

电弧离子镀沉积 Cr-O-N 活性扩散阻挡层*

王启民 郭明虎 柯培玲 孙超 黄荣芳 闻立时

(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 采用电弧离子镀技术在 NiCoCrAlY 涂层与高温合金基材 DSM11 间沉积不同成分的 Cr-O-N 薄膜作为扩散阻挡层, 研究了 900 °C 下氧化 1400 h 后 DSM11/Cr-O-N/NiCoCrAlY 体系中 Cr-O-N 层阻挡合金元素互扩散的行为以及阻挡层对涂层氧化动力学曲线的影响. 结果表明, Cr-O-N 层在高温氧化过程中生成与涂层和基材有良好结合的富 Al 氧化物层, 可以阻挡 DSM11 基体与 NiCoCrAlY 涂层间的元素互扩散, 起到活性阻挡层的作用; Cr-O-N 层中 O 和 N 含量影响生成富 Al 氧化物层的连续性和致密性, 从而影响其阻挡元素互扩散的性能. 几种成分的 Cr-O-N 活性扩散阻挡层对 NiCoCrAlY 涂层 900 °C 下的高温氧化性能都有一定的改善作用, 改善程度与阻挡层阻挡合金元素互扩散的程度保持一致.

关键词 Cr-O-N, 活性扩散阻挡层, 电弧离子镀

中图法分类号 TG111.5, TG174.44 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2004)12-1264-05

Cr-O-N FILMS DEPOSITED BY ARC ION PLATING AS ACTIVE DIFFUSION BARRIERS

WANG Qimin, GUO Minghu, KE Peiling, SUN Chao, HUANG Rongfang, WEN Lishi
State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: WANG Qimin, Tel: (024)83978231, Fax: (024)23843436, E-mail: qmwang@imr.ac.cn
Supported by Directional Items of the Chinese Academy of Sciences (No.KGCX2-212-02)
Manuscript received 2003-10-22, in revised form 2004-01-08

ABSTRACT Cr-O-N films with different chemical composition were deposited using arc ion plating (AIP) between NiCoCrAlY coatings and the DSM11 substrate as diffusion barriers. The inhibition effects of the diffusion barriers on the interdiffusion of the alloy elements in the DSM11/Cr-O-N/NiCoCrAlY system were studied after exposed at 900 °C for 1400 h. The influences of the barriers on the oxidation kinetics were also investigated. The results indicate that the Cr-O-N layers can change into Al-rich oxide layers with active bonding with the coatings and the substrates during the high temperature exposure. The Al-rich oxide layers hindered the interdiffusion of the alloying elements between DSM11 substrate and NiCoCrAlY coating. Thus the Cr-O-N layers can act as active diffusion barrier. The O and N compositions in the Cr-O-N layer affect the continuity and density of the Al-rich oxide layers, and influence the inhibition effect of the diffusion barriers accordingly. All the Cr-O-N barriers decreased the weight gain of the NiCoCrAlY coatings at 900 °C. The improvement extent of the Cr-O-N barriers on the oxidation behavior of the NiCoCrAlY coatings is corresponding with the inhibition capacity of the barriers.

KEY WORDS Cr-O-N, reactive diffusion barrier, arc ion plating (AIP)

目前, MCrAlY(M=Ni, Co 或 Ni+Co) 涂层在燃气轮机叶片的高温防护方面已经取得了良好效果^[1]. 但是, 在高于 1000 °C 的温度下或长期服役情况下, Ni 基高温合金基体与 MCrAlY 涂层间的元素互扩散显著加剧, 导致涂层加速退化^[2], 影响了涂层的使用寿命. 因此, 对

于 MCrAlY-Ni 基高温合金体系, 引入扩散阻挡层非常重要.

近年来的研究^[3-7]表明, Al-O-N 陶瓷阻挡层组织致密, 能够有效抑制高温下 MCrAlY 涂层和 Ni 基高温合金之间的元素互扩散. 但是由于陶瓷阻挡层与 MCrAlY 涂层界面的不相容性, 影响了涂层与基体的结合, 引起整个涂层体系力学性能下降. 因此要发展活性阻挡层体系, 不仅要使它具备像 Al-O-N 陶瓷体系那样的致密组织, 还要能与涂层和基材结合牢固^[7]. 本研究小组利用电弧离子镀技术沉积 Cr-O-N (氧流量 $q(\text{O}_2)=110 \text{ mL/min}$,

* 中国科学院方向性课题资助项目 KGCX2-212-02

收到初稿日期: 2003-10-22, 收到修改稿日期: 2004-01-08

作者简介: 王启民, 男, 1977 年生, 硕士生

氮流量 $q(\text{N}_2)=20 \text{ mL/min}$) 薄膜, 在 NiCoCrAlY 涂层和 DSM11 基材间作为扩散阻挡层, $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 下对涂层体系进行高温暴露实验, 因为 Al 对 O 的亲势远高于 Cr 对 O 的亲势, 发生 Al 的选择性氧化, 生成与基体和涂层结合良好的富 Al 氧化物层, 和深入 DSM11 高温合金基材的富 Al 氧化物颗粒, 较好地阻挡了合金元素互扩散, 从而起到活性扩散阻挡层的作用, 而且 Cr-O-N 扩散阻挡层对涂层高温氧化性能有明显的改善作用^[8,9].

本工作利用电弧离子镀技术沉积不同化学成分的 Cr-O-N 扩散阻挡层, 对 Cr-O-N 扩散阻挡层在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 下长期高温氧化过程中生成富 Al 氧化物层的连续性和致密性, 以及其对阻挡合金元素扩散的行为和涂层氧化动力学的影响进行了深入的研究.

1 实验方法

在国产 MIP-8-800 型电弧离子镀设备上沉积 Cr-O-N 薄膜和 NiCoCrAlY 涂层, 阴极靶材为金属 Cr(纯度为 99%) 和 Ni-20Co-20Cr-8Al-0.5Y 合金(质量分数, %), 基材为 DSM11 高温合金(C 0.08—0.12, Cr 13.7—14.3, Co 9—10, W 3.5—4.1, Mo 1.3—1.7, Ta 2.5—3.1, Al 2.8—3.2, Ti 4.7—5.1, B 0.01—0.02, 余为 Ni(质量分数, %)). 样品尺寸为 $15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$. 沉积涂层前对样品进行逐级打磨、喷砂($74 \mu\text{m}$ 空心玻璃丸, 湿喷)和丙酮超声清洗处理. 沉积参数为: 靶基距约为 240 mm ; 本底真空度为 $6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$; 基材温度为 $300\text{—}400 \text{ }^\circ\text{C}$; 脉冲偏压为 -300 V , 占空比为 30%; 电弧电压为 $20\text{—}40 \text{ V}$, 电弧电流为 60 A . 先在合金基材上沉积 Cr-O-N 薄膜, 所用气体为 O_2 和 N_2 , 流量范围为 $0\text{—}130 \text{ mL/min}$, 膜厚为 $2\text{—}3 \mu\text{m}$; 然后再沉积 NiCoCrAlY 涂层, 所通气体为 Ar 气(其压力 $p_{\text{Ar}}=7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$), 涂层厚度为 $40\text{—}50 \mu\text{m}$.

将沉积有 NiCoCrAlY 及 Cr-O-N/NiCoCrAlY 涂层的样品置于真空热处理炉中进行扩散处理($900 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 h), 以增强涂层与基材间结合和消除涂层内应力^[10], 升温速率控制在 $7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. 然后在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 下静态空气中氧化, 每隔一定时间将样品从马弗炉中取出冷却至室温称重, 天平感量为 10^{-5} g , 称重后样品放入炉中继续氧化, 氧化时间为 1400 h .

采用 X 射线衍射(XRD, $\text{CuK}\alpha$) 测定 Cr-O-N 薄膜相结构, 电子探针(EPMA)测定 Cr-O-N 薄膜内的元素含量, 带能谱分析(EDXS)的扫描电镜(SEM)分析氧化后涂层样品的截面形貌及涂层截面元素分布.

2 实验结果与分析

2.1 Cr-O-N 薄膜的化学组成和相结构

图 1, 2 分别为 Cr-O-N 薄膜在不同 O_2 和 N_2 流量 q 下的元素含量(原子分数(%), 下同)及 XRD 图谱. 从图 1 可以看出, 电弧离子镀方法沉积的 Cr-O-N 膜由

Cr_2O_3 和 CrN 组成, 薄膜中 O 和 N 含量以及 Cr_2O_3 和 CrN 相的相对含量受气体流量影响很大. O_2+N_2 的总流量 $q(\text{O}_2+\text{N}_2)=130 \text{ mL/min}$. 在低氧流量时, 薄膜主要含有 Cr 和 N, O 的含量较少, 薄膜结构以 CrN 相为主, 另外也出现了一定强度的 Cr_2O_3 衍射峰; 随着氧流量的增加, O 的含量快速增加, 而 N 的含量明显减少, 当氧流量 $q(\text{O}_2)=65 \text{ mL/min}$ 时, O 和 N 的含量分别为 55.32% 和 8.98%, 已接近 Cr_2O_3 的化学计量比, 而与之对应的是 CrN 衍射峰变弱, Cr_2O_3 衍射峰变强; 当氧流量 $q(\text{O}_2)=110 \text{ mL/min}$ 时, 基本达到 Cr_2O_3 的化学计量比, 薄膜中主要是 Cr_2O_3 相. Cr-O-N 薄膜中 O 和 N 含量与 O_2 和 N_2 流量不成正比的原因是 Cr 与 O, N 的亲势不同, Cr 倾向于与 O 结合生成 Cr_2O_3 ^[8, 9]. 从图 1 还可以看出, Cr 的含量呈平缓下降趋势, 薄膜中 Cr_2O_3 相的 (214) 面和 CrN 相的 (110) 面沿膜层择优取向.

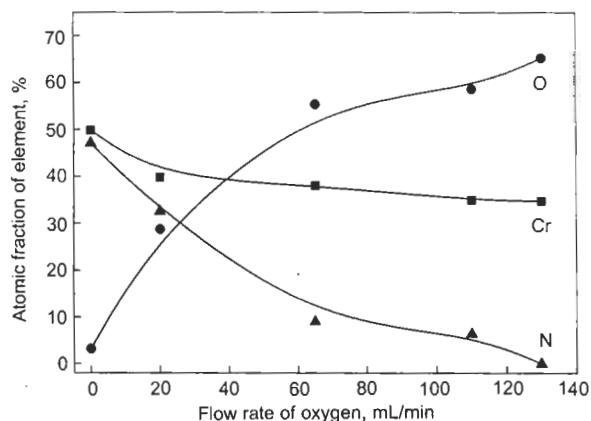


图 1 不同 O_2 和 N_2 流量下 Cr-O-N 薄膜的化学组成

Fig.1 EPMA measured compositions of the as deposited Cr-O-N films vs oxygen flow rate under oxygen and nitrogen total flow rate of 130 mL/min

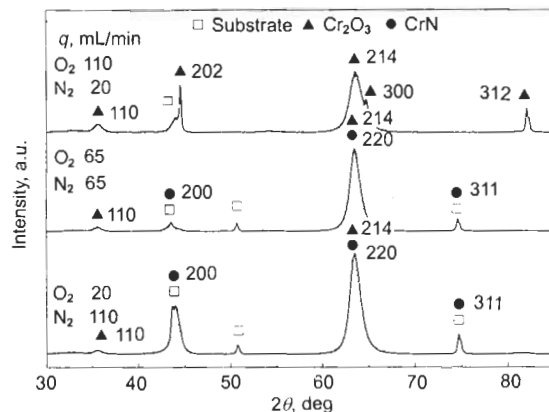


图 2 不同 O_2 和 N_2 流量下 Cr-O-N 薄膜的 X 射线衍射谱

Fig.2 X-ray diffraction spectra of as deposited Cr-O-N films at different flow rates (q) of oxygen and nitrogen

2.2 不同成分 Cr-O-N 扩散阻挡层阻挡元素互扩散的行为

图 3—6 为 NiCoCrAlY 涂层和加入几种成分的 Cr-O-N 扩散阻挡层后, 各样品在 900 °C 下氧化 1400 h 后的截面 SEM 形貌和相应的截面元素线分布曲线. 可以看出, 与文献 [8] 报道的 1050 °C 时的情况相似, 在没有扩散阻挡层的情况下, NiCoCrAlY 涂层与 DSM11 基体间发生了显著的元素互扩散, 涂层与合金基材间已经没有明显的分界, 在界面处也形成了 Kirkendall 孔穴 (图 3); Cr-O-N 层在 900 °C 下通过与 NiCoCrAlY 涂层和 DSM11 基体间的扩散反应生成与基材和涂层结合良好的富 Al 氧化物层, 起到阻挡元素扩散的作用, Cr-O-N 层的 O 和 N 元素含量决定了其长期扩散后的界面结构及其阻挡元素扩散的能力. 几种成分的 Cr-O-N 扩散阻挡层都在不同程度上阻挡了涂层与基材间的元素互扩散, 扩散阻挡层阻挡元素扩散的能力按照 $Cr_2O_3 > Cr-O-N(q(O_2)=110 \text{ mL/min}, q(N_2)=20 \text{ mL/min}) > Cr-O-N(q(O_2)=20 \text{ mL/min}, q(N_2)=110 \text{ mL/min})$ 的顺

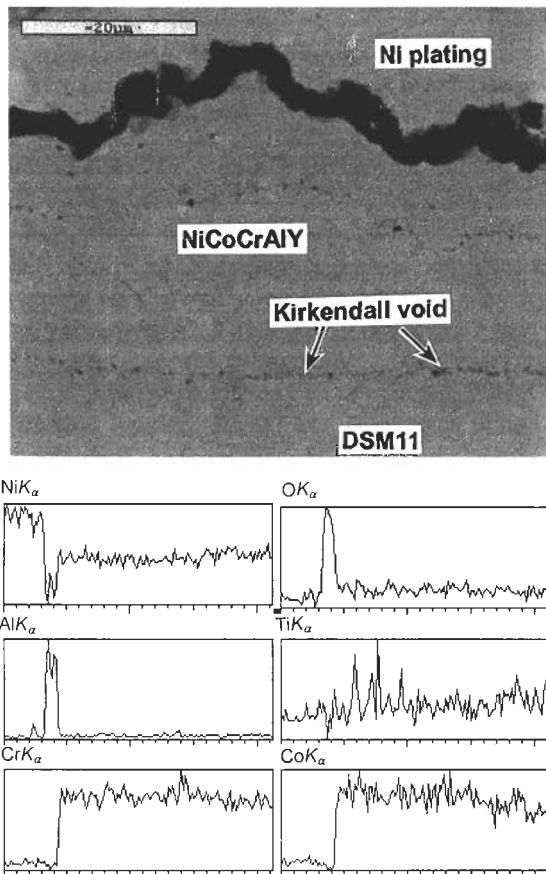


图 3 DSM11/NiCoCrAlY 样品 900 °C 下氧化 1400 h 后截面 SEM 形貌和相应的元素线扫描

Fig.3 Cross-section SEM image and the corresponding EDXS line scan of NiCoCrAlY coating on DSM11 after 1400 h oxidation at 900 °C in air

序递减 (见图 4—6). Cr_2O_3 层在扩散反应中生成 3 层结构: 中间是富 Cr 合金层, 外边两层是富 Al 氧化物层, 可以很好地阻挡涂层与合金基材间的元素互扩散 (图 4). 随着 Cr-O-N 层中 O 元素含量减少, 在扩散反应中由于 O 元素含量不足以形成连续的富 Al 氧化物层, 富 Al 氧化物层的连续性和致密性下降 (见图 5, 6), 其阻挡扩散的能力也随之下降. 在 Cr-O-N($q(O_2)=20 \text{ mL/min}, q(N_2)=110 \text{ mL/min}$) 作为扩散阻挡层时, 扩散反应生成富 Al 氧化物颗粒层, 其阻挡元素扩散的能力最差, 尤其是 Ni 和 Co 的互扩散已很明显 (图 6). 在长期氧化的过程中, Ni 由高温合金基材向涂层中扩散, 其阶梯分布随着 Cr-O-N 扩散阻挡层中 O 元素的增加而变得明显, 这也说明了阻挡层阻挡元素互扩散的能力主要与生成富 Al 氧化物层的连续性以及致密性有关. 随着 Cr-O-N 层中 O 元素的增加, 有足够的 O 可以与涂层和基体中的 Al 反应生成足够连续致密的氧化物层, 合金元素通过致密氧化物层的扩散速度很慢, 从而能够较好地起到扩散阻挡层

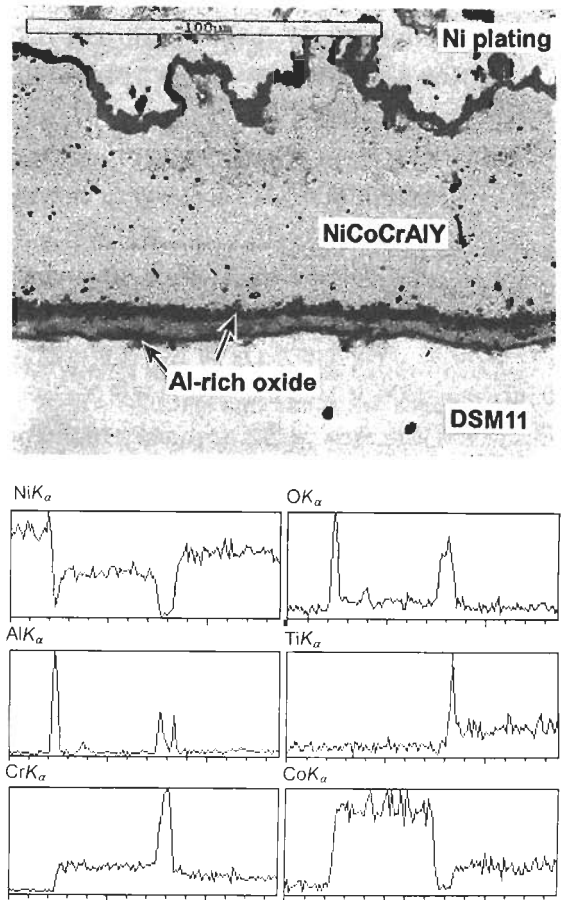


图 4 DSM11/Cr-O-N($q(O_2)=130 \text{ mL/min}$)/NiCoCrAlY 样品 900 °C 下氧化 1400 h 后截面 BSE 形貌和相应的元素线扫描

Fig.4 Cross-section SEM image and the corresponding EDXS line scan of Cr-O-N ($q(O_2)=130 \text{ mL/min}$)+ NiCoCrAlY on DSM11 after 1400 h oxidation at 900 °C in air

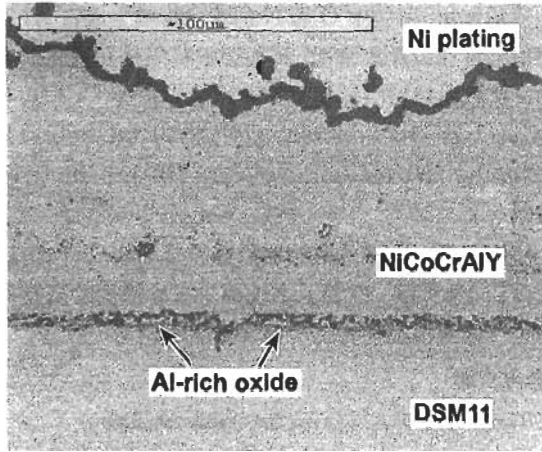


图5 DSM11/Cr-O-N($q(\text{O}_2) = 110 \text{ mL/min}$, $q(\text{N}_2) = 20 \text{ mL/min}$)/NiCoCrAlY 样品 900 °C 下氧化 1400 h 后截面 SEM 形貌和相应的元素线扫描

Fig.5 Cross-section SEM image and the corresponding EDXS line scan of Cr-O-N($q(\text{O}_2)=110 \text{ mL/min}$, $q(\text{N}_2)=20 \text{ mL/min}$)+NiCoCrAlY on DSM11 after 1400 h oxidation at 900 °C in air

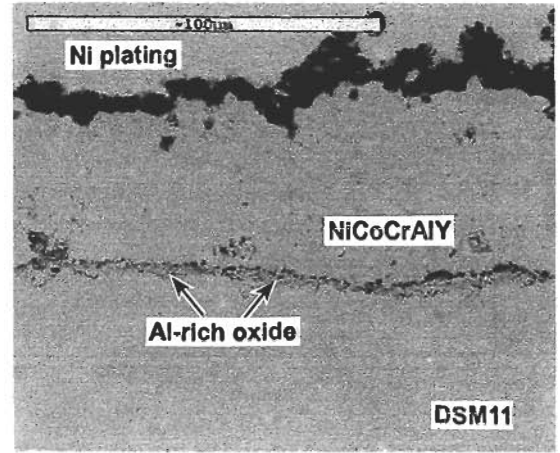


图6 DSM11/Cr-O-N($q(\text{O}_2) = 20 \text{ mL/min}$, $q(\text{N}_2) = 110 \text{ mL/min}$)/NiCoCrAlY 样品 900 °C 下氧化 1400 h 后截面 SEM 形貌和相应的元素线扫描

Fig.6 Cross-section SEM image and the corresponding EDXS line scan of Cr-O-N($q(\text{O}_2)=20 \text{ mL/min}$, $q(\text{N}_2)=110 \text{ mL/min}$)+NiCoCrAlY on DSM11 after 1400 h oxidation at 900 °C in air

的作用。

2.3 扩散阻挡层对氧化动力学曲线的影响

图 7 是有、无扩散阻挡层时, NiCoCrAlY 涂层在 900 °C 下的氧化动力学曲线。

从图中可以看出, Cr-O-N 扩散阻挡层存在的时候, NiCoCrAlY 涂层的氧化增重减少, 扩散阻挡层改善涂层氧化性能的程度与其阻挡元素扩散的能力一致。这表明在活性扩散阻挡层存在的情况下, NiCoCrAlY 涂层与 DSM11 合金基材间有良好的结合, 阻挡层阻挡涂层与基材间的元素互扩散, 特别是 Al 和 Cr 的向内扩散以及 Ti 的向外扩散可以改善涂层的高温氧化性能, 原因在于 Ni-CoCrAlY 涂层在氧化过程中表面生成单一的 Al_2O_3 膜时氧化性能比较好, 而 Al 和 Cr 向高温合金基材内扩散以及 Ti 由基材向涂层中扩散影响了涂层表面在氧化过程中表面生成氧化物膜的单一性和粘附性, 进而影响其氧化性能 [3,11,12]。

2.4 Cr-O-N 活性扩散阻挡层的优化设计

扩散阻挡层的目的在于阻止涂层与基体合金间的元素互扩散, 但是因为传统 $M\text{CrAlY-Ni}$ 基高温合金体系中的界面结合是靠扩散反应得到伪冶金界面获得的 [12], 如果两者之间完全没有互扩散, 则涂层与基材之间结合力很差, 涂层容易剥落。Al-O-N 扩散阻挡层有良好的阻挡元素扩散的作用, 但是完全阻止了涂层与基材间最初可以增强涂层结合的扩散反应, 对涂层粘附性有不良影响 [3,7,8], 而且在长期的高温扩散反应中生成富 Ti 和 Ta 的沉淀相影响体系的力学性能 [8], 因此不能作为实用的扩散阻挡层。而 Cr-O-N 层在高温下与 M11 基体的扩散反应生成连续的富 Al 氧化物层, 可以起到扩散阻挡层的作用, 富 Al 氧化物层是在一段时间的扩散后获得的, 涂层与基体间有一定的互扩散来增强其结合, 涂层可以获得与基体良好的结合, 解决在 Ni 基合金和 $M\text{CrAlY}$ 涂层间加入陶瓷阻挡层后结合强度不佳的问题, 因而是一种有前景的

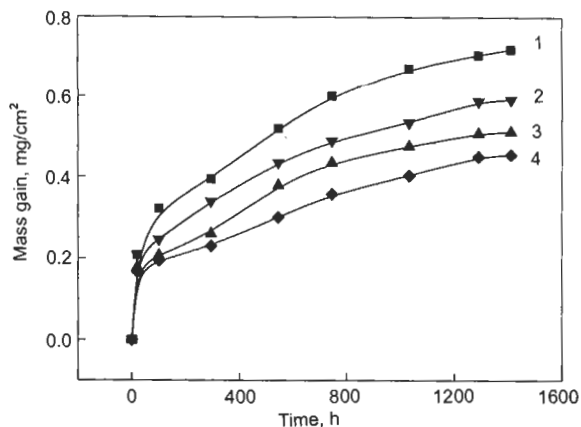


图7 有、无扩散阻挡层时 NiCoCrAlY 涂层 900 °C 等温氧化动力学曲线

Fig.7 Isothermal oxidation kinetics of NiCoCrAlY coating with different barriers on DSM11 oxidized at 900 °C in air (1—No barrier, 2—Cr—O—N($q(\text{O}_2) = 20 \text{ mL/min}$), 3—Cr—O—N($q(\text{O}_2) = 110 \text{ mL/min}$), 4—Cr₂O₃ barrier (Cr—O—N ($q(\text{O}_2)=130 \text{ mL/min}$)))

活性扩散阻挡层. 本工作中 Cr—O—N($q(\text{O}_2)=110 \text{ mL/min}$, $q(\text{N}_2) = 20 \text{ mL/min}$) 和 Cr₂O₃ 扩散阻挡层都具有较好的阻挡合金元素互扩散的性能, 但 Cr₂O₃ 扩散阻挡层在高温氧化过程中生成 3 层结构, 涂层体系中界面过多可能对其冷热疲劳性能产生不利影响, 因此涂层体系中 Cr—O—N 活性扩散阻挡层的优化设计还需进一步深入的研究.

3 结论

(1) 采用电弧离子镀方法沉积的 Cr—O—N 薄膜由 Cr₂O₃ 和 CrN 组成. 薄膜中 O 和 N 的含量与制备薄膜时 O₂ 和 N₂ 的流量有关.

(2) Cr—O—N 阻挡层在 900 °C 的氧化过程中生成与 NiCoCrAlY 涂层和 DSM11 合金基材结合良好的富 Al

氧化物层, 阻挡了基体与涂层间的元素互扩散, 起到活性阻挡层的作用. 薄膜中 O 和 N 的含量影响生成富 Al 氧化物层的连续性以及致密性, 从而会影响其阻挡元素互扩散的能力, 扩散阻挡层阻挡元素扩散的能力按照 Cr₂O₃, Cr—O—N($q(\text{O}_2)=110 \text{ mL/min}$, $q(\text{N}_2)=20 \text{ mL/min}$), Cr—O—N($q(\text{O}_2)=20 \text{ mL/min}$, $q(\text{N}_2)=110 \text{ mL/min}$) 的顺序递减.

(3) Cr—O—N 扩散阻挡层阻挡了 Al 和 Cr 向内扩散以及 Ti 向外扩散, 改善了 NiCoCrAlY 涂层的高温氧化性能, 改善的程度与其阻挡元素扩散的能力一致.

参考文献

- [1] Rhys-Jones T N. *Corros Sci*, 1989; 29: 623
- [2] Morral J E, Thompson M S. *Surf Coat Technol*, 1990; 43/44: 371
- [3] Knotek O, Löffler F, Beele W. *Surf Coat Technol*, 1993; 61: 6
- [4] Cremer R, Witthaut M, Reichert K, Schierling M, Neuschütz D. *Surf Coat Technol*, 1998; 108/109: 48
- [5] Reichert K. *Surf Eng*, 1999; 15: 163
- [6] Müller J, Schierling M, Zimmermann E, Neuschütz D. *Surf Coat Technol*, 1999; 120/121: 16
- [7] Knotek O, Lugscheider E, Löffler F, Beeler W. *Surf Coat Technol*, 1994; 68/69: 26
- [8] Wang Q M, Wu Y N, Ji A L, Ke P L, Sun C, Huang R F, Wen L S. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 83
(王启民, 武颖娜, 纪爱玲, 柯培玲, 孙超, 黄荣芳, 闻立时. 金属学报, 2004; 40: 83)
- [9] Liang Y J, Che Y C. *Handbook of Thermodynamic Data for Inorganic Compounds*. Shenyang: Northeast University Press, 1993
(梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册. 沈阳: 东北大学出版社, 1993)
- [10] Wang B, Song G H, Gong J, Sun C, Wen L S, Han Y F. *Oxid Met*, 2001; 56(1/2): 1
- [11] Lou H Y. *J Chin Soc Corros Prot*, 1997; 17 (Suppl.): 464
(楼翰一. 中国腐蚀与防护学报, 1997; 17(增刊): 464)
- [12] Lou H Y, Wang F H. *Vacuum*, 1992; 43: 757