

NiCr 涂层结构对 Nb-1Zr 合金抗氧化性能的影响

王彦峰^{1,2}, 杜继红², 李争显², 王浩楠², 张长伟²

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 为提高 Nb-1Zr 合金基体在 600 °C 大气环境下的抗氧化性能, 采用等离子增强电弧离子镀技术在 Nb-1Zr 合金表面低于 300 °C 下实现不同复合结构的 NiCr 涂层。利用恒温氧化表征了涂层在 600 °C、500 h 大气环境下的抗氧化性能, 揭示了不同复合结构涂层失效以及抗氧化机理。结果表明, 单一 NiCr 涂层中存在的大量“微孔”结构缺陷相互连通构成了氧元素进入基体的扩散通道, 界面处基体首先发生氧化, 生成以 Nb₂O₅ 为主的粉末状氧化产物。随着氧化时间的延长, 氧化产物逐渐增多, 体积逐渐膨胀, 造成表面鼓泡直至破裂失效。采用 NiCr 多层复合结构能够显著降低涂层中形成“贯穿孔”的几率, 但并未改变涂层的失效方式。而基体与 NiCr 层之间引入 Cr 过渡层, 能够在界面处与扩散进入的氧首先反应生成致密的 Cr₂O₃ 层, 阻碍氧向基体的进一步扩散, 且随着氧化时间的延长, 涂层中的 Cr 向表面的扩散使得其表面相应形成一层致密的 Cr₂O₃ 层, 双层致密氧化膜的形成确保了基体抗氧化性能的提高。结果显示, Cr/NiCr 多层复合结构涂层能够使 Nb-1Zr 合金在 600 °C 大气环境下的抗氧化时间延长至 500 h, 氧化增重率仅有 0.08 g (m² h)⁻¹。

关键词: Nb-1Zr 合金; NiCr 涂层; 抗氧化; 多层结构; PVD

中图分类号: TG146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)07-1966-06

铌及铌合金以其熔点高、密度低、耐腐蚀性能好、良好的可加工性能以及优异的高温力学性能成为重要的高温结构候选材料, 广泛应用于航空航天、核工业以及民用燃气轮机等主要高温结构部件的制造^[1-4]。但是, 铌及铌合金材料的抗氧化性能极差, 在 180 °C 空气中就开始氧化, 600 °C 以下出现“pest”有害氧化现象, 形成灾难性的粉末氧化, 严重影响了材料在高温有氧环境下的应用^[5-7]。因此, 如何防止铌及铌合金在高温下急剧氧化, 提高铌合金的高温抗氧化性能是铌合金作为高温结构材料应用的关键性问题。

表面涂层技术是改善铌合金抗氧化性能的有效手段。目前铌合金抗氧化涂层主要有铝化物和硅化物等, 此类涂层普遍采用的是料浆熔烧法, 依靠料浆在高于 1000 °C 的烧结过程中形成类似玻璃状致密氧化物来阻碍氧元素向基体的扩散, 从而提高铌合金的抗氧化性能, 满足铌合金在高于 1000 °C 条件下的服役性能^[8-11]。然而, 在特定条件下, 尤其是核工业中, 铌合金往往是作为结构零件的一部分与其它异质材料进行焊接, 而硅化物、铝化物涂层等过高的熔烧温度会直接损害

结构件焊接部位的性能。同时, 结构件的服役温度不超过 1000 °C, 也不足以使得硅化物、铝化物涂层表面形成玻璃状致密氧化物。因此, 在该类零件表面制备硅化物、铝化物涂层起不到应有的防护作用。

Cheng Quan 等人的研究表明, NiCr 涂层在恒温氧化过程中能够在表面形成致密的 Cr₂O₃ 薄膜, 以阻挡氧元素的进一步扩散, 提高抗氧化性能^[12]。物理气相沉积技术能够实现涂层的低温制备, 而且通过工艺优化和多层复合涂层结构设计, 能够显著降低涂层中的微孔结构缺陷, 提高涂层致密性。在本文的研究中, 利用等离子增强电弧离子镀技术在 Nb-1Zr 合金表面制备了不同结构的 NiCr 复合涂层, 并详细研究了不同结构 NiCr 涂层在 600 °C 条件下的氧化行为。

1 实验

实验基材选用 Nb-1Zr 合金, 切割成 $\Phi 30$ mm × 2 mm 的圆片, 机械抛光至镜面, 经除油、超声波清洗等预处理步骤, 放置入真空室, 靶材选用纯度为 99.9% 以上的镍、铬以及镍铬合金 (Ni、Cr 原子比为 7:3),

收稿日期: 2016-07-15

基金项目: 科技部中乌国际合作项目 (2014DFR50450); 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) (2012CB625100)

作者简介: 王彦峰, 男, 1983 年生, 高级工程师, 西北有色金属研究院腐蚀与防护研究所, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86283410, E-mail: yfwang420@163.com

采用等离子增强电弧离子镀技术在试样表面制备不同复合结构的 NiCr 涂层。

将基片打磨抛光至镜面, 并经丙酮除油、超声波清洗, 烘干后放入镀膜室, 预抽真空度至 3×10^{-3} Pa。真空室温度恒定为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 通入高纯氩气, 同时调节基材偏压至 $-800\sim-1200\text{ V}$, 对试样进行 30 min 的辉光放电清洗, 然后根据涂层结构设计要求, 分别在 Nb-1Zr 合金表面制备 NiCr 复合结构涂层。镀膜参数: 工作真空度为 0.3 Pa , 工作气氛为 Ar 等离子体气氛, 沉积偏压为 $-50\sim-100\text{ V}$ 。膜层沉积过程中, 通过 NiCr 合金靶材的不间断放电获得单一结构的 NiCr 涂层; 通过 Ni 靶的预放电与 NiCr 合金靶材的间断持续放电, 获得具有 Ni/NiCr/NiCr/NiCr 结构的 Ni/NiCr 复合涂层, 通过 Cr 靶的预放电与 NiCr 合金靶材的间断持续放电获得具有 Cr/NiCr/NiCr/NiCr 结构的 Cr/NiCr 复合涂层。

用 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温箱式马弗炉对制备有不同结构涂层的 Nb-1Zr 合金进行 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 抗氧化性能表征, 用 JSM-6700F 型扫描电镜观察沉积态及氧化态涂层的表面及断面微观形貌, 采用日本理学 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪对氧化后涂层中的物相结构进行分析。

2 结果与讨论

2.1 不同复合结构 NiCr 涂层表面及断面形貌

通过改变 NiCr 合金靶材、Ni 及 Cr 靶材的放电次序及工作时间, 分别在 Nb-1Zr 合金表面制备了厚度在

$14\text{ }\mu\text{m}$ 左右的单层 NiCr、Ni/NiCr 多层复合以及 Cr/NiCr 多层复合涂层, 其中 Ni、Cr 过渡层的厚度均在 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 而复合涂层中 NiCr 层的厚度则 $13\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 其断面结构分别如图 1b、1c 和 1d 所示, 而图 1a 则代表了 3 种结构涂层共同的表面形貌。可以看出, 涂层的表面布满了直径从几微米到几十微米大小不一的颗粒, 表面较为疏松, 这是电弧离子镀的典型形貌。图 1b 显示的单层 NiCr 涂层断面形貌中粗大的颗粒也清晰可见, 柱状晶结构非常明显, 晶粒与晶粒之间疏松多孔, 这些微孔相互连通, 一直延伸至基体表面。而采用 Ni、Cr 过渡层以及多层复合 NiCr 结构后, 微孔等缺陷显著降低, 其相互连通的几率也明显降低, 涂层的致密性显著提高。显然, 涂层致密化的提高会直接影响基体的抗氧化性能。

采用电弧离子镀技术能够在基体表面获得结合强度较高的合金涂层, 但是由于靶材工作过程中表面放电产生的高温使得靶材表面部分融化, 由此产生大的“液滴”, 这些“液滴”未充分离子化便沉积到基体表面, 很容易形成如图 1a 所示的颗粒堆积, 造成涂层表面结构疏松。另外, 涂层在沉积过程中的岛状生长方式会在“岛”与“岛”的接触区中引入“微孔”结构缺陷, 在之后的连续生长过程中, 这些“微孔”彼此连通, 形成贯穿涂层的“贯穿孔”, 构成氧向基体的扩散通道。而多层结构便会显著降低“贯穿孔”形成的几率, 一方面, 涂层沉积后形成的新的表面结构能够促进后续涂层的形核数, 提高形核几率, 形核数的增

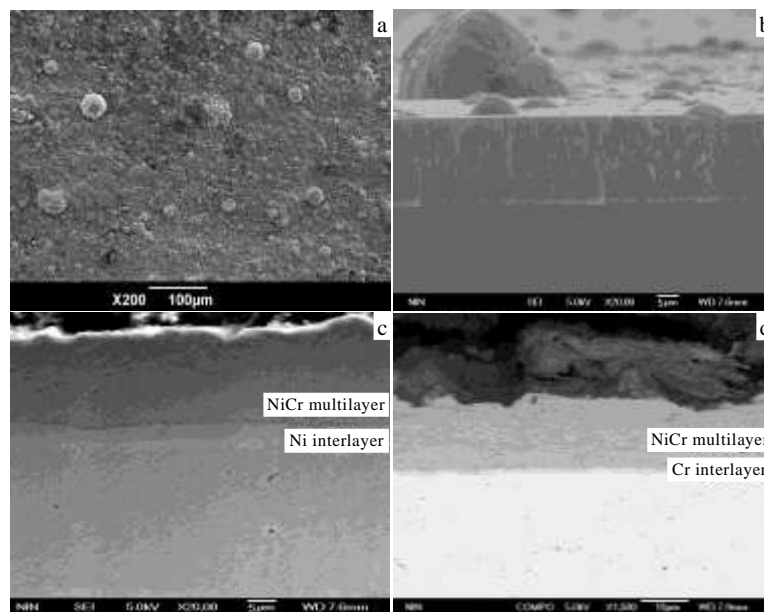


图 1 NiCr 涂层表面及断面形貌

Fig.1 Surface (a) and cross-sectional (b~d) of NiCr coating: (b) single layer NiCr coating, (c) Ni/NiCr multilayered coating, and (d) Cr/NiCr multilayered coating

加必然引起晶粒的细化,提高致密性;另一方面,多层结构的相互叠加可以使得涂层中形成的结构缺陷被后续涂层沉积所覆盖,降低了“贯穿孔”的形成几率;再者,涂层沉积过程中,高能粒子的轰击、溅射能够去除涂层中的疏松结构,使其更加致密化。因此,经过多层结构处理后,涂层中的微孔缺陷能够大幅降低,涂层也更加致密,如图 1c、1d 所示。

2.2 不同复合结构 NiCr 涂层的抗氧化性能

利用 600 °C 恒温氧化试验分别表征了不同复合结构 NiCr 涂层对 Nb-1Zr 合金抗氧化性能的影响,并对氧化后涂层的表面及断面形貌进行了分析(图 2)。结果表明,在 600 °C 大气条件下,单层 NiCr 在氧化至 20 h 后,表面便出现了尺寸约 2 mm 的氧化鼓包,氧化时间延长至 50 h 后,表面氧化鼓包明显变大,且顶端出现破损,露出白色粉状氧化产物。这表明,基体已出现明显氧化,涂层失效。而 Ni/NiCr 复合结构涂层在氧化至 80 h 后表面也出现类似氧化鼓包,并在氧化 120 h 后鼓包顶端发生破裂。显然,这 2 种结构的涂层失效方式是一致的,即氧化过程中涂层表面发生鼓包并随之破裂造成失效。

涂层的微观形貌变化能够更清晰地阐述这一氧化失效的动态过程。如图 3a 所示,单层 NiCr 涂层表面存在着微米级的微孔,这些微孔为氧元素向涂层内部的扩散提供了通道。及至 600 °C 氧化 5 h 后,涂层表面布满了尺寸在微米级、大小不一的凸起(图 3b 所

示),并且这些凸起在随后的氧化过程中慢慢变大,直至完全破裂,如图 3c、3d 所示。由此可以推断出,涂层中存在的微孔是造成涂层失效的唯一关键因素。在氧化过程中,氧元素会通过单层 NiCr 涂层表面的微孔直接扩散到涂层与 Nb 合金基体的界面处,并与 Nb 发生反应,生成以 Nb_2O_5 为主的氧化产物。由于 Nb_2O_5 与基体的体积比太高(约 2.69),随氧化温度及时间的延长逐渐转变为取向混乱的疏松氧化层,导致涂层表面出现凸起。但由于 NiCr 涂层良好的韧性,使得这些凸起能够随着氧化时间的延长慢慢长大,将涂层顶起,形成表面鼓包。但是氧化产物的不断增加最终会导致鼓包发生破裂,引起涂层失效。而采用 Ni/NiCr 多层结构后,涂层中“贯穿孔”的形成几率会大大降低,结构上的致密化使得其抗氧化时间得以延长,但并没有从根本上消除这些缺陷,导致涂层依然发生类似于单层 NiCr 涂层的氧化失效方式,在氧化至 150 h 后涂层表面的鼓包发生破裂,生成大量白色 Nb_2O_5 粉末。计算结果表明,及至涂层失效,2 种结构体系氧化增重率分别达到了 2.52 和 $1.21 \text{ g}(\text{m}^2 \text{ h})^{-1}$ 。

采用 Cr/NiCr 多层复合结构涂层后, Nb 合金基体的抗氧化性能得到了明显改善。图 4 为 Cr/NiCr 多层复合涂层在 600 °C 条件下,分别氧化 100、500 h 的表面形貌,涂层表面未出现任何鼓包、破裂等。显然, Cr/NiCr 多层复合结构避免了单层 NiCr 以及 Ni/NiCr 的氧化失效方式,氧元素向基体内部扩散造成 Nb 合金氧化的现象被明显抑制。而且,从图 5 的涂层断面背散射电子形貌上可以看出, Cr/NiCr 多层复合结构涂层在经过 600 °C、100 h 氧化时,在涂层内部局以及涂层与基体界面处明显生成了第 3 种产物,如图中颜色较深的区域。当氧化时间进一步延长至 500 h 后,这种产物逐渐增多,并在涂层表面以及涂层与基体的界面处形成了一层连续而致密的层状结构。将氧化 100 h 后的 Cr/NiCr 复合涂层从基体表面剥离,并利用 XRD 分析了氧化 100 h 后涂层与基体界面处靠近涂层一侧处以及氧化 500 h 表面的物相结构,结果如图 6 所示,证实了该连续、致密层状产物正是 Cr_2O_3 。由此可以得出, Cr/NiCr 多层复合结构涂层抗氧化性能的提高正是得益于致密 Cr_2O_3 薄膜的生成。而涂层界面处 Cr_2O_3 的形成显然是由于氧元素通过涂层中的微孔结构扩散至涂层界面处与 Cr 优先反应生成的。计算表明经过 600 °C、500 h 的氧化后, Cr/NiCr 多层复合结构涂层体系的氧化增重率仅有 $0.08 \text{ g}(\text{m}^2 \text{ h})^{-1}$,相比于前 2 种 NiCr 涂层结构, Nb 合金基体的抗 600 °C 氧化性能显著提高。



图 2 单层 NiCr 涂层在 600 °C 氧化 20 及 50 h 后表面鼓包形貌

Fig.2 Surface morphologies of single NiCr coating after oxidizing at 600 °C for 20 h (a) and 50 h (b)

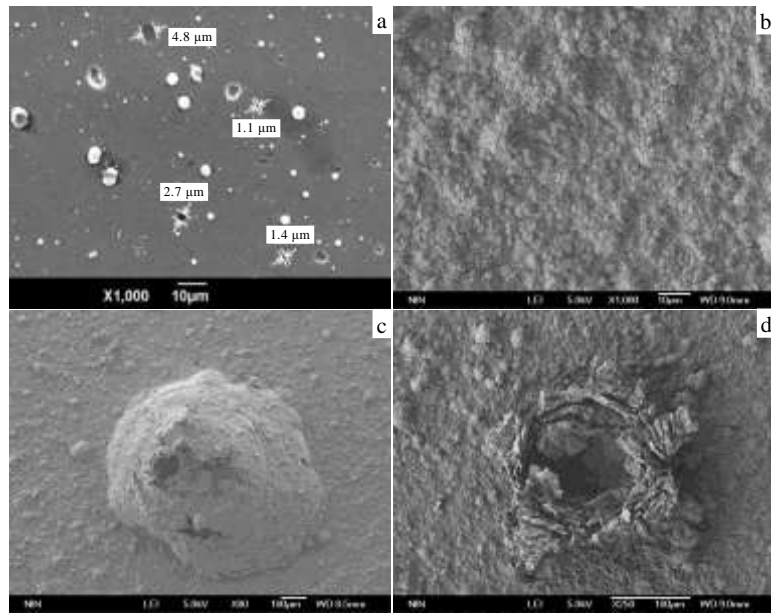


图 3 单层 NiCr 涂层在 600 °C 不同时间氧化后的表面缺陷演变

Fig.3 Surface morphology evolvement of single NiCr coating after oxidizing at 600 °C for different time: (a) as-deposited, (b) 5 h, (c) 20 h, and (d) 50 h

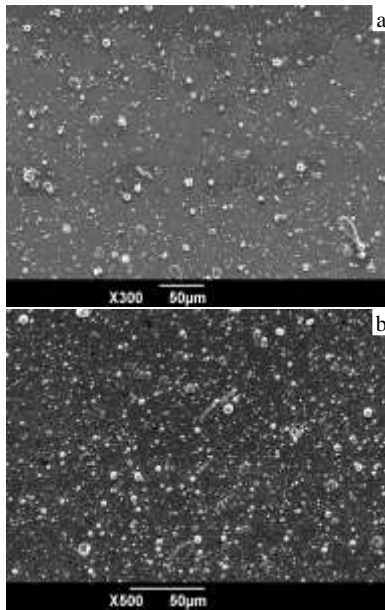


图 4 Cr/NiCr 多层复合涂层在 600 °C 氧化 100 及 500 h 后的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of multilayered Cr/NiCr coating after oxidizing at 600 °C for different time: (a) 100 h and (b) 500 h

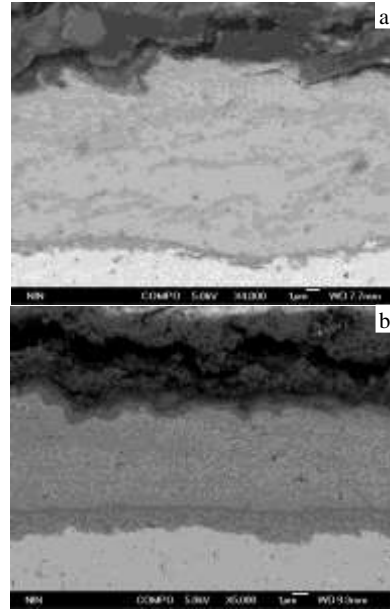


图 5 Cr/NiCr 多层复合涂层在 600 °C 氧化 100 及 500 h 后的断面背散射电子形貌

Fig.5 Back scattered electron images of cross-section morphologies of multilayered Cr/NiCr coating after oxidizing at 600 °C for different time: (a) 100 h and (b) 500 h

2.3 不同复合结构 NiCr 涂层氧化失效机理分析

根据上述试验结果, 不难看出多层复合结构能够在一定程度上降低涂层的孔隙率, 提高涂层的抗氧化

性能, 而采用 Cr 过渡层的 Cr/NiCr 多层复合结构涂层体系使得 Nb-1Zr 合金在 600 °C、500 h 的超长氧化条件下, 表现出了极低的氧化增重率以及良好的抗氧化

性能。分析认为，这与涂层的结构设计以及 Cr 过渡层的存在有密切的关系。

如图 7 所示，经过多层复合结构设计以后，涂层中的微孔依然存在，然而，层与层之间的相互叠加使得前一层中的部分微孔被后一层涂层所覆盖，这就降低了涂层中“贯穿孔”的形成几率，“贯穿孔”的减少也就相应降低了氧元素的扩散速率，这也解释了采用 Ni/NiCr 多层复合结构后涂层的抗氧化性能显著高于单层 NiCr 涂层的原因。然而，随着氧化时间的延长，氧元素仍然能够通过 Ni/NiCr 多层复合涂层中的“贯穿孔”扩散到涂层界面处，与基体中的 Nb 率先发生反应，形成疏松的 Nb₂O₅ 氧化产物，逐渐在界面处富集，造成涂层出现类似于单层 NiCr 涂层失效的氧化鼓包，引起失效。

采用 Cr 过渡层后，由于 Cr 与氧的亲合力明显大于 Nb 合金基体与氧的亲合力，Cr 会优先与氧反应在涂层表面生成 Cr₂O₃ 薄膜。同时由于涂层中的微孔等结构缺陷，氧元素会通过这些缺陷扩散至界面处与 Cr 过渡层发生反应并形成 Cr₂O₃，随着氧化时间的延长，Cr₂O₃ 逐渐增多、增厚，涂层表面及界面处会形成连续、致密的 Cr₂O₃ 薄膜层如图 5 所示。这 2 层致密的

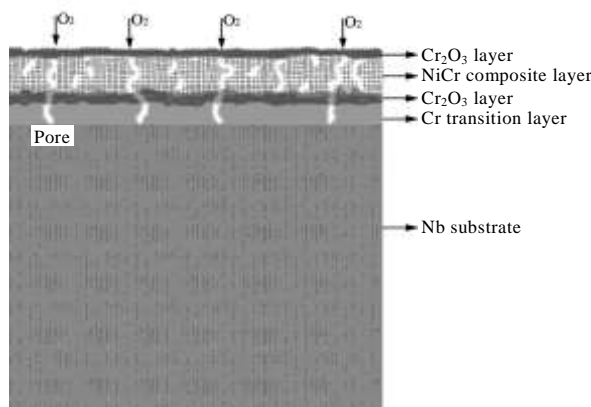


图 7 Cr/NiCr 多层复合结构涂层抗氧化机理示意图

Fig.7 Schematic illustration of anti-oxidation of multilayered Cr/NiCr coating

Cr₂O₃ 薄膜直接阻挡了氧元素的扩散，也就相应提高了 Nb-1Zr 合金基体的抗氧化性能。

3 结 论

1) 单层 NiCr 涂层中存在的大量“微孔”结构缺陷构成了氧元素向 Nb-1Zr 合金基体的扩散通道，引起基体在界面处的氧化，在 600 °C 氧化 50 h 后涂层表面即发生鼓包失效。

2) Ni/NiCr 涂层中的多层复合结构降低了涂层中“贯穿孔”的形成几率，相应提高了基体的抗氧化性能，但并未改变涂层的失效方式。涂层抗氧化时间能够提高到 600 °C/120 h，之后仍发生鼓包失效。

3) Cr/NiCr 多层复合结构涂层中，氧元素在与 NiCr 复合层中的 Cr 反应生成 Cr₂O₃ 薄膜的同时，也会通过结构缺陷扩散而与 Cr 过渡层反应生成致密的 Cr₂O₃ 薄膜。这两层 Cr₂O₃ 薄膜的存在阻碍了氧元素的进一步扩散，提高了 Nb-1Zr 基体的抗氧化性能。在经过 600 °C/500 h 后，涂层表面完好，未发生任何鼓包失效。

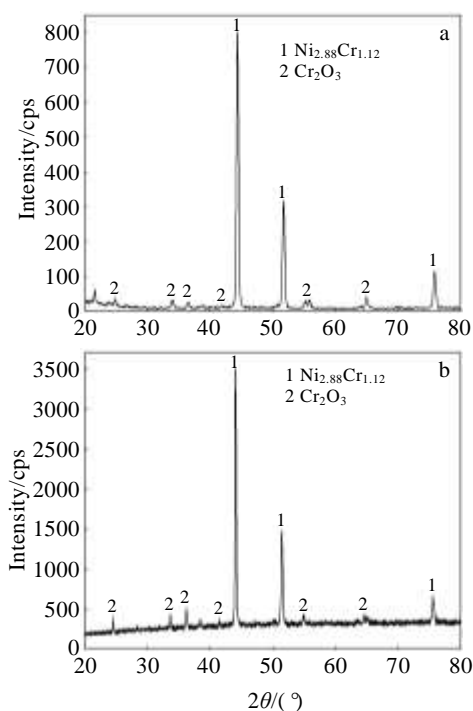


图 6 Cr/NiCr 多层复合涂层 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of multilayered Cr/NiCr coating: (a) the interface of coating and substrate after oxidizing at 600 °C for 100 h; (b) the coating surface after oxidizing at 600 °C for 500 h

参考文献 References

[1] Wang D H, Zheng X, Li Z X *et al.* *Procedia Engineering*[J], 2012, 27: 1233
 [2] Zheng Xin(郑欣), Bai Run(白润), Wang Donghui(王东辉) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1871
 [3] Feng Jingsu(冯景苏). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J],1994, 23(3): 7
 [4] Qu Shiyu(曲士昱), Wang Rongming(王荣明), Han Yafang(韩雅芳). *Materials Review*(材料导报)[J], 2002, 16(4): 31

- [5] Zhang F, Zhang L T, Shan A D *et al. Scripta Materialia*[J], 2005, 53(6): 653
- [6] Majumdar S, Arya A, Sharma I G *et al. Applied Surface Science*[J], 2010, 257(2): 635
- [7] Alam M, Venkataraman B, Sarma B *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 487(1-2): 3335
- [8] Majumdar S, Kishora J, Paula B *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 95: 100
- [9] Zhang P, Guo X P. *Corrosion Science*[J], 2013, 71: 10
- [10] Wang W, Zhang B Y, Zhou C G. *Corrosion Science*[J], 2014, 86: 304
- [11] Sankar M, Satya Prasad V V, Baligidad R G *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 645(1): 339
- [12] Cheng Q, He Y D, Zhang J. *Surface and Coatings Technology* [J], 2016, 292(25): 11

Effects of NiCr Coating Microstructure on Oxidation Resistance of Nb-1Zr Alloys

Wang Yanfeng^{1,2}, Du Jihong², Li Zhengxian², Wang Haonan², Zhang Changwei²

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: In order to improve the oxidation resistance of Nb-1Zr alloys in 600 °C atmosphere, a series of NiCr coatings with different composite structure were deposited on Nb-1Zr alloys by plasma enhanced ion plating below 300 °C. Oxidation resistance property of the NiCr coating was studied by isothermal oxidation. The mechanism of invalidation and oxidation resistance of NiCr coating with different microstructure was revealed. The results show that a channel for oxygen diffusion can be formed by the micro holes communicating with each other in the single layer NiCr. So the Nb-1Zr matrix near the interface is oxidized firstly and Nb₂O₅ based oxide powder is generated which is gradually increased in amount along with the oxidation time, causing the breakage of coating. The “through holes” can be significantly reduced by NiCr multilayer composite structure, but the failure mode of the coating is not changed. By introducing the Cr interlayer, the diffusion of oxygen would easily be absorbed and a dense Cr₂O₃ layer is formed which can discourage the further diffusion of oxygen into the Nb matrix. In addition, a dense Cr₂O₃ layer is also formed on the surface of Cr/NiCr multilayer coating by diffusion of Cr. As a result, the oxidation resistance of the Nb-1Zr alloy can be improved. After oxidizing at 600 °C for 500 h, the mass gain rate of Nb-1Zr alloy with Cr/NiCr multilayer composite coating is only about 0.08 g (m² h)⁻¹.

Key words: Nb-1Zr alloy; NiCr coating; oxidation resistance; multilayered structure; PVD

Corresponding author: Wang Yanfeng, Senior Engineer, The Corrosion and Protection Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231077, E-mail: yfwang420@163.com