

# 柱状晶界面对溅射 NiAl 微晶涂层高温氧化性能的影响\*

杨松岚 王福会 朱圣龙

(中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

**摘要** 利用 TGA, SEM 对 NiAl 微晶的涂层在空气中 1000 °C 恒温及循环氧化过程中柱状晶界面所起的作用进行了研究。结果发现, 柱状晶界面微孔在氧化初期作为自由表面严重影响了初始氧化动力学。同时柱状晶界面氧化物微钉的形成大大提高了氧化膜的粘附性。建立了基于柱状晶界面的附加自由表面数学模型。

**关键词** NiAl 微晶涂层, 柱状晶界面, 氧化

**中图分类号** TG174.2

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2001)06-0625-03

## EFFECT OF COLUMNAR MICROSTRUCTURE OF NiAl MICROCRYSTALLINE COATING ON ITS OXIDATION BEHAVIORS

YANG Songlan, WANG Fuhui, ZHU Shenglong

State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: YANG Songlan, Tel: (024)23904856, E-mail: ysl@icpm.syb.ac.cn

Manuscript received 2000-11-06, in revised form 2001-02-12

**ABSTRACT** The effect of columnar microstructure of sputtered NiAl microcrystalline coating on its isothermal and cyclic oxidation behaviors at 1000 °C in air was investigated by TGA, and SEM. Results indicate that micro-voids existing in the columnar interface as an additional free surface play an important role in the initial oxidation kinetics, and the scale adhesion was improved by the way of forming micropegs in the columnar interfaces. A simple model concerning the additional free surface due to the existence of columnar interfaces is proposed.

**KEY WORDS** NiAl microcrystalline coating, columnar interface, oxidation

对 1000 °C 下 NiAl, NiAlY 合金以及磁控溅射 NiAl 微晶涂层空气中氧化行为的研究表明, 微晶化大大减少了氧化膜 / 基体界面的空洞数量, 加强了氧化膜与基体的界面结合, 提高了表面氧化膜的粘附性<sup>[1,2]</sup>。通过对三种合金在 1000 °C 经 100 h 空气氧化后的氧化膜截面形貌观察发现, 三种合金的氧化膜厚度基本一致, 都在 3 μm 左右<sup>[1,2]</sup>。但 1000 °C 下的恒温氧化动力学曲线表明经相同时间的氧化, NiAl 微晶涂层的氧化增重大高于铸态 NiAl 及 NiAlY 合金, 与截面观察极不相符。仔细分析恒温氧化动力学曲线不难发现, 它们之间的区别在初始氧化阶段 (<1.5 h) 尤为明显, NiAl 微晶涂层的氧化增重也

主要集中在三个阶段, 为其它两种 NiAl 合金相应增重的 2—3 倍。

Lou 等<sup>[3]</sup>曾经对溅射 K38G 合金表面瘤状突起引起的表面积效应进行了研究, 根据球冠模型计算所得理论增重差异与实际增重差异相符, 为 20% 左右。但该值与本实验所得结果尚有相当差距。因此就 NiAl 微晶涂层而言, 氧化动力学上的差异还不能简单归源于表面的瘤状突起。由于磁控溅射微晶涂层中存在大量的柱状晶界面, 在氧化过程中可能也起着一定的作用, 本文拟通过实验验证柱状晶界面在 NiAl 微晶涂层高温氧化过程中所起的作用

### 1 实验方法

NiAl 微晶涂层由磁控溅射的方法制备, 具体工艺参数见其它文献<sup>[1-2]</sup>, 其表面及断面形貌如图 1 所示。平均粒径 2 μm 左右的瘤状突起比较均匀地分布在 NiAl 微晶涂层的表面。相邻瘤状突起之间有大量的扁平微孔。宽度 2 μm 左右的细长柱状晶笔直纵贯整个涂层。为了检

\* 国家杰出青年基金资助项目 59625103 和“863”资助项目 715-011-012

收到初稿日期: 2000-11-06, 收到修改稿日期: 2000-02-12

作者简介: 杨松岚, 男, 1971 年生, 博士生

验瘤状突起和柱状晶界面对 NiAl 微晶涂层氧化行为的影响,对试样分别进行以下处理 (a) 原始涂层; (b) 涂层进行表面抛光,以消除因瘤状突起而引起的表面粗糙度; (c) 在空气中对涂层进行 1000 °C、1.5 h 的预氧化处理,然后通过抛光将涂层表面氧化物去掉。根据 NiAl 微晶涂层的恒温氧化动力学曲线,其增重在最初几秒时间内最为剧烈,因此如果假设柱状晶界面在涂层初期氧化中占有重要地位,那么经过这样的处理,涂层随后的氧化过程将与这种溅射缺陷关系不大或没有关系,因为柱状晶界面此时可能已经被  $Al_2O_3$  氧化物充满。

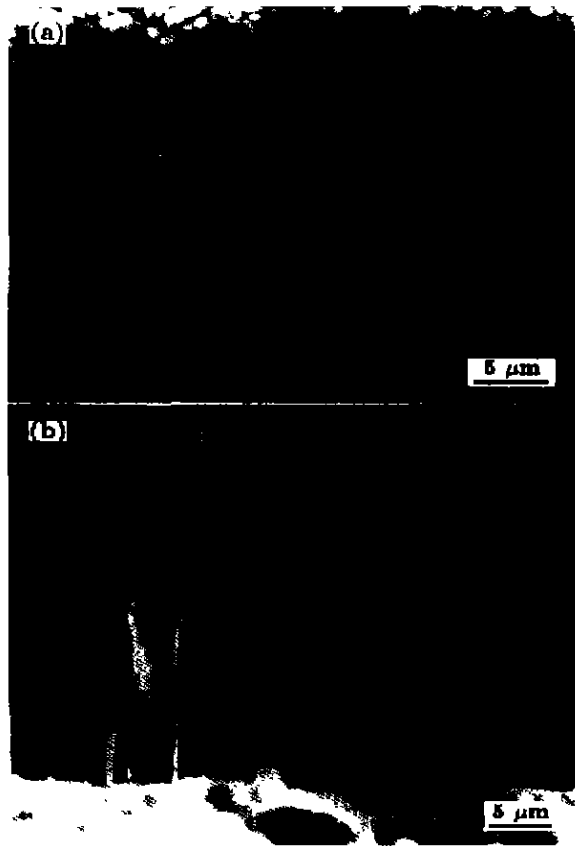


图 1 NiAl 微晶涂层的表面与截面 SEM 形貌

Fig.1 SEM surface (a) and cross section (b) morphologies of the NiAl microcrystalline coating

将处理好的试样进行氧化实验,恒温氧化动力学在热天平上完成,循环氧化在循环氧化炉中加热 1 h,空冷 10 min 为 1 个循环,用感量  $10^{-4}$  g 的天平对氧化试样重量变化进行测量,用扫描电镜对氧化膜截面形貌进行观察,以分析上述处理过程对氧化膜粘附性的影响。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 恒温氧化

图 2 是三种表面状态的试样在 1000 °C 下的恒温氧化动力学曲线,可以发现,涂层表面抛光后恒温氧化动力学下降了 10% 左右,低于文献 [3] 对 K38G 溅射涂层所测数据,观察这两种材料溅射涂层的表面形貌, NiAl 微晶涂层

表面瘤状突起的分布较均匀并且光洁度也较高,因此瘤状突起的影响也相应较小,但这种处理并没有消除 NiAl 微晶涂层在氧化初期的质量剧增,而除去表面预氧化膜后,涂层在氧化初期的质量剧增消失,动力学降低 2 倍左右,与 NiAl 及 NiAlY 合金的氧化动力学基本相当,不难推断,与柱状晶界面影响相比,在 NiAl 微晶涂层中,表面的瘤状突起对氧化动力学所起作用可以忽略。

图 3 是 NiAl 微晶涂层 1000 °C 恒温氧化后氧化膜的截面放大,可以发现沿柱状晶界面向涂层内部发生了深度为 30 μm 左右的内氧化,形成大量的细根状微钉,微钉间隔大约为 2 μm,与涂层表面瘤状突起的尺寸基本相符,实际上,在柱状晶之间存在明显的界面,这些界面大部分是表面微孔向涂层内部的延伸,在氧化初期可以看作附加自由表面,为了定量分析由于柱状晶界面引起的附加自由表面在其氧化初期所起作用,假设柱状晶为规则的棱柱体,其晶界为完全扁平微孔结构,其高度  $T$  为微钉的

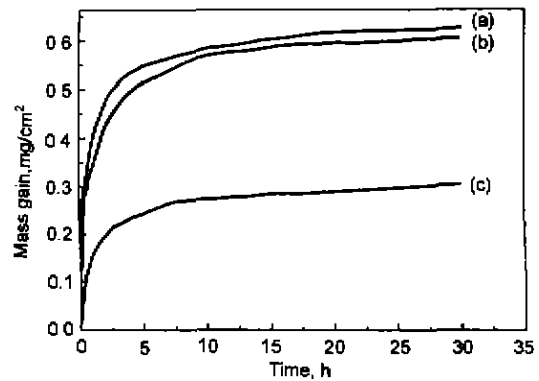


图 2 三种不同表面状态的 NiAl 微晶涂层 1000 °C 下的恒温氧化动力学曲线

Fig.2 1000 °C isothermal oxidation kinetics of NiAl microcrystalline coating with three different surface states: as sputtered (a), polishing the coating surface (b) and removing the scale preoxidized (c)

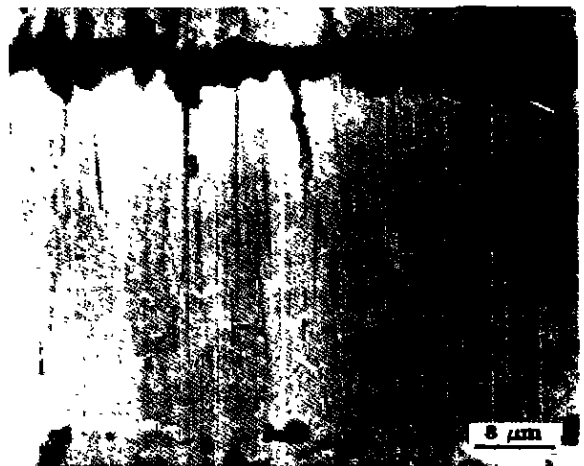


图 3 NiAl 微晶涂层 1000 °C 氧化 100 h 的截面形貌

Fig.3 SEM cross section morphology of NiAl microcrystalline coating after 100 h oxidation at 1000 °C

平均长度, 其表面瘤状突起是面积为  $A$  的正方形, 则瘤状突起的边长  $L$  为:

$$L = \sqrt{A} \quad (1)$$

柱状晶的侧面积  $S$  为

$$S = 4T\sqrt{A} \quad (2)$$

柱状晶界面附加自由表面与测量表面积的比例为:

$$B = S/A = 4T\sqrt{A} = 4T/L \quad (3)$$

也就是说, 在 NiAl 微晶涂层中柱状晶的存在将增加  $4T/L$  倍的自由表面。假设  $T=30 \mu\text{m}$ ,  $L=2 \mu\text{m}$ , 那么自由表面将增加 60 倍。因此 NiAl 微晶涂层在氧化初期的质量剧增也就不难理解。大量柱状晶界面微孔的存在, 为氧在氧化初期向涂层内部的快速扩散提供了通道, 氧在此与向外扩散的 Al 相遇, 结合形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。由于柱状晶界面宽度在几十个原子层数量级, 这个过程的完成不可能需要很长的时间, 根据动力学所测数据, 仅为几秒。当这些界面被  $\text{Al}_2\text{O}_3$  充满后, 氧原子通过几十微米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的扩散变得不太可能, 因此以后的氧化将主要在涂层表面发生。

NiAl 微晶涂层在氧化过程中大量微钉的形成一方面大大提高了其初期氧化动力学, 另一方面增大了氧化膜与基体的接触面积, 通过机械钉扎作用显著提高了表面氧化膜的粘附性<sup>[4]</sup>。另外, 如果氧化膜/基体之间形成光滑界面, 那么在氧化过程尤其在循环氧化过程中, 一旦在应力作用下有裂纹在界面萌生, 就很容易通过光滑界面进行扩展, 从而导致氧化膜的脱落。但如果裂纹在扩展过程中遇到深入基体的氧化物微钉, 裂纹的扩展方向就将沿微钉转向, 一方面延长了裂纹扩展的路径, 另一方面, 该过程能够消耗大量的裂纹扩展功, 因此, 微钉的存在对于氧化膜的粘附性大有好处。

## 2.2 循环氧化

由于表面瘤状突起对 NiAl 微晶涂层恒温氧化动力学的作用可以忽略, 因此在循环氧化中仅仅考虑抛去表面预氧化膜对 NiAl 微晶涂层氧化性能的影响。

图 4、5 给出了 NiAl 微晶涂层去除表面预氧化膜前后的循环氧化动力学以及抛去预氧化膜后的循环氧化截面。经此处理后 NiAl 微晶涂层的循环氧化增重也明显降低, 外氧化膜仍为致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜, 并且氧化膜与基体之间结合良好, 整个过程没有发现氧化膜的剥落。溅射涂层的晶粒处于非稳态结构, 在预氧化处理过程中势必造成晶粒的长大, 但研究发现微晶涂层的这种行为是极其有限的<sup>[3]</sup>, 并不能对随后的氧化过程产生明显影响。在实际溅射过程中, 难免在晶界处形成微量的氧化物颗粒(难以测量), 尤其在如 NiAl 的高 Al 含量体系中, 而这些氧化物颗粒的存在必将使微晶涂层在高温环境中晶粒的进一步长大起到钉扎作用, 因此本文忽略了 NiAl 微晶涂层在

预氧化过程中晶粒长大对氧化的影响。由于 NiAl 本身的高 Al 含量, 去除表面预氧化膜对其随后的 Al 含量并不能产生明显的影响, 同时 NiAl 微晶涂层为 Al 的快速外扩散提供大量通道, 因此该处理过程并不能对其表面氧化膜的类型及成膜质量产生影响。

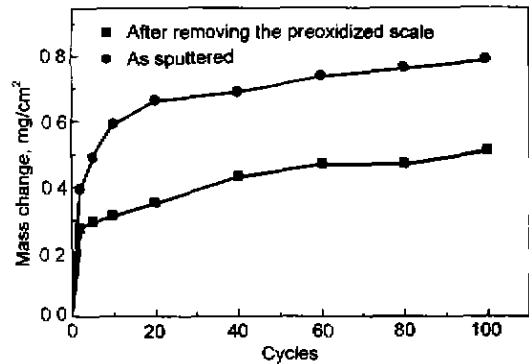


图 4 去除预氧化膜前后 NiAl 微晶涂层的循环氧化动力学曲线

Fig. 4 Cyclic oxidation kinetics of NiAl microcrystalline coating

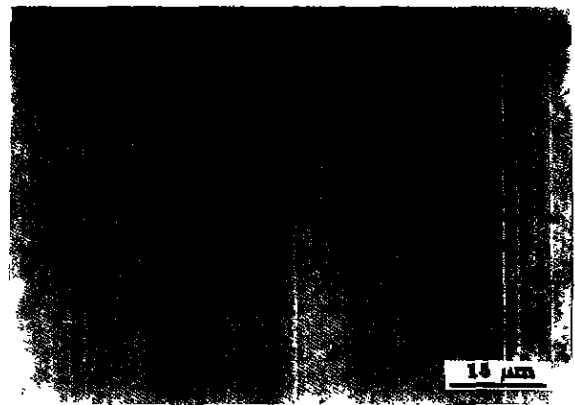


图 5 抛去预氧化膜后的 NiAl 微晶涂层 1000 °C 100 个循环后的截面形貌

Fig. 5 SEM cross section morphology of NiAl microcrystalline coating removing the preoxidized scale after 100 cycles oxidation at 1000 °C

## 3 结论

(1) 柱状晶界面在氧化初期作为自由表面严重影响了 NiAl 微晶涂层初始氧化动力学, 但对长期氧化后的氧化膜厚度并没有明显的影响。

(2) 柱状晶界面氧化物微钉的形成大大提高了氧化膜的粘附性。

## 参考文献

- [1] Yang S L, Wang F H. *Acta Metall Sin.* 2000; 36: 511 (杨松岚, 王福会. *金属学报*, 2000; 36: 511)
- [2] Yang S L, Wang F H, Wu W T, Niu Y. *Mater Sci Forum*, 2000 (in press)
- [3] Lou H Y, Zhu S L, Wang F H. *Oxid Met*, 1995; 43: 317
- [4] Wang F H. *Oxid Met*, 1997; 48: 215