

爆炸喷涂富 Al 的 NiAl 涂层对 Ti₂₂Al₂₆Nb 合金循环氧化性能的影响

郭明虎, 王启民, 柯培玲, 宫 骏, 孙 超*, 闻立时

中国科学院金属研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

摘要:采用爆炸喷涂在 Ti₂₂Al₂₆Nb 基体上制备了富 Al 的 NiAl 合金涂层。XRD 分析表明, 退火后涂层为富含 Al 的 β -NiAl 相以及少量的 Al₃Ti 和 Al₃Nb。在空气中 800 °C 下的循环氧化实验表明, 这种富含 Al 的 NiAl 涂层抗氧化性能很好。循环氧化过程中未发现涂层剥落, 氧化动力学曲线为抛物线型。解释了抗氧化性能提高的原因。

关键词:涂层; NiAl; 氧化性能

中图分类号: TG172.84 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2005)01-0024-03

EFFECT OF Ni - Al COATING ON HIGH TEMPERATURE OXIDATION BEHAVIOR OF Ti - 22Al - 26Nb ALLOY

GUO Ming-hu WANG Qi-min, KE Pei-ling, GONG Jun, SUN Chao*, WEN Li-shi

State Key Lab. for Corrosion and Protection, Institute of Metal

Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

ABSTRACT: Al rich NiAl coatings were prepared on an orthorhombic alloy Ti₂₂Al₂₆Nb (atomic fraction, %) by Detonation gun spraying (DS). After annealing, the Ni - Al coatings have a good adherence with the substrate, and XRD shows that the coatings mainly composed of β -NiAl and minor of Al₃Ti and Al₃Nb. The cycled thermal cyclic oxidation test in static air at 800 °C shows that the Al rich coatings improve the high temperature resistance greatly. The reasons of the improved high temperature resistance are given.

KEY WORDS: coatings; Ni - Al; high temperature oxidation

高 Nb 含量的 α 相 Ti 合金 (Ti₂AlNb 基) 使用温度介于 α_2 -Ti 合金 (Ti₃Al 基) 和 γ -TiAl 合金的使用温度之间。与 γ -TiAl 合金以及 α_2 -Ti 合金相比, α 相合金具有更高的韧性和塑性, 更高的比强度和低的热膨胀系数^[1]。Ti₂₂Al₂₅Nb 的研究目标是在 620 °C ~ 750 °C 范围内替代现役 Ni 基高温合金用于航空发动机^[2]。Leyens^[3]认为, 尽管 Ti₂₂Al₂₅Nb 在 650 °C 以上的力学性能仍在不断深入研究, 但是仅仅从氧化方面来说, 650 °C 以上难以长期使用, 改善 α 相合金的抗氧化性能具有重要意义。易形成保护性氧化铝的 MCrAlY 包覆涂层用于钛基合金时, 由于二者之间的化学和物理兼容性较差, 难以满足长期工作要求^[5]。

本文采用爆炸喷涂的工艺在 Ti-22Al-26Nb 基体上获得了 Ni-68.5Al 的合金涂层, 并研究了 Ni-Al 涂层的组织结构及对 Ti-22Al-26Nb 高温氧化性能的影响。

1 实验方法

基材为 Ti-22Al-26Nb, 用电火花线切割成尺寸为 15 mm × 10 mm × 2 mm 的氧化实验样品。采用 600 号 SiC 砂纸打磨表面。用丙酮超声清洗、喷砂 (74 μ m Al₂O₃, 干喷)。喷涂用粉末粒度为 50 ~ 75 μ m, 成分为 Ni-68.5Al。用 'ob' 型计算机控制爆炸喷涂设备对基材进行六面喷涂, 涂层厚度为 15 μ m 左右。

喷涂后的试样在抽成高真空然后充入氩气的石英管中退火处理。氧化试样在 800 °C 下空气中进行循环氧化实验, 每隔 2 h 将样品从马弗炉中取出冷却至室温称重, 天平灵敏度为 10⁻⁵ g, 称重后样品放入炉中继续氧化, 总的氧化时间为 100 h。为保护氧化后涂层的氧化膜, 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, Cu K α) 测定

收稿日期: 2004-11-20

基金项目: 中国自然科学基金项目 (KG CX2-212-02)

作者简介: 郭明虎 (1974-), 男, 博士生, 主要研究方向高温防护涂层的机理与应用研究。

* Tel: 024-83978232 E-mail: csun@imr.ac.cn

退火后和氧化后涂层中的相结构,用带能谱(EDS)的扫描电镜(SEM)分析基材和带涂层的试样的表面和截面相貌.

2 实验结果

图 1 为 Ti22Al26Nb 合金及 900℃ 退火处理的 Ti22A26Nb/Ni-Al 在 800℃ 的循环氧化动力学曲线.可以看出, Ti22Al26Nb 合金的氧化增重在 30 h 后近似呈线性增加,表面喷涂有 Ni-Al 涂层的合金样品的高温氧化增重大大降低.含 Ni-Al 涂层试样的氧化动力学曲线符合抛物线规律,氧化增重主要发生在前 30 h,30 h 以后增重很缓慢.

图 2 为基体合金试样和含涂层试样在氧化 100 h 后的 XRD 图谱. Ti22A26Nb 表面生成的氧化层主要由 TiO₂, AlNbO₄ 和 Al₂O₃ 组成(图 2a).含 Ni-Al 涂层的试样表面在氧化 100 h 后的 XRD 图谱表明(图 2b)涂层中的部分 β-NiAl 发生退化,转化为 γ/γ',生成的氧化物主要为保护性的 α-Al₂O₃ 和 θ-Al₂O₃,以及少量的 NiAlO₄.图 3a 和图 3b 分别为 Ti22A26Nb 的表面和截面氧化形貌.可以看出基体表面的氧化物呈现大量的孔洞,发生剥落并有裂纹生成(图 3a),截面图也表明生成的氧化物疏松多空并分裂为几层(图 3b).图 3c 和 3d 为 Ti22A26Nb/Ni-Al 的表面和截面形貌.可以看出,氧化 100 h 后涂层表面形貌与退火后形貌变化不大^[4],没有发生剥落(图 3c).涂层表面处生成了一层连续的 Al₂O₃,同时在涂层内部发生了内氧化,使涂层发生了不均匀退化(3d).

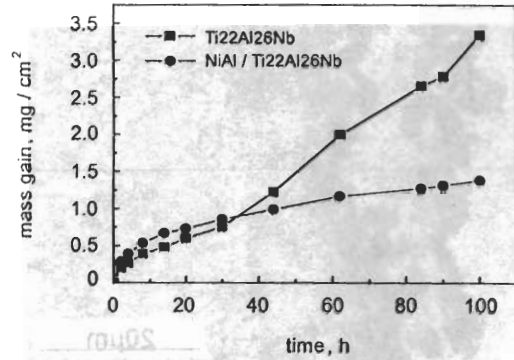


Fig.1 Dependence of mass change on time for various samples oxidized at 800℃ for 100 cycles.

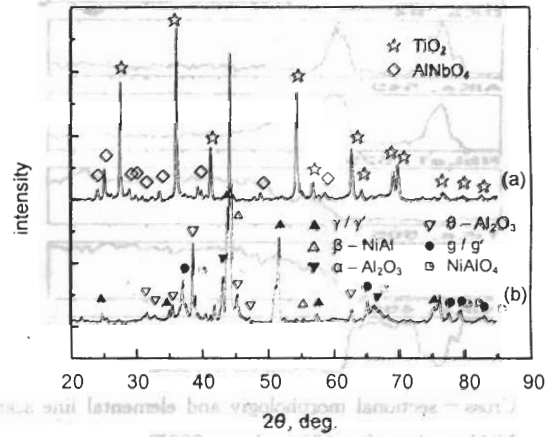


Fig. 2 XRD pattern of thermally grown scales formed on Ti22Al26Nb alloy(a) and NiAl coating(b) after 100 cycles at 800℃

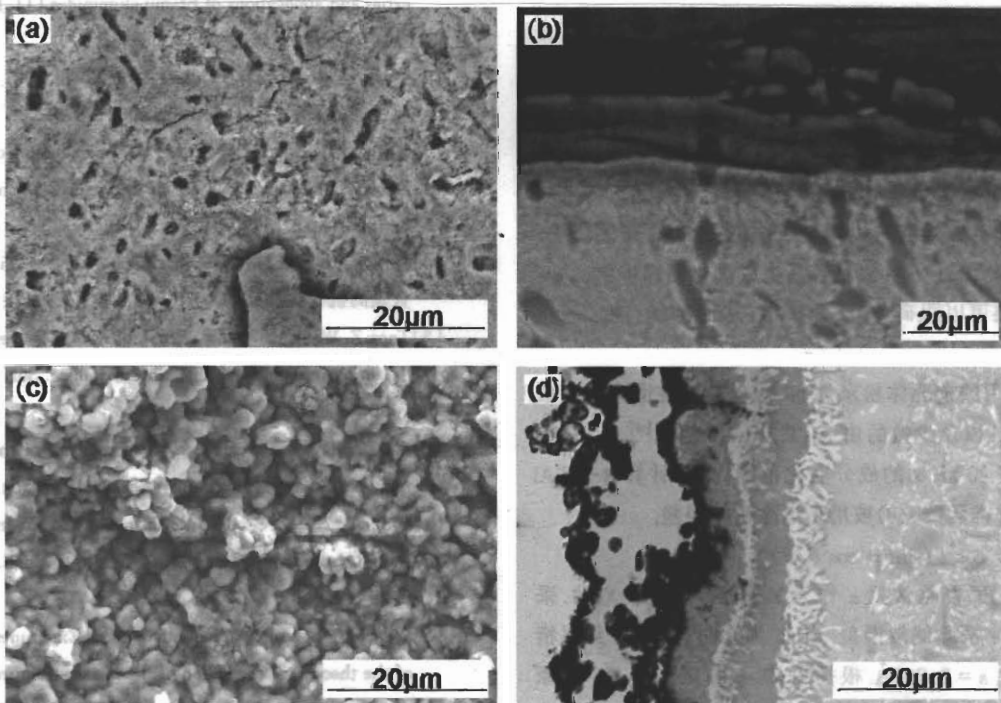


Fig.3 SEM images of surface morphology (a) and cross-sectional morphology(b) of oxide scales formed on Ti22Al26Nb and surface morphology(c)and cross-sectional morphology(d) of oxide scales formed on NiAl coating after 100 cycles at 800℃.

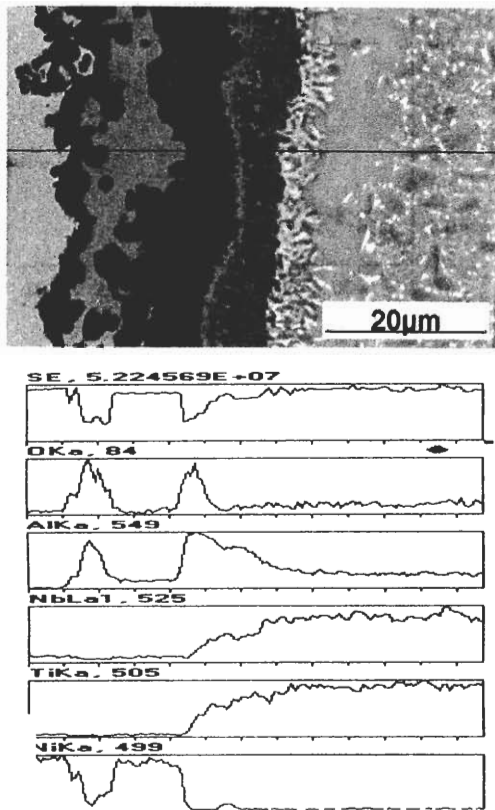


Fig.4 Cross-sectional morphology and elemental line scan of NiAl coating after 100 cycles at 800°C.

3 讨论

易形成保护性氧化铝的 MCrAlY 包覆涂层用于钛基合金时,由于 TiO_2 的生成而加快氧化增重,同时 TiO_2 的生成破坏了氧化铝层的连续性而使基体受到严重氧化^[5],因而不能用于钛基合金的保护.本文采用 Ni-Al 涂层在 800°C 氧化 100 h 后生成的主要是氧化铝以及少量的 $NiAlO_4$. 结果表明,富 Al 的 Ni-Al 涂层可以用于 Ti22A26Nb 的高温防护,其原因为:1)富 Al 的 NiAl 涂层容易生成氧化铝保护层,2)富 Al 的 NiAl 涂层可以阻碍 Ti 向外扩散,从而抑制 TiO_2 的生成.

本文喷涂用的先驱体粉末为 Ni-68.5Al,在退火后生成主要是 β -NiAl 以及少量的由 Al_3Ti , Al_3Nb 组成^[4].有序 B2 结构的 NiAl 有 20 at. % 的成分变化范围.为了计算 β -NiAl 的晶格常数,外推函数 $f(\theta)$ 被用于消除系统误差,

$$f(\theta) = 0.5(\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta)$$

这里, θ 是衍射角,晶格常数 a 作为 Y 轴, $f(\theta)$ 作为 X 轴.采用最小二乘法来消除偶然误差.当 X 为 0 时,可以得到更精确的点阵常数, $a = 2.865\text{\AA}$. 根据 Bradley 的工作^[6], Ni 的原子数目为 46.25 的 NiAl 的晶格常数为 $a = 2.865\text{\AA}$,即退火后

的 β -NiAl 含有 Al 为 53.75. Shankar 的标记实验表明 Al 含量为 53 at. % 时^[7], $DNi/DAI = 0.07$,即铝的扩散系数 DAI 远大于 DNi 在富 Al 时.由于 Al 的极强的活性,在高温时富 Al 的 NiAl 很容易生成 Al_2O_3 .

图 4 为 NiAl 涂层在氧化 100 h 后的线扫描,可以看出在涂层范围内,几乎没有 Ti, Nb 存在.含 50 at. % Al 的 γ -TiAl 的氧化产物为非保护性的 $Al_2O_3 + TiO_2$ 的混合物,而非单一的 Al_2O_3 ^[5].这是由于 TiO_2 比 Al_2O_3 有更快的生长动力学,同时生成的 TiO_2 通常不致密从而加快了氧的传输.通常 NiAl 中 Ti 的溶解度为 5 at. %^[8],而起 Ti 倾向于占据 Al 为来降低能量.本文的 β -NiAl 含有 Al 为 53.75,即在 NiAl 中存在大量的 Ni 空位和多余的 Al 原子,这样 Ti 在 NiAl 涂层中的溶解度会更一步降低.因而 Ti 不会通过 NiAl 涂层扩散,使得保护性的 Al_2O_3 层生成成为可能.

4 结论

采用爆炸喷涂方法在 Ti22A26Nb 基体上制备了富 Al 的 NiAl 涂层.在 800°C 循环氧化 100 h 后,含涂层的试样表面生成了保护性的 Al_2O_3 层,氧化增重显著降低.这归因于 Ni-68.5Al 涂层在退火后转化为含 Al 为 53.75 的 β -NiAl.这种 β -NiAl 由于多余 Al 原子的存在不仅容易生成 Al_2O_3 层,而且可以抑制 TiO_2 的生成.

参考文献:

- [1] Froes FH, Suryanarayana C, Eliezer D. Review synthesis, properties and applications of titanium aluminides [J]. Journal of materials science, 1992, 27:5113.
- [2] 卢斌,杨锐,崔玉友,等.合金元素 Nb 和 Si 对 O 相合金抗氧化性能的影响[J].金属学报,2002;38:55.
- [3] Leyens C, Gedenitz H. Long-term oxidation of orthorhombic alloy Ti-22Al-25Nb in air between 650 and 800 °C [J]. Scripta Mater. 1999, 41:901.
- [4] 郭明虎,王启民,柯培玲,等. Ni-Al 涂层对 Ti-22Al-26Nb 合金的抗氧化性能的影响[J].金属学报,已接收.
- [5] Tang Z, Wang F, Wu W. Effect of MCrAlY overlay coatings on oxidation resistance of TiAl intermetallics. Surf Coat Technol, 1998;99:248.
- [6] A J Bradley, A Taylor. An X-Ray analysis of the Nickel-Aluminum system [J]. Proc. Roy. Soc. A. 1937, 56:159.
- [7] S Shankar, L L Seigle. Interdiffusion and intrinsic diffusion in the NiAl phase of the Al-Ni system [J]. Metal. Trans., 1978, 9A:1467.
- [8] Wilson A, Bozzolo G, Noebe RD, et al. Experimental verification of the theoretical prediction of the phase structure of a Ni-AlTi-Cr-Cu alloy [J]. Acta Mater, 2002, 50:2787.