

[文章编号] 1004- 0609(2001)02- 0187- 06

Ni-20Cr-Y₂O₃ 弥散氧化物微晶涂层及其高温氧化性能^①

庞洪梅, 齐慧滨, 何业东, 王德仁
(北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083)

[摘 要] 采用高频电脉冲沉积技术在 Ni-20Cr 合金表面上沉积 MGH754 ODS 合金, 获得了 Ni-20Cr-Y₂O₃ 弥散氧化物微晶涂层。在 1 000 ℃空气中对 Ni-20Cr 合金及施加涂层的试样进行 100 h 的氧化实验。结果表明, 微晶化和添加弥散氧化物(Y₂O₃)促进了铬发生选择氧化形成 Cr₂O₃ 氧化膜, 提高了合金的抗高温氧化性能和氧化膜的粘附性。用 AFM, SEM, EDS 和 XRD 分别对 Ni-20Cr 合金与 Ni-20Cr-Y₂O₃ 弥散氧化物微晶涂层的形貌、结构和成分进行了研究, 讨论了弥散氧化物微晶涂层改善 Ni-20Cr 合金高温氧化性能的协同作用机理。

[关键词] 高频电脉冲沉积; 弥散氧化物微晶涂层; 高温氧化

[中图分类号] TG 174. 32

[文献标识码] A

国内外已有的研究表明^[1~5]: 在合金中添加少量的稀土或稀土氧化物, 或在合金表面施加含有稀土及其氧化物的涂层, 可以显著降低合金的恒温及循环氧化速率, 提高氧化膜的抗剥落能力, 因而改善合金的抗高温氧化性能; 合金的选择氧化与合金的晶粒尺寸之间有着依赖关系, 晶粒细化的合金发生选择氧化所需合金元素的临界含量明显低于晶粒粗大的合金发生选择氧化时的临界含量。

鉴于上述原因, 微晶涂层和弥散氧化物涂层均得到了发展, 在抗高温氧化方面表现出各自的优点。考虑到如果能将微晶化和添加弥散氧化物二者结合起来, 获得弥散氧化物微晶涂层, 有可能综合二者的优点, 特别是活性元素弥散氧化物将阻碍微晶的长大, 加强微晶的作用, 使弥散氧化物微晶涂层具有更佳的抗高温腐蚀性能。

本文作者采用新型高频电脉冲沉积设备在 Ni-20Cr 合金表面上沉积 Ni-20Cr-Y₂O₃ 弥散稀土氧化物微晶涂层, 对施加及未施加涂层的 Ni-20Cr 试样的抗氧化性能进行了研究, 并分析讨论了表面微晶化和弥散氧化物在提高合金抗高温氧化性能中的协同作用机理。

1 实验

本研究采用的高频电脉冲沉积铝化物涂层的设备如图 1 所示, 主要由高频脉冲电源和电极两大部

分组成。脉冲电源采用逆变技术和 PWM 控制策略并利用 IGBT 大功率电子开关斩波来产生脉冲^[6]。电脉冲沉积的参数为: 经逆变输出电压 22 V, 恒流输出电流 400 A, 放电频率 5 000 Hz, 占空比 1: 10, 一次脉冲的放电能量 0. 176 J。采用旋转式电极结构, 由手电钻、导电轴、电刷和阳极盘状电极(被沉积材料)组成。当作为阳极的盘状电极与作为阴极的试样相接近或接触时, 发生脉冲放电, 阳极材料被涂覆到阴极试样的表面形成涂层。

实验用的阳极材料为 MGH754 ODS 合金, 电极加工成盘状, 尺寸为: 直径 $d=25\text{ mm}$, 厚度 $L=2\text{ mm}$; 基体材料为 Ni-20Cr 铸态合金, 样品尺寸为 $10\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 2.5\text{ mm}$ 。两种合金的化学成分如表 1 所示。试样表面经 800 号水砂纸打磨, 并经超声波表面清洗等预处理, 然后通过高频电脉冲

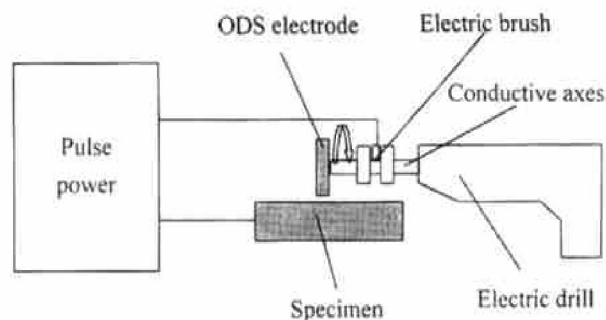


图 1 电脉冲沉积弥散氧化物微晶涂层的设备

Fig. 1 Schematic diagram of electro-spark deposition equipment

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59801002)

[收稿日期] 2000- 03- 05; [修订日期] 2000- 10- 16

[作者简介] 庞洪梅(1971-), 女, 博士研究生。

表 1 MGH754 ODS 和 Ni20Cr 合金成分

Table 1 Chemical compositions of MGH754 ODS and Ni20Cr alloys

Alloy	Composition/ %				
	Ni	Cr	Al	Ti	Y ₂ O ₃
MGH754 ODS	Bal.	20	0.3	0.5	0.6
Ni20Cr	Bal.	20.55			

沉积在试样表面沉积弥散氧化物微晶涂层或进行氧化实验。

高温氧化试验在 1000 °C 空气中进行, 试样装入烧至质量恒定的氧化铝坩埚内, 在水平管式炉中进行氧化。每隔 10h 取出样品, 分别称量试样及试样和坩埚的质量变化, 计算并绘制出氧化动力学曲线和氧化膜剥落量曲线。

采用原子力显微镜 (AFM)、扫描电镜 (SEM)、能谱 (EDS)、X 射线衍射 (XRD) 等方法对氧化 100h 后施加涂层和未施加涂层的试样进行了分析。

2 结果

2.1 涂层的形貌与成分

利用高频电脉冲沉积技术在 Ni20Cr 表面沉积 Ni20Cr-Y₂O₃ 弥散氧化物微晶涂层, 其 SEM 和 AFM 表面形貌、截面形貌以及涂层表面的 EDS 分析结果如图 2 所示。图 2(a) 所示的 SEM 表面形貌表明沉积的涂层较为平整, 具有熔融的特征。由于处理工艺存在急冷急热的过程, 造成了表面存在微裂纹, 但经多次涂覆后, 相互覆盖的涂层可弥补这种微裂纹造成的不利影响。图 2(b) 所示的 AFM 表面形貌揭示沉积的涂层具有微晶结构, 晶粒尺寸为几十至几百纳米。图 2(c) 所示为 Ni20Cr-Y₂O₃ 的截面形貌, 可见涂层的厚度大约为 150 μm, 涂层的结构比较均匀, 缺陷较少, 与基体为冶金结合。EDS 分析结果表明, 所获涂层成分与电极材料 MGH754 合金基本相同, 其中 Y 的含量在 0.25%

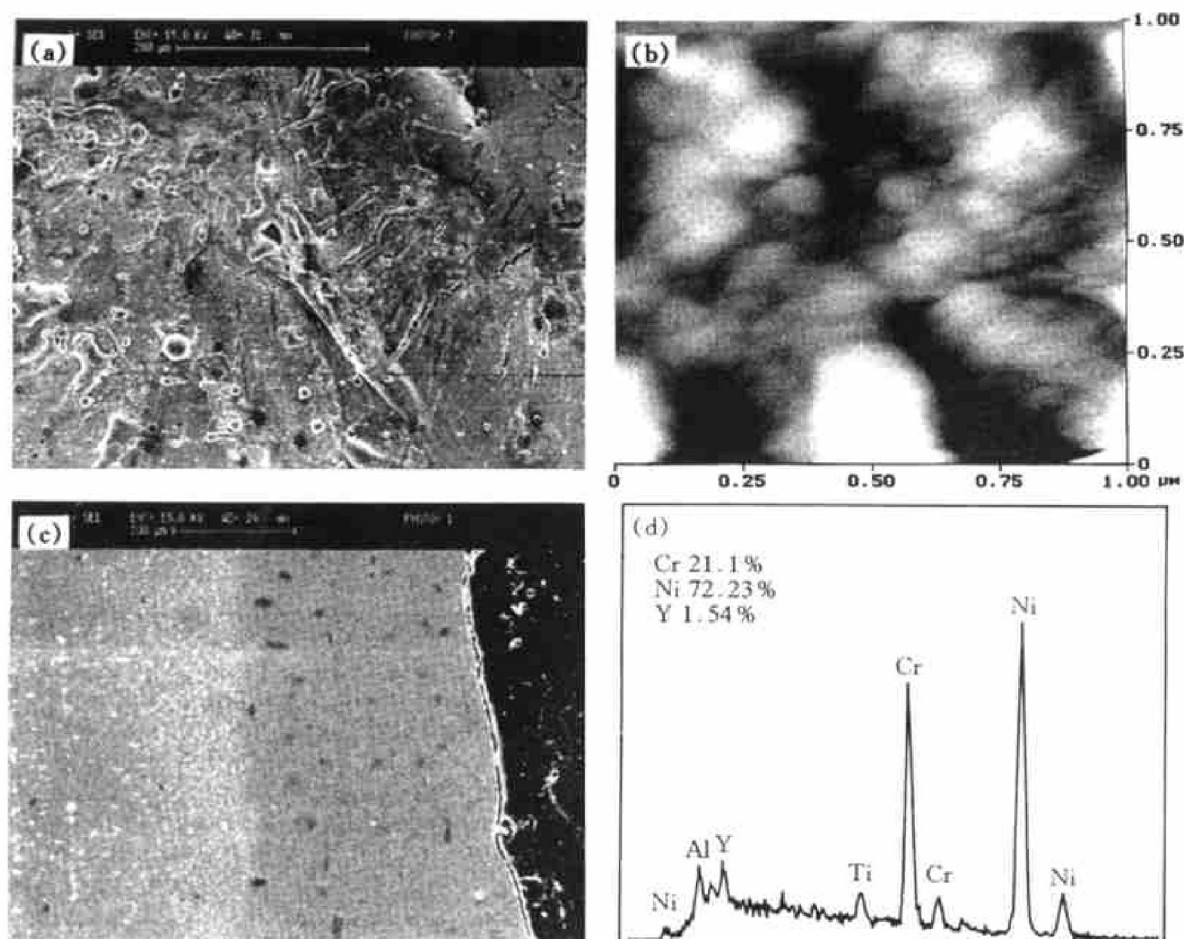


图 2 Ni20Cr-Y₂O₃ 弥散氧化物微晶涂层的 SEM 表面形貌(a), AFM 表面形貌(b) 和截面形貌(c) 以及涂层表面的能谱分析结果(d)

Fig. 2 SEM (a), AFM (b) and cross-sectional (c) morphologies and surface composition (d) of Ni20Cr-Y₂O₃ coatings

~ 1.85% 之间, 由于 Y 与 Cr 的结合能远大于 Y 与 Ni 的结合能, 导致了涂层中 Y 含量较高的位置 Cr 的含量相应也有所提高, 图 2(d) 所示是涂层表面局部 EDS 分析结果。

2.2 高温氧化性能

图 3 所示为 Ni-20Cr 合金和沉积 $\text{Ni-20Cr-Y}_2\text{O}_3$ 弥散氧化物微晶涂层的试样在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中的氧化增质和氧化物剥落量曲线。相比之下, $\text{Ni-20Cr-Y}_2\text{O}_3$ 弥散氧化物微晶涂层的氧化速率比 Ni-20Cr 合金显著下降; 与此对应, Ni-20Cr 合金的氧化膜剥落量也比较严重, 而沉积涂层后的氧化膜剥落量也比较少。

图 4 所示为施加与未施加 $\text{Ni-20Cr-Y}_2\text{O}_3$ 弥散氧化物微晶涂层的 Ni-20Cr 合金在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中氧化 100h 后的 XRD 分析结果。由图可见, Ni-20Cr 合金氧化后氧化膜主要由 NiO , Cr_2O_3 和 NiCr_2O_4 组成; 而沉积弥散氧化物微晶涂层氧化后, 氧化膜几乎全部由 Cr_2O_3 组成。

图 5 所示为施加与未施加 $\text{Ni-20Cr-Y}_2\text{O}_3$ 弥散氧化物微晶涂层的 Ni-20Cr 合金在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中氧化 100h 后的 SEM 表面形貌。 Ni-20Cr 合金氧化后表面生成的氧化膜晶粒尺寸较大, 主要是 NiCr_2O_4 尖晶石相; 而施加 $\text{Ni-20Cr-Y}_2\text{O}_3$ 弥散氧化物微晶涂层的表面生成的氧化物晶粒度非常细小, 主要是 Cr_2O_3 相。

图 6 所示为施加与未施加 $\text{Ni-20Cr-Y}_2\text{O}_3$ 弥散氧化物微晶涂层的 Ni-20Cr 合金在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 静态空

气中氧化 100h 后的 SEM 截面形貌。由图可见, Ni-20Cr 合金氧化后氧化膜厚且与基体的附着性差, 相反, 施加 $\text{Ni-20Cr-Y}_2\text{O}_3$ 弥散氧化物微晶涂层的氧化膜连续致密, 并且与基体融合在一起。

3 讨论

采用新型高频电脉冲沉积设备可成功地在 Ni-20Cr 合金表面沉积 $\text{Ni-20Cr-Y}_2\text{O}_3$ 弥散氧化物微晶涂层。在传统的电脉冲沉积(又称为电火花表面处理)设备中, 电极结构通常为机械振动式, 即通过电极上下运动来控制回路的通断, 因此放电的频率由电极振动的频率所控制, 通常为 100Hz 左右。电脉冲沉积涂层的沉积速率和表面质量与电参数有关, 其规律是提高放电频率和单脉冲的放电能量, 沉积速率提高; 涂层的表面质量通常主要由单脉冲的放电能量决定, 其能量增大, 单脉冲的沉积量就提高, 但表面变得粗糙。因此, 只有提高放电频率和适当调整单脉冲的放电能量, 才能有效地同时提高涂层的沉积速率和表面质量。在本研究中, 使用 IGBT 大功率电子开关斩波来产生脉冲, 电脉冲频率可控制在 5000Hz , 比传统的电脉冲沉积的频率高 50 倍, 但单脉冲的放电能量变化不大, 因而高频电脉冲使沉积速率显著提高。由于本研究采用旋转式电极, 电极对试样表面有一定的摩擦力, 使涂层变得平整。从涂层的元素分析结果可知, 所获涂层成分与电极材料 MGH754 合金基本相同。脉冲放电产生的高能等离子体温度可达 $10000\text{ }^\circ\text{C}$, 因此,

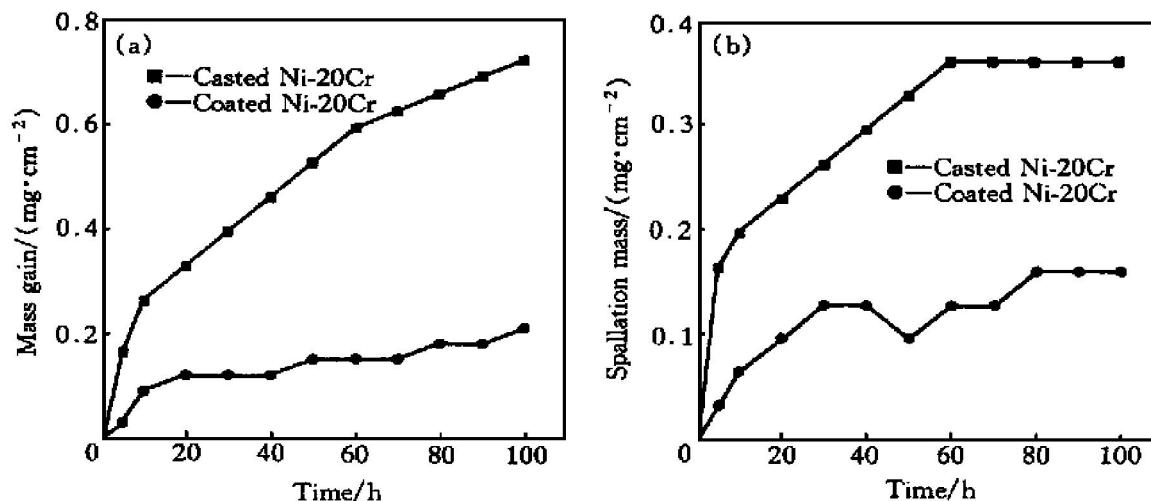


图 3 Ni-20Cr 合金及沉积 $\text{Ni-20Cr-Y}_2\text{O}_3$ 涂层在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 静态空气中氧化 100h 后的氧化动力学曲线(a)及氧化物剥落曲线(b)

Fig. 3 Oxidation kinetic curves of mass gain vs time (a) and spallation mass vs time (b) of Ni-20Cr alloy and $\text{Ni-20Cr-Y}_2\text{O}_3$ coatings oxidized in air at $1000\text{ }^\circ\text{C}$

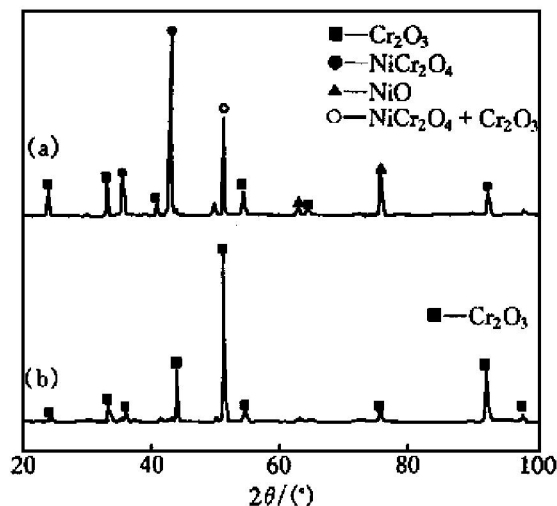


图 4 Ni20 合金(a) 和 Ni20Cr-Y₂O₃ 涂层(b) 在 1000 °C 空气中氧化 100 h 后的 XRD 分析结果

Fig. 4 XRD results of Ni20Cr alloy (a) and Ni20Cr-Y₂O₃ coatings (b) oxidized in air at 1000 °C for 100 h

试样表面的涂层的沉积是在液相，甚至是在气相下完成的。由于高能脉冲发生的时间只有几十微秒，所以涂层以极快的速度被试样基体冷却，形成冶金结合的晶粒尺寸为几十到几百纳米的微晶涂层。

近年来，我们通过高能量密度等离子体处理，在 Ni20Cr 和 Ni20Cr-Y₂O₃ 表面获得了微晶涂层^[7]。研究发现，Ni20Cr 合金表面微晶化和 Y₂O₃ 的弥散分别促进了 Cr 的选择氧化，表面微晶化处理的 Ni20Cr-Y₂O₃ 合金比 Ni20Cr-Y₂O₃ 合金本身具有更好的抗高温氧化性能。因此，如果能够成功地获得 Ni20Cr-Y₂O₃ 弥散氧化物微晶涂层，那么

这种涂层也会具有优异的抗高温氧化性能。本研究的结果已证实了这一结论。

由于微晶化和添加弥散氧化物都能够降低形成 Cr₂O₃ 膜的 Cr 的临界含量，因此，微晶和弥散稀土氧化物在提高 Ni20Cr-Y₂O₃ 弥散氧化物微晶涂层的抗氧化性能中存在协同作用。

按照 Wagner's 的合金选择氧化理论^[8]，在 A-B 合金中发生选择氧化形成连续致密的 BO 氧化膜 B 的临界浓度 N_B 为

$$N_B = \frac{V_m}{Z_B m_O} \left[\frac{\pi K_p}{D} \right]^{\frac{1}{2}}$$

式中 V_m 是合金摩尔体积； Z_B 是 B 原子的价态； m_O 是氧原子的质量； D 是 B 在合金中的扩散系数； K_p 是只生成 B 的氧化膜时的抛物线速度常数。

根据短路扩散原理，微晶化增大了 D 值；弥散稀土氧化物可以使氧化铬的生长机理发生变化，即由原来的 Cr 向外扩散为主变成氧向内扩散为主，其结果是氧化速率显著降低， K_p 值减小。因此，根据 Wagner 的选择氧化理论公式，微晶化和弥散氧化物颗粒 Y₂O₃ 协同作用降低了形成 Cr₂O₃ 膜合金中所需的 Cr 的临界含量，使 Ni20Cr-Y₂O₃ 弥散氧化物微晶涂层形成了 Cr₂O₃ 保护膜。同时，Ni20Cr-Y₂O₃ 弥散氧化物微晶涂层在改善 Ni20Cr 合金的抗高温氧化性能方面还具有如下特点。

1) 按照 Stringer^[9] 的观点，在形成 Cr₂O₃ 的合金中添加稀土氧化物可以显著提高 Cr₂O₃ 的形核率，缩短 Cr₂O₃ 横向生长的距离，使 Cr₂O₃ 晶粒细化，进一步促进 Cr₂O₃ 连续层的形成；微晶也可提高 Cr₂O₃ 的形核率，促进 Cr₂O₃ 连续层的形成。

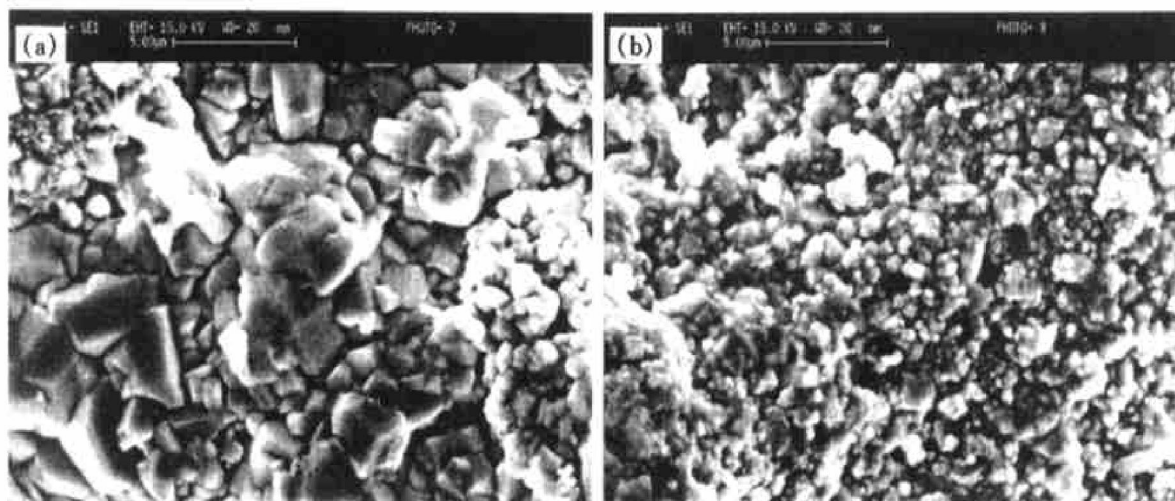


图 5 Ni20Cr 合金(a) 和 Ni20Cr-Y₂O₃ 涂层(b) 在 1000 °C 空气中氧化 100 h 后的表面形貌

Fig. 5 Surface morphologies of Ni20Cr alloy (a) and Ni20Cr-Y₂O₃ coatings (b) oxidized in air at 1000 °C for 100 h

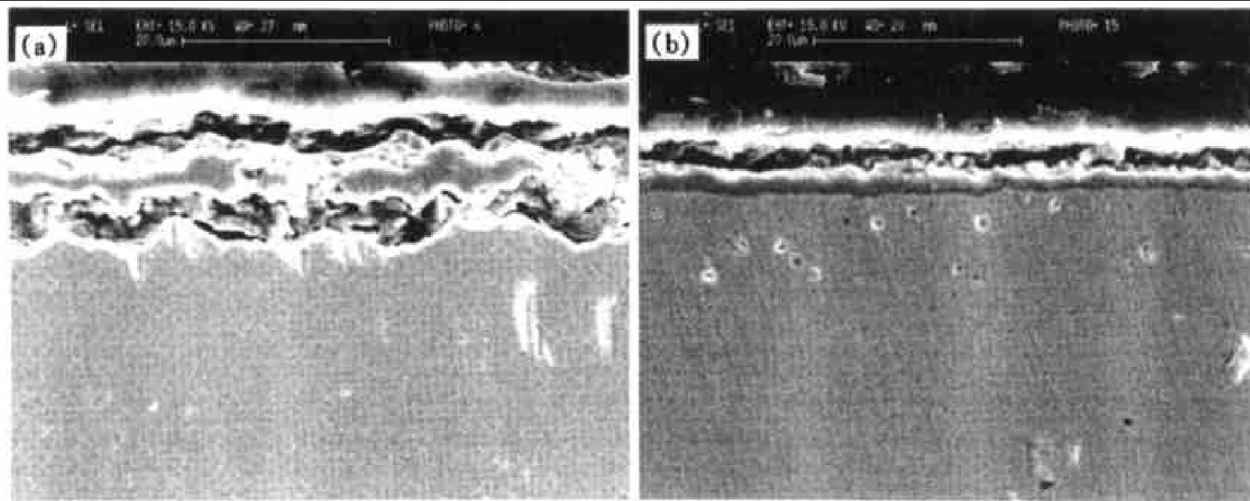


图 6 Ni-20Cr 合金(a) 和 $\text{Ni-20Cr-Y}_2\text{O}_3$ 涂层(b) 在 1000 °C 空气中氧化 100 h 后的截面形貌

Fig. 6 Cross-section morphologies of Ni-20Cr alloy (a) and $\text{Ni-20Cr-Y}_2\text{O}_3$ coatings (b) oxidized in air at 1000 °C for 100 h

2) Cr_2O_3 晶粒细化有利于在高温下发生蠕变, 松弛氧化膜中的应力, 提高氧化膜的附着力和抗剥落能力^[10]。

3) 通常情况下, 微晶合金或微晶涂层在高温条件下是不稳定的, 微晶晶粒会通过再结晶而长大。弥散氧化物颗粒能阻碍晶粒的长大^[11], 这可能是弥散氧化物微晶涂层在高温氧化的条件下可以长时间保持细晶的另一个重要原因。

4 结论

1) 利用新型高频电脉冲沉积装置在 Ni-20Cr 合金表面上成功获得了 $\text{Ni-20Cr-Y}_2\text{O}_3$ 弥散氧化物微晶涂层, 涂层厚度为 150 μm 左右, 表面平整、厚度均匀, 与基体呈冶金结合状态。

2) $\text{Ni-20Cr-Y}_2\text{O}_3$ 弥散氧化物微晶涂层在 1000 °C 空气中氧化 100 h 的结果表明, 氧化速率和氧化膜的剥落量均显著降低, 涂层具有优异的抗高温氧化性能和抗氧化膜剥落能力。

3) 微晶化和弥散氧化物对提高涂层的抗氧化性能存在协同作用。由 Wagner 的合金选择氧化理论可以解释这种协同作用。

4) 弥散氧化物还可以提高 Cr_2O_3 的形核率, 阻碍微晶的长大, 延长涂层的寿命。

[REFERENCES]

[1] Angermann H H, Nishi K, Aono Y, et al. Evolution of oxide on Ni-base ODS superalloys [J]. Oxid Met, 1997,

48(1/2): 1- 39.

- [2] Hou P Y and Stringer J. The effect of surface applied reactive metal oxides on the high temperature oxidation of alloys [J]. Mater Sci Eng, 1987, 87: 295- 302.
- [3] Giggins C S and Pettit F S. The oxidation of TDC (Ni-20Cr-2 vol pct ThO_2) between 900 and 1200 °C [J]. Trans AIME, 1969, 245: 2495- 2514.
- [4] Baer D R and Merz M D. Differences in oxides on larger and small grained 304 stainless steel [J]. Metall Trans, 1982, 13A: 473- 485.
- [5] Wang F and Lou H. Oxidation behavior and scale morphology of normal grained CoCrAl alloy and its sputtered microcrystalline coating [J]. Mater Sci Eng, 1990, A129: 279- 285.
- [6] ZHENG Yi-ting(郑宜庭) and HUANG Shi-sheng(黄石生). Arc Welding Electric Resource(弧焊电源) [M]. Beijing: Mechanical Industry Publishing House, 1994.
- [7] He Y, Qi H, Bai X, et al. Synergistic effects of surface micro-crystallization and Ce addition on selective oxidation of Ni-20Cr alloy [J]. High Temperature Materials and Processes, 2000, 19(2): 71- 77.
- [8] Wagner C. Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys [J]. J Electrochem Soc, 1952, 99(10): 369- 380.
- [9] Stringer J. The reactive element effect in high temperature corrosion [J]. Mater Sci Eng, 1989, A120: 129.
- [10] Lou H, Wang F, Xia B, et al. High-temperature oxidation resistance of sputtered micro-grain superalloy K38G [J]. Oxidation of Metals, 1992, 38: 3- 4.
- [11] He Y, Huang Z, Qi H, et al. Oxidation behaviour of microcrystalline Ni-20Cr-Y₂O₃ ODS alloy coatings [J]. Materials Letters, 2000, 45: 79- 85.

Oxidation behaviour of Ni-20Cr-Y₂O₃ ODS microcrystalline coatings

PANG Hong-mei, QI Hu-bin, HE Ye-dong, WANG De-ren

(Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, P. R. China)

[Abstract] Ni-20Cr-Y₂O₃ ODS microcrystalline coatings were prepared on the surface of the Ni-20Cr alloy by a high frequency electro-spark technique. The coatings have metallurgical bonding with the substrate of alloy. Oxidation in air at 1 000 °C for 100 h shows that the selective oxidation of Cr has been promoted to form the Cr₂O₃ scale by the microcrystalline structure and the oxide dispersions of Y₂O₃ in the coatings. The oxidation resistance and the adhesion of oxide scales to the substrate are also improved. The surface morphologies, structure and composition of the Ni-20Cr alloy and the Ni-20Cr-Y₂O₃ ODS microcrystalline coatings were observed and analyzed by AFM, SEM, EDS and XRD. The synergistic effects of oxide dispersed microcrystalline coatings on improving the oxidation resistance of the alloy Ni-20Cr have been discussed.

[Key words] high-frequency electro-spark deposition; Ni-20Cr-Y₂O₃ ODS microcrystalline coatings; oxidation

(编辑 何学锋)