

# 高频脉冲沉积微晶 Ni-20Cr-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ODS 合金涂层\*

庞洪梅 齐慧滨 何业东 王德仁 李正伟

(北京科技大学腐蚀与防护中心, 腐蚀、磨蚀与表面技术实验室, 北京 100083)

**摘要** 采用高频电脉冲沉积技术在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢表面上沉积了含弥散 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物的纳米级 MGH754 ODS 合金微晶涂层, 涂层与基体具有冶金结合. 在 1 000℃ 静态空气中 100 h 恒温氧化实验结果表明: 微晶化和添加弥散氧化物促进了涂层中的铬选择氧化形成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 并提高了表面氧化膜的黏附性, 改善了不锈钢抗高温氧化性能.

**关键词** 高频电脉冲沉积 弥散氧化物微晶涂层 氧化

1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢在高温环境下氧化比较严重. 近年来, 于维平等<sup>[1]</sup>采用电沉积烧结工艺, 在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢表面制备了复合氧化物陶瓷层, 使 1Cr18Ni9Ti 不锈钢抗高温氧化性能得到了显著提高.

稀土元素或其氧化物的添加可改善合金和涂层的抗高温氧化性能, 并据此发展了多种含稀土及其氧化物的合金和涂层体系<sup>[2, 3]</sup>, 因为稀土元素或其氧化物可显著地降低生成保护性氧化膜的合金元素发生选择氧化的临界含量, 并且显著改善氧化膜与基体的结合力<sup>[4, 5]</sup>.

微晶对于合金和涂层抗氧化性能的有利作用早已被认识<sup>[6]</sup>, 许多研究结果表明, 合金元素的选择氧化与合金或涂层的晶粒尺寸之间有着依赖关系<sup>[7-9]</sup>.

我们自行设计了一种新型的高能高频电脉冲沉积设备, 获得了沉积效率较高, 表面质量较好的含弥散氧化物的微晶涂层. 将微晶化和添加弥散氧化物两者结合起来, 以期综合两者对提高合金抗氧化性能的优点, 而且弥散的活性元素氧化物还将阻碍微晶的长大, 加强微晶的作用.

## 1 实验方法

### 1.1 电脉冲沉积涂层技术

我们探索研究了一种新型高能高频率电脉冲沉积涂层技术, 通过这种技术获得含弥散氧化物的微晶涂层. 图 1 是这种设备的示意图.

组成这种电沉积设备的最主要部件是脉冲电源和电极转动装置两部分. 脉冲电源的作用就是提供满足涂层沉积所需的瞬时放电能量<sup>[10]</sup>; 而电极构件实现涂层的涂覆, 电极构件的结构对于提高沉积效率和改善表面质量同样非常重要.

2000-03-02 收稿, 2000-06-20 收修改稿

\*国家自然科学基金(批准号: 59801002)和金属腐蚀与防护科学国家重点实验室资助项目

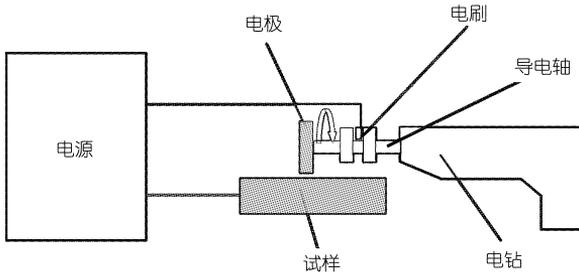


图 1 电脉冲沉积微晶 ODS 涂层的设备

## 1.2 样品的制备

电脉冲沉积用的电极材料为 MGH754 ODS 合金, 其成分如表 1 所示. 电极加工成盘状, 尺寸为: 直径  $D = 25$  mm, 厚度  $L = 2$  mm.

基体材料为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢, 成分如表 2 所示, 样品尺寸为  $10$  mm  $\times$   $14$  mm  $\times$   $2$  mm, 试样表面打磨到 800 号水砂纸并经超声波表面清洗等前处理后,

在试样表面沉积弥散氧化物微晶涂层或进行氧化实验.

表 1 MGH754 合金成分

合金	主要成分 (质量分数%, 下同)				
MGH754	Ni	Cr	Al	Ti	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	其余	20.0	0.3	0.5	0.6

表 2 1Cr18Ni9Ti 不锈钢化学成分

合金	主要成分 / %			
1Cr18Ni9Ti	Fe	Cr	Ni	Al
	72.45	17.81	9.64	0.10

## 1.3 氧化试验

恒温氧化试验在  $1000^\circ\text{C}$  静态空气下进行, 将沉积有涂层的试样与无涂层的试样分别装入烧到恒重的氧化铝坩埚内, 放入水平管式炉中. 每隔 10 h, 将样品取出, 分别称量试样 + 坩埚的质量及坩埚的质量, 之后放入炉中继续氧化, 如此循环, 直至结束.

试样的表面形貌和微观结构用 SEM 和 AFM 进行观察, 涂层和试样氧化后的氧化膜成分和相结构分别采用 EDS 和 XRD 进行分析.

## 2 试验结果

### 2.1 涂层的形貌和组成

利用高频电脉冲在 1Cr18Ni9Ti 表面沉积的含弥散氧化物 MGH754 ODS 合金微晶涂层的 SEM, AFM 表面形貌及相应的 EDS 分析结果和截面形貌如图 2 所示. 图 2 (a) 的 SEM 表面形貌表明沉积的涂层较为平整, 具有熔融的特征. 图 2 (b) AFM 图象表明涂层晶粒尺寸为几十至几百纳米. 图 2 (c) 为施加 MGH754 涂层试样的 SEM 截面形貌, 涂层厚度约为  $150\sim 200$   $\mu\text{m}$ , 涂层较为均匀, 虽有少量缺陷, 但与基体结合良好; 经 EDS 分析, 涂层截面中均匀分布的小黑点为钇铝化合物. 图 2 (d) 为涂层表面的 EDS 分析结果, 涂层中含有 Fe, 表明涂层与基体呈冶金结合.

### 2.2 恒温氧化性能

图 3 为有、无涂层试样在  $1000^\circ\text{C}$  静态空气中氧化 100 h 后的恒温氧化动力学曲线及氧化物剥落量曲线. 采用每次称量的试样 + 坩埚的质量绘制氧化增重曲线, 而采用每次称量的坩

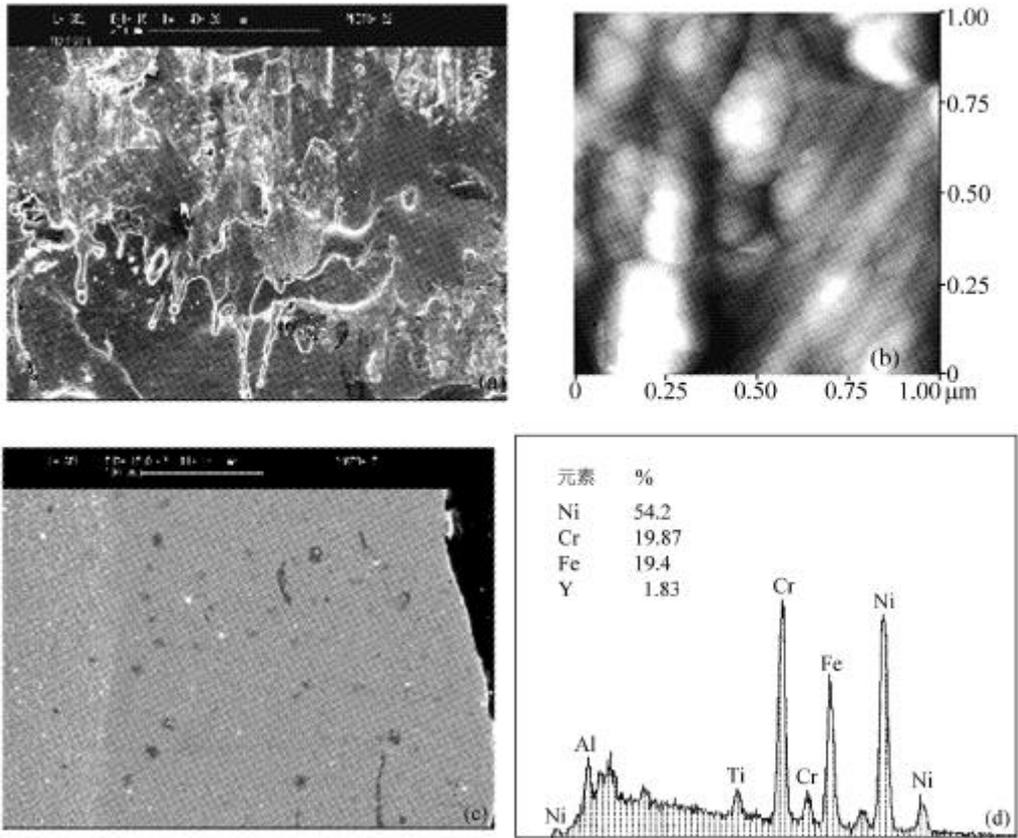


图 2 在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢表面沉积 Ni-20Cr-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的表面 SEM 形貌(a)、表面 AFM 图像 (b)、截面 SEM 形貌(c)和表面 EDS 分析(d)

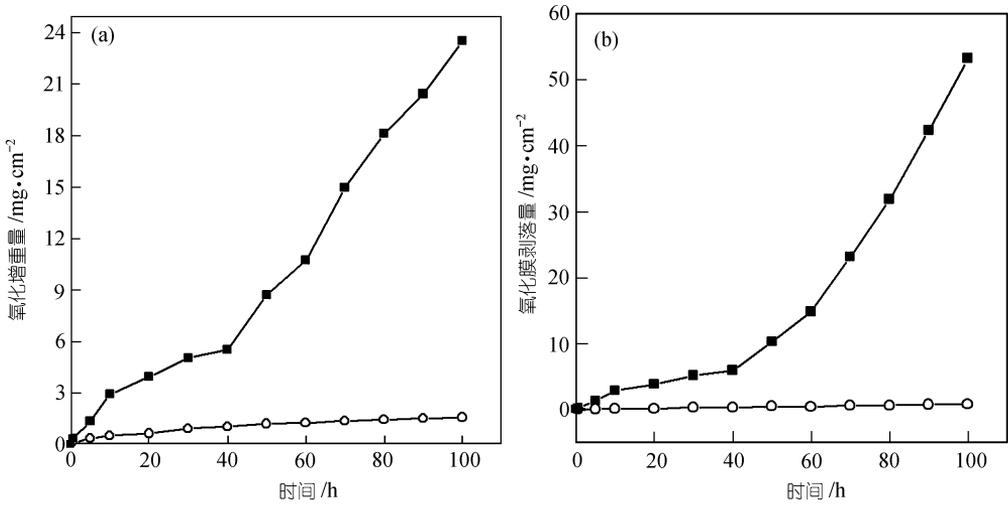


图 3 1Cr18Ni9Ti 不锈钢及沉积 Ni-20Cr-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层在 1000℃ 静态空气中氧化 100 h 的氧化动力学曲线(a)及氧化物剥落量曲线(b)

■示 1Cr18Ni9Ti, ○示 1Cr18Ni9Ti + MGH754

塌质量绘制氧化物的剥落量曲线. 相比之下, 施加涂层试样的氧化速率比无涂层试样慢得多, 并且氧化物剥落量也较少.

图 4 为有、无涂层试样在  $1\ 000^{\circ}\text{C}$  静态空气中氧化 100 h 后的 XRD 分析结果.  $1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$  的氧化膜主要由  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  以及铁铬和镍铬尖晶石等复杂的氧化物结构组成, 而沉积涂层试样的表面氧化膜主要由  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  组成.

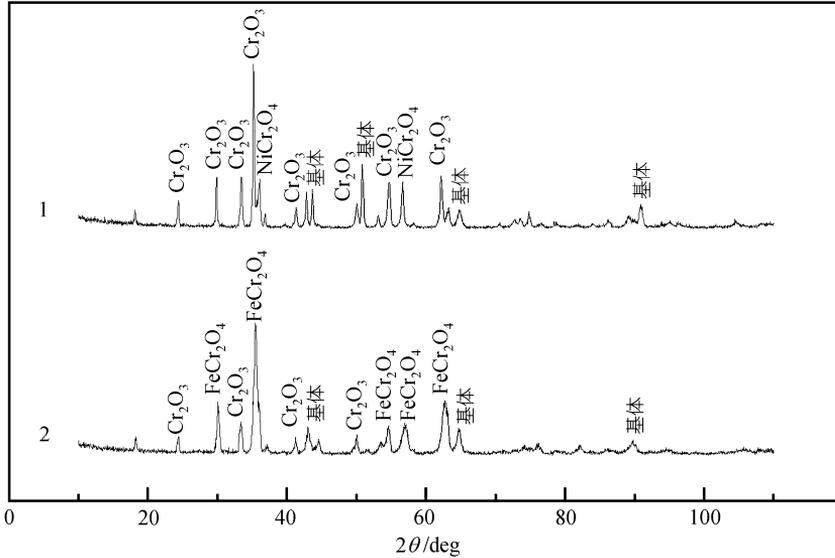


图 4  $1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$  及沉积 MGH754 涂层在  $1\ 000^{\circ}\text{C}$  静态空气中氧化 100 h 后氧化膜的 XRD 分析结果

1 示  $1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$ ; 2 示沉积  $\text{Ni-}20\text{Cr-Y}_2\text{O}_3$  涂层试样

图 5 是有、无涂层试样在  $1\ 000^{\circ}\text{C}$  静态空气中氧化 100 h 后, 在同样放大倍数下 SEM 观察到的表面形貌.  $1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$  表面的氧化膜非常疏松, 晶粒较大, 凸出部分是保护性强的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化物, 而凹下部分则是不锈钢在高温过程中形成的铁或镍的氧化物剥落后的形貌. 施加涂层的试样, 表面氧化膜为石榴团簇状, 成分分析确定为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 而每个  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  团又都由许

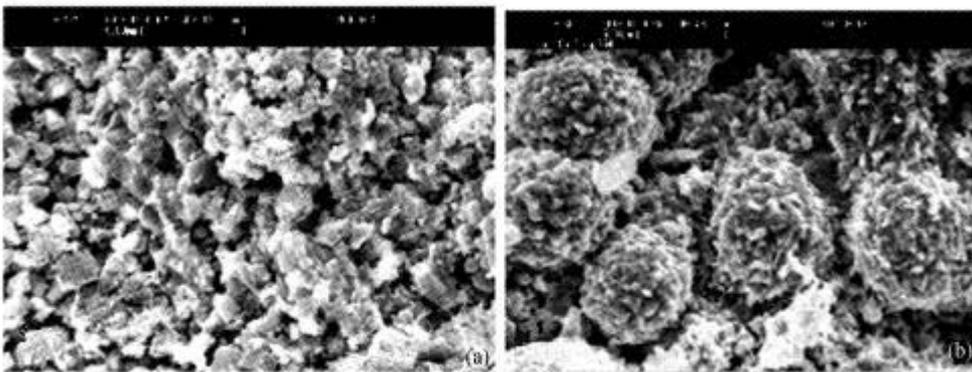


图 5  $1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$  不锈钢(a)及沉积 MGH754 涂层(b)在  $1\ 000^{\circ}\text{C}$  静态空气中氧化 100 h 后的氧化膜表面形貌

多晶粒非常细小的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒组成。

### 3 分析与讨论

以往的电火花表面处理设备中, 电极结构通常为机械振动式, 即采用线性电极上下运动来控制回路的通断, 因此电火花放电的频率被电极振动的频率所控制, 通常为 100 Hz 左右。脉冲周期长, 将导致涂层熔融, 造成涂层表面粗糙。本文中, 使用 IGBT 大功率电子开关斩波来产生脉冲, 电脉冲频率控制在 1 000~8 000 Hz, 这种开关元件的开闭, 与电极的转动无关。因而, 在电极与被加工物体表面接触或者接近期间, 发生放电, 不是单个长的脉冲周期, 而是一连串的高频脉冲放电系列, 这样, 单个脉冲的持续时间缩短, 并且能量均匀一致, 电极在加工物体上烧熔。因此, 所获涂层厚度均匀, 表面平整。

含弥散氧化物的微晶合金涂层使基体氧化速率显著降低首先是由于涂层中的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质点促进了氧化膜的形成, 改善了氧化膜的组成, 增强了氧化膜的黏附性, 从而提高了氧化膜的保护性能。微晶合金或微晶涂层在高温条件下是不稳定的, 微晶晶粒会通过再结晶而长大, 而弥散在涂层中的氧化物颗粒会阻碍晶粒的长大。

氧化速率下降的另一个原因是表面微晶化对选择氧化的作用: (1) 微晶化对 Cr 向外扩散及 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形核和成膜起促进作用, 晶核之间可以在比以前更短的时间内在更大的可能性下通过横向生长而连接起来, 形成连续的氧化膜; (2) 微晶化提高了表面氧化膜的附着力<sup>[11]</sup>。微晶表面形成的氧化膜比正常晶粒合金表面的氧化膜晶粒细得多, 这种细晶氧化物容易通过扩散蠕变释放热应力。因此, 细化组织的作用就其机理而言, 与弥散氧化物对氧化层的作用是一致的。

由于微晶化和添加弥散氧化物都能降低形成选择性 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的 Cr 的临界含量, 可以通过 Wagner 的合金选择氧化理论<sup>[12]</sup>来解释其相互协同作用。

按照 Wagner 的合金选择氧化理论, 在 A-B 合金中发生选择氧化形成连续致密的 BO 氧化膜 B 的临界浓度  $N_B$  为

$$N_B = \frac{V}{Z_B M_O} \left( \frac{\delta K_P}{D} \right)^{\frac{1}{2}},$$

式中  $V$  是合金的摩尔体积;  $Z_B$  是 B 原子的价态;  $M_O$  是氧原子的重量;  $D$  是 B 在合金中的扩散系数;  $K_P$  是只生成 B 的氧化膜时的抛物线速度常数。

由于短路扩散, 微晶化增大了  $D$  值, 导致  $N_B$  下降。大量文献表明<sup>[4~6]</sup>: 合金中添加弥散氧化物使 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生长机理发生了变化, 由原来的 Cr 向外扩散为主变成氧向内扩散为主, 而氧的扩散系数较 Cr 低 1~2 个数量级, 因此, 连续 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的生长速率降低,  $K_P$  值减小, 从而,  $N_B$  减小。

从上述理论公式推理, 微晶化和添加弥散氧化物颗粒共同作用可以降低形成选择性 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的 Cr 的临界含量。

### 4 结论

(1) 利用新开发的高能高频电脉冲沉积装置在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢表面上成功获得了 MGH754 弥散氧化物合金微晶涂层, 涂层厚度为 150 μm 左右, 表面平整, 厚度均匀。涂层与

基体呈冶金结合状态.

(2) 1Cr18Ni9Ti 不锈钢沉积 MGH754 弥散氧化物微晶涂层后, 生成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  为主的氧化膜, 氧化膜与基体有良好的黏附性. 在 1 000℃静态空气中的氧化速率比基体明显降低, 氧化物剥落量也很小.

(3) 抗氧化性能提高的原因是表面微晶化和以质点形式存在的弥散氧化物共同作用的结果.

### 参 考 文 献

- 1 杨伟群, 于维平. 不锈钢表面高温抗氧化涂层新工艺. 新技术新工艺, 1998, 5: 38~39
- 2 Angermann H H, Nishi K, Aono Y, et al. Evolution of oxide on Ni-base ODS superalloys. *Oxidation of Metals*, 1997, 48(1-2): 1~39
- 3 Li Tiefan, Ma Xinqing. The oxidation of a composite aluminide coating with rare earth oxides dispersion. In: *Proceedings of the International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection*. Shenyang, China, 1990. 85~89
- 4 Stringer J. The reactive element effect in high temperature corrosion. *Mater Sci Eng*, 1989, A120: 129~137
- 5 Hou P Y, Stringer J. The effect of surface-applied reactive metal oxides on the high temperature oxidation of alloys. *Mater Sci Eng*, 1987, 87: 295~302
- 6 Giggins C S, Pettit F S. The oxidation of TDC (Ni-20Cr-2 vol pct  $\text{ThO}_2$ ) between 900 and 1 200℃. *Trans AIME*, 1969, 245: 2 495~2 514
- 7 Lobb R C, Evans H E. Formation of Protection oxide film on chromium-depleted stainless steel. *Met Sci*, 1981, 15(6): 267~274
- 8 Wang F, Lou H. Oxidation behavior and scale morphology of normal-grained CoCrAl alloy and its sputtered microcrystalline coating. *Mater Sci Eng*, 1990, A129: 279~285
- 9 Yurek G J, Eisen D, Garratt-Reed A. Oxidation behavior of a fine-grained rapidly solidified 18-8 stainless steel. *Met Trans*, 1982, 13A(3): 473~485
- 10 王志良. 电力电子新器件及其应用技术. 北京: 国防工业出版社, 1995. 93~121
- 11 Karch J, Birringer R, Gleiter H. Ceramics ductile at low temperature. *Nature*, 1987, 330(12): 556~558
- 12 Wagner C. Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys. *J Electrochem Soc*, 1952, 99(10): 369~380