

Cr₂AlC涂层相结构演变对力学性能的影响



袁江淮^{1,2} 王振玉² 马冠水² 周广学² 程晓英¹ 汪爱英²

1 上海大学 材料科学与工程学院 上海 200072

2 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 宁波 315201

摘要 采用电弧复合磁控溅射技术在镍基高温合金基底表面沉积了Cr-Al-C涂层,通过后续热处理获得了高纯Cr₂AlC MAX相涂层,研究了Cr₂AlC涂层在1073、1123、1173和1223 K退火2 h后的微观结构演变及其对力学性能的影响。利用XRD、SEM和EDS表征了涂层的相结构、表面/截面形貌和元素分布,利用Vickers压痕仪和纳米压痕仪分析了涂层的硬度和韧性等力学性能。结果表明,随着退火温度的升高,Cr₂AlC相逐步分解转变为Cr₂Al、Cr₇C₃和Cr₂₃C₆相,元素间扩散作用逐渐增强,但相结构演变没有导致涂层/基底界面的失配,且涂层依然能够保持较高的硬度(超过11 GPa)和弹性模量(超过280 GPa)。由于脆性Cr_xC_y相的形成和Al元素的扩散,高温退火后涂层的韧性有轻微下降。

关键词 Cr₂AlC涂层,相结构演变,热稳定性,力学性能,GH4169镍基高温合金

中图分类号 TG178

文章编号 0412-1961(2023)07-0961-08

Effect of Phase-Structure Evolution on Mechanical Properties of Cr₂AlC Coating

YUAN Jianghuai^{1,2}, WANG Zhenyu², MA Guanshui², ZHOU Guangxue²,
CHENG Xiaoying¹, WANG Aiyong²

¹ School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China

² Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

Correspondent: WANG Aiyong, professor, Tel: (0574)86685170, E-mail: aywang@nimte.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.52025014, 52171090, and 52101109) and Ningbo Natural Science Foundation (No.2021J220)

Manuscript received 2022-09-05, in revised form 2022-10-30

ABSTRACT With the rapid advancements in high-tech aeroengines and gas turbines, surface protective coatings are of increasing interest for enhancing the mechanical and corrosive performances of blade components under harsh high-temperature conditions. Owing to the unique nanolaminate structure, Cr₂AlC coating, a typical Cr-Al-C ceramic comprising MAX phases, provides an excellent combination of metallic and ceramic properties, including high-temperature oxidation resistance and superior damage tolerance. In this work, Cr₂AlC coatings were achieved on nickel-based superalloy substrates using a hybrid deposition system with a cathodic arc and magnetron sputtering source and subsequent annealing. Particularly, the effect of microstructure evolution on the mechanical properties of Cr₂AlC coating was studied under various thermal annealing temperatures of 1073, 1123, 1173, and 1223 K for 2 h. The phase structure, surface morphology, cross-sectional morphology, and elemental distribution of the coat-

资助项目 国家自然科学基金项目Nos.52025014、52171090和52101109,以及宁波市自然科学基金项目No.2021J220

收稿日期 2022-09-05 定稿日期 2022-10-30

作者简介 袁江淮,男,1997年生,硕士

通讯作者 汪爱英, aywang@nimte.ac.cn, 主要从事表面强化涂层材料与功能改性研究

DOI 10.11900/0412.1961.2022.00438

ings were characterized by XRD, SEM, and EDS. The mechanical properties, including the hardness and toughness of the coatings, were tested by nanoindentation and Vickers indentation. The results showed that the Cr_2AlC MAX phase was decomposed and transformed into Cr_2Al , Cr_7C_3 , and Cr_{27}C_6 phases at higher annealing temperatures, and element diffusion of the coatings was also observed. Moreover, it was noted that the transition in the phase structure did not lead to the misfit of the interface, and the coatings maintained both a high hardness of 11 GPa and elastic modulus of 280 GPa, regardless of the annealing process. The slight decrease in toughness for annealed coatings could be attributed in the formation of brittle chromium carbides and Al element diffusion. Such Cr_2AlC MAX phase coatings are promising candidates as protective materials for wide applications in harsh high-temperatures applications.

KEY WORDS Cr_2AlC coating, phase-structure evolution, thermal stability, mechanical property, GH4169 nickel-based superalloy

GH4169 是一类含 Nb 和 Mo 等元素的沉淀硬化镍基高温合金,具有强度高、密度低以及优异的可加工性能、耐腐蚀和辐照性能,因而在航空发动机和燃气轮机(“两机”)领域拥有广泛的应用前景^[1,2]。随着对大推力、高推重比性能要求的提高,“两机”的服役温度越来越高,并且叶片表面温度不均匀^[3,4],单一的镍基高温合金已经不能满足“两机”的使用需求,所以通常需要在其表面涂覆铝化物涂层、 $M\text{CrAlY}$ 涂层、热障涂层(如 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 涂层, YSZ)和 $M_{n+1}AX_n$ 相(其中, M 为前过渡族元素, A 为第 III 或 IV 主族元素, X 为 C 或者 N 元素, $n = 1\sim 3$, 简称 MAX 相,其空间群为 $P63/mmc$)涂层等来提高其高温下的使用性能。其中, MAX 相是一类具有热力学稳定性和 hcp 结构的层状高性能材料,其特殊的强 $M-X$ 共价键/离子键和弱 $M-A$ 金属键结构使其兼具有陶瓷优异的抗氧化、腐蚀和热稳定性,又具有金属优异的电导率、热导率和可加工性能^[5-7]。

Cr_2AlC 作为一种典型的三元 MAX 相层状材料,具有与镍基高温合金、YSZ、 Al_2O_3 等相匹配的热膨胀系数(Cr_2AlC 的热膨胀系数为 $12 \times 10^{-6} \sim 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 镍基高温合金为 $15 \times 10^{-6} \sim 16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, YSZ 为 $10 \times 10^{-6} \sim 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Al_2O_3 为 $8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[8-10], 可以作为黏结层来起到降低热应力、避免涂层开裂和剥落的作用,并且具有质轻、高温稳定性好、耐腐蚀和抗氧化等特性而在高温防护涂层领域拥有广泛的应用前景。Wang 等^[11]研究表明, Cr_2AlC 涂层在 1173~1373 K 高温环境下氧化 40 h 依然能够表现出优异的性能,这主要是因为表面 Al_2O_3 和 $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ 致密氧化物的生成。Shamsipoor 等^[12]通过放电等离子烧结的方法制备了高纯的 Cr_2AlC 样品,研究了其在 1223 K 熔盐环境下的热腐蚀行为,结果表明,表面形成的致密且均匀富 Cr 的 Al_2O_3 层可以显著提升材料的抗热腐蚀能力。Li 等^[13]在 1073~1573 K 范围内研究了 Cr_2AlC 在水、油和熔盐介质下的热冲击行

为,由于 Cr_2AlC 在高温下具有优异的自愈合性能,材料表现出优异的抗热震性能。由于 Cr 和 Al 元素的存在, Cr_2AlC 涂层具有优异的抗氧化性能,但根据 Cr-Al-C 体系的等温相图^[14],在 Cr_2AlC 成相区附近极易形成 Cr_7C_3 、 Cr_3Al_8 等二元相,相关系复杂,高温长时间保温会导致 Cr_2AlC 相分解。据报道^[15,16], MAX 相块体材料在真空/Ar 气环境下均拥有优异的热稳定性。但 Zhang 等^[17]在真空状态下将 Cr-Al-C 涂层在 973 K 退火 3 h 就探测到了 Cr_7C_3 相。Li 等^[9]采用电弧离子镀沉积 Cr-Al-C 涂层并在 883~1273 K Ar 气环境下退火 1~20 h,结果表明,当温度超过 973 K 时涂层中 Cr_7C_3 相含量高于 Cr_2AlC 相。这是因为 MAX 相涂层具有纳米级晶粒尺寸,晶界等元素快速扩散通道多,会显现出与块体材料不同的热学和力学性能^[18],但关于 MAX 相涂层材料在高温下的相结构演变、热稳定性和力学性能的研究较为罕见。

本工作在镍基高温合金表面采用电弧复合磁控溅射镀膜装置结合后续真空退火热处理制备了高纯 Cr_2AlC 涂层,研究了涂层在不同温度下长时间真空退火的相结构和力学性能的演变规律,并探究了涂层的表、截面形貌和退火过程中元素的扩散行为。通过研究 Cr_2AlC 涂层的相结构演变和热稳定性可以分析其失效机理,对优化涂层的使用条件和寿命,拓宽其在高温下的应用具有重要的指导意义。

1 实验方法

沉积涂层前,将抛光后的 GH4169 基底(金刚石砂纸粗磨,抛光剂通过将 $0.25 \mu\text{m}$ 的 Cr_2O_3 粉末与水混合制得)在 CH_3COCH_3 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中分别超声清洗 0.5 h,并用导电胶将其粘在能够自转/公转的基架上。基底尺寸为直径 11.9 mm、厚 1.5 mm 的圆片,其化学成分(质量分数,%)为:Cr 18.06, Fe 18.90, Nb 5.34, Mo 2.96, Al 0.58, Ti 0.94, Ni 余量。

然后采用电弧复合磁控溅射镀膜设备(图 1)在 GH4169 基底表面沉积 Cr-Al-C 涂层。靶材为纯度

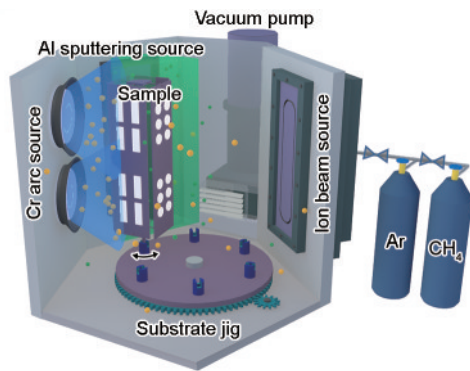


图1 电弧复合磁控溅射设备示意图

Fig.1 Schematic of hybrid cathodic arc/magnetron device

为99.9%的Cr靶和Al靶,为有效避免低熔点Al靶电弧放电产生大颗粒缺陷,获得结构均匀致密的涂层,此处电弧源为Cr靶,磁控源为Al靶。抽真空时将腔体加热至423 K以挥发腔体内的水蒸气,待腔体真空度低于 4×10^{-3} Pa,通入 5.5×10^{-10} m³/s的Ar气体并对基体施加-200 V的偏压,用离子束对基体刻蚀0.5 h以去除基体表面的杂质,提高膜基结合力;之后调整Ar气体和CH₄气体流量为 5.0×10^{-10} 和 8.3×10^{-10} m³/s,Ti靶电流为70 A,偏压为-80 V,沉积TiC_x过渡层,时间为0.25 h。然后调整Ar气体和CH₄气体流量为 3.3×10^{-9} 和 2.5×10^{-10} m³/s,Cr靶电流为60 A,Al靶功率为3.1 kW,偏压为-150 V,沉积Cr-Al-C涂层,时间为2.5 h。最后将沉积态的样品放置在OTF-1200X-80SL型管式炉中,抽真空至室温真空度为 2.0×10^{-3} Pa,加热至973 K保温1.5 h得到Cr₂AlC涂层,加热速率为600 K/h,随炉冷却,将制备样品标记为S0。

为了探究涂层在高温下的相结构演变,将制备的Cr₂AlC涂层样品在管式炉中(室温真空度为 2.0×10^{-3} Pa)退火2 h,退火温度分别为1073、1123、1173和1223 K,将退火后的样品分别标记为S1~S4,加热速率为600 K/h,随炉冷却。

采用D8-Advance X射线衍射仪(XRD)测试高温退火后样品的相组成,使用CuK_α谱线(波长 $\lambda = 0.15406$ nm),管电压和电流分别为40 kV和40 mA,步长0.02°,每步停留时间为0.2 s。之后借助配备有能谱仪(EDS)的Quanta 250 FEG扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌、截面形貌和成分,工作电压为15 kV。采用MTS G200纳米压痕设备对S1~S4样品进行连续压入测试,压入深度为1000 nm,为减小测试误差,每个样品进行6次重复测试取平均值。借助MVS-1000 D1型Vickers压痕仪以2 N的力对涂层进行压痕测试以表征涂层的韧性,保载

时间为10 s。进行力学测试前,用金刚石抛光剂对各个样品表面进行抛光以去除涂层表面的杂质和大颗粒,获得清晰的压痕,并可以减少压头与涂层之间的摩擦^[19]。

2 实验结果与分析

2.1 涂层的相结构演变

图2和表1分别为制备的Cr₂AlC(样品S0)涂层及其在不同温度下退火2 h后的XRD谱和相组成。由图2可知,制备的Cr₂AlC涂层纯度较高,前期工作^[11]借助Rietveld精修计算得到Cr₂AlC相的质量分数为91%,只有少量的基底峰和中间相存在。将涂层在1073 K退火后(样品S1),此时Cr₂AlC相(*P63/mmc*)仍为主相,但Cr₂AlC在 2θ 为13.8°衍射峰的半高宽从0.135°减小至0.105°,42.1°衍射峰的半高宽从0.144°减小至0.117°。半高宽可以反映材料的结晶性,半高宽越小表明材料的结晶性越好^[20],所以经

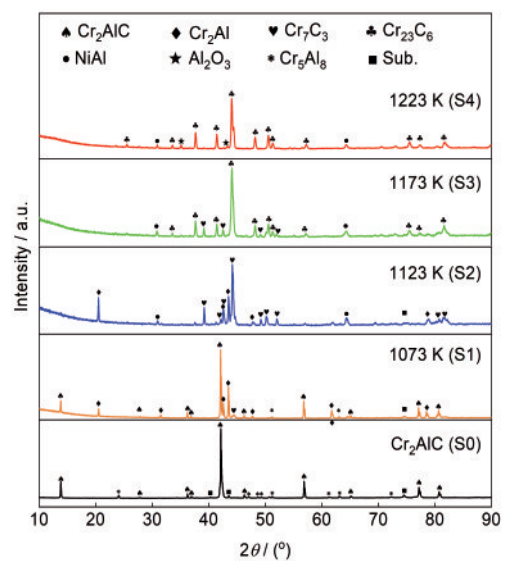


图2 Cr₂AlC涂层及其在不同温度下退火2 h后的XRD谱

Fig.2 XRD spectra of the Cr₂AlC coatings before and after annealing at different temperatures for 2 h

表1 Cr₂AlC涂层及其在不同温度下退火后的相组成
Table 1 Phase compositions of Cr₂AlC coatings before and after annealing at different temperatures

Sample	Annealing temperature / K	Phase
S0	—	Cr ₂ AlC
S1	1073	Cr ₂ AlC, Cr ₂ Al, Cr ₇ C ₃
S2	1123	Cr ₇ C ₃ , Cr ₂ Al, NiAl
S3	1173	Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃ , NiAl
S4	1223	Cr ₂₃ C ₆ , Al ₂ O ₃ , NiAl

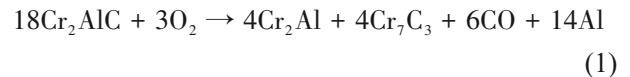
1073 K 处理后涂层结晶性有所提升。此时涂层中出现了 Cr_2Al ($P4/mmm$) 和 Cr_7C_3 ($Pnma$) 相, 说明在 1073 K 退火过程中, 有少量 Cr_2AlC 相发生分解。当温度上升到 1123 K 时(样品 S2), Cr_2AlC 相的衍射峰消失, 完全分解为 Cr_7C_3 相和 Cr_2Al 相, 其中 Cr_7C_3 相为主相。同时可以发现, 涂层中出现了少量的 NiAl 相($Pm3m$), 这与之前的研究^[8,21]一致, 其原因是: 来源于基底 Ni 元素的向上扩散与涂层中的 Al 元素发生反应。继续升高退火温度到 1173 K (样品 S3), 发现立方结构的 Cr_{23}C_6 相($Fm3m$) 取代 Cr_7C_3 相成为主相, 但 Cr_7C_3 也并未完全转化为 Cr_{23}C_6 ; 在此温度下 Cr_2Al 相的衍射峰已经完全消失, 涂层呈现出 Cr_{23}C_6 、 Cr_7C_3 和 NiAl 三相混合结构。进一步将退火温度提升到 1223 K (样品 S4), Cr_7C_3 相完全转化为 Cr_{23}C_6 相, 由于真空退火氛围中还含有少量的氧, 退火后检测到涂层中含有少量 Al_2O_3 的衍射峰。加热温度在 1123~1223 K 之间时, NiAl 相始终存在, 温度的升高没有导致其晶体取向的变化。

Debye 温度源于原子热振动理论, 是反映原子间结合力和评估相稳定性的一个重要物理量, Debye 温度越高, 晶体的化学键越强, 材料的稳定性越高^[22]。从表 2^[23-27] 中 Cr_7C_3 与 Cr_{23}C_6 相的 Debye 温度计

表 2 Cr_7C_3 与 Cr_{23}C_6 的 Debye 温度和硬度对比^[23-27]
Table 2 Comparative results of Debye temperature and hardness of Cr_7C_3 and Cr_{23}C_6 ^[23-27]

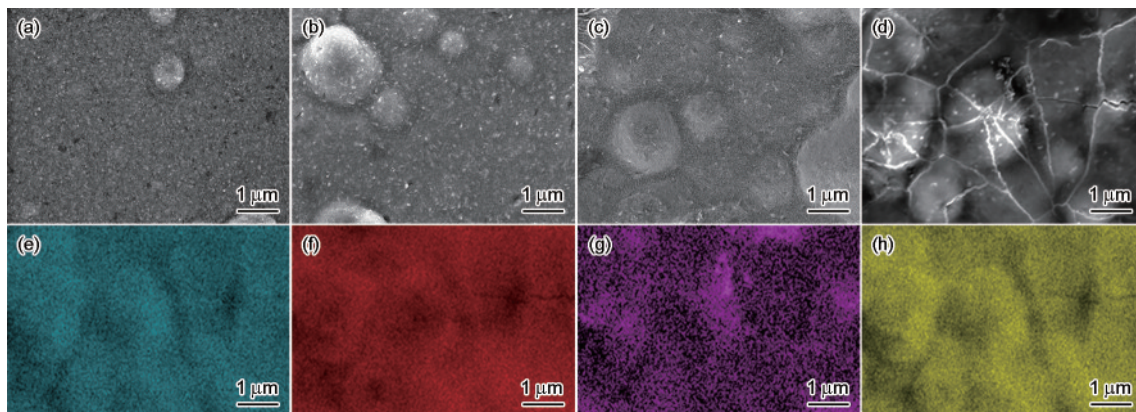
Phase	Debye temperature / K			Hardness / GPa		
	Ref. [23]	Ref. [24]	Ref. [25]	Ref. [23]	Ref. [26]	Ref. [27]
Cr_7C_3	731	562	646	13.5	18.3	18.0
Cr_{23}C_6	744	674	691	10.1	13.2	16.5

算结果可以看出, 相较于 Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 拥有较高的 Debye 温度, 这也能够解释在高温下 Cr_7C_3 相向 Cr_{23}C_6 相的转变。 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 的在 1173 K 的 Gibbs 形成能分别是 -827.99 和 -1303.57 kJ/mol^[11], 并且 Al 元素的扩散系数更高, 所以在涂层表面会优先生成 Al_2O_3 化合物。基于此, Cr_2AlC 涂层在高温下的相结构演变可以表示为:



2.2 涂层的表面形貌分析

图 3 为涂层在不同温度下退火后的表面形貌和元素分布图。如图 3a 所示, S1 样品表面结构致密, 可以观察到细小的锥状颗粒和少量大颗粒, 无孔洞、裂纹等缺陷存在。与 S1 样品相比, S2 样品的细小晶粒显著增大, 并且可以观察到少量长条状的晶粒(图 3b), 这是典型的氧化物形貌^[28]。S3 样品中出现大量的长条状和较为细小的晶粒, 并且大颗粒的边缘变得比较光滑(图 3c), 这与高温下熔化的 Al 向外扩散和氧化有关。对 S2 和 S3 样品而言, 虽有氧化物存在, 但氧化物的含量较少, 这也是在 XRD 中未观察到氧化物峰的原因。S4 样品表面也能观察到明显的氧化物晶粒, 但值得注意的是表面出现大量的裂纹(图 3d), 这是因为在 1223 K 下涂层发生了较为严重的相结构转变, 氧化和相结构转变引起涂层体积变化, 脆性陶瓷相的生成造成了应力集中, 但涂层在高温下由于 Al 元素的向外扩散, 具有良好的自愈合效果, 可以填充产生的裂纹。对 S4 样品进行 EDS 面扫描的结果(图 3e~h)显示, 涂层表面有 Al 和 O 元素的富集, 其化学成分(原子分数, %)为: O 50.22, Al



Color online

图 3 S1~S4 样品的表面形貌和 S4 样品的 EDS 元素面分布

Fig.3 SEM surface images of samples S1 (a), S2 (b), S3 (c), and S4 (d); and EDS elemental maps of Cr (e), Al (f), C (g), and O (h) in sample S4

35.52, Cr 5.54, C 8.72, 其中 Al/O 原子分数比约为 2:3, 涂层表面只检测到少量的 Cr 和 C 元素, 可以证明在高温下表面有 Al₂O₃ 生成, 与 XRD 结果(图 2)一致。涂层表面生成的致密 Al₂O₃ 层, 与 Cr₂AlC 和 Cr₇C₃ 具有相匹配的热膨胀系数, 可以提高涂层的耐腐蚀和高温氧化能力^[10]。

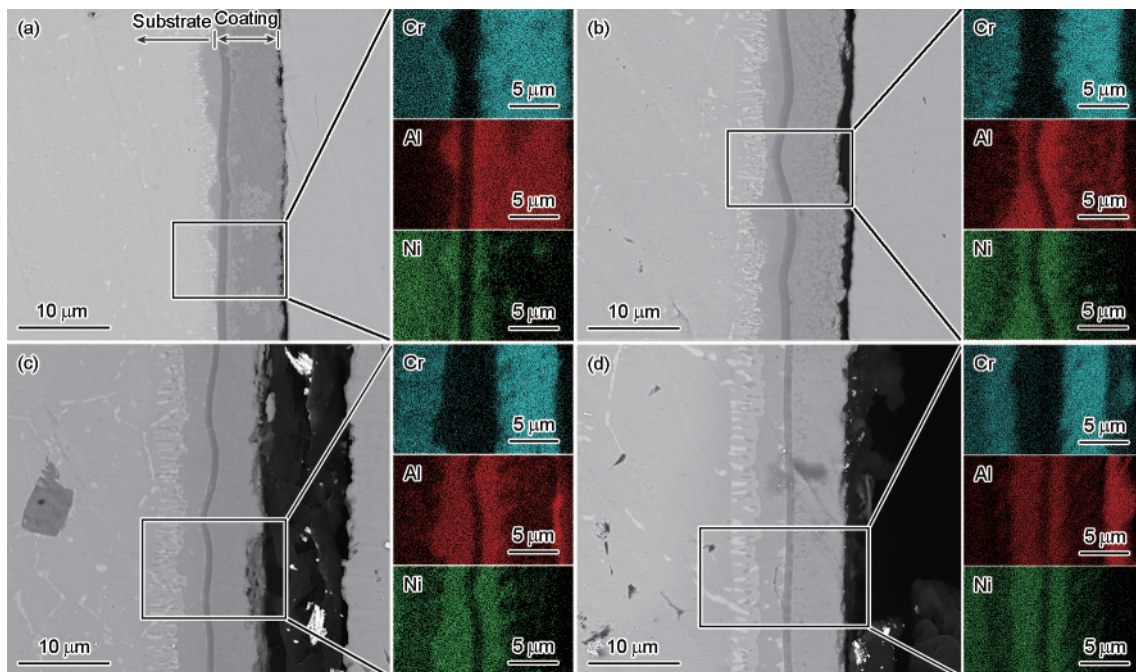
2.3 涂层的截面形貌

图 4 为涂层在不同温度下退火后的截面形貌和 EDS 元素面分布图。可以看出, 涂层的厚度约为 7 μm, 所有退火后的样品与基底依旧保持良好的结合力, 无显微裂纹等缺陷的存在。过渡层两侧有 Al 和 Ni 元素的集聚, 并且随着退火温度的升高, 这种元素的集聚越来越明显, 这主要是因为高温下元素的扩散作用增强, 涂层中的 Al 与基底的 Ni 元素能够发生反应, 生成 NiAl 相, 这与之前的研究^[8,29]一致。除界面附近区域外, S1 样品中 Cr 和 Al 元素均匀分布在涂层中, 没有元素的偏析, 过渡层基本上保持直线状态(图 4a)。而 S2 和 S3 样品(图 4b 和 c)中过渡层呈现为曲线, 这是由于元素扩散不均匀引起的, 并且可以发现 Al 元素在涂层界面处富集严重, 这主要与 Al 元素具有较高的活度和热扩散系数有关, 这与 XRD (图 2)中检测到 NiAl 相的结果一致。当退火温度为 1173 K 时(图 4c), 涂层中的 Al 开始在表面富集, 说明高温下 Al 元素向外扩散作用增强; 随着退火温度的升高, 涂层表面 Al 元素越来越多, 在退火

温度为 1223 K 时(图 4d), 表面 Al 的厚度显著增加, 这与 XRD (图 2)和 SEM (图 3)中探测到 Al₂O₃ 相的结果一致。Cr₂AlC 涂层在高温下发生了复杂的相结构转变, 相结构逐步从六方结构转变为四方结构、正交结构和立方结构, 但 Cr₂AlC 涂层中 Cr₇C₃ 相的少量生成对其热膨胀系数基本上没有影响^[30], 所以在涂层/基底界面并未观察到裂纹的萌生和扩展, 界面处仍能保持较好的匹配度, 表明涂层在此温度段能够起到良好的保护作用, 不会产生涂层剥落失效。

2.4 涂层的力学性能演变

Cr₂AlC 涂层高温下长时间退火后相结构的演变会引起其力学性能的变化, 图 5 为不同温度下退火后涂层的载荷-位移曲线, 表 3 为 S1~S4 样品硬度 (H)、弹性模量 (E)、 H/E 和 H^3/E^2 的统计结果。硬度是表征材料抵抗塑性变形能力的物理量, 而大的弹性模量则表示材料具有较大的刚度和抵抗弹性变形的能力^[31]。从图 5 中可以看出, 载荷-位移曲线均连续, 没有出现明显的断开和突变, 说明在压痕测试过程中涂层表面均能够保持平整, 没有出现裂纹^[32]。在相同压入深度下, S4 样品具有最大的压入载荷(载荷最大为 223 mN), 并且 S4 样品的残余压入深度较小, 说明其具有较强的抵抗外载荷的能力。从表 3 中可以明显地看出, 不同退火温度下涂层的硬度和弹性模量都有先增加再减小然后再增加的趋势, S4 样品的硬度和弹性模量取得最大值, 分别为 14.46 和



Color online

图 4 S1~S4 样品的截面形貌和 EDS 元素面分布

Fig.4 Cross-sectional SEM images and corresponding EDS elemental maps of samples S1 (a), S2 (b), S3 (c), and S4 (d)

345.17 GPa。相较于S1样品(硬度为12.39 GPa,弹性模量为313.43 GPa), Cr_2AlC 相完全分解为 Cr_7C_3 和 Cr_2Al , Cr_7C_3 为硬质相,所以S2样品(硬度为13.53 GPa,弹性模量为330.74 GPa)的硬度有所提升。S3样品(硬度为11.12 GPa,弹性模量为286.40 GPa)中主相由 Cr_7C_3 转化为 C_{23}C_6 ,根据表2^[23-27]中 Cr_7C_3 与 Cr_{23}C_6 的硬度数据可知, Cr_7C_3 拥有更高的硬度,所以 Cr_7C_3 向 Cr_{23}C_6 的转变使试样硬度有所下降。此外,由于退火温度的升高, Cr_7C_3 晶粒长大也是导致其硬度降低的一个因素^[33]。通过XRD谱(图2)和表面形貌(图3d)的结果可以看出,S4样品中存在 Al_2O_3 相(其理论硬度超过20 GPa^[34]),大于 Cr_7C_3 与 Cr_{23}C_6 的理论硬

度,所以相较于S3样品硬度有显著提升。 H/E 可以定量评价材料的韧性, H^3/E^2 也可以表征材料抵抗塑性变形的能力^[35,36],表3中不同温度退火处理涂层的 H/E 和 H^3/E^2 与硬度变化具有相同趋势。S4样品具有最高的 H/E (0.042)和 H^3/E^2 (0.026),前者表明涂层表面受到的载荷能够分散到更大的区域,涂层具有最好的抵抗弹性变形的能力;后者则表明涂层具有良好的抵抗裂纹形成和扩展的能力,及良好的耐磨性。 Cr_2AlC 涂层在1073~1223 K范围内退火后,依然具有超过11 GPa的硬度和超过280 GPa的弹性模量,硬度远高于基底材料(4 GPa)和 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层(6.5 GPa^[37]),表明涂层在较高温度下能够起到很好的抗冲蚀和抵抗变形的能力。

为表征涂层的韧性,采用2 N的力对涂层进行Vickers压痕测试,压痕形貌如图6所示。由图可见,

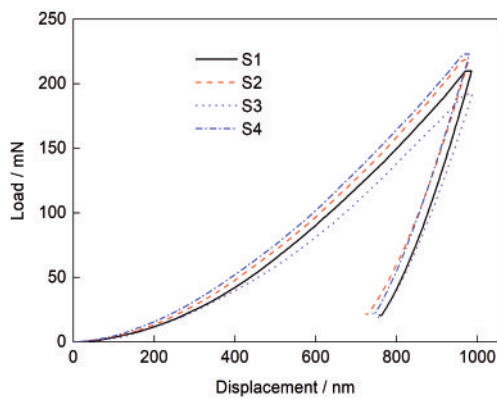


图5 S1~S4样品的载荷-位移曲线

Fig.5 Load-displacement curves of samples S1-S4

表3 S1~S4样品硬度(H)、模量(E)、 H/E 和 H^3/E^2
Table 3 Hardness (H), elastic modulus (E), H/E , and H^3/E^2 of samples S1-S4

Sample	H / GPa	E / GPa	H/E	(H^3/E^2) / GPa
S1	12.39	313.43	0.040	0.020
S2	13.53	330.74	0.042	0.024
S3	11.12	286.40	0.039	0.017
S4	14.46	345.17	0.042	0.026

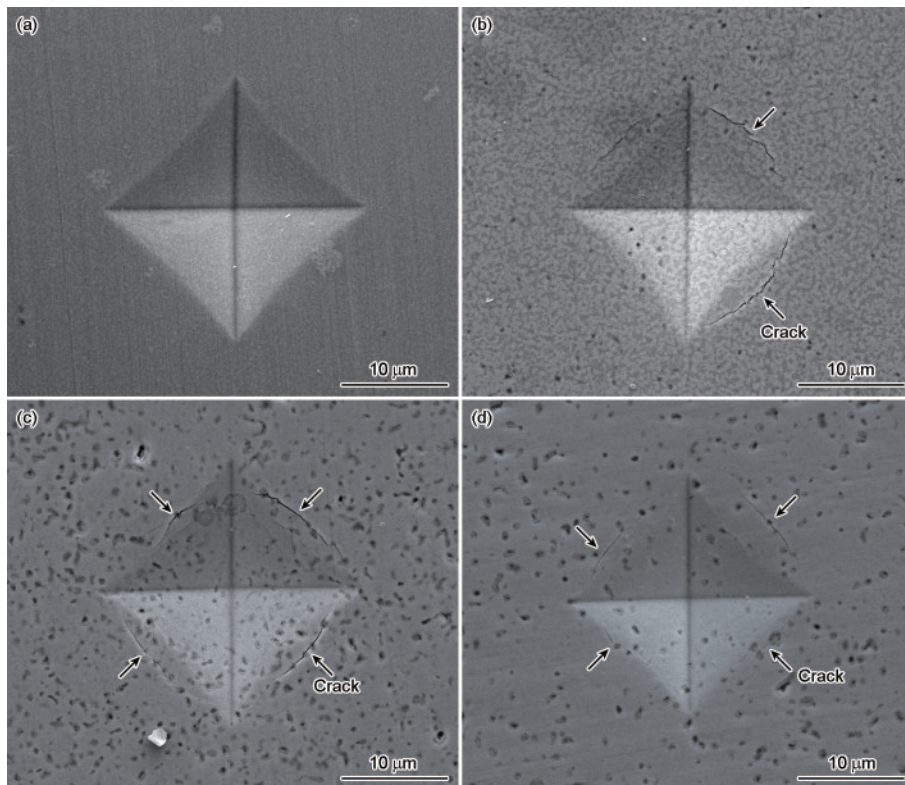


图6 S1~S4样品的Vickers压痕形貌

Fig.6 Vickers indentation morphologies of samples S1 (a), S2 (b), S3 (c), and S4 (d)

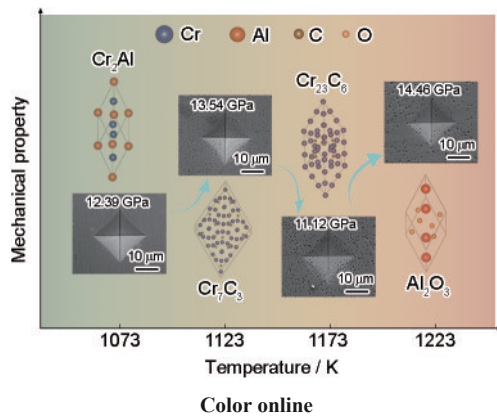


图7 Cr₂AlC涂层高温相结构演变对力学性能影响的示意图

Fig.7 Schematic of the effect of the phase-structure evolution on mechanical properties of Cr₂AlC coating

S1样品主相仍为Cr₂AlC相,为典型的MAX相层状结构,韧性较好,压痕边缘为直线且无明显的裂纹(图6a)。S2~S4样品因为有脆性的CrC_x的生成,压痕外部出现明显的裂纹(图6b~d),表明其韧性有所下降。并且可以发现,S3和S4样品表面有大量的Kirkendall孔洞,这与Cr₂AlC和DD5合金扩散偶在高温下的结构^[21]一致,这是因为Al元素的向外扩散和生成C_xO气体所致。涂层内部生成的Kirkendall孔洞,在高温下可能会成为腐蚀的通道,从而导致其耐腐蚀性能的下降。

2.5 涂层相变机理

图7为涂层在不同温度下退火的结构演变过程示意图。对制备的Cr₂AlC涂层进行高温退火,当退火温度增加到1073 K时,涂层先是转化为四方结构的Cr₂Al相以及微量的Cr₇C₃相。随着退火温度继续升高,Cr₂Al中间相转化为正交的Cr₇C₃相并伴随着硬度的提升和韧性的下降。继续升高温度,由于Cr₂₃C₆拥有更高的Debye温度和更低的形成能,所以其相较于Cr₇C₃相在高温下更能够稳定存在。当温度升高到1223 K,由于Al元素的扩散作用,在表层与退火炉中微量的O元素发生反应,生成了少量硬质的Al₂O₃相,使得涂层的硬度得到提升。

3 结论

(1) Cr₂AlC涂层在高温下发生从Cr₂AlC相到Cr₂Al相,再到Cr₇C₃相,最后到Cr₂₃C₆相的结构转变,但相结构的转变并没有导致涂层/基底界面的失配,在高温下依然能够保持优异的保护作用。

(2) 当加热温度超过1123 K时,由于基底Ni元素和涂层Al元素的扩散,在涂层/基底界面有NiAl

相生成,并且随着加热温度的升高,Al元素的向外扩散作用愈发强烈,表层生成的致密Al₂O₃可以填充裂纹,提升涂层的耐氧化和高温腐蚀能力。

(3) Cr₂AlC涂层经过高温长时间退火后的硬度和弹性模量依旧保持在较高的水平,但由于脆性CrC_x相的生成和Al元素的扩散,韧性相较于高纯Cr₂AlC有轻微的下降,1223 K退火2 h后的样品由于表面生成的Al₂O₃保护层,涂层获得最高的硬度和弹性模量。

参考文献

- [1] Qu X M, Zhang Y K, Liu J. Numerical simulation on residual stress field of flat-topped laser oblique shocking of Ni-based alloy GH4169 [J]. Adv. Mater. Sci. Eng., 2020, 2020: 8824824
- [2] Akca E, Gursel A. A review on superalloys and IN718 nickel-based INCONEL superalloy [J]. Period. Eng. Nat. Sci., 2015, 3: 15
- [3] Berger O. The correlation between structure, multifunctional properties and application of PVD MAX phase coatings. Part III. Multifunctional applications [J]. Surf. Eng., 2020, 36: 303
- [4] Darolia R. Development of strong, oxidation and corrosion resistant nickel-based superalloys: Critical review of challenges, progress and prospects [J]. Int. Mater. Rev., 2019, 64: 355
- [5] Ma G S, Yuan J H, Chen R D, et al. Balancing the corrosion resistance and conductivity of Cr-Al-C coatings via annealing treatment for metal bipolar plates [J]. Appl. Surf. Sci., 2022, 597: 153670
- [6] Tian Z H, Zhang P G, Liu Y S, et al. Research progress and outlook of metal whisker spontaneous growth on MAX phase substrates [J]. Acta Metall. Sin., 2022, 58: 295
(田志华, 张培根, 刘玉爽等. MAX相表面金属晶须自发生长现象的研究现状与展望 [J]. 金属学报, 2022, 58: 295)
- [7] Li W T, Wang Z Y, Zhang D, et al. Preparation of Ti₂AlC coating by the combination of a hybrid cathode arc/magnetron sputtering with post-annealing [J]. Acta Metall. Sin., 2019, 55: 647
(李文涛, 王振玉, 张栋等. 电弧复合磁控溅射结合热退火制备Ti₂AlC涂层 [J]. 金属学报, 2019, 55: 647)
- [8] Sokol M, Yang J, Keshavan H, et al. Bonding and oxidation protection of Ti₂AlC and Cr₂AlC for a Ni-based superalloy [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2019, 39: 878
- [9] Li J J, Qian Y H, Niu D, et al. Phase formation and microstructure evolution of arc ion deposited Cr₂AlC coating after heat treatment [J]. Appl. Surf. Sci., 2012, 263: 457
- [10] Go T, Sohn Y J, Mauer G, et al. Cold spray deposition of Cr₂AlC MAX phase for coatings and bond-coat layers [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2019, 39: 860
- [11] Wang Z Y, Ma G S, Liu L L, et al. High-performance Cr₂AlC MAX phase coatings: Oxidation mechanisms in the 900–1100°C temperature range [J]. Corros. Sci., 2020, 167: 108492
- [12] Shamsipoor A, Farvizi M, Razavi M, et al. Hot corrosion behavior of Cr₂AlC MAX phase and CoNiCrAlY compounds at 950°C in presence of Na₂SO₄ + V₂O₅ molten salts [J]. Ceram. Int., 2021, 47: 2347

- [13] Li H L, Li S B, Du X S, et al. Thermal shock behavior of Cr_2AlC in different quenching media [J]. *Mater. Lett.*, 2016, 167: 131
- [14] Chen Y, Chu M Y, Wang L J, et al. Synthesis of Cr_2AlC by hot pressing and thermodynamic analysis [J]. *Chin. J. Rare Met.*, 2012, 36: 930
(陈洋, 储茂友, 王力军等. 热压合成 Cr_2AlC 化合物及热力学分析 [J]. *稀有金属*, 2012, 36: 930)
- [15] Pang W K, Low I M, O'Connor B H, et al. Comparison of thermal stability in *MAX* 211 and 312 phases [J]. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2010, 251: 012025
- [16] Griseri M, Tunca B, Lapauw T, et al. Synthesis, properties and thermal decomposition of the Ta_4AlC_3 *MAX* phase [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, 39: 2973
- [17] Zhang Z R, Qian Y H, Xu J J, et al. Effect of annealing on microstructure evolution and corrosion resistance of an amorphous Cr-Al-C coating [J]. *Corros. Sci.*, 2021, 178: 109062
- [18] Brüsewitz C, Knorr I, Hofsäss H, et al. Single crystal pillar micro-compression tests of the *MAX* phases Ti_2InC and Ti_4AlN_3 [J]. *Scr. Mater.*, 2013, 69: 303
- [19] Zha X, Wang N, Jiang F, et al. Performance evaluation of PVD coatings due to sequential indentation tests [J]. *Surf. Eng.*, 2017, 33: 597
- [20] Chen Z P, Cao C H, Wang H P, et al. The deposition of superconducting TiN thin film by using DC magnetron sputtering [J]. *Chin. J. Low Temp. Phys.*, 2017, 39(3): 7
(陈志平, 曹春海, 王海萍等. 直流磁控溅射制备超导 TiN 薄膜 [J]. *低温物理学报*, 2017, 39(3): 7)
- [21] Li J M, Jing J, He J, et al. Microstructure evolution and elemental diffusion behavior near the interface of Cr_2AlC and single crystal superalloy DD5 at elevated temperatures [J]. *Mater. Des.*, 2020, 193: 108776
- [22] Zhang H. First-principles study of the electrical, mechanical and thermodynamic properties of a novel *MAX* phase material Hf_2PB [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2018
(张衡. *MAX* 相材料 Hf_2PB 电学、力学和热学性质的第一性原理研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2018)
- [23] Sun L, Ji X S, Zhao L, et al. First principles investigation of binary chromium carbides Cr_7C_3 , Cr_3C_2 and Cr_{23}C_6 : Electronic structures, mechanical properties and thermodynamic properties under pressure [J]. *Materials*, 2022, 15: 558
- [24] Jiang C. First-principles study of structural, elastic, and electronic properties of chromium carbides [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92: 041909
- [25] Min T, Gao Y M, Li Y F, et al. First-principles calculations study on the electronic structures, hardness and Debye temperatures of chromium carbides [J]. *Rare Met. Mater. Eng.*, 2012, 41: 271
(闵婷, 高义民, 李焯飞等. 第一性原理研究碳化铬的电子结构、硬度和德拜温度 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41: 271)
- [26] Li Y F, Gao Y M, Xiao B, et al. The electronic, mechanical properties and theoretical hardness of chromium carbides by first-principles calculations [J]. *J. Alloys Compd.*, 2011, 509: 5242
- [27] Hirota K, Mitani K, Yoshinaka M, et al. Simultaneous synthesis and consolidation of chromium carbides (Cr_3C_2 , Cr_7C_3 and Cr_{23}C_6) by pulsed electric-current pressure sintering [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2005, A399: 154
- [28] Azina C, Mráz S, Greczynski G, et al. Oxidation behaviour of V_2AlC *MAX* phase coatings [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, 40: 4436
- [29] Liu J K, Qi J L, Cao J, et al. Study on vacuum brazing of DD3 Ni-base superalloy and Ti_3AlC_2 ceramic [J]. *Trans. China Weld. Inst.*, 2014, 35(3): 41
(刘甲坤, 亓钧雷, 曹健等. DD3 高温合金与 Ti_3AlC_2 陶瓷的真空钎焊 [J]. *焊接学报*, 2014, 35(3): 41)
- [30] Ying G B, He X D, Li M W, et al. Effect of Cr_7C_3 on the mechanical, thermal, and electrical properties of Cr_2AlC [J]. *J. Alloys Compd.*, 2011, 509: 8022
- [31] Liu J Z, Zuo X, Wang Z Y, et al. Fabrication and mechanical properties of high purity of Cr_2AlC coatings by adjustable Al contents [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 753: 11
- [32] Dong M L. Study on residual stress of thin films by nanoindentation technology [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2015
(董美伶. 基于纳米压痕技术的薄膜残余应力研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2015)
- [33] Zhang L, Huang Z F, Chang L, et al. Synthesis of single-phase Cr_7C_3 bulk with phenolic resin addition by hot pressing and its mechanical properties [J]. *Mater. Res. Express*, 2017, 4: 086504
- [34] Jiang D X, Fu Y, Zhang J W, et al. Preparation and properties of alumina ceramic film on Ti-alloy surface [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2019, 39: 469
(姜冬雪, 付颖, 张峻巍等. 钛合金表面 Al_2O_3 陶瓷膜制备及性能研究 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2019, 39: 469)
- [35] Shuai J T, Zuo X, Wang Z Y, et al. Erosion behavior and failure mechanism of Ti/TiAlN multilayer coatings eroded by silica sand and glass beads [J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2021, 80: 179
- [36] Wang Y X, Guan W, Fischer C B, et al. Microstructures, mechanical properties and tribological behaviors of amorphous carbon coatings in-situ grown on polycarbonate surfaces [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2021, 563: 150309
- [37] Zhang Y, Guo L, Zhao X X, et al. Toughening effect of Yb_2O_3 stabilized ZrO_2 doped in $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic for thermal barrier coatings [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2015, A648: 385