速度放慢，在氧化动力学行为上表现为氧化质量增加放缓。合金氧化后在氧化膜最外层有很多孔洞缺陷，主要是氧化膜应力较大，发生变形剥落而使应力得以释放所致。Co-Al-W 合金表面氧化膜形成过程类似于 DZ40M 氧化膜结构[5](见图 8)。该模型与

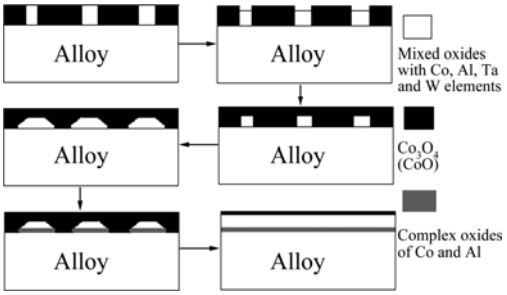


图 8　Co-Al-W 合金表面氧化膜的结构示意图

Fig.8　Schematic diagram for oxide structure on Co-Al-W alloys

POQUILLON 和 MONCEAU[16]建立的“Hypothesis”模型相类似。

ZHANG 等[17]研究合金元素对钴基高温合金氧化行为影响时发现，元素 Al、Ti、Ta 和 Nb 可以促使合金在凝固过程中形成 γ'相，提高合金中 γ'相的体积分数和抗氧化能力，这是由于合金元素使合金在高温氧化性气氛中形成更致密、稳定的氧化膜所致。在合金凝固过程中，Mo、Al、Ti、Ta 和 Nb 容易偏析在枝晶间区域，而 Co、W 元素分布在枝晶上，其中 Nb 的偏析是几种元素中最严重的。Ti 和 Nb 元素在合金凝固过程中的严重偏析容易析出对合金高温性能有害的 TCP 相；而 Ta 和 Nb 元素的偏析会使富 Ta 和 Nb 区出现更多热裂纹。因此，Nb 元素对高温合金氧化性能的影响是两方面的综合作用，与元素在合金中的含量及合金凝固过程、凝固方式相关。

4 结论

1) 在 800 ℃氧化 100 h 后，9.8W 和 2Ta 合金氧化质量增加较小，其抗高温氧化能力较强。在 900 ℃时 2Mo、2Nb、2Ta 和 2Ti 合金氧化质量增加小于 9.8W 合金的，加入合金元素可以提高合金的抗高温氧化能力。

2) 在 800 ℃时，合金元素对增强 Co-Al-W 合金抗高温氧化性能的效果从强到弱依次为 Ta、Ti、Mo、Nb，在 900 ℃时按 Ti、Ta、Mo、Nb 顺序递减。

3) Co-Al-W 合金在不同温度下表面氧化膜出现团聚、开裂和脱落现象。氧化膜分外 3 层，外层为 Co_3O_4 氧化物，中间过渡层为 W、Al 和合金元素的复杂氧化物，内层为 Co 和 Al 的氧化物。加入合金元素只会增加氧化膜中间过渡层的致密性和稳定性。

REFERENCES

[1] AKANE S, TRESA M P. High-temperature strength and deformation of γ/γ' two-phase Co-Al-W-base alloys[J]. Acta Materialia, 2008, 56(6): 1288−1297.

[2] SATO J, OMORI T, OIKAWA K, OHNUMA I, KAINUMA R, ISHIDA K. Cobalt-base high-temperature alloys[J]. Science, 2006, 312: 90−93.

[3] AKANE S, Garret C D, TRESA M P. Flow stress anomalies in γ/γ' two-phase Co-Al-W-base alloys[J]. Scripta Materialia, 2007, 56(5): 385−388.

[4] 师昌绪, 仲增墉. 中国高温合金 40 年[J]. 金属学报, 1997, 33(1): 1−8.
SHI Chang-xu, ZHONG Zeng-yong. Forty years of superalloy R&D in China[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33(1): 1−8.

[5] 刘培生, 孙晓峰, 管恒荣. DZ40M 钴基合金的高温内氧化现象[J]. 材料科学与工艺, 1998, 6(1): 25−27.
LIU Pei-sheng, SUN Xiao-feng, GUAN Heng-rong. Internal oxidation of Co-base superalloy DZ40M at high temperature[J]. Materials Science & Technology, 1998, 6(1): 25−27.

[6] 刘培生, 陈国锋, 梁开明. DZ40M 钴基合金的高温氧化[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1999, 19(6): 339−344.
LIU Pei-sheng, CHEN Guo-feng, LIANG Kai-ming. High temperature oxidation of DZ40M alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1999, 19(6): 339−344.

[7] ZHANG Y D, YANG Z G, ZHANG C, LAN H. Oxidation behavior of tribaloy T-800 alloy at 800 and 1000 ℃[J]. Oxidation of Metals, 2008, 70: 229−239.

[8] LIU Pei-sheng, LIANG Kai-ming. High-temperature oxidation behavior of the Co-base superalloy DZ40M in air[J]. Oxidation of Metals, 2000, 53(3/4): 351−360.

[9] 刘培生. DZ-40M 钴基合金低压气相沉积铝化物涂层的高温氧化行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1999, 19(3): 144−148.
LIU Pei-sheng. High temperature oxidation behavior of low pressure gas phase deposited aluminide coatings on Co-base superalloy DZ40M[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1999, 19(3): 144−148.

[10] 喻育红, 孙魁平, 邓秀琴, 王志刚. 铁−镍−钴基 3 种高温合金的恒温氧化行为[J]. 特种钢, 2008, 29(5): 35−37.
YU Yu-hong, SUN Kui-ping, DENG Xiu-qing, WANG Zhi-gang. Oxidation behaviors of ferrous-nickel- and cobalt-base 3 kinds of superalloys at constant temperature[J]. Special Steel, 2008, 29(5): 35−37.

[11] 赵双群, 董建新, 张麦仓, 谢锡善. 新型镍基高温合金在 950 ℃和 1 000 ℃的氧化行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(2): 208−211.
ZHAO Shuang-qun, DONG Jian-xin, ZHANG Mai-cang, XIE Xi-shan. Oxidation behaviors of new Ni-based superalloy at 950 ℃ and 1 000 ℃[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(2): 208−211.

[12] 朱日彰, 何业东, 齐慧滨. 高温腐蚀和耐高温腐蚀材料[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1995: 180.
ZHU Ri-zhang, HE Ye-dong, QI Hui-bing. High-temperature corrosion and materials of high-temperature resistance[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1995: 180.

[13] WANG B, GONG J, WANG A Y, SUN C, HUANG R F, WEN L S. Oxidation behavior of NiCrAlY coatings on Ni-based superalloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 149(1): 70−75.

[14] KHALID F A, HUSSAIN N, SHAHID K A. Microstructure and morphology of high temperature oxidation in superalloy[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 265: 87−93.

[15] LIU P S, LIANG K M, ZHOU H Y, GUAN H R, SUN X F, JIN T, YANG K N. Oxidation behavior and breakdown of an aluminide coating on DZ40M alloy at high temperatures[J]. Oxidation of Metals, 2001, 55(5/6): 543−550.

[16] POQUILLON D, MONCEAU D. Application of a simple statistical spalling model for the analysis of high-temperature, cyclic-oxidation kinetics data[J]. Oxidation of Metals, 2003, 59(3/4): 409−431.

[17] ZHANG J S, HU Z Q Y. MURATA, MORINAGA M, YUKAWA N. Design and development of hot-resistant nickel-base single crystal superalloys by the d-electrons alloy design theory: part Ⅱ. Effects of refractory metals Ti, Ta and Nb on microstructure and properties[J]. Metallurgical Transactions A, 1993, 24: 2451−2463.

(编辑　杨 华)