

NiAl 金属间化合物高温氧化的研究进展

杨松岚 王福会

(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 由于 NiAl 金属间化合物的一些优异性能,长期以来作为高温结构的候选材料而得到广泛关注,其高温氧化行为也被广泛研究.本文综述了 NiAl 高温氧化的研究进展.

关键词 NiAl 氧化 综述

中图分类号 TG172.2 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)02-0109-04

PROGRESS IN HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF NiAl INTERMETALLIC COMPOUND

YANG Songlan, WANG Fuhui

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection,

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

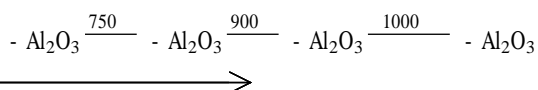
ABSTRACT NiAl intermetallic compound is being considered as a material for high temperature applications, due to the combination of its many excellent properties, and in particular to its excellent oxidation resistance. Based on the high aluminum activity, NiAl forms only the Al₂O₃ during high temperature oxidation. In this paper the oxidation of NiAl at high temperature was reviewed.

KEY WORDS NiAl, oxidation, review

与其它 Ni 基高温合金相比 - NiAl 金属间化合物具有较高的熔点(1638)、较低的密度(5.90 g/cm³)、较高的杨氏模量(240 GPa)以及较高的热导性和优良的抗高温氧化性能.最近研究发现通过合金化可以大大提高 NiAl 合金的高温韧性和室温塑性,因此长期以来 NiAl 作为高温结构的候选材料而得到广泛关注,大量的实验结果表明其高温氧化行为在某些方面有其独特之处.本文对 NiAl 金属间化合物结构材料的高温氧化性能进行了总结,包括一些最新研究结果.

1 瞬态氧化

瞬态氧化通常是指在初始氧化阶段,合金中所有组元的氧化物同时存在的过程. NiAl 金属间化合物在瞬态氧化阶段特别容易形成立方晶系的亚稳 Al₂O₃,包括 相、相以及 相,它们的理论热稳定性如下所示^[1]:



国家杰出青年基金(59625103)和 863 基金(715 - 011 - 012)联合资助项目
收到初稿:2000-11-01;收到修改稿:2001-03-01
作者简介:杨松岚,男,1971 年生,博士生

以上相变过程强烈依赖于氧化时间和氧化温度^[2].一般认为亚稳 Al₂O₃ 在 800 以上主要以 相的形式存在^[3].氧化温度低于 1050 ,水蒸气或低氧压环境^[4]有利于亚稳 Al₂O₃ 形成及存在.亚稳 Al₂O₃ (例如 相)的突出特点是具有较高的生长速率^[3,5], (表 1 给出了 1223 K^[5]下实验所测 NiAl 表面不同 Al₂O₃ 的生长速率,以及相应的激活能),具有晶须状或刀片状的外部形貌,O 原子同位素示踪表明^[6],亚稳 Al₂O₃ 主要以外向生长为主. Doychak 等通过对不同取向 NiAl 单晶的瞬态氧化行为研究^[2,7]还发现,在瞬态氧化阶段除了形成亚稳 Al₂O₃ 外还伴有富 Ni 氧化物(NiAl₂O₄)的生成,如表 2 所示,并且氧化膜与基体之间存在一定的择优取向关系^[2,8](见表 3).

Table 1 Values of K_p at 1223 K and activation energies of the growth of the different oxide phases^[5]

Oxide phases	$K_p^{1223K}, \text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$	$E_A, \text{kJ/mol}$
- Al ₂ O ₃	3.8×10^{-13}	260
- Al ₂ O ₃	6.3×10^{-13}	231
- Al ₂ O ₃	3.5×10^{-15}	382

在长期氧化过程中,氧化膜中要发生从亚稳 Al_2O_3 向稳态 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转化. 通常认为这种转化首先在氧化膜/基体界面进行^[8,9], 因此即使在理论上表面氧化膜应完全是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的情况下, 氧化膜与空气界面仍常常可见一定数量的晶须状或刀片状的立方晶系的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[5,10]. 但也有人认为这种相变首先在氧化膜自由表面形核^[11]. 从亚稳态向稳态 Al_2O_3 的相变将在氧化膜中产生 8% ~ 13% 的体积收缩从而引起氧化膜表面张应力的产生^[12] 并导致裂纹萌生^[7]. 虽然 NiAl 氧化过程中产生的各种氧化物相以及相应的氧化物形貌和相变机制引起许多学者浓厚的研究兴趣, 但尚没有证据表明这些因素影响了 NiAl 的长期氧化性能, 尤其是氧化膜的粘附性^[4].

2 稳态氧化

NiAl 金属间化合物具有优良的抗高温氧化性能, 这主要基于其本身较高的 Al 含量以及 Al 元素相对较高的扩散能力限制了氧化膜/基体界面低 Al 含量 Ni - Al 相的形成^[4]. 只有在极长的氧化时间或极高的氧化温度作用下(例如在 1200 °C, 超过 3000 个 1 h 循环^[13]或在 1300 °C 超过 40 个 100 h 的循环^[14]) NiAl 才有可能发生氧化失效, 因此几乎没有关于 NiAl 失稳氧化的报导.

Table 2 Summary of oxide phases and scale compositions for the various oxidation conditions. The phase composition are given as the mole fraction of Al_2O_3 ^[2]

	(001)	(012)	(011)	(111)
800				
0.1 h	S, [-]	S, [-]	S	S
1.0 h	0.46 , S	0.55 , S	0.01 , S	0.01 [, ,], S
10.0 h	0.77	0.55	0.86	0.86
100.0 h	0.93		0.96	0.97
1100				
0.1 h				
1.0 h				
S = NiAl ₂ O ₄				
- Al ₂ O ₃				
- Al ₂ O ₃				
- Al ₂ O ₃				

[] denotes possible phases

Table 3 Summary of the orientation relationships between the oxide scales and the single - crystal $\gamma\text{-NiAl}$ substrates for the various oxidation conditions

Orientation Relationship	Oxidation Conditions
(Bain)	
(001) // (001) _s	Up to 100 h at 800
[100] // [110] _s	1.0 h at 1100
(O. R. on(012))	
(012) // (112) _s	up to 100 h at 800
[100] // [110] _s	
(N - W)	
(011) // (111) _s	up to 100 h at 800
[100] // [110] _s	
(K - S)	
(011) // (111) _s	0.1 h, 800
[111] // [011] _s	
(third O. R. on(011))	
(011) // (111) _s	0.1 h, 800
[211] // [011] _s	
(O. R. on(011))	
(111) // near(021) _s	up to 100 h at 800
[110] // [100] _s	

在稳态氧化阶段 NiAl 表面氧化物为稳态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 与亚稳态 Al_2O_3 不同, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生长速率较低, 没有规则的外部形貌, 与基体之间不存在择优取向关系^[7]. 另外在高温下 (1000 ~ 1100 °C) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有脊状特征^[7,15]. Pint^[16] 将其分为本征脊和外来脊, 分别对应于不同的形成机制, 其中本征脊在没有活性元素添加的 NiAl 合金表面形成^[17], 与 Al 元素沿氧化膜中氧化物的晶界外扩散有关, 而外来脊主要在添加活性元素的 NiAl 合金表面形成, 与 Al_2O_3 的相变有关^[7,15].

对于 NiAl 表面 Al_2O_3 的生长机理, 目前存在两种相矛盾的结论. 早期通过标记法(例如 Hindam 和 Smeltzer^[18]) 进行的研究认为在所有情况下 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 通过 O 原子的内扩散形成, 但以后 O 元素的同位素示踪证明该结论并非正确^[19~22], 其原因在于氧化膜表面的标记在氧化过程中发生漂移. Pint^[17] 通过同位素示踪对 NiAl 在 1200 °C 的氧化研究表明, 在没有活性元素添加的 NiAl 表面 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生长同时包含了 O 原子的内扩散和 Al 原子的外扩散, 该结论很好解释了纯 NiAl 表面 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜的等轴晶结构. O 原子或 Al 原子通过氧化膜的扩散

通道一般是晶界,因为晶格扩散过于缓慢,并且没有足够的裂纹或位错提供其他的扩散路径^[17]。

NiAl 氧化的另一显著特征是在氧化膜/基体金属界面容易形成大量的空洞。Pint^[23]认为这与 NiAl 合金表面 γ -Al₂O₃ 的生长机理有关,O 原子的内扩散和 Al 原子的外扩散^[17,24,25]加速了界面空洞的形核与长大。另外,合金中杂质元素 S 向氧化膜/基体界面的扩散^[26~29]也将加速界面空洞的形核与长大。当氧化膜/基体界面发生空洞的形核与长大之后,新氧化物的形成依赖于 Al 原子通过空洞的蒸发,因此界面空洞的存在并不能影响随后的氧化动力学,但却大大降低了氧化膜与基体金属的结合,并将导致循环氧化过程中氧化膜的剥落,许多学者认为界面空洞是决定氧化膜粘附性的重要因素^[26,30~35]。

在 NiAl 氧化过程中氧化膜中产生如下应力:热应力, T ,在冷却至室温过程中由于基体金属与氧化膜热膨胀系数的差异引起。生长应力, G ,氧化膜中 O 元素与 Al 元素的主要扩散通道为晶界,因此新生氧化物将在晶界处优先形成,从而将在氧化膜中产生压应力。相变应力, P ,由氧化膜中相变导致的体积变化引起,在 1100 °C 下,经过瞬态氧化之后,亚稳 γ -Al₂O₃ 将转变为稳态 α -Al₂O₃,理论上 γ -Al₂O₃ 与 α -Al₂O₃ 的体积差异为 8.2%, α -Al₂O₃ 与 β -Al₂O₃ 的体积差异为 9.7%,如果不考虑氧化膜的弹性变形,这些体积收缩将在氧化膜中产生大约 15 GPa 的张应力,超出 Al₂O₃ 膜的拉伸强度。 G 和 P 是时间函数。另外,由上述应力可能导致基于时间的弛豫应力, $R(t)$,由塑性流或扩散流引起,可能在氧化膜或基体中^[11]发生。因此总应力可表达为:

$$\sigma(t) = T + G(t) + P(t) + R(t) \quad (1)$$

3 Al 含量对 NiAl 金属间化合物高温氧化的影响

从 Ni-Al 相图可知, β 相 NiAl 中的 Al 元素含量实际分布在一个较宽的浓度范围内。Pint 对不同 Al 含量的 β -NiAl 的循环氧化行为进行了研究^[36],发现在 1100 ~ 1200 °C,Al 含量实际上对氧化膜的剥落并没有产生显著影响。因此在 NiAl 金属间化合物的氧化研究中严格控制元素的化学计量比显得并不十分重要。

4 活性元素对 NiAl 金属间化合物高温氧化的影响

工件的实际工作环境常常处于热循环状态,因

此氧化膜的粘附性是衡量其是否具有保护性的重要因素。实验证明,向合金中添加以 Y、Zr 为代表的活性元素是提高氧化膜粘附性的有效途径。添加活性元素对 NiAl 表面氧化膜的显著作用是减少了氧化膜/基体界面空洞的数量,从而增大了氧化膜与基体之间的结合面积。研究发现合金中的活性元素在氧化过程中向氧化膜/基体界面聚集,并通过氧化物晶界向氧化膜/空气界面扩散,从而阻止了 Al 元素的外扩散,通过 NiAl 表面氧化膜的物质传输由 O 元素的内扩散和 Al 元素的外扩散相结合的互扩散转变成以 O 元素的内扩散为主的扩散过程,抑制了空洞在氧化膜/基体界面的产生^[17,40,41]。如前所述,合金中杂质元素 S 的偏聚也将促进界面空洞的形核与长大,关于活性元素对硫效应的抑制作用大概有以下两方面的解释:其一基于活性元素都是硫化物的形成元素,认为活性元素与 S 元素在合金内部优先反应形成稳定的硫化物如 Y₂S₃,从而限制了 S 向界面的扩散^[39,40]。其二认为,氧化过程中在氧化膜与基体金属中所产生的应力可能提供了硫偏聚的动力^[41],而活性元素的添加消除了上述应力,因此阻碍了 S 元素的扩散。另外活性元素向氧化膜/基体界面的偏聚将提高界面自由能从而抑制 S 元素的偏聚^[37]。

添加活性元素的另一作用是抑制了 NiAl 表面氧化膜中亚稳态 Al₂O₃ 向稳态 Al₂O₃ 的转变。

5 合金化对 NiAl 金属间化合物高温氧化的影响

NiAl 基复合材料,尤其通过定向凝固技术获得的 NiAl 基复合材料能够在很大程度上改善 NiAl 合金的断裂韧性和高温强度。一般来说,NiAl 基复合材料通常是由 NiAl 基体和 Cr、Mo、Re 金属相或 Laves 相(如 NiAlNb 或 NiAlTa)组成的双相或三相合金。对 NiAl 基复合材料较系统的氧化研究很少,但既然单相 NiAl 合金尤其添加活性元素后具有优良的高温氧化性能,因此从理论上来讲 NiAl 基复合材料也能够具有较好的氧化抗力。Grabke^[42,43]等报导了 NiAl + γ -Cr, NiAl + NbNiAl, NiAl - NbNiAl - NbAl₃ 合金在 700 ~ 1400 °C 的高温氧化。NiAl + γ -Cr 氧化性能不及 NiAl 合金氧化性能。双相 NiAl + NbNiAl 合金在 1200 °C 以上能够形成 Al₂O₃ 氧化膜,但在低温尤其 NbNiAl 含量超过 25% ~ 50%,氧化性能较差。而 46vol. % NiAl + 39vol. % NbNiAl + 15vol. % NbAl₃ 三相合金能够形成保护性的 Al₂O₃ 氧化膜,具有较高的氧化抗力。

6 微晶化对 NiAl 金属间化合物高温氧化的影响

表面微晶化能大大提高高温合金的抗氧化能力特别是氧化膜的粘附性^[44,45],对 NiAl 微晶涂层在 1000 的氧化实验^[46~48]发现,在恒温氧化中微晶化与添加稀土元素均大大降低了氧化膜/基体界面空洞的产生,另外促进了氧化膜相变的发生,在循环氧化中微晶化大大提高了氧化膜的粘附性.

7 NiAl 氧化存在问题及未来研究重点

就添加活性元素提高氧化膜粘附性的作用机理方面,学术界一直没有形成一个统一的比较万能的观点.另外,对于 Al₂O₃ 氧化膜中的相变机理目前还只能从某些模型进行解释.再者,添加稀土元素与表面微晶化在提高氧化膜粘附性方面,是否存在不同的作用机理,尚需进一步研究.所有这些均依赖于高温原位测试设备的进一步发展以及高温分析技术的进一步完善.

参考文献:

- [1] Mosely P T, Hyde K R, Bellany B A, et al. Corros. Sci., 1984, 24:547
- [2] Doychak J, Ruhle M. Oxid. Met., 1989, 32:431
- [3] Rybicki G C, Smialek J L. Oxid. Met., 1989, 31:275
- [4] Brady M P, Pint B A, Tortorelli P F, et al. High - Temperature Oxidation and Corrosion of Intermetallics, to be published as a chapter in: Corrosion and Environmental Degradation of Materials, Volume 19 of the series: Materials Science and Technology, Wiley - VCH, Weinheim, Germany, Series Editors: Cahn R W, Haasen P, Kramer E J, Volume Editor: Schürze M
- [5] Brumm M W, Grabke H J. Corr. Sci., 1992, 33:1677
- [6] Pint B A, Martin J R, and Hobbs L W. Solid State Ionics, 1995, 78:99
- [7] Doychak J. Principle and Practice Vol. 1, Westbrook J H, Fleischer R L, (Eds.). New York: John Wiley & Sons, 1994, 977
- [8] Yang J C, Schumann E, Levin I, et al. Acta. Mat., 1998, 46:2195
- [9] Schumann E. Oxid. Met., 1995, 43:157
- [10] Pint B A, Treska M, and Hobbs L W. Oxid. Met., 1997, 47:1
- [11] Doychak J, Ruhle M. Oxid. Met., 1989, 31:431
- [12] Lipkin D M, Clarke D R, Hollatz M, et al. Corr. Sci., 1997, 39:231
- [13] Barrett C A, in: Oxidation of High - Temperature Intermetallics, T. Grobstein, and J. Doychak, (Eds.). TMS, Warrendale, PA, 1989, 67
- [14] Pint B A, Wright L G. Oak Ridge National Laboratory, 1998, unpublished research.
- [15] Hindam H M, Smeltzer W W. J. Electrochem. Soc. 1989, 127:1630
- [16] Pint B A. Oxid. Met., 1998, 49:537
- [17] Pint B A, Martin J R, Hobbs L W. Oxid. Met., 1993, 39:167
- [18] Hindam H M, Smeltzer W W. Oxid. Met., 1980, 14:337
- [19] Young E W A J, De Wit H W. Solid State Ionics, 1985, 16:39
- [20] Young E W A, De Wit J H W. Oxid. Met., 1986, 26:351
- [21] Jedlinski J, Borchardt G. Oxid. Met., 1991, 36:317
- [22] Jedlinski J. Oxid. Met., 1993, 39:55
- [23] Pint B A. Oxid. Met., 1997, 48:303
- [24] Quadakker W J, Holzbrecher H, Briefs K G, et al. Oxid. Met., 1989, 32:67
- [25] Reddy K P R, Smialek J L, and Cooper A R. Oxid. Met., 1982, 17:429
- [26] Hou P Y, Stringer J. Oxid. Met., 1992, 38:323
- [27] Pint B A. Oxid. Met., 1996, 45:1
- [28] Fox P, Lees D G, Lorimer G W. Oxid. Met., 1991, 36:491
- [29] Grabke H J, Kurbatov G, and Schmutzler H J. Oxid. Met., 1995, 43:97
- [30] Tsuzi E. Metall. Trans., 1980, 11A:1965
- [31] Pint B A and Hobbs L W. Oxid. Met., 1994, 41:203
- [32] Stringer J. Metall. Rev., 1996, 11:113
- [33] Antill J E, Peakall K A. J. Iron Steel Inst., 1967, 205:1136
- [34] Provenzano V, Sadananda K, Louat N P, et al. Surf. Coatings Technol., 1998, 36:61
- [35] Grabke H J, Weimer D, Viefhaus H. Appl. Surf. Sci., 1991, 47:243
- [36] Pint B A, Wright I G, Lee W Y, et al. Mat. Sci. Eng., 1998, A245:201
- [37] Pint B A. Oxid. Met., 1996, 45:1
- [38] Schumann E, Yang J C, Ruhle M, et al. Oxid. Met., 1996, 46:37
- [39] Funkenbusch W, Smegil J G, and Bornstein N S. Met. Trans., 1985, 16A:1164
- [40] Schumann E, Yang J C, and Graham M J. Script. Mater., 1996, 34:1365
- [41] Tolpygo V K, and Viefhaus H. Oxid. Met., 1999, 52:1
- [42] Grabke H J, Steinhorst M, Weimer D. Oxid. Met., 1991, 35:199
- [43] Grabke H J, Weimer D, Steinhorst M. Mater. Sci. Tech., 1992, 8:339
- [44] Wang F, Lou H. Mater. Sci. Eng., 1990, A129:279
- [45] Wang F, Lou H, and Wu W. Acta. Metall. Sinica, 1990, B5:279
- [46] Wang F, Lou H, and Wu W. Vacuum, 1992, 43:749
- [47] 杨松岚, 王福会. 金属学报, 2000, 36:511
- [48] Yang S, Wang F, Wu W, et al. Mater. Sci. Forum, (in press)