

溅射 NiCrAlY 涂层氧化过程 Al₂O₃ 膜结构与形貌的转变

李美姮¹ 孙晓峰¹ 张重远¹ 胡望宇² 管恒荣¹ 胡壮麒¹

(1. 中国科学院金属研究所 沈阳 110016; 2. 湖南大学材料科学与工程学院 长沙 410082)

摘要 对溅射 NiCrAlY 涂层进行了 900、1000、1100 空气中高温氧化。实验表明,氧化初期生成快速长大的亚稳态 γ -Al₂O₃ 相,随着氧化时间延长, γ -Al₂O₃ 逐渐转变成 α -Al₂O₃,氧化动力学抛物线常数 k_p 也随之下降。

γ -Al₂O₃ 相变速度与温度有关,温度越高,相变越快。对涂层进行真空热处理可促进 γ -Al₂O₃ 转变,使涂层表面快速形成保护性能优异的 α -Al₂O₃。

关键词 溅射 NiCrAlY 涂层 高温氧化 相变 真空热处理

中图分类号 文献标识码 A 文章编号 1002-6495(2002)03-0142-05

PHASE AND MORPHOLOGY TRANSFORMATION OF Al₂O₃ DURING OXIDATION OF SPUTTERED NiCrAlY COATINGS

LI Meiheng¹, SUN Xiaofeng¹, ZHANG Zhongyuan¹, HU Wangyu², GUAN Hengrong¹, HU Zhuangqi¹

(1. Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016;

2. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

ABSTRACT The isothermal oxidation of sputtered NiCrAlY coatings was performed in air at 900, 1000 and 1100. Transient alumina γ -Al₂O₃, with fast growing rate, was formed on the surface of the coatings in the initial stage of oxidation. With oxidation time increasing, γ -Al₂O₃ transformed into α -Al₂O₃, and hence the parabolic rate constant decreased. The higher the temperature, the faster the transformation of γ -Al₂O₃ into α -Al₂O₃. A pre-heat treatment of the sputtered NiCrAlY coatings in vacuum can accelerate the transformation of γ -Al₂O₃ into α -Al₂O₃, and there with the protective α -Al₂O₃ scale is formed more rapidly on the surface of the coatings.

KEY WORDS sputtered NiCrAlY coating, high temperature oxidation, phase transformation, vacuum heat treatment

MCrAlY 包覆涂层以其优异的抗高温氧化、抗热腐蚀性能、较高的塑性和与基材间较好的结合性能等而广泛用于高温合金表面防护^[1]。在高温氧化过程中,MCrAlY 包覆涂层生成的氧化物主要是 Al₂O₃。本文用磁控溅射方法沉积 NiCrAlY 涂层,研究了高温下 NiCrAlY 涂层氧化膜中 Al₂O₃ 结构与形貌的变化,以及真空热处理对涂层氧化行为的影响。

1 实验方法

试样基材为一种镍基单晶高温合金,其主要成分

是 (mass %): Ni - 6.5Cr - 5.8Al - 1W - 8.4Mo - 6.7Ta。经真空熔炼拉制成单晶试棒后,加工成 15 mm × 5 mm 圆片。用磁控溅射方法在基材表面沉积 NiCrAlY 涂层,溅射靶材的成分为 Ni - 30Cr - 12Al - 0.3Y。溅射参数为:氩气压力 0.2 Pa,功率 2.1 kW ~ 2.4 kW,基体温度 250,涂层厚约 20 μm。部分样品在 5 × 10⁻⁵ 真空室中进行 1000 / 4 h 的热处理。

恒温氧化实验在配有德国 4410 型 SARTORIUS 显微热天平的 TGA 系统中进行,天平感量为 1 μg。试样通过铂 - 铑丝悬挂于热天平的一端,并置于炉中的石英管内。实验温度为 900、1000 和 1100,氧化时间 100 h,自动连续测出试样的氧化增重。为观察样品表面氧化膜,同时在箱式电阻炉中进行 900、1000、1100 不同时间的恒温氧化。

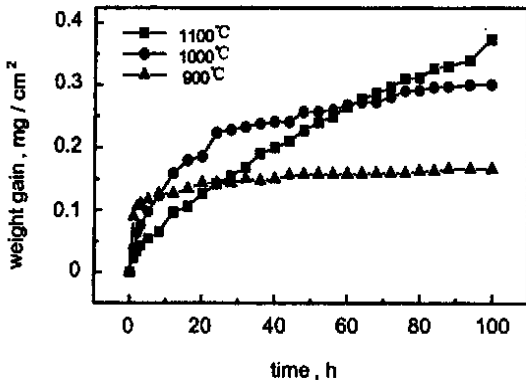


Fig. 1 Oxidation kinetics of sputtered NiCrAlY coating at 900, 1000, 1100 for 100 h

用扫描电镜(SEM)、X-射线衍射(XRD)、能谱分析(EDS)等实验手段对试样进行分析。

2 实验结果

2.1 溅射 NiCrAlY 涂层的恒温氧化动力学

图 1 是溅射 NiCrAlY 涂层在 900、1000、1100 静态空气中的氧化动力学曲线。可以看到,涂层在 900 和 1000 表现出相类似的增重规律,即氧化初期增重迅速,在随后的时间里氧化增重平缓,只是 900 条件下经初期迅速增重后,动力学曲线更趋于“渐近水平线”,增重更缓慢。而在 1100 氧化,初期增重迅速现象不明显,在前 24h 内,氧化增重比 900 和 1000 条件下还小。

为了评价氧化速度的快慢,根据 $(m/A)^2 \sim T$ 曲线斜率确定氧化速率常数 k_p 。其中 m 为氧化增重, A 为样品的总面积, T 为氧化时间。表 1 是溅射 NiCrAlY 涂层暴露在 900、1000、1100 氧化稳定前后的氧化速率常数 k_p 。

从表 1 可以看出,溅射 NiCrAlY 涂层在 900、1000 氧化动力学不符合抛物线规律,氧化初期 k_p 值较大,氧化一段时间后变低。900 氧化初期 k_p 比稳定后高一个数量级;1000 时,氧化后期的氧化速

Table 1 Oxidation rate constant k_p of sputtered coating exposed to 900, 1000 and 1100

Oxidation temperature	k_p before stabilization of oxidation g^2/cm^4s	k_p after stabilization of oxidation g^2/cm^4s
900	7.56×10^{-13}	2.21×10^{-14}
1000	5.79×10^{-13}	1.73×10^{-13}
1100	3.6×10^{-13}	3.6×10^{-13}

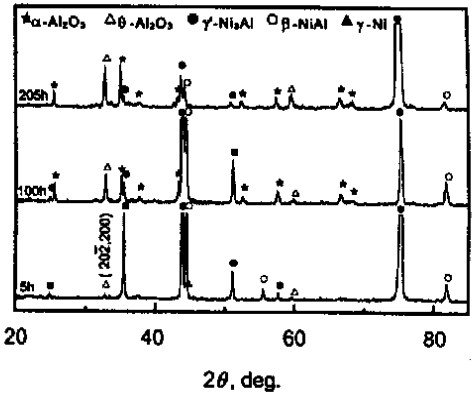


Fig. 2 XRD patterns of oxidation products formed on the sputtered NiCrAlY coating after various time of oxidation at 900

率常数 k_p 约为初期的 1/4 ~ 1/3。涂层氧化速率常数 k_p 的变化虽然不如 NiAl 那么剧烈^[2],但可能也是氧化机理发生改变的一种迹象,如从亚稳态的 Al₂O₃ 转变成稳态的 α -Al₂O₃ 膜。1100 氧化时, k_p 值随时间几乎保持不变,说明氧化曲线基本符合“抛物线”长大规律; k_p 值比 900、1000 初期的 k_p 值小,但比 900、1000 氧化稳定后的 k_p 值大。

2.2 氧化膜 XRD 相分析

由图 2 溅射 NiCrAlY 涂层 900 氧化不同时间的 XRD 分析结果可以看出,5 h 后氧化膜主要是

β -Al₂O₃, 100h 后 α -Al₂O₃ 的 (202, 200) 衍射峰增强,并且出现一定量的 β -Al₂O₃,表明 β -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 转变。205 h 后, α -Al₂O₃ 衍射峰增强,涂层表面氧化膜中除了稳态的 α -Al₂O₃ 外,还有大量的非稳态 β -Al₂O₃,表明在 900 氧化, β -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 相转变是一个十分缓慢的过程。

溅射涂层 1000 氧化不同时间的 XRD 图谱如图 3 所示。1 h 后,氧化物为 β -Al₂O₃; 10 h 后 α -Al₂O₃ (202, 200) 衍射峰变强,同时出现了少量

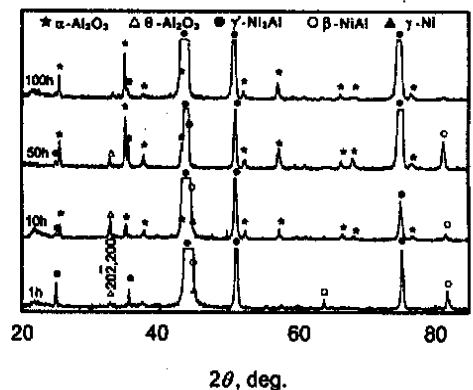


Fig. 3 XRD patterns of oxidation products formed on the sputtered NiCrAlY coating after various time of oxidation at 1000

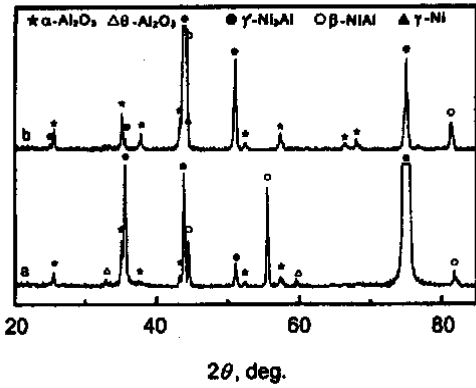


Fig. 4 XRD patterns of oxidation products formed on the sputtered NiCrAlY coating after oxidation at 1100 for (a) 15 minutes and (b) 1h

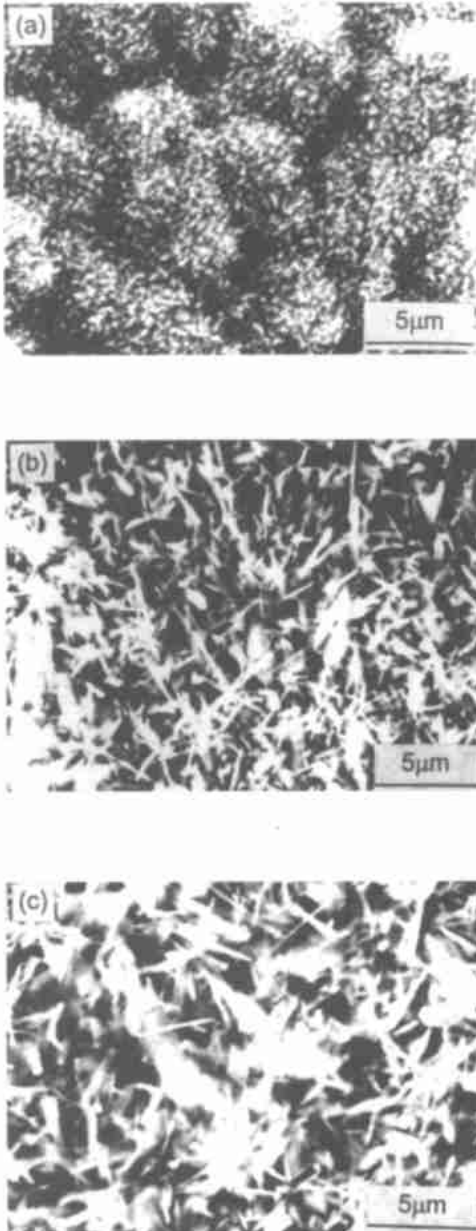


Fig. 5 SEM images of sputtered NiCrAlY coating after oxidation at 900 for (a) 5 h, (b) 100 h, and (c) 205 h

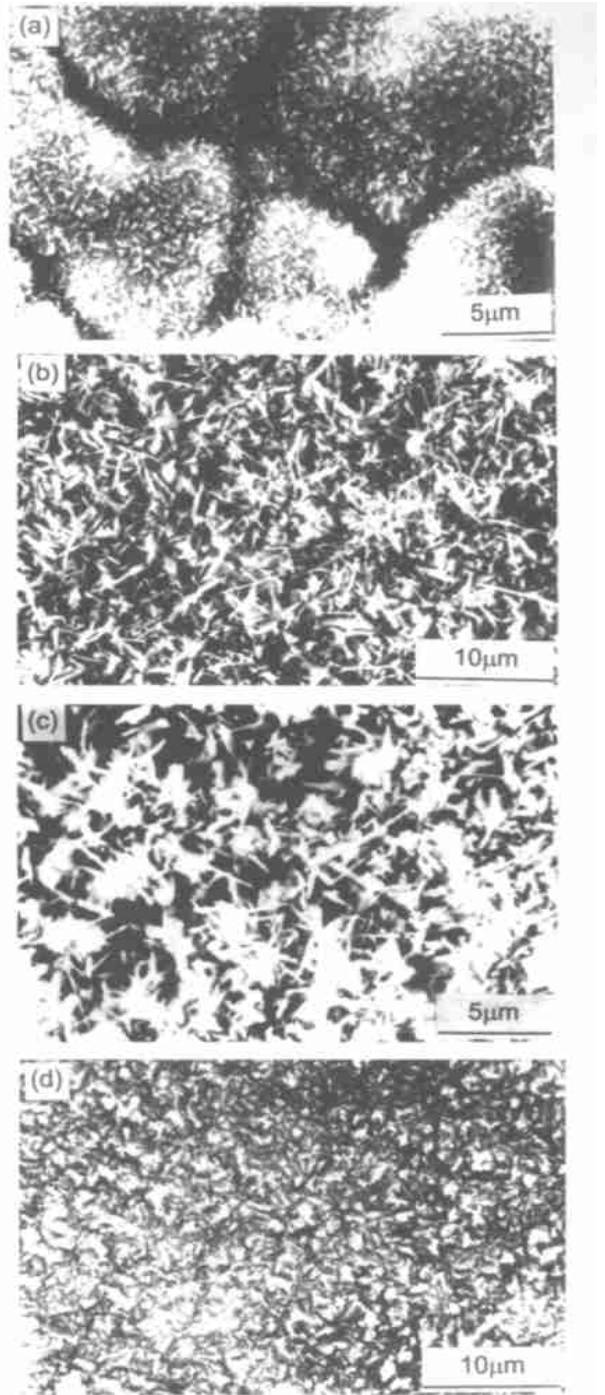


Fig. 6 SEM images of sputtered NiCrAlY coating after oxidation at 1000 for (a) 1 h, (b) 10 h, (c) 50 h, and (d) 100 h

- Al₂O₃; 50 h 后, - Al₂O₃ (202, 200) 衍射峰已经变弱, - Al₂O₃ 的衍射峰变强; 100 h 后 - Al₂O₃ 的 (202, 200) 衍射峰基本消失, 氧化物中只剩下 - Al₂O₃. 由图 3 可见, 涂层氧化初期生成快速长大的 - Al₂O₃, 随着氧化时间的延长, - Al₂O₃ 逐渐转变成 - Al₂O₃, 到氧化后期氧化膜中只有缓慢生长的 - Al₂O₃ 膜, 这与涂层氧化动力学是相一致的.

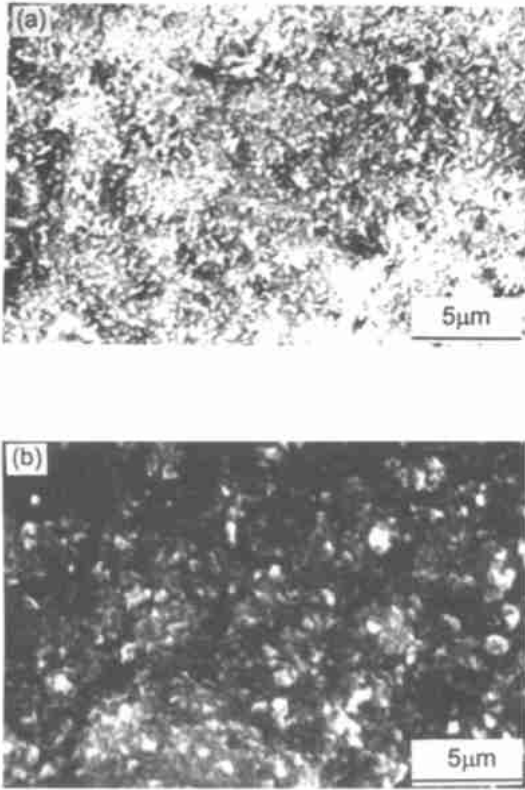


Fig. 7 SEM images of sputtered NiCrAlY coating after oxidation at 1100 °C for (a) 15 min and (b) 1 h

溅射涂层 1100 °C 氧化 15 min 后, XRD 分析显示(图 4), 氧化膜中既存在 α -Al₂O₃ 又存在 γ -Al₂O₃; 1 h 后, 氧化物中只有 γ -Al₂O₃. 5 h 和 100 h 后的氧化膜中也均唯有 γ -Al₂O₃, 说明在 1100 °C 条件下 α -Al₂O₃ 向 γ -Al₂O₃ 转变非常迅速.

2.3 氧化膜的表面形貌观察

溅射 NiCrAlY 涂层 900 °C 氧化 5 h 后, 氧化膜薄而平坦, 仔细观察发现氧化膜晶粒呈针状 (needle-like) (图 5a), 是典型的 γ -Al₂O₃ 形貌^[2], XRD 分析也证实(图 2)了随着氧化时间的延长, 氧化膜增厚, 100 h 后氧化膜晶粒变粗大, 呈针状晶须 (whisker), 见图 5b. 205 h 后, 氧化膜继续增厚, 其晶粒长成更丰满的刀片状 (blade-like), 见图 5c.

溅射 NiCrAlY 涂层 1000 °C 氧化的表面形貌也取决于氧化时间(图 6). 1 h 后表面氧化物晶粒呈针状(图 6a); 10 h 后呈针状晶须(图 6b); 50 h 后, 针状晶须长得更丰满并簇拥成团(图 6c); 100 h 后形成一层非常致密比较平整的氧化膜(图 6d).

1100 °C 氧化 15 min, 仍可观察到表面氧化膜有少量呈针状的 γ -Al₂O₃(图 7a), 只是比 900 °C、1000 °C 氧化初期观察到的氧化膜晶粒更呈颗粒状, 1 h 后氧化

膜晶粒已呈颗粒状的 γ -Al₂O₃(图 7b), 进一步证明 1100 °C 条件下 α -Al₂O₃ 向 γ -Al₂O₃ 转变非常迅速.

2.4 对涂层进行真空热处理后氧化膜中的 Al₂O₃ 行为

XRD 分析表明, 经真空热处理涂层 1000 °C 氧化 1 h 形成的氧化物是 γ -Al₂O₃, 不存在 α -Al₂O₃(图 8), 相对应的表面形貌呈等轴晶状, 而不是针状(图 9a); 10 h 后, 仍只有 γ -Al₂O₃, 无 α -Al₂O₃, 此时表面形貌已呈颗粒状(图 9b). 表明对溅射 NiCrAlY 涂层进行真空热处理可促进 α -Al₂O₃ 向 γ -Al₂O₃ 转变, 加速涂层表面生成保护性的 γ -Al₂O₃.

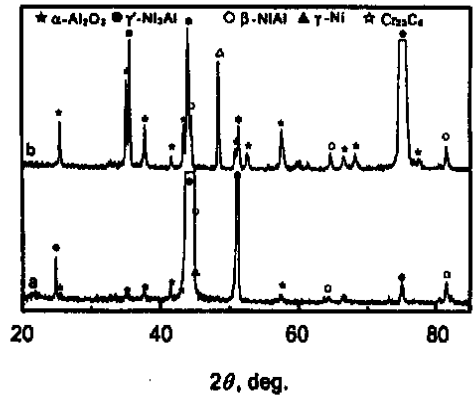


Fig. 8 XRD patterns of oxidation products formed on vacuum heat-treated coating after oxidation in air at 1000 °C for (a) 1 h and (b) 10 h

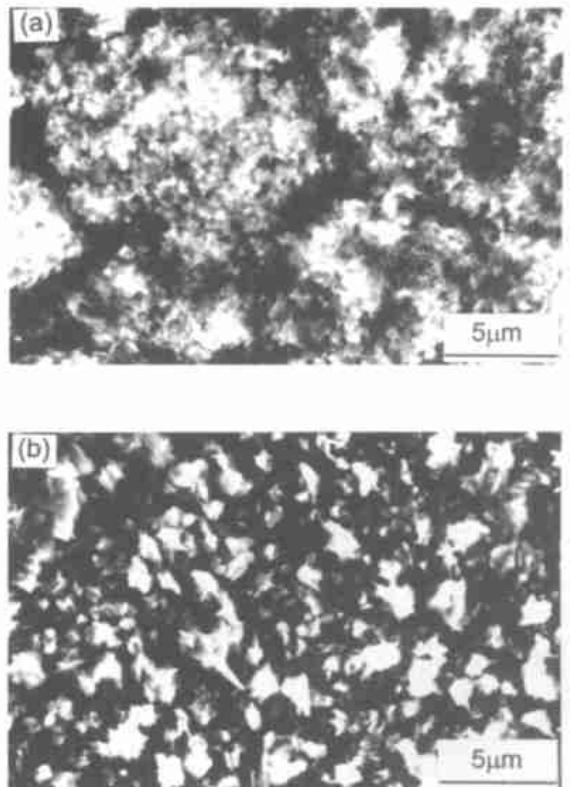


Fig. 9 SEM images of the vacuum heat-treated coating after oxidation in air at 1000 °C for (a) 1 h and (b) 10 h

3 讨论

Brumm 等人^[3]详细地研究了 NiAl 和 NiAl - Cr 合金在 700 ~ 1400 的氧化行为,指出 NiAl 在 900 氧化 10 h 后,表面氧化膜发生 γ -Al₂O₃ 相变,并对氧化动力学产生影响.当形成针状 γ -Al₂O₃ 后,氧化增重迅速,氧化速率常数 k_p 增大.900 条件下, γ -Al₂O₃ 转变缓慢,1000 以上转变却非常快,并伴随 k_p 值下降.当 NiAl 中加 Cr 后,Al₂O₃ 的相变加快.

Doychak^[4]用透射电镜研究了 γ -NiAl 的瞬态氧化过程,发现 γ -Al₂O₃ 具有层错结构,层错的界面为 Al³⁺ 快速扩散提供了短路通道.Schumann^[5]则认为 γ -Al₂O₃ 具有孪晶结构,孪晶界面是离子快速扩散的通道.Doychak 和 Schumann 尽管存在分歧,但都支持一个观点: γ -Al₂O₃ 内存在大量的面缺陷,为离子的快速扩散提供短路通道,使氧化物沿某一晶面快速生长.实际上, γ -Al₂O₃ 的生长形貌就是短路扩散的间接证据.关于 γ -Al₂O₃ 相变发生的位置,目前有两种相反的看法.Doychak 等人^[6]认为, γ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 的转变发生在氧化物/气相自由表面,相变前沿向氧化膜内部移动,而 Schumann 等人^[5]则认为 γ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 转变发生在氧化物/金属界面上, γ -Al₂O₃ 在氧化物的最内层开始生长.

本实验在 900 ~ 1100 温度范围内观察到 γ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 的转变.900 条件下转变时间很长,205 h 后,还存在大量的 γ -Al₂O₃.温度升高,转变加快,当温度达 1100 时,转变非常迅速,1 h 就基本转变完全,因此在氧化动力学曲线上不容易反映出来.900、1000 氧化过程中首先生成亚稳态的 γ -Al₂O₃,由于亚稳态 γ -Al₂O₃ 的短路通道使其快速生长,氧化增重非常快.随着亚稳态 γ -Al₂O₃ 转变成 α -Al₂O₃,形成致密的保护性氧化膜,从而抑制了氧离子和金属离子在氧化膜中的扩散,氧化速率下降,氧化增重曲线趋于平缓.1100 条件下,很快形成 α -Al₂O₃,其生长速率比 γ -Al₂O₃ 的慢,因此在前 24 小时内,1100 的氧化增重比 900、1000 的还小(图 1).

溅射 NiCrAlY 涂层 900、1000 氧化过程中存在 γ -Al₂O₃ 相变.900 氧化 205 h 和 1000

氧化 50 h 后,从表面形貌观察,氧化膜呈刀片状或针状晶须,是 γ -Al₂O₃ 的形貌,但 XRD 分析表明氧化膜中是 γ -Al₂O₃ 和 α -Al₂O₃ 共存,且以 γ -Al₂O₃ 为主.这种现象可能是由于未转变的 γ -Al₂O₃ 覆盖在已形成的 α -Al₂O₃ 表面,进行 XRD 分析时,X-射线衍射可穿透一定的深度探测到 γ -Al₂O₃ 所致.

Brumm 等人^[3]研究了 NiAl - Cr 合金的氧化行为,发现氧化初期形成的 Cr₂O₃ 可作为 γ -Al₂O₃ 的形核场所,促进 γ -Al₂O₃ 转变.溅射 NiCrAlY 涂层经真空热处理后,1000 氧化 1 h,氧化物中只有 γ -Al₂O₃,可能是由于涂层经真空热处理后,表面富铝且生成了少量 γ -Al₂O₃^[7],在氧化过程中为 γ -Al₂O₃ 的形成提供形核场所,并促进 γ -Al₂O₃ 转变,使涂层表面很快生成保护性的 α -Al₂O₃ 膜.

4 结论

1 溅射 NiCrAlY 涂层在 900 ~ 1100 氧化过程中,氧化膜存在 γ -Al₂O₃ 相变;其相变的速度与温度有关,温度越高,相变越快.

2 涂层表面生成的氧化膜形貌取决于氧化温度和时间. γ -Al₂O₃ 随着温度的提高或同一温度下时间的延长,从针状依次变化为晶须状和刀片状或簇拥成团;而 α -Al₂O₃ 为颗粒状.

3 对溅射 NiCrAlY 涂层进行真空热处理,可促进氧化膜的相变,使涂层表面快速形成保护性的 α -Al₂O₃.

致谢 感谢中国科学院金属研究所楼翰一研究员为制备 NiCrAlY 涂层给予的热情帮助.

参考文献:

- [1] Goward G W. J. of Metals, 1970, 22(10): 31
- [2] Rybicki G C, Smialek J L. Oxidation of Metals, 1989, 31(3/4): 275
- [3] Brumm M W, Grabke H J. Corrosion Science, 1992, 33(1): 1677
- [4] Doychak J, Smialek J L, Mitchell T E. Metall. Trans., 1989, 20A: 499
- [5] Schumann E. Oxidation of Metals, 1995, 43(1/2): 157
- [6] Doychak J, Rühle M. Oxidation of Metals, 1989, 31(5/6): 431
- [7] 李美姮,张重远,孙晓峰等.中国腐蚀与防护学报,2002,22(3): 63