铝热合成 FeNiCr/NiAl-TiC涂层的时效研究

王根龙 席文君

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 用铝热反应合成工艺在钢管内表面制备出了 FeNiCr/NiAl-TiC复合涂层. 用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、能谱仪(EDS)和透射电子显微镜(TEM)等分析手段研究了涂层显微结构以及固溶时效对 FeNiCr/NiAl-TiC涂层显微结构的影响. 研究表明, FeNiCr/NiAl-TiC复合涂层由 TiC, NiAl, α-FeNiCr三相组成, 晶粒细小, 合金基体由 α-FeNiCr和 NiAl两相组成, 其中 NiAl相尺寸约为 100 nm. 经过固溶时效, 物相组成不变, TiC形态和尺寸稳定, α-FeNiCr基体中 NiAl相的尺寸约为 400 nm, 时效后 NiAl和 α-FeNiCr仍保持共格关系.

关 键 词: 涂层; 时效; TiC; 铝热反应

中图分类号: TG 139

文献标识码: A **文章编号**: 1001-5965(2008)08-0916-04

Aging treatment of FeNiCr/NiAl-TiC composite coatings produced by thermit process

Wang Genlong Xi Wenjun

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract The FeNiCr/NiAl-TiC composite coatings were prepared by thermit reaction process in a carbon steel pipe. Using scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), and energy dispersive spectrum (EDS), the microstructure of the composite coatings and effects of aging treatment on the microstructure were investigated. Results show that the FeNiCr/NiAl-TiC composite coatings are composed of titanium carbide (TiC), intermetallic compound NiAl and ferrite (α-FeNiCr). The alloy matrix consists of NiAl and α-FeNiCr in which the grain size of the NiAl is about 100 nm. After aging treatment, the phase constituent of the coatings doesn't change. The shape and size of TiC particle are stable. The grain size of NiAl phase is about 400 nm and it is coherent with the ferrite matrix.

Key words coatings; aging; titanium carbide; thermit reaction

铝热合成法是利用铝热反应制备材料的新技术, 因其简单、快捷、经济, 因而在材料合成领域的应用不断扩展, 已经用于制造陶瓷内衬复合管和不锈钢内衬复合管[1-3]. 这些复合管在输水管、石化、电力、冶金、医药、食品加工等领域有着广泛应用前景.

本文作者利用铝热合成法在无缝钢管内表面制备了 FeNiCr/NiAl-TiC涂层. 涂层中 TiC具有高硬度、高弹性模量和较低的反应生成自由能; 金属间化合物 NiAl具有熔点高、密度低、良好的导热性以及优异的抗氧化能力等优点. 因此, 复合涂层有望获得较高的高温强度、室温韧性、良好的抗氧化和抗热腐蚀性能等综合性能. 铁基固溶体与钢管成分相近, 可以实现复合材料涂层与碳钢管基体的冶金结合. TiC及 NiAl颗粒和金属基体都由化学反应得到, 产物原位合成, TiC和 NiAl颗粒表面清洁, 与基体结合强度高. 具有 CsCl型结构的 NiAl与具有体心立方结构的 α-FeNiCr固溶体晶

收稿日期: 2007-07-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50472100)

作者简介: 王根龙(1983-), 男, 安徽怀宁人, 硕士生, w-genlong1984@163.com.

格常数极为接近, 分别为 0.286 nm 和 0.287 nm, 有可能形成类似于镍基高温合金中 γ′相 (Ni3Al) 的共格强化效果[4]. 材料的成分、显微结构对材料的性能有着决定性的作用, 保持材料的组织结构稳定对材料的高温性能有着重要的意义. 本文研究了复合涂层的显微结构, 并对经不同温度时效后复合涂层的组织、物相组成的变化进行了分析.

1　实验方法

FeNiCr/NiAl-TiC 复合涂层的制备工艺过程如下.

将含有 Fe_2O_3, NiO, Cr_2O_3, CrO_3, Ti, C和 Al 等粉的铝热剂粉末 (成分如表 1所示) 混合均匀, 装入普通碳钢钢管内 (20#钢, 外径 76 mm, 内径 66 mm, 长 100 mm).

表 1　铝热剂的化学成分　　%

成分	CrO_3	Cr_2O_3	NiO	Fe_2O_3	Al	Ti	C
质量分数	14.1	9.3	12.3	34.9	24.8	3.7	0.9

把装有铝热剂的钢管装在离心机上, 使其高速旋转 (1 500 r/min), 之后点燃铝热剂, 发生氧化还原反应, 放出大量的热, 反应产物 Ni, Fe, Cr, TiC和 Al_2O_3都呈熔融状态.

由于产物密度不同, 在离心力作用下发生分离, 密度较小的 Al_2O_3浮于内表面, 形成 Al_2O_3渣层. 密度较大的金属和 TiC混合熔体分布于和基体碳钢接触的外表面, 形成 FeNiCr/NiAl-TiC 复合涂层, 去掉 Al_2O_3渣层后就得到 FeNiCr/NiAl-TiC 复合涂层.

铝热反应过程中发生以下主要化学反应:

$$Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3$$
$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$$
$$CrO_3 + 2Al = Cr + Al_2O_3$$
$$3NiO + 2Al = 3Ni + Al_2O_3$$
$$3NiO + 5Al = 3NiAl + Al_2O_3$$
$$Ti + C = TiC$$

利用线切割方法在 FeNiCr/NiAl-TiC 复合涂层中切取尺寸为 10 mm × 10 mm × 1 mm 的试样, 将试样在 1 000℃炉中加热 2 h之后用水淬火; 再将试样在不同温度进行时效 (500, 600, 700, 800, 900℃), 保温 2 h, 水淬.

用 LEO-1530场发射扫描电镜和 JEM-2100F 透射电镜观察和分析原始试样及固溶时效后试样的显微组织和结构, D/max-2200/pc 旋转阳极 X射线衍射仪分析涂层结构与结构变化, Link ISIS 能谱分析仪分析涂层微区成分.

2　实验结果与分析

2.1　复合涂层的显微结构

图 1为 FeNiCr/NiAl-TiC 复合涂层的 X射线衍射谱, 涂层主要由 NiAl, TiC和 α-FeNiCr三相组成.

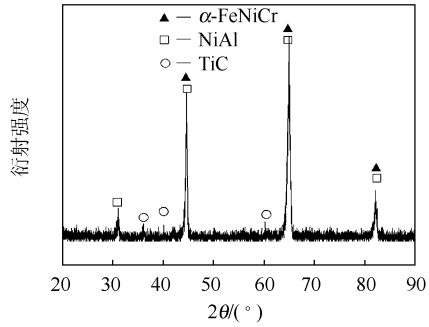


图 1　涂层的 X射线衍射谱

图 2是 FeNiCr/NiAl-TiC 复合涂层的 SEM 组织形貌, 涂层组织晶粒细小, 合金基体晶粒约为 100 nm.

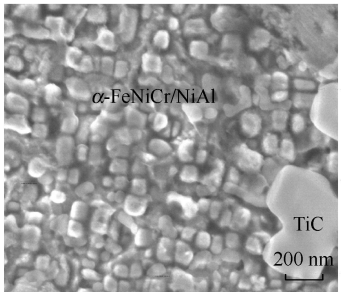


图 2　涂层的 SEM 显微组织形貌

透射电镜分析表明 (如图 3所示), 合金基体由 bcc结构的 α-FeNiCr固溶体和 NiAl金属间化合物两相组成, NiAl相晶粒尺寸约在 50~100 nm 之间. 在 α-FeNiCr合金基体中还发现有更加细小的 NiAl相, 其尺寸约为 5 nm. 较大尺寸的 NiAl相可能在凝固过程中形成, 而较小尺寸的 NiAl可能是冷却过程中从 α-FeNiCr固态基体中析出. 复合涂层组织超细晶粒的形成原因可能与 TiC颗粒凝

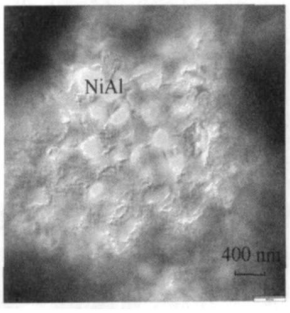


图 3　涂层的 TEM 显微组织

固过程中的异质形核作用有关. 尽管 TiC 与熔体相比密度也较小, 但因为它与合金熔体的润湿性好, 离心力场产生的上浮力可能不足以克服 TiC 颗粒与合金熔体之间的结合力, 因此 TiC 颗粒能在合金基体中较均匀地分布. 在合金熔体凝固过程中, 颗粒细小、分布均匀的 TiC 作为非均质形核质点极大地提高了合金熔体的形核率. 此外, 由于熔体与处于室温状态的钢基体接触, 冷却速度较快, 大量形核后的熔体来不及过分长大, 因此得到了超细的涂层组织.

2.2 涂层的热稳定性研究

图 4是涂层材料经不同温度时效处理后的 X 射线衍射谱, 可以看出, 涂层在时效过程中相组成稳定, 仍然由 NiAl, TiC, α-FeNiCr三相组成, 在时效过程中没有相变发生. 根据相图可知, NiAl和 TiC 相都是高温稳定相, 所以它们固溶时效后没有变化. 铬是铁素体形成元素, 能使奥氏体区域缩小, 根据文献[5], 对于含碳量为 0.4% (质量分数)的 Fe-C-Cr三元合金钢, 当铬加入量超过 19% (质量分数)后, 则奥氏体区完全消失, 在高温下保持铁素体相. 由能谱分析 (如表 2所示)可知, 复合涂层 α-FeNiCr相中的铬含量为 25.14% (质量分数). 尽管涂层中 Ni的含量也较高, 但大部分 Ni与 Al化合形成了 NiAl金属间化合物, α-FeNiCr中的含量减少, 扩大 γ相区的作用减弱. 因此, 涂层材料在高温时仍是铁素体相.

表 2 α-FeNiCr基体的化学成分 %

成分	Ni	Al	Ti	Fe	Cr	Si	Cu
质量分数	5.98	0.62	0.65	59.77	25.14	2.05	5.79

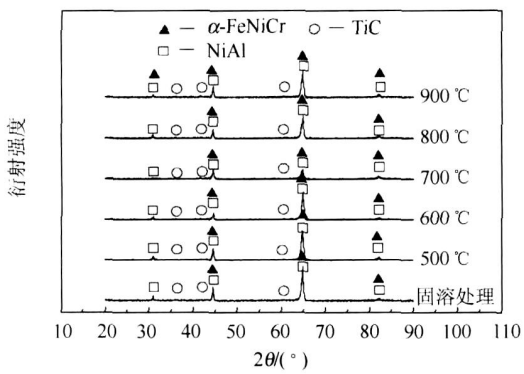


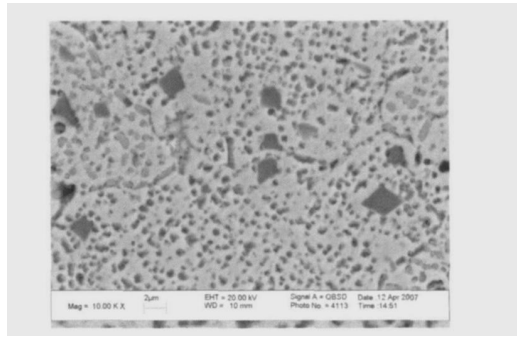
图 4 涂层固溶时效后的 X 射线衍射谱

图 5是经不同温度时效处理后涂层的显微组织变化, 与原始涂层的显微形貌 (如图 2所示)相比发现, TiC 相形态和尺寸都没有变化. NiAl相经 1000℃固溶处理后由 100 nm 左右长大到 400 nm 左右. 随时效温度升高 (如图 5b~图 5d所示), NiAl尺寸无明显变化, 基本保持 400 nm 左右不变.

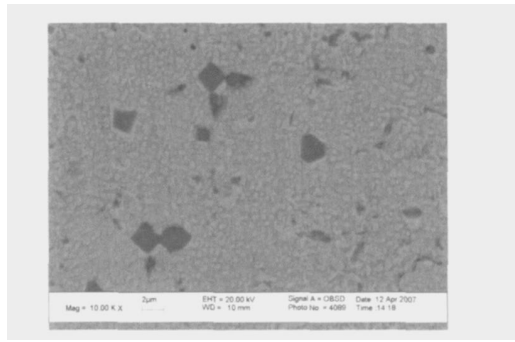
采用 TEM 对 800℃时效后的组织结构进行分析 (如图 6所示), α-FeNiCr基体中 NiAl相的尺寸约为 400 nm, 它们之间保持共格关系, 两相的取向关系如下:

$$(110)_{NiAl}//(110)_{\alpha\text{-}FeNiCr}$$
$$[001]_{NiAl}//[002]_{\alpha\text{-}FeNiCr}$$

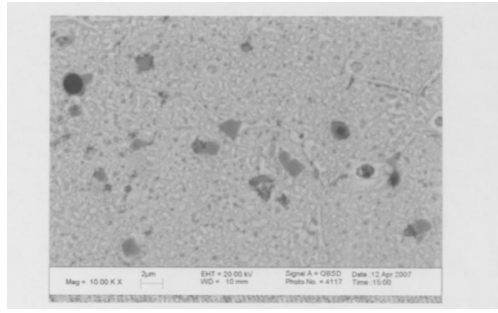
可见, 800℃时效处理后, NiAl相仍能和 α-FeNiCr 基体保持共格关系.



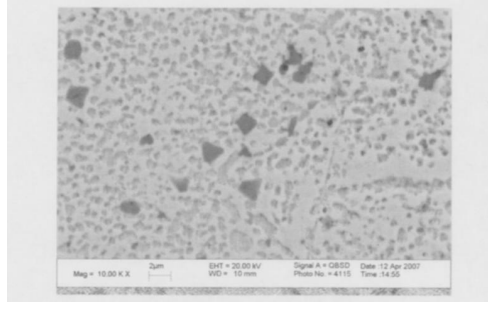
a 固溶处理



b 500℃时效

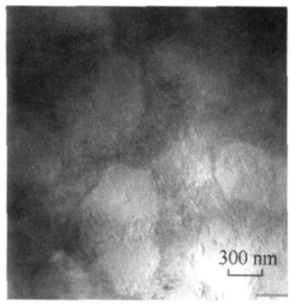


c 800℃时效

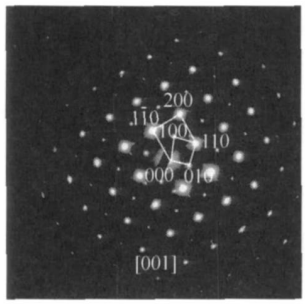


d 900℃时效

图 5 不同温度时效处理后涂层的背散射电子像



a　TEM 显微组织



b　电子衍射谱 (亮斑: α-FeNiCr; 暗斑: NiAl)

图 6　800℃时效后涂层 TEM 显微组织

3　结　论

1) 铝热合成工艺制备的 FeNiCr/NiAl-TiC 复合涂层晶粒细小, 由 NiAl, α-FeNiCr, TiC 组成, TiC 颗粒尺寸约 3 μm 左右, NiAl有 5 nm 和 100 nm 左右 2种形态.

2) 固溶时效后, FeNiCr/NiAl-TiC 涂层物相组成保持不变, TiC的形态和尺寸不变; 1 000℃固溶处理后, 100 nm 左右的 NiAl长大到 400 nm 左右, 随后的时效过程中, NiAl相尺寸无明显变化, 仍和 α-FeNiCr基体相保持共格关系.

参考文献 (**References**)

[1] Merzhanov A G. Self-propagating high-temperature synthesis: twenty years of search and findings[C] //Combustion and Plasma Synthesis of High-temperature Materials. New York: VCH Publishers, 1990: 1-53

[2] Odawara O. Long ceramic-lined pipes produced by a centrifugal thermite process[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996(3): 629-633

[3] Xi Wenjun, Yin Sheng. Ceramic composite pipe prepared by Centrifugal-SHS process[J]. Journal of Material Science, 2000, 35(1): 41-59

[4] Sims C T, Stoloff N S, Hagel W C. Superalloys II: High temperature materials for aerospace and industrial power[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1987: 65

[5] 许昌淦, 周鹿宾. 合金钢与高温合金 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1993: 7
Xu Changgan, Zhou Lubin. Complex steel and high-temperature alloy[M]. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 1993: 7(in Chinese)

[6] Calderon H, Fine M E. Coarsening kinetics of coherent NiAl-type precipitates in Fe-Ni-Al and Fe-Ni-Al-Mo alloys[J]. Materials Science and Engineering, 1984, 63: 197-208

[7] Taillard R, Pineau A, Thomas B J. The precipitation of intermetallic compound NiAl in Fe-19wt% Cr alloys[J]. Materials Science and Engineering, 1982, 54: 209-219

[8] Taillard R, Pineau A. Room temperature tensile properties of Fe-19wt% Cr alloys precipitation hardened by the intermetallic compound NiAl[J]. Materials Science and Engineering, 1982, 56: 219-231

(责任编辑: 文丽芳)