

一种钴基耐磨材料的高温氧化行为

凌晨¹, 李尚平², 刘栋³, 侯杰², 梁湘华³, 骆合力²

(1. 钢铁研究总院 高温材料研究所, 北京 100081)

(2. 北京钢研高纳科技股份有限公司, 北京 100081)

(3. 中国航发贵阳发动机设计研究所, 贵州 贵阳 550081)

摘要: 研究了 NbC 颗粒增强钴基耐磨材料在 950~1050 °C 空气中的氧化行为。合金在 950 °C 下属于抗氧化级, 1000 °C 下属于次抗氧化级, 1050 °C 下属于弱抗氧化级, 氧化动力学曲线基本符合抛物线规律。合金表面形成由 CoCr₂O₄、CoNb₂O₆、Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 组成的混合氧化物层, 基体中块状 NbC 的优先原位氧化行为造成氧化层厚度不均匀且疏松多孔。经过 1050 °C, 100 h 氧化后, 氧化层下方基体中形成贫 Cr 层, 导致氧化皮剥落后无法重新形成具有保护作用的连续氧化膜。

关键词: 高温耐磨材料; 高温氧化; 氧化动力学

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)05-1708-09

涡轮叶冠在航空发动机工作过程中承受多种交变载荷的持续作用, 相邻叶冠工作面发生微动磨损, 造成叶片形状和尺寸的改变, 降低发动机的工作性能和效率。为解决叶冠微动磨损的问题, 实际工业生产中通常在叶冠表面堆焊或钎焊高温耐磨材料进行强化。Stellite 合金、T800、K4208、MX25B 是目前应用较为广泛的几种高温耐磨材料, 使用温度均在 900 °C 左右。随着新一代航空发动机的发展, 涡轮叶冠的工作温度已经达到 1000 °C 以上。NbC 具有高熔点 (3600 °C)、高硬度 (19.60 GPa)^[1-2]、高化学计量稳定性和稳定的晶格参数^[3], 受生长机制和固液界面结构的影响, NbC 在合金中析出时能够呈现合理的尺寸分布^[4-9], 有望在服役温度更高、耐磨性能更优良的高温耐磨材料中作为硬质增强相而发挥作用。Cherepova 和 Dmitrieva^[10-11] 的研究表明, 一种以 NbC 作为主要硬质增强相的合金具有优异的高温耐磨性, 用作叶冠耐磨块可将发动机的服役寿命大幅提高。

耐磨材料的抗氧化性能是决定其使用温度范围的重要因素。Nb 元素自身的氧化激活能较低, 其作为合金元素的大量添加必然会影响合金的抗氧化性。近年来铌基合金的高温抗氧化性能已经取得了一定的研究进展^[12-13], 但 NbC 颗粒增强合金的氧化行为和机制尚不清楚。合金在高温下良好的抗氧化能力依赖于连续致密氧化膜的形成^[14-16], 本工作通过等温氧化试验对

一种 NbC 颗粒增强钴基耐磨材料在 950~1050 °C 范围内的氧化行为、氧化动力学规律以及氧化膜的组成和形貌特征进行研究, 为 NbC 在高温耐磨材料领域作为硬质增强相的应用提供实验基础和理论依据。

1 实验

采用真空感应熔炼制备 NbC 颗粒增强钴基合金块。合金的显微组织如图 1 所示, 基体为 γ -Co 固溶体, NbC 体积分数为 20%~25%, 平均尺寸约为 20 μm 。基体中含有 Cr、W 等固溶强化元素, 同时添加质量分数 2% 的 Al 元素改善合金的抗氧化性。将取自铸锭上的试样线切割成尺寸为 3 mm×10 mm×20 mm 的薄片, 随后将薄片试样的所有表面磨光至 $R_a=3.2 \mu\text{m}$, 表面状态通过 Mahr-M400 粗糙度测试仪测量。随后, 将试样在无水乙醇中经过超声波清洗干净后干燥备用。氧化试验前, 用游标卡尺测量试样的长、宽、高, 并计算试样的表面积, 将清洗干净的坩埚在试验温度下烘烤至质量恒定。氧化试验过程参照 HB 5258-2000《钢及高温合金的抗氧化性测定试验方法》, 将烘干后的试样在静态、常压、大气氛围下的马弗炉中进行氧化, 氧化温度为 950、1000 和 1050 °C, 每个温度各取 3 个试样进行氧化试验。设置氧化总时长为 100 h, 在氧化时间达到 10、25、50、75 和 100 h 时对试样、坩埚和坩埚中剥落物的质量进行称量, 称重采用 METTLER TOLEDO AL104

收稿日期: 2022-11-29

基金项目: 国家军品配套项目

作者简介: 凌晨, 女, 1998 年生, 硕士, 钢铁研究总院高温材料研究所, 北京 100081, E-mail: lc868589@foxmail.com

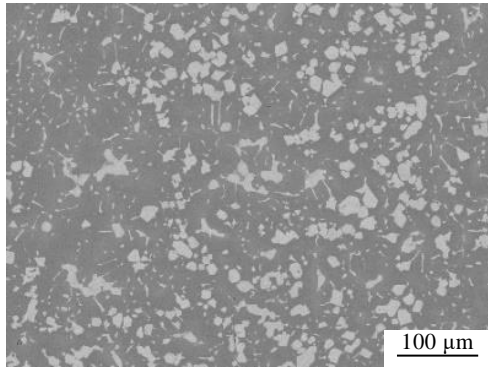


图 1 NbC 颗粒增强钴基耐磨材料的显微组织

Fig.1 Microstructure of NbC particle-reinforced cobalt-based alloy

型电子分析天平, 感量为 0.1 mg, 结果取 3 个试样的平均值。氧化试验结束后计算每个试样单位面积上的氧化增重量和剥落量, 通过 D8 ADVANCE X 射线衍射仪 (XRD) 对试样表面氧化产物的物相组成进行分析和鉴定。通过线切割的方式从氧化后的试样上切取小块试样, 将获得的小块试样通过酚醛树脂粉末进行热压镶嵌, 随后对线切割面进行研磨和抛光, 并进一步分析氧化层的组成和结构。采用 JSM-7800F 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和附带的能谱仪 (EDS) 对氧化层表面形貌和组成进行表征, 通过 JXA-8530F 场发射电子探针分析仪 (EPMA) 对氧化层剖面的组织和元素分布情况进行分析。

2 结果与讨论

2.1 氧化动力学分析

根据 NbC-Co 基合金在 950、1000 和 1050 °C 下氧化 100 h 后的增重和剥落数据绘制氧化动力学曲线, 如图 2 所示。试样的氧化增重和剥落随温度的升高和时间的延长而增大, 其中 950 °C 下的氧化增重和

剥落最小, 1050 °C 下的氧化增重和剥落最大, 1050 °C, 100 h 氧化试样存在明显的剥落现象。各温度下的氧化增重曲线整体呈现出斜率随氧化时间的延长而逐渐变小的趋势, 合金在 950、1000 和 1050 °C 的氧化增重随时间的变化基本上遵循抛物线定律。

氧化增重随时间变化的抛物线规律可以近似地表示为:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = K_p t + C \tag{1}$$

其中 Δm (mg) 为氧化过程中的试样增重, S (cm²) 为试样的原始面积, K_p (mg² cm⁻⁴ h⁻¹) 为氧化反应的抛物线速率常数, t (h) 为氧化时间, C 为常数。对 $(\Delta m/S)^2$ 与 t 之间的关系曲线进行线性拟合 (图 3), 得到表 1 中合金在不同温度下的氧化抛物线速率常数 K_p 。试样的平均氧化速率随温度的升高而增大, 当氧化温度由 1000 °C 提高到 1050 °C 时, 氧化速率显著增大, 呈数量级增长。

根据 HB 5258-2000《钢及高温合金的抗氧化性测定试验方法》, 可以分别通过式 (2) 和式 (3) 计算不同温度下合金的氧化速率和单位面积氧化皮脱落量:

$$K = \frac{\Delta m_1}{50 \cdot S} \tag{2}$$

$$G = \frac{\Delta m_2}{S} \tag{3}$$

其中, K (g m⁻² h⁻¹) 为氧化速率, G 为单位面积氧化皮脱落量, Δm_1 (g) 为 50~100 h 内试样的氧化增重, Δm_2 (g) 为氧化 100 h 后试样的氧化皮脱落量, S (m²) 为试样的原始表面积。综合氧化速率和单位面积氧化皮脱落量对 NbC-Co 基合金的抗氧化性能进行评定 (表 2), 根据判断标准, 合金在 950 °C 下属于抗氧化级, 在 1000 °C 下属于次抗氧化级, 在 1050 °C 下属于弱抗氧化级。

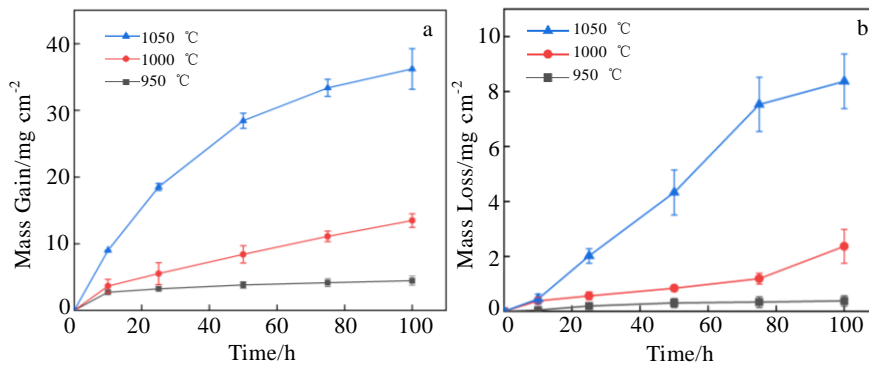


图 2 合金的氧化增重和剥落曲线

Fig.2 Oxidation kinetics curves of the alloy: (a) mass gain and (b) mass loss

表 1 合金在不同温度下的氧化抛物线速率常数

Table 1 Oxidation parabolic constant of alloy at different temperatures

Temperature/°C	$K_p/\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$
950	0.17499
1000	1.80214
1050	13.98020

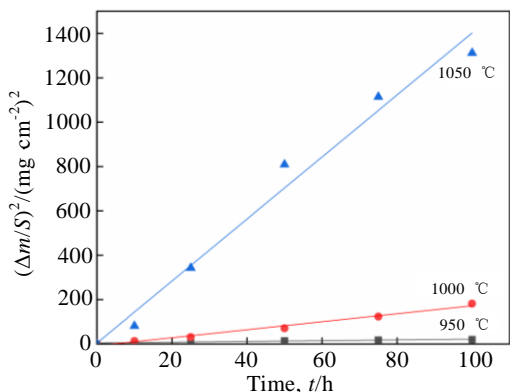


图 3 合金氧化增重的平方与时间关系的线性拟合结果

Fig.3 Results of a linear fit of the square of alloy oxidation mass gain versus time

表 2 合金在不同温度下的氧化速率、单位面积氧化皮脱落量和抗氧化性能评级

Table 2 Oxidation rate, unit area oxide peeling amount and anti-oxidation performance evaluation of tested alloys at different temperatures

Temperature/°C	$K/\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$	$G/\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$	Anti-oxidation performance evaluation
950	0.127 934	3.805	Oxidation-resistant
1000	1.013 92	23.681 6	Sub-oxidation-resistant
1050	1.553 302	83.710 8	Non-oxidation-resistant

2.2 表面氧化产物的组成与分析

合金在各温度下氧化 25 h 后均不存在明显的氧化皮剥落现象, 氧化膜较为完整, 因此通过 X 射线衍射对 950、1000 和 1050 °C 下氧化 25 h 后合金表面的氧化产物进行物相鉴定, XRD 分析结果如图 4。合金在不同温度下的表面氧化产物主要为 Nb₂O₅、CoCr₂O₄ 和 CoNb₂O₆, 还包括少量的 Al₂O₃、Cr₂O₃ 和 W 元素氧化物。随着氧化温度的升高, 氧化产物的种类未发生明显改变, 但衍射峰的相对强度发生了较大变化。当氧化温度由 950 °C 升高到 1050 °C 时, Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 衍射峰的强度减弱, 而复合氧化物 CoCr₂O₄ 和 CoNb₂O₆ 衍射峰的强度逐渐增强, 说明随着氧化温度

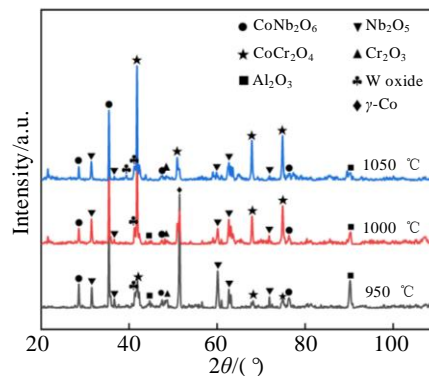


图 4 合金在不同温度下氧化 25 h 后的表面氧化膜 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of alloy oxidized at different temperatures for 25 h

的升高, 合金表面更倾向于形成复合氧化物。950 和 1000 °C 氧化试样均可以检测到面心立方 γ 基体的特征峰, 峰强随着温度的升高而减弱, 而 1050 °C 氧化试样表面基本上检测不到 γ 基体的特征峰。这是因为氧化温度较低时合金的氧化增重较少, 表面氧化层的厚度较薄, X 射线的穿透深度大于氧化层厚度, 在 X 射线作用范围内可以检测到 γ-Co 基体的特征峰; 随着氧化温度的升高, 合金表面氧化层厚度增大, 可检测到的基体衍射峰强度也逐渐减弱。

图 5 和图 6 为合金在 950、1000 和 1050 °C 下氧化 25 h 和 100 h 后的表面形貌。氧化后试样表面凹凸不平, 存在大小不一的氧化物颗粒和凸起, 表面形貌较为复杂。图 7 为表面氧化层不同位置点的 EDS 能谱分析结果, 结合 EDS 和 XRD 结果可以判断, 经过 950 °C, 25 h 氧化后试样表面的包状凸起主要为尖晶石型复合氧化物 CoCr₂O₄, 从高倍图像 (图 5b) 中可以清晰地观察到其立方多面体结构。NbC-Co 基合金中含有较多的 Cr 元素, Cr 元素氧化后形成的 Cr₂O₃ 会通过固相反应 CoO+Cr₂O₃=CoCr₂O₄ 与基体氧化后形成的 CoO 相结合形成复合氧化物^[17-18]。尖晶石相上可以观察到少量亮白色的富 W 氧化物颗粒, 结合 XRD 结果可以判断它们主要为 WO₂ 和 WO₃。浅灰色区域主要为 Nb 元素的氧化物 (CoNb₂O₆ 和 Nb₂O₅), 分散分布于尖晶石相周围。此外还可以观察到氧化层中存在不连续的 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 层 (图 5c 中的深灰色和黑色区域)。当温度由 950 °C 提高到 1000 °C 时, 氧化层中 CoCr₂O₄ 明显增多, 氧化物颗粒发生聚集长大, 只能观察到少量分散分布的黑色 Al₂O₃ 膜, 与 950 °C 氧化样品相比 Al₂O₃ 明显减少。随着氧化温度进一步提高到 1050 °C, 氧化皮凹凸不平的程度进一步增加, CoCr₂O₄ 颗粒的尺寸显著增大, 合金表面基本被尖晶石相覆盖, Al₂O₃

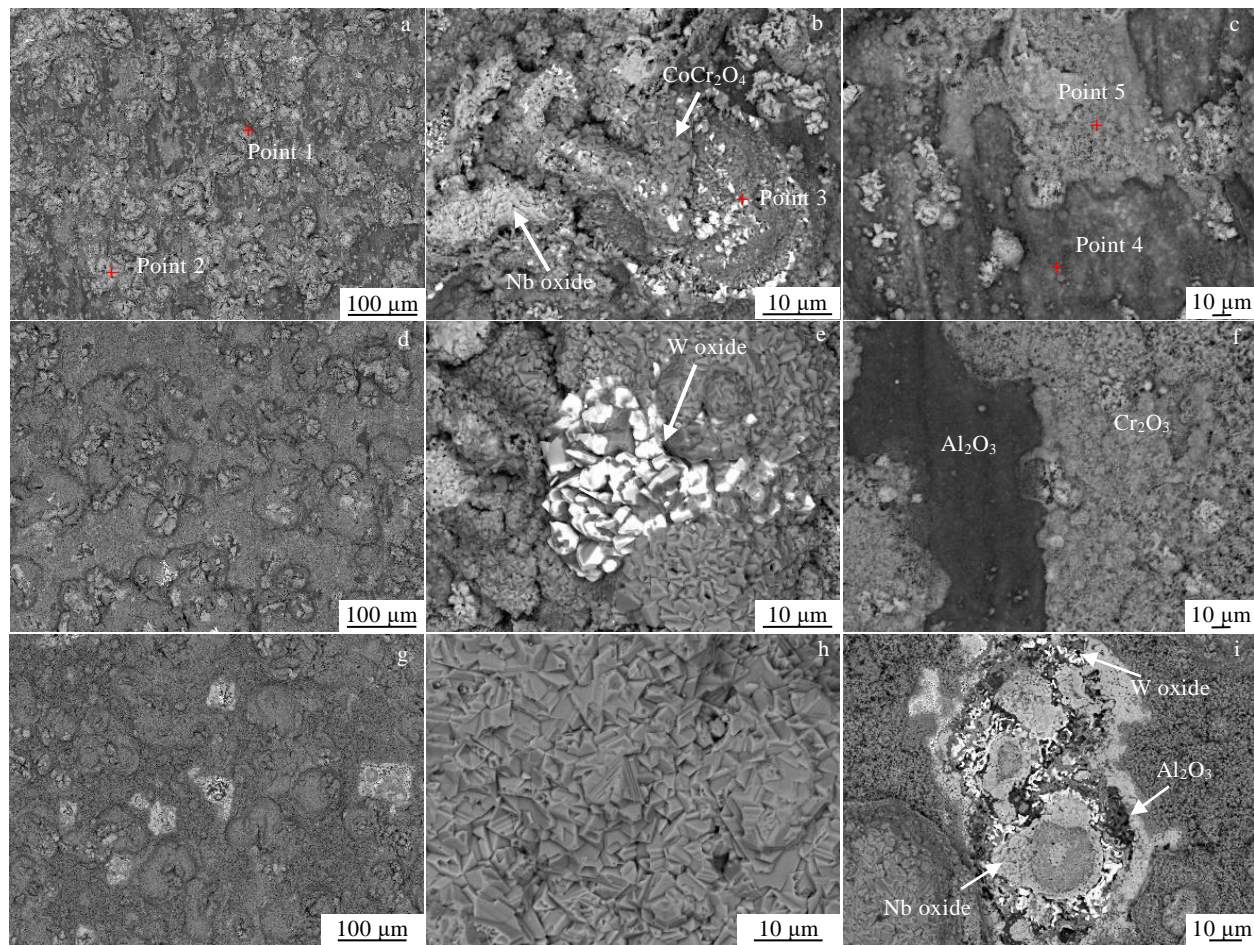


图 5 合金在不同温度下氧化 25 h 后的表面氧化膜形貌

Fig.5 Morphologies of oxide film on the alloy surface oxidized at different temperatures for 25 h: (a-c) 950 °C, (d-f) 1000 °C, and (g-i) 1050 °C

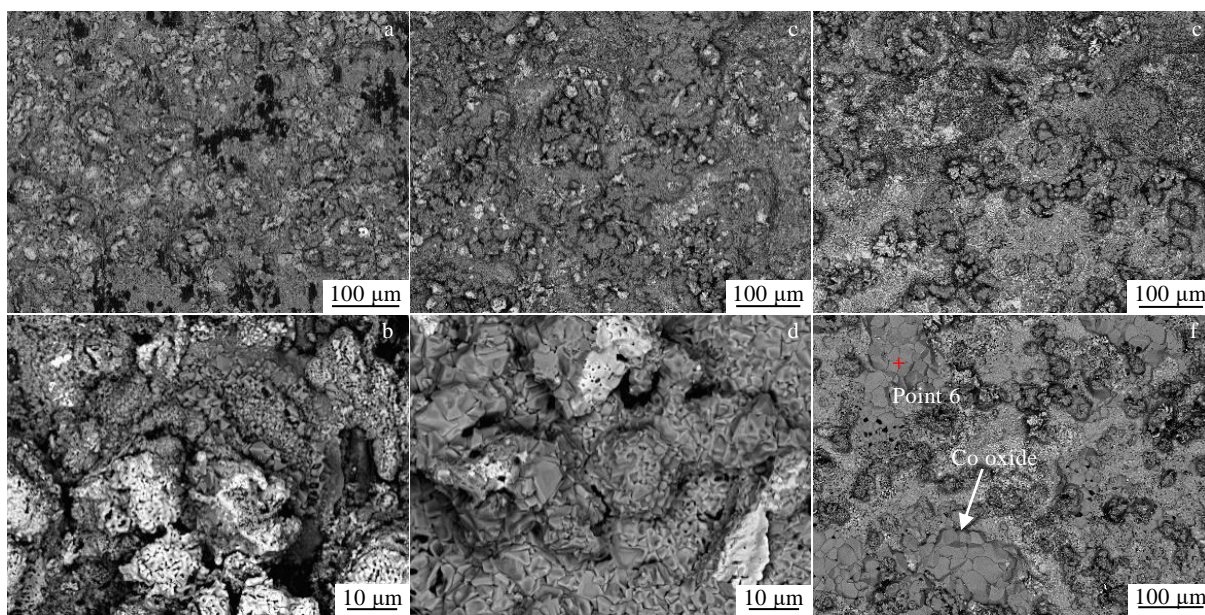


图 6 合金在不同温度下氧化 100 h 后的表面氧化膜形貌

Fig.6 Morphologies of oxide film on the alloy surface oxidized at different temperatures for 100 h: (a, b) 950 °C, (c, d) 1000 °C, and (e, f) 1050 °C

的含量极少，几乎没有观察到明显的 Al_2O_3 层。值得注意的是，1050 °C，25 h 试样表面的 Nb 氧化物（图 5c 灰色区域）形成了比较明显的富集区，图 5i 为其高倍形貌，其中还夹杂着少量 Al_2O_3 （图 5i 黑色区域）和富 W 氧化物（图 5i 亮白色区域）。合金表面氧化层形貌的转变与 XRD 测试结果中各物相衍射峰强度的变化规律具有较好的一致性，即随着氧化温度的升高，试样表面的 Al_2O_3 明显减少，复合氧化物增多。

合金在 950、1000 和 1050 °C 下氧化 100 h 后表面氧化产物的种类没有发生较大变化，950 °C，100 h 氧化样品表面可以观察到少量 Al_2O_3 ，但与 25 h 氧化样品相比明显减少，而经过 1000 °C，100 h 和 1050 °C，100 h 氧化后的试样表面基本上没有形成 Al_2O_3 膜。随着氧化时间的延长，氧化物颗粒进一步聚集长大，氧化层中出现微孔洞，氧化膜变得疏松并开始出现剥落。经过 1050 °C，100 h 氧化后氧化皮发生明显剥落，剥落后氧化层下方的合金基体继续发生氧化，导致剥落区上方新形成的氧化层中出现了表面光滑平整的块状氧化物，如图 6f 所示，根据图 7f 中的能谱结果可以判断它主要为 Co 元素的氧化物。

2.3 氧化层剖面的形貌与组成

图 8 为合金在 950、1000 和 1050 °C 下氧化 100 h 后的氧化层剖面形貌，可以观察到氧化层厚度不均匀。经过 950 °C，100 h 氧化后，氧化层中存在向基体内部延伸的块状区域，能谱结果显示这些块状区域中含有

很高的 O、Nb 元素的含量（表 3）。块状区域靠近基体一侧具有曲折的边界，形状轮廓与氧化前合金基体中 NbC 相的形状高度相似，可以判断是由 NbC 原位氧化后形成的。氧化过程中，合金表面的 NbC 颗粒直接与空气接触，原位发生氧化反应 $4NbC+9O_2=2Nb_2O_5+4CO_2$ ， Nb_2O_5 与基体氧化后形成的 CoO 结合生成 $CoNb_2O_6$ ^[19-20]。NbC 原位氧化区及其周围的元素分布情况如图 9 所示，可以判断 NbC 原位氧化区与合金基体界面处的黑色分界线和不规则点状相主要为 Al_2O_3 。碳化物/基体界面的存在为反应元素的扩散提供了短路通道，导致 Al_2O_3 沿晶界形成，同时一部分在晶内呈不规则点状^[21-22]。合金基体中的 NbC 也存在类似的氧化现象，图 10a 和 10b 分别为氧化反应沿块状 NbC/基体界面进行、并逐渐向碳化物内部扩展的过程，这进一步证实 NbC 是在原合金基体位置上直接发生氧化，即原位氧化。同时这一现象还表明，合金表面的 NbC 颗粒被氧化后，随着 O 元素不断向内扩散，基体内部的 NbC 也以原位氧化的方式参与氧化过程。

氧化层表面的包状凸起大部分出现在 NbC 原位氧化区域的上方，如图 10c 所示，这一现象也与原位氧化及其氧化产物的特性有关。氧化过程中生成的氧化物与消耗金属的体积之比可通过 PBR 值（pilling-bedworth ratio）来描述，PBR 值是判断金属氧化物能否形成保护性氧化膜的重要参数^[23-24]。PBR

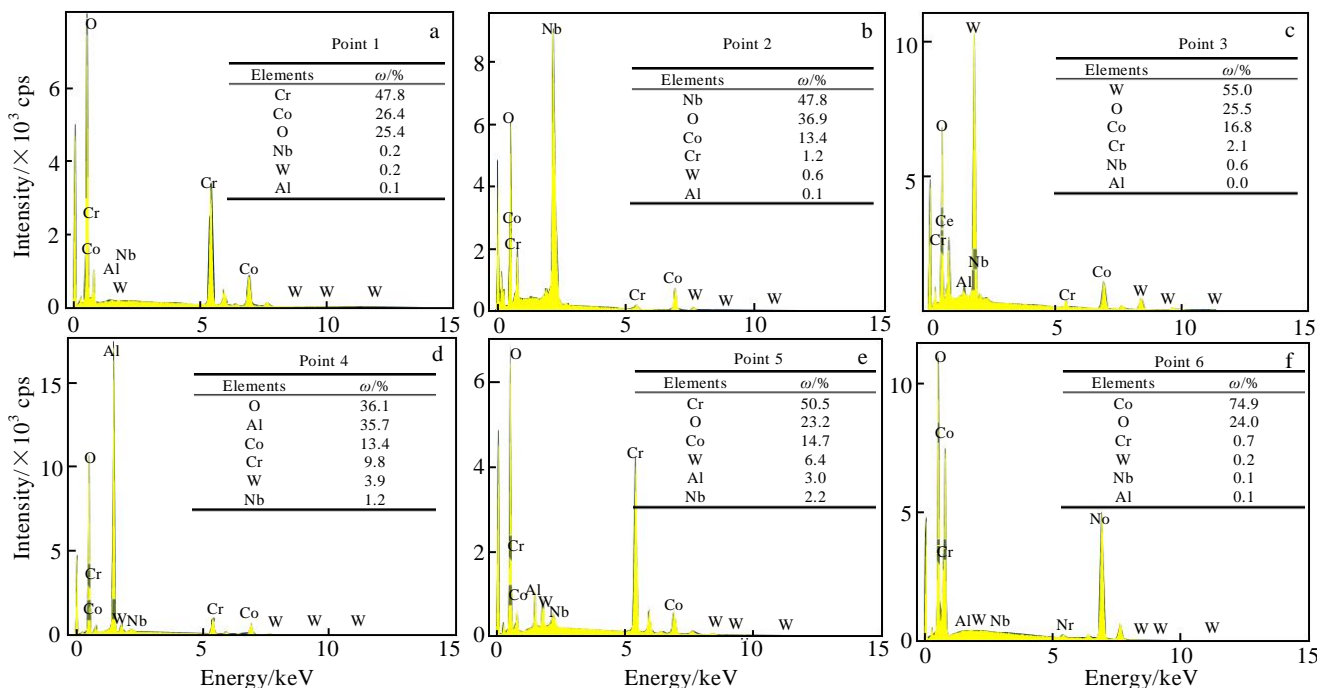


图 7 图 5 和图 6 中经过 25 和 100 h 氧化后表面氧化层上各点的 EDS 能谱结果

Fig.7 EDS analysis results of different points on the surface oxide layer after 25 and 100 h oxidation in Fig.5 and Fig.6

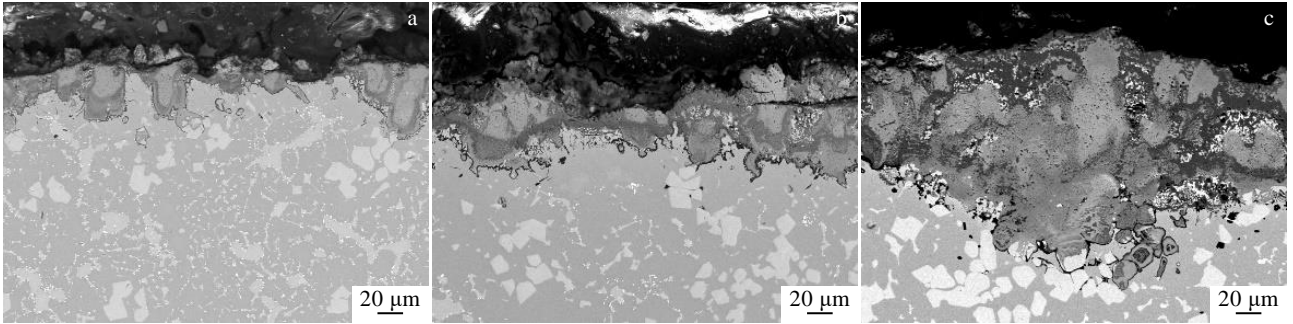


图 8 合金在不同温度下氧化 100 h 后的氧化层剖面形貌

Fig.8 Cross-sectional morphologies of the alloy oxidized at different temperatures for 100 h: (a) 950 °C, (b) 1000 °C, and (c) 1050 °C

表 3 NbC 原位氧化区 (950 °C/100 h) 的 EDS 能谱分析结果
Table 3 EDS analysis results of NbC in-situ oxidation region at 950 °C for 100 h

Elements	O	Al	Cr	Co	Nb	W
$\omega/\%$	30.89	4.54	3.36	1.05	58.13	2.03

值大于 2.3 氧化物内部存在较大压应力, Nb 元素的主要氧化产物 Nb_2O_5 具有多孔结构, PBR 值为 2.61^[25], 在氧化前后存在较大的体积膨胀, 同时 NbC 原位氧化过程中有气体产物生成, 氧化产物疏松多孔, 降低了保护作用^[26-27]。因此 O 元素和基体中的 Co、Cr 等元素更容易沿着疏松的 NbC 原位氧化区进行扩散, $CoCr_2O_4$ 更容易在 NbC 原位氧化区域上方形成, 从而在合金表面上形成凸起, 造成氧化膜厚度不均匀, 呈现出凹凸起伏的表面形貌。

比较图 8 中不同氧化温度下氧化层剖面的显微组

织可以发现, 950 °C 氧化后, NbC 的原位氧化区域相对较为独立, 其边缘可以清晰地观察到原块状 NbC 相的轮廓形状, NbC 原位氧化区域的最大深度约为 70 μm 。1000 °C 氧化后, 伴随着周围区域氧化作用的加剧, NbC 原位氧化区域的面积增大并逐渐连接在一起, 氧化层厚度增加, 最大厚度约为 90 μm 。当氧化温度达到 1050 °C, 合金表面形成了厚度约 130 μm 的混合氧化物层。混合氧化物层中各种氧化物的热膨胀系数不同, 同时厚度大的氧化层中容易产生较大的内应力, 因此经过 1050 °C, 100 h 氧化后, 合金表面氧化层与基体之间的结合力较差, 存在明显的剥落现象。

为了对氧化层及下方基体中的元素组成和分布情况进行分析, 选择氧化层较厚且连续的 1050 °C, 100 h 样品进行 EPMA 面扫描, 得到元素的面分布如图 11 所示。氧化层中主要存在 Cr、Al、Nb 等元素, 但几种元素均没有形成连续的富集层, 进一步说明合金表面生

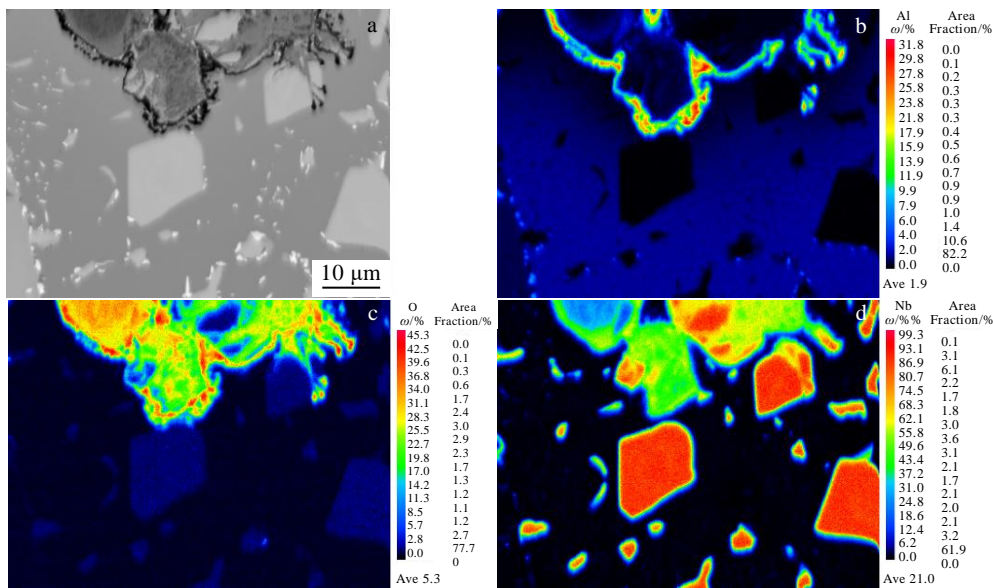


图 9 NbC 原位氧化区域周围的元素分布

Fig.9 BSE morphology (a) and elemental distribution around the NbC in-situ oxidation region: (b) Al, (c) O, and (d) Nb

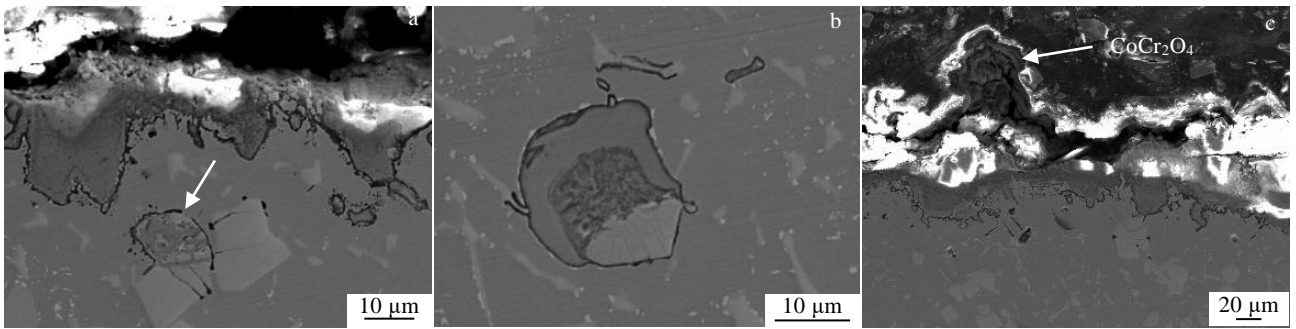


图 10 合金中 NbC 的原位氧化现象及其上方形成的尖晶石相

Fig.10 Internal oxidation of NbC (oxidation reaction at block NbC/substrate interface) (a, b) and the spinel phase $CoCr_2O_4$ formed above it (c)

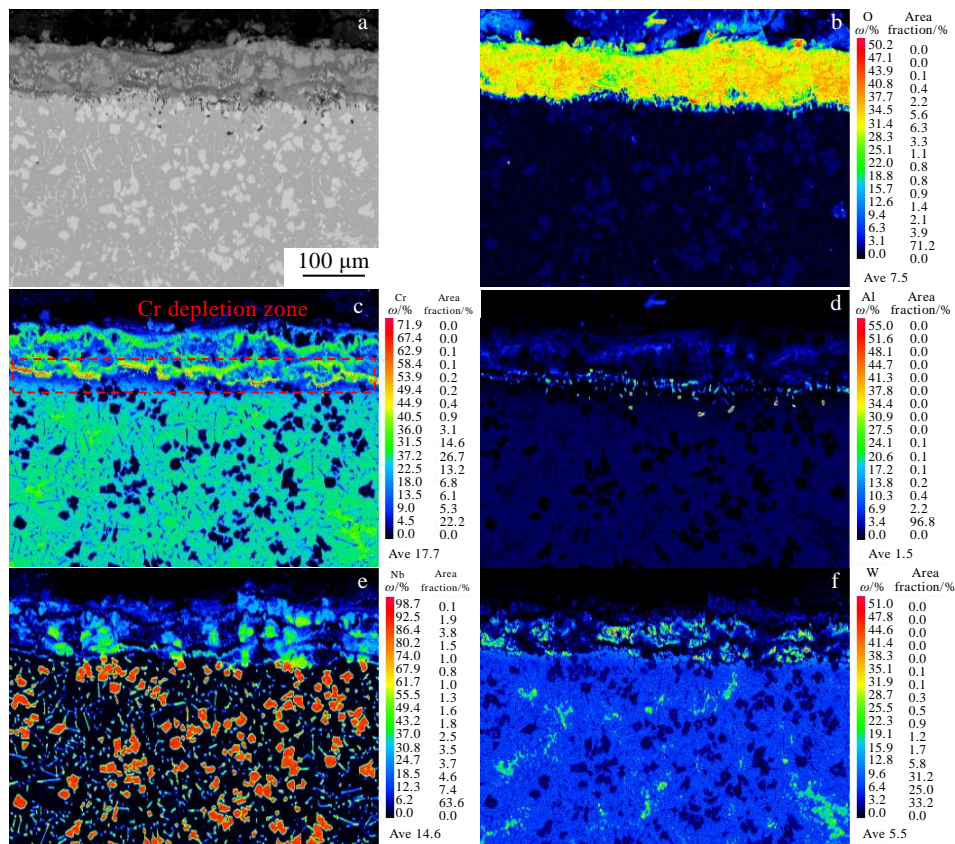


图 11 合金在 1050 °C 下氧化 100 h 后的氧化膜横剖面形貌及元素分布

Fig.11 BSE morphology (a) and element distribution of cross section of oxide scale oxidized at 1050 °C for 100 h: (b) O, (c) Cr, (d) Al, (e) Nb, and (f) W

成的并非单一氧化层，而是多种元素氧化后形成的混合氧化物层。Al 元素除了少量分布于混合氧化层中，还主要出现在氧化层/基体界面处，并形成“楔钉”状的内氧化物。值得注意的是，氧化层下方存在明显的贫 Cr 区，厚度约 30 μm，贫 Cr 区中的 Cr 元素含量不仅明显少于氧化层，还明显少于合金基体。氧化层中的 $CoCr_2O_4$ 和 Cr_2O_3 主要通过基体中的 Cr 元素扩散到合金表面参与氧化反应形成，该过程导致基体中的 Cr 元素被大量消耗，并在氧化层下方形成了具有一定深

度的贫 Cr 层。当 1050 °C，100 h 样品表面氧化皮剥落后，贫 Cr 区的存在无法为后续氧化过程提供所需要的 Cr 元素，最终导致基体中 Co 元素的氧化产物主要以 CoO 的形式存在，而没有形成 $CoCr_2O_4$ 。

将氧化层中的元素分布情况与前文中的氧化动力学结果相结合，进一步对不同温度下 NbC-Co 基合金中各种元素的选择性氧化规律和氧化过程进行分析。通过 Factsage 软件对几种主要金属氧化物在 900~1100 °C 范围内的吉布斯生成自由能进行计算，得到了金属氧化

物反应的 $\Delta G-T$ 曲线 (图 12)。金属与 1 mol 氧反应的自由能变化可以用于判断元素与 O 的亲合力, 在试验温度范围内, Al_2O_3 的生成自由能最低, 其次是 Nb_2O_5 和 Cr_2O_3 , 因此 Al、Nb 和 Cr 元素对 O 的亲合力较高, 氧化初期主要发生 Cr 和 Al 的选择性氧化, Al_2O_3 和 Cr_2O_3 在合金表面快速形成, 同时 NbC 在原合金基体位置上直接发生氧化。氧化产物横向生长并逐渐覆盖基体表面, 但此时尚未形成连续完整的氧化层, 氧化速率主要受界面反应控制, 与氧化增重曲线初期质量增加较快相对应。随着氧化过程的进行, 基体中 Co 元素开始参与反应, CoO 分别与 Nb_2O_5 和 Cr_2O_3 结合形成 CoNb_2O_6 和 CoCr_2O_4 复合氧化物, 混合氧化物层的厚度不断增加。Co、Cr 在 CoCr_2O_4 中的扩散速率比 Cr_2O_3 中的扩散速率慢, CoCr_2O_4 还会阻止 O 元素的向内扩散^[18,28], 因此混合氧化物层中 CoCr_2O_4 的形成可以在一定程度上减缓后续氧化过程的发生。氧化层下具有一定深度的贫 Cr 区无法补充因氧化而造成的元素消耗, Cr 元素的继续氧化需要更深处基体中的 Cr 元素向外扩散才能完成。此外, 合金表面与氧化介质直接接触的 NbC 相的数量有限, 当这部分 NbC 基本上全部通过原位氧化的方式转变为 Nb_2O_5 后, 基体中 NbC 相的进一步氧化也需要 O 元素继续向内扩散。因此, 伴随着混合氧化物层厚度的增大、表层 NbC 原位氧化过程的完成以及氧化层下方反应元素的耗尽, 元素的扩散传质开始对氧化反应速率起主导作用, 氧化过程由受界面反应控制转变为受扩散控制, 氧化速率与氧化初期相比明显减缓并进入稳态阶段。根据氧化物生成的标准自由能可以进一步比较不同元素参与反应的平衡氧分压。 Al_2O_3 的标准生成自由能低, Al_2O_3 可在较低的氧分压下形成。内氧化层中氧分压较低, 关于氧化物的第一性原理计算表明, 外层为 CoCr_2O_4 、内层为 Al_2O_3 的结构具有更高的热力学稳定性^[29-30]。因此, 随着氧化层厚度的增加, 与在合金表

面生成氧化膜相比, Al_2O_3 更容易出现在氧分压较低的内氧化层, 形成“楔钉”状的内氧化物, 而表面氧化产物则以 CoCr_2O_4 为主, 这与本实验中观察到的现象具有很好的一致性。

3 结 论

1) NbC 颗粒增强钴基耐磨合金在 950 °C 下属于抗氧化级, 1000 °C 下属于次抗氧化级, 1050 °C 下属于弱抗氧化级, 1050 °C 下存在明显的氧化皮剥落。

2) 合金中的 NbC 颗粒存在优先原位氧化行为, 随着氧化温度的升高和氧化时间的延长, 厚度较大的混合氧化物层中产生了较大的内应力, 造成了氧化皮剥落。基体中贫 Cr 区的存在导致剥落后无法继续形成具有一定保护作用的氧化膜, 这是合金在 1050 °C 下的抗氧化性不足的主要原因。

3) 氧化初期主要发生 Cr、Al 元素的选择性氧化和 NbC 的原位氧化, 随着氧化层厚度的增加, 元素扩散成为决定氧化速率的关键步骤, 合金的氧化增重曲线整体符合抛物线规律。

参考文献 References

- [1] Beiss P, Leichtfried G. *Refractory, Hard and Intermetallic Materials*[M]. Berlin: Springer, 2002
- [2] Pierson H O. *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications*[M]. Amsterdam Boston: William Andrew, 1996
- [3] Smith J, Carlson O, De Avillez R. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1987, 148(1): 1
- [4] Li Qingtang, Lei Yongping, Fu Hanguang. *Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 239: 102
- [5] Du Jingnan(杜竞楠), Dong Gang(董刚), Deng Qilin(邓琦林) et al. *Applied Laser(应用激光)*[J], 2012, 32(4): 277
- [6] Xie Songjing(谢颂京), Dong Gang(董刚). *Applied Laser(应用激光)*[J], 2012, 32(6): 459
- [7] Cao Yabin, Ren Hongting, Hu Chaoshuai et al. *Materials Letters*[J], 2015, 147: 61
- [8] Cao Yabin, Zhi Shixin, Qi Haibo et al. *Optics & Laser Technology*[J], 2020, 124: 105 999
- [9] Cao Yabin, Zhi Shixin, Gao Qi et al. *Materials Characterization*[J], 2016, 119: 159
- [10] Cherepova T, Dmitrieva G, Nosenko A et al. *Sci Innov*[J], 2014, 10: 20
- [11] Dmitrieva G, Cherepova T, Kosorukova T et al. *Metallofiz Noveish Tekhnol*[J], 2015, 37: 973
- [12] Zhang Yingyi, Fu Tao, Yu Laihao et al. *Metals and Materials*

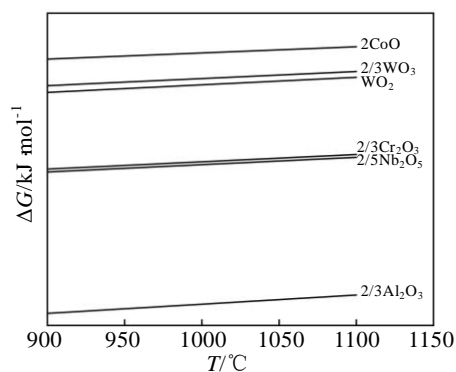


图 12 金属氧化物反应的 $\Delta G-T$ 曲线

Fig.12 $\Delta G-T$ curves of metal oxide reactions

- International*[J], 2023, 29: 1
- [13] Yao Dengzun, Zhou Chungeng, Yang Junying *et al. Corrosion Science*[J], 2009, 51(11): 2619
- [14] Jiang Xudong(江旭东), Zhou Zhiwen(周治文), Xu Zhengbing(许征兵) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(9): 3225
- [15] Zhang Zhixi(张志玺), Cao Yiran(曹依然), Cao Guanghui(操光辉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2021, 50(4): 1270
- [16] Liu Erliang(刘二亮), Liu Xia(刘霞), Zhao Liguang(赵立国) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2018, 47(7): 2192
- [17] Kofstad P K, Hed A Z. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1969, 116(2): 224
- [18] Kofstad P K, Hed A Z. *Journal of The Electrochemical Society*[J], 1969, 116(2): 229
- [19] Gesmundo F, Niu Y, Viani F *et al. Oxidation of Metals*[J], 1996, 46(5): 441
- [20] Belous A G, Ovchar O V, Kramarenko A V *et al. Inorganic materials*[J], 2006, 42(12): 1369
- [21] Birks N, Meier G H, Pettit F S. *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006
- [22] Taylor M P, Evans H E, Stekovic S *et al. Materials at High Temperatures*[J], 2012, 29(2): 145
- [23] Xu Chunhua, Wei Gao. *Material Research Innovations*[J], 2000, 3(4): 231
- [24] Kiani A, Hasko D G, Milne W I *et al. Applied Physics Letters*[J], 2013, 102(15): 152 102
- [25] Fontana M G, Greene N D. *Corrosion engineering*[M]. New York: McGraw-hill, 2018
- [26] Lv Yanhong(吕艳红), Wu Zijian(吴子健), Zhang Qifu(张启富). *Thermal Spray Technology*(热喷涂技术)[J], 2015(1): 11
- [27] Yao Liyuan(姚丽媛), Zhang Yifan(张艺凡), Fu Maoqing(付茂青) *et al. Papermaking Equipment and Materials*(造纸装备及材料)[J], 2022(3): 73
- [28] Rahman A, Chawla V, Jayaganthan R *et al. Surface Engineering*[J], 2012, 28(4): 285
- [29] Stewart C A, Rhein R K, Suzuki A *et al. Superalloys 2016: Proceedings of the 13th International Symposium on Superalloys*[C]. TMS Pennsylvania, 2016: 991
- [30] Yan H Y, Vorontsov V A, Dye D. *Corrosion Science*[J], 2014, 83: 382

Oxidation Behavior of a Cobalt-Based Wear-Resistant Alloy

Ling Chen¹, Li Shangping², Liu Dong³, Hou Jie², Liang Xianghua³, Luo Heli²

(1. High Temperature Materials Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

(2. Gaona Aero Material Co., Ltd, Beijing 100081, China)

(3. AECC Guiyang Aero-Engine Research Institute, Guiyang 550081, China)

Abstract: The oxidation behavior of NbC particle-reinforced cobalt-based wear-resistant alloy in the air from 950 to 1050 °C was investigated. The alloy belongs to the oxidation-resistant level below 950 °C, the sub-oxidation-resistant level below 1000 °C, and the non-oxidation-resistant level below 1050 °C. The oxidation kinetic curves basically comply with the parabolic law. A mixed oxide layer consisting of CoCr₂O₄, CoNb₂O₆, Cr₂O₃, and Al₂O₃ is established on the alloy surface. The preferential in-situ oxidation behavior of the blocky NbC phase in the matrix results in the loose porous oxide layer and a non-uniform thickness. After oxidation at 1050 °C for 100 h, a Cr-depletion zone is formed in the matrix below the oxide layer, leading to the inability to re-form a continuous and protective oxide film after oxide peeling.

Key words: wear-resistant materials; high-temperature oxidation; oxidation kinetics

Corresponding author: Li Shangping, Ph. D., Professor, High Temperature Materials Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-62182557, E-mail: lishangping@cisri.com.cn