

[文章编号] 1004-0609(2002)03-0415-07

双极串联脉冲放电沉积微晶涂层的高温氧化行为^①

徐 强¹, 何业东¹, 齐慧滨¹, 王德仁¹, 李正伟², 高 唯²

(1. 北京科技大学 北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室, 北京 100083;

2. Department of Chemical and Material Engineering, The University of Auckland, New Zealand)

[摘 要] 提出了一种以脉冲电源两极作为沉积电极, 以被处理试样作为感应电极, 发生串联脉冲放电沉积金属涂层的新技术。通过“针—板—针”电极放电实验证实了上述串联脉冲放电过程。采用改进的双极串联电脉冲沉积设备在 1Cr18Ni8 不锈钢基体上沉积了 1Cr18Ni8 微晶涂层和弥散 Y_2O_3 微小颗粒的 1Cr18Ni8 微晶涂层。在 950 °C 空气中进行的高温氧化实验结果表明, 获得的 1Cr18Ni8 微晶涂层极大地提高了抗高温氧化性能, 同时还证实了在微晶涂层中施加微小弥散 Y_2O_3 颗粒有助于进一步降低涂层的氧化速率及提高氧化膜的抗剥落性能。

[关键词] 双极串联脉冲放电; 微晶涂层; 高温氧化

[中图分类号] TG 174.32; TG 174.4

[文献标识码] A

在高温下使用的金属材料除要求其具有足够高的力学性能外, 还必须具备良好的抗高温氧化性能。在基体金属表面施加抗高温氧化涂层是能兼顾高温力学性能和抗高温氧化性能的有效途径之一^[1]。在涂层制备方法中, 由于电脉冲沉积 (EPD) 技术设备简单, 操作方便快捷, 尤其适于结构复杂构件的现场操作等优点, 已被得到广泛应用^[2]。传统的 EPD 技术是采用以棒状沉积电极做正极, 而以被处理部件做负极进行两极间直接放电的沉积方式。这种两极间放电方式存在涂层沉积效率比较低的缺点^[3]。目前, EPD 涂层技术在国内外正得到不断的改进^[4~6]。

涂层的微晶化对提高涂层抗氧化性能有非常好的作用。许多研究表明, 涂层的微晶化可以增加涂层中的晶界数量, 降低生成保护性氧化膜的合金元素发生选择氧化所需的临界含量^[7, 8]。

由于稀土元素及其氧化物具有降低金属在高温下的氧化速率, 改变氧化膜的生长机制, 改善氧化膜与基体的结合力等优点, 因此, 在高温涂层制备中, 添加稀土元素或其氧化物也已成为广泛共识^[9~12]。在本研究中, 采用双极串联电脉冲沉积设备在 1Cr18Ni8 不锈钢基体上沉积 1Cr18Ni8 微晶涂层和弥散 Y_2O_3 微小颗粒的 1Cr18Ni8 微晶涂层, 同时研究了微晶涂层及弥散 Y_2O_3 微小颗粒对 1Cr18Ni8 不锈钢高温氧化性能的影响。

1 实验方法

1.1 串联脉冲放电的实验验证

影响气体电击穿的主要因素是击穿电场强度和电场分布^[13]。由于实际应用的振动 EPD 沉积装置中沉积电极通常是棒状结构, 具有较小的曲率半径, 而被处理材料表面的曲率半径相对而言则很大, 这种电极结构的放电属于典型的极不均匀电场中的气体放电^[14~16]。为了阐明双极串联脉冲放电的规律, 我们用“针—板—针”电极结构来模拟这种振动式串联电脉冲放电的电极组成。

“针—板—针”电极串联放电测量装置如图 1 所示。“针—板—针”电极结构由 2 个针电极和 1 个板电极组成, 脉冲电源的两极分别接在 2 个针电极上, 而板电极则作为一个感应电极。针电极由螺丝钉制成, 直径为 4.0 mm, 其顶部加工成光滑的半球形表面。板电极由普碳钢板制成, 尺寸为 30 mm × 26 mm × 2 mm, 板电极表面打磨至 1200 号水砂纸后抛光。针、板电极间用绝缘胶木固定。测量用高压脉冲电源系自行设计, 其输出电压连续可调。电极间火花放电间隙的测量采用非接触式光学垂高仪来完成。测量在大气条件下进行。

选择了 3 组电压值, 分别测量了每组电压下 2 个针电极与板电极的放电间隙之和。测量方法为先固定一个针电极与板电极的距离不动, 通过旋

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (59801002)

[收稿日期] 2001-07-31; [修订日期] 2001-10-20

[作者简介] 徐 强 (1967-), 男, 博士研究生。

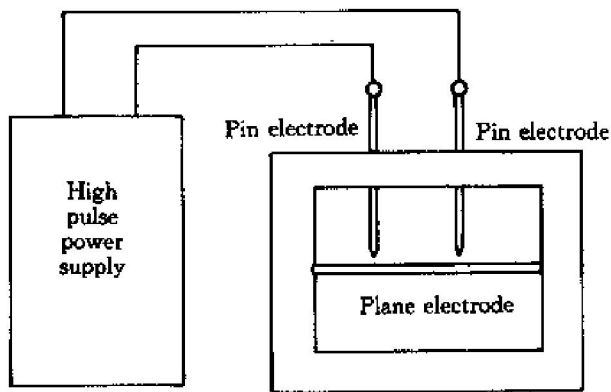


图 1 串联脉冲放电测量装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram for measuring device of series electro-pulse discharge

转另一针电极逼近板电极,当两电极间的距离达到气体击穿临界值时,针、板电极间产生火花放电,测量其放电间隙,然后计算两个“针—板”电极间放电间隙之和。

1.2 串联 EPD 制备微晶涂层

在本研究中,串联 EPD 设备采用 D9130A 型电火花表面强化机,不改变其 RLC 电路结构,只是将其电极振动器由原来的夹持单电极变为夹持双电极,使两个沉积电极平行排列,彼此通过尼龙相互绝缘,两个电极分别与电源正极和负极相接,其结构如图 2 所示。在沉积涂层过程中,两个电极同时振动并与被处理的试样表面接触,两个电极同时产生脉冲放电。

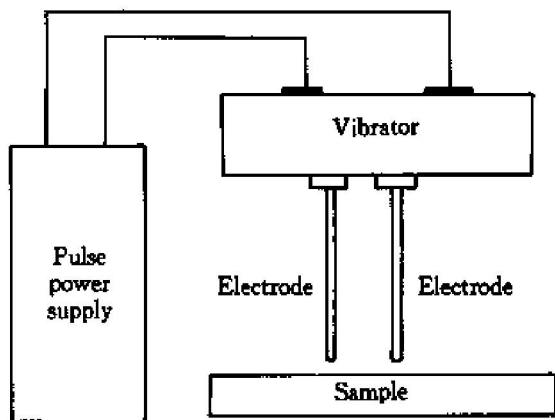


图 2 串联电脉冲沉积装置

Fig. 2 Schematic diagram for series electro-pulse discharge deposition device

制备涂层的电极材料和试样均为工业用 1Cr18Ni8 不锈钢。电极尺寸为直径 4 mm,长 10 cm;试样尺寸为 14 mm × 10 mm × 2 mm。试样表面打磨到 1200 号水砂纸,并经超声波表面清洗等前

处理后,用双极串联电脉冲沉积装置将电极材料沉积在试样表面形成微晶涂层。在试样表面均匀施加一层纳米级 Y_2O_3 颗粒后,再将电极材料沉积到试样表面,则可制备出弥散 Y_2O_3 的微晶涂层。

1.3 高温氧化性能测试

高温氧化试验在 950 °C 空气条件下进行 100 h。试验时,将沉积有涂层的试样和无涂层的对比试样分别装入烧至恒重的石英坩埚内,一同放入水平管式炉中,每隔 10 h 称量一次样品质量。称量时,从炉中取出样品,然后分别称量试样和试样加上坩埚的质量变化。

沉积涂层试样和氧化后的试样表面形貌和微观结构用 SEM 和 AFM 进行观察,氧化膜成分和相组成分别采用 EDS 和 XRD 进行分析。

2 实验结果

2.1 放电间隙—电压关系

在“针—板—针”电极系统中,在每组电压下均观测到两个针状电极与板电极间串联的两个间隙同时放电,在板电极的两个放电点上均观测到有沉积产物出现。6 组电压下放电间隙之和的平均值如图 3 所示。可以看出,两种极性结构的串联“针—板—针”电极的两个放电间隙之和均随着两个针极间电压的增大而增加,这也证实了利用串联电脉冲放电进行涂层沉积在技术上是可行的。

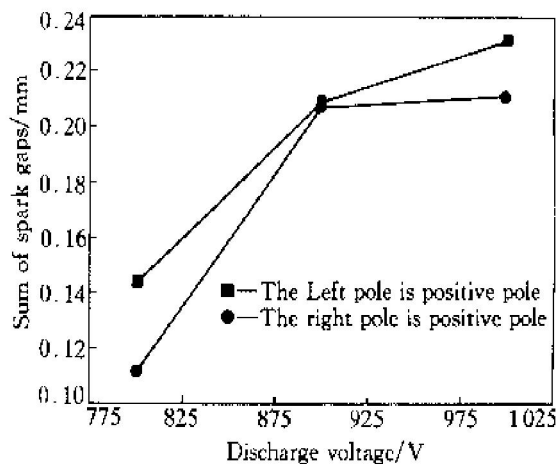


图 3 串联放电间隙和的平均值与电压的关系

Fig. 3 Average of sums of series spark gaps vs voltage

2.2 涂层的形貌和组成

图 4 为采用双极串联 EPD 技术在 1Cr18Ni8 不锈钢基体上沉积 1Cr18Ni8 微晶涂层和弥散 Y_2O_3

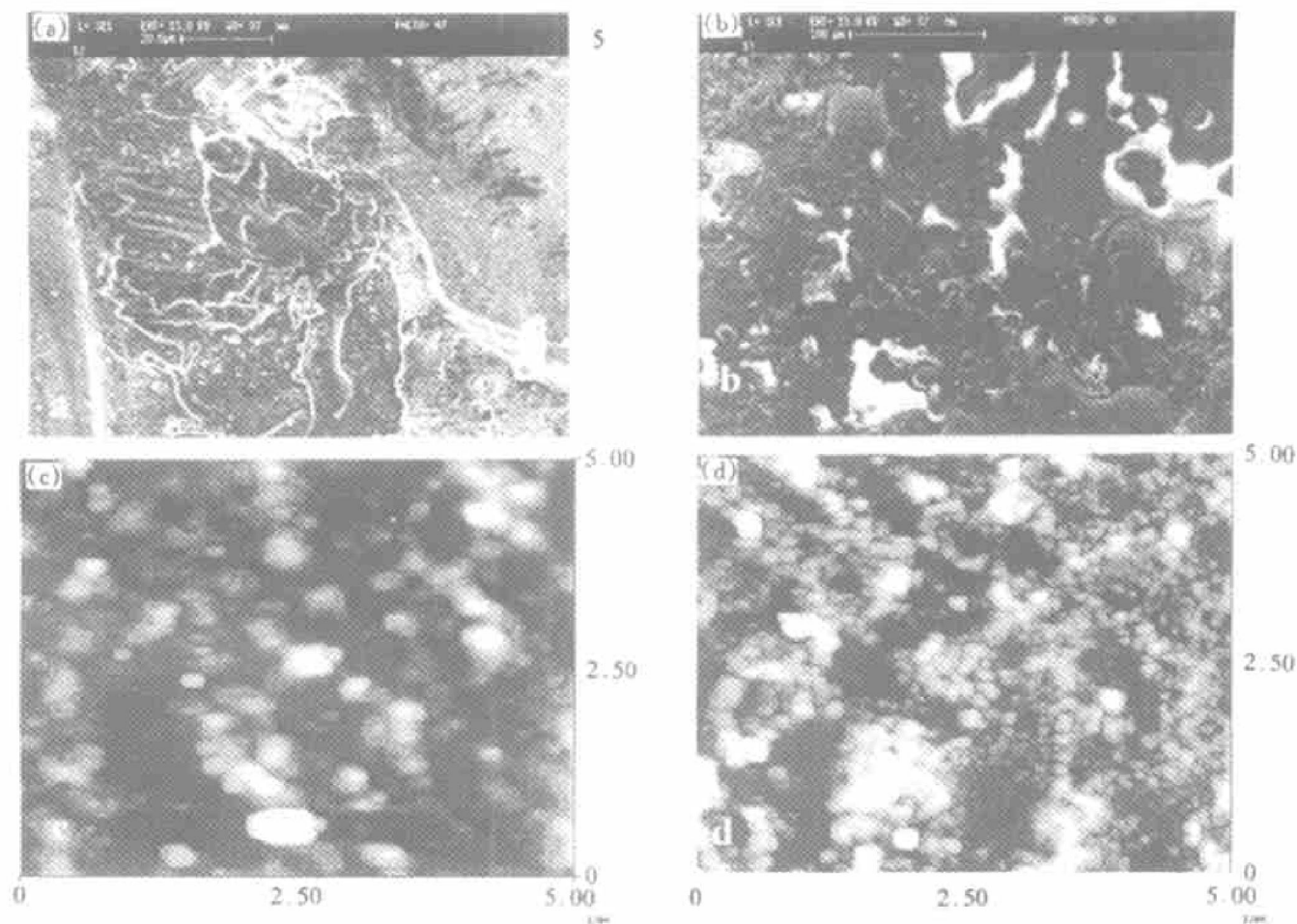


图 4 1Cr18Ni8 微晶涂层和弥散 Y_2O_3 的 1Cr18Ni8 微晶涂层表面的 SEM 和 AFM 形貌照片

Fig. 4 SEM surface morphologies (a), (b) and AFM images (c), (d) of 1Cr18Ni8 microcrystalline coating (a), (c) and 1Cr18Ni8 microcrystalline coating with dispersed Y_2O_3 nanoparticles (b), (d)

微小颗粒的 1Cr18Ni8 微晶涂层表面的 SEM 和 AFM 形貌照片。由图 4(a) 和 (b) 的 SEM 形貌可见, 涂层表面具有熔融的特征, 这是由电脉冲沉积的微焊接性质所决定的, 表明涂层与基体具有冶金结合。由图 4(c) 和 (d) 表面 AFM 形貌可以看到, 两种涂层中的晶粒大小都在 50~200 nm 之间, 均为微晶涂层。EDS 分析表明: 沉积的 1Cr18Ni8 微晶涂层与基体材料具有十分相近的化学成分, 同时还显示弥散 Y_2O_3 微小颗粒的 1Cr18Ni8 微晶涂层表面含有 33.63% (质量分数) 的 Y。图 4(b) 中白色区域即为 Y_2O_3 富集区域, 该涂层的稀土元素 Y 含量远远高于一般的 ODS 合金涂层^[5]。

2.3 高温氧化性能

图 5 所示为施加涂层试样和无涂层对比试样在 950 °C 空气中氧化 100 h 的氧化增质—时间曲线及氧化物剥落量—时间曲线。施加涂层极大地降低了 1Cr18Ni8 不锈钢的氧化增质速率, 并且显著降低了氧化物的剥落, 而且弥散 Y_2O_3 的 1Cr18Ni8 微晶

涂层的作用较 1Cr18Ni8 微晶涂层更为明显。

图 6 所示为氧化 100 h 后表面氧化膜的 XRD 分析结果。1Cr18Ni8 对比试样的氧化膜主要由 NiO , Cr_2O_3 和铁铬尖晶石等氧化物组成; 沉积 1Cr18Ni8 微晶涂层试样的氧化膜主要由 Cr_2O_3 及少量的 Fe_3O_4 所组成, Fe_3O_4 的产生是由于在高温下铁离子溶入 Cr_2O_3 层而形成的^[17]; 沉积 1Cr18Ni8+ Y_2O_3 微晶涂层试样的氧化膜除了有 Cr_2O_3 和 Fe_3O_4 外, 还有 Y_2O_3 。

图 7 为试样氧化膜的 SEM 表面形貌照片。图 7(a) 显示 1Cr18Ni8 对比试样表面的氧化膜非常厚, 且发生了严重的剥落, 外氧化层剥落后的形貌如图 7(b) 所示。1Cr18Ni8 微晶涂层的氧化膜较薄, 剥落非常轻微, 表面有许多细小的团簇状 Cr_2O_3 小颗粒。1Cr18Ni8+ Y_2O_3 涂层的氧化膜组成不均匀, 除了团簇状的 Cr_2O_3 外, 还有很多平滑的富钇相(图 7(f))。

氧化物表面 EDS 分析表明, 1Cr18Ni8 不锈钢对比试样表面氧化膜的 Cr/Fe 为 1/1.71, 1Cr18Ni8

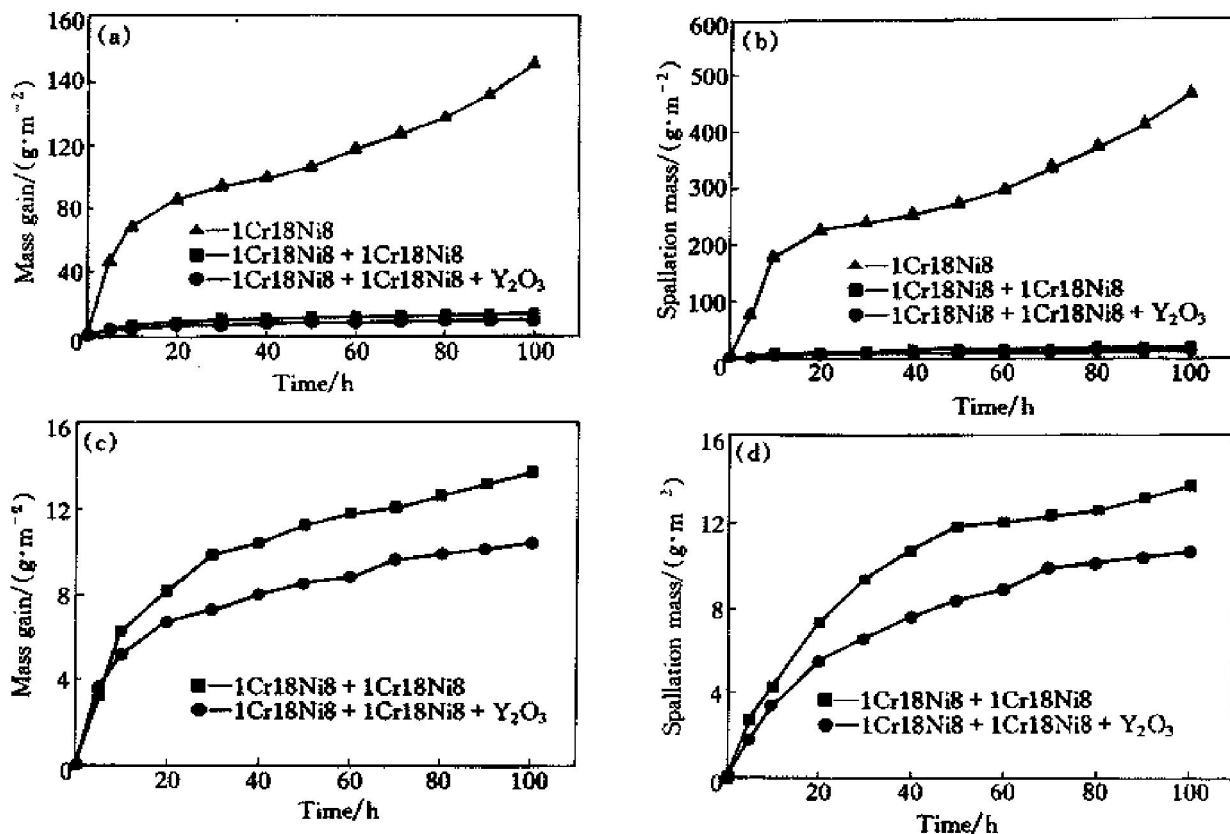


图 5 在 950 °C 空气中氧化 100h 的氧化动力学曲线

Fig. 5 Oxidation kinetic curves at 950 °C in air for 100 h

(a), (c) —Mass gain vs time curves; (b), (d) —Spallation mass vs time curves

微晶涂层试样氧化膜的 Cr/Fe 为 1.64/1, 而弥散 Y_2O_3 的 1Cr18Ni8 微晶涂层试样氧化膜的 Cr/Fe 为 1.55/1。这证明了两种微晶涂层均明显促进了 Cr 的选择氧化。

3 分析与讨论

传统的 EPD 技术是把沉积电极和被沉积基体分别作为脉冲电源的输出两极, 利用两极间直接放电来沉积涂层。本研究中, 将脉冲电源的两极均作为沉积电极, 而把被沉积基体材料作为放电电场中的静电感应介质, 利用其表面在电源输出两极构成的电场中能够产生感应电荷的物理性质, 把它作为一种感应电极来与电源电极建立起气体击穿电场。虽然这种沉积方式的物理本质仍然是气体放电, 但它彻底改变了电脉冲沉积过程中放电电场的建立方式。这样在不增加沉积设备的情况下, 就可以将原来的单电极沉积变为双电极沉积, 从而可大幅度提高沉积效率。通过“针—板—针”电极对串联 EPD 放电的模拟可以看出, 虽然串联沉积不改变工作电源, 但由于串联放电的空气击穿间隙增加为两个, 所以串联沉积时脉冲电源的输出电压和功率要比传

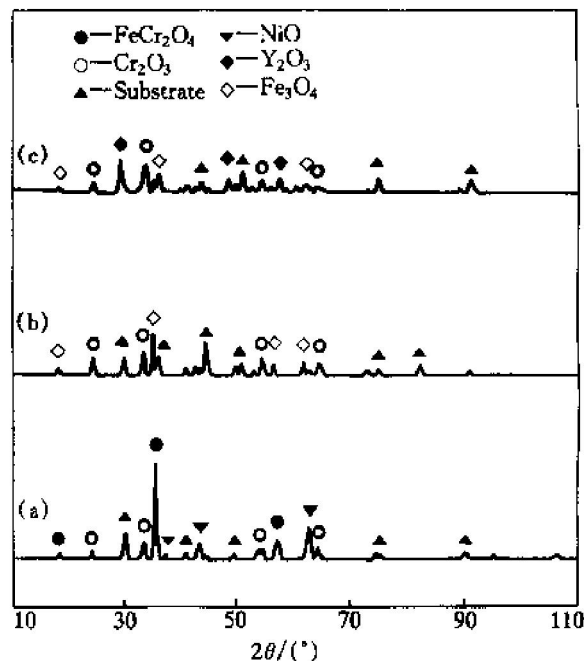


图 6 在 950 °C 空气中氧化 100 h 后氧化膜的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of oxides at 950 °C in air for 100 h

(a) —1Cr18Ni8; (b) —1Cr18Ni8 microcrystalline coating; (c) —1Cr18Ni8 + Y_2O_3 microcrystalline coating

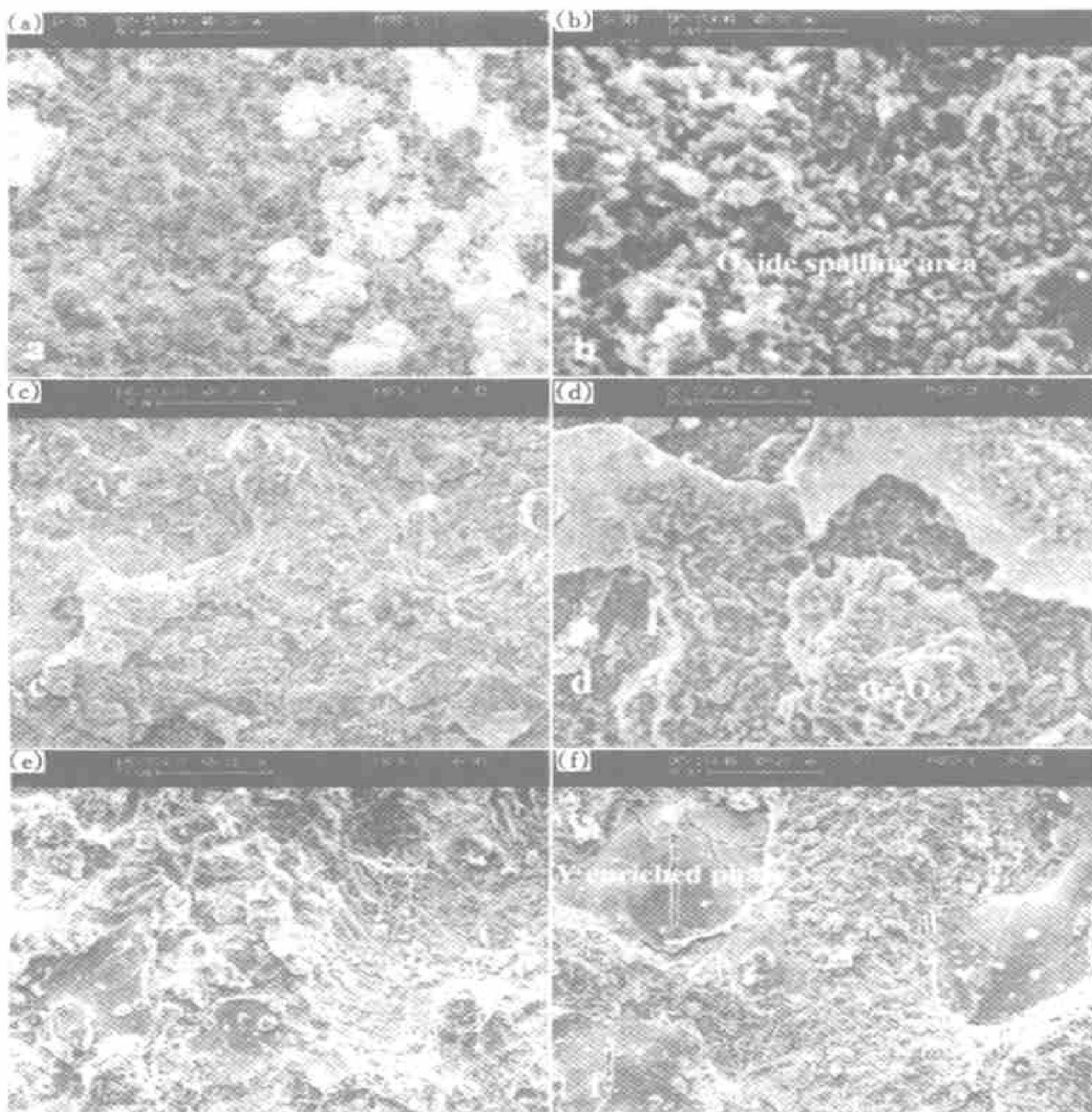


图 7 在 950 °C 静态空气中氧化 100h 的氧化膜表面形貌

Fig. 7 SEM surface morphologies of oxide scale after oxidation in air at 950 °C for 100 h

(a), (b) 1Cr18Ni8; (c), (d) 1Cr18Ni8 microcrystalline coatings; (e), (f) 1Cr18Ni8 + Y_2O_3 microcrystalline coatings

统电脉冲沉积方式增大一些。但是在工业上常用电脉冲沉积装置的功率输出范围内, 串联 EPD 方式完全可以替代传统 EPD 方式。

同传统 EPD 一样, 在串联 EPD 过程中, 由于被沉积基体材料表面熔化区与其下面的基体之间存在着极大的温度梯度, 同时沉积电极随振动器与基体快速振动接触, 使电火花不断产生和熄灭。这种快速加热和冷却过程, 可以使涂层组织细化^[3]。本研究中成功地采用串联 EPD 技术制备了与基体合金成分相同的微晶涂层和弥散了 Y_2O_3 微小颗粒的微晶涂层。

在 950 °C 空气中的氧化实验结果表明: 所获得

的 1Cr18Ni8 微晶涂层和弥散 Y_2O_3 微小颗粒的 1Cr18Ni8 微晶涂层均极大地降低了 1Cr18Ni8 不锈钢的氧化速度并显著提高了氧化膜的附着性能。同时还发现两种涂层均使表面氧化层中的 Cr 含量提高, 即促进了 Cr 的选择性氧化。微晶化与添加弥散稀土氧化物颗粒对提高涂层的抗高温氧化性能有很多相同的促进作用^[9~12]。首先, 二者共同促进了保护性氧化膜的生成。由于微晶化增加了涂层的晶界数量, 为 Cr 的扩散提供了快速通道, 同时也为氧化物的生长提供了大量的优先形核位置^[7], 从而促进了氧化膜的形核, 涂层表面微晶化还可以降低生成保护性氧化膜 Cr_2O_3 所需 Cr 的临界含量; 而弥散

稀土氧化物颗粒作为氧化膜的形核中心,也促进了氧化膜的形核与长大。这些作用的结果是使氧化膜晶粒可以通过横向生长而快速连接起来,即合金表面只要生成一层很薄的氧化膜即可形成连续氧化膜。其次,二者均可以提高保护性氧化膜的抗剥落性能。微晶化表面可以形成细晶氧化膜,这种细晶氧化膜可以通过扩散蠕变释放生长应力和部分热应力^[18];而弥散稀土氧化物颗粒在促进晶粒细化、降低生成保护性氧化膜 Cr_2O_3 所需 Cr 的临界含量的同时,还通过改变氧化膜的生长机制,即将金属离子向外传输为主变为氧向内传输为主,从而降低了基体合金的氧化速率,并减小了金属基体与氧化膜之间的空位产生,增强了氧化膜的粘附性^[19~21]。此外,弥散稀土氧化物颗粒的存在,可以防止细晶氧化膜的粗化,因此在弥散氧化物微晶涂层中微晶和弥散氧化物对提高合金抗氧化性能的作用可互相加强,即存在着“协同效应”^[5,6]。本实验结果进一步证实了这种效应的存在。

4 结论

1) 提出了一种以脉冲电源输出两极作为沉积电极,以被处理试样作为感应电极,发生串联脉冲放电沉积金属涂层的新技术。“针—板—针”电极放电模拟实验证明了双极串联放电沉积是可行的。把基体合金作为感应电极进行串联电脉冲沉积涂层的方法,不仅保持了传统电脉冲沉积涂层技术的优点,而且大幅度提高了沉积效率。

2) 采用双极串联电脉冲沉积涂层技术在 1Cr18Ni8 不锈钢基体表面成功地获得了 1Cr18Ni8 微晶涂层和弥散 Y_2O_3 微小颗粒的 1Cr18Ni8 微晶涂层,涂层与基体材料呈冶金结合。

3) 950 °C 空气中的氧化实验表明,在 1Cr18Ni8 不锈钢表面沉积的微晶涂层和弥散 Y_2O_3 颗粒的微晶涂层均可显著降低其氧化速率,并且大幅度提高氧化膜的抗剥落性能。在微晶涂层中加入弥散 Y_2O_3 颗粒可以使它们提高氧化性能的作用互相补充,产生“协同效应”。

[REFERENCES]

- [1] 朱日彰,何业东,齐慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1995. 339– 351
ZHU Ri-zhang, HE Ye-dong, QI Hu-bin. High-Temperature Corrosion and Anti-High-Temperature Corrosion Materials [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1995. 339– 351.
- [2] Johnson R N, Sheldon G L. Advances in electrodeposited coating process [J]. J Vac Sci Technol, 1986, A4(6): 2740– 2746.
- [3] Johnson R N. Electrodeposited coatings for high temperature wear and corrosion applications [A]. Elevated Temperature Coatings: Science and Technology I [C]. The Minerals, Metals & Materials Society, 1995. 265– 267.
- [4] Raghunathan S, Stiglich J J, Sudarshan T S. Characterization of Ir/10W deposited by pulsed electrode surfacing (PES) [A]. Elevated Temperature Coatings: Science and Technology I [C]. The Minerals, Metals & Materials Society, 1995. 303– 312.
- [5] He Y, Huang Z, Qi H, et al. Oxidation behaviour of microcrystalline Ni20Cr-Y₂O₃ ODS alloy coatings [J]. Materials Letters, 2000, 45: 79– 85.
- [6] PANG Hong-mei, QI Hu-bin, HE Ye-dong, et al. High-frequency electrodeposition of microcrystallized MGH754 ODS alloy coatings [J]. Science in China (Series B), 2000, 43(5): 540– 546.
- [7] Lobb R C, Evans H E. Formation of protective oxide film on chromium-depleted stainless steel [J]. Met Sci, 1981, 15(6): 267– 274.
- [8] Giggins C S, Pettit F S. The effect of alloy grain size and surface deformation on the selective oxidation of chromium in Ni-Cr alloys at temperatures of 900 °C and 1100 °C [J]. Transactions of The Metallurgical Society of AIME, 1969, 245: 2509– 2514.
- [9] Strawbridge A, Rapp R A. The role of reactive elements on scale growth in high-temperature oxidation of pure nickel, iron, cobalt, and copper [J]. J Electrochem Soc, 1994, 141(7): 1905– 1915.
- [10] Pieraggi B, Rapp R A. Chromia scale growth in alloy oxidation and the reactive element effect [J]. J Electrochem Soc, 1993, 140(10): 2844– 2850.
- [11] Stringer J. The reactive element effect in high-temperature corrosion [J]. Mater Sci Eng, 1989, A120: 129– 137.
- [12] Hou P Y, 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.
- [13] 金维芳. 电介质物理学 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1996. 125– 134.
JIN Wei-fang. Physics of Dielectrics [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1996. 125– 134.
- [14] 徐学基, 诸定昌. 气体放电物理 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1996. 212– 216.

- XU xueji, ZHU Dingchang. Physics of Gas Discharge [M]. Shanghai: Fudan University Press, 1996. 212–216.
- [15] 张良莹, 姚 熹. 电介质物理 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1991.
- ZHANG Liang-ying, YAO Xi. Physics of Dielectrics [M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1991.
- [16] 朱德恒, 严 璋. 高电压绝缘 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1992. 34–39.
- ZHU De-heng, YAN Zhang. High Voltage Insulation [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1992. 34–39.
- [17] Birks N, Meier G H. Introduction to High Temperature Oxidation of Metals [M]. Edward Arnold Ltd, 1983.
- [18] Karch J, Birringer R, Gleiter H. Ceramics ductile at low temperature [J]. Nature, 1987, 330(12): 556–558.
- [19] Wagner C. Theoretical analysis of the diffusion progress determining the oxidation rate of alloys [J]. J Electrochem Soc, 1952, 99(10): 369–380.
- [20] Walters L C, Grace R E. Self diffusion of ^{51}Cr in single crystals of Cr_2O_3 [J]. J Appl Phys, 1965, 36: 2331–2332.
- [21] Oishi Y, Kingery W D. Self-diffusion of oxygen in single crystal and polycrystalline aluminum oxide [J]. J Chem Phys, 1960, 33: 480–486.

High-temperature behavior of micro-crystallized coatings deposited by series double-pole electro-pulse discharge

XU Qiang¹, HE Yedong¹, QI Huibin¹,
WANG Deren¹, LI Zhengwei², GAO Wei²

(1. Beijing Key Laboratory for Corrosion, Erosion and Surface Technology,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Department of Chemical and Material Engineering, The University of Auckland, New Zealand)

[Abstracts] A new series double-pole electro-pulse discharge technique for the coating deposition was proposed, in which both positive and negative poles of the pulse power were used as depositing electrodes and the treated alloy as an induced electrode. The electro-pulse discharge process was verified by a set of pin-plan-pin electrode device. 1Cr18Ni8 micro-crystalline coatings and 1Cr18Ni8 micro-crystalline coatings dispersed with nano- Y_2O_3 particles were prepared on the surface of 1Cr18Ni8 by a modified double-poles deposition device. The experimental results show that the oxidation resistance of 1Cr18Ni8 micro-crystalline coatings in air at 950 °C is improved greatly. It was found that the addition of dispersed Y_2O_3 particles into the micro-crystalline coatings can reduce the scaling rate and enhance the oxide spallation resistance still further.

[Key words] series double-pole electro-pulse discharge; micro-crystalline coatings; high-temperature oxidation

(编辑 袁赛前)