

NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金的高温氧化行为研究 *

徐春梅¹⁾ 郭建亭¹⁾ 杨福宝^{1,2)}

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

2) 大连理工大学材料工程系, 大连 116024

摘要 研究了 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金在 1000—1200 °C 空气中的氧化行为。X 射线结构分析表明, 氧化膜主要由 α -Al₂O₃ 构成, 并含有 Cr₂O₃ 和少量 HfO₂。采用扫描电镜和能谱分析研究了氧化产物的微观组织及成分, 并从合金相组成探讨了 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金的氧化机制。

关键词 金属间化合物, NiAl, 高温氧化

中图分类号 TG146, TQ031.7

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)08-0857-04

HIGH TEMPERATURE OXIDATION BEHAVIOR OF NiAl-28Cr-5Mo-1Hf ALLOY

XU Chunmei¹⁾, GUO Jianting¹⁾, YANG Fubao^{1,2)}

1) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) Department of Material Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024

Correspondent: GUO Jianting, professor. Tel: (024)23843531-55493, E-mail: jtguo@imr.ac.cn

Manuscript received 2001-01-09, in revised form 2001-03-28

ABSTRACT The isothermal oxidation behavior of NiAl-28Cr-5Mo-1Hf alloy at 1000—1200 °C in air has been studied. The results show that isothermal oxidation kinetics of the NiAl-28Cr-5Mo-1Hf alloy obeys the parabolic law at all test temperatures. The microstructure and composition of the oxide layer have been studied by means of X-ray diffractometer, scanning electron microscope with an EDAX unit. The oxidation scale mainly consists of α -Al₂O₃, and there are also Cr₂O₃ and a little HfO₂. The oxidation mechanism was discussed from the phase constitution.

KEY WORDS intermetallic compounds, NiAl, high temperature oxidation

NiAl 是 B2 型有序金属间化合物, 具有熔点高、密度低、热传导性好和抗高温氧化性能优异等特点, 因而可能成为下一代理想的高温结构材料。然而, NiAl 的低温塑性差和高温强度低等缺点阻碍了它的实际应用。多年研究表明, 除了铸造并经二次挤压的 Ni-20Al-30Fe 合金的室温拉伸塑性达 22%^[1] 和加入少量 Fe、Ga 和 Mo 的 NiAl 单晶塑性较好外^[2], 其它 NiAl 合金的室温塑性仍然较差。采用各种强化方法和工艺来改善 NiAl 合金的室温韧性和高温强度也取得了一定成果^[3-5], 其中定向凝固 (DS)NiAl-Cr(Mo) 共晶合金综合性能最好, 成为有希望实用化的合金之一, 但其高温强度仍未达到现有 Ni 基高温合金水平。我们通过在 NiAl-Cr(Mo) 基体中加入适

量的 Hf 以形成 Heusler 相, 来进一步提高 NiAl 合金的高温强度, 并已取得初步成果^[6,7]。然而, 作为高温结构材料, 除了需要具有足够的力学性能外, 还必须考虑它在服役环境下的化学稳定性如氧化、热腐蚀性能等。为此, 本文研究了 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金的高温氧化行为。

1 实验方法

实验所用合金采用电解 Ni, 金属 Al, Cr, Mo, Hf 为原材料, 在真空感应炉中熔炼并浇注成试样。合金的配料成分 (原子分数, %, 下同) 为: 33 Ni, 33 Al, 28 Cr, 5 Mo, 1 Hf。合金经过热等静压处理 (1250 °C, 200 MPa, 4.5 h) 后, 线切割成氧化试样。NiAl 和 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 试样的尺寸为 10×10×2 mm, 经 600 号砂纸磨光, 用酒精清洗, 去油、烘干后待用。试样放入预先烧至恒重的 Al₂O₃ 坩埚内, 置于箱式电炉中进行静态氧化实验, 实验温度为 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C 和 1200 °C, 时间达 100 h。经一定时间间隔, 取出样品观察、称重, 再放入电炉中继续进行氧化。称重天平感量为

* 国家自然科学基金重大项目 59895152、"863" 高技术项目 863-715-005-0030 资助

收到初稿日期: 2001-01-09, 收到修改稿日期: 2001-03-28

作者简介: 徐春梅, 女, 1972 年生, 博士生

5×10^{-5} g, 每个数据为三个试样氧化增重的平均值. 利用 X 射线衍射、扫描电镜及能谱等手段观察与分析氧化产物.

2 实验结果

2.1 合金相组成

NiAl 为单一 β 相. 铸造 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金为多相结构, 主要由 NiAl 和 Cr(Mo) 两相共晶结构组成. 合金中加入适量 Hf 可以形成 Heusler(Ni_3AlHf) 相, 而且往往聚集在 NiAl 和 Cr(Mo) 相界上. 经 1250 °C、200 MPa、4.5 h 热等静压处理后, 合金的共晶形貌没有明显变化, 如图 1 所示. 但 NiAl 和 Cr(Mo) 相界处的 Heusler 相已转变为 Hf 的固溶体相^[6].

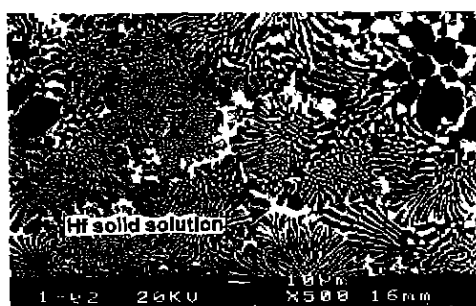


图 1 HIP 处理后 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金的组织形貌
Fig.1 Microstructure of HIP-cast NiAl-28Cr-5Mo-1Hf alloy

2.2 氧化动力学

图 2 绘出两种合金在不同温度下的氧化动力学曲线. 由于 NiAl 在所有温度下的氧化速率都很低且氧化增重非常接近, 为清楚起见, 只给出 NiAl 在 1200 °C 的氧化动力学曲线以作比较. 从图 2 可以看出, NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金的氧化增重远大于 NiAl, 但在温度达到或超过 1050 °C 时, NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金的氧化增重

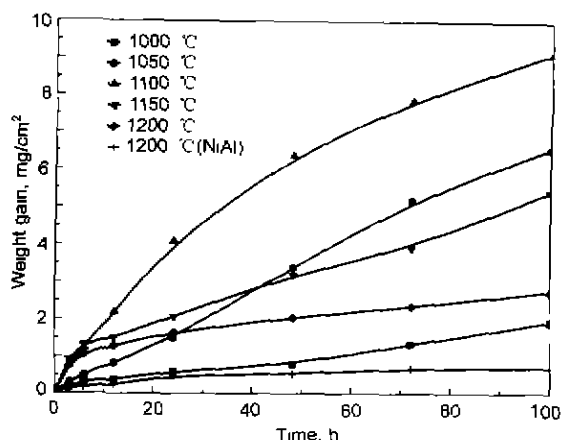


图 2 合金在不同温度下的氧化动力学曲线

Fig.2 Oxidation kinetic curves of alloy at various temperatures in air

反而降低, 这是由于在高温下生成挥发性 Cr 和 Mo 的氧化物所引起的. 而且温度越高, 氧化物的挥发就越严重. 以上结果表明, 虽然 NiAl-Cr 基共晶合金的室温韧性和高温强度性能得到很好的改善, 但抗氧化性能与 NiAl 相比却明显下降.

2.3 表面氧化膜的结构和形貌

2.3.1 氧化产物的相组成 在氧化过程中, NiAl 表面呈淡灰色, 未观察到合金表面氧化膜的剥落, NiAl 的氧化产物主要是致密完整的 α - Al_2O_3 氧化膜. 可起保护作用. NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金氧化表面呈墨绿色, 氧化产物主要是 α - Al_2O_3 , 并含有 Cr_2O_3 及 HfO_2 . 当温度达到或超过 1150 °C 时, 表面氧化物有少量剥落, 使氧继续深入到基体中产生氧化, 从而合金的抗氧化性能降低. 由于在高温下 Mo 的氧化物易挥发, 所以在 X 射线衍射曲线中没有发现 Mo 的氧化物的衍射峰. Cr_2O_3 在高温下也产生挥发现象, 而且温度越高, 氧化物的损失量就越大, 所以在 1150 °C 温度下氧化 100 h 以后表面氧化膜的 X 射线衍射谱中已没有 Cr_2O_3 衍射峰. 在氧化动力学曲线中表现为当温度达到或超过 1150 °C, 氧化增重反而降低.

2.3.2 表面氧化膜的形貌 图 3 为 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 经过不同温度不同时间氧化后的表面氧化膜形貌. 对比图 1 可以看出, 氧化膜表面形貌与合金基体组织形貌有很好的对应, 显示出明显的共晶形貌 (图 3a), 并且在较低温度的氧化初期就已呈现出这种形貌特点. 合金表面氧化膜主要为 α - Al_2O_3 (图 3a 中暗区), 但同时可观察到许多或长或短的瘤状物 (图 3a 中较亮区). 经几小时氧化的试样表面, 也已出现大量瘤状物. 能谱分析表明这些瘤状物主要为含 Cr 的氧化物. 随温度的增高和时间的延长, 瘤状物逐渐长大, 表面形貌也从氧化初期的致密状态 (图 3b 中亮区) 逐渐变成疏松的蜂窝状 (图 3c). 图 3d 为 1200 °C、100 h 氧化后表面氧化膜形貌. 氧化膜因为横向生长或因冷却而发生皱折和开裂, 与基体结合力较差, 在冷却过程中极易剥落. 氧化膜剥落的地方显露出连成片的孔洞和晶界沟槽.

2.3.3 表面氧化膜的横截面组织 合金经不同温度氧化后, 氧化膜横截面形貌见图 4. 从图中可见, 合金基体表面形成了氧化膜, 但在较低温度下氧化膜不连续. 随着温度的升高, 氧化膜开始增厚而后又逐渐变薄. 特征 X 射线面扫描结果表明, 氧化膜富 Al. 由此可见, 合金基体表面氧化产物主要为 Al_2O_3 (图 4 中暗区), 但这层富 Al 层是不连续的. 同时, 可观察到富 Cr 瘤状氧化物 (图 4 中亮区) 也在合金表面形成. 这些瘤状物主要沿合金基体中的富 Cr 相生长.

3 讨论

正如本研究中所观察到的那样, NiAl 合金由于形成

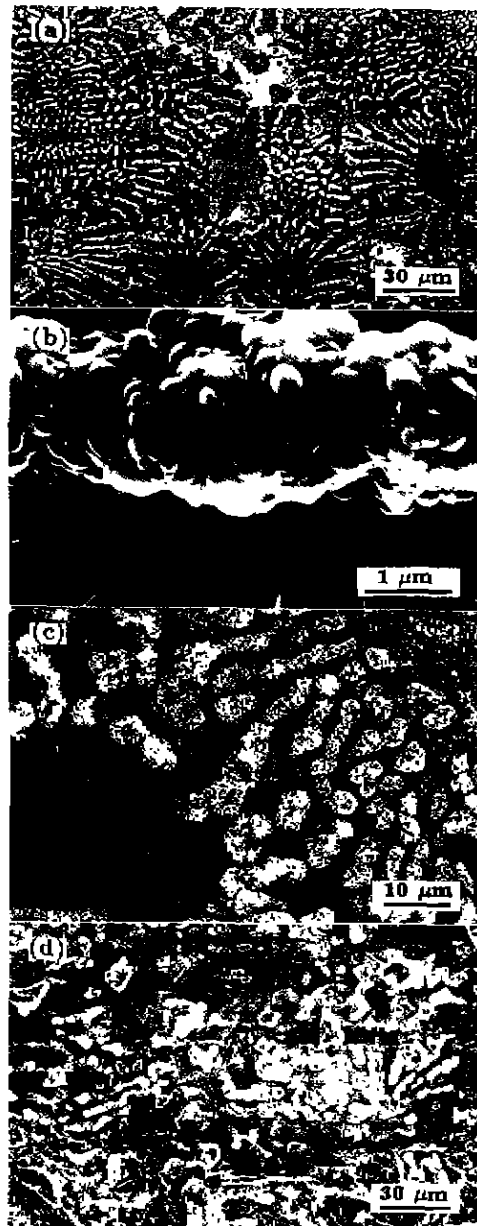


图 3 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金氧化膜的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of oxidized NiAl-28Cr-5Mo-1Hf alloy in air

- (a) 1150 °C for 1 h (b) 1200 °C for 1 h
(c) 1100 °C for 100 h (d) 1200 °C for 100 h

致密的 Al_2O_3 保护膜而具有很好的抗氧化性能。有关 NiAl 的氧化行为详见文献 [8,9]。

向 NiAl 加入 Cr 和 Mo 对其氧化性能有明显不利的影响, 使得其氧化规律复杂化。Cr 和 Mo 使 NiAl 合金由 β -NiAl 单相转变为 β 相和 Cr(Mo) 相两相共晶结构。能谱分析表明 β -NiAl 相成分为: 44.6 Al, 49.66 Ni, 5.01 Cr, 0.15 Mo, 0.58 Hf; Cr(Mo) 相成分为 8.84 Al, 4.53 Ni, 74.51 Cr, 12.41 Mo。合金中这种相结构的变化

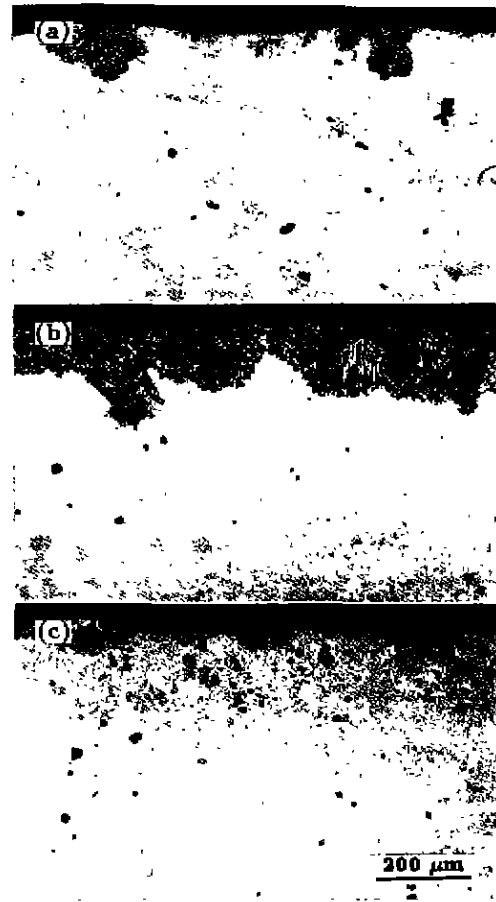


图 4 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金在不同温度下氧化 100 h 的断面形貌

Fig.4 Cross-sectional morphologies of NiAl-28Cr-5Mo-1Hf alloy after oxidation in air

- (a) 1000 °C for 100 h
(b) 1100 °C for 100 h
(c) 1200 °C for 100 h

也相应影响了合金的氧化机制。因为 β 相和 Cr(Mo) 相将同时暴露于氧化环境, 对 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金而言, β 是基体相, 因为其含 Al 量较高, 故 Al_2O_3 膜能很快沿基体 β 相表面形成。在氧化过程中, 合金基体中的 Cr(Mo) 相也同时暴露于空气中, 并发生氧化。由于 Al_2O_3 膜生长速度较慢, Cr_2O_3 生长较快, Al_2O_3 膜不可能迅速覆盖 Cr(Mo) 相, 故沿合金基体中的 Cr(Mo) 相会形成富 Cr 的瘤状氧化物。虽然在较低温度下 Cr_2O_3 的抗氧化性能很好, 但在较高温度下 Cr_2O_3 不稳定, 会形成 CrO_3 气态挥发物, 使表面氧化膜受到破坏, 而且温度越高, CrO_3 的挥发越严重。能谱分析表明合金中的 Mo 主要固溶于 Cr 相中, Mo 的氧化物在高温下很容易挥发, 使 Cr_2O_3 氧化膜疏松、多孔、容易脱落, 导致合金抗氧化性能降低。Hf 作为活性元素可以显著地提高合金的抗氧化能力。为了通过合金化获得有益的活性元素

效应, 必须让活性元素以较小的量, 均匀地、细微地弥散在合金中, 加入量太多会导致活性元素的金属间化合物相在晶界沉淀, 易优先氧化形成局部腐蚀。对 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金而言, Hf 的加入量已超过它的溶解度。由图 1 中可以看到, 在 NiAl 和 Cr(Mo) 相交界处聚集着白色的 Hf 的固溶体相。能谱分析表明, 除了形成固溶体相之外, Hf 还可以固溶在 NiAl 相中起固溶强化作用, 但一般不溶解于 Cr(Mo) 相中。由图 3a 可以看出, 富 Hf 相在相界发生优先氧化形成局部腐蚀, 对合金的氧化性能产生不利影响。固溶在 NiAl 相中的 Hf 可以起到活性元素的作用, 改善 Al_2O_3 膜与合金基体的附着性。但由于 Hf 不溶解于 Cr(Mo), 因而对 Cr(Mo) 相的氧化不起任何作用, 并不能提高 Cr(Mo) 相的抗氧化性能。因此, 总的来说, 就 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金而言, Hf 对提高合金的抗氧化性能作用不大。可以看出, 尽管 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金中具有较高的 Al 含量, 但是由于该合金为多相结构, 使得合金表面在氧化过程中难以形成连续的 Al_2O_3 保护膜^[10,11], 因此, 从实用角度出发, 对 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金实施相应的表面防护是必须的。

4 结论

(1) NiAl 合金因能形成单一完整的 Al_2O_3 膜而具有很好的抗氧化性能。向 NiAl 合金中加入 Cr、Mo 使合金由单相结构变为两相结构, 这种两相结构对合金的抗氧化性能是不利的。合金表面主要形成 Al_2O_3 膜, 但沿合金中的 Cr(Mo) 相会形成富 Cr 的瘤状氧化物。Mo 的加入使富 Cr 氧化物疏松多孔, 容易脱落, 降低合金的抗

氧化性能。

(2) 合金中加入 Hf 形成 Hf 的固溶体相并在 NiAl 和 Cr(Mo) 相界聚集, 易优先氧化形成局部腐蚀, 对合金氧化性能产生不利影响, 但固溶在 NiAl 中的 Hf 可以起到活性元素作用, 改善 Al_2O_3 膜与合金基体的附着性。

参考文献

- [1] Guha S, Monroe P R, Baker I. *Mater Sci Eng*, 1991; 131A: 27
- [2] Darolia R, Lahtman D, Field R. *Scr Metall Mater*, 1992; 26: 1007
- [3] Chen X F, Johnson D R, Oliver B F. *Scr Metall Mater*, 1994; 30: 975
- [4] Chen X F, Johnson D R, Noebe R D, Oliver B F. *J Mater Res*, 1995, 10: 1159
- [5] Johnson D R, Chen X F, Oliver B F, Noebe R D, Whittenberger J D. *Intermet*, 1995; 3: 99
- [6] Cui C Y, Guo J T. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 477
(崔传勇, 郭建亭. 金属学报, 1999; 35: 477)
- [7] Cui C Y, Guo J T, Li G S, Qi Y H, Ye H Q. *Acta Metall Sin*, 2000; 36: 1144
(崔传勇, 郭建亭, 李谷松, 齐义辉, 叶恒强. 金属学报, 2000; 36: 1144)
- [8] Rybicki G C, Smialek J L. *Oxid Met*, 1989; 32: 275
- [9] Grabke H J, Steinhorst M, Brumm M, Wiemer D. *Oxid Met*, 1991; 35: 199
- [10] Guo J T. *Acta Metall Sin*, 1979; 15: 203
(郭建亭. 金属学报, 1979; 15: 203)
- [11] Zeng C L, Rizzo F C, Wu W T, Guo J T. *J Chin Soc Corro Prot*, 1999; 19: 39
(曾潮流, Rizzo F C, 吴伟, 郭建亭. 中国腐蚀与防护学报, 1999, 19: 39)