

K424 合金镀金膜后红外发射率变化

黄智斌, 朱冬梅, 唐秀凤, 周万城, 罗 发

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 研究了表面镀金膜的 K424 合金在热处理前后红外发射率的变化和变化机制。XRD 分析结果表明, 在热处理后基体金属元素扩散到金膜中, 并主要形成了 Cr 在 Au 中的固溶体— $Au_{0.7}Cr_{0.3}$ 。EDXS 分析表明, 粗糙表面镀金膜的试样在热处理后, 表面主要形成了基体金属元素的氧化物; 而抛光表面镀金膜的试样, 其表面仍为金膜。通过 SR5000 光谱辐射计测量合金的红外发射率, 结果表明, 合金的表面状态和热处理对红外发射率均有较大影响。

关键词: 镍基高温合金; 金膜; 红外发射率

中图分类号: TG132.3²

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1402-04

由于在高温环境下工作, 航空用高温合金表面通常需要一个具有低红外发射率的低热辐射层, 以减少高温合金对热辐射的吸收^[1]。通常, 金属是常用的低红外发射率材料^[2]。普通金属在常温下有很低的红外发射率, 但在高温下氧化后, 其红外发射率会大幅增加^[3], 从而失去保护作用。金是一种化学性质稳定而且在高温下不氧化的贵金属, 可以作为低热辐射层喷镀在不锈钢、钛基合金和镍基合金表面上, 国外对此已有研究^[1]。所以本实验尝试用贵金属金作为低红外发射率保护层镀在 K424 合金表面, 以抑制合金的红外发射率。

基体材料 K424 合金是一种高 Al、Ti, 低密度型铸造镍基高温合金, 具有较高的高温力学性能, 适合制作喷气发动机涡轮叶片、导向叶片及其他高温构件^[4]。本实验主要研究在不同表面状态的 K424 合金上镀金膜后, 合金红外发射率的变化以及变化机制。

1 实 验

本实验所用 K424 高温合金的标准成分(质量分数, %)为: Cr 8.5~10.5, Co 12.0~15.0, Al 5.0~5.7, Ti 4.2~4.7, W 1.0~1.8, Mo 2.7~3.4, C 0.14~0.20, Ni 余量。

将合金坯料切割成 10 mm×10 mm×1 mm 的试样, 一组用金相砂纸打磨至 800#, 为粗糙表面, 另一组先用金相砂纸打磨至 2000#, 然后用 $\omega 1$ 的金刚石研磨膏打磨成抛光表面。将打磨好的试样放进乙醇和丙酮溶

液中用超声波清洗干净, 干燥后备用。

用 SBC-2 型离子溅射仪分别在 2 组 K424 合金试样上沉积金膜, 沉积厚度分别为 100、300、500 nm。另外, 为了增加金膜附着力, 在镀金膜前, 在各试样上分别沉积了 100 nm 的 Ni 薄膜。薄膜厚度由经验公式 $d=KIVt$ 估算, 其中 K —常数, I —等离子电流(mA), V —所施电压(kV), t —溅射时间(s)。将镀完金膜的试样置于箱式电阻炉(精度 ± 2 °C)内 600 °C 热处理 150 h, 达到模拟高温工作环境的目的。热处理后, 用 XRD 和 SEM 分析试样的相成分和表面形貌。用 SR5000 光谱辐射计测量不同条件下合金的红外发射率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

对热处理后的镀金膜试样分别做了 XRD 掠角衍射分析(图 1)。可见两种不同表面镀金膜的试样, 在热处理后其表面都发现了 Cr 在 Au 中的固溶体— $Au_{0.7}Cr_{0.3}$ 。金与基体合金中很多金属元素例如 Ni、Ti、Al 等, 都能形成固溶体合金^[5], 但从 XRD 分析中发现试样表面主要形成的是 Au 与 Cr 的合金。这说明在 600 °C 热处理时, Cr 元素更容易与 Au 形成合金, 这也证明了基体元素在热处理中会扩散到金膜中。如果基体元素穿过金膜扩散到试样表面发生氧化, 将会对红外发射率的抑制造成不利影响, 这是本实验着重研究的内容。

收到初稿日期: 2008-07-31; 收到修改稿日期: 2008-12-22

基金项目: 凝固技术国家重点实验室(西北工业大学)自主研究课题

作者简介: 黄智斌, 男, 1983 年生, 博士生, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88494574, E-mail: huangzhibin83@163.com

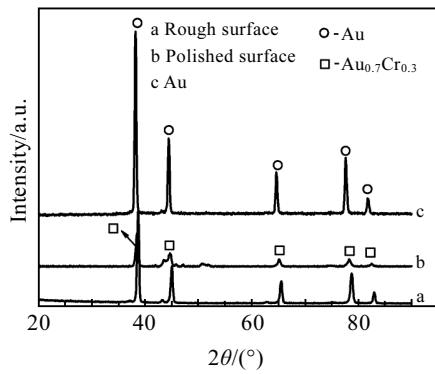


图 1 不同表面状态合金镀 500 nm 金膜, 再经过热处理后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Au-deposited samples with different surface state after heat treatment at 600 °C for 150 h

2.2 SEM 和 EDXS 分析

图 2 是试样表面镀金膜后的 SEM 形貌照片。从图中可以看出, 表面粗糙的试样, 金膜成片状覆盖在试样表面。金膜沉积不均匀, 晶粒粗大, 连续性较差并且存在缝隙。造成粗糙表面沉积的金膜质量不好的原因是: 粗糙表面的起伏较大, 相对较薄的金膜无法在表面均匀地铺展。而在抛光表面, 表面起伏比较小, 金膜可以均匀地沉积在试样表面。从图 2b 中也可以看到, 抛光表面镀金膜试样表面非常平整, 金的晶粒很细, 金膜覆盖均匀, 金膜较完整。

图 3 是镀金膜试样在经过热处理后的 SEM 照片, 其中图 3a 和图 3b 是形貌分析, 图 3c 和图 3d 是成分分析。从图 3a 中可以看出, 粗糙表面镀金膜的试样, 其表面有大量紧密连接的块状颗粒, 大小为 10~20 μm。而图 3b 抛光表面镀金膜的试样, 表面则非常平整, 金膜比较完整, 仅有少量区域金膜有缺损。由背散射电子像可以更直观地观察金膜在试样表面覆盖的情况(图 3c、图 3d), 图中亮处为表面金元素较为富集的区域。抛光表面镀金膜试样, 其表面绝大部分仍被金膜覆盖, 而粗糙表面镀金膜的试样, 表面金膜缺失面积则很大。另外根据对热处理后试样表面的 EDXS 分析(表 1)结果可以看出, 粗糙表面镀金膜试样的表面存在大量氧化物, 金元素的含量很少, 可见图 3a 表面的块状大颗粒就是金属氧化物颗粒。而抛光表面镀金膜试样的表面没有氧化物, 主要是金元素和少量扩散到金膜中的基体金属元素。造成这种差异的主要原因是表面粗糙度的不同: 表面粗糙度较大的试样表面金膜厚度不均匀, 在金膜较薄的位置, 很容易形成基体金属向外扩散的“通道”。扩散到表面的基体金属元素发生氧化, 就会在表面形成大量氧化物。

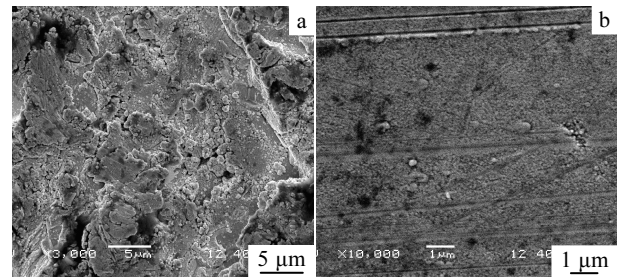


图 2 厚 500 nm 镀金膜试样表面 SEM 形貌

Fig.2 SEM surface morphologies of sample with deposited Au film with 500 nm thickness: (a) rough surface and (b) polished surface

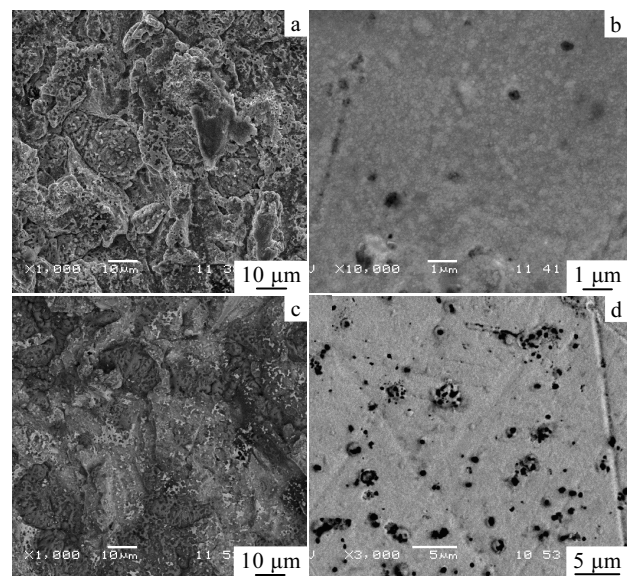


图 3 厚 500 nm 镀金膜试样热处理后表面的 SEI 和 BES 照片
Fig.3 Morphologies of samples with deposited Au film with 500 nm thickness after heat treatment, SEI: (a) rough surface, (b) polished surface; BES: (c) rough surface, and (d) polished surface

表 1 热处理后试样表面能谱分析

Table 1 EDXS results of surface of samples after heat treatment

Sample	Content of element/at%						
	O	Al	Cr	Co	Ni	Ti	Au
a(Fig.3a)	32.44	6.75	7.22	6.40	26.66	2.90	17.62
b(Fig.3b)	—	11.53	12.20	0.95	12.24	—	63.08

2.3 不同厚度镀金膜的红外发射率的变化

表 2 是不同厚度的镀金膜试样在 3~14 μm 波段的平均红外发射率。可以看出镀金膜后, 合金的红外发射率明显降低, 这说明在常温下金膜能有效地降低 K424 合金的红外发射率。金的价电子层电子构型为

表 2 不同厚度的镀金膜试样在 3~14 μm 波段的平均红外发射率

Table 2 Average infrared emissivities of samples with deposited Au film with different thickness at 3-14 μm wave space

Thickness of Au film/nm	Rough	Polished
Uncoated	0.58	0.184
100	0.20	0.003
300	0.12	0.018
500	0.18	0.003

5d¹⁰6s¹, 由于 4f 和 5d 电子对核电荷的屏蔽作用较弱, 致使 Au 的 6s 电子受到较高的有效核电荷作用, 这使金具有很高的第一电离能, 即使金在高温下也不与氧发生反应^[6], 正是由于这种性质使金膜的表面没有任何氧化物, 而未镀膜的合金表面则会有一层很薄的金属氧化物。

根据红外理论, 2.5~25 μm 中红外区的红外辐射主要是由分子转动能量级和振动能级之间的跃迁产生的^[7]。未氧化的金属主要是金属晶体, 能产生红外辐射的分子振动很少, 而且金属晶体内的大量自由电子对红外辐射有很强的反射作用, 不利于红外辐射的产生和吸收, 红外发射率很低。而金属氧化物主要是离子晶体, 不同离子之间的相对振动将产生一定的电偶极距变化, 通过偶极距的变化, 离子晶体的长光学波可以和红外辐射相互作用, 并交换能量, 从而产生和吸收红外辐射^[8], 因此, 金属氧化物的红外发射率一般要远远高于金属的红外发射率。可见, 镀金膜后, 不易氧化的金膜将试样表面高红外发射率的氧化物覆盖, 因此使试样红外发射率下降。

此外, 从表 2 中还可以看出, 抛光表面的红外发射率要低于粗糙表面, 最低时红外发射率仅为 0.003。这是因为粗糙表面比光洁表面的表面积大, 在同样强度的红外辐射下会吸收更多的红外辐射能量。而物体吸收辐射的本领越大, 其发射辐射的本领也越大^[7], 所以粗糙表面发射率更高。由表 2 还可以发现, 当金膜厚度大于 100 nm 时, 厚度的变化对发射率的影响不明显。这可能是由于采用溅射镀膜方法获得的金膜比较致密, 薄膜的红外透过率很低, 100 nm 厚的金膜就足以阻挡合金基体向外的红外辐射。

2.4 热处理前后红外发射率变化

图 4 是粗糙表面镀金膜试样在热处理前后的红外发射率变化情况。显然, 经过 600 °C 处理 150 h 后, 100 和 500 nm 的镀金试样红外发射率均大幅上升。其中金膜厚度为 100 nm 的试样平均红外发射率由热处理前的 0.15 上升到 0.69, 金膜厚度为 500 nm 试样的平均红外发射率由热处理前的 0.13 上升到 0.63。这说明, 粗糙表面镀金膜的试样在热处理后, 基本失去低

红外发射率保护层的作用。EDXS 成分分析 (表 1 中试样 a) 表明, 在热处理后, 粗糙表面镀金膜试样的表面存在大量高红外发射率的金属氧化物, 这是试样红外发射率大幅度增加的最主要原因。另外, 热处理后的试样表面粗糙不平 (图 3a), 也是试样红外发射率很高的原因之一。因此, 要有效抑制粗糙表面合金的红外发射率, 必须解决基体金属元素向外扩散的问题, 可以考虑在金膜和基体金属之间增加一个扩散阻挡层来阻挡向金膜中扩散的基体元素, 这是后续研究需要解决的问题。

图 5 是抛光表面镀金膜试样热处理后的红外发射率。由于抛光表面在热处理前的平均红外发射率均在 0.02 以下 (表 2), 在图中几乎与 X 轴重叠, 因此图中没有画出热处理前的红外发射率曲线。将热处理前后的数据对比可知, 热处理后, 两种金膜厚度试样的平均红外发射率均升高, 3~14 μm 波段的平均红外发射率都超过了 0.25。其中金膜厚度为 100 nm 的试样平均红外发射率由热处理前的 0.003 上升到 0.43, 金膜厚度为 500 nm 的试样平均红外发射率由热处理前的

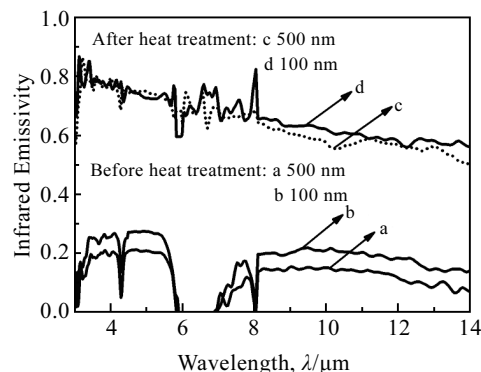


图 4 粗糙表面镀金膜试样热处理前后的红外发射率
Fig.4 Infrared emissivity of the rough-surface samples with deposited Au film before and after heat treatment

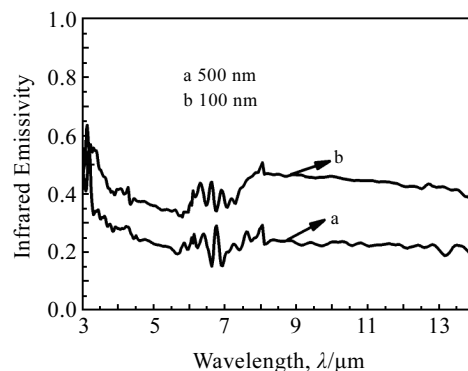


图 5 抛光表面镀金膜试样热处理后的红外发射率
Fig.5 Infrared emissivity of the polished-surface sample with deposited Au film after heat treatment

0.003 上升到 0.27。相比粗糙表面镀金的试样, 抛光表面镀金试样在热处理后红外发射率升高幅度不大, 金膜起到了很好的抑制红外发射率作用, 而且金膜厚度越大, 抑制效果越好。EDXS 成分分析(表 1 中试样 b) 表明, 抛光表面镀金试样在热处理后, 表面绝大部分仍被金膜覆盖, 表面没有金属氧化物。所以, 抛光表面镀金试样在热处理后红外发射率增加不多, 金膜对红外发射率的抑制效果好。

对比图 3a 和图 3b 可以发现, 抛光表面镀膜的试样, 在热处理后表面仍非常平整, 金膜比较完整, 起到很好的保护作用。而粗糙表面镀膜的试样则有大量氧化物突起物, 金膜基本消失, 失去了保护作用。可见, 镀膜基体表面的粗糙度, 对热处理后红外发射率变化有很大影响。

3 结 论

1) 在室温条件下, 镀金膜能有效地降低 K424 合金的红外发射率, 而且金膜厚度在 100 nm 到 500 nm 之间时, 厚度的变化对红外发射率的影响不大。

2) 粗糙表面镀金膜的试样在 600 °C 热处理 150 h 后, 表面有金属氧化物生成, 并且红外发射率大幅增加。

3) 抛光表面镀金膜的试样在 600 °C 热处理 150 h 后, 红外发射率只有小幅增加, 而且金膜厚度越大,

抑制效果越好。

参考文献 References

- [1] Cherian J T, Fisher R M, Castner M G *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2001, 36(1): 4189
- [2] Jiang Yaoting(蒋耀庭), Wang Yue(王 跃). *Infrared Technology*(红外技术)[J], 2005, 25(5): 7
- [3] Ane J M, Huetz-Aubert M. *International Journal of Thermophysics*[J], 1986, 7(6): 1191
- [4] Xu Changgan(许昌淦), Zhou Lubin(周鹿宾). *Alloy Steel and High-Temperature Alloy*(合金钢与高温合金)[M]. Beijing: Beihang University Press, 1993: 171
- [5] He Chunxiao(何纯孝). *Phase Diagrams of Precious Metal Alloy and It's Compound Structural Parameter*(贵金属相图及化合物结构参数)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 55
- [6] Zhao Huaizhi(赵怀志), Ning Yuantao(宁远涛). *Aurum*(金)[M]. Changsha: Central South University Press, 2003: 87
- [7] Zhang Jianqi(张建奇). *Infrared Physics*(红外物理)[M]. Xi'an: Xidian University Press, 2004
- [8] Huang Kun(黄 昆). *Solid State Physics*(固体物理学)[M]. Beijing: High Education Press, 1988: 103

Infrared Emissivity Change of Superalloy K424 with Deposited Au Film

Huang Zhibin, Zhu Dongmei, Tang Xiufeng, Zhou Wancheng, Luo Fa

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The change and its mechanism of the infrared emissivity of superalloy K424 with deposited Au film before and after heat treatment were investigated. XRD analyses show that the metal elements of the substrate diffused from the alloy into the Au film, and mainly formed the solid solution of Cr in Au, i.e. Au_{0.7}Cr_{0.3}. EDXS analyses show that oxides of substrate metal element were formed on the rough surface of the sample with deposited Au film after heat treatment; while the polished surface of the sample was still Au film. Both the surface state and heat treatment have great influence on the infrared emissivity tested by spectral radiometer, SR5000.

Key words: Ni base superalloy; Au film; infrared emissivity

Biography: Huang Zhibin, Candidate for Ph. D., State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88494574, E-mail: huangzhibin83@163.com