1204 月日 FOUNDRY 试验研究

溅射 CoNiCrAITaY 涂层对镍基合金 高温氧化行为的影响

卢旭东,杨 诚,郭策安

(沈阳理工大学装备工程学院,辽宁沈阳 110159)

摘要:采用磁控溅射方法在镍基高温合金表面沉积晶粒平均尺寸小于100 nm的CoNiCrAlTaY 涂层,通过对镍基高温合金在900 ℃和CoNiCrAlTaY涂层在1 000 ℃进行氧化动力学曲线测 定及组织结构观察,研究了CoNiCrAlTaY涂层对镍基高温合金高温氧化行为的影响。结果表 明,在900 ℃高温氧化期间合金发生外氧化和内氧化,氧化期间合金氧化和氧化物膜剥落交 替进行,动力学曲线呈波浪式变化;外层氧化产物主要为TiO₂、Cr₂O₃,中间层氧化产物主要 为Al₂O₃、SiO₂,内层氧化产物主要为Al₂O₃。镍基合金经溅射CoNiCrAlTaY涂层后在1 000 ℃ 氧化期间,涂层可有效改善镍基高温合金的抗氧化性能,涂层的氧化动力学曲线仅在氧化初 期有轻微增重而后趋于平稳,遵循抛物线规律,涂层表面快速形成连续Al₂O₃保护性膜,且氧 化期间Al₂O₃薄膜未发生明显剥落,仅在涂层内生成Al₂O₃内氧化物。 关键词:镍基高温合金;CoNiCrAlTaY涂层;高温氧化;纳米晶

镍基高温合金具有优良的抗高温氧化、抗热腐蚀及高温力学性能,在航空航天、核电、军事等领域得到广泛应用^[1-2]。镍基高温合金的抗高温氧化能力与合金的成分密不可分,为了保证镍基高温合金的抗氧化能力,合金中往往需要添加适量的Cr和AI元素,在高温环境中合金表面会生成致密的Cr₂O₃及Al₂O₃氧化物膜,对合金具有防护作用^[3-4];即使这样依然无法满足实际应用需要。因此,需要在镍基高温合金表面涂覆高温防护涂层,不同成分的镍基高温合金与涂层可构成不同的合金体系,且不同合金体系的高温氧化性能千差万别,所以有必要研究不同成分镍基高温合金表面涂覆高温防护涂层的高温氧化性能。MCrAIY(M=Ni,Co)涂层因具有良好的抗高温氧化性能、优良的塑性、成分可调等优点,成为高温防护涂层领域研究的热点。但在高温环境中长时间服役条件下,合金基体与MCrAIY涂层之间会出现元素互扩散行为,导致涂层中有益于防护的元素丢失,大大缩短了涂层的使用寿命,导致防护失效^[5]。因此,降低高温时合金基体与MCrAIY涂层间的元素互扩散,可提高涂层的防护性能,延长使用寿命。有研究表明,涂层中适当添加Ta元素可减弱涂层与合金基体间的元素互扩散^[6],稳定涂层组织,提高涂层使用寿命。

目前在合金表面涂覆MCrAlY涂层的方法很多,而采用真空溅射技术制备的纳米 晶涂层,涂层结构致密,成分易于控制,涂层与合金基体的结合紧密,在高温氧化 期间涂层表面可生成连续致密的Al₂O₃保护膜,具有良好的高温氧化防护作用^[7-8]。

为此,本试验设计并制备一种镍基合金,采用真空溅射技术在合金表面制备 CoNiCrAlTaY纳米晶涂层,对合金和涂层分别在900 ℃和1 000 ℃进行氧化试验,研 究涂层及合金的氧化行为,并进行机理探讨。

1 试样制备与方法

1.1 合金及涂层制备

将不同元素金属粉末按比例混合,采用真空熔炼技术制备镍基高温合金,其成

作者简介: 卢旭东(1974-),男,教授, 研究方向为耐热耐腐蚀合 金及防护涂层制备及性能。 E-mail: lxd_8181@163.com

中图分类号:TG174.4; TB114.2 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2021) 10-1204-07

基金项目:

辽宁省高等学校基本科研 项目(LG201704);2019 年航天一院高校联合创新 基金(CALT基金);2021 年辽宁省普通本科高等学 校校际合作项目(协同创 新)。 收稿日期: 2021-02-06 收到初稿, 2021-05-07 收到修订稿。 分为: Cr 12.44; Co 10.05; Ti 4.54; Si 3.65; Al 4.36 (其余为Ni, 质量分数%)。用线切割将合金切为10 mm ×10 mm×2 mm的片状试样,经2000[#]水磨砂纸机械研 磨、抛光、超声波清洗后烘干备用。用SBH-5115D型 真空平面磁控溅射仪,在部分片状试样表面制备厚度 约为25 μm的Co11Ni26Cr6Al1.7Ta0.3Y纳米晶涂层。

1.2 高温氧化试验及表征

将无涂层合金试样(下文简称合金试样)及有涂 层合金试样(下文简称涂层试样)放入煅烧至恒重的 瓷舟中,分别在900℃和1000℃保温一段时间,将试 样取出空冷至室温,用感量为0.1 mg的FA2104A型电子 天平称重(不计瓷舟重量),取三枚试样的平均值, 绘制氧化动力学曲线。

用Ultima IV型X射线衍射仪(XRD)对试样表面 氧化产物进行物相分析;用日立S-3400N型扫描电镜 (SEM/EDAX)对试样截面和表面进行形貌观察及成 分分析;为防止在磨制试样横截面的过程中氧化物膜 发生剥落,在磨制前用化学镀方式在氧化物膜表面施 镀Ni涂层予以保护。

2 试验结果与分析

2.1 涂层试样原始形貌

涂层试样的原始表面形貌如图1所示。

由图1可以看出,涂层结构致密,均匀覆盖在合金 表面,无剥落。涂层试样表面分布有尺寸约0.3~10 µm 的菜花状突起,突起内部含有大量的微小晶粒,尺寸 小于0.1 µm,如图1中箭头所示。可见,所制备的涂层 为纳米晶结构。

2.2 合金和涂层试样的氧化动力学曲线

合金及涂层试样分别在900 ℃和1 000 ℃的氧化动 力学曲线如图2所示。



图1 涂层原始表面形貌 Fig. 1 Surface morphology of coating samples

由图2可见,合金试样在900 ℃氧化初期0~14 h, 合金试样发生剧烈氧化反应,合金试样增重迅速,试 样表面单位面积增重达0.405 79 mg/cm²,平均增重速度 为0.028 99 mg/(cm²·h);在14~166 h之间合金试样的 重量增加变缓,氧化增重动力学曲线呈现线性规律, 氧化166 h后试样单位面积增重达0.929 48 mg/cm²,平 均增重速度为0.008 24 mg/(cm²·h);氧化300 h后,合 金试样单位面积增重为1.400 25 mg/cm²,平均增重速度 0.004 67 mg/(cm²·h)。在1 000 ℃时,涂层试样 氧化22 h后累计增重0.551 6 mg/cm²,平均增重速度达 0.025 07 mg/(cm²·h);22~300 h之间增重速度大大减 小,曲线趋于稳定;氧化300 h后涂层试样累计增重 0.837 47 mg/cm²,平均增重速度为0.002 8 mg/(cm²·h); 从22 h起至300 h涂层试样累计增重仅为0.285 87 mg/cm², 平均增重速度仅为0.001 mg/(cm²·h)。

2.3 合金和涂层试样表面氧化膜 XRD 分析

合金及涂层试样分别在900 ℃和1 000 ℃氧化300 h 后其表面氧化膜的XRD分析图谱如图3所示。

由图3可以看出,合金试样经900 °C氧化300 h后, 由于氧化时间较长,氧化反应的程度、氧化物种类和 复杂度都增加,表面生成的氧化物膜厚度增加,表面 氧化物由TiO₂、Cr₂O₃及复合氧化物CrTi₂O₅、NiCr₂O₄、 CoSiO₄组成。涂层试样经1 000 °C氧化300 h后,涂层表 面氧化产物主要由 α -Al₂O₃、少量复合氧化物AlTaO₄组 成。

2.4 合金和涂层试样的表面氧化膜形貌

图4为合金和涂层试样分别在900 ℃和1 000 ℃氧化 300 h后的表面氧化膜形貌。

由图4a可以看出,经900 ℃氧化300 h后,合金试 样表面完全被氧化物膜覆盖,氧化物膜表面有大量裂



图2 合金和涂层试样不同温度恒温氧化300 h质量变化的动力学曲线

Fig. 2 Oxidation kinetics curves of alloy and coating samples at different temperatures for 300 h

痕和孔洞,如图4a中箭头所示;氧化物膜中的氧化物 棱角分明,部分区域氧化物团聚成尺寸约4 μm的云朵 状,经EDAX成分分析发现,云朵状团聚物富含O、 Ti、Cr元素。由图4b可以看出,经1 000 ℃氧化300 h 后,涂层试样表面被连续的针片状氧化物覆盖,经 EDAX成分分析发现,针片状氧化物富含元素O、Al元 素,判断为Al₂O₃;由于涂层表面晶粒细小,其晶界处 和晶粒表面Al₂O₃的生长速度不同,因此在涂层表面形

2.5 合金和涂层试样的横截面形貌及成分分析

成了火山口状的形貌特征,如图4b中箭头所示。

合金试样在900 ℃氧化300 h后的氧化膜横截面形 貌及成分分布如图5所示。

由图5可以看出,经900 ℃氧化300 h后,合金试样 表面已被氧化物膜覆盖,氧化物膜呈丘陵状起伏,且 局部区域突起较高,这与表面局部氧化物团聚成云朵 状形貌一致。氧化300 h后,氧化物膜可以分为三层, 表层镀镍层的下面为外氧化物层,厚度约为2~4 µm, 标注为层1。经EDAX成分分析发现,外氧化物层富含 元素Cr、Al、Ti、O,如图5c-f所示;外层氧化物向下 接着为不连续的中间氧化物层,厚度约为2~10 µm, 标注为层2。中间氧化物层部分位置有明显的黑斑状结 构,如图5a中箭头所示,经EDAX分析发现,中间氧化 物层富含元素Cr、Al、Ti、O、Si,如图5c-h所示;合 金基体内部沿垂直方向向合金内部生长的氧化物构成 内氧化物层,标注为层3,厚度约为4~6 µm,经EDAX 分析发现,内氧化物层主要物质为元素Al的氧化物 Al₂O₃,如图5d、f所示。

涂层试样在1000 ℃氧化300 h后的氧化膜横截面形 貌及成分分布如图6所示。由图6可以看出,经1000 ℃氧 化300 h后,涂层试样表面生成了黑色连续氧化物膜, 氧化物膜可分为两层,一是在镀镍层下面的为外氧化 物层,厚度约为2~5 µm,标注为层1。经EDAX分析发 现,外氧化物层富含元素A1、O,如图6d、f所示。另 外就是外氧化层下方的涂层内部生成了黑色裂纹状氧化 产物,部分位置贯穿整个涂层,形成了网状的内氧化物 层,标注为层2,经EDAX分析发现,内氧化物富含元 素A1、O,如图6d、f所示,判定为Al₂O₃。







(a)合金试样,900 ℃
 (b)涂层试样,1000 ℃
 图4 合金和涂层试样分别在900 ℃和1000 ℃氧化300 h后的表面形貌
 Fig. 4 Surface morphology of alloy sample at 900 ℃ and coating sample at 1000 ℃ after being oxidized for 300 h



图5 经900 ℃氧化300 h 后合金试样氧化物膜横断面的形貌及成分分布 Fig. 5 Cross sectional morphology and element distribution of alloy sample after being oxidized for 300 h at 900 ℃



图6 经1 000 ℃氧化300 h后涂层试样氧化膜横断面的形貌及成分分布 Fig. 6 Cross sectional morphology and element distribution of coating sample after being oxidized for 300 h at 1 000 ℃

3 讨论

合金的高温氧化行为既与合金元素浓度有关,也 与高温氧化生成氧化物的标准摩尔生成吉布斯自由能 值有关。试验合金中含12.44%Cr和4.36%Al,低于在合 金表面形成单一的Cr₂O₃或Al₂O₃氧化物膜所需的临界浓 度16%和10%^[9-10]。因此,氧化初期合金中元素会依据 氧化生成物的标准摩尔生成吉布斯自由能值由低到高 依次发生氧化反应,根据《无机物热力学手册》[11]中 相关数据经计算各氧化物的标准摩尔生成吉布斯自由 能值列于表1。由表1可知,合金中元素AI在900 ℃时与 O元素的亲和力优于合金中其他元素,是合金中高温氧 化的活性元素,所以氧化初期合金表面元素AI优先发 生氧化生成Al₂O₃,此时氧化动力学曲线呈迅速增重的 特征。但合金中AI元素浓度不足以形成单一的Al₂O₃氧 化物膜,因此合金中元素Cr和Ti依据热力学原理依次也 发生氧化反应生成Cr₂O₃和TiO₂,合金表面生成了混合 氧化物膜,合金氧化动力学曲线呈增重特征。随着氧 化进行,合金表面氧化活性元素不断被氧化消耗,导 致相同位置氧化活性较低元素的相对浓度增加,进而 发生氧化反应,同时高温条件下生成的氧化物间会发 生固相反应生成复杂氧化物,如: $CrTi_2O_5$ 、NiCr₂O₄、 $CoSiO_4$ 等,使氧化物膜的厚度随氧化进行不断增加, 同时元素氧化为氧化物后体积要增大,这导致氧化物 膜中存在热应力;氧化期间每隔一段时间将试样从氧 化炉中取出称重,冷热交替,氧化物膜中不同氧化物 间的膨胀系数不同,导致氧化物膜会发生翘起、开 裂、剥落,甚至形成孔洞,图5a中箭头所示的黑斑状 结构即为孔洞,从而使动力学曲线呈失重特征。但 是,氧化物膜剥落及开裂,为空气中O2进入氧化物膜 并到达合金表面提供了途径,高温条件下通过氧化物 膜的O₂与合金表面元素依据热力学规律发生氧化反应 生成氧化物,从而使合金再次发生增重,且随氧化进 行氧化物膜增厚,并进一步发生开裂和剥落;因此, 氧化期间氧化增重和氧化物膜剥落交替进行,氧化动 力学曲线呈增重和失重交替变化。

元素Ti在合金和氧化物中会发生短路扩散^[12],迁 移速率高于合金中其他元素,随氧化时间延长及氧化 物膜的剥落,合金表面元素Ti的含量相对升高,生成 TiO₂。随氧化进行,扩散至合金表面的元素Ti一部分被 直接氧化消耗,另一部分通过氧化物膜向外扩散,Ti元 素在结构致密的Al₂O₃中迁移速度较慢,而在呈疏松状态的TiO₂中迁移速度较快,因此合金中的Ti元素易于在已生成的TiO₂表面处从合金中向外扩散并发生氧化反应,生成TiO₂,使得氧化物膜厚度增加,也使TiO₂发生聚集尺寸增大形成云朵状团聚。合金试样表面的元素Ti 被氧化消耗减少后,合金表面下方合金内部的元素Ti 被氧化消耗减少后,合金表面下方合金内部的元素Ti在浓度梯度的驱动下向合金表面扩散,由于元素Ti在氧化物中的迁移速度大于其在合金中的迁移速度,故此在氧化物膜下方合金内部形成了元素Ti的贫化区,如图5e中箭头所示。在Ti元素的贫化区内元素Cr和Al的浓度相对提高,促进了合金内部的元素Cr和Al的浓度相对提高,促进了合金内部的元素Cr和Al由合金内向合金表面扩散;在扩散途中当元素Cr、Al与O₂相遇时,可发生元素Cr、Al的选择性内氧化。热力学理论中物质的摩尔吉布斯自由能如式(1)^[13]。

$$\Delta G_{\rm m} = \Delta G_{\rm m}^0 - RT \ln p_{\rm O_2} \tag{1}$$

在合金内部 P_{0_2} 分压相同的区域,由于 $\Delta G^0_{m, Al_2O_3}$ < $\Delta G^0_{m, Cr_2O_3}$,则 $\Delta G_{m, Al_2O_3}$ < $\Delta G_{m, Cr_2O_3}$ 因此氧化期间在合金内部仅生成了 Al_2O_3 的内氧化物。

研究表明,含元素Cr、Al的涂层体系,当元素Cr 和AI的质量比大于4时,则在涂层表面生成Cr₂O₃氧化 物膜^[14];当元素Cr和Al的质量比小于4时,则涂层生成 Al₂O₃的氧化物膜。本试验涂层中元素Cr和Al的质量比 为3.87,小于4,因此涂层为生成Al₂O₃型涂层。涂层具 有柱状纳米晶结构,涂层中合金晶粒细小、表面积增 大、晶界数量增多,使得涂层中各组分相互的溶解度 提高,也增加了涂层中各组分的扩散系数,尤其是提 高了涂层中高温氧化活性较高的Al元素由合金内部向 合金表面的扩散速度,降低了AI元素在涂层表面形成 连续Al₂O₃膜的临界浓度。此外涂层中添加的元素Cr及 Y可以形成第三方元素效应,促进涂层表面生成Al₂O₃ 膜;同时元素Ta和Y,可增强元素Al的活性,促进 Al₂O₃生成,细化Al₂O₃晶粒,增加Al₂O₃氧化膜的塑性及 Al₂O₃氧化膜与基体的粘附性。因此,氧化初期涂层试 样表面生成连续保护性Al₂O₃氧化物膜,氧化动力学曲 线迅速增重,而随氧化进行涂层试样表面Al₂O₃氧化物 膜厚度不断增加,避免了涂层的氧化加剧,使氧化动 力学曲线趋于平缓。另外,随氧化时间延长,少量O。 沿涂层柱状晶间的晶界缺陷进入涂层,并与涂层内部 的AI发生反应生成Al₂O₃内氧化物。

表1 氧化物在900 ℃的标准摩尔生成吉布斯自由能 Table 1 Standard molar Gibbs free energy of oxide formation at 900 ℃

. т	/ 1
- k.I.	/mol

$\DeltaG^{0}_{\rm m,~Al_2O_3}$	$\DeltaG^{0}_{\rm m,\ Cr_{2}O_{3}}$	$\DeltaG^{\!0}_{\rm m,~Si_2O_3}$	$\DeltaG^{0}_{\rm m,~Ni_{2}O_{3}}$	$\Delta G_{ m m, CoO}^0$	$\DeltaG^{\rm 0}_{\rm m, ~TiO_2}$	$\Delta G^0_{\mathrm{m, NiCr}_2 \mathrm{O}_4}$	$\Delta G^0_{\mathrm{m, CoSiO}_3}$
-1 296	-814	-702	-132	-145	-728	-43	-23

4 结论

(1)在900 ℃氧化初期,镍基高温合金试样增 重速度快,氧化期间合金氧化和氧化物膜剥落交替进 行,动力学曲线呈波浪式变化。合金氧化物膜分为三 层,外层氧化产物主要为TiO₂、Cr₂O₃,中间层氧化 产物主要为Al₂O₃、SiO₂,内氧化物层氧化产物主要为 Al₂O₃。 (2) CoNiCrAITaY涂层可有效改善镍基高温合金的抗氧化性能,在1000 ℃氧化初期,涂层增重速度较快,涂层表面快速形成连续Al₂O₃保护膜,随后氧化期间动力学曲线趋于平直。涂层表面氧化物膜分为两层,外层为平直连续的Al₂O₃氧化物膜,涂层内生成网格状的Al₂O₃内氧化物层。

参考文献:

- [1] 谢吉林,黄永德,陈玉华,等.扩散时间对BNi5钎料和DD407镍基合金界面组织的影响[J].稀有金属材料与工程,2020,49(12): 4348–4349.
- [2] 陈阳,吴树森,刘龙飞,等.一种铸造镍基高温合金的氧化行为[J].铸造,2014,63(1):62-63.
- [3] TEXIER D, MONCEAU D, HERVIER Z, et al. Effect of interdiffusion on mechanical and thermal expansion properties at high temperature of a MCrAIY coated Ni-based superalloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 307: 81–82.
- [4] CHANG J X, WANG D, ZHANG G, et al. Interaction of Ta and Cr on Type-I hot corrosion resistance of single crystal Ni-base superalloys
 [J]. Corrosion Science, 2017, 117: 35–36.
- [5] SHI L, XIN L, WANG X Y, et al. Influences of MCrAIY coatings on oxidation resisitance of single crystal superalloy DD98M and their inter-diffusion behaviors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 649: 515–516.
- [6] CAO J D, ZHANG J S, HUA Y Q, et al. Microstructures and isothermal oxidation behaviors of CoCrAlYTaSi coating prepared by plasma spraying on the Ni-based superalloy GH202 [J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 311: 19–20.
- [7] REN P, ZHU S L, WANG F H. TEM study of the evolution of sputtered Ni+CrAlYSiHfN nanocomposite coating with an AlN diffusion barrier at high temperature [J]. Surface and Coating Technology, 2016, 286: 262–263.
- [8] WANG J L, CHEN M H, ZHU S L, et al. Ta effect on oxidation of a nickel-based single-crystal superalloy and its sputtered nanocrystalline coating at 900-1 100 °C [J]. Applied Surface Science, 2015, 345: 201–202.
- [9] LIN R Q, FU C, LIU M, et al. Microstructure and oxidation behavior of Al+Cr co-deposited coatings on nickel-based superalloys [J]. Surface and Coating Technology, 2017, 310: 275–276.
- [10] ZHANG J S, HU Z Q, MURATA Y, et al. Design and development of hot corrosion-resistant nickel-base single-crystal superalloys by the d-electrons alloy design theory: Part II. Effects of refractory metals Ti, Ta, and Nb on microstructures and properties [J]. Metallurgical Transactions A, 1993, 24A: 2451–2452.
- [11] 梁英教,车荫昌.无机物热力学数据手册 [M]. 沈阳:东北大学出版社,1993:499-502.
- [12] 杨君宝,邱克强,卢旭东.含钛镍基合金在850 ℃和950 ℃的热腐蚀行为 [J]. 材料热处理学报,2015,36 (10):220-221.
- [13] 卢旭东,田素贵,陈涛,等.高铬镍基合金熔融硫酸盐热腐蚀过程中内氧化和内硫化行为的研究 [J].稀有金属材料与工程,2014, 43 (1): 82-83.
- [14] WANG X Y, XIN L, WANG F H, et al. Influence of sputtered nanocrystalline coating on oxidation and hot corrosion of a nickel-based superalloy M951 [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2014, 30 (9): 873–874.

1210 有估 FOUNDRY 试验研究

Influence of Sputtered CoNiCrAlTaY Coating on Oxidation Behavior of Ni-Based Superalloy

LU Xu-dong, YANG Cheng, GUO Ce-an

(School of Equipment Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, Liaoning, China)

Abstract:

CoNiCrAlTaY nanocrystalline coatings with mean grain size less than 100 nm were deposited on Ni-base superalloy substrate by magnetro sputtering.By means of microstructure observation and measurement of the isothermal oxidation mass change curves, the high temperature oxidation characteristic of Ni-base superalloy at 900 $^{\circ}$ and CoNiCrAlTaY nanocrystalline coatings at 1 000 $^{\circ}$ were investigated.The results show that obvious surface oxidation and internal oxidation for the Ni-based superalloy occur at 900 $^{\circ}$, and its oxidation kinetics curve has a wavy change; there are three layers in the oxidation region of Ni-base superalloy, the outer layer consists of TiO₂, Cr₂O₃ phases, the middle layer consists of Al₂O₃, SiO₂ phases, and internal oxidation layer consists of Al₂O₃ phase.The sputtered CoNiCrAlTaY nanocrystalline coating may effectively improve the oxidation resistance of the alloy, and the kinetic curve of the coated sample tested at 1 000 $^{\circ}$ obeys the parabolic rate law; no spalling of Al₂O₃ films could be detected on the coating surface, and just a few internal oxidation (Al₂O₃) appears inside the coating.

Key words:

Ni-based superalloy; CoNiCrAlTaY coating; high temperature oxidation; nanocrystalline