

K17F 高温合金溅射微晶层的抗循环氧化行为^①

楼翰一

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 沈阳 110015)

唐幼军 孙晓峰 管恒荣

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

摘 要 用溅射方法获得了晶粒尺寸小于 $0.1\ \mu\text{m}$ 的高温合金 K17F 的微晶涂层, 对铸态高温合金 K17F 及其溅射微晶层的循环氧化行为进行了研究。结果表明, 微晶层中只含 γ 相, 不含 γ' 和碳化物相, 为匀相组织。它在 $1000\ \text{C}$ 的抗循环氧化性能较铸态合金有极大提高。溅射微晶层具有优异的防护性和粘附性, 在冷却过程中不会开裂, 即使在 100 次循环氧化后仍未见剥落。

关键词 微晶 高温合金 循环氧化 溅射 氧化膜

金属与合金的微晶结构可以容易地由溅射离子镀(SIP)方法获得。对成分复杂的高温合金, 亦可用 SIP 法制备同成分的微晶薄膜。文献[1]报导了高温合金 K17F 微晶层的恒温氧化行为。结果表明微晶层上只生成单一的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 而同成分的铸态合金上却生成包括 Al_2O_3 及 Ti、Cr、Ni 氧化物的复杂氧化物。

镍基铸造高温合金按高温氧化时表面生成氧化物不同, 可以分为生成 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 保护膜两种类型^[2,3]。属于生成 Cr_2O_3 膜型的 K38G 合金溅射微晶层的抗静态氧化及抗循环氧化行为已进行了较多的研究^[4,5]。K17F 是属于生成 Al_2O_3 型的合金, 静态氧化研究表明 K17F 合金溅射微晶涂层较普通渗铝层有更好的抗氧化性能, 在涂层与基体间又不产生脆性有害相, 故可代替普通的渗铝涂层使用。对航空发动机, 特别是军用航空发动机来说, 叶片涂层不但要有好的抗氧化性能, 而且由于频繁的起飞降落, 需要有优异的抗循环氧化性能。但 K17F 合金在微晶状态下的抗循环氧化性能尚未被研究过。

本文研究了 K17 微晶涂层的抗循环氧化行为, 并且对微晶改善抗循环氧化的机理进行了讨论。

1 实验方法

实验用镍基高温合金 K17F 成分见附表。

附表 K17F 合金的成分

元素	C	Co	Cr	Al	Ti
质量分数/%	0.17	10.0	12.5	4.0	4.5
元素	Ta	Nb	W	Mo	Ni
质量分数/%	3.75	0.8	2.75	1.75	Bal

合金经真空感应冶炼, 加工成 $20\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 试样和溅射涂层用的靶。溅射法制备微晶涂层的工艺过程见[4], 在铸态 K17F 合金表面溅射 K17F 微晶涂层, 层厚约 $40\ \mu\text{m}$ 。溅射参数为氩分压 0.13 Pa , 样品温度 $300\ \text{C}$ 。

循环氧化实验在垂直放置的管式电炉中进行, 样品用 Ni-Cr 丝悬挂, 在 $1000\ \text{C}$ 炉中保温 1 h, 然后在空气中冷却 10 min。依此类推, 共进行 100 次循环。每隔一定时间, 将样品称量, 与静态氧化试验不同, 此时只计氧化皮自自然剥落后的样品重量, 天平感量为 0.01 mg 。

用金相显微镜、X 射线衍射、电子探针、扫描电镜及能谱分析等方法分析氧化后的涂层、基体合金及氧化产物的成分和相结构。

为了比较铸态合金和溅射微晶层上氧化膜

① 国家自然科学基金和金属腐蚀与防护国家重点实验室资助项目(编号 59071025)

收稿日期: 1994-10-20; 修回日期: 1995-01-03

的抗剥落性,用了声发射(AE)技术。众所周知,声发射技术可对氧化膜上初始产生的微小开裂进行探测,有很高的灵敏度。声发射测量参数如下:AE总增益86dB,固定门槛电压1V。铸态合金与微晶涂层样品在电炉中升温,到1000℃保温15h,然后在炉内缓慢冷却。在升温、保温及冷却的过程中测量声发射信号。

2 实验结果

2.1 溅射微晶层的结构特征

K17F与普通铸造Ni合金一样,主要由 γ (Ni固溶体)、 γ' (Ni₃(Al,Ti))和碳化物相组成,平均晶粒尺寸自几百至几千 μm 。TiC呈块状均匀分布于合金中,M₂₃C₆主要沿晶界分布。溅射法的最大特点之一是沉积层成分与靶基材相同。故K17F溅射微晶层的成分与铸态合金基本相同,但显微组织有很大的差别。首先,溅射生成的组织表面为非反光面,在扫描电镜下可看到表面为山丘状突起物(图1(a)),横断面则为垂直于表面的柱状结构,处于Thornton提出的结构区域模型中的Ⅰ区域^[6],沿垂直方向存在许多结构不致密的缺陷或扩散通道(图1(b))。其次,溅射层的晶粒,直径在20~100nm间,属于纳米晶范畴(图2(a))。电子衍射花样表明,溅射微晶层中只有 γ 相,未

发现 γ' 和碳化物相(图2(b))。说明溅射层是不稳定的非平衡态组织, γ 相含铝过饱和,在以后的高温氧化或热处理时会析出 γ' 相。

2.2 循环氧化动力学曲线

铸态合金K17F以及其溅射微晶层在1000℃循环氧化时,样品质量随循环次数的变化曲线示于图3。为了便于比较,图上还画出了铸态合金在恒温氧化时的增重曲线。可以看到,铸态合金在恒温氧化时增重很快,在循环氧化时其增重则小得多。这说明铸态合金氧化皮有较严重的剥落。还可以看到,铸态K17F合金在循环氧化时,增重曲线的变化不是连续平滑的,如在20个周期前增重趋于平缓,但在20个周期后又呈较快升高的趋势。这意味着铸态合金表面生成氧化皮可随机地产生大量剥落,这时合金暴露出新鲜的表面,氧化速率相对较快。由图还可以看到,溅射微晶层循环氧化时的增重比铸态合金的低,但与溅射微晶层恒温氧化时的增重十分接近^[1]。这说明溅射微晶层在循环氧化的条件下氧化膜也不会剥落,还说明氧化膜的生长速率很低。

2.3 表面氧化膜的生成与形貌

图4是铸态合金及其溅射微晶层循环氧化100次的XRD的分析结果。可以看到,铸态合金上生成的是含TiO₂、Al₂O₃以及尖晶石Ni(Cr,Al)₂O₄的复杂氧化产物,而溅射微晶层

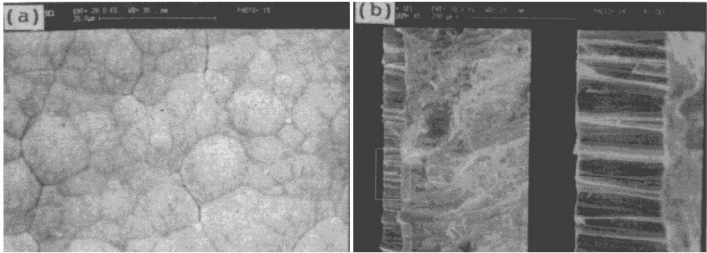


图1 溅射微晶层
(a)—SEM表面形貌相;(b)—SEM断面相

2.4 声发射信号(AE)分析

声发射信号在样品升温、保温及冷却过程中,由仪器连续测定和记录。对铸态合金样品,声发信号在样品加热及在 1 000 ℃保温 15 h 的过程中皆未出现,仅在样品冷却过程中出现。

图 6 是声发射计数和铸态合金样品温度对冷却时间所作的曲线。第一个声发射信号大约出现在 500 ℃,这可能对应着样品棱角处的氧化膜开始出现裂纹。然后,大量声发射信号出现在 350 ℃左右,这时可能对应着较多氧化皮的剥落。但是对溅射微晶层样品,在加热、保温和冷却过程中都未发现声发射信号。此结果说明微晶层表面氧化膜在循环氧化过程中,连微小的开裂现象也不会发生,这与 SEM 观察氧化膜无剥落的结果是一致的。

2.5 断面金相分析

图 7 为铸态 K17F 合金及其微晶溅射层在 1 000 ℃与室温间循环氧化 100 次后,样品横截面的金相组织。可以看出,铸态合金氧化后,表面生成的氧化膜不连续,这是氧化膜不均匀剥落造成的。在氧化膜下可看到一条不被腐蚀的退化带,电子探针分析表明此带贫铝。此贫铝带是在氧化过程中,表面氧化铝的剥落与生成使合金中的铝大量消耗所致。

3 讨论

3.1 溅射微晶层上生成单一 α -Al₂O₃ 的原因

在 1 000 ℃~室温循环氧化的条件下,K17F 微晶涂层上只生成单一的 α -Al₂O₃ 膜,此结果与静态氧化条件下的相同^[1]。与此相反,同成分的铸态合金上生成的是含 Al₂O₃、Cr₂O₃、TiO₂ 和尖晶石等的复合氧化产物。K17F 合金属于生成 Al₂O₃ 型。但 Giggins 和 Pettit^[7]的工作表明,生成 Al₂O₃ 的 Ni-Cr-Al 合金,在氧化初期,即在非稳态氧化期,有大量 Cr₂O₃ 和 NiO 生成,只是 Al₂O₃ 很快即可在下层形成连续的带,外部氧化物剥落后逐渐成为外氧化膜。K17F 合金正是如此,由于它含有 4.5%Ti,氧化初期还能形成 TiO₂。在微晶化的 K17F 合金表面,氧化初期即生成单一的 α -Al₂O₃ 膜,这主要取决于溅射组织的晶粒大小,组织均匀性等结构因素,而不是成分因素,因为铸态合金和溅射微晶涂层的成分是相同的。溅射或微晶化改变合金氧化行为的原因大致有以下几方面:

(1) 溅射微晶层的晶粒大小只有 20~100 nm(图 2(a)),比铸态合金的小 4 个数量级。使铝在微晶合金中的扩散以晶界扩散为主,即比

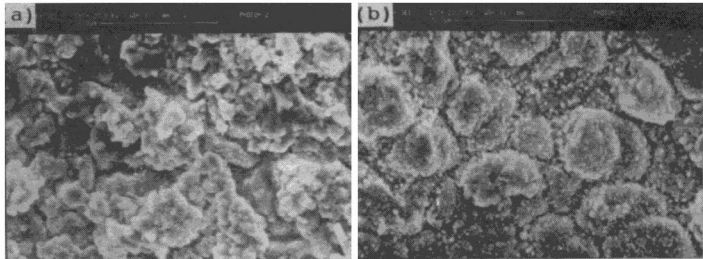


图 5 在 1000 ℃循环氧化 100 次表面 SEM 形貌相
(a)—K17F 铸态合金; (b)—溅射微晶层

铸态合金中快得多。

(2) 溅射微晶层呈垂直表面的柱状组织(图 1(b)), 它可成为扩散通道, 有利于铝由内向外扩散。

(3) 溅射微晶层是含铝过饱和的 γ 单相组织, 在高温下铝有析出倾向, 利于铝的扩散和表面生成均匀单一的 Al_2O_3 膜。而铸态合金由 γ 、 γ' 和碳化物等多相组成, 在不同的相上往往容易生成不同的氧化物^[9], 如 TiC 上容易生成 TiO_2 , M_{23}C_6 的周围容易生成 Cr_2O_3 。

根据 Wagner^[8] 提出的合金氧化理论, 表面生成 Al_2O_3 膜的最小铝含量与铝在合金中的扩散系数成反比。因为微晶中铝的扩散以晶界扩散为主, 比铸态合金中快得多, 所以微晶表面生成 Al_2O_3 膜的最小铝含量要比铸态合金的小。这是微晶表面能生成 Al_2O_3 膜的主要原因。众多的晶界为 Al_2O_3 提供了形核场所, 而铝的快速扩散又为 Al_2O_3 膜迅速横向生长提供了条件, 这也有利于单一的 Al_2O_3 氧化膜的生成。

3.2 溅射微晶层上氧化膜的粘附性

一般情况下, 氧化铝膜有优良的防护性能, 但是往往容易开裂剥落^[10]。例如高温合金渗铝涂层氧化时生成的氧化铝膜在冷却时即可

看到开裂剥落。但是溅射微晶层上生成的 Al_2O_3 膜在 1 000 ℃ 循环氧化 100 周期都未见开裂剥落现象, 用声发射技术探测也未发现任何声发射信号。这一现象在溅射微晶 Co-30Cr-5Al 合金层上也看到过^[11]。氧化物和合金的热膨胀系数不同, 合金的热膨胀系数比氧化膜的大, 冷却时氧化膜受到压应力, 当这个压应力超过氧化铝的断裂强度时, 氧化膜就会开裂剥

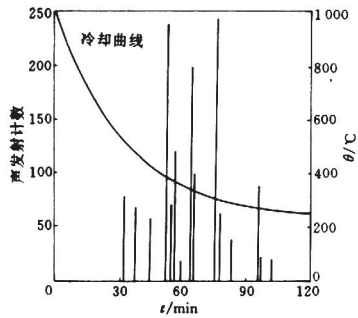


图 6 K17F 铸态合金声发射计数与冷却时间的关系

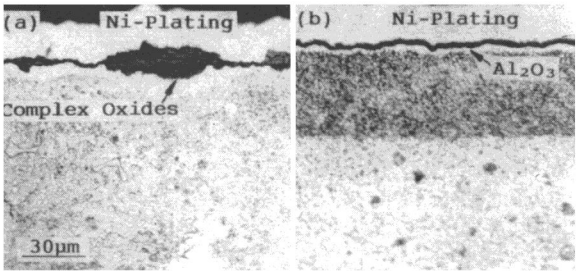


图 7 在 1 000 ℃ 循环氧化 100 次后的断面金相组织
(a)—K17F 铸态合金; (b)—溅射微晶层

落。微晶层上的 Al_2O_3 膜在氧化后未见开裂剥落,说明此时氧化铝膜上产生的热应力肯定以某种方式被释放掉了。多晶陶瓷材料在较低温度下因扩散蠕变而变形的速率与其晶粒度遵循如下关系^[12]:

$$\dot{\epsilon} = B\sigma\Omega\delta D_b / (d^3 kT) \quad (1)$$

式中 $\dot{\epsilon}$ 为扩散蠕变的变形速率, B 为一常数, σ 为拉应力, Ω 为原子体积, δ 为晶界宽度, D_b 为晶界扩散速率, d 为平均晶粒尺寸, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度。

由上式可知,如果氧化膜的晶粒细化一个数量级,则其扩散蠕变速率可提高三个数量级。由于溅射微晶层的晶粒度比铸态合金小 4 个数量级,溅射沉积的组织又有许多缺陷,因此氧化时微晶表面形成氧化物的形核中心数量很多,所以生成的晶粒也比较小。业已发现 K38G 合金微晶层上生成的氧化铝膜的晶粒度比该合金渗铝涂层上生成的氧化铝膜的晶粒度小得多^[13]。这种细晶氧化物容易通过扩散蠕变释放热应力,而且氧化产物下的合金层也由于晶粒小而容易产生扩散蠕变来协助释放氧化膜与基体合金间的热应力。这点可通过本来平直的氧化膜与基体合金界面长期氧化后变弯曲得到证实^[13]。这是溅射微晶层上氧化膜粘附性好的主要原因。其次,溅射微晶层是匀相组织,其上生成的单一的氧化铝膜薄而均匀,不易产生应力集中,不易开裂剥落也是一个原因。

4 结论

(1) K17F 高温合金溅射微晶层的微观结构与铸态合金不同,由单一 γ 相组成,未见 γ' 和碳化物相,微晶层晶粒尺寸比铸态合金的小得多,在 20~100 nm 范围,属纳米晶范畴。

(2) 从氧化动力学看, K17F 合金溅射微晶层的抗循环氧化性能比铸态合金的好得多,铸态合金上生成的氧化物会剥落,但溅射微晶层上的氧化物不剥落,且氧化增重仍比有氧化

物剥落的铸态合金的小。

(3) K17F 铸态合金在 1 000 °C 循环氧化时,表面生成 TiO_2 、 Al_2O_3 、尖晶石 $\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 等组成的复杂氧化物,而溅射微晶表面生成单一的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

(4) 声发射信号测量表明 K17F 铸态合金的氧化产物在冷却时有开裂剥落,但溅射微晶层上的氧化膜在冷却时无声发射信号。

(5) 溅射微晶层表面上生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粘附性好,在氧化过程中不剥落,其主要原因是溅射微晶层的晶粒度很小。

参考文献

- 1 楼翰一,唐幼军,孙晓峰,管恒荣. 金属学报, 1994, 30: B109.
- 2 Whittle D P. In: Countsouradis D *et al* eds., High Temperature Alloys for Gas Turbines, London: Appl Sci Pub, 1978, 159.
- 3 Felix P. In: Hart A B and Cutler J B eds., Deposition and Corrosion in Gas Turbines, Longdon: Appl Sci Pub., 1972: 331.
- 4 Lou Hanyi, Wang Fuhui, Xia Bangjie *et al.* Oxid Met, 1992, 38: 229.
- 5 Lou Hanyi, Wang Fuhui, Xia Bangjie *et al.* Chin J Met Sci Technol, 1992, 8: 347.
- 6 Thornton J A. In: Bunshan R F ed. Deposition Technologies for Films and Coatings, Developments and Applications, Noyes, New jersey, 1982. 170.
- 7 Giggins C S, Pettit F S. J Electrochem Soc, 1971, 118: 1782.
- 8 Wagner C. Z Electrochem, 1959, 63: 772.
- 9 Litz J, Rahmel A, Schrr M *et al.* Oxid met, 1988, 32: 167.
- 10 Wood G C, Stott F H. In: Rapp R A ed, High Temperature Corrosion, NACE 6 1983: 227.
- 11 王福会,楼翰一,吴维. 金属学报, 1991, 27: B392.
- 12 Coble R L. J Appl Phys, 1963, 34: 1679.
- 13 Lou Hanyi, Wang Fuhui, Zhu Shenlong *et al.* Sur. Coat Technol, 1994, 63: 105.

(编辑 吴家泉)