

# 溅射 Ni-0.5Y 涂层氧化动力学及稀土效应研究

Study on Oxidation Dynamics and Rare Earth Effects of Sputtered Ni-0.5Y Coating

靳惠明<sup>1</sup>, 姜世杭<sup>1</sup>, 董伟<sup>2</sup>

(1 扬州大学机械工程学院, 扬州 225009;

2 大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116001)

JIN Hui-ming<sup>1</sup>, JIANG Shi-hang<sup>1</sup>, DONG Wei<sup>2</sup>

(1 College of Mechanical Engineering,

Yangzhou University, Yangzhou 225009, China;

2 College of Materials Science and Engineering,

Dalian University of Technology, Dalian 116001, China)

**摘要:** 研究了纯镍及其表面磁控溅射 Ni-0.5Y 微晶涂层在 1000 ℃ 空气中的恒温氧化和循环氧化行为。通过扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 对涂层以及表面 NiO 氧化膜的形貌和结构进行了研究。此外, 还用激光拉曼 (Raman) 谱对两种样品表面 NiO 氧化膜内应力大小进行了测量。结果表明, Ni-0.5Y 微晶涂层与基体镍相比有更低的氧化加重速率, 表面 NiO 氧化膜的晶粒尺寸明显减小, 膜的高温塑性得以改善。同时, 氧化膜内的压应力水平也有所降低, 因而改善了 NiO 氧化膜的粘附性和保护性。磁控溅射涂层的微晶结构以及稀土元素钇的存在均有助于提高涂层的抗高温氧化性能。

**关键词:** 磁控溅射; 涂层; 氧化; 激光拉曼; 钇

中图分类号: TG 174.453 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2003) 11-0018-04

**Abstract:** The isothermal and cyclic oxidation behaviors of bulk pure nickel and its magnetically sputtered Ni-0.5Y micro-crystal coating were studied at 1000 ℃ in air. Scanning electronic microscopy (SEM) and transmission electronic microscopy (TEM) were used to examine structures of the coating and the NiO oxide films. Laser Raman spectrum was also used to measure the stress level in NiO films formed on bulk nickel and the coating. It was found that Ni-0.5Y micro-crystal coating has lower oxidation rate, and the grain-size of NiO formed on Ni-0.5Y coating is also relatively smaller than that formed on bulk nickel. Meanwhile, the compressive stress of oxide film formed on Ni-0.5Y coating was lower than that formed on bulk nickel, and the oxide films high temperature plasticity is improved. The improvements of anti-oxidation properties of the sputtered Ni-0.5Y coating are due to the micro-crystal structure and the rare earth element Y.

**Key words:** magnetically sputtering; coating; oxidation; laser Raman; yttrium

高温氧化性气氛中使用的合金, 依赖于在其表面形成一层生长缓慢且粘附的保护性氧化膜<sup>[1]</sup>。随着对高温部件抗氧化性能要求的日趋提高, 仅靠提高基材合金的性能有时已难以满足使用要求, 各种新型高温防护涂层应运而生。其中, 利用磁控溅射方法制备的微晶涂层占有较大的比例。这些涂层大都依靠表面形成 NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO<sub>x</sub> 和 CoO 等氧化物来获得保护性。通常, 向涂层或基体合金中加少量稀土元素能显著提高材料的抗氧化性能, 即稀土元素效应 (REE)<sup>[2,3]</sup>。然而, 对稀土元素的作用机理目前仍不清楚。本工作以纯镍为基体, 通过在其表面磁控溅

射 Ni-0.5Y 微晶涂层, 研究了微晶结构及稀土元素钇对 NiO 氧化膜保护性能的影响。

## 1 试验材料及方法

将纯镍 (99.94%, 质量分数) 线切割成 15mm × 10mm × 2mm 的试片, SiC 砂纸打磨至 1000<sup>#</sup>, 用丙酮超声波清洗表面, 部分样品用 SBH-5115D 型直流磁控溅射仪溅射一层厚度约 10μm 的 Ni-0.5Y 涂层。溅射时基材温度为 240 ℃, 溅射电压 558V, 电流 5.03A。

在 1000 ℃ 空气中分别对纯镍及其溅射涂层样品进行 50h 恒温氧化实验, 用 SETTRAM-50 型热重天

平记录氧化增重曲线。实验结束后用扫描电镜 (SEM) 观察样品表面形貌。再在 1000 空气中分别对纯镍及其溅射涂层样品进行 90h 循环氧化 (50min 加热+ 10min 空冷) 实验, 测量样品的重量变化曲线。实验结束后用扫描电镜 (SEM) 观察样品形貌。

氧化膜内应力测量实验中使用 Hitachi RM-200 型激光拉曼谱仪, 配备  $Ar^{+}$  离子激光器, 拉曼峰校正精度为  $\pm 0.2cm^{-1}$ 。

2 试验结果与分析

纯镍表面磁控溅射方法制备的 Ni-0.5Y 涂层的扫描电镜 (SEM) 形貌见图 1a, 从图中可以看出涂层的组织结构十分均匀。图 1b 是涂层组织的透射电镜 (TEM) 明场象。从图中可以看出涂层的晶粒尺寸介于 50~500nm 之间。在图 1a 中看到的涂层颗粒实际上是由更加细小的晶粒组成。同时, 从图 1b 可以看到, 表面溅射 Ni-0.5Y 涂层颗粒之间存在大量的细微裂纹, 这些细微裂纹的产生主要是溅射过程本身所造成的。

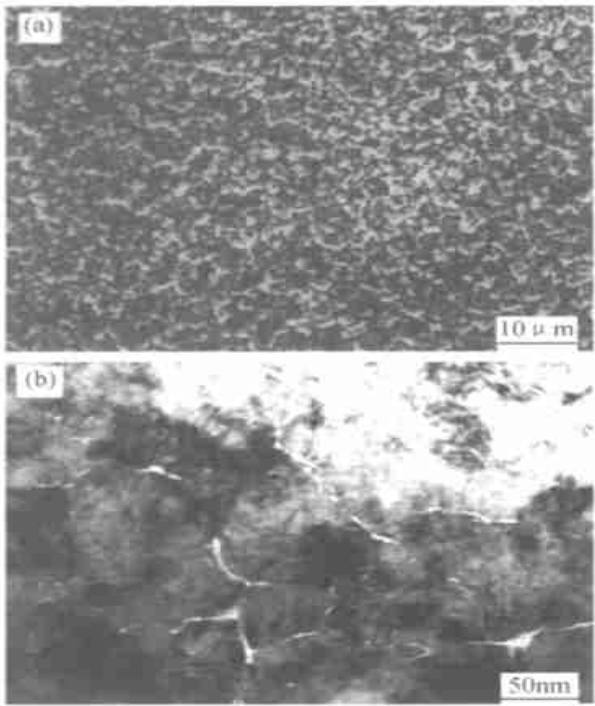


图1 Ni-0.5Y 溅射涂层表面 SEM 形貌 (a) 及组织 TEM 明场像 (b)  
Fig. 1 Surface SEM morphology (a) and TEM bright field image (b) of Ni-0.5Y coating

纯镍及其溅射 Ni-0.5Y 涂层样品在 1000 空气中的恒温氧化增重曲线见图 2。从图中可以看出, 纯镍和 Ni-0.5Y 涂层的恒温氧化过程基本属于抛物线规律, 且 Ni-0.5Y 涂层的氧化速率明显低于纯镍的氧化速率。

图 3 是纯镍及其溅射 Ni-0.5Y 涂层样品经 50h 恒温氧化后表面 NiO 氧化膜的 SEM 形貌。可以看出, 纯镍样品表面氧化膜开裂较为严重 (图 3a), 而 Ni-0.5Y 涂层样品表面氧化膜仍然较完整地粘附在基体上 (图 3 b), 并且, Ni-0.5Y 涂层氧化后形成的 NiO 晶粒尺寸明显小于纯镍样品表面 NiO 氧化物的晶粒尺寸。

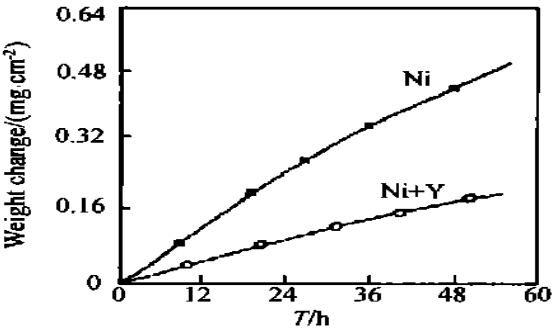


图2 纯镍及溅射 Ni-0.5Y 涂层的恒温氧化增重曲线  
Fig. 2 Isothermal oxidation weight change curves of bulk nickel and Ni-0.5Y coating

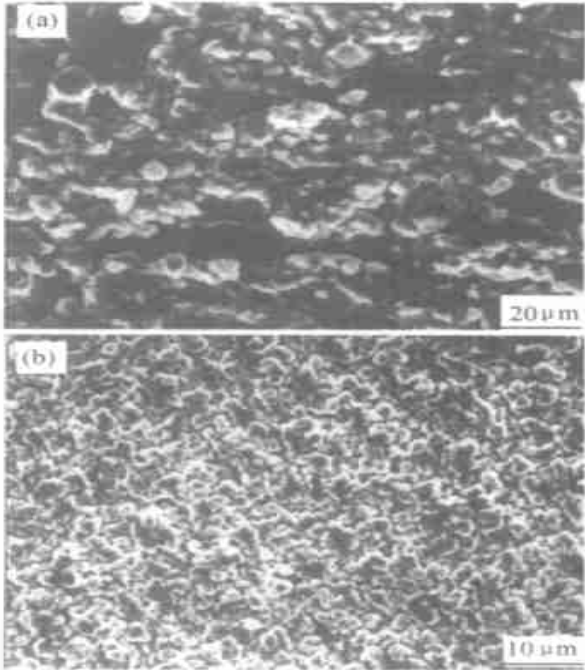


图3 纯镍 (a) 及溅射 Ni-0.5Y 涂层 (b) 恒温氧化表面氧化膜SEM 形貌  
Fig. 3 SEM morphology of oxide films formed on bulk nickel (a) and Ni-0.5Y coating (b) in isothermal oxidation

Ni-0.5Y 涂层与纯镍相比有较低的氧化增重速率, 主要是因为涂层中添加的稀土钇有很高的化学活性, 在氧化初期迅速发生氧化, 并以极细小的颗粒形

式弥散分布在 NiO 氧化物晶界处。这些含钇氧化物颗粒 ( $Y_2O_3$  或  $NiY_2O_4$  尖晶石) 会阻碍氧化膜中  $Ni^{2+}$  和  $O^{2-}$  离子的扩散过程, 因此降低了氧化膜的生长速率。作者<sup>[5,6]</sup>在研究离子注钇对 Co-Cr 合金表面  $Cr_2O_3$  氧化膜生长速率影响时, 也发现同样的稀土元素效应, 并且, 用高分辨电子显微镜 (HREM) 观察到了位于  $Cr_2O_3$  晶界上的  $Y_2O_3$  细微颗粒。另外, 一些研究者<sup>[3,4]</sup>认为稀土钇还可能以游离的  $Y^{3+}$  离子形式分布在氧化物晶界上, 通过改变晶界处的电场及能态结构而降低氧化膜的生长速率。由于用常规的透射电子显微镜或高分辨电子显微镜很难观测到稀土元素的确切分布形式, 更细致的工作有望借助于配备能谱分析 (EDS) 的场发射电子显微镜 (FEEM) 来完成。

图 4 是纯镍及其溅射 Ni-0.5Y 涂层样品在 1000 °C 空气中的循环氧化重量变化曲线。从图中可以看出, 纯镍样品表面氧化膜在经过 20h 的循环氧化后开始发生明显的剥落失重, 而 Ni-0.5Y 涂层样品在 90h 的循环氧化过程中始终没有发生剥落失重。

两种样品经 90h 循环氧化后, 表面氧化膜与 Ni 基体或 Ni-0.5Y 涂层截面的 SEM 形貌见图 5。从图中可以看出, Ni-0.5Y 涂层表面形成的 NiO 氧化膜依然保持完整和粘附, 而纯镍表面形成的 NiO 氧化膜破裂剥落十分严重, 这说明 Ni-0.5Y 涂层有较好的抗热冲击性能。

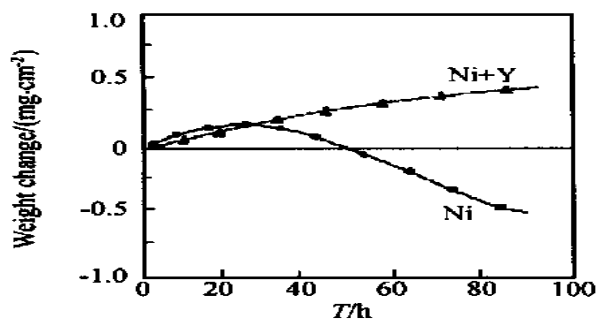


图 4 纯镍及溅射 Ni-0.5Y 涂层的循环氧化重量变化曲线

Fig. 4 Cyclic oxidation weight change curves of bulk nickel and Ni-0.5Y coating

激光拉曼法测量氧化膜内应力的原理是, 单色激光束照射到物质表面时所产生的非弹性散射谱, 其拉曼峰线位置可以反映出材料内部特有的晶格状态。当物质受到压应力或拉应力作用时, 拉曼谱峰线位置将会分别向高频或低频方向发生偏移。本实验中, 将纯 NiO 超细粉末在 850 °C 条件下进行 40h 的去应力退火, 通过高温蠕变的方式消除 NiO 粉末中可能存在的残余应力, 并将处理过的样品当作标准的无应力状态。图 6 是 NiO 超细粉末、纯镍及 Ni-0.5Y 涂层 50h

恒温氧化后表面 NiO 氧化膜的激光拉曼测量结果。

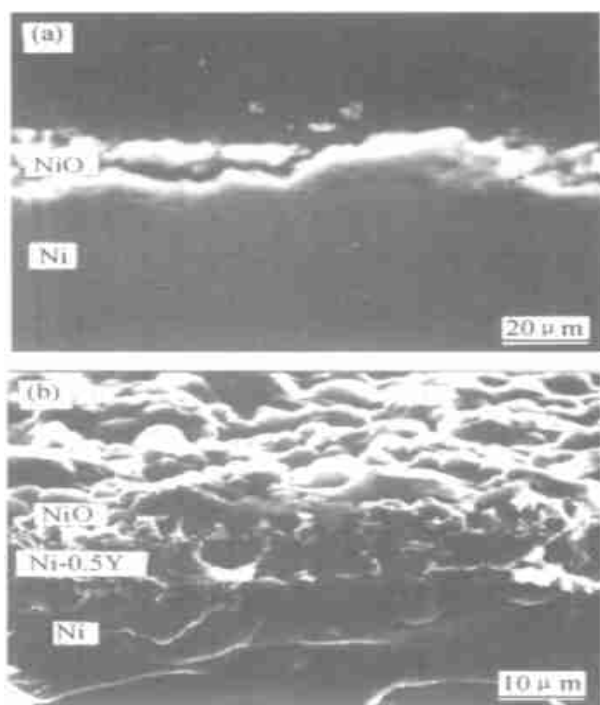


图 5 纯镍 (a) 及溅射 Ni-0.5Y 涂层 (b) 循环氧化截面 SEM 形貌

Fig. 5 SEM morphology of cross-sections of bulk nickel (a) and Ni-0.5Y coating (b) in cyclic oxidation

Birnie<sup>[4]</sup>认为氧化物内应力大小与其拉曼谱峰线偏移大小之间存在线性的关系。从图 6 可以看出, Ni-0.5Y 涂层表面 NiO 氧化膜内的压应力明显低于纯镍表面 NiO 氧化膜内的压应力大小。氧化膜中的压应力一般包括两部分, 即恒温生长应力和由于温度变化所引起的热应力。前者来自于氧化过程所消耗金属与形成氧化物间的体积差, 后者主要来自于基体金属与氧化物之间热膨胀系数的差异<sup>[2]</sup>。Ni-0.5Y 微晶涂层比基体镍有更低的氧化速率, 说明其表面氧化膜中的生长应力也相对较低。另一方面, Ni-0.5Y 微晶涂层氧化所形成的 NiO 氧化膜晶粒尺寸更加细小, 这样氧化膜中的部分压应力就会以高温蠕变的方式缓慢释放; 而纯镍表面形成的 NiO 氧化膜晶粒尺寸较大, 膜的高温塑性较差, 因此膜内压应力水平也相对较高。当膜中压应力达到一临界值时, 就会以开裂或剥落的形式瞬间释放膜内应力, 造成保护性氧化膜的破损。激光拉曼应力测量结果 (图 6) 和两种样品表面 NiO 氧化膜的 SEM 形貌 (图 3 和图 5) 都可证实这点。作者<sup>[6]</sup>在用声发射方法研究 Co-Cr 合金表面  $Cr_2O_3$  氧化膜降温阶段的开裂机制时, 也同样发现离子注钇引起的晶粒细化现象以及膜内应力的显著降低。

此外, 从 Ni-0.5Y 微晶涂层的溅射结构 (图 1b) 可以看出, 涂层在氧化前内部就存在大量的细微裂

纹,在随后的涂层氧化消耗以及 NiO 氧化物生成过程中,这些细微裂纹有可能成为氧化膜释放压应力的场所,从而有利于降低氧化膜的应力水平。这方面的工作还需要进一步研究和探讨。

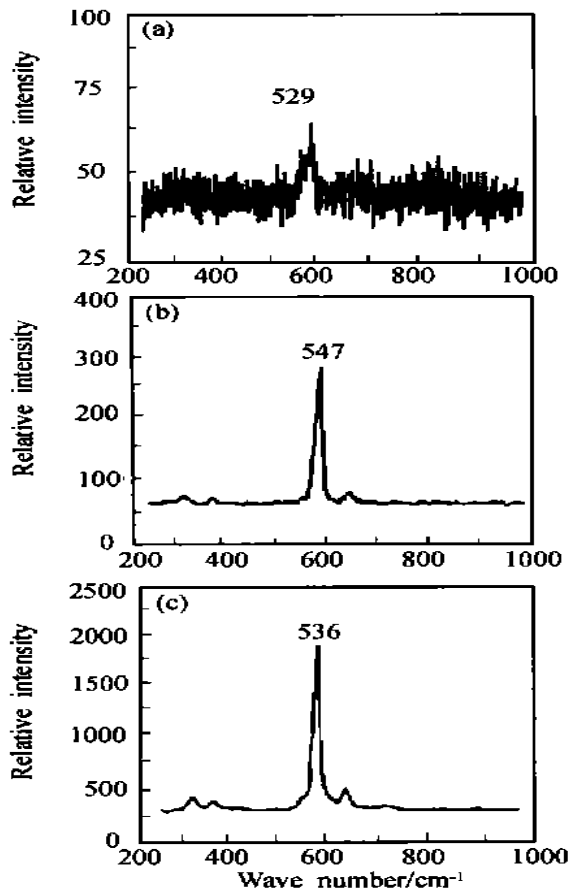


图6 标准 NiO 粉末 (a)、纯镍表面 NiO 膜 (b) 以及溅射 Ni-0.5Y 涂层表面 NiO 膜 (c) 的激光拉曼谱  
Fig.6 Raman spectrum of standard NiO powder (a) and NiO oxide films formed on bulk nickel (b) and Ni-0.5Y coating (c)

### 3 结论

(1) 磁控溅射方法制备的 Ni-0.5Y 微晶涂层与基体镍相比有更低的恒温氧化速率,所形成的氧化膜更加完整。同时,氧化膜中的 NiO 晶粒尺寸更加细小。

(2) 循环氧化实验结果表明,磁控溅射 Ni-0.5Y 涂层表面所形成的 NiO 氧化膜有更好的高温塑性和抗热冲击能力。

(3) 与基体镍相比, Ni-0.5Y 涂层表面 NiO 氧化膜有更好的粘附性和保护性的原因主要在于膜内压应力水平相对较低。涂层本身的微晶结构以及稀土元素钇的存在对于提高涂层的抗氧化性能起到了重要作用。

### 参考文献

- [1] H E Evans. Condition for initiation of oxide scale cracking and spallation [J]. Corrosion Science, 1984, 24 (1): 209—216.
- [2] A G Evans. Stress and decohesion of oxide scales [J]. Materials Science Forum, 1989, 43 (3): 243—249.
- [3] Y F Zhang. Spallation of oxide scales formed on Ni-30Cr alloy [J]. Oxidation of Metals, 1993, 40 (3): 529—536.
- [4] J Birnie. Ex situ and in situ determination of stress distributions in chromium oxide films by Raman microscopy [J]. Corrosion Science, 1992, 33 (2): 1—6.
- [5] H M Jin. Influence of yttrium implantation on oxidation behavior of Co-40Cr alloy [J]. Journal of Rare Earths, 1999, 17 (1): 34—38.
- [6] H M Jin. Rare earth effects on adhesion of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide scale formed on surface of Co-40Cr alloy [J]. Journal of Rare Earths, 2001, 19 (1): 34—49.
- [7] 孙晓东, 王佩璇. 离子注入纯铁表面微观结构研究 [J]. 材料科学与工程, 1997, 15 (2): 45—49.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (59231011)

收稿日期: 2003-05-10; 修订日期: 2003-09-15

作者简介: 靳惠明 (1968-), 男, 工学博士, 副教授, 联系地址: 扬州大学机械工程学院材料中心 (225009)。

\* \* \* \* \*

(上接第 17 页)

- [8] T W Clyne. Thermal and Electrical Conduction in MMCs [J]. Comprehensive Composite Materials, 2000, 3: 447—468.
- [9] Li Zhenxi, Cao Chunxiao. Morphology and Growth Mechanism of Borides in Ti-48Al+ B Alloys [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10 (4): 456—459.
- [10] Z Fan, Z X Guo, B Cantor. The Kinetics and Mechanism of Interfacial Reaction in Sigma Fibre-Reinforced Ti MMCs [J]. Composites Part A, 1997, 28A: 131—140.

收稿日期: 2003-03-27; 修订日期: 2003-09-20

作者简介: 徐强 (1976-), 博士, 主要从事燃烧合成与复合材料研究, 联系地址: 哈尔滨工业大学复合材料研究所 (150001)。

欢迎订阅  
2004 年 《材料工程》