

高能量密度等离子体微晶化对 Ni_3Al 高温氧化的影响^①

王永刚^{1, 2} 马铁军¹ 何业东¹ 朱日彰¹ 郑修麟²

1 (北京科技大学表面科学与腐蚀工程系, 北京 100083)

2 (西北工业大学材料科学与工程学院, 西安 710072)

摘要 应用高能量密度等离子体对 Ni_3Al 进行微晶化处理, 在合金表面获得了晶粒尺寸小于 300 nm 的微晶层。对比研究了 Ni_3Al 微晶处理前后在氧气中 1000 °C 高温氧化的行为和规律。发现微晶化处理后的试样氧化膜晶粒被极大地细化, 合金中 Al 选择氧化得到促进, 氧化速率明显降低, 氧化动力学服从四次方规律 $x^4 = k_p t$ 。

关键词 Ni_3Al 微晶 高温氧化 腐蚀

中图法分类号 TG174.44

Ni_3Al 基高温材料(如 NX188)具有良好的强度和高的初熔点, 采用定向凝固工艺后, 合金的高温持久强度和抗热疲劳性能可进一步提高, 是比较理想的铸造导向叶片合金, 然而, 其抗高温(1000 °C 以上)氧化尤其是抗高温混合气氛腐蚀性能较差。广泛采用的表面铝合金化方法使合金表面形成 $NiAl$ 相, 虽能提高其抗氧化性能, 但 $NiAl$ 相层易于开裂, 在使用过程中会逐渐蜕化, 在涂层—基体界面附近析出新相降低基体合金性能。我们采用高能量密度等离子体源(HEDP)对 Ni_3Al 表面进行微晶化处理, 以改变其氧化膜组成、结构和氧化动力学规律, 提高该合金的抗高温腐蚀性能。

1 实验方法

实验采用定向凝固 Ni_3Al+B 合金, 实际成分为 $Ni+24\% Al+0.05\% B$ (摩尔分数)。于 1100 °C 均匀化 48 h, 平行于凝固方向冷轧后,

于 1000 °C 退火 1 h。线切割成 13.5 mm × 8 mm × 1 mm 的片状试样, 经水砂纸逐级研磨至 900[#], 清洗后吹干。在高能量密度等离子体处理装置中进行表面微晶化处理^[1], 采用高纯氩气作为等离子体气体源, 内外极电压 $V_g = 30$ kV, 对试样双表面各轰击 20 次。HEDP 处理后试样表面晶粒直径小于 300 nm。高温氧化实验采用恒温静态氧化法, 实验气氛为氧气 (1.013×10^5 Pa), 氧化温度为 1000 °C。氧化后试样表面采用场发射扫描电子显微镜 Leica S-360E, SAM 及 XRD 进行观察分析。

2 实验结果

2.1 HEDP 处理对 Ni_3Al 高温氧化动力学的影响

图 1 是 HEDP 处理前后 Ni_3Al 在空气中 1000 °C 的氧化动力学比较。可以看出, HEDP 处理后, 氧化中后期增重十分缓慢, 明显偏离

① 国家自然科学基金 59231010, 冶金部腐蚀—磨蚀与表面科学开放实验室及中国有色金属工业总公司博士后基金资助项目
收稿日期: 1997-01-02; 修回日期: 1997-03-07 王永刚, 男, 33 岁, 副教授, 博士后

抛物线规律。由单位面积氧化增重的四次方与时间的关系(图2)可以看出, HEDP处理后 Ni₃Al 氧化动力学服从四次方规律。

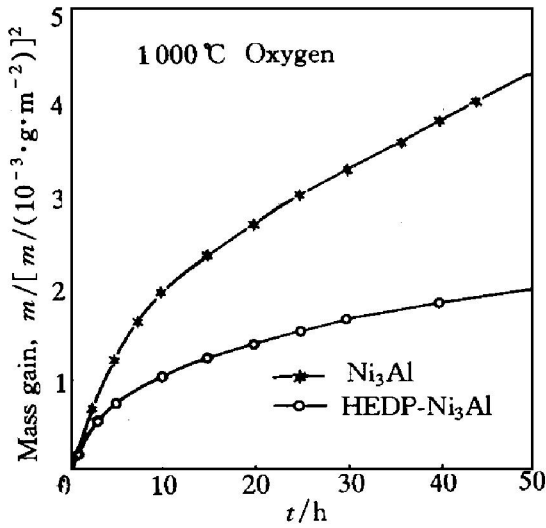


图1 HEDP 处理前后 Ni₃Al 氧化动力学比较

Fig. 1 Oxidation kinetics of Ni₃Al and HEDP-Ni₃Al

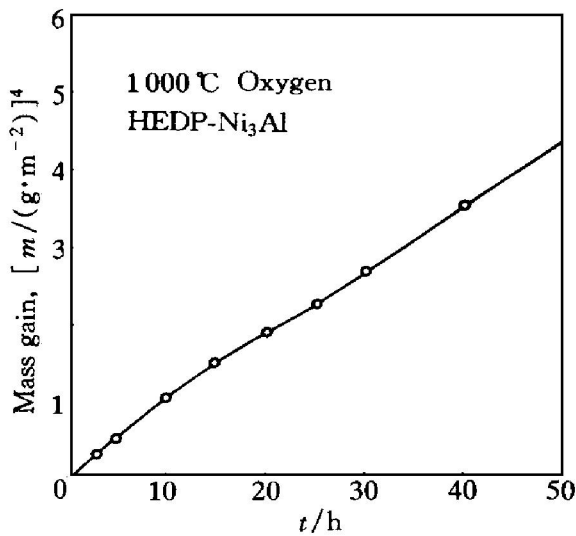


图2 HEDP-Ni₃Al 的 Δm^4-t 曲线

Fig. 2 Δm^4-t curve of HEDP-Ni₃Al

2.2 氧化产物观察分析

由图3可以看出, 未经处理的 Ni₃Al 氧化膜晶粒粗大, 而微晶 Ni₃Al 氧化膜致密且晶粒细小。SAM 分析表明, 微晶 Ni₃Al 短时间氧化后即形成了富 Al 的氧化物; 氧化 50 h 后, XRD 分析发现, 未经处理的 Ni₃Al 氧化膜由

Al₂O₃, NiO 及 NiAl₂O₄ 组成, 而微晶 Ni₃Al 氧化膜则由大量 Al₂O₃ 及少量 NiAl₂O₄ 组成。显然, 微晶化促进了合金中 Al 的选择氧化。

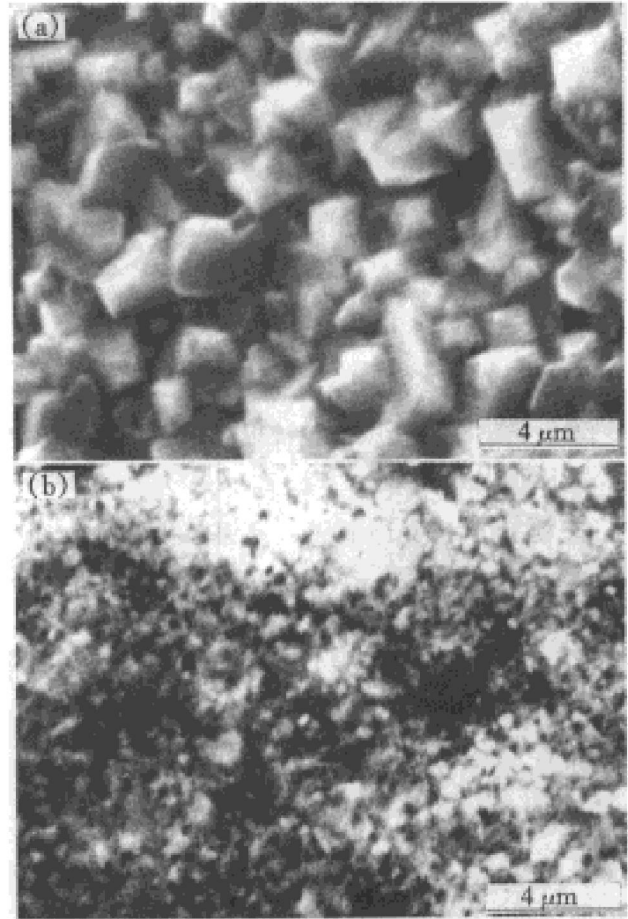


图3 HEDP 处理前后 Ni₃Al 在氧气中 1000 °C 连续氧化 50 h 后的氧化膜形貌

Fig. 3 Morphologies of scales before and after oxidation for 50 h at 1000 °C (a) —Ni₃Al; (b) —HEDP-Ni₃Al

3 分析讨论

3.1 微晶化对 Ni₃Al 高温氧化性能的影响

长期以来, 合金的高温腐蚀通常只强调氧化膜中的扩散过程, 而对基体的组织结构, 尤其是对基体表层组织结构未给予足够的重视。晶粒度对合金抗氧化性能的影响曾引起一些研究者的注意^[2-4], 但对晶粒度的影响没有形成统一的认识。一般认为晶粒细化提高合金抗氧化性能的原因是: (1) 合金元素沿晶界快速扩散容易形成单一的保护性良好的氧化膜; (2)

氧化膜均匀; (3) 氧化膜与基体间结合力得到改善。我们认为细化晶粒的根本作用在于不仅可加速 Al 在基体中的扩散, 更重要的是促进氧化物形核的作用。因为在稳态氧化之后, 合金的氧化主要是受氧化膜中的扩散所控制。合金中的晶界是高活性位置, 氧化物很容易在晶界上形核并长大, 由于微晶中晶界密度极高, 使得氧化物形核的密度大大提高, 晶核之间的距离缩短, 反应元素扩散的距离变短, 因此晶粒很快长大并与其它晶粒相接, 形成连续氧化物膜, 使氧化物晶粒尺寸大大减小, 即合金表面只要形成很薄的氧化膜即可对合金起到保护作用, 进入稳态氧化。因此使合金在 Al 或 Cr 含量较低的情况下就可形成 Al₂O₃ 膜。HEDP 处理后在 Ni₃Al 表面由于形成纳米级微晶而使晶界密度极大提高, 大大提高了形核密度, 形成微晶氧化膜, 减小了氧化膜中的生长应力。同时加速了 Al 向外扩散, 促进了 Al₂O₃ 形成。

3.2 微晶化对 Ni₃Al 高温氧化动力学的影响

根据 Wagner 高温氧化的基本理论, 并考虑多维缺陷影响的氧化动力学规律为^[5]:

$$2x \frac{dx}{dt} = 2vD_1\Delta c \left[1 + \frac{D_b \cdot 2d}{D_1(a_0^2 + kt)^{1/2}} \right] \quad (1)$$

式中 x 是氧化膜的厚度, t 是时间, v 是每个金属原子形成的氧化物体积, Δc 是氧化膜中的浓度差, D_1 , D_b 分别是晶格、晶界的扩散系数。当 Ni₃Al 微晶化后, 晶界密度极大地增加, 即 $D_b \gg D_1$, 此时式(1)可以简化为

$$2x \frac{dx}{dt} = 2v \Delta c \frac{2dD_b}{(a_0^2 + kt)^{1/2}} \quad (2)$$

积分得

$$x^2 = 8vd \Delta c D_b \frac{1}{k} (a_0^2 + kt)^{1/2} \quad (3)$$

$$\text{即 } x^2 = A (a_0^2 + kt)^{1/2} \quad (4)$$

式中 $A = 8vd \Delta c D_b \frac{1}{k}$, 考虑到初始条件: t

$= 0, x = 0$, 式(4)可简化为

$$x^4 = A^2 kt \quad (5)$$

即 $x^4 = k_p t$ (6)

式中 $k_p = A^2 k = 64v^2 d^2 \Delta c^2 D_b^2 k^{-1}$ 。式(6)表明, 当 Ni₃Al 微晶化后, 氧化动力学应服从四次方规律。

4 结论

(1) 高能量密度等离子体微晶化处理可以明显改善 Ni₃Al 的抗高温氧化性能。

(2) 微晶层通过提供大量优先形核位置和促进 Al 的向外扩散, 细化了氧化膜晶粒, 促进了 Al₂O₃ 在 Ni₃Al 表面的形成, 提高了氧化膜的保护性。

(3) 微晶处理后 Ni₃Al 氧化速率降低, 动力学服从四次方规律 $x^4 = k_p t$ 。

REFERENCES

- Goward G W. J Met, 1970, 22(10): 31- 39.
- Grisaffe S J. In: Sims C T and Hagel W C eds. The Superalloys, Vol 1. New York: John Wiley, 1972: 360.
- Smialek J L. Met Trans, 1971, 2(3): 913- 915.
- Wang Yonggang(王永刚), He Yedong(何业东) and Zhu Rizhang(朱日彰). Journal of University of Science and Technology Beijing(北京科技大学学报), 1996, 18: 6- 10.
- Takeyama M and Liu C T. Acta metall, 1989, 37(10): 2681- 2688.
- Singh Kaman R K and Gnanamoorthy J B. Oxid Met, 1992, 38(5/6): 483- 496.
- Goedjen J G and Shores D A. Qxid Met, 1992, 37(3/4): 125- 142.
- Perrow J M, Smeltzer W W and Embury J D. Acta Metall, 1968, 16(10): 1209- 1215.

INFLUENCE OF MICRO-CRYSTALLIZATION BY HIGH ENERGY DENSITY PLASMA ON HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF Ni₃Al

Wang Yonggang^{1, 2}, Ma Tiejun¹, He Yedong¹, Zhu Rizhang¹ and Zheng Xiulin²

*1 Department of Surface Science and Corrosion Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China*

*2 Department of Materials Science and Engineering,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China*

ABSTRACT High energy density plasma (HEDP) technique was applied to surface treatment of Ni₃Al. A micro-crystalline layer with grain sizes smaller than 300 nm was obtained. Isothermal oxidation at 1 000 °C in oxygen for Ni₃Al before and after micro-crystallizing was studied. The results showed that for the micro-crystalline Ni₃Al, the grain of scale turns into very small, the selective oxidation of aluminium is promoted, the oxidation rate is decreased and the oxidation kinetics obeys the forth power equation: $x^4 = k_p t$.

Key words Ni₃Al micro-crystalline high temperature oxidation corrosion

(编辑 黄劲松)