

文章编号: 1004- 0609(2000) 02- 0175- 04

溅射 Ni-5Cr-5Al 纳米晶涂层抗高温氧化性能^①

陈国锋, 楼翰一

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

摘 要: 研究了一种低 Cr、低 Al 的 Ni-Cr-Al 系合金 Ni-5Cr-5Al(摩尔分数, %) 溅射涂层的抗高温氧化性能。结果表明: 虽然 Ni-5Cr-5Al 溅射涂层在 1000 °C 氧化 200 h 后外表面生成 NiO, NiAl₂O₄ 和 Al₂O₃ 等复杂氧化物, 但表现出很高的抗高温氧化性能。进一步分析表明, 这一方面与溅射纳米晶涂层上生成的外氧化物粘附性好有关, 另一方面与在 NiO, NiAl₂O₄ 和涂层之间生成一层完整的 α -Al₂O₃ 有关。此外还讨论了在 Al 含量很低情况下 Ni-5Cr-5Al 溅射涂层 Al₂O₃ 的生长机制。

关键词: Ni-5Cr-5Al; 高温氧化; 溅射; 纳米晶涂层

中图分类号: TG174.1

文献标识码: A

Ni 基高温合金是一种重要的耐高温氧化材料, 广泛应用于燃气轮机叶片等高温部件。由于其成分复杂, 在研究氧化规律时不可能对众多元素逐一考察。Ni-Cr-Al 合金是其基本组成部分, 对简单的 Ni-Cr-Al 系合金进行研究对于判断外氧化膜的组成及抗高温氧化性能极为有益。

国内外的学者已经对铸态普通晶粒 Ni-Cr-Al 系合金的高温氧化规律进行了研究并建立了相应的氧化物分布图^[1], 他们发现晶粒细化可以提高材料的抗高温氧化性能^[2~5], 利用溅射工艺可以获得纳米晶涂层, 而纳米晶的抗高温氧化性能则更加突出, 这一方面可以降低生成单一 Al₂O₃ 的 Al 含量, 另一方面则大大提高了氧化膜的粘附性^[6~9]。因而对溅射 Ni-Cr-Al 系合金纳米晶涂层进行研究将有助于提高对纳米晶涂层优异抗氧化性能的认识, 并且对合理选择涂层成分也有帮助。对一种 Ni-Cr-Al 系合金纳米晶涂层的高温氧化试验表明, 在 20% (质量分数) Cr 存在的情况下, 2% Al 含量就能生成单一 Al₂O₃ 保护膜^[10]。很明显, 这除了与纳米晶促进 Al 的选择性氧化有关外, 与 Cr 所发挥的第三元素效应也有一定关系^[11]。然而在进一步降低 Cr 的含量、保持 Al 的含量变化不大时, 溅射纳米晶涂层的抗高温氧化性能以及在 Cr, Al 含量很低时纳米晶涂层外氧化膜的生成规律尚不清楚。本文报道了一种低 Cr 低 Al 的 Ni-Cr-Al 系合金 Ni-5Cr-5Al 溅射涂层的氧化行为及抗高温氧化性能。

1 实验方法

Ni-5Cr-5Al 合金经真空感应冶炼, 加工成 380 mm × 127 mm × 6 mm 的溅射用靶及 15 mm × 10 mm × 3 mm 的试样。采用平面磁控溅射仪制备涂层。溅射前试样用砂纸磨至 600[#], 喷砂, 超声波清洗。溅射工艺参数为: 氩气分压 0.2 Pa, 功率 2 kW, 基体温度 250 °C。溅射涂层成分与基体基本相同。溅射涂层厚度约 50 μ m。

静态氧化实验在 1000 °C 空气中进行, 共 200 h。每隔 20 h 从炉中取出试样冷至室温, 然后称量。天平感量 0.1 mg。

用原子力显微镜 (AFM) 来判断涂层晶粒尺寸, 用 X 射线衍射, 扫描电镜及能谱分析方法对氧化产物的成分, 相结构及表面形貌进行综合分析。

2 实验结果

2.1 溅射涂层 AFM 形貌

溅射 Ni-5Cr-5Al 涂层为典型的柱状结构, 与文献[6~8]报道的相同。图 1 为溅射 Ni-5Cr-5Al 涂层的 AFM 形貌。从图中可以看到, 溅射涂层的平均晶粒度小于 100 nm, 因而认为所获得的涂层为纳米晶涂层。

2.2 氧化动力学曲线

图 2 为铸态 Ni-5Cr-5Al 及其溅射涂层在

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 59671060

收稿日期: 1999- 02- 02; 修订日期: 1999- 04- 20

作者简介: 陈国锋(1972-), 男, 博士研究生

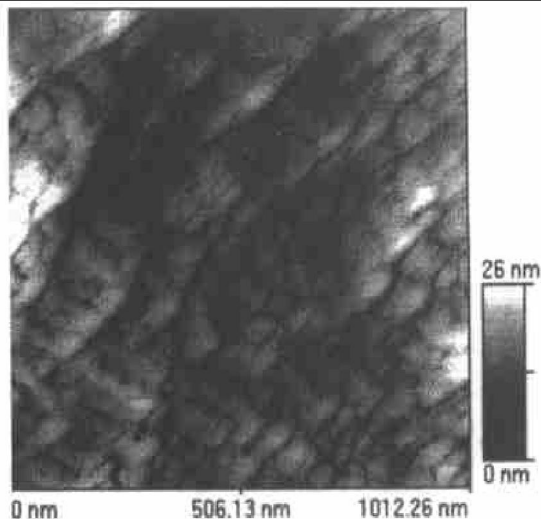


图 1 溅射 Ni-5Cr-5Al 涂层 AFM 形貌

Fig. 1 AFM image of as-sputtered Ni-5Cr-5Al coating

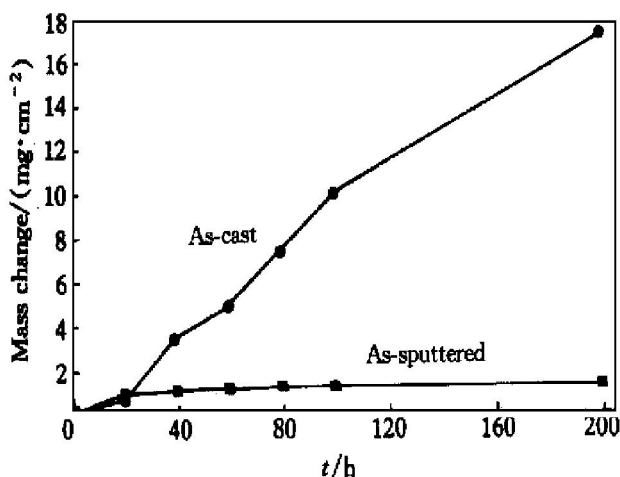


图 2 Ni-5Cr-5Al 合金及其溅射涂层氧化动力学曲线

Fig. 2 Oxidation kinetics curves of Ni-5Cr-5Al alloy and its sputtered coating

1000 °C 的氧化动力学曲线。在氧化初期(20 h)，溅射涂层氧化增质要大于铸态合金，这主要与溅射涂层的快速氧化过程有关。随后铸态合金氧化增质则大大高于溅射涂层，这与铸态合金在氧化过程中发生失稳氧化有关，即早期生成的氧化膜不断剥落而造成对合金的不断氧化。而溅射涂层氧化增质随后趋于平缓，氧化 200 h 后表面平整光洁，无氧化膜剥落现象，表明溅射涂层抗高温氧化性能优异。

2.3 氧化膜相结构

图 3 为溅射 Ni-5Cr-5Al 涂层在 1000 °C 氧化不同时间后 X 射线衍射结果。氧化 1 h 后氧化物主要由 NiO 组成，含少量 NiAl₂O₄。氧化 20 h 后 NiAl₂O₄ 增多，而且 α -Al₂O₃ 也开始生成。200 h 氧化后， α -Al₂O₃ 已很多，并与 NiO 和 NiAl₂O₄ 组成外氧化物。这表明溅射 Ni-5Cr-5Al 涂层在 Al、Cr 量很少的情

况下不能生成单一氧化物组成的氧化膜，而是生成由多种氧化物组成的氧化膜。在这种情况下溅射涂层仍能表现出优异的抗高温氧化性，这可能与氧化膜的结构有一定关系。

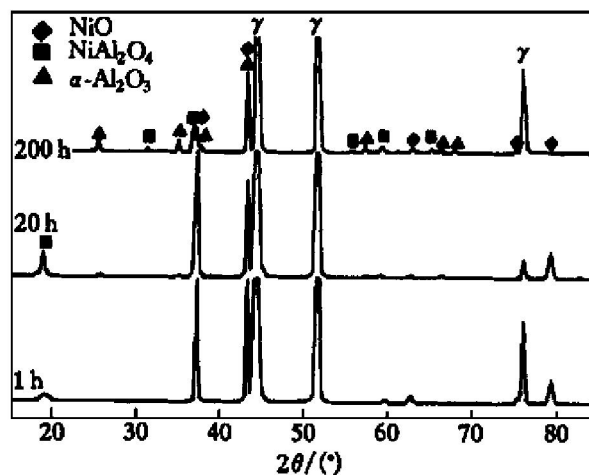


图 3 溅射 Ni-5Cr-5Al 涂层氧化不同时间后 XRD 结果

Fig. 3 XRD spectra of sputtered Ni-5Cr-5Al coating after different times of oxidation

2.4 氧化膜表面形貌及断面分析

图 4(a) 为溅射 Ni-5Cr-5Al 涂层氧化 200 h 后氧化膜外表面形貌。在氧化膜上可同时观察到 NiO 和 NiAl₂O₄ 的存在，没有观察到 α -Al₂O₃，但根据 X 射线衍射结果， α -Al₂O₃ 是存在的。图 4(b) 为溅射 Ni-5Cr-5Al 涂层氧化 200 h 后氧化膜的断面形貌，可以看到涂层表面有一层致密氧化膜，对这层氧化膜进一步观察发现它由两层氧化物组成，能谱分析表明上面一层为 NiAl₂O₄，下面一层为 Al₂O₃，如图 5 所示。这表明一层致密 α -Al₂O₃ 存在于 NiO、NiAl₂O₄ 和涂层之间。由于这一层 α -Al₂O₃ 的保护使得溅射 Ni-5Cr-5Al 涂层表现出很高的抗高温氧化性能。

3 讨论

溅射纳米晶涂层生成的氧化膜可以通过扩散蠕变来消除氧化过程中产生的生长应力和热应力，从而具有很好的粘附性^[6~9]。除了粘附性好氧化膜不发生剥落外，还需要一层具有保护性的氧化物如 Cr₂O₃、Al₂O₃。溅射 Ni-5Cr-5Al 涂层长时间氧化后没有生成一层单一 Cr₂O₃ 或 Al₂O₃ 保护膜，而是生成了分层结构氧化膜。优异的粘附性保证了氧化膜中不同氧化物之间，氧化膜和涂层之间良好的结合；氧化膜中一层 α -Al₂O₃ 提供了可靠的保护，从而溅射 Ni-5Cr-5Al 纳米晶涂层表现出优异的抗高

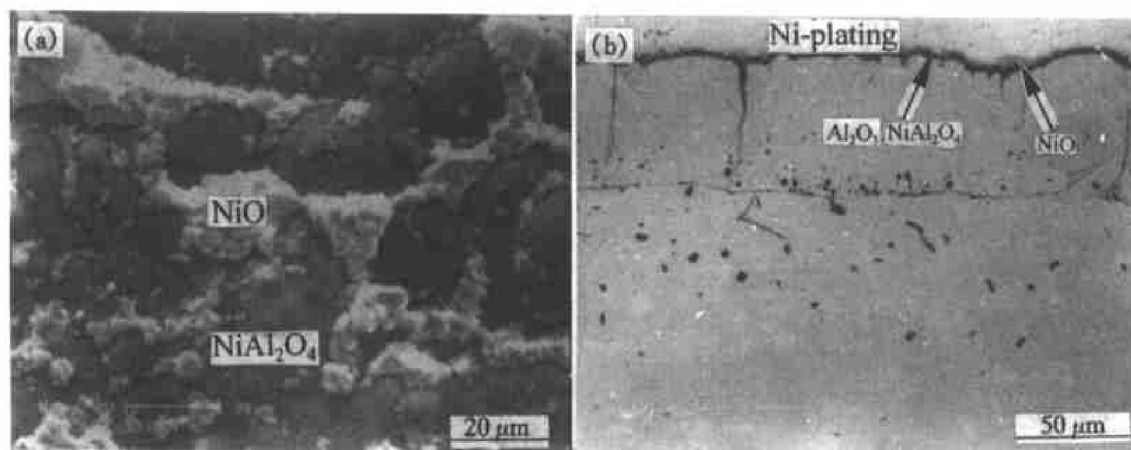


图 4 溅射 Ni5Cr5Al 涂层氧化 200 h 后的表面形貌 (a) 和断面形貌 (b)

Fig. 4 Morphology of sputtered Ni5Cr5Al coating after 200 h oxidation

(a) —Surface; (b) —Cross section

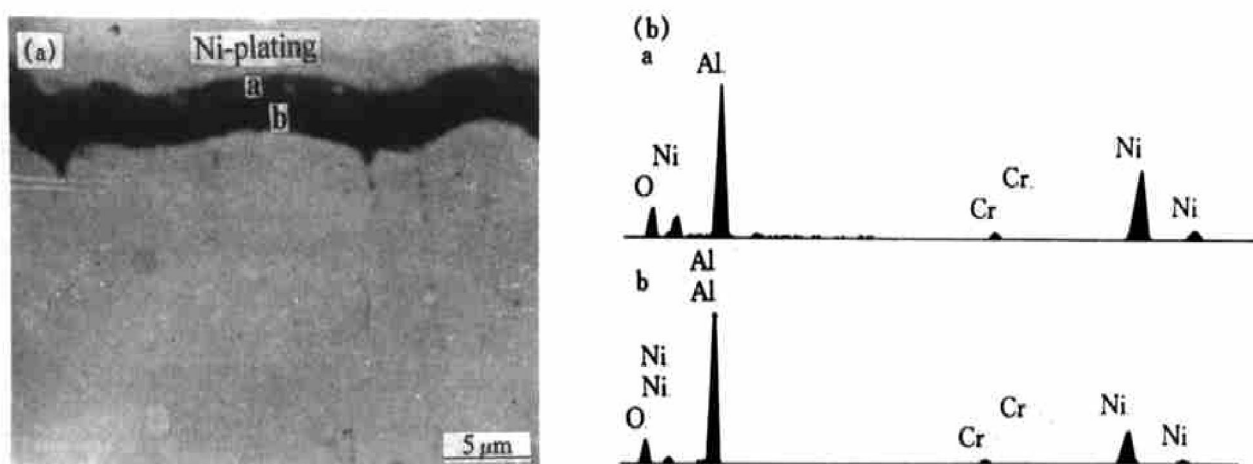


图 5 溅射 Ni5Cr5Al 涂层氧化 200 h 后氧化膜的断面形貌及能谱分析

Fig. 5 Cross-section morphology (a) and corresponding EDAX results (b) of sputtered Ni5Cr5Al coating after 200 h oxidation

温氧化性能。

根据 1000 °C Ni-Cr-Al 系合金氧化物分布图^[1], Ni5Cr5Al 属于 NiO+Ino 区域, 而溅射态 Ni5Cr5Al 纳米晶涂层生成复杂氧化物, 没有内氧化现象, 其氧化物生成规律有些类似于属于 Al₂O₃ 区域铸态普通晶粒 Ni-Cr-Al 合金氧化物生成规律^[12]: 在氧化初期生成 NiO 和 NiAl₂O₄, 之后发生 Al 的氧化并生成不连续 Al₂O₃; 由于合金中 Al 含量很高, 向 Al₂O₃ 前沿扩散量及速度都大, 从而保证了一层连续 Al₂O₃ 的生成。

根据铸态普通晶粒 Ni-Cr-Al 合金生成 Al₂O₃ 规律, 对溅射 Ni5Cr5Al 纳米晶涂层氧化膜生长过程可作如下分析: 由于 Ni5Cr5Al 纳米晶涂层中 Cr 和 Al 含量较低, 在氧化初期先发生 Ni 的氧化, 生成 NiO。溅射 Ni5Cr5Al 涂层晶粒非常细小, NiO 在表面很快聚集长大, 这时通过 NiO 传输的氧量减

少。虽然氧活度降低, 但由于 Al, Cr 与 Ni 相比具有较低的形成自由能^[13], 从而发生 Al 和 Cr 的选择性氧化, 形成了一个不连续的 (CrAl)₂O₃ 反应区。反应区的建立使得氧活度更加减小, 这时只能发生 Al 的氧化并生成 Al₂O₃。由于 Al₂O₃ 极易与 NiO 发生固态反应生成 NiAl₂O₄, 这样在涂层表面会生成 NiO, NiAl₂O₄。随着氧化时间的进一步延长, 反应区消失而 NiO 和 NiAl₂O₄ 层变得致密, 导致从外界环境通过这层氧化膜扩散至 NiO, NiAl₂O₄ 和涂层界面的氧已非常少, 氧的扩散系数显著降低。而纳米晶涂层可以提高 Al 的扩散系数, Al 的相对浓度提高, 这时生成一层完整的 Al₂O₃。

4 结论

1) 溅射 Ni5Cr5Al 涂层 1000 °C 氧化 200 h 后

表面生成 NiO, NiAl_2O_4 和 Al_2O_3 复杂氧化物, 在 NiO, NiAl_2O_4 和涂层之间为一层完整致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

2) 由于氧化膜很好的粘附性以及一层 Al_2O_3 的保护, 溅射 Ni-5Cr-5Al 涂层表现出优异的抗高温氧化性能。

3) Al_2O_3 层的形成与氧化初期生成一层 NiO 和 NiAl_2O_4 后所造成的氧分压降低以及 Al 相对浓度提高有关。

REFERENCES

- [1] Wallwork G R and Hed A Z. Some limiting factors in the use of alloys at high temperature [J]. Oxid Met, 1971, 3: 171~ 184.
- [2] Merz M D. The oxidation resistance of fine-grained sputter-deposited 304 stainless steel [J]. Metall Trans A, 1979, 10: 71~ 77.
- [3] Takeyama M and Liu C T. Surface oxidation and ductility loss in boron-doped Ni_3Al at 760 °C [J]. Scrip Metall, 1989, 23: 727~ 731.
- [4] Huber G G and David A S. The effect of alloy grain size on the transient oxidation behavior of an alumina-forming alloy [J]. Oxid Met, 1992, 37: 125~ 142.
- [5] LIU Z, HE Y and GAO W. Surface nanocrystallization of 316S stainless steel and its effect on oxidation behavior [J]. J Mater Eng Perform, 1998, 7: 88~ 92.
- [6] LOU H, WANG F, ZHU S, et al. Oxide formation of K38G superalloy and its sputtered micrograined coating [J]. Surf Coat Tech, 1994, 63: 105~ 114.
- [7] LOU H, TANG Y, SUN X, et al. Oxidation behavior of sputtered microcrystalline coating of superalloy K17F at high temperature [J]. Mater Sci Eng, 1996, A207: 121~ 128.
- [8] LOU Harryi(楼翰一), TANG Your-jun(唐幼军), SUN Xiao-feng(孙晓峰), et al. K17F 高温合金溅射微晶涂层的抗循环氧化性能[J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals(中国有色金属学报), 1995, 5(4): 87~ 92.
- [9] WANG F, LOU H and WU W. The oxidation resistance of a sputtered microcrystalline TiAl-Intermetallic Compound film [J]. Oxid Met. 1995, 43: 395~ 409.
- [10] LIU Z, GAO W, Dahm K, et al. The effect of coating grain size on the selective oxidation behavior of Ni-Cr-Al alloy [J]. Scrip Mater, 1997, 37: 1551~ 1558.
- [11] Stott F H, Wood G C and Stringer J. The influence of alloying element on the development and maintenance of Al_2O_3 protective scales [J]. Oxid Met. 1995, 44: 113 ~ 145.
- [12] Giggins C S and Pettit F S. Oxidation of Ni-Cr-Al alloys between 1000 °C and 1200 °C [J]. J Electrochem Soc, 1971, 118: 1782~ 1790.
- [13] ZHU Ri-zhang(朱日彰), HE Ye-dong(何业东) and QI Hu-bin(齐慧滨). High-temperature corrosion and high-temperature corrosion resistance materials(高温腐蚀及耐高温腐蚀材料)[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1995, 28.

Oxidation resistance of sputtered Ni-5Cr-5Al nanocrystalline coating

CHEN Guo-feng, LOU Harryi

*State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and Protection of Metals,
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, P. R. China*

Abstract: The oxidation resistance of sputtered Ni-5Cr-5Al(mole fraction, %) coating in air at 1000 °C was investigated. The results indicated that NiO, NiAl_2O_4 and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ complex oxide were formed on the sputtered coating after 200 h oxidation whereas good oxidation resistance was shown. The good oxidation resistance is related to the excellent adhesion shown by the oxide scale and a complete $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ layer formed between the NiO, NiAl_2O_4 layer/coating. The formation mechanism of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ was studied.

Key words: sputtering; nanocrystalline coating; Ni-Cr-Al; oxidation resistance

(编辑 何学锋)