

17985-989

NiAl 微晶涂层对 NiAl-TiC 复合材料高温氧化性能的影响*

杨松岚 王福会

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

摘要 研究了磁控溅射 NiAl 微晶涂层对 NiAl-TiC (20%, 体积分数) 复合材料 1000—1100 ℃ 高温氧化性能的影响. 结果表明, NiAl 微晶涂层大大提高了 NiAl-TiC 复合材料的恒温及循环氧化性能, 降低氧化速率几个数量级, 对于 NiAl-TiC 复合材料来说, 其表面形成以 TiO₂ 为主的复合氧化物, 而施加 NiAl 微晶涂层后, 其表面氧化物主要是 Al₂O₃.

关键词 NiAl 微晶涂层, NiAl-TiC 复合材料, 高温氧化, 小试

中图分类号 TG174

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)09-0985-05

TG174.445
TG172.82

EFFECT OF NiAl MICROCRYSTALLINE COATING ON HIGH TEMPERATURE OXIDATION BEHAVIORS OF NiAl-TiC COMPOSITE

YANG Songlan WANG Fuhui

State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and Protection of Metals, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

Correspondent: YANG Songlan, Tel: (024)23904856, E-mail: ysl@icpm.syb.ac.cn

Manuscript received 2000-03-10, in revised form 2000-06-01

ABSTRACT The effect of NiAl microcrystalline coating prepared by magnetron-sputtering on the high temperature oxidation behaviors of NiAl-TiC (20%, volume fraction) composite was investigated in air at 1000 and 1100 ℃. It was found that the isothermal as well as cyclic oxidation resistance of NiAl-TiC composite was greatly improved by NiAl microcrystalline coating. The oxide scale of NiAl-TiC composite is mainly composed of TiO₂. While, the scale for that coated with NiAl microcrystalline coating is only Al₂O₃.

KEY WORDS NiAl microcrystalline coating, NiAl-TiC composite, oxidation

β -NiAl 金属间化合物由于具有较高的热导性和较高的熔点 (1638 ℃)、较低的密度 (5.90 g/cm³)、较高的 Young's 模量 (240 GPa) 及优良的抗高温氧化性能^[1], 长期以来一直作为高温结构的候选材料而得到了广泛关注^[2,3].

迄今为止, 限制 β -NiAl 应用的主要原因是其室温下的低韧性与高温下的低强度, 为了同时提高 β -NiAl 的室温韧性与高温强度, 许多学者进行了第二相纤维、晶须、颗粒增强 NiAl 基复合材料的研究^[4-11]. 研究发现^[12,13], 经热压放热反应 (HPES)^[14,15] 工艺合成的含 20% TiC (体积分数, 下同) 颗粒增强的 NiAl 基复合材料

其室温至高温的压缩强度及高温拉伸强度均比单相 NiAl 有大幅度的提高, 其中经 HIP 处理以后, 其室温和 1000 ℃ 以上的压缩强度以及 980 ℃ 时的拉伸强度均为 NiAl 相应强度的 3 倍左右, 其室温断裂韧性与 NiAl 相比提高 50%.

但是, 900—1100 ℃ 的高温氧化实验发现^[16] TiC 的加入大大恶化了 NiAl 的氧化性能, 因此为了达到应用目的, 必须解决 NiAl-TiC 复合材料的高温氧化问题. 研究表明, 表面微晶化或表面施加成分与基体接近的微晶涂层是提高高温合金抗氧化能力的行之有效的办法^[17].

对 NiAl 微晶涂层高温氧化性能的研究表明^[18], 微晶化有利于细小、紧密、单一完整 α -Al₂O₃ 膜的形成, 同时能大大提高循环氧化过程中氧化膜的粘附性. 考虑到 NiAl 微晶涂层与 NiAl-TiC 复合材料的成分接近, 在高温下由于元素的互扩散而造成的性能变化较小, 因此本工

* 国家杰出青年基金 59625103 和 863 联合资助项目 715-011-012

收到初稿日期: 2000-03-10, 收到修改稿日期: 2000-06-01

作者简介: 杨松岚, 男, 1971 年生, 博士生

作在 NiAl-TiC (20%) 基体表面上溅射 NiAl 微晶涂层, 研究其对高温氧化性能的影响。

1 实验方法

NiAl-TiC 复合材料由 HPES 方法制造^[12], 其元素含量为: Ni 56.1; Al 25.7; Ti 13.8; C 3.3 (质量分数, %), 经线切割成 15 mm×10 mm×3 mm 的样品, 样品经 600 号砂纸打磨、丙酮清洗后进行氧化实验, 溅射用样品预先经喷砂处理, 后经丙酮超声清洗, 溅射用靶材名义成分为 Ni-50Al (原子分数, %), 尺寸为 380 mm×126 mm×10 mm, 溅射参数为: 氩气压力 0.2 Pa, 基体温度 230 ℃, 溅射电压 600 V, 溅射电流 4 A, 涂层厚度约为 30 μm, 经 X 射线衍射测定涂层组成相为 100%β-NiAl, 图 1 为 NiAl 微晶涂层的 SEM 照片, 恒温氧化在普通马弗炉中进行, 温度为 1000 和 1100 ℃, 将试样放入烧至恒重的 Al₂O₃ 坩埚中, 每隔一定的时间取出在感量为 10⁻⁴ g 的天平上称重, 直到氧化时间为 100 h 为止, 循环氧化在循环氧化炉中进行, 在炉中加热 1 h 空气中冷却 10 min 为 1 个循环, 施加涂层的试样循环次数为 100 次, 基体复合材料在 1000 和 1100 ℃ 的循环次数分别为 40 次和 10 次, 用 X 射线衍射 (XRD)、带能谱的扫描电镜 (SEM/EDAX) 对氧化后的试样进行综合分析。

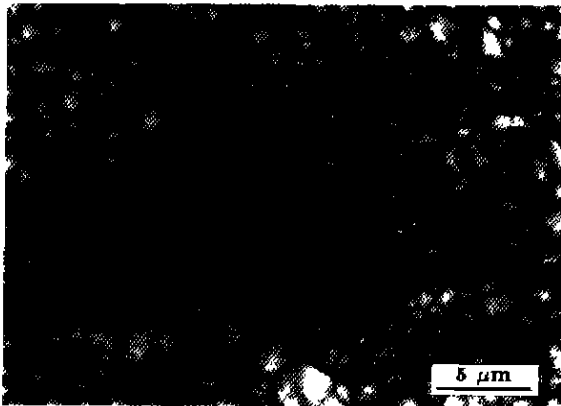


图 1 NiAl 微晶涂层的 SEM 照片

Fig.1 SEM morphology of NiAl microcrystalline coating

2 实验结果

2.1 恒温氧化

图 2 为两种材料在 1000 和 1100 ℃ 的恒温氧化动力学曲线, 不难发现表面溅射 NiAl 微晶涂层的 NiAl-TiC 复合材料的抗高温氧化性能大大优于 NiAl-TiC 复合材料的抗高温氧化性能, 氧化速率呈数量级降低, 随温度的升高, 每种材料的氧化动力学有升高趋势。

图 3 为 NiAl-TiC 复合材料在 1100 ℃ 经不同时间氧化的 XRD 结果, 可以发现在 1100 ℃ 下, 该材料的氧化过程实际上主要是 TiO₂ 的生长过程, 在较短时间内 (例如 ≤3 h) 氧化膜中 α-Al₂O₃ 以及基体 β-NiAl 的衍射

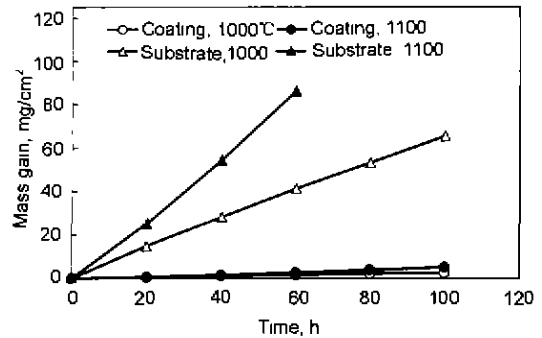


图 2 两种材料 1000 和 1100 ℃ 的恒温氧化动力学曲线

Fig.2 Isothermal oxidation kinetics of the two materials at 100 and 1100 °C

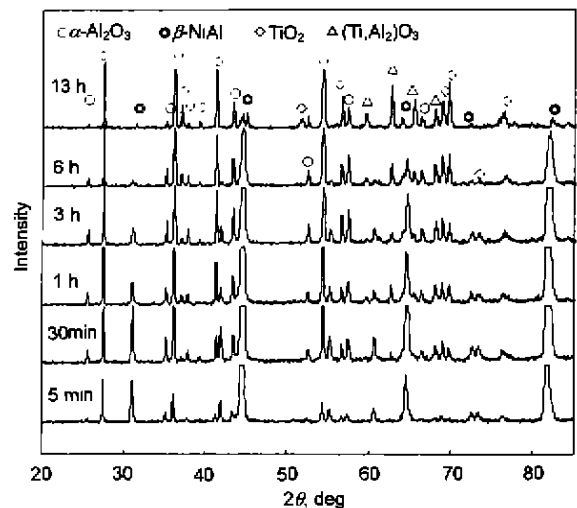


图 3 NiAl-TiC 复合材料在 1100 ℃ 经不同时间氧化后表面氧化膜的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of surface scales of NiAl-TiC composite oxidized for various times at 1100 °C

峰强度较高, 但随着时间的延长 (如 6 h), 氧化膜中 TiO₂ 的 X 射线衍射峰强度急剧升高, 基体 β 相逐渐消失。

图 4 是 NiAl-TiC 复合材料在 1100 ℃ 经不同时间恒温氧化的表面形貌, 与 XRD 结果对照, 可以看出, 随着时间的延长 TiO₂ 的含量迅速增加, 以至最后覆盖了整个氧化膜表面, 但当表面溅射 NiAl 微晶涂层后, 即使在 1000 和 1100 ℃ 下氧化 100 h, 其表面氧化物仍为单一的 α-Al₂O₃, 如图 5, 6 所示。

图 7 是两种材料恒温氧化后的截面形貌, 由图 7 a 可以看出, NiAl-TiC 复合材料发生严重的内氧化, 氧化膜中存在两种氧化物相, 根据能谱分析结果, 黑色相富含 Al₂O₃, 而灰色相富含 TiO₂, 其中最表层主要是灰色的 TiO₂, 同时在氧化膜中还存在着一定量的亮相, 能谱分析表明该相与 γ' 相 Ni₃Al 成分相近, 与其相反, 表面溅射 NiAl 微晶涂层后, 即使经 100 h 的氧化, 表面仍为单一

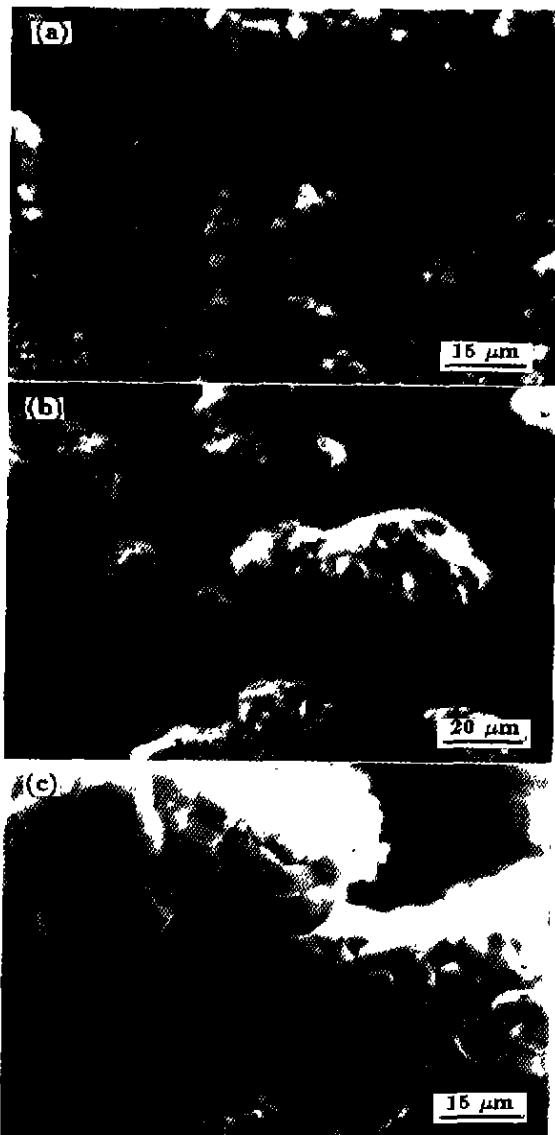


图 4 NiAl-TiC 复合材料在 1100 °C 经不同时间恒温氧化后的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of NiAl-TiC composite after different time oxidation at 1100 °C
(a) 1 min (b) 30 min (c) 3 h

致密的 Al₂O₃ 氧化膜 (图 7 b)。

2.2 循环氧化

图 8 是两种材料分别在 1000 和 1100 °C 的循环氧化动力学曲线。与恒温氧化结果相似，表面溅射 NiAl 微晶涂层后材料的抗循环氧化性能大大提高，氧化速率的降低幅度甚至明显高于恒温氧化的影响效果。另外，对比恒温氧化的结果，该复合材料的循环氧化速率要明显高于恒温氧化速率。NiAl-TiC 复合材料在 1000 和 1100 °C 的循环次数分别仅取 40 次和 10 次，其原因在于此时该材料就已经出现贯穿试样的裂纹。

图 9 是两种材料分别经 1000 °C 循环后的表面氧化物形貌。TiO₂ 覆盖了 NiAl-TiC 复合材料整个氧化膜表

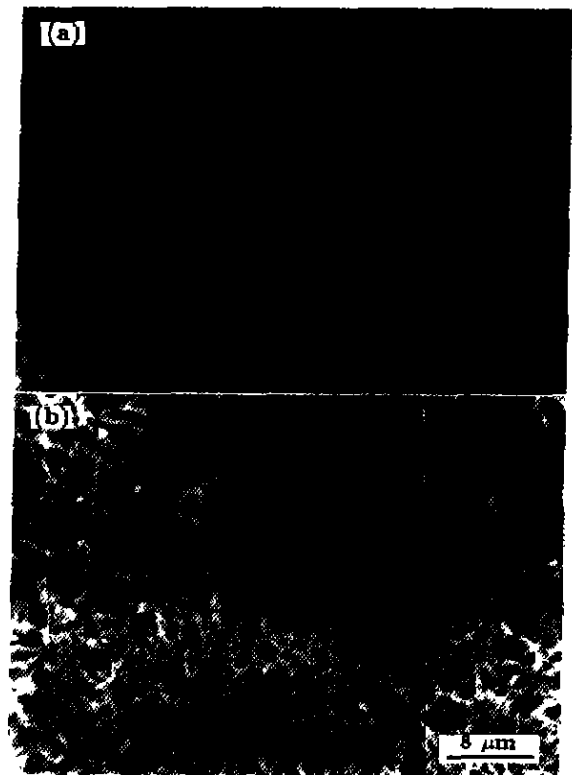


图 5 表面溅射 NiAl 微晶涂层的试样恒温氧化 100 h 后的表面形貌

Fig.5 Surface morphology of samples sputtered with NiAl microcrystalline coating after 1000 °C (a) and 1100 °C (b) isothermal oxidation in air for 100 h

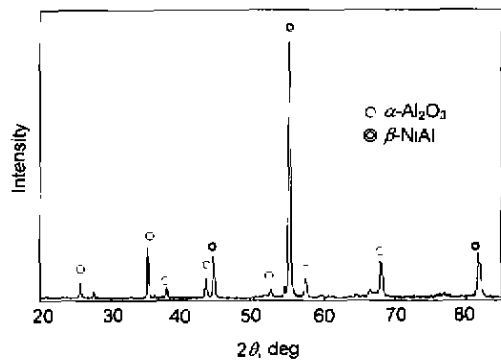


图 6 表面溅射 NiAl 微晶涂层的试样在 1000 °C 氧化 100 h 后膜的 XRD 谱

Fig.6 XRD patterns of the NiAl-TiC composite coated with NiAl after oxidation at 1000 °C for 100 h

面。表面溅射 NiAl 微晶涂层后，表面为单一的 α-Al₂O₃ 氧化膜。

图 10 是两种材料在 1000 °C 循环氧化后的截面形貌，仍然可以看出，该复合材料的内氧化严重，而施加微晶涂层后表面氧化物仍为单一完整的 α-Al₂O₃，并且氧化膜的连续性以及粘附性较好，没有与涂层发生分离。



图7 两种材料恒温氧化后的截面形貌

Fig.7 Cross sections of the two materials after isothermal oxidation

(a) NiAl-TiC composite at 1100 C for 1 h
 (b) sputtered with NiAl microcrystalline coating at 1000 C for 100 h

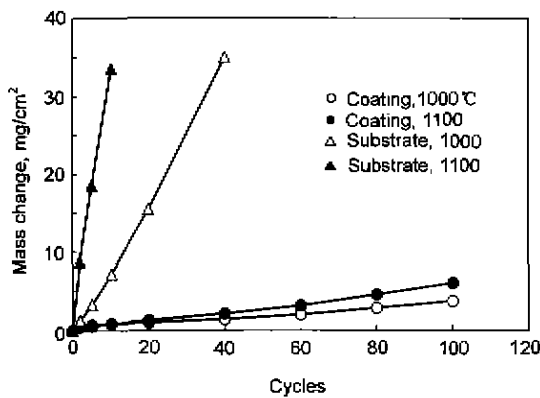


图8 两种材料循环氧化动力学曲线

Fig.8 Cyclic oxidation kinetics of the two materials

3 讨论

NiAl-TiC 复合材料的氧化过程实际上是双相合金的氧化。近年来 Gesmundo, Douglass, Niu 等^[19-23]对一

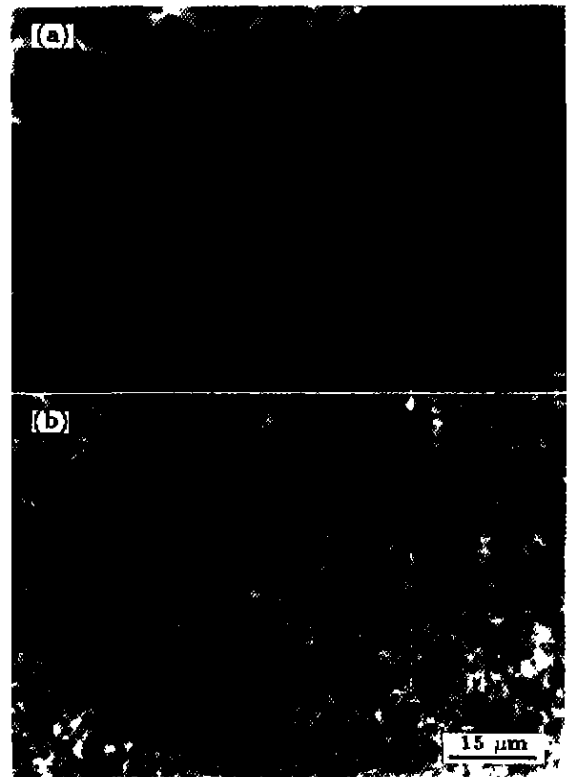


图9 两种材料经 1000 C 循环氧化后的表面形貌

Fig.9 Surface morphologies of the two materials after cyclic oxidation at 1000 C in air

(a) NiAl-TiC composite, 40 cycles (b) NiAl microcrystalline coating, 100 cycles

些实用二元双相合金的氧化进行了实验研究及相关的理论分析。双相合金的氧化比单相合金要复杂的多, 无法用后者理论来正确解释双相合金的氧化腐蚀行为。在两个组元固溶度很小的条件下, 双相合金最典型的腐蚀膜结构是在 $\alpha(A)$ 基体上 B 的“无扩散”或“原位”内氧化, 其形态完全区别于单相合金的内氧化。对于单相合金, 其内氧化颗粒在合金中的分布与 B 组元在原始合金中的分布毫不相干, 在任何情况下都是均匀且无序的, 同时合金基体中的活泼组元通过扩散移向内氧化前沿, 其动力学仅由 O 在 α 基体中的扩散速度控制。对于双相合金, 内氧化反应不包括组元 B 向外的明显扩散, 其内氧化物 BO 的大小和分布与原始合金中 β 相一致。值得一提的是, 目前对双相合金氧化的研究一般集中于组元氧分压差别较大的合金体系, 如 Cu-Ag, Fe-Cu, M-Nb 等, 以使研究对象简单化。根据上述理论, 在 NiAl-TiC 复合材料中将发生“无扩散”或“原位”内氧化。由于 Al_2O_3 和 TiO_2 的形成自由能十分接近^[24,25], 因此在 NiAl-TiC 复合材料中的内氧化将同时包含 Al_2O_3 和 TiO_2 的生成, 即形成复合氧化物。观察 NiAl-20%TiC 的显微组织照片^[12], 可以发现 TiC 颗粒不均匀分布在 NiAl 基体晶内及晶界处, 其中在晶界处优先分布, 晶界处 TiC 的消耗必将弱

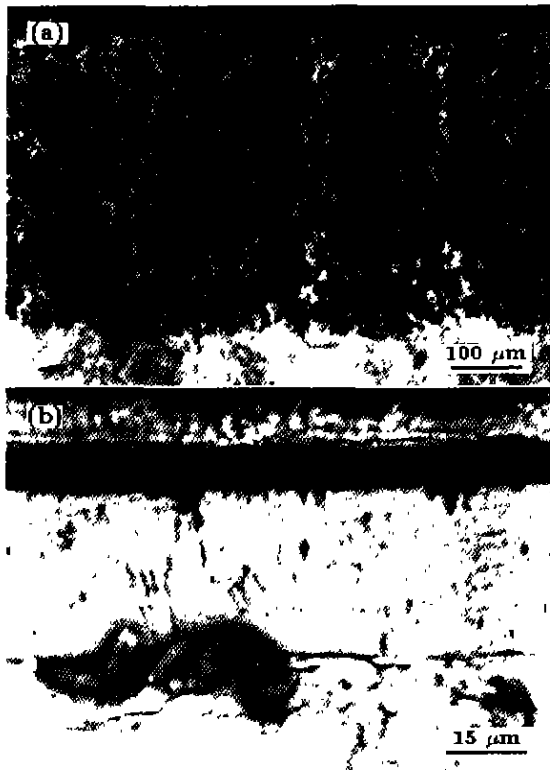


图 10 两种材料经 1000 °C 循环氧化后的截面形貌

Fig.10 Cross section images of the two materials after cyclic oxidation at 1000 °C in air
(a) NiAl-TiC composite, 40 cycles (b) NiAl microcrystalline coating, 100 cycles

化基体材料的晶界强度。在循环氧化条件下,试样冷却过程中所产生的巨大应力达到晶界的承受极限时,裂纹就容易在晶界处萌生并快速扩展,以至于试样产生贯穿性裂纹。对比分析 NiAl-TiC 复合材料的恒温与循环氧化动力学可以发现其循环氧化动力学要比恒温氧化动力学高很多,这可能与循环氧化过程中产生的裂纹有关,当试样中产生裂纹时,将加速 O 原子内扩散,即加速材料的内氧化。

施加 NiAl 微晶涂层后,由于在涂层与基体合金交界处的氧分压低于 TiC 氧化所需的氧分压,因此基体中的 TiC 并不能发生氧化,因此不管是从氧化动力学来看还是从氧化膜的截面形貌来分析,施加 NiAl 微晶涂层后材料的抗高温氧化能力大大提高。

4 结论

(1) NiAl-TiC 复合材料在 1000 和 1100 °C 恒温及循环氧化条件下, TiC 的氧化占有重要地位,其表面形成以 TiO₂ 为主的氧化膜。

(2) 施加 NiAl 微晶涂层后 NiAl-TiC 的抗高温氧化能力大大提高,氧化速率呈数量级降低,表面氧化膜为完全的 α -Al₂O₃,氧化膜与基体匹配性较好。

所用 NiAl-TiC 复合材料由中国科学院金属研究所郭建亭研究员提供,在此表示感谢

参考文献

- Miracle D B. *Acta Metall Mater*, 1993; 41: 649
- Vedula K, Pathave V, Aslanidis I, TiTran R H. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1985; 39: 411
- Vedula K, Stephens J R. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1987, 81: 381
- Kumar K S, Whittenberger J D. *Mater Sci Technol*, 1992; 8: 317
- Whittenberger J D, Viswanadham R K, Mannan S K, Sprissler B. *J Mater Sci*, 1990; 25: 35
- Wang L, Arsenault R J. *Mater Sci Eng*, 1990; A127: 91
- Whittenberger J D, Kumar K S, Mannan S K. *Mater High Temp*, 1991; 9: 3
- Alman D E, Stoloff N S. *Int J Powder Metall*, 1991; 27: 29
- Xing Z P, Dai J Y, Guo J T, An G Y, Hu Z Q. *Scripta Metall Mater*, 1994; 31: 1141
- Xing Z P, Yu L G, Guo J T, J. Dai Y, An G Y, Hu Z Q. *J Mater Sci Lett*, 1995; 14: 443
- Baker I, Munroe P R. *J Met*, 1988; 40: 28
- Xing Z P, Guo J T, Han Y F, Yu L G. *Metall Mater Trans*, 1997; 28A: 1079
- Guo J T, Xing Z P, Wang S H, Li H. *J Iron Steel Res*, 1997; 9: 23
(郭建亭, 邢占平, 王淑荷, 李 辉. 钢铁研究学报增刊, 1997; 9: 23)
- Xing Z P, Guo J T, Hu Z Q, An G Y. *Acta Metall Sin*, 1994; 7: 45
- Xing Z P, Yu L G, Guo J T, Dai J Y, An G Y, Hu Z Q. *J Mater Sci Lett*, 1995; 14: 443
- Jiang D T. *Doctoral Thesis*, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 1998: 12
(姜东涛. 博士学位论文, 中国科学院金属研究所, 沈阳, 1998: 12)
- Tang Z L, Wang F H, Wu W T. *Oxid Met*, 1997; 48: 511
- Yang S L, Wang F H. *Acta Metall Sin*, 2000; 36: 511
(杨松岚, 王福会. 金属学报, 2000; 36: 511)
- Gesundo F, Viani F, Niu Y, Douglass D L. *Oxid Met*, 1994; 39: 197
- Gesundo F, Viani F, Niu Y. *Oxid Met*, 1994; 42: 285
- Gesundo F, Viani F, Niu Y, Douglass D L. *Oxid Met*, 1994; 42: 409
- Gesundo F, Viani F, Niu Y. *Oxid Met*, 1994; 42: 465
- Niu Y, Gesundo F, Viani F, Wu W T. *Oxid Met*, 1997; 47: 21
- Rahmal A, Spencer P J. *Oxid Met*, 1991; 35: 53
- Backer S, Rahmel A, Schorr M, Schütze M. *Oxid Met*, 1992; 38: 425