

Ni-Cr-W 高温合金渗铝涂层 1100 °C 恒温氧化行为

王 健, 张平祥, 胡 锐, 李金山, 马 健

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要:系统地研究了 Ni-Cr-W 高温合金铝覆涂层在 1100 °C 的恒温氧化行为。利用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 等技术对试样进行观察与分析。结果表明, 铝覆涂层的氧化动力学曲线分为初期快速氧化阶段和中后期缓慢平稳氧化阶段。在整个氧化过程中, 铝覆涂层表面形成的氧化物经历了由晶须状的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ → 等轴的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ → $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ → 颗粒状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ → 颗粒状团聚 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 变化过程。碳化物在氧化初期可有效阻止由 Ni 和 Al 元素的互扩散所引起的涂层退化。

关键词: Ni-Cr-W 高温合金; 铝覆涂层; 氧化膜

中图分类号: TG132.3⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)05-1169-04

镍基变形高温合金是制造航空、航天发动机燃烧室, 火箭尾喷管及高温气冷反应堆用热交换管的关键材料之一。固溶强化 Ni-Cr-W 基变形高温合金主要通过 Cr 及稀土元素提高其抗氧化性能。但是, 对于所有镍基高温合金而言, 在超过 1100 °C 的环境服役时, 合金表面形成的保护性 Cr_2O_3 会与氧反应生成气态的 CrO_3 。同时, 对于含 W 的 Ni-Cr-W 基高温合金而言, 合金中的 W 也可能与氧发生反应生成气态的 WO_3 , 导致合金抗氧化性能下降。由于致密的 Al_2O_3 膜在 1300 °C 的高温下依然能够保持较高的稳定性, 在表面形成扩散 Al 化物可显著地提高合金的高温抗氧化性能。基于此, 本实验选择固溶强化 Ni-Cr-W 基变形高温合金, 对其进行包覆渗铝处理获得了渗铝涂层, 研究有渗铝涂层的 Ni-Cr-W 合金在 1100 °C 时的高温氧化行为, 探讨渗铝涂层氧化膜的形成与演化规律, 以期改善镍基高温合金的抗高温氧化性能提供理论参考。

1 实 验

实验材料选用 Ni-20Cr-18W 固溶强化型镍基高温合金热轧态板材, 其化学成分为 (质量分数, %): 20.8Cr, 18.5W, 1.2Mo, 0.35Al, 0.1C, 余量 Ni。采用真空感应熔炼+真空自耗重熔双联工艺制备母合金铸锭。为了减少合金的偏析程度, 对母合金铸锭进行了 1200 °C/24 h 的均匀化处理。铸锭经锻造后进行了真空固溶处理, 固溶处理工艺为 1260 °C/0.5 h, 水淬。

将固溶处理后的合金用电火花线切割成 20 mm×10 mm×3 mm 的试样, 依次使用 400#、800#、1000# 和 1500# SiC 砂纸对其各个表面进行打磨。

将 16% Al 粉、5% NH_4Cl 和 79% Al_2O_3 按比例配制的粉末包覆渗铝剂用行星磨机进行混料, 然后将混合均匀的粉末在箱式电阻炉中于 100 °C 保温 2 h, 之后在渗铝罐底层上填撒厚度约 25 mm 的粉末层, 然后装入净化过的试样, 再用粉末填充试样, 使试样上部粉末层的厚度达到约 25 mm, 使其完全包覆于粉末渗铝剂之中, 并密封渗铝罐, 在热处理炉中于 850 °C 保温 0.5 h 进行表面渗铝。

利用不连续静态增重法测定表面渗铝后 Ni-20Cr-18W 合金在 1100 °C 的恒温氧化增重曲线。将试样置于预烧至恒重的高纯 Al_2O_3 坩埚中, 恒温氧化在箱式电阻炉内进行, 其控温精度为 ± 2 °C。在氧化一定时间 (5, 10, 25, 50, 100 h) 后, 取出坩埚, 并立即用预先烧制恒重的坩埚盖覆盖坩埚, 避免氧化物崩落到坩埚外, 置于空气中冷却至室温时, 将坩埚和试样整体在电子分析天平上称重, 得出试样的质量增重 ΔW 。则 $\Delta W/S$ (其中 S 为相应试样的总表面积) 即为试样氧化一定时间后, 单位面积上的质量增重。在氧化过程中, 其平行试样为 3 个。

采用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 及 X 射线衍射仪 (XRD) 对经表面渗铝后的 Ni-20Cr-18W 试样进行涂层表面形貌、相成分及截面组织观察, 以此来分

收稿日期: 2014-07-18

基金项目: 凝固技术国家重点实验室自主开放课题 (62-TP-2011); 高等学校学科创新引智计划 (B08040)

作者简介: 王 健, 男, 1974 年生, 博士生, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88491764, E-mail: wangjian@arimt.com

析探讨渗层形成机理及其抗高温氧化行为。

2 结果与讨论

2.1 氧化动力学

图 1 为利用静态增重法测定的表面渗铝后 Ni-20Cr-18W 高温合金在 1100 °C 空气中恒温氧化动力学曲线。其平均氧化速率为 0.1505 g/m² h。图中显示出氧化动力学曲线分为初期快速氧化阶段和中后期缓慢平稳氧化阶段。初期氧化增重较快，是因在氧化初期，渗 Al 涂层合金表面上的晶界^[1]等缺陷有利于氧化物快速形核，并且生成致密的 Al₂O₃ 氧化膜。此时高温氧化主要受表层 Al 元素与内扩散的氧元素的化学反应控制^[2]，氧化增重速率较快，属于氧化膜形成阶段。当氧化时间达到 20 h 时，样品表面出现微小的点蚀现象，表明涂层此处的 NiAl 相已开始退化，抗氧化性能下降，成为局部失效区域，其对应的氧化开始增重。随着氧化时间的进一步延长，蚀点区域逐渐扩大，表明 NiAl 相逐渐退化，氧化增重速率逐渐接近于基体合金直接氧化的水平。

2.2 氧化膜表面形貌

表面渗铝后 Ni-Cr-W 合金在 1100 °C 氧化不同时间的氧化膜形貌如图 2 所示。氧化膜中含有等轴的 α-Al₂O₃ 和晶须状的 θ-Al₂O₃。从图 2a 中可以看出，氧化 10 min 时合金表面出现了大量晶须状的 θ-Al₂O₃，亚稳态的 θ-Al₂O₃ 通常出现在氧化初始阶段，其突出特点是生长速率较快，外部形貌为晶须状或刀片状，O 原子同位素示踪表明，亚稳态的 Al₂O₃ 主要是以向外生长为主。θ-Al₂O₃ 较快的生长速度是因 θ-Al₂O₃ 具有层错结构，层错界面作为 Al 原子的短路通道为其提供了高的扩散速率。同时 θ-Al₂O₃ 具有孪晶结构，孪晶界面是 Al³⁺ 快速扩散的通道。即 θ-Al₂O₃ 本身的

缺陷为 Al 的快速扩散提供了先决条件。

氧化初期涂层表面生成的氧化物中 θ-Al₂O₃ 占主导地位。θ-Al₂O₃ 内部存在大量的孪晶、层错等缺陷，具有较高的生长速率，因而其抗氧化性能较 α-Al₂O₃ 的差。随着氧化的进行，θ-Al₂O₃ 完全转变成生长缓慢的稳态的 α-Al₂O₃ 氧化膜，即氧化进入了稳定阶段。同时，氧化膜增厚，连续致密的 Al₂O₃ 氧化膜有效地阻碍了氧离子向基体的内扩散和合金化元素的外扩散。此时，元素通过氧化膜的扩散速率便成了氧化反应的控制步骤。当氧化 1 h 时，晶须状 θ-Al₂O₃ 开始逐步消失（如图 2b 所示），α-Al₂O₃ 的生长将成为整个氧化过程的控制步骤。关于 θ-Al₂O₃ 向 α-Al₂O₃ 相变发生的位置，目前有 2 种不同的观点：其中，Doychck 等^[3]认为，θ-Al₂O₃ 向 α-Al₂O₃ 的转变发生在气相/氧化物界面，相变界面向氧化膜内部移动，而 Schumann 等^[4]则认为 θ-Al₂O₃ 向 α-Al₂O₃ 转变发生在基体/氧化物界面，α-Al₂O₃ 开始生长在氧化物的最内层。

当 NiAl 涂层氧化 5 h 时，试样表面已经开始生成连续致密的颗粒状 α-Al₂O₃ 氧化膜（如图 2c 所示）。α-Al₂O₃ 的生长机制相当复杂，Young 和 Dewit^[5,6]的同位素示踪实验结果表明，该氧化物的生长在气体/氧化物自由界面处发生，Al 原子主要通过氧化膜向外扩散传输。α-Al₂O₃ 的凸起或者脊也表明，氧化膜是 Al 原子沿着短路扩散通道向外扩散而形成的^[7]。但有人发现，在同一氧化膜内同时出现了向内和向外生长的脊，说明发生了 Al 和 O 原子的对流扩散^[8]。Jedlinski 等^[9]研究表明，α-Al₂O₃ 氧化膜的生长是 Al 和 O 原子同时向内向外扩散的结果。结合上述分析，涂层在 1100 °C

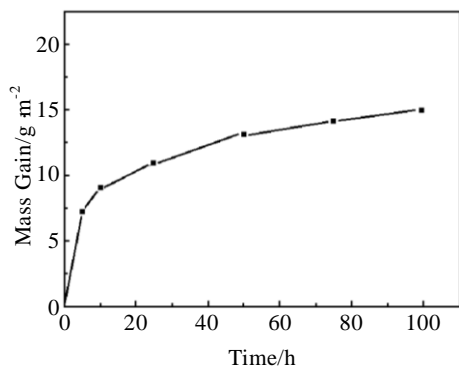


图 1 Ni-20Cr-18W 高温合金渗铝后在 1100 °C 空气中的氧化动力学曲线

Fig.1 Oxidation kinetic curve of the aluminum coatings on Ni-20Cr-18W alloy at 1100 °C in air

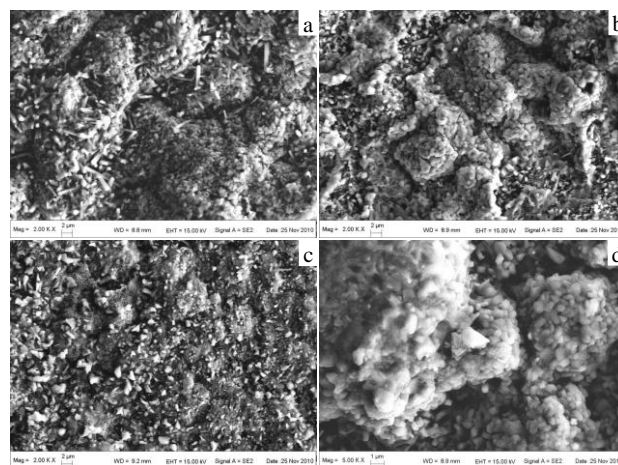


图 2 渗铝后 Ni-20Cr-18W 合金的表面氧化形貌

Fig.2 Surface oxidized morphologies of aluminum coatings on Ni-20Cr-18W alloy: (a) 10 min, (b) 1 h, (c) 5 h, and (d) 100 h

氧化时, α - Al_2O_3 保护膜可以由 Al 和 O 原子同时扩散而生成。

2.3 氧化膜的 XRD 分析

当氧化 100 h 时, 氧化膜表面出现了大的颗粒状团聚的 Al_2O_3 (如图 2d 所示)。此外, 在宏观的试样表面还发现有绿斑。文献报道^[10], 这种表面颜色由暗灰色逐渐变绿, 主要是由于 Ni 的氧化物生长所致, 故在瞬态氧化阶段除了形成亚稳的 Al_2O_3 外还伴有富 Ni 的氧化物 (NiAl_2O_4) 的生成。 NiAl_2O_4 尖晶石型氧化物只存在于高温氧化初始阶段, 在长时间的高温氧化过程中, NiAl_2O_4 中的氧原子进一步向内扩散, 转变为 β -NiAl 和 Al 的氧化物。随着氧化的进行, 在靠近表面氧化膜一侧析出了少量的 γ' 相, 氧化时间继续延长时, 析出量逐渐增多。由氧化过程中涂层氧化物的 XRD 图谱可知 (如图 3 所示), 涂层外侧 Al 元素向外扩散反应生成 α - Al_2O_3 , 涂层中 Al 含量降低, 外侧涂层中的 Ni_2Al_3 和 NiAl 相退化转变为 Ni_3Al 相; 随后的氧化过程中由于 Al 元素向基体内扩散以及在表面生成 α - Al_2O_3 导致 NiAl 含量逐渐降低而使得 Ni_3Al 增多。

2.4 氧化膜截面形貌

热扩散铝化物涂层主要是由渗铝剂中的活性 Al 元素和基体中的 Ni 元素相互扩散反应而生成。在低活

度渗铝过程中, 由于 Ni 向外扩散, 导致了在涂层的主体下面难熔元素的相对富集; 并且难熔元素在 β -NiAl 相中的固溶度很低, 因此难熔元素同从基体中扩散出来的 C 反应形成碳化物, 或者直接析出形成 TCP 相 (如 σ 等)。同时一部分难熔元素也可能扩散进入涂层主体而形成第二相粒子 (如 α -Cr 等)^[11]。

在 1100 °C 高温下, 经一定的氧化时间后, 涂层表面形成的致密氧化膜有效地阻止了氧及金属元素的相互扩散, 从而延长了涂层的使用寿命。但随着氧化的进行, 氧化膜中生长应力的增加和大尺寸空洞的形成使得氧化膜大面积脱落。当涂层内 Al 元素含量比较充分时, 剥落的氧化膜具有自修复能力, 在短时间内可以重新生成新的 Al_2O_3 氧化膜。自修复过程相当于涂层的直接氧化, 将会消耗大量的 Al 元素。氧化过程中, 涂层表面不断地剥落和自修复使涂层内 Al 含量迅速降低。由于 Cr 元素在 β -NiAl 相的溶解度随铝含量的降低而升高^[12], 因此随着氧化的进行, 涂层内的 α -Cr 析出相会溶解于逐渐消耗 Al 的 β -NiAl 相或 γ' - Ni_3Al 相中。

图 4 为涂层在 1100 °C 氧化不同时间后的截面形貌。对比图 4a 和 4b, 合金氧化至 10 h 时, 涂层内部弥散分布的碳化物 (图中白色颗粒) 可以阻碍元素的互

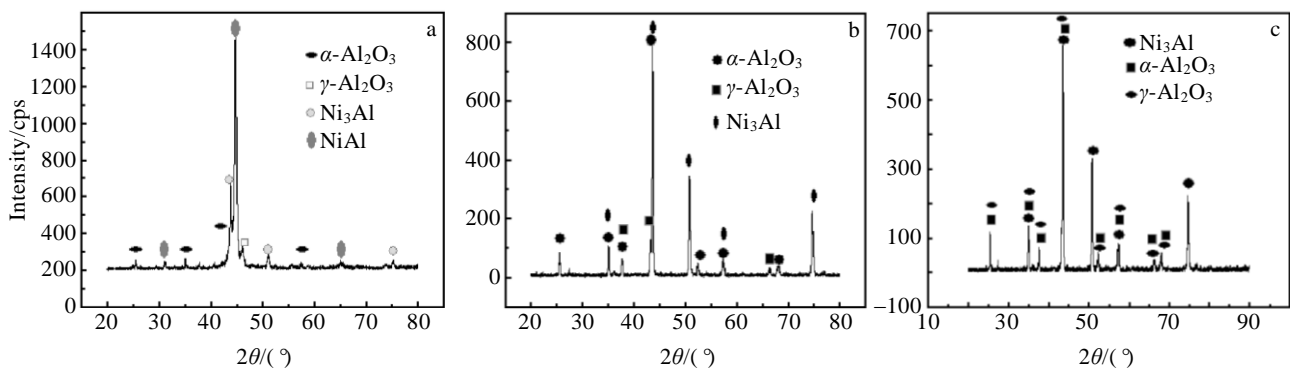


图 3 铝覆涂层在 1100 °C 氧化不同时间后氧化物的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of scale on aluminum coating after oxidation at 1100 °C for 5 h (a), 50 h (b), and 100 h (c)

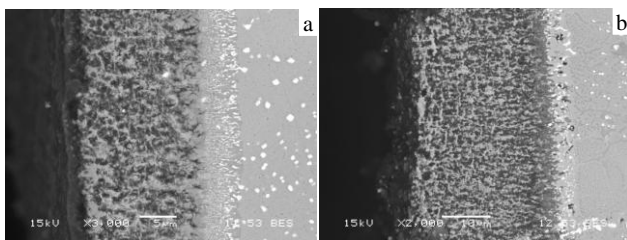


图 4 在 1100 °C 不同时间氧化后的涂层截面形貌

Fig.4 SEM images of cross-section of the coating after exposure at 1100 °C for different time: (a) 10 h and (b) 20 h

扩散, 因而由 Ni 和 Al 元素的互扩散引起的涂层退化得到了有效的控制。氧化 20 h 时, 氧化膜明显增厚, 涂层外侧大部分的 α -Cr 析出相发生了溶解, 而且由于碳化物在高温下逐渐氧化, 数量减少, 阻挡效应减弱, 致使涂层内 Al 元素和基体内 Ni 元素的互扩散速率加快, 使得涂层内侧首先发生退化。此后由于氧化过程中涂层内弥散分布碳化物的进一步减少, 对互扩散引起的涂层退化的抑制作用进一步减弱。Al 元素和 Ni 元素在涂层内的互扩散速度也进一步加快。由于碳化物阻隔层对 Al 元素的阻挡效应要高于对 Ni 元素扩散

的阻挡效应^[13], Al 元素与 Ni 元素扩散速率相差较大, 致使在涂层的次亚层形成柯肯达尔孔洞 (见图 4b)。

3 结 论

1) Ni-Cr-W 高温合金表面铝覆涂层在 1100 °C 恒温氧化时的氧化动力学曲线分为初期快速氧化阶段和中后期缓慢平稳氧化阶段。

2) 整个氧化过程中, 铝覆涂层表面形成的氧化物经历了由晶须状的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ 等轴的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ 颗粒状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ 颗粒状团聚 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 变化过程。

3) Ni-Cr-W 高温合金铝覆涂层在 1100 °C 恒温氧化时, 碳化物在氧化初期可有效阻止由 Ni 和 Al 元素的互扩散引起的涂层退化。氧化后期, 随碳化物的氧化, 涂层明显退化并在次亚层产生柯肯达尔孔洞。

参考文献 References

- [1] Li Yuqing(李玉清), Liu Jinyan(刘锦岩). *Interstitial Phase on Grain Boundary of Superalloy*(高温合金晶界间隙相)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 1
- [2] Jedlinski J, Borchardt G. *Oxide Met*[J], 1991, 36(3-4): 330
- [3] Doychack J, Smialek J L, Mitchell T E. *Metallurgical and Materials*[J], 1989, 20(3): 512
- [4] Schumann E. *Oxide Met*[J], 1995, 43(1-2): 168
- [5] Young E W A, Dewit J H W. *Solid State Ionics*[J], 1985, 16: 42
- [6] Young E W A, Dewit J H W. *Oxide Met*[J], 1986, 26(5-6): 356
- [7] Smialek J L. *J Electrochem Soc*[J], 1979, 126(12): 2275
- [8] Hindham H M, Smeltzer W W. *J Electrochem Soc*[J], 1980, 127(7): 1631
- [9] Jedlinski J, Mrowec S. *Sci Eng*[J], 1987, 87: 283
- [10] Li M J, Sun X F. *Surface and Coating Technology*[J], 2003, 167: 108
- [11] Huang Liang(黄 粮), Sun Xiaofeng(孙晓峰), Guan Hengrong(管恒荣) *et al. Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2005, 17(1): 35
- [12] Li B Y, Rong L J, Li Y Y. *Materials Science & Engineering A*[J], 2000, 281(1-2): 172
- [13] Heckel R W. *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*[J], 1961, 221: 1005

Isothermal Oxidation Behaviors of Packed Aluminide Coatings of Ni-Cr-W Superalloy at 1100 °C

Wang Jian, Zhang Pingxiang, Hu Rui, Li Jinshan, Ma Jian

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The isothermal oxidation behavior of packed aluminide coatings of Ni-Cr-W superalloy at 1100 °C was investigated. Results from scanning electron microscopy and X-ray diffraction indicate that the oxidation dynamics curve of packed aluminide coatings can be divided into two stages: initial rapidly stage and metaphase slowly stage. Oxides on packed aluminide coatings surface have a transformation process as following: crystal $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ equalaxial $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ particle $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ particle unite $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ during the whole oxidation. During the initial stage of oxidation, carbides can be able to holdback coating degeneration caused by interdiffusion between Ni element and Al element.

Key words: Ni-Cr-W superalloy; packed aluminide coatings; oxidation scale

Corresponding author: Wang Jian, Candidate for Ph. D., State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88491764, E-mail: wangjian@arimt.com