

Nb-Cr 基涂层的微观结构及初期氧化

李月巧¹, 李伟洲^{1,2,3}, 刘会群², 易丹青², Albano CAVALEIRO³

(1. 广西大学 材料科学与工程学院, 南宁 530004;

2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

3. SEG-CEMUC-Department of Mechanical Engineering, University of Coimbra,
Rua Luís Reis Santos, P-3030 788 Coimbra, Portugal)

摘 要: 由磁控溅射技术沉积 Nb-Cr、Nb-Cr-Al 和 Al/Nb-Cr 3 种涂层, 对涂层的微观结构和初期抗氧化性进行研究。结果表明: Nb-Cr 涂层呈柱状结构, 含 Cr_2Nb 相; Nb-Cr-Al 涂层为含非晶组织的柱状结构; Al/Nb-Cr 复合涂层的内层保留了 Nb-Cr 的柱状结构, 外层无明显特征, 涂层包含面心立方(FCC) Al、 Cr_2Nb 和 NbAl_3 等相。在 1 200 °C 氧化 60 min 后, 3 种涂层显示出不同的氧化增质方式及生成了性质各异的氧化产物: Nb-Cr 涂层呈抛物线方式增质, 表面产物为 Cr_2O_3 和 CrNbO_4 多孔混合氧化物; Nb-Cr-Al 涂层表现出近线性的氧化增质, 表面生成以 Cr_2O_3 和 CrNbO_4 为外层、 Al_2O_3 为内层的复合氧化物层, 氧化膜中有裂纹和脱落, 涂层主体呈多孔结构; Al/Nb-Cr 复合涂层氧化增质轻微, 表面膜以 Al_2O_3 为主、连续且致密, 涂层中保持高 Cr 含量, Al/Nb-Cr 涂层有较强的抗氧化能力。

关键词: Nb-Cr 基涂层; 微观结构; 高温氧化; 表面氧化膜

中图分类号: TG178

文献标志码: A

Microstructures and initial oxidation of Nb-Cr based coating systems

LI Yue-qiao¹, LI Wei-zhou^{1,2,3}, LIU Hui-qun², YI Dan-qing², Albano CAVALEIRO³

(1. School of Materials Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

3. SEG-CEMUC-Department of Mechanical Engineering, University of Coimbra,
Rua Luís Reis Santos, P-3030 788 Coimbra, Portugal)

Abstract: Nb-Cr, Nb-Cr-Al and Al/Nb-Cr coatings were deposited by DC reactive magnetron sputtering and the microstructures and initial oxidation resistance of the three coatings were studied. The results show that the as-deposited Nb-Cr coating is composed of Cr_2Nb phase and exhibits columnar structure. The Nb-Cr-Al coating is columnar with amorphous phases. The structure of Al/Nb-Cr duplex coatings is a combination of columnar structure in the Nb-Cr and featureless in the Al overlayer. The main phases in the Al/Nb-Cr duplex coatings include FCC Al, Cr_2Nb and NbAl_3 . During thermal exposure at 1 200 °C in air for 60 min, the Nb-Cr coating exhibits a parabolic mass gain vs time and the mixture of Cr_2O_3 and CrNbO_4 is formed on the surface. The Nb-Cr-Al coating presents a linear increase in mass gain and the oxidation products are Cr_2O_3 and CrNbO_4 on the surface and Al_2O_3 in the sub-layer. The mass gain is slight and the Cr content remains high in the Al/Nb-Cr coating after exposure. Continuous, dense and mainly Al_2O_3 scales are formed on the surface. It can be concluded that the Al/Nb-Cr coating possesses strong high temperature oxidation resistance.

Key words: Nb-Cr based coating; microstructures; high temperature oxidation; surface scales

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51001032, 51371059); 葡萄牙 FCT 项目(SFRH/BPD/76925/2011); 中国博士后科学基金资助项目(20100480945); 广西科学基金资助项目(2010GXNSFD013006)

收稿日期: 2012-11-08; 修订日期: 2012-12-25

通信作者: 李伟洲, 研究员, 博士; 电话: 0771-3270152; E-mail: liwz2008@hotmail.com

金属铌熔点高(2 467 °C)、密度适中(8.6 g/cm³)和高温比强度大, 铌合金被认为是最有希望替代现有镍基合金的高温结构材料^[1-2]。但是, Nb 在较低温度(约 450 °C)下即发生“pest”氧化现象^[3], 大大限制了其应用, 原因是 Nb 的主要氧化产物与基体体积比大(如 Nb₂O₅ 的 PBR 为 2.68^[4]), 氧化膜中有很大的应力, 容易碎裂或脱落, 较高温度下无法对基材进行有效的防护。提高 Nb 材的抗高温氧化性, 从而在其表面形成保护性氧化膜, 是拓宽其应用的关键。

合金化是改善材料性能的重要手段之一。通过往 Nb 中添加不同的合金元素, 其高温性能和力学性能能得到明显的改善。迄今为止, 研究人员已经研究了 Cr、Al、Ti、Hf、Mo 和 Zr 等元素对 Nb 合金性能的影响, 发现 Al 和 Cr 等元素能明显提高合金的抗氧化性^[5-8]。ZHENG 等^[9]研究表明, 富 Cr 的 NbCr₂ 合金在高温下能形成具保护作用的混合氧化物; 合金的抗氧化能力与合金的微观组织结构密切相关, 细晶组织比粗晶抗氧化性更强, 也能更有效地抑止表面氧化膜的脱落。DOYCHAK 等^[10]研究发现 Cr 的加入能提高 NbAl₃ 合金的抗氧化性能, 促使表面保护性 α -Al₂O₃ 膜的形成。已有的研究经验^[11-12]表明, Al 对合金高温氧化性能起着十分重要的作用; 合金氧化初期产物的种类和性质是决定其是否具抗氧化性的关键。但到目前为止, 除了 KURANISHI 等^[13]曾研究过富 Al 的 Al-Nb-Cr 合金涂层 900 °C 的长时间氧化外, Al 的加入对 Nb-Cr 合金初期氧化性能的影响很少见于报道。

磁控溅射是制备涂层材料最常用的方法之一, 通过控制沉积参数可以获得不同成分、微观组织结构变化的涂层^[14]。本文作者采用磁控溅射技术在 Al₂O₃ 和 Si 片上分别制备了含或不含 Al 的 Nb-Cr-Al 和 Nb-Cr 涂层及 Al/Nb-Cr 复合涂层, 研究了各涂层的微观组织结构差异及初期氧化行为, 分析了涂层的抗氧化机制。

1 实验

涂层的制备在直流反应磁控溅射系统上进行。靶材为纯度 99%(质量分数)的金属铌, 铬和铝靶。基材为单晶 Si 和 Al₂O₃ 片(用 Al₂O₃ 作为基体是考虑到其质量在本研究的高温氧化过程中不发生变化)。沉积前将试片在丙酮和无水酒精中分别超声清洗各 15 min, 吹干。装炉后, 将样品室的真空抽至 $\leq 2 \times 10^{-4}$ Pa, 通入体积容量 50% 的 Ar 气, 对试片表面进行 -400 V 高压轰击清洗 20 min。沉积涂层前, 预沉积厚约 100 nm 的 Cr 作为过渡层以提高涂层与基体的结合力。沉积过

程中, Nb-Cr 涂层的 Nb 和 Cr 靶功率固定为 2 000 W, 沉积时间为 2 h; 沉积 Nb-Cr-Al 涂层时 Nb、Cr 和 Al 靶的功率分别为 3 000、1 500 和 3 000 W, 沉积时间 2 h; Al/Nb-Cr 复合涂层是在已沉积的 Nb-Cr 涂层上再沉积一 Al 外层, Al 靶功率为 3 000 W, 沉积时间为 2 h。

沉积完成后, 对样品进行退火热处理, 以消除涂层沉积过程中形成的应力。具体做法是将盛有涂层试样的管式炉真空抽至 4×10^{-3} Pa, 然后通入 Ar 至 0.1 Pa; 将炉温升至 900 °C 后保温 60 min。升温速度为 10 °C/min。保温完成后样品随炉冷却至室温。

涂层的氧化实验在热重分析仪(Seisys evolution 1750)中进行。氧化最高温度设为 1 200 °C, 升温速度为 10 °C/min, 到达设定温度后保温 60 min。升温 and 保温过程中试样的质量变化由设备所带的天平在线监测。实验用气体是按大气比例配置、纯度为 99.995% 的工业气体。

涂层的物相结构由 XRD 衍射检测, 为降低基体对衍射的影响, 大部分试样采用小角度略射模式(Grazing mode, 2°); 由电子探针(EPMA)分析沉积态涂层的化学成分; 涂层表面颗粒的形貌特征用原子力显微镜(AFM)分析; 由扫描电镜(SEM)观察涂层的表面和断口形貌, 附带的能谱仪(EDS)分析试样局部的元素含量及各元素沿涂层和界面的分布。

2 结果与分析

2.1 沉积态涂层的成分和微观结构

从电子探针的分析结果可知, Nb-Cr 涂层的元素含量(摩尔分数)分别为 Nb 40.4% 和 Cr 59.6%, Nb-Cr-Al 涂层的元素含量分别为 Nb 28.5%、Cr 24.5% 和 Al 47.0%。由此可见, 在相同靶功率的情况下, Cr 和 Al 的溅射率是高于 Nb 的, 这主要与靶材元素 d 层电子的填充程度有关^[15]。

沉积态涂层的 XRD 结果如图 1 所示。从图 1 可看出, 沉积态的 Nb-Cr 涂层主要由 Cr₂Nb 相组成。沉积态的 Nb-Cr-Al 涂层呈非晶特征结构, 除了含有 NbAl₃ 和 Cr₂Nb 相外, 还包括 Nb(ss)固溶体相。小角度略射(Grazing mode, 即图中标的 Al/Nb-Cr)结果表明, Al/Nb-Cr 复合涂层表层只有 FCC Al 相; 而普通模式(Bragg-Brentano mode, 图中的 Conventional mode Al/Nb-Cr)的衍射结果则表明 Al/Nb-Cr 复合涂层中除了含较多的 Al 相外, 还含有明显的 Cr₂Nb 和 NbAl₃ 相, 这说明 Al/Nb-Cr 复合涂层并非只是 Nb-Cr 涂层和 Al 外层的简单叠加, 在沉积外层的过程中 Al 与 Nb-Cr

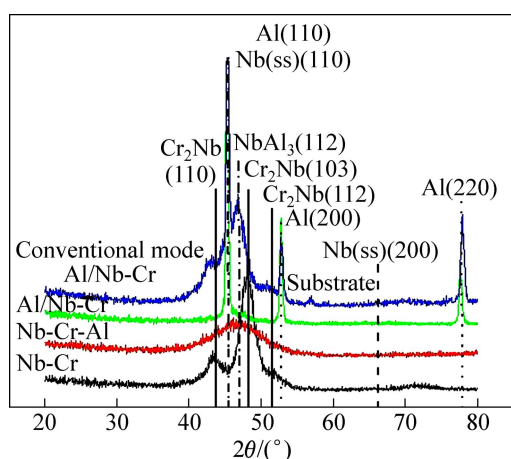


图 1 沉积态涂层的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of deposited Nb-Cr, Nb-Cr-Al and Al/Nb-Cr coatings

涂层的中 Nb 发生反应生成了 NbAl₃ 相。

由表面 SEM 形貌图可看出, 沉积态 Nb-Cr 涂层的表面十分平整, 只有隐约可见的细小球状颗粒(见图 2(a)); 而 Al/Nb-Cr 复合涂层的表面则较为粗糙, 表层呈絮状且含有微孔(见图 2(b))。AFM 表面形貌图表明 Nb-Cr 涂层颗粒呈椭球状, 椭球长约 500 nm, 宽 200 nm, 每一大球颗粒由很多小颗粒集接而成(见图 2(c)); Al/Nb-Cr 复合涂层的表层颗粒呈方形结构, 颗粒尺寸处于 400~500 nm 之间(见图 2(d))。

图 3 所示为 Nb-Cr、Nb-Cr-Al 和 Al/Nb-Cr 涂层的断口形貌。由图 3 可见, 沉积态的 Nb-Cr 和 Nb-Cr-Al 涂层呈柱状结构(见图 3(a)和(b)); Al/Nb-Cr 复合涂层的 Nb-Cr 内层也呈现出明显的柱状结构, 而 Al 外层则是无明显特征层, Al 外层与 Nb-Cr 内层界面结合良好(见图 3(c))。Nb-Cr、Nb-Cr-Al 和 Al/Nb-Cr 涂层的厚度分别为 3.4、8 和 3.2/3.4 μm 左右, 说明 Nb-Cr-Al 涂层的沉积速率(涂层厚度除以沉积时间)高于 Nb-Cr 涂层和 Al 外层的, 这主要是由于 Nb-Cr-Al 涂层沉积时 Nb 和 Al 靶的功率较高(皆为 3 000 W), 能有效地抑止靶的中毒, 加快了涂层的沉积, 但也会导致涂层出现非晶化^[16], 这就是 XRD 检测中发现 Nb-Cr-Al 涂层含有非晶组织(见图 1)的原因。

2.2 退火过程中涂层的结构变化

图 4 所示为经 Ar 气保护退火处理后涂层的 XRD 谱。从图 4 可看出, 退火后 Nb-Cr 涂层的 Cr₂Nb 相被部分保留, 同时还生成了含 Nb 和 Cr 的沉淀相(Nb, Cr); Nb-Cr-Al 涂层的非晶化组织消失, 涂层中除了含有 Cr₂Nb 和(Nb, Cr)相外, 还析出了富 Al 的 NbAl₃ 相。NbAl₃ 被认为是具有较强抗氧化性的物相, 在高温氧化环境下能形成稳定而致密的氧化膜^[10]。退火后的 Al/Nb-Cr 复合涂层不再以 FCC Al 相为主, 而是以 Cr₂Nb 和 NbAl₃ 相为主, 还出现了 AlNb₂ 和(Nb, Cr)相, 说明退火过程中 Al 外层已与 Nb-Cr 内层已经发生了

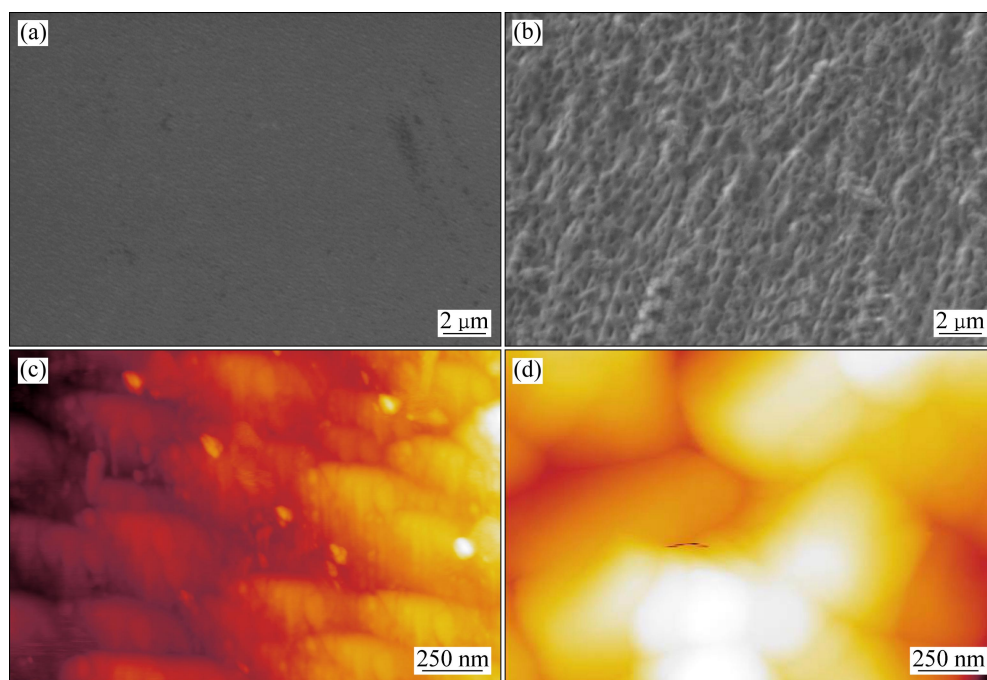


图 2 沉积态涂层表面的 SEM 和 AFM 形貌

Fig. 2 Surface SEM and AFM images of deposited coatings: (a), (c) Nb-Cr; (b), (d) Al/Nb-Cr

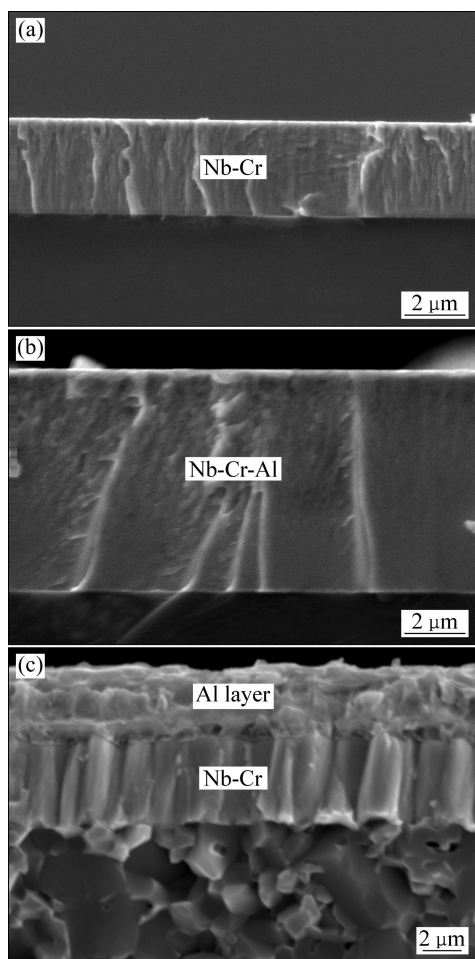


图 3 沉积态涂层的断面形貌 SEM 像

Fig. 3 Cross-sectional fracture SEM images of deposited coatings: (a) Nb-Cr; (b) Nb-Cr-Al; (c) Al/Nb-Cr

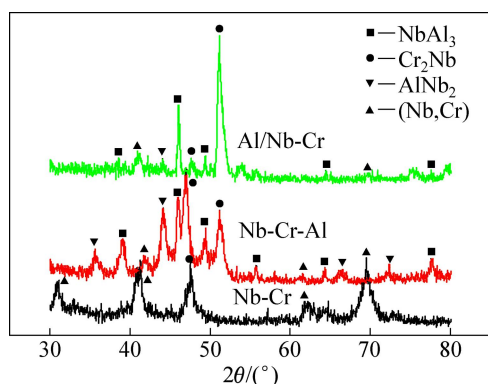


图 4 退火后涂层的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of coatings after annealing in Ar atmosphere

明显的扩散反应。

2.3 涂层的抗氧化性

将涂层试样暴露于氧化环境中并逐渐升温至

1 200 °C, 试样的质量随温度的变化如图 5(a)所示。

由图 5(a)可看出, Nb-Cr-Al 和 Al/Nb-Cr 涂层约在 700 °C 左右发生明显的氧化增质, 而 Nb-Cr 涂层的则升至 900 °C 左右, 说明 Al 的加入(以合金或单层的方式)降低了 Nb-Cr 涂层的开始氧化温度。继续升温至 950 °C, Nb-Cr-Al 涂层试样出现了减质现象, 这应该是涂层表面氧化物生长过快、应力过大导致氧化膜崩落所致。

将升温至 1 200 °C 的涂层试样保温 60 min, 各试样在保温过程中的质量变化如图 5(b)所示。由图 5(b)可看出, Al/Nb-Cr 复合涂层在保温过程中仅发生了轻微的增质, 60 min 后的氧化增质约为 0.089 mg/cm²; Nb-Cr-Al 涂层的质量在保温过程中出现了近似线性的增加, 60 min 后增质量为 0.528 mg/cm², 随氧化时间的延长试样的增质将会进一步加大; Nb-Cr 涂层的增质曲线是典型的抛物线方式, 经过初期的快速增加后试样的质量几乎保持恒定, 60 min 的增质量约为 0.462 mg/cm²。

对 1 200 °C 氧化 60 min 后的涂层进行表面 SEM

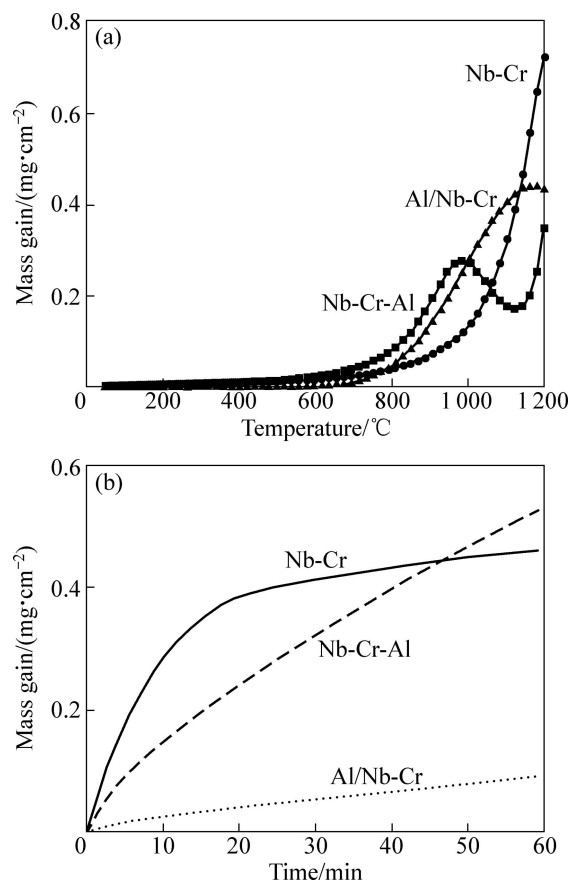


图 5 涂层试样在升温和 1 200 °C 保温过程中的氧化增质曲线

Fig. 5 Mass gain of coating samples during thermal exposure to air: (a) Increasing temperature till 1 200 °C; (b) Held at 1 200 °C for 60 min

观察, 结果如图 6 所示。由图 6(a)可看出, 氧化后的 Nb-Cr 涂层表面比较平整, 放大发现表面层并非十分致密(见图 6(b)); EDS 分析表明其元素含量(摩尔分数)分别为 Nb 23.6%, Cr 22.3%和 O 54.1%, 因此推断为 Nb 和 Cr 的混合氧化物。氧化后的 Nb-Cr-Al 涂层表面比较粗糙(见图 6(c)), 出现了明显的瘤状突起和脱落区; 对脱落区进行 EDS 分析, 发现除了含有 O 外, 还有较高含量的 Nb 30.1%、Cr 8.1%和 Al 13.5%, 说明涂层未脱落至基体(Al_2O_3); 对未脱落部分进行放大观察(见图 6(d)), 发现氧化膜呈鱼鳞状, 致密, 瘤状突起处有裂纹; 裂纹扩展和联结往往会引起涂层或表面膜脱落, 形成较大面积的脱落区^[17-18]。氧化后的 Al/Nb-Cr 复合涂层表面也较粗糙(见图 6(e)), 出现沟壑状形貌, 但表面膜很致密, 未发现开裂和脱落现象; EDS 分析其元素含量分别为 Al 19.3%、Nb 19.4%、Cr

7.5%和 O 53.8%。

XRD 衍射结果(见图 6(f))表明, 氧化后的 Al/Nb-Cr 复合涂层以 Al_2O_3 为主, 含有 CrNbO_4 尖晶石相; 而 Nb-Cr 涂层表层则以 Cr_2O_3 为主, 含有 CrNbO_4 , 这与 NbCr₂ 合金的氧化产物基本一致^[9]; Nb-Cr-Al 涂层兼有 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 和 CrNbO_4 氧化物。以上 3 种涂层均未检测到 Nb 合金中较易生成的 Nb_2O_5 氧化物相。

图 7 所示为涂层氧化后的断口形貌及各元素沿涂层与界面的线扫描结果。由图 7(a)可见, Nb-Cr 涂层较为致密, 表面氧化膜与涂层的界面不明显; 线扫描结果(见图 7(b))表明, 表层以 Cr 和 Nb 的氧化物为主, 这与 XRD 的分析结果(见图 6(f))是一致的; 涂层主体部分富 Nb 而贫 Cr, 这是由于氧化过程中 Nb-Cr 涂层中的 Cr 元素快速扩散至表面形成 Cr_2O_3 , 导致涂层中的 Cr 含量下降。由氧化后的横断面图可看出,

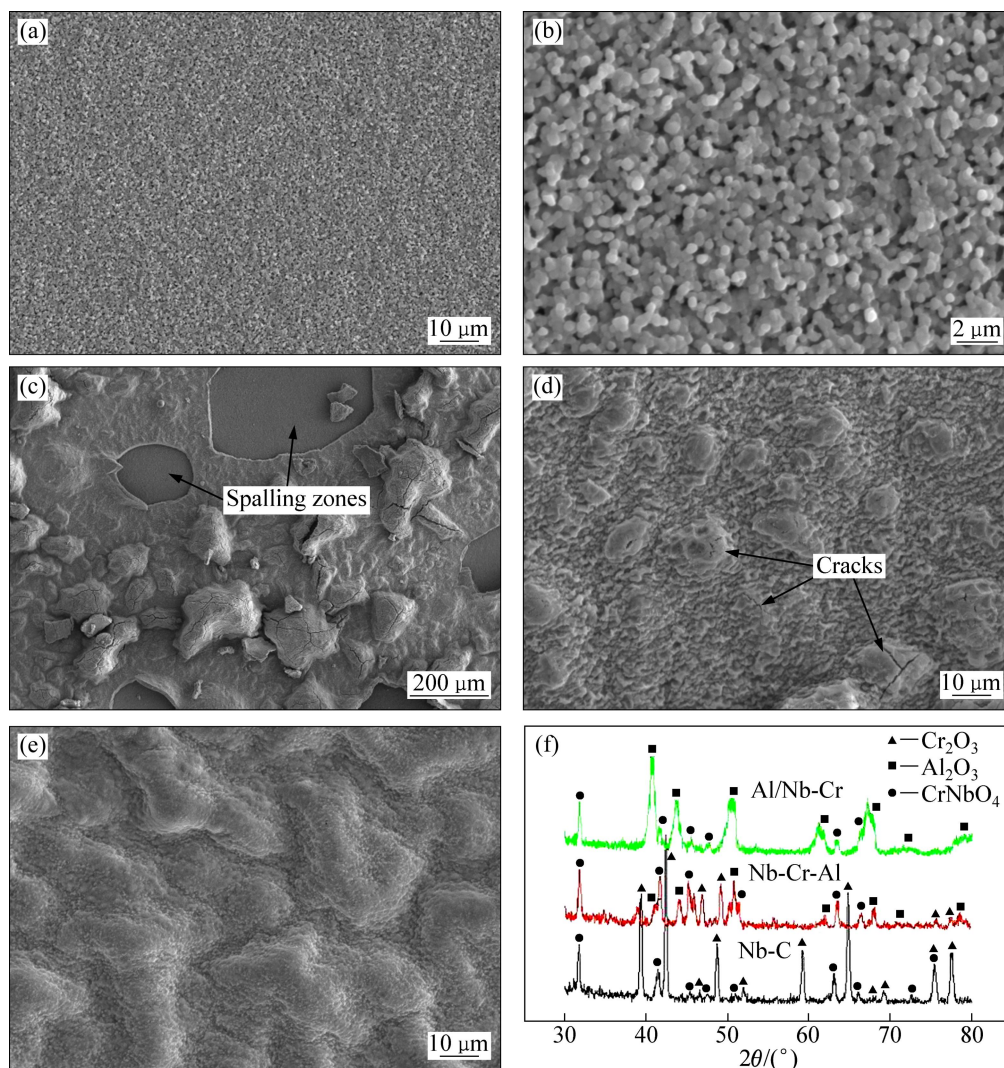


图 6 涂层经 1 200 °C 氧化 60 min 后的表面 SEM 像和 XRD 谱

Fig. 6 Surface SEM images and XRD patterns of coatings exposed at 1 200 °C for 60 min in air: (a), (b) Nb-Cr; (c), (d) Nb-Cr-Al; (e) Al/ Nb-Cr; (f) XRD patterns

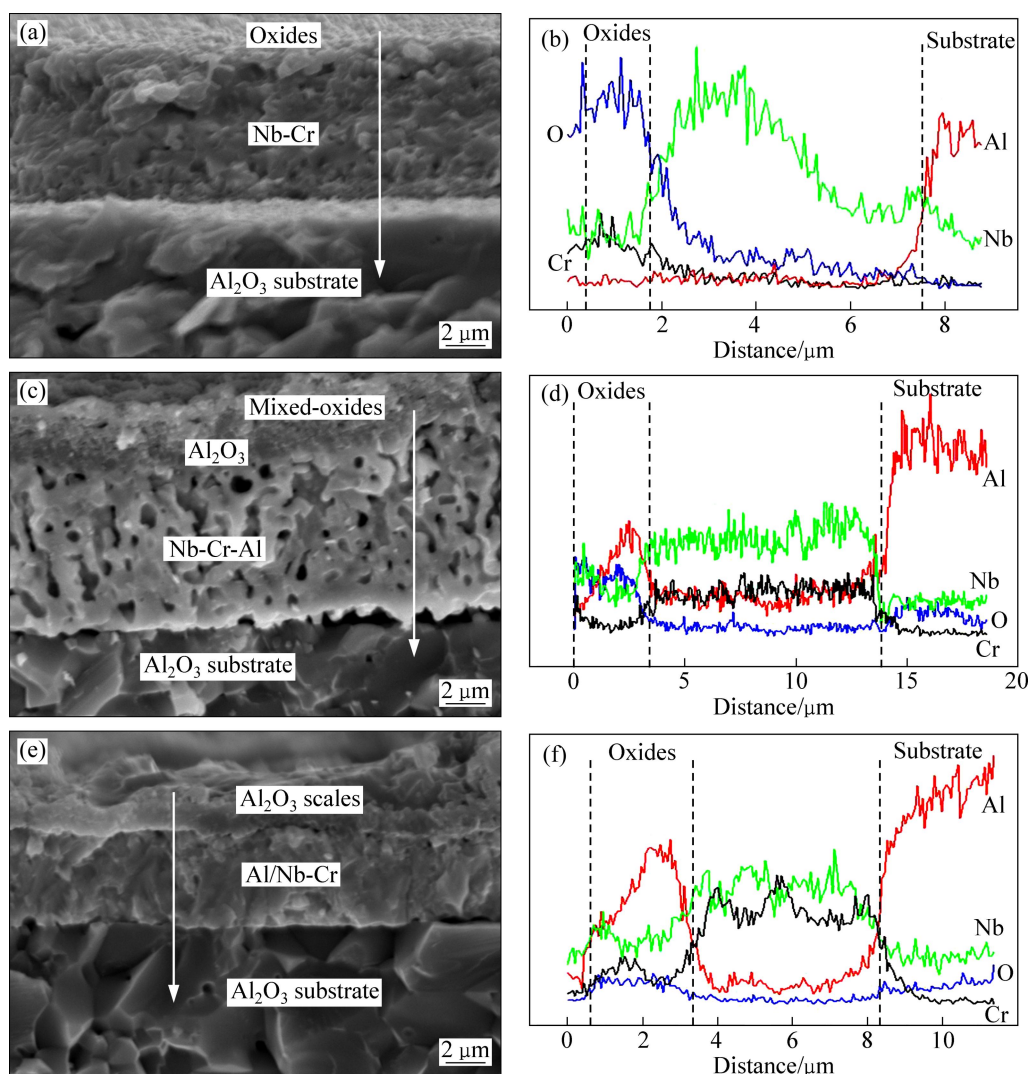


图 7 涂层经 1 200 °C 氧化 60 min 后的断面 SEM 像及相应的 EDS 元素线扫描结果

Fig. 7 Cross-sectional fracture SEM images and corresponding EDS line scan results of coatings after thermal exposure at 1 200 °C for 60 min: (a), (b) Nb-Cr; (c), (d) Nb-Cr-Al; (e), (f) Al/ Nb-Cr

Nb-Cr-Al 涂层(见图 7(c))的表面形成了复合氧化层,最外层较为疏松,是富 Cr 和 Nb 的混合氧化物层(见图 7(d));而内层则是致密的 Al_2O_3 层,这就是 XRD 检测发现涂层中含有 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 和 CrNbO_4 等相(见图 6(f))的原因。Nb-Cr-Al 涂层的主体部分呈现明显的多孔结构,这些孔穴是高温氧化过程中涂层中的 Al 和 Cr 等元素向外扩散后形成的。从图 7(c)还可以看到,涂层与 Al_2O_3 基体界面处出现了缝隙,这应该是涂层/基体界面应力释放后造成的。氧化后的 Al/Nb-Cr 复合涂层内外层界面已消失,涂层表面生成了连续致密的氧化膜(见图 7(e)),结合 XRD 分析(见图 6(f))和线扫描结果(见图 7(f))认为此氧化膜是以 Al_2O_3 为主的混合膜。复合涂层的主体部分较为致密,涂层/基体及涂层/氧化膜界面无明显开裂现象;从元素分布情况(见图

7(f))看,涂层主体部分富 Nb 和 Cr 元素,与 Nb-Cr 单一涂层的结果(见图 7(b))比较,说明氧化过程中涂层的 Cr 元素未发生明显扩散,这是表面优先形成的 Al_2O_3 膜阻挡氧元素向内进一步扩散、抑止内氧化的结果。

涂层或合金的抗氧化性取决于高温环境下表面氧化膜的性质和微观特征。表面生成连续、致密和单一的 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 膜是最佳的选择^[4]。对于 Nb 基合金, Nb_2O_5 的 Gibbs 生成自由能大于(更负于) Al_2O_3 和 Cr_2O_3 的^[19],因此,在高温环境下 Nb_2O_5 会优先生成,要在 Nb-Cr(-Al)合金表面形成单一的 Al_2O_3 或 Cr_2O_3 膜是十分困难的。

从上面的结果可知, Nb-Cr 涂层在高温氧化环境中生成了 Cr_2O_3 和 CrNbO_4 ,其中 Cr_2O_3 是 Cr 元素氧

化后生成的, CrNbO_4 的生成源于如下反应:



CrNbO_4 的生成不断地消耗已生成的 Nb_2O_5 , 因此涂层表面检测不到 Nb_2O_5 相的存在(见图 6(f)); Cr_2O_3 的生成及转化为 CrNbO_4 导致涂层中的 Cr 元素含量迅速降低(见图 7(b))。由于表面混合氧化物(Cr_2O_3 和 CrNbO_4)并不致密, 且涂层中的有益元素(如 Cr)较快被消耗, 所以 Nb-Cr 涂层的抗氧化能力是有限的。

对于 Nb-Cr-Al 涂层, 氧化初期发生了生成 Cr_2O_3 、 CrNbO_4 和 Al_2O_3 的反应。但是, 一方面氧化物生长过快促使氧化膜脱落和减质(见图 5(a)), 涂层中的 Al 和 Cr 元素需持续扩散至表面以生成新的氧化膜, 元素扩散后导致涂层中出现多孔结构。另一方面, 从材料的热膨胀系数来看, Al 的加入明显提高了 Nb-Cr 的热膨胀系数, 使 Nb-Cr-Al 涂层与 Al_2O_3 基体及表面氧化膜的热膨胀系数差异增大(Nb、 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 的热膨胀系数很接近, 处于 $8.2 \times 10^{-6} \sim 9.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 之间, 而 Al 的热膨胀系数约为 $23.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [20-21]), 会在涂层/基体及涂层/氧化膜界面形成很大的应力, 容易引起界面的开裂和氧化膜或涂层的脱落(见图 6(c)和 7(c)), 因此 Nb-Cr-Al 涂层的抗氧化性和高温防护能力也是有限的。与文献[10]的结果比较则会发现, 不管是 Cr 添加至 NbAl_3 合金, 还是 Al 加入到 Nb-Cr 中, 均能促使表面 Al_2O_3 膜的形成; 但 Cr 的添加还能抑制 NbAl_3 基体合金多孔结构的形成, 而 Al 的加入则加速了它的形成过程。

对于 Al/Nb-Cr 复合涂层, 由表面形貌(见图 2(b))可看出其 Al 外层存在着微孔, 在氧化初期, 氧除了要与 Al 外层发生反应生成 Al_2O_3 外, 也会通过外层进入 Nb-Cr 发生反应, 形成混合氧化物; 与此同时, 表层的 Al 亦会与 Nb-Cr 内层发生扩散反应生成富 Al 的抗氧化性相(见图 4)。随着氧化的进行, 表层逐渐生成连续、致密的 Al_2O_3 膜, 能有效地阻止更多的氧进入, 从而限制内层继续氧化, 涂层中的有益元素降低很慢; 而且, 扩散反应产物以 Cr_2Nb 和 NbAl_3 为主, 其热膨胀系数与氧化膜和基体的较为接近^[9, 20], 热应力引起涂层/基体及涂层/氧化膜界面破坏不大。因此, Al/Nb-Cr 复合涂层有较强的抗氧化和高温防护能力。

3 结论

1) 沉积态的 Nb-Cr 涂层呈柱状结构, 主要由 Cr_2Nb 相组成; Nb-Cr-Al 涂层为含非晶组织的柱状结构; Al/Nb-Cr 复合涂层含 Al、 Cr_2Nb 和 NbAl_3 相, 内

层为柱状结构, 外层为无明显特征层。退火后 3 涂层中均析出(Nb, Cr)沉淀相, Nb-Cr-Al 涂层的非晶组织消失, Nb-Cr-Al 和 Al/Nb-Cr 涂层生成了具抗氧化性的 NbAl_3 相。

2) Nb-Cr 涂层的氧化开始温度为 900 °C, Nb-Cr-Al 和 Al/Nb-Cr 涂层的氧化起始温度约为 700 °C。1 200 °C 保温 60 min, Al/Nb-Cr 复合涂层质量变化较小, Nb-Cr 涂层的增质为先快速增加后保持恒定的抛物线方式, Nb-Cr-Al 涂层则表现出近线性的增质方式。

3) 氧化后, Nb-Cr 涂层表面生成了 Cr_2O_3 和 CrNbO_4 混合氧化物, 涂层中的 Cr 元素含量较低; Nb-Cr-Al 涂层表面形成了复合氧化层, 涂层的主体呈多孔结构, 过大的热膨胀系数差导致涂层/基体开裂和氧化膜脱落。Nb-Cr 和 Nb-Cr-Al 涂层的抗氧化性和高温防护能力比较有限。而 Al/Nb-Cr 复合涂层表面则生成了连续、致密、以 Al_2O_3 为主的氧化膜, 涂层的主体部分致密, 涂层/基体及涂层/氧化膜界面结合良好; 复合涂层有较强的抗氧化和高温防护能力。

REFERENCES

- [1] GHOSH G, OLSON G B. Integrated design of Nb-based superalloys Ab initio calculations, computational thermodynamics and kinetics, and experimental results[J]. Acta Materialia, 2007, 55: 3281-3303.
- [2] PEREPEZKO J H. The hotter the engine, the better[J]. Science, 2009, 326: 1068-1069.
- [3] KLOPP W D. Oxidation behavior and protective coatings for Columbium and Columbium- base alloys[R]. Ohio: Battelle Memorial Inst. Defense Metals Information Center, 1960. http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=4172746. 2012-12-05.
- [4] BIRKS N, MEIER G H, PETTIT F S. Introduction to the high temperature oxidation of metals[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006: 111, 134.
- [5] ALVAREZ D, VARMA S K. Characterization of microstructures and oxidation behaviour of Nb-20Si-20Cr-5Al alloy[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 2161-2167.
- [6] BEWLAY B P, JACKSON M R, LIPSITT H A. The balance of mechanical and environmental properties of a multielement niobium-niobium silicide-based in situ composite[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27: 3801-3808.
- [7] MURAKAMIA T, SASAKI S, ICHIKAWA K, KITAHARA A. Oxidation resistance of powder compacts of the Nb-Si-Cr system and $\text{Nb}_3\text{Si}_5\text{Al}_2$ matrix compacts prepared by spark plasma sintering[J]. Intermetallics, 2001, 9: 629-635.

- [8] 宋立国, 曲士昱, 宋尽霞, 李树索, 宫声凯, 韩雅芳. 一种多元铌硅系原位复合材料的高温氧化行为[J]. 航空学报, 2007, 28: 201–206.
- SONG Li-guo, QU Shi-yu, SONG Jin-xia, LI Shu-suo, GONG Sheng-kai, HAN Ya-fang. High temperature oxidation behavior of a multi-element Nb-Si system in situ composite[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2007, 28: 201–206.
- [9] ZHENG H Z, LU S Q, HUANG Y. Influence of grain size on the oxidation behavior of NbCr₂ alloys at 950–1 200 °C [J]. Corrosion Science, 2009, 51: 434–438.
- [10] DOYCHAK J, HEB SUR M G. Protective Al₂O₃ scale formation on NbAl₃-base alloys[J]. Oxidation of Metals, 1991, 36: 113–141.
- [11] LI W Z, LI Y Q, SUN C, HU Z L, LIANG T Q, LAI W Q. Microstructural characteristics and degradation mechanism of the NiCrAlY/CrN/DSM11 system during thermal exposure at 1 100 °C [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 506: 77–84.
- [12] LI W Z, YAO Y, WANG Q M, BAO Z B, GONG J, SUN C, JIANG X. Improvement of oxidation-resistance of NiCrAlY coatings by application of CrN or CrON interlayer[J]. Journal of Materials Research, 2008, 23: 341–352.
- [13] KURANISHI T, HABAZAKI H, KONNO H. Oxidation-resistant multilayer coatings using an anodic alumina layer as a diffusion barrier on γ -TiAl substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200: 2438–2444.
- [14] WANG F H. The effect of nanocrystallization on the selective oxidation and adhesion of Al₂O₃ scales[J]. Oxidation of Metals, 1997, 48: 215–224.
- [15] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理技术及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 61.
- TANG Wei-zhong. Principle, technology and application of the preparation of thin film materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 61.
- [16] LI W Z, EVARISTO M, CAVALEIRO A. Influence of Al on the microstructure and mechanical properties of Cr-Zr-(Al)-N coatings with low and high Zr content[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206: 3764–3771.
- [17] LI W Z, LI Y Q, WANG Q M, SUN C, JIANG X. Oxidation of a NiCrAlYSi overlayer with or without a diffusion barrier deposited by one-step arc ion plating[J]. Corrosion Science, 2010, 52: 1753–1761.
- [18] 李伟洲, 李月巧, 易丹青, 刘会群, 孙超. 不同冷热循环条件下 NiCrAlY 涂层体系的微观组织演变规律及失效机理[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 417–425.
- LI Wei-zhou, LI Yue-qiao, YI Dan-qing, LIU Hui-qun, SUN Chao. Microstructural evolution and failure mechanism of NiCrAlY coating systems during different cycled oxidations[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(2): 417–425.
- [19] IHSAN BARIN. Thermochemical data of pure substances[M]. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995: 48, 573, 1175.
- [20] TABARUA T, SHOBUA K, SAKAMOTOA M, HANADA S. Effects of substitution of Al for Si on the lattice variations and thermal expansion of Mo(Si, Al)₂[J]. Intermetallics, 2004, 12: 33–41.
- [21] 于刚. 金属材料性能与质量检测标准规范全书[M]. 北京: 金版电子出版公司, 2006: 422–423.
- YU Gang. Handbook of metallic materials' properties and testing standards[M]. Beijing: Golden Electronic Press, 2006: 422–423.

(编辑 何学锋)