

表面涂层—高温合金之间的高温过程研究

余金山¹ 夏长清² 吴建生¹

(1 上海交通大学高温材料及高温测试教育部重点实验室,上海 200030)

(2 中南大学材料科学与工程学院,长沙 413200)

文 摘 采用刷涂和烧结的方法制备了高温合金表面的无机涂层,并对基体进行了预氧化处理。应用俄歇能谱仪(AES)、扫描电镜(SEM)研究了预氧化处理和高温长时间退火条件下,涂层和高温合金之间元素的相互作用。结果表明:氧在合金中的分布曲线服从抛物线法则,高温下基体中铬优先氧化,对高温合金基体进行预氧化处理能有效地阻滞高温条件下基体元素铬的贫化。

关键词 涂层,预氧化,贫铬

Study on High Temperature Processes Between Coating Layer and Super-Alloy Substrate

Yu Jinshan¹ Xia Changqing² Wu Jiansheng¹

(1 Key Laboratory for High Temperature Materials & Tests of Ministry of Education, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030)

(2 The School of Material Science and Engineering of Central South University, Changsha 413200)

Abstract The inorganic coating on the surface of super-alloy is prepared by brushing and sintering after preoxidizing treatment is conducted on substrate alloy. The interaction between coating layer and super-alloy substrate after preoxidizing treatment and high temperature annealing for long time is studied. The results show that the distribution of oxide in substrate alloy follows the parabolic rule and chromium is oxidized with priority at high temperature. The preoxidizing treatment on substrate alloy can reduce the pauperization of chromium effectively.

Key words Coating, Preoxidizing treatment, Pauperization of chromium

1 前言

近代超声速喷气发动机、火箭、人造卫星及原子能等尖端新技术的飞速发展,对材料研究工作者提出了愈来愈高的要求^[1]。对于高温合金,一般既要具有优异的高温力学性能,又要具备优异的抗高温氧化性能,但是这二者有时是互相矛盾的。铬是高温合金中抗氧化最优异的合金元素之一。对于镍基合金,只有铬质量分数大于15%时,合金才具有良好的抗高温氧化性能,但是高强度的镍基合金中铬含量又不宜太高,因为这些合金中含有许多铝、钛、钼、钨等元素,它们都会促使有害的 γ' 相(Cr, Mn)₂₃

(Ni, Co)₂₃形成,而铬是 γ' 相的主要组成元素。另外铝是提高合金元素抗氧化最有效的元素,但对于Ni₃Al二元合金来讲,只有合金中铝质量分数大于15%时,在合金表面上才能形成致密的Al₂O₃氧化膜^[2]。从力学性能及加工性能方面考虑,铝含量增加,合金的塑性必然会下降,合金难以塑性加工。高温合金的高温力学性能与抗高温氧化性能对合金化元素的要求是不一致的,两者有时是难以兼顾的。为此发展了高温防护涂层技术,使高温合金与涂层成为一个整体,使其内部既保持足够的高温强度,而在表面又具有优异的抗高温氧化性能^[2~3]。

收稿日期:2004-06-03;修回日期:2005-03-28

作者简介:余金山,1973年出生,博士研究生,主要从事表面涂层及改性的研究工作

通过对涂层与合金体系高温过程的研究,可以选择合适的涂层组分,并根据使用环境在合金表面得到致密层,减少气体的扩散作用,降低涂层与合金的相互作用,从而使涂层的保护性和耐热性得到保证^[4]。

在基体加涂层之前,对其进行预氧化处理,以使其表面生成一层均匀的氧化物。这层氧化层薄膜中含有与涂层材料中相同的成分: Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 等,这层氧化物薄膜将改善涂层与基体的粘接性能,减小涂层和基体的线膨胀系数差。对合金基体进行预氧化处理能使合金表面粗糙而均匀,也有利于提高合金与涂层的结合力。另外,预氧化处理形成的氧化层,还将影响合金—涂层系统的氧化行为,影响合金和涂层中各元素在高温下的扩散规律。

2 实验

高温合金为镍基高温合金 GH202,合金基体预氧化处理在箱式炉中进行,加热温度 850 ,时间 5 min,用俄歇能谱仪 (AES)分析预氧化后合金基体表面和心部的成分变化。高温无机涂层主要成分见表 1,涂层采用刷涂和烧结的方法得到。经过预氧化处理和未预氧化处理的合金基体在刷涂、烧结后进行 1 000 /200 h 高温退火处理,用扫描电镜 (SEM)观察合金和涂层的形貌,用能谱 (EDS)线扫描方法分析合金 涂层系统元素的分布。

表 1 高温无机涂层主要成分

Tab 1 Main compositions of the coating

% (质量分数)							
SiO_2	B_2O_3	BaO	CaO	MgO	Al_2O_3	TiO_2	
56.2	7.0	8.8	17.0	1.8	9.3	3.5	

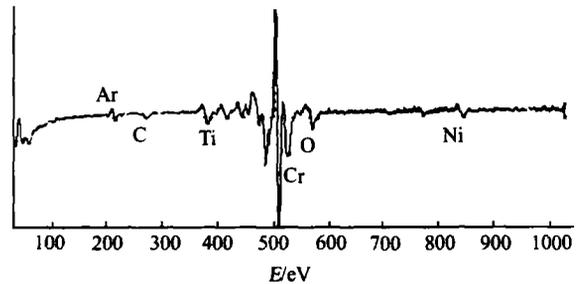
3 结果与分析

3.1 表面预氧化

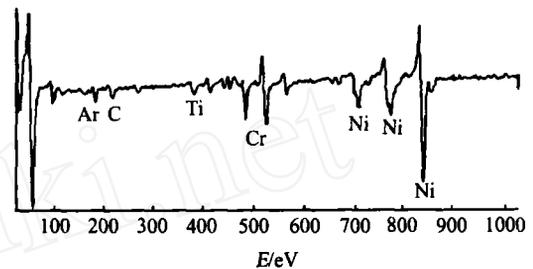
GH202合金预氧化以后,合金俄歇能谱见图 1,由于预氧化时间短,氧来不及扩散,只存在于合金表面。从合金表层开始,以恒定的速度剥层并分析,可以得到从表层到心部的合金元素原子分数与剥离时间的关系曲线 (图 2)。

由于剥离速度恒定,所以图 2 也表示了合金元素原子分数比与厚度的关系,由图可以看出:氧在表层的原子分数较高,达到 55%,从表层到心部逐渐

减少,氧原子的浓度大致呈抛物线分布。铬在表面的原子分数也很高,然后迅速降低到 20% ~ 30%,由合金表层氧和铬的原子百分比来看合金在预氧化时表面主要是形成了 Cr_2O_3 。



(a) 合金表面



(b) 合金心部

图 1 预氧化后合金表面和心部俄歇能谱图

Fig 1 AES analysis of alloy surface and core after preoxidizing treatment

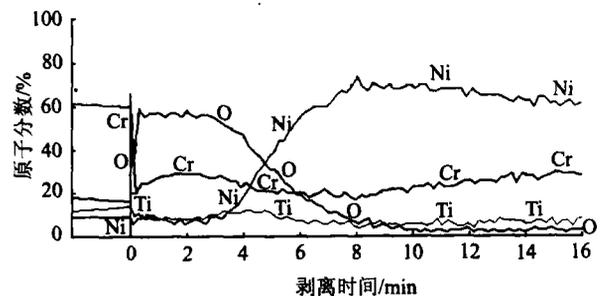


图 2 表面俄歇能谱分析曲线

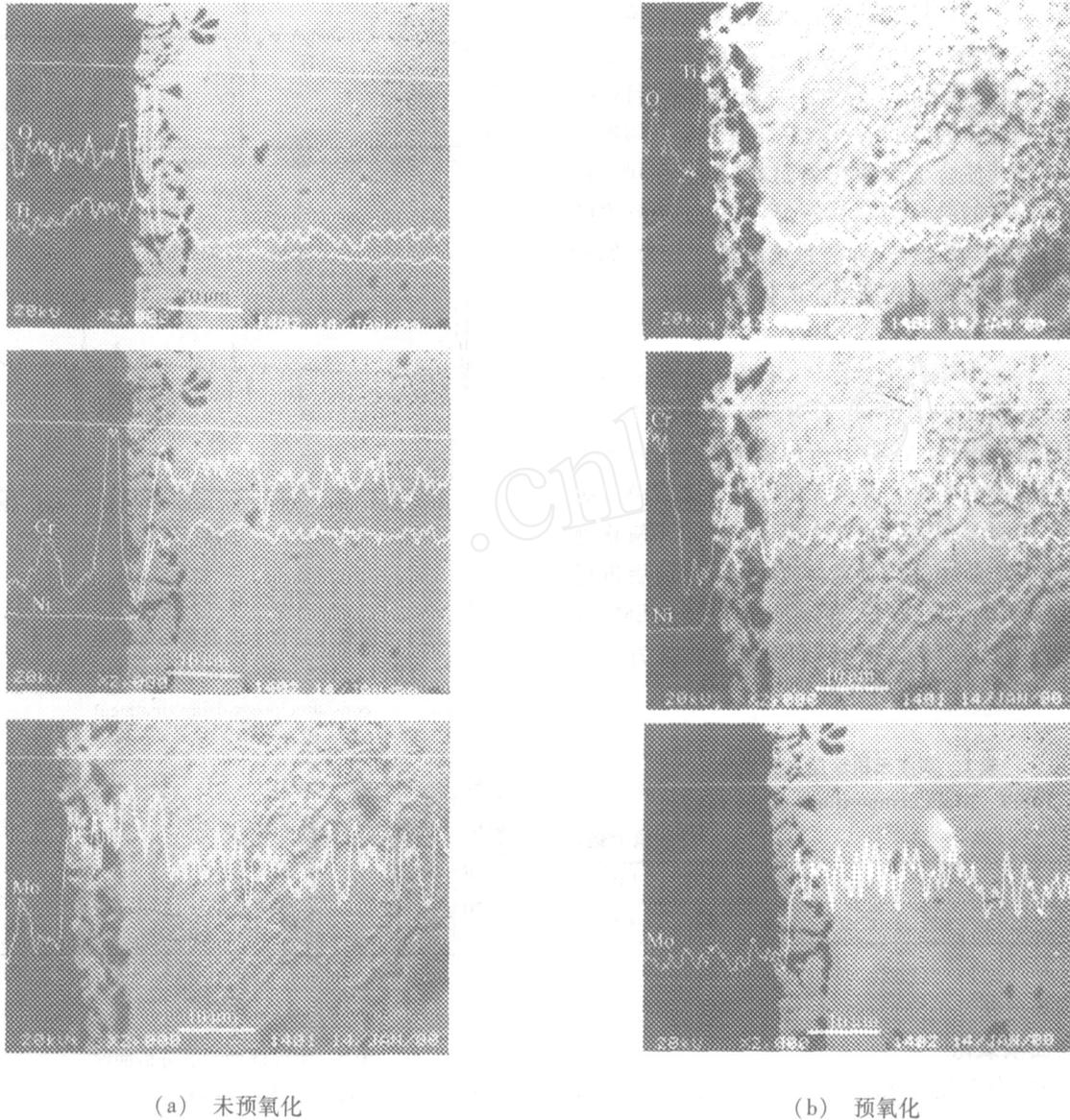
Fig 2 AES analysis distribution curve of alloy surface

合金表层镍的原子分数较低,只有约 15%。这是由于表层氧元素的增加和铬的偏聚造成的,随后镍的原子分数逐渐增加至心部原始浓度,其分布也大致服从抛物线规律。钛元素的原子分数浓度变化不大,这可能是由于钛本身浓度不高,浓度梯度不大,在短时间 (5 min) 来不及扩散。

3.2 高温扩散后合金中元素的分布

图3为未预氧化和预氧化处理的试样涂层经200h高温退火后元素的分布,可以看出:氧从涂层到基体金属的分布呈抛物线逐渐减少,这与经典的金属氧化理论——Wagner理论所指出的当金属经过初期氧化

阶段之后,氧化的动力学规律为抛物线规律是一致的^[2]。铬的含量在基体扩散层呈抛物线逐渐减少,在涂层扩散层含量较高,可见基体扩散层的铬大部分已扩散到涂层扩散层去了,在基体扩散层形成了贫铬层。



(a) 未预氧化

(b) 预氧化

图3 未预氧化和预氧化处理试样元素分布

Fig.3 Elements distribution of coating with preoxidizing and unpreoxidizing treatment

另外,没有进行预氧化处理的基体比进行了预氧化处理的基体贫铬要严重。由前面的俄歇能谱分析实验可知,进行预氧化后基体表层形成了一层 Cr_2O_3 薄膜,这层薄膜有较高的铬含量,在高温扩散

过程中,这层含铬量高的薄膜影响了合金元素的扩散行为,阻碍了铬向涂层中的扩散。可见,对合金基体进行预氧化处理能有效地阻碍合金在高温下的贫铬。镍的含量相对比较稳定,在基体扩散层合金中

镍有一些减少,在涂层中分布均匀,可见高温下镍是比较稳定的,合金表层主要是贫铬而不是贫镍。钼的分布与铬相似,在没有进行预氧化处理的基体试样中,基体扩散层中钼含量显著减少,而进行了预氧化处理的基体钼含量几乎没有变化,可见对底材预氧化处理也能有效地阻止钼的贫化。钛的分布与以上元素不同,在基体扩散层中钛有偏聚,而在涂层和基体心部钛的变化不大,可见在高温下,钛主要在基体表层形成钛的氧化物,而基本上没有扩散到涂层中去。

Wagner理论指出:在高温条件下,当金属的氧化经历了初期氧化阶段以后,金属的氧化将遵从抛物线规律。抛物线方程的微分和积分形式如下:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x}$$

$$x^2 = 2k_p t + c = k_p t + c$$

式中, k_p 、 k_p 为抛物线速率常数, c 是积分常数。由图 3 可以看出:不论有无涂层,试样的氧化速率均服从抛物线规律,氧通过涂层或者金属氧化膜进行的扩散,有涂层和没有涂层的区别在于氧化速率的差别。一般来说,高温下呈抛物线规律氧化意味着热扩散是反应的速率控制步骤,此过程包括一种或几种金属反应产物通过生长着的致密物层向外均匀扩散和氧向金属中扩散。

Wagner指出,在高温下当合金中活泼元素的浓度超过临界浓度时将发生选择氧化,对于 Ni-Cr 合金,当铬的含量逐渐增加时,合金氧化速率 k_p 将下降,最终随着铬含量的进一步增加,氧化模式发生根本性变化,如 1 000 时铬质量分数增加 10%,由于发生选择氧化在合金表面形成一层完整的 Cr_2O_3 氧化膜,氧化速率突然下降^[5]。GH202 合金主要合金元素为镍、铬,并且铬含量为 17%~20%,超过了发生选择氧化的临界浓度,在 1 000 下将发生选择氧化,故铬优先氧化,生成一层铬的氧化膜。从图 3 (b)合金预氧化后表面铬和氧的含量来看,这层铬的氧化膜应该是 Cr_2O_3 。图 4 为不同处理的合金基体的贫铬曲线, GH202 合金表面预氧化处理后,在合金表面生成了一层均匀致密的 Cr_2O_3 。氧化初期形成的氧化膜在很大程度上决定了以后的氧化行为。预氧化处理生成的 Cr_2O_3 膜能有效的阻碍合金贫铬是由于 Cr_2O_3 氧化膜中的点缺陷浓度极低,并

且 Cr_2O_3 薄膜中铬含量较高,这些因素对铬的扩散都有阻碍作用。由此可见,对金属基体进行预氧化处理能有效地阻碍合金在高温下的贫铬。

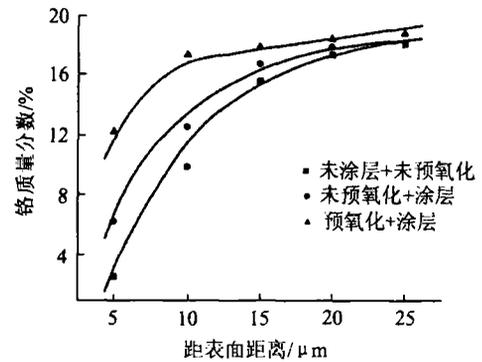


图 4 不同处理的合金基体的贫铬
Fig 4 Pauperization of chromium of alloy substrate with different treatments

4 结论

(1) 不论有无涂层,氧在合金中的分布曲线均服从抛物线法则,说明氧通过涂层或金属氧化膜进行的扩散。有涂层与无涂层试样的区别在于氧化速率的差别,其规律性是一致的。涂层能有效的阻滞氧的扩散。

(2) 高温下铬优先氧化,在界面处铬含量急剧升高,形成铬的氧化物层,使靠近界面的基体扩散层发生贫铬,贫铬曲线服从抛物线规律。涂层的另一作用在于阻滞铬的贫化。

(3) GH202 合金进行预氧化处理后,在合金表面主要形成一层均匀致密 Cr_2O_3 薄膜,这层薄膜能阻滞基体中的铬在高温下向涂层扩散。

参考文献

- 1 刘兴武. 国外大型运载火箭的发展趋势. 导弹与航天运载技术, 2000; (2): 54~61
- 2 程云庚编译. 高温无机涂层. 上海: 上海科学出版社, 1996
- 3 陈孟成, 霍晓, 高阳等. 高温涂层的研究和发展. 材料工程, 1996; (6): 40~42
- 4 欧阳德刚, 周明石, 张奇光. 高温金属抗氧化无机涂层的作用机理与设计原则. 钢铁研究, 1999; (4): 52~54
- 5 Birks N, Meier G H. Introduction to high temperature oxidation of metals. London: Edward Arnold, 1983

(编辑 李洪泉)