

Ti6Al4V 表面磁控溅射 NiCoCrAlY 涂层的组织及性能

王宝云,李争显,严鹏,王彦峰,姬寿长

(西北有色金属研究院,西安 710016)

[摘要] 为了提高钛合金的高温抗氧化能力,采用非平衡磁控溅射技术在 Ti6Al4V 钛合金的表面沉积了 NiCoCrAlY 涂层,通过 SEM、EDS 和 XRD 分析了涂层氧化前后的物相组成和组织形貌。结果表明:长时间沉积后,受基材原始表面状态和涂层择优生长作用的影响,涂层表面有大量微米级的细小颗粒和少量直径约 10 μm 的圆丘形突起;NiCoCrAlY 涂层成分与靶材相近。NiCoCrAlY 涂层明显提高了钛合金的抗氧化性能,使其氧化增重速率大大降低。经高温氧化后,涂层与基底的界面处 Ti、Ni 等元素发生互扩散形成过渡层,随氧化时间延长,过渡层逐渐增厚;并且受高温作用,涂层表面化合物相晶态特征有增强的趋势。

[关键词] 钛合金;抗氧化;磁控溅射;MCrAlY;涂层

[中图分类号] TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)01-0026-04

Inoxidizability & Microstructures of Original NiCoCrAlY Coating on Ti6Al4V Alloy by Magnetron Sputtering

WANG Bao-yun, LI Zheng-xian, YAN Peng, WANG Yan-feng, JI Shou-chang

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

[Abstract] In order to enhance the titanium alloy's inoxidizability, a NiCoCrAlY coating was synthesized on the Ti6Al4V alloy surface using unbalanced magnetron sputtering technology. The microstructure and phase composition of coating before and after the oxidation were analyzed by SEM, EDS and XRD. The results show that there are a large number of small micron-size particles and a small amount of a diameter of about 10 μm of the dome-shaped protrusions on coating surface which affected by substrates' surface state and the preferential deposition of coatings. The composition of coating is close to target composition. The oxidation experiments show that the NiCoCrAlY coating can improve the Ti alloy's oxidation resistance obviously, and the rate of coating weight gain decreased greatly. After high temperature oxidation, a transition layer is formed through the mutual diffusion of Ti, Ni and other elements in the interface and grow, thicker and thicker along with the oxidation time; In the surface the compounds phase's crystalline character is enhanced by the function of high temperature.

[Key words] Titanium alloy; Inoxidizability; Magnetron sputtering; MCrAlY; Coating

钛合金因具有比强度高、中温性能稳定、无磁性以及耐腐蚀性良好等特点,目前广泛应用于航空航天、原子能工业和武器装备制造等领域,但因在高温下易出现表面因溶氧脆化而造成力学性能恶化的问题,其应用范围受到了限制。为了提高钛合金在中、高温条件下的使用性能,国内外研究人员研究了添加 Ni、W、Mo、Al 等合金元素制备高温钛合金以及表面涂覆抗氧化涂层等一系列的方法来提高钛合金抗氧化烧蚀的能力^[1-2],其中,在钛表面采用 PVD 制备 MCrAlY 涂层是一种有效的方法。MCrAlY 涂层是航空发动机高温合金叶片主要的高温防护涂层,具有良好的抗氧化、抗

烧蚀性能。本研究采用非平衡磁控溅射技术在 TC4 钛合金表面沉积出 NiCoCrAlY 抗烧蚀涂层,并分析了涂层的组织及其抗氧化性能。

1 实验

1.1 材料及实验过程

实验基材选用 2 mm 厚的 TC4 合金板材,其名义成分为 Ti-6Al-4V。将材料切割成 20 mm×20 mm×2 mm 的方片,机械抛光至镜面,经除油、超声波清洗等预处理,置入涂层沉积设备。NiCoCrAlY 涂层的制

备在多功能离子镀膜机上进行,涂层沉积工艺为:真空度 0.1~0.6 Pa,基体温度 300 ℃,试样加载负偏压 -100~-400 V,溅射电压 500~700 V,靶材溅射电流密度 0.1~0.15 A/cm²。沉积涂层时,试样进行旋转以保证涂层组织成分均匀。NiCoCrAlY 溅射靶材名义成分见表 1。

表 1 NiCoCrAlY 溅射靶材成分

Tab.1 Element of NiCoCrAlY sputtering target

元素	Ni	Cr	Co	Al	Y	其余元素
质量分数/%	69	17.8	7.5	4.5	1	< 0.2

1.2 分析方法

使用附带 INCA 能谱仪的 JSM-6460 型扫描电镜 (OXFORD 公司)观察涂层形貌并分析涂层成分。采用日本理学 D/max-2200pc 型 X 射线衍射仪分析涂层表面相结构,参数为:铜靶, K α 射线, 40 kV, 40 mA, 衍射角 10°~90°。测试涂层单位面积的增重率,进而分析涂层的抗氧化性能。增重率按以下方法测得:将试样放入已烧至恒重的刚玉坩埚,置入马弗炉中进行空气氧化,定时取出,冷却后精确称重,计算出涂层的氧化增重率。

2 实验结果及分析

2.1 涂层表面微观分析

图 1 是溅射沉积 20 h 后所得涂层的微观形貌及元素分布。由图 1a 可看出,涂层与基底界面处的组织很致密,涂层与基体结合很紧密,没有孔洞、裂隙等缺陷。从界面附近的元素分布扫描谱线可知:Ti, Ni 等元素的含量在涂层界面处呈梯度分布,说明涂层沉积过程中,在界面两侧,元素存在着微小的互扩散过程。图 1b 是涂层截面形貌和元素分布情况,经 20 h 溅射沉积后,涂层厚度约为 45 μ m,且厚度均匀,组织致密,与基体结合良好。从元素分布谱线可知,涂层内部主要元素的分布比较均匀。由涂层表面微观形貌(图 1c)可看到,涂层表面分布着大量的微米级细小颗粒以及少量直径约 10 μ m 的圆丘形突起,这些圆丘形突起大小不一,形状各异,但都呈现中心高、四周低的特征。这是因为:在溅射过程中,由于试样自转,靶材溅射出的大部分粒子不是垂直入射沉积在基材表面,因此基材表面下凹处沉积的粒子的数量少于上凸处,经长时间沉积便会造成此种圆丘型突起,虽然溅射沉积时基材温度大于 300 ℃,但此种不均匀沉积通过表面扩散仍难以消除。这种涂层的形貌特征与其他学者发现的磁控溅射沉积 MCrAlY 涂层的特征十分类似^[3-4],说明在长时间沉积的条件下,涂层表面产生的圆丘形突

起与基材原始表面状态和涂层择优生长有关。

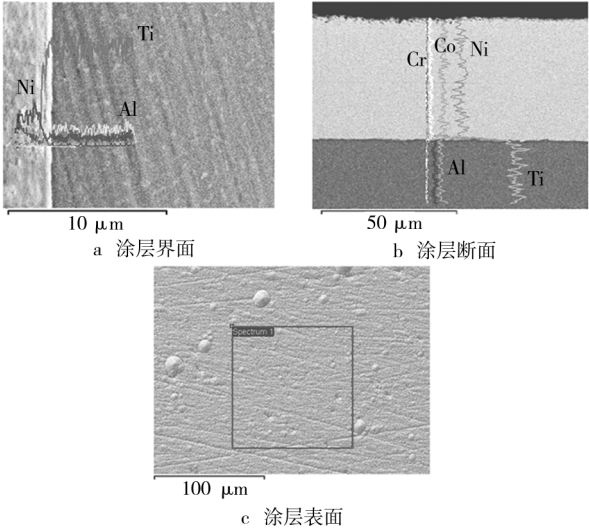


图 1 涂层(沉积 20 h)的微观形貌及元素分析

Fig. 1 SEM cross-section and surface morphologies and elements distribution of coating

表 2 为涂层表面元素组成的能谱分析结果,可知:涂层表面各种元素的含量与靶材成分相近。与靶材相比,涂层表面的 Ni 元素含量略高,Co, Cr, Al 元素含量略有降低,并含有少量的 O 元素,未能检出 Y 元素。元素含量的微小差异与能谱仪分析精度有关。

表 2 NiCoCrAlY 涂层表面元素分析

Tab.2 Elements distribution of NiCoCrAlY coating surface

元 素	质量分数/%	原子数分数/%
Al	4.01	4.39
O	1.53	4.89
Cr	16.14	15.69
Co	5.06	5.82
Ni	73.26	69.21
总量	100.00	100.00

由于磁控溅射时,金属离子的产生是以入射离子与被溅射金属原子的动量交换为原理的,相同条件下经合金化的靶材中不同元素的溅射产出率相差不大;因此长时间溅射沉积后,涂层成分与靶材成分基本一致。涂层沿厚度方向上的元素分布主要与靶材成分的均匀性有关,靶材成分均匀时,沉积的 NiCoCrAlY 涂层沿厚度方向上的元素分布也均匀,而元素 Y 属于一种活性元素,溅射时 Y 元素易于氧化^[5]而大部分沉淀在真空室中,涂层中含量较少,因此能谱仪未能在涂层表面检出。

2.2 涂层抗氧化性能分析

将溅射沉积 20 h 所得涂层试样分别经 800 ℃和 900 ℃的空气氧化后,分析其抗氧化性能及组织变化情况。实验中,同时将未涂层 TC4 试样进行同步热氧

化,以作对比。

经 800 °C 高温氧化,未涂层的 TC4 钛合金表面 10 min 内就氧化生成灰黄色氧化膜,随着氧化的进行,氧化膜逐渐增厚,氧化 2 h 后氧化皮开裂剥落。而在 900 °C 时,TC4 钛合金的氧化膜呈灰黑色,质地疏松,短时间内出现大量起皮开裂现象,说明没有涂层保护的钛合金已不能承受如此高的温度。而涂层试样在 900 °C 氧化 17 h 后,表面只是由原始的银灰色变为灰黑色,没有出现任何破坏现象。

2 种试样在不同温度下的氧化动力学曲线见图 2。从图 2 可看出,沉积了 NiCoCrAlY 涂层的试样氧化增重明显降低,在 800 °C 氧化 17 h 后,涂层试样增重很少,在 900 °C 氧化 17 h 后,涂层试样的增重比在 800 °C 氧化时略有增加,但都远低于 TC4 试样。其原因是:由于氧化初期 NiCoCrAlY 涂层表面形成的 Al_2O_3 膜十分致密,能够有效阻挡 O 向涂层内部扩散,降低了涂层氧化速率,从而保护了涂层^[2];同时,由于本试验氧化时间只有 17 h,大气中的 O 向涂层内部的渗透以及涂层内的 Al 向涂层表面的扩散氧化都不明显,因此,涂层试样的氧化增重很小。涂层试样在 800 °C 氧化 17 h 后的增重率为 0.005 2 mg/(cm²·h),900 °C 氧化 17 h 后增加到 0.03 mg/(cm²·h)。

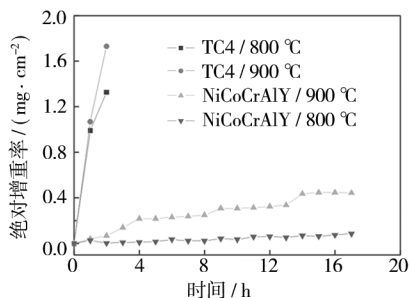


图 2 涂层氧化增重曲线

Fig. 2 Rate of coating weight gain

分析涂层试样在 800 °C 氧化 2 h 和 7 h 后的界面微观组织以及元素分布情况,见图 3。经高温氧化后,涂层与基体界面处出现了因 Ti, Ni 等元素发生互扩散而形成的过渡层,氧化 2 h 时,扩散层约为 1 μm,氧化 7 h 后,涂层与基体间的相互扩散也更加明显,扩散层达 2 μm 以上。说明随氧化处理时间延长,过渡层的厚度有增加的趋势。能谱分析表明,涂层试样在 800 °C 氧化 2 h 后,Al 元素在基体与涂层中的含量高,而在扩散层中的含量低,说明 Al 元素向涂层和钛合金基体内部扩散,造成扩散层中含量降低;而 Ti 元素的分布谱线出现梯度分布特征,表明了 Ti 元素通过扩散层向涂层内部扩散的趋势。

图 4 是涂层试样氧化前及在 800 °C 氧化 17 h 后的表面 XRD 图谱,可以看出,沉积态的涂层表面只有

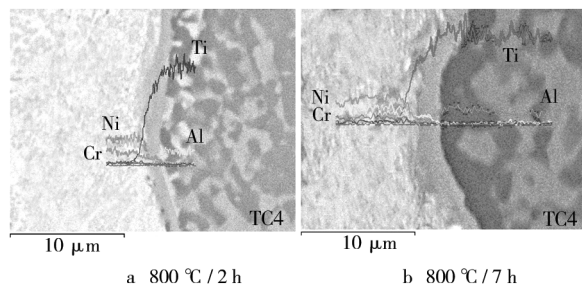


图 3 涂层试样氧化后的界面微观及能谱分析

Fig. 3 SEM cross-section images of NiCoCrAlY films after heat oxygenate

单一的 γ' -AlNi₃ 和 γ' -Al_{0.9}Ni₃ 相,涂层中其它元素化合物相没有表现出来。经氧化后,涂层的表面除原有的 γ' -AlNi₃ 相衍射峰外,出现了较强的 β -NiAl 和 γ -Ni 衍射峰;同时,也出现了 α -Al₂O₃ 相及 Cr 衍射峰,但强度较弱。

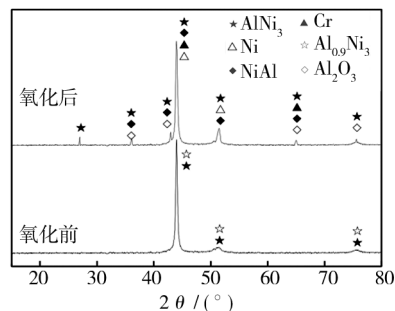


图 4 涂层氧化前后的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of NiCoCrAlY coating before and after 800 °C / 17 h heat oxygenate

表 2 能谱分析结果表明涂层表面含有大量的 Cr, Co 元素,但 XRD 并没有出现相应的衍射峰,说明氧化前涂层表面沉积的 Cr, Co 等元素及其化合物呈非晶态存在。而在 800 °C 氧化 17 h 后,非晶态的化合物相由于高温影响逐渐呈现晶态特征,从而 XRD 谱图中出现了 NiAl, Ni 的衍射峰。此外, XRD 谱图中也出现了 α -Al₂O₃ 相及 Cr 的弱衍射峰,说明涂层内 Al, Cr 元素氧化产物的生成量很少,氧化膜较薄。分析结果表明:由于氧化时间短,涂层表面的相组成并没有发生根本的变化。

3 结 论

1) 采用非平衡磁控溅射技术在钛合金表面制备了厚度超过 45 μm 的 NiCoCrAlY 涂层。由于基材原始表面状态影响了涂层不均匀的择优沉积,长时间沉积后,涂层表面除生成大量的微米级细小颗粒外,还存在少量直径约 10 μm 的圆丘形突起。

2) NiCoCrAlY 涂层成分与靶材成分密切相关。

涂层元素沿厚度方向上的分布与靶材成分的均匀性有关,靶材成分均匀时,涂层元素分布也均匀,涂层成分与靶材成分基本一致。

3) 高温氧化过程中, NiCoCrAlY 涂层表面致密的 Al_2O_3 膜降低了涂层氧化速率,从而保护了涂层,使得基体钛合金能够长时间承受 900 °C 的空气氧化。

4) 高温氧化时,涂层与基体的 Ti, Ni 等元素将发生互相扩散,从而使界面处形成过渡层。随氧化时间延长,过渡层的厚度有增加的趋势,在 800 °C 氧化 7 h 后,扩散层厚度可达 2 μm 以上。

5) 溅射沉积态的涂层表面只有单一的近 NiAl 化合物相,其他元素呈非晶态存在。氧化后,表面出现强 β -NiAl 和 γ -Ni 衍射峰以及 α - Al_2O_3 相和 Cr 的弱衍射峰,涂层表面逐渐呈现晶态特征,说明 Al, Cr 元素氧化产物生成量很少,涂层并没有发生根本的变化,高温性能较稳定。

[参 考 文 献]

- [1] 崔文芳, 罗国珍, 周廉. 氧在 Ti-1100 高温钛合金氧化中的扩散规律[J]. 东北大学学报(自然科学版), 1998, 19(1): 19—22.
- [2] 崔文芳, 罗国珍, 周廉, 等. 高温钛合金溅射 NiCrAlY 涂层氧化行为的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1998, 27(6): 348—351.
- [3] 徐爱群, 黄海波, 王世栋. 磁控溅射 NiCrAlY 辅层的组织结构研究[J]. 东南大学学报(自然科学版), 1996, 26(4): 136—138.
- [4] 王福会, 楼翰一, 吴维弢. 溅射 CoCrAlY 涂层中缺陷对其性能的影响[J]. 金属学报, 1992, 28(10): B443—B448.
- [5] 范瑞麟, 纪艳玲. 磁控溅射沉积 MCrAlY 涂层技术研究[J]. 真空科学与技术, 1994, 14(1): 21—26.

铝合金阳极氧化与表面处理技术(第二版) 朱祖芳 主编

阳极氧化是铝合金最重要的表面处理技术。书中用大量的篇幅阐述了阳极氧化膜的形成机理和性能,介绍了阳极氧化、硬质阳极氧化、微弧氧化工艺,讨论了阳极氧化膜着色、染色、封孔和检测技术。反映了近 20 年铝合金阳极氧化技术的进展。

铝型材的表面涂装工艺日趋成熟。本书分章对铝表面电泳涂装、粉末涂装、静电喷涂及辊涂做了专门介绍。铝合金表面抛光、化学清洗、化学转化、电镀和化学镀等表面处理技术,包括部分工艺的配方,在书中也有详尽的介绍,这对铝材的生产有直接的帮助。

本书是目前国内关于铝材表面处理内容最为全面的科技著作。第一版印行 4 次,计上万册,荣获过中国石化行业科技进步奖和优秀科技图书奖各一次。主编朱祖芳先生和其他作者在铝材表面处理的理论研究和生产实践大多有几十年的丰富经历。本书对铝合金表面处理科学研究工作、对铝材表面处理的生产管理和技术开发,都有较好的指导作用。

(书号:978-7-122-06985-6,定价 69 元,16 开,398 页)



清洗剂、除锈剂与防锈剂 李金桂 编著

金属产品的清洗防锈、金属设备的清洗除锈是腐蚀控制的重要环节。本书结合实际应用,介绍了多年来在我国形成的清洗剂、除锈剂、防锈剂及其所用的缓蚀剂,包括其类型、机理、品种及使用方法等,列举了部分典型的清洗、防锈和除锈用的工艺配方。

本书不但对产品加工生产及设备防锈维护的工程技术人员



员有直接的指导作用,对金属表面清洗和表面防护化学品研究开发也有很好的参考意义。

(书号:978-7-122-06921-4,大 32 开,226 页,定价:28 元)

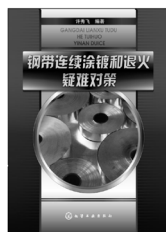
钢带连续涂镀和退火疑难问答

许秀飞 编著

热浸镀板、彩涂板和退火板的连续生产技术性非常强,故障处理不当的成本非常高。因此,如何正确地进行生产操作,及时准确地分析和解决生产中出现的问

题,显得非常重要。本书作者十多年来一直在涂镀退火连续生产的一线摸爬滚打,执着地钻研生产中出现的技术性问题。他之前出版的《钢带连续热镀锌技术问答》总结了热镀锌生产的基本知识和经验,受到了专业读者的欢迎。相比而言,本书一方面拓展了内容宽度,让从事热镀锌板、彩涂板及退火板工艺设计和操作的技术人员都有机会分享到作者的经验,另一方面加深了内容的深度,着重在重大疑难问题,尤其是一些重大故障的分析和解决方法上进行了阐述,专业的读者从中获益更为显著。

(B5 开本,平装 58 元)



以上图书由化学工业出版社出版。如需以上图书的内容简介、详细目录以及更多的科技图书信息,请登录 www.cip.com.cn。

邮购地址:(100011)北京市东城区青年湖南街 13 号

化学工业出版社

服务电话:010-64518888,64518800(销售中心)

如要出版新著,请与编辑联系。

联系方法:010-64519271 dzb@cip.com.cn(段志兵)