

# 微晶化对 Ni-5Cr-5Al 合金氧化产物的影响

陈国锋 楼翰一

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110015)

**摘要:** 利用磁控溅射在 Ni-5Cr-5Al(原子分数, %)合金上制备与基体相同成分的微晶涂层. 获得的涂层在 1000℃ 空气中进行了氧化实验. 结果表明, 200 h 氧化后涂层表面生成了分层结构的氧化膜: 外层为 NiO 和 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 内层为连续致密的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 微晶化使得 Ni-Cr-Al 系三元合金表面生成一层连续 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所需的 Cr、Al 含量大大降低.

**关键词:** Ni-Cr-Al 氧化 微晶涂层

**中图分类号:** TG174.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2000)04-0200-04

## 1 前言

利用磁控溅射技术可以在 Ni 基高温合金表面获得与基体成分相同的微晶涂层, 而微晶化处理可大大提高高温合金的抗高温氧化性能<sup>[1-3]</sup>. 这主要是由于微晶化可以促进 Al 的选择性氧化并生成单一 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜, 并且提高表面氧化膜的粘附性从而提高氧化膜保护的持久性<sup>[4]</sup>.

Ni-Cr-Al 系三元合金是重要的 Ni 基高温合金系列, 研究 Ni-Cr-Al 合金在高温下氧化膜的生成规律将有助于合理选择高温合金的成分<sup>[5]</sup>. 因而对 Ni-Cr-Al 系合金微晶化处理后氧化物生成情况进行研究, 不仅对 Ni 基高温合金微晶涂层表面单一 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜的生成规律会有进一步了解, 而且对选择适合于更多合金防护涂层的组成成分也有益处. Liu 等<sup>[6]</sup>在对一种富 Cr 成分的 Ni-21Cr-4Al(原子分数, 下同)微晶涂层的研究中发现, 微晶化使得涂层表面生成了单一 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜. 单一 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜的生成除了与微晶化处理有关外, 与涂层中 21% 的 Cr 含量也有一定关系<sup>[7]</sup>. 本工作对一种低 Cr、低 Al 含量的 Ni-5Cr-5Al 的微晶涂层在 1000℃ 空气中进行氧化实验, 以研究低 Cr 含量情况下, 微晶化对氧化膜生成情况的作用.

## 2 实验方法

Ni-5Cr-5Al 合金经真空感应熔炼, 切成 20 mm × 10 mm × 3 mm 的基材试样, 同时制成 380 mm × 126 mm × 6 mm 板材作为溅射用靶. 溅射工艺参数为: 氩气分压 0.2 Pa, 溅射功率 2 kW, 基体温度 250℃. 溅射涂层成分与基体相同, 涂层厚度约 50 μm.

利用原子力显微镜分析涂层的晶粒度. 恒温氧化在 1000℃ 空气中进行, 氧化 200 h 后利用 X 射线及电子探针分析氧化产物. 采用带能谱的扫描电镜及电子探针对氧化膜的形貌和结构进行综合分析.

### 3 结果与讨论

溅射 Ni-5Cr-5Al 涂层为典型的柱状结构, 与文献<sup>[1-3]</sup>中报道的相同. 图 1 为溅射 Ni-5Cr-5Al 涂层的原子力显微镜表面形貌, 从图中可以看出溅射涂层的晶粒度约几十纳米.

图 2 为铸态 Ni-5Cr-5Al 合金及其溅射涂层在 1000℃ 空气中氧化 200 h 后氧化产物的 XRD 图. 铸态 Ni-5Cr-5Al 合金表面生成由 NiO 组成的氧化膜, 而溅射涂层表面生成由 NiO、NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成的复杂氧化膜. 这说明随着 Cr 含量的降低, Cr 的吸氧效应(即第三元素效应<sup>[7]</sup>)也显著降低, 使得涂层外表面不能生成单一 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜.

对涂层氧化膜的外表面进行了 SEM 显微观察, 发现氧化膜外表面只有 NiO 和 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 没发现 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在, 如图 3 所示. 通过氧化膜的断面观察发现, 溅射涂层的氧化膜具有分层结构. 靠近基体一侧有一层致密黑色氧化膜, 能谱分析表明, 这层氧化膜为富 Al 氧化物, 因而认为是 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 与溅射 Ni-5Cr-5Al 微晶涂层相比, 铸态 Ni-5Cr-5Al 在 1000℃ 空气中氧化 200 h 后生成了由 NiO 外氧化物和大量 Cr 和 Al 的内氧化物组成的氧化膜, 如图 4 所示.

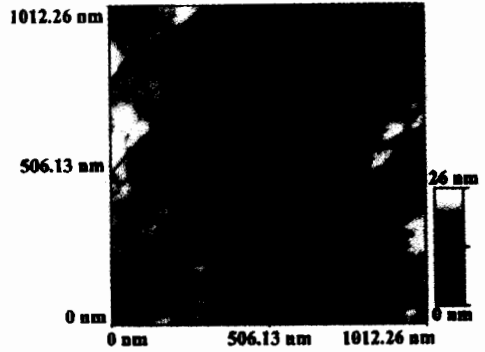


Fig. 1 AFM top-view image of the as-sputtered Ni-5Cr-5Al coating

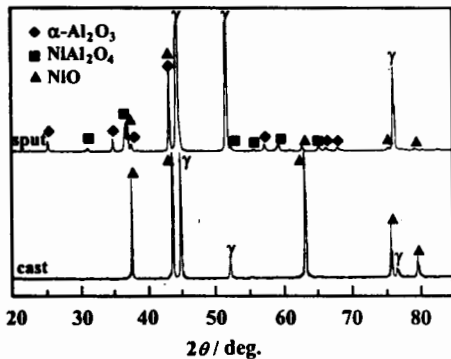


Fig. 2 XRD pattern for sputtered Ni-5Cr-5Al coating after 200 h oxidation

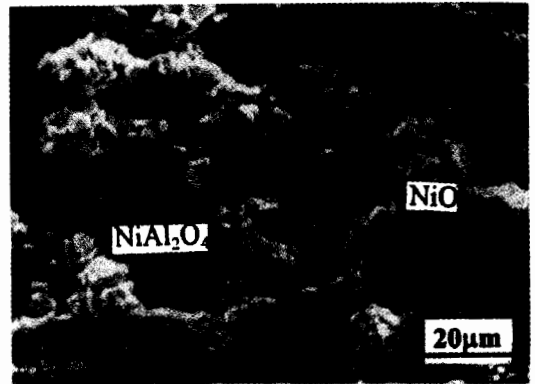


Fig. 3 SEM surface morphology of the sputtered Ni-5Cr-5Al coating after 200 h oxidation

溅射 Ni 基高温合金和 Ni-21Cr-4Al 微晶涂层都生成由单一 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成的氧化膜<sup>[1-3, 6]</sup>. 这些涂层中 Cr 的含量都很高, 显然单一 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜的生成是 Cr 与微晶化共同作用的结果. 随着 Cr 含量的降低, 其发挥的第三元素效应也降低, 这时表面氧化膜的生成主要与微晶化有

关. XRD 结果表明, 溅射 Ni-5Cr-5Al 涂层氧化膜中没有 Cr 的氧化物存在, 因而认为微晶化改变了 Ni-5Cr-5Al 涂层氧化膜的生成. 图 5 为溅射 Ni-5Cr-5Al 涂层氧化 200 h 后表面生成氧化膜的横截面元素面扫描. 可以看出涂层氧化膜主要由 Ni 和 Al 的氧化物组成.

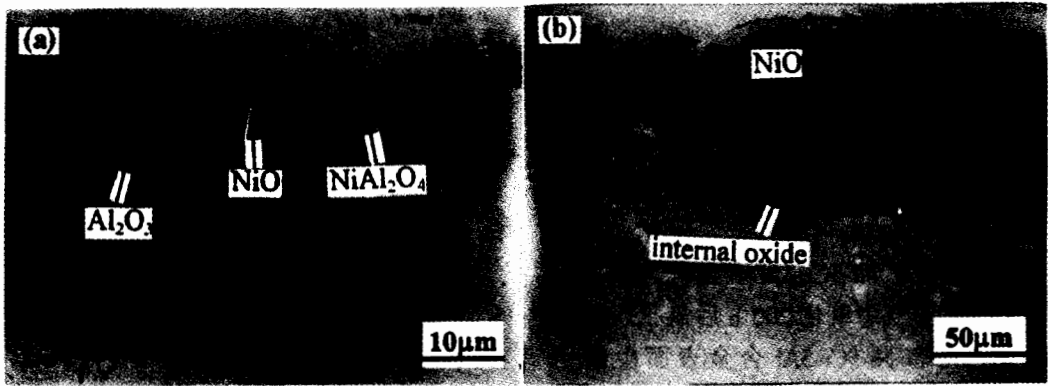


Fig. 4 Cross-section of (a) the sputtered Ni-5Cr-5Al coating, (b) cast Ni-5Cr-5Al alloy after 200 h oxidation

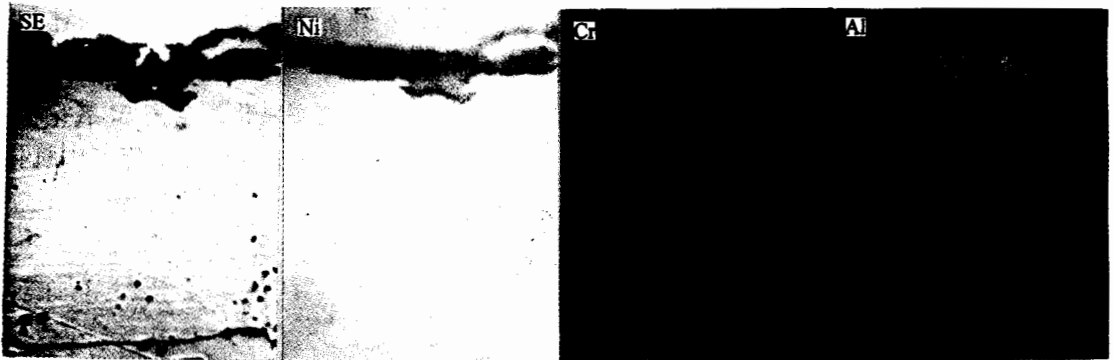


Fig. 5 SE and X-ray maps of the sputtered Ni-5Cr-5Al coating after 200 h oxidation

通过对涂层氧化膜的结构分析表明,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  层的生成与氧化初期发生 Ni 和 Al 的共同氧化有关. 由于 Ni 在涂层中的含量很高, 这样在氧化初期生成大量 NiO, 同时也生成少量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 由于这一氧化薄膜的生成, 从空气中扩散到涂层中的氧减少, 氧分压降低, 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的生成自由能比  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的要负得多<sup>[8]</sup>, 这样有利于发生 Al 的进一步氧化. 由于涂层中 Al 含量较低, 不能生成一连续  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层. 这时 Ni 能够继续氧化并长大. 随着氧化时间的延长, 氧化初期生成的少量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生成固溶体并溶入  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 而 NiO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  发生固态反应生成  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  的生成进一步降低了氧离子的传输. NiO 和  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  外层氧化膜的建立将有效阻碍氧向内的扩散, 而微晶化加速了 Al 沿晶界向外的短路扩散, 且微晶化可提高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的形核率, 其综合效果促进了一层连续  $\text{Al}_2\text{O}_3$  内层的形成. 而铸态 Ni-5Cr-5Al 合金在氧

化过程中, 由于晶粒粗大, 表面形核率低, 且 Al 和 Cr 的含量很低, 这样 NiO 能够大量形成. 在表面生成一层 NiO 后, Al 和 Cr 的氧化物才能够生成. 又由于晶粒较大, Al 和 Cr 的扩散系数较低, 不能够生成完整氧化膜, 从而发生 Al 和 Cr 的内氧化形成弥散状的内氧化物.

根据 Ni-Cr-Al 系合金 1000℃ 氧化的氧化产物分布图<sup>[5]</sup>, 在 Cr 含量为 5% 时, 要生成一连续 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层至少需要 10% Al. 而微晶化处理使得含 5% Al 时就能生成连续 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层, 表明微晶化处理使得 Ni-Cr-Al 系合金 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 连续层的生成临界线向低 Cr、Al 含量移动.

## 4 结论

微晶化使得 Ni-5Cr-5Al 合金表面生成具有分层结构氧化膜: 外层为 NiO 和 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 内层为一连续 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层. 微晶化处理使得 Ni-Cr-Al 系三元合金表面生成一层连续 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Cr、Al 含量大大降低.

## 参考文献:

- [1] Lou H Y, Wang F H, Xia B J, et al. High-temperature oxidation resistance of sputtered micro-grain superalloy K38G [J]. *Oxid. Met.*, 1992, 38:299-307
- [2] 楼翰一, 唐幼军, 孙晓峰, 管恒荣. K17F 高温合金溅射微晶层的抗高温氧化行为[J]. *金属学报*, 1994, 30:B109-B115
- [3] 张捷, 楼翰一. 溅射 LDZ125 微晶涂层的抗高温氧化行为[J]. *金属学报*, 1998, 34:627-632
- [4] Wang F H. The effect of nanocrystallization on the selective oxidation and adhesion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales[J]. *Oxid. Met.*, 1997, 48:215-224
- [5] Wallwork G R, Hed A Z. Some limiting factors in the use of alloys at high temperature[J]. *Oxid. Met.*, 1971, 3:171-184
- [6] Liu Z Y, Gao W, Dahm K, Wang F H. The effect of coating grain size on the selective oxidation behavior of Ni-Cr-Al alloy [J]. *Scrip. Mater.*, 1997, 37:1551-1558
- [7] Stott F H, Wood G C, Stringer J. The influence of alloying element on the development and maintenance of protective scales[J]. *Oxid. Met.*, 1995, 44:113-145
- [8] 朱日彰, 何业东, 齐慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料[M]. 上海: 上海科学与技术出版社, 1995. 28

## INFLUENCE OF MICROCRYSTALLIZATION ON OXIDATION PRODUCTS OF Ni-5Cr-5Al ALLOY AT 1000℃

CHEN Guofeng, LOU Hanyi

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and Protection of Metals,  
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

**Abstract:** Ni-5Cr-5Al(at%) microcrystalline coating was prepared on the substrate of the same material by magnetron sputtering. Oxidation testing was performed on the coating in air at 1000℃. The results indicated that a multi-layer oxide scale was formed on the coating after 200h oxidation which was composed of NiO and NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in the outer layer and α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the inner layer. The contents of Cr and Al necessary for the formation of a continuous α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer were significantly decreased through microcrystallization.

**Key words:** Ni-5Cr-5Al, oxidation, microcrystalline coating