

NiAl 微晶涂层对两种 NiAl 基共晶合金 高温氧化性能的影响*

徐春梅 郭建亭

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要 研究了磁控溅射 NiAl 微晶涂层对 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 和 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 两种共晶合金在 1000—1150 °C 静态空气中氧化性能的影响. 添加 Cr, Mo, Hf, Zr 等元素使 NiAl 合金由单相转变为多相结构, 高温氧化后表面分别形成抗氧化性能较差的 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HfO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ 复合氧化膜, 并且发生严重的内氧化. 施加 NiAl 微晶涂层后, 高温下表面形成致密的单一氧化物 Al_2O_3 , 抗氧化性能得到明显提高.

关键词 NiAl 微晶涂层, NiAl 基共晶合金, 高温氧化

中图分类号 TG146.1, TG172.8 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2002)07-0673-06

EFFECT OF NiAl MICROCRYSTALLINE COATING ON HIGH TEMPERATURE OXIDATION BEHAVIORS OF TWO NiAl-BASED EUTECTIC ALLOYS

XU Chunmei, GUO Jianting

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

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

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.59895152)

Manuscript received 2001-11-15, in revised form 2002-02-06

ABSTRACT The effect of NiAl microcrystalline coating prepared by magnetron-sputtering on the isothermal oxidation behaviors of two NiAl-based eutectic alloys was investigated in static air at 1000—1150 °C. Under high temperature oxidation the two alloys formed a nonprotective $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HfO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ mixed scales respectively and exhibited relatively large weight gains. It was found that the isothermal oxidation resistances of the two alloys are remarkably improved by NiAl microcrystalline coating due to the formation of a compact and adherent Al_2O_3 scale.

KEY WORDS NiAl microcrystalline coating, NiAl-based alloy, oxidation

NiAl 是具有 β 结构的金属间化合物, 作为候选高温结构材料, 以其高熔点、低密度、良好的导热性以及极好的高温氧化性能等优点而受到广泛关注^[1,2]. 然而, 它的室温塑性与高温蠕变性能却很差. 因此, 几十年来材料科学工作者对 NiAl 合金展开了广泛的研究, 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取得了一定的成果^[3-5], 其中定向凝固 NiAl-34Cr, NiAl-28Cr-6Mo 等伪二元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镍基高温合金水平. 受 NiAl 单晶合金用 Heusler 相^[1,6] 强化的启示, 我们试图在 NiAl-28Cr-6Mo, NiAl-34Cr 基体

中分别加入适量的 Heusler 相形成元素 Hf, Zr, 来进一步提高 NiAl 合金的高温强度, 并已取得初步成果^[7-10].

但是, 1000—1150 °C 的高温氧化实验^[11,12] 发现大量合金元素 Cr, Mo, Hf 及 Zr 的加入改变了 NiAl 合金的组织, 降低了 NiAl 合金的抗氧化性能. 因此为了达到应用的目的, 必须解决 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 和 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 合金的高温氧化问题. 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^[13-15], 微晶化有利于细小、紧密、完整 Al_2O_3 膜的形成, 同时能大大提高氧化过程中氧化膜的粘附性. 考虑到 NiAl 微晶涂层与 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 和 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 合金的成分接近, 在高温下由于元素的互扩散而造成的性能变化比较小. 因此本工作在两种合金基体表面上溅射 NiAl 微晶涂层, 研究其对高温氧化性能的影响.

* 国家自然科学基金重点资助项目 59895152

收到初稿日期: 2001-11-15, 收到修改稿日期: 2002-02-06

作者简介: 徐春梅, 女, 1972 年生, 博士生

1 实验方法

实验所用合金为 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf(简称为 1 号合金)和 NiAl-33.5Cr-0.5Zr(简称为 2 号合金),采用真空感应熔炼并浇注成试棒,合金的配料成分(原子分数,%,下同)分别为: Ni 33, Al 33, Cr 28, Mo 5, Hf 1 和 Ni 33, Al 33, Cr 33.5, Zr 0.5. 合金经过热等静压处理(1250 °C, 200 MPa, 4.5 h)后,线切割成 10 mm×10 mm×2 mm 的样品,样品经 600 号砂纸磨光,用酒精和丙酮清洗、去油、烘干后进行氧化实验. 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, 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 °C, 溅射电压 600 V, 溅射电流 4 A. 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, 1100 和 1150 °C,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,直到氧化时间为 100 h 为止. 称重天平感量为 5×10⁻⁵ g,每个数据为三个试样氧化增重的平均值. 为保护涂层样品的氧化膜,采用化学镀方法在氧化后的样品表面镀镍. 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)及能谱(EDAX)等手段观察与分析氧化产物.

2 实验结果

2.1 合金与涂层的原始组织形貌

二元 NiAl 为单一 β 相,而 1 号与 2 号两种合金因合金元素的加入,组织发生了明显的变化,分别形成由 β -NiAl 基体、层片状 α -Cr(Mo) 和 Heusler(Ni₂AlHf) 相或者 β -NiAl 基体、棒状 α -Cr 和 Heusler(Ni₂AlZr) 相组成的多相共晶组织,白色的 Heusler 相在胞界不连续分布. 经过热等静压处理后,胞界处的 Heusler 相分别转变成 Hf 或 Zr 的固溶体相^[7,9](图 1a,b). 图 1c 为 NiAl 微晶涂层的 SEM 照片,经 X 射线衍射测定涂层组成相为 100% β -NiAl. 涂层厚度约为 30 μ m.

2.2 氧化动力学

图 2 为两种合金及涂层样品在 1000—1150 °C 的恒温氧化动力学曲线. 不难发现表面溅射 NiAl 微晶涂层的合金样品的抗高温氧化性能明显优于没有涂层的合金样品,氧化增重大大降低. 从图 2a 中可以看出 1 号合金在 1000 °C 时氧化增重较低, 1100 °C 时氧化增重急剧增大,但当温度达到 1150 °C 时氧化增重较 1100 °C 反而又有所降低. 涂层样品在氧化初期增重较快,甚至超过 1000 °C 没有涂层的样品,而后增重速度明显降低. 涂层样品在 1150 °C 时的氧化增重低于 1000 和 1100 °C. 从图 2b 中可以看出 2 号合金在 1000 和 1100 °C 时氧化增重较低,动力学曲线呈抛物线规律,当温度达到 1150 °C 时氧化增重急剧增大. 而涂层样品在 1000 和 1100 °C 时氧化动力学曲线也符合抛物线规律,在 1150 °C 氧化大约

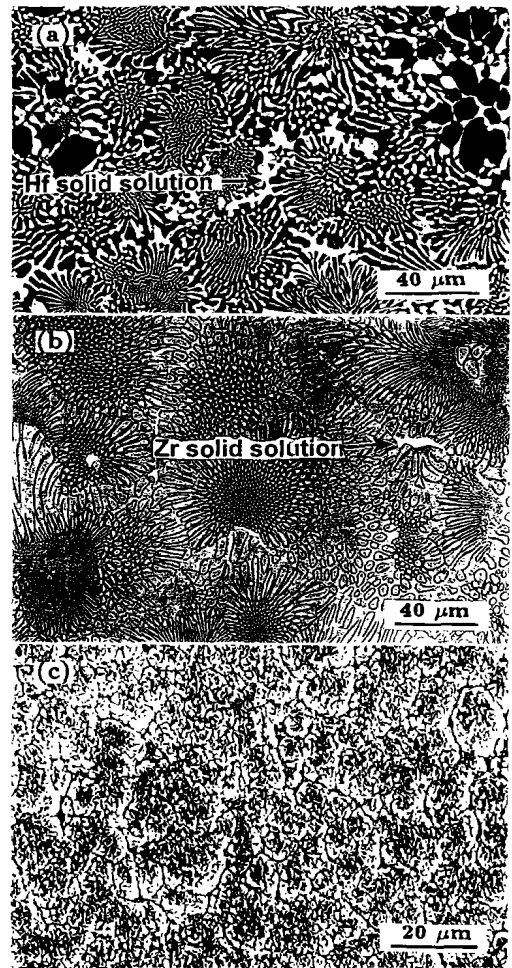


图 1 1 号和 2 号合金的组织及 NiAl 微晶涂层的表面形貌

Fig.1 SEM morphologies of No.1 (a) and No.2 (b) alloys composites and NiAl (c) microcrystalline coating

40 h 后发生加速氧化.

2.3 表面氧化膜的结构和形貌

2.3.1 氧化产物的相组成 图 3a, b 分别为两种合金在 1150 °C 经不同时间氧化的 XRD 结果. 两种合金氧化后,表面分别形成 Al₂O₃ + Cr₂O₃ + HfO₂ 和 Al₂O₃ + Cr₂O₃ + ZrO₂ 复合氧化膜. 氧化膜中 Al₂O₃, Cr₂O₃, HfO₂, ZrO₂ 的量随氧化时间的增长和温度的升高而增加,但 1 号合金在 1150 °C 时 Cr₂O₃ 的量随时间的增长先增加而后又有所降低(根据衍射峰强度变化). 两种合金表面溅射 NiAl 微晶涂层后,表面氧化膜只形成 Al 的氧化物,在氧化时间较短或氧化温度较低时生成 θ -Al₂O₃, 随氧化时间增长或温度的升高, θ -Al₂O₃ 逐渐向 α -Al₂O₃ 转变,如图 4 所示.

2.3.2 表面氧化膜的形貌 图 5a 为 1 号合金典型的表面氧化膜形貌,与图 1a 比较,表面氧化膜形貌与合

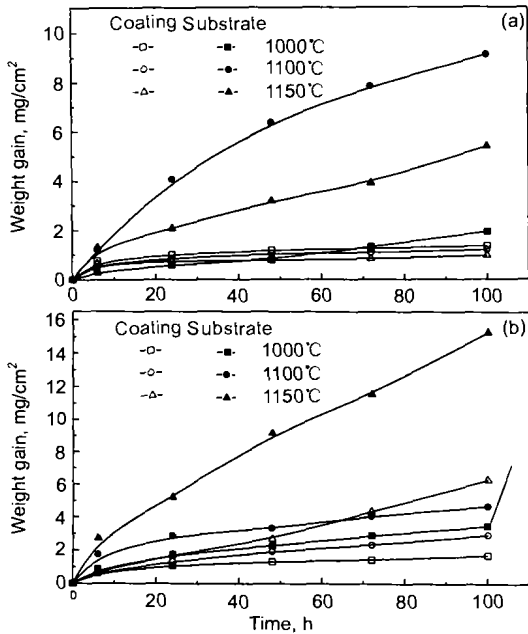


图 2 1 号和 2 号合金及涂层样品在 1000—1150 °C 的恒温氧化动力学曲线
 Fig.2 Isothermal oxidation kinetics of No.1 (a) and No.2 (b) alloys and coated specimens at 1000—1150 °C

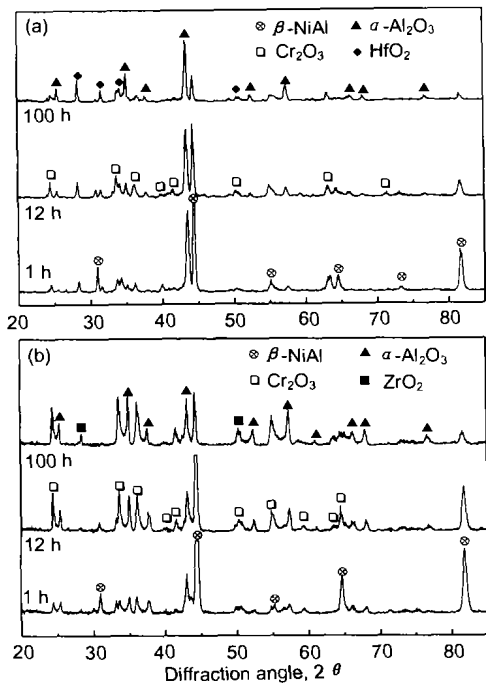


图 3 1 号和 2 号合金在 1150 °C 经不同时间氧化后表面氧化膜的 XRD 谱
 Fig.3 XRD patterns of surface scales of No.1 (a) and No.2 (b) alloys oxidized for various times at 1150 °C

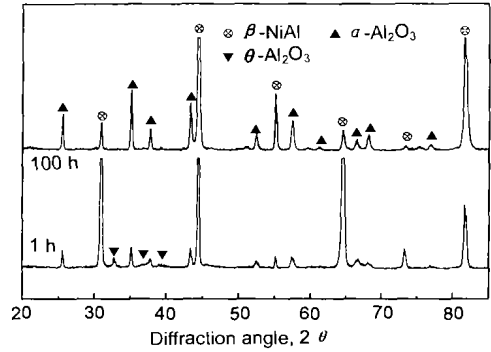


图 4 表面溅射 NiAl 微晶涂层的试样在 1100 °C 经不同时间氧化后表面氧化膜的 XRD 谱
 Fig.4 XRD patterns of surface scales of coated specimens oxidized for various times at 1100 °C

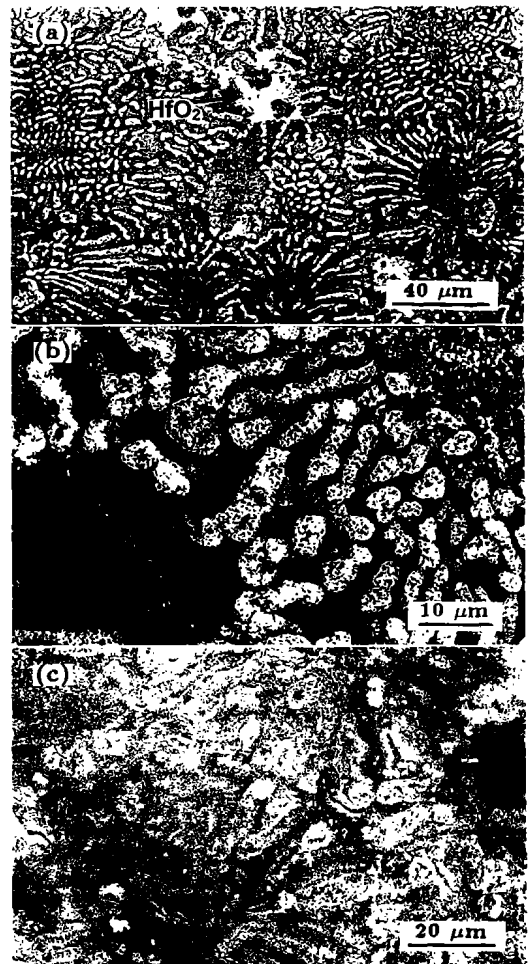


图 5 1 号合金恒温氧化后的表面氧化物形貌
 Fig.5 Surface morphologies of No.1 alloy oxidized at 1150 °C for 1 h (a) 1100 °C for 100 h (b) and 1150 °C for 100 h (c)

金基体组织有很好的对应, X 射线衍射与能谱分析表明在 NiAl 基体上形成的灰色的氧化膜主要由 Al_2O_3 构成,

而在 Cr(Mo) 相上形成的较亮的瘤状物则主要为 Cr_2O_3 , 同时, 少量的 HfO_2 在富 Hf 相上生成. 随氧化温度的升

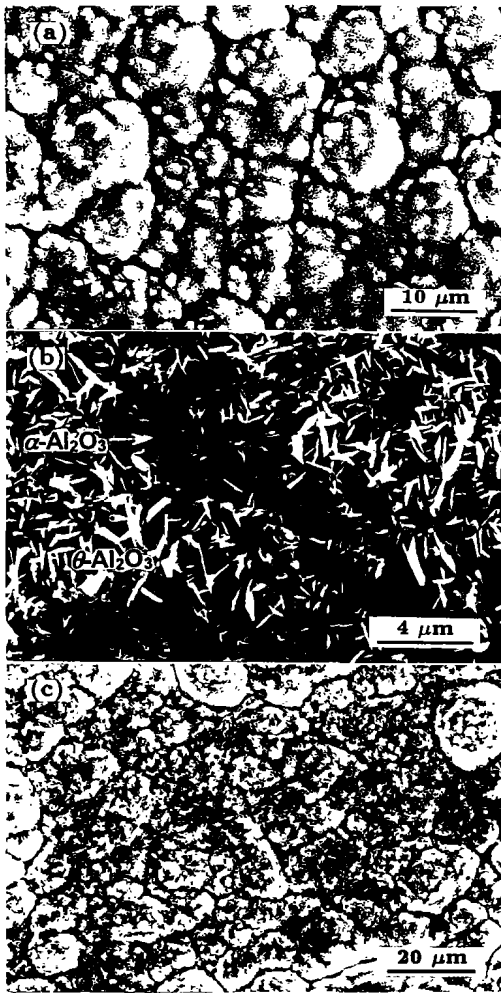


图6 1号合金溅射 NiAl 微晶涂层后的表面氧化物形貌

Fig.6 Surface morphologies of sputtered No.1 alloy oxidized at 1000 °C for 1 h (a) 1000 °C for 100 h (b) and 1150 °C for 100 h (c)

高和时间的延长, 瘤状物迅速长大, 表面形貌也逐渐变成疏松的蜂窝状, 并有少量剥落(图 5b). 而在 1150 °C 氧化 100 h 后, 表面开裂与剥落已非常严重(图 5c). 从图 6 溅射 NiAl 微晶涂层后的表面氧化膜形貌可以看出, 涂层表面形成了单一的 Al_2O_3 氧化膜. 涂层经过 1000 °C, 1 h 氧化后, 表面只形成少量的针片状 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (图 6a), X 射线衍射分析表明, 涂层经 1000 °C, 100 h 氧化后, 表面氧化物主要是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量很少, 但 SEM 观察却发现样品表面仍然存在着大量的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (图 6b). 这说明 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变是一个比较缓慢的过程. 涂层经过 1100 °C, 1 h 氧化后, 样品表面存在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 两种氧化物, 氧化 100 h 后, 则只观察到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. 在 1150 °C 氧化过程中, X 射线衍射分析和 SEM 观察表明涂层表面只形成了等轴状的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (图 6c), 没有观察到开裂和剥落.

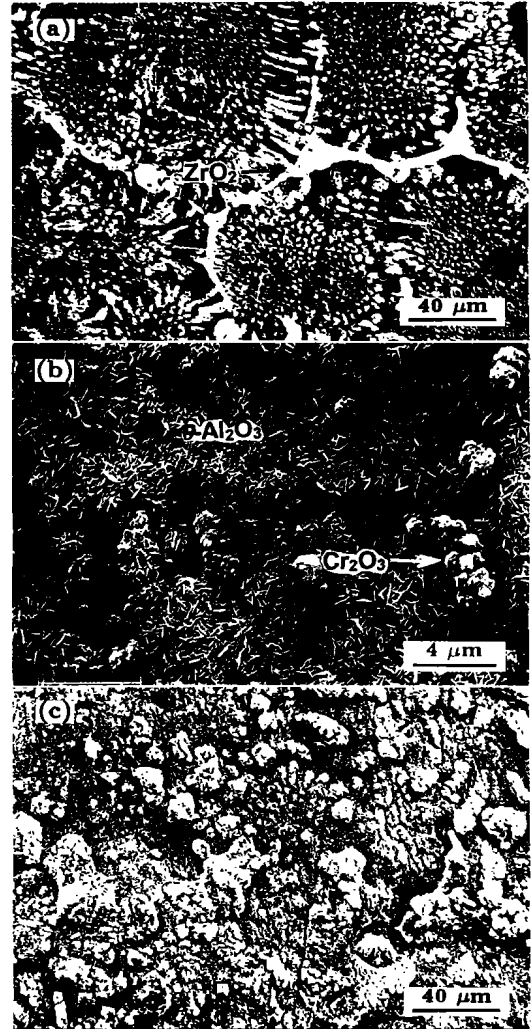


图7 2号合金恒温氧化后的表面氧化物形貌

Fig.7 Surface morphologies of No.2 alloy oxidized at 1100 °C for 1 h (a) 1000 °C for 12 h (c) and 1150 °C for 100 h (b)

2号合金典型的表面氧化膜形貌(图 7a)与1号合金极类似, 同样地, 在 NiAl 基体上形成 Al_2O_3 , 唯一不同的是2号合金氧化温度较低或氧化时间较短的样品表面观察到大量的针状的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (图 7b), 而在1号合金中则没有观察到这一情况, 经过 1150 °C, 100 h 氧化后, 表面同样发生严重的开裂和剥落(图 7c). 2号合金溅射 NiAl 微晶涂层后的表面氧化膜形貌除在 1150 °C, 100 h 氧化后, 表面发现少量的开裂和剥落外, 其它与1号合金的涂层样品基本相同, 在此不再重复.

2.3.3 表面氧化膜的横截面组织 图 8 是1号合金及涂层样品恒温氧化后的截面形貌. 由图 8a 可以看出, 1号合金发生严重的内氧化. 根据能谱分析结果, 内氧化区可分为内外两层, 而且内外层分层并不明显. 外层中黑色相富 Al_2O_3 , 而灰色相富 Cr_2O_3 , 同时还存在一定量的白亮相, 能谱分析表明该相为富 Ni 的 $\gamma\text{-Ni}$ 相. 内层中

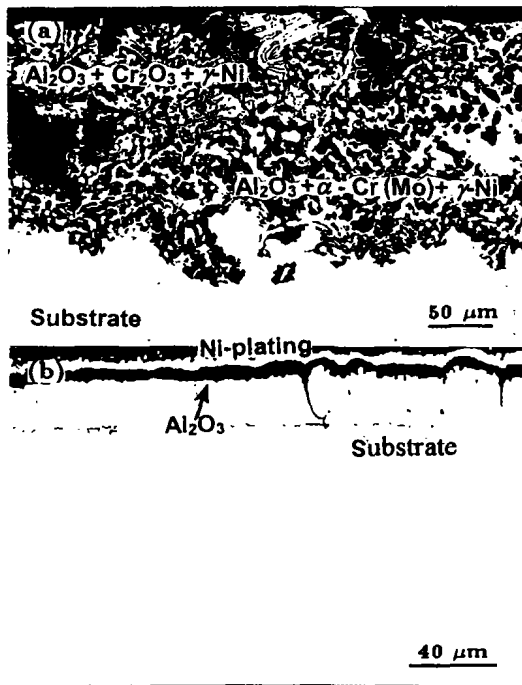


图 8 1 号合金及其涂层样品恒温氧化后的截面形貌

Fig.8 Cross sections of No.1 alloy oxidized at 1100 °C for 100 h (a) and sputtered specimen oxidized at 1000 °C for 100 h (b)

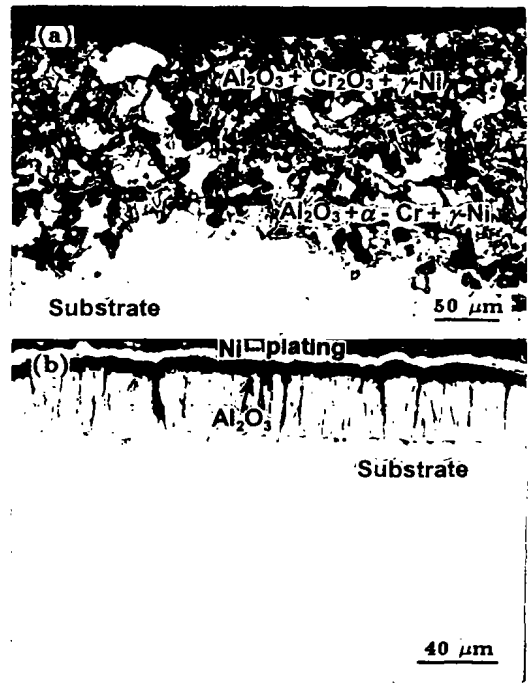


图 9 2 号合金及其涂层样品恒温氧化后的截面形貌

Fig.9 Cross sections of No.2 alloy oxidized at 1150 °C for 100 h (a) and sputtered specimen oxidized at 1000 °C for 100 h (b)

除了黑色的 Al_2O_3 和白亮的 $\gamma\text{-Ni}$ 相, 没有发现灰色的 Cr_2O_3 , 继而出现大量与 $\gamma\text{-Ni}$ 相衬度接近的 Cr(Mo) 相. 与其相反, 表面溅射 NiAl 微晶涂层后, 表面形成了单一致密的 Al_2O_3 氧化膜 (图 8b).

图 9 是 2 号合金及涂层样品恒温氧化后的截面形貌. 与 1 号合金类似, 2 号合金形成了外层主要为 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Ni}$, 内层为 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Cr} + \gamma\text{-Ni}$ 的内氧化区 (图 9a). 而涂层样品则形成了单一致密的 Al_2O_3 氧化膜 (图 9b).

3 讨论

1.2 号合金的氧化过程实际上是多相合金的氧化.

Cr, Mo, Hf, Zr 的加入使 NiAl 合金由单相转变为多相结构, 这种相结构的变化也相应影响了合金的氧化机制.

对 1 号合金而言, $\beta\text{-NiAl}$ 是基体相, 因为其含 Al 量较高, 在氧化过程中 Al_2O_3 膜能很快沿基体相表面形成. 与此同时, 合金中的 $\alpha\text{-Cr(Mo)}$ 和富 Hf 相也暴露于空气中, 并发生氧化. 由于 Al_2O_3 生长速度较慢, Al_2O_3 膜不可能速覆盖 $\alpha\text{-Cr(Mo)}$ 富 Hf 相, 故沿合金中的 $\alpha\text{-Cr(Mo)}$ 相会形成 Cr, Mo 的氧化物, 在富 Hf 相上则有 HfO_2 形成. Cr, Mo 的氧化物尤其是 Mo 的氧化物在高温下易挥发^[16], 而且温度越高, 挥发越严重, 因而在氧化动力学曲线上出现 1150 °C 的氧化增重低于 1100 °C 的

反常现象. 进而使表面氧化膜疏松、多孔、容易脱落. 同时, Al_2O_3 膜的形成也使合金基体贫 Al. 因为 Cr(Mo) 的含量较高, Al 的选择性氧化使靠近表面的合金基体发生相变, 出现 $\gamma\text{-Ni} + \text{Cr(Mo)}$ 贫 Al 层^[17-19], 而该层的形成又导致了 Al_2O_3 内氧化, Al_2O_3 内氧化的程度随贫 Al 层的增大而增大, 而且随着氧化时间的增长和温度的提高, 靠近外表面的贫 Al 层中的 Cr(Mo) 相也开始被氧化. 能谱分析表明, Hf 在 1 号合金中除了形成富 Hf 相之外, 还可以固溶 NiAl 相在相界发生优先氧化形成 HfO_2 局部腐蚀, 对合金的氧化性能产生不利影响, 而固溶 NiAl 相中的 Hf 可以起到活性元素的作用, 可以改善 Al_2O_3 膜与合金基体的附着性^[20].

1 号合金施加 NiAl 微晶涂层后, 表面形成了单一的 Al_2O_3 氧化膜. 从图 22 可以看出, 涂层的氧化动力学出现反常现象, 即 1150 °C 的氧化增重比 1000 °C 和 1100 °C 低, 这一现象表明在氧化过程中表面 Al_2O_3 氧化膜结构发生变化, 在较低温度和 / 或氧化初期, 涂层表面形成了快速生长的亚稳态 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 而在较高温度 / 或氧化后期, 则形成了生长速度缓慢的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[21,22], 氧化产物的形貌也由片状转变为等轴状. 这一变化导致了氧化动力学的反常现象. 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 微晶涂层后合金的抗高温氧化能力大大提高.

对 2 号合金而言, 氧化机制与 1 号合金基本相同, 表面形成了 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ 复合氧化膜, 在表面氧化膜下同样发生了严重的内氧化, 形成了外层为 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Ni}$, 内层为 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Cr} + \gamma\text{-Ni}$ 的内氧化区. 但是因为 2 号合金中没有 Mo 元素, 所以没有出现氧化失重现象. 对 2 号合金施加 NiAl 微晶涂层后, 表面同样形成了连续、致密且结合良好的 Al_2O_3 氧化膜, 大大提高了合金的抗氧化能力.

需要指出的是, NiAl 微晶涂层因与合金基体的成分相同, 在高温下由于元素的互扩散而造成的影响较小, 但 Cr, Mo, Hf, Zr 等元素必然发生部分扩散, 经过高温长时间氧化后, 几种元素的扩散情况以及涂层的组织有何变化, 还需进一步研究. 此外, 循环氧化是检验涂层性能的一个重要方面, 这些都是我们下一步的工作.

4 结论

(1) 对于 1 号和 2 号两种合金来说, Cr, Mo, Hf, Zr 的加入使 NiAl 合金由单相转变为多相结构, 这种多相结构对合金的抗氧化性能是不利的. 两种合金表面分别形成 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HfO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ 复合氧化膜, 并且发生严重的内氧化.

(2) 施加 NiAl 微晶涂层后, 两种合金的抗高温氧化能力大大提高, 表面氧化膜为单一的 Al_2O_3 , 氧化膜与基体匹配性较好.

本实验所用微晶涂层试样得到王福会研究员的帮助, 在此表示感谢.

参考文献

[1] Darolia R. *JOM*, 1991; 43: 44

- [2] Miracle D B. *Acta Metall Mater*, 1993; 41: 649
- [3] Bowman R R, Misra A K, Arnold S M. *Metall Trans*, 1995; 26A: 615
- [4] Liu C Y, Jeng S M, Yang J M, Amato R A. *Sci Eng*, 1995; A191: 49
- [5] Johnson D R, Chen X F, Oliver B F, Noebe R D, Whittenberger J D. *Intermet*, 1995; 3: 99
- [6] Whittenberger J D, Locci I E, Darolia R, Bowman R R. *Mater Sci Eng*, 1999; A268: 165
- [7] 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)
- [8] Guo J T, Cui C Y, Chen Y X, Li D X, Ye H Q. *Intermet*, 2001; 9: 287
- [9] Qi Y H, Guo J T, Cui C Y. *Chin J Mater Res*, 2001; 15: 209 (齐义辉, 郭建亭, 崔传勇. 材料研究学报, 2001; 15: 209)
- [10] Guo J T, Qi Y H, Cui C Y, Li G S. *Proc PRICM4*, Editor: Hanada S, 2001; to be published
- [11] Xu C M, Guo J T, Yang F B. *Acta Metall Sin*, 2001; 37: 857 (徐春梅, 郭建亭, 杨福宝. 金属学报, 2001; 37: 857)
- [12] Xu C M, Guo J T, Yang F B. *J Mater Eng*, 2001; to be published
- [13] Wang F H, Lou H Y. *Mater Sci Eng*, 1990; A129: 279
- [14] Tang Z L, Wang F H, Wu W T. *Oxid Met*, 1997; 48: 511
- [15] Yang S L, Wang F H. *Acta Metall Sin*, 2000; 36: 985 (杨松岚, 王福会. 金属学报, 2000; 36: 985)
- [16] Walkwork G R, Hed A Z. *Oxid Met*, 1971; 3: 229
- [17] Gleeson B, Cheung W H, Young D J. *Corros Sci*, 1993; 35: 923
- [18] Prajitno D, Gleeson B, Young D J. *Corros Sci*, 1997; 39: 639
- [19] Phillips M A, Gleeson B. *Oxid Met*, 1998; 50: 399
- [20] Whittle D P, Stringer J. *Philos Trans R Soc London Ser A*, 1980; 285: 309
- [21] Rybicki G C, Smialek J L. *Oxid Met*, 1989; 31: 275
- [22] Brumm M W, Grabke H J. *Corros Sci*, 1992; 33: 1677