# 含纳米 Ni 粉高温陶瓷涂层/GH202 合金界面反应的研究

古一,夏长清,邱冠周
(中南大学,长沙 410083)

[摘 要] 涂层失效一般是由涂层与基底界面的显微组织演变引起的,对高温下含纳米 Ni 粉的陶瓷涂层与合金组织的演变进行了研究,结果表明:陶瓷涂层/合金试样在 900 ℃下进行真空扩散退火后,合金基底内在靠近界面的附近依次出现了 $Al_2O_3$ 的晶间氧化物和针状 TiN 氮化物析出层;在长时间扩散过程中,纳米镍粉逐渐聚集长大,与合金基底在界面处融为一体,形成涂层与基体的咬合,使涂层与基体的结合趋向于冶金结合,具有抑制涂层失效的作用。

[关键词] 纳米镍粉;陶瓷涂层;真空退火;组织
[中图分类号]TG174.453 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2010)01-0009-03

# The Study on Interface Reaction between High-temperature Ceramic Coating Containing Nano-size Nickel Powder and Super Alloy GH202

*GU Yi, XIA Chang-qing, QIU Guan-zhou*
(Central South University, Changsha 410083, China)

[Abstract] The failure of coatings is mainly caused by the behavior of microstructure on interface of the coating and substrate. The behavior of microstructure on interface of high-temperature ceramic coating containing nano-size nickel powder and super alloy GH202 during vacuum diffusion was studied. The results show that $Al_2O_3$ oxide layer and Ti, N compound exist respectively in the alloy substrate close to interface. During long time diffusion, nano-size nickel powders gradually congregate and grow up, and the confluent interface appeares, which shows that the nano-size nickel powders have the effect of restraining the coating from failure.

[Key words] Nano-size nickel powders; Ceramic coating; Vacuum anneal; Microstructure evolvement

航天液体火箭发动机工作时,液体燃料预燃气化后通过涡轮泵增压形成高温高速燃气,并通过燃气通道进入燃烧室,最后喷射产生巨大推力。发动机工作过程中,涡轮泵及燃气通道等关键零件表面经受高温、高压、富氧燃气冲刷,因此要求这些零件表面涂镀耐高温、耐腐蚀、抗氧化和防冲刷的高温无机涂层材料[1-2]。纳米涂层材料由于具有高结合强度、高韧性、高硬度的特性,在材料表面防护和改性上有着广阔的应用前景。近年来,纳米涂层材料具有由单一纳米涂层材料向纳米复合涂层材料发展的趋势[3-5]。在超细陶瓷涂料中添加纳米金属镍粉可以增加涂层的耐磨损性能、耐热冲击的能力以及与基体金属的结合力,并可降低涂层的烧结温度[6-8]。在富氧燃气高温、高压、高速冲刷的环境下,保证含纳米 Ni 的高温陶瓷涂层能够安全可靠工作的关键是控制涂层/基底的组织演变。涂层失效一般是因涂层与合金基底界面处的显微组织发生演变而引起的[9-12],涂层/合金基底界面两侧的元素通过界面相互扩散,使得涂层和基底中某些有用元素减少或在界面形成新相,这是涂层失效的主要原因。因此,可以通过控制元素扩散来改善涂层的性能。本文对高温下含纳米 Ni 粉陶瓷涂层与合金基底之间的界面反应和组织演变进行研究,为通过控制元素扩散来改善涂层性能提供理论依据。

## 1 实 验

将 $Al_2O_3$, $SiO_2$, $BaCO_3$ 等粉末按一定比例混合均匀,粉末混合物熔化后经水淬获得玻璃材料,然后采用高速气流磨制备超细陶瓷涂层浆料。为了增加涂层材料的韧性及耐磨性能,将纳米 Ni 粉(电镜照片见图 1)添加至超细陶瓷涂料中,添加量为 10%(质量分

[收稿日期]2009-10-13
[基金项目]中南大学博士后基金资助项目
[作者简介]古一(1976-),女,河南南阳人,博士后,主攻材料表面技术及电子封装材料。

数)。将配制好的涂料涂覆在镍合金表面,经干燥、烧结后制得试样。制备 6 个试样,将 5 个试样置于真空扩散炉中进行扩散退火试验,扩散退火温度为 900 ℃,退火时间分别为 50,100,200,300,500 h。

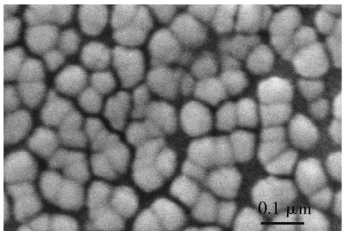


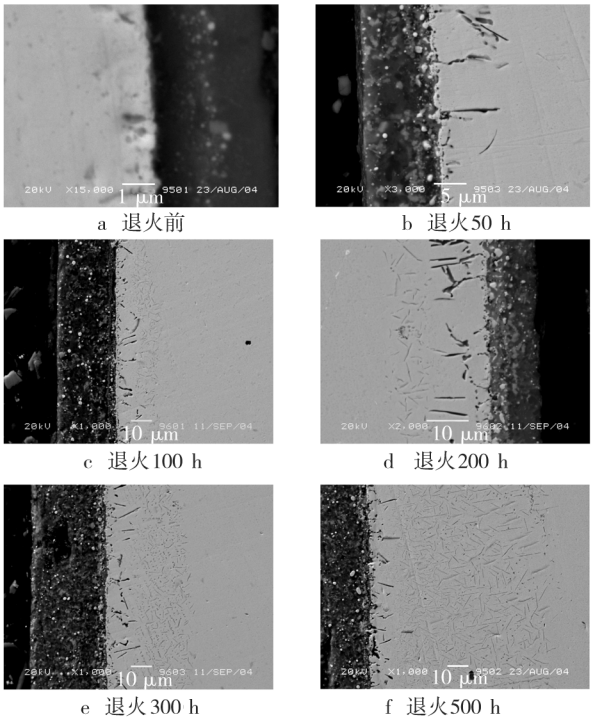

图 1 纳米 Ni 粉的电镜照片

Fig. 1 SEM image of nano-size nickel powders

试样经真空扩散退火试验后,用扫描电镜及能谱观察和分析涂层/基底界面微观组织形貌及纳米金属 Ni 粉在涂层中的分布和变化。

## 2 实验结果与分析

图 2 是试样退火前及在 900 ℃经不同时间扩散退火后的界面形貌扫描电镜照片。从图 2 可以看出,真空扩散退火之前,涂层内部组织致密而均匀,纳米 Ni 粉均匀、弥散地分布在涂层中靠近界面的地方,烧结后,纳米 Ni 粉在涂层中仍然保持了较小的尺寸,一部分颗粒仍在 100 nm 之内,也有部分颗粒在烧结过程中因团聚而长大。试样在 900 ℃真空扩散退火时,随着退火时间的延长,涂层中玻璃相发生了晶化[13-15],




a 退火前 b 退火50 h

c 退火100 h d 退火200 h

e 退火300 h f 退火500 h

图 2 涂层/基底界面的 SEM 形貌(未浸蚀)

Fig. 2 SEM images of the interface between coating and alloys

析出纵横交错呈网络状的云母晶体;退火 500 h 后,涂层中纳米 Ni 粉靠近界面的分布已经发生改变,涂层中分布着一些白色的颗粒,尺寸接近 1 μm,Ni 元素的线扫描分析(见图 3)表明这些白色的颗粒是纳米 Ni 粉聚集长大的结果。图 4 是试样扩散退火 500 h 后在高倍下的界面形貌,可看出,在扩散过程中,纳米 Ni 粉团聚长大后不仅向涂层内部扩散,而且也向合金基底扩散,与合金基底在界面处融为一体,形成涂层与基体的咬合,使涂层与基体的结合趋向于冶金结合,这说明纳米 Ni 粉在扩散过程中对于提高陶瓷涂层/合金基体的结合强度是有利的。

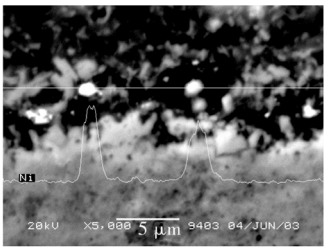



图 3 对涂层中白色颗粒(Ni)的线扫描

Fig. 3 Linear scanning of element Ni in the coating

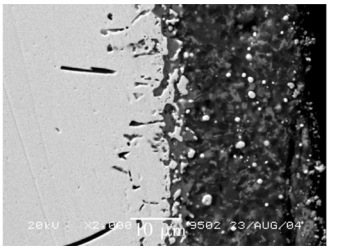


图 4 界面的相互咬合

Fig. 4 Occlusion of the interface between the coating and substrate

在 900 ℃真空扩散退火 100 h 后,在陶瓷涂层/合金基底界面处合金基底一侧出现了伸入基体内的黑色须状晶间氧化物,元素线扫描(图 5)表明,该黑色须状物主要是以 $Al_2O_3$ 为主的氧化物相,这与文献[16]中的发现一致。这种氧化物相可能是在扩散过程中,合金基底中活泼的 Al 元素将涂层中的一些氧化物还原,而自身氧化形成的。

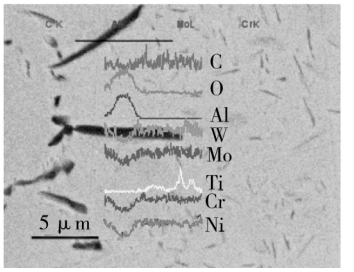
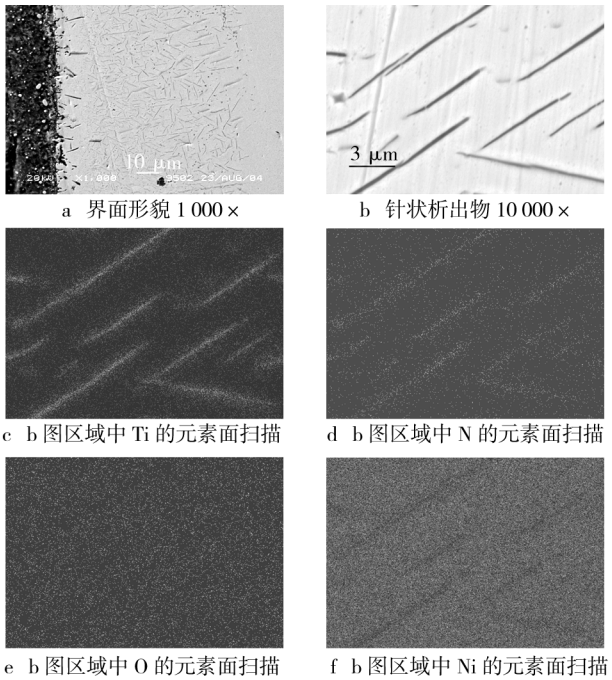



图 5 界面处黑色析出物形貌及元素线扫描

Fig. 5 SEM images and element linear scanning of the black precipitation around interface

试样在 900 ℃真空扩散退火过程中，基底中紧靠 $Al_2O_3$ 黑色晶间氧化物附近明显析出了一层针状物，而且随着扩散时间的延长，针状物析出层的厚度增加(见图 2)。为了对该针状析出物进行分析，我们对真空扩散退火 500 h 后的试样的这个区域进行了主要元素的面扫描，结果见图 6。图 6 表明，针状析出物的长度在 3～10 μm 之间，宽度约为 300 nm，富含 Ti 和 N，缺少 O 和 Ni 元素，初步判断为钛氮化合物 TiN。这说明在 900 ℃真空长时间扩散退火中，随着涂层中玻璃相的晶化，涂层中的 N，O 原子逐渐向基底内扩散，由于 Al 原子的活性比 Ti 原子高，优先在界面附近形成粗大的氧化铝，随着 Al 元素浓度的降低，N 原子和基体中的 Ti 原子化合而成细小的针状 TiN 析出物。




a 界面形貌 1 000×　b 针状析出物 10 000×

c b 图区域中 Ti 的元素面扫描　d b 图区域中 N 的元素面扫描

e b 图区域中 O 的元素面扫描　f b 图区域中 Ni 的元素面扫描

图 6　界面处针状物析出层的形貌及元素面扫描

Fig. 6 SEM images and element planar distribution of needle precipitation around interface

## 3　结　论

1) 在长时间扩散过程中，纳米 Ni 粉逐渐聚集长大，与合金基底在界面处融为一体，形成涂层与基体的咬合，使涂层与基体的结合趋向于冶金结合，具有抑制涂层失效的作用。

2) 在 900 ℃真空退火过程中，陶瓷涂层和基底中的主要元素发生了相互扩散，合金基底内在靠近界面附近依次出现了 $Al_2O_3$ 的晶间氧化物和针状 TiN 化合物析出层。

3) 扩散退火时间越长，反应生成的针状 TiN 氮化物析出层越厚。

[ 参 考 文 献 ]

[1] 李明伟，朱景川，向兴华，等. 陶瓷/金属高温热障涂层研究进展[J]. 材料导报，2000，14(8)：19－21.

[2] 古一，夏长清，曾凡浩，陶瓷涂层/GH202 合金界面显微组织的演化[J]. 中南工业大学学报，2001，32(4)：402－404.

[3] Jiansirisomboon S，MacKenzie K J D，Roberts S G. Low pressure plasma sprayed $Al_2O_3$/SiC nanocomposite coatings from different feedstock powders [J]. Journal of the European Ceramic Society，2003，23 (6)：961－976.

[4] Song Yan-li，Wang En-bo，Tian Chun-gui，et al. Semiconductor/metal nanocomposites formed by in situ reduction method in multilayer thin films [J]. Materials Research Bulletin，2009，44(1)：30－34.

[5] Tjong S C，Chen Haydn. Nanocrystalline materials and coatings[J]. Materials Science and Engineering R：Reports，2004，45(1，2)：1－88.

[6] Gu Yi，Xia Chang-qing. Stabilized dispersion of nano-ceramic coating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China，2003，13(4)：890－892.

[7] Gu Yi，Xia Chang-qing. Effect of nano-size nickel particles on the wear resistance and high-temperature oxidation resistance of the ultrafine ceramic coating[J]. Journal of Central South University of Technology，2004，11(4)：358－361.

[8] Gu Yi，Xia Chang-qing，Zeng Fan-hao. Study of ultrafine ceramic coatings containing nano-size nickel particles [J]. Surface and Coatings Technology，2005，200(6)：2 504－2 509.

[9] 夏长清，李佳，古一，等. NiCrAlY 涂层/TC4 基体界面反应机理[J]. 中南大学学报(自然科学版)，2005，36(4)：550－554.

[10] 王冰，宫骏，汪爱英，等. IC26 高温合金及其防护性涂层的摩擦特性[J]. 金属学报，2002，38(7)：750－754.

[11] 马科，夏长清，古一，等. 钛合金基体/含纳米 Ni 粉陶瓷涂层界面反应的研究[J]. 矿冶工程，2008，28(2)：91－93.

[12] Cao X Q，Vassen R，Stoever D. Ceramic materials for thermal barrier coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society，2004，24 (1)：1－10.

[13] 田清波，翟玉春，王修慧，等. $Cr_2O_3$ 在 $SiO_2$-$Al_2O_3$-MgO-$B_2O_3$ 系玻璃和玻璃陶瓷中的作用[J]. 陶瓷工程，2001，(2)：16－18.

[14] 王籁僧. $Cr_2O_3$ 与玻璃复合的玻璃陶瓷及其应用[J]. 玻璃与搪瓷，1997，25(3)：48－55.

[15] 田清波，翟玉春，王修慧，等. $SiO_2$-$Al_2O_3$-MgO-F 系玻璃陶瓷的烧结析晶(Ⅱ)——粒度和成型压力对组织和性能的影响[J]. 中国陶瓷，2001，37(4)：1－3.

[16] 陈和兴，镍基合金基体热障涂层界面扩散和反应的研究[D]. 长沙：中南大学，2004.