

电弧离子镀 Al-Si-Y 涂层的氧化性能研究

曲彦平¹, 任公年¹, 程涛², 肖丽¹, 耿新¹, 郝军红¹

(1. 沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110023; 2. 辽宁省轻工科学研究所, 辽宁 沈阳 110036)

[摘要] JC6Y Ni 基高温合金是航空发动机涡轮叶片常用的材料, 为了提高其氧化性能, 利用自制的 Al-Si-Y 合金阴极靶材, 采用电弧离子镀技术在 JC6Y Ni 基高温合金基体上沉积 Al-Si-Y 合金涂层, 研究了 Al-Si-Y 涂层在 1100℃ 时的恒温氧化性能、1000℃ 时的循环氧化性能。结果表明: Al-Si-Y 涂层在氧化过程中生成了连续致密的 Al_2O_3 膜。将 Al-Si-Y 涂层与传统的二元渗 Al-Si 层以及国内外的多元涂层相比较, 结果表明 Al-Si-Y 涂层的氧化性能要优于其他涂层。

[关键词] Al-Si-Y 涂层; 氧化性能; 阴极靶材

[中图分类号] TG174.444

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)05-0018-02

Study on Oxidation Resistance of Al-Si-Y Coating Fabricated by Arc Ion Plating

QU Yan-ping¹, REN Gong-nian¹, CHEN Tao², XIAO Li¹, GENG Xin¹, HAO Jun-hong¹

(1. Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China;

2. Liaoning Province Science Research Institute of Light Industry, Shengyang 110023, China)

[Abstract] JC6Y Ni base high-temperature alloy is the material which is used for the turbine blade of the aero engine. In order to improve the oxidation resistance, using the Al-Si-Y cathode target material, Al-Si-Y alloy coating was deposited on JC6Y Ni base high-temperature alloy by arc ion plating (AIP). The isothermal oxidation resistance at 1100℃ and circle oxidation resistance at 1000℃ were studied. The results indicate that the continuous and dense Al_2O_3 scale is formed. This coating is compared with the Al-Si coating and the multiply element coatings, the results show that the oxidation resistance of the present Al-Si-Y coating is better than other coatings.

[Key words] Al-Si-Y alloy coating; Oxidation resistance; Cathode target material

0 引言

电弧离子镀技术是在蒸镀和溅射镀膜技术的基础上逐步改进和发展起来的新型镀膜技术。20 世纪 80 年代, 离子镀已经发展成为世界范围内的一项高新技术, 其产品主要为高速钢和硬质合金工具上的氮化钛或相关体系的耐磨涂层和不锈钢等制品上氮化钛镀金装饰涂层^[1]。

Al-Si-Y 涂层具有优良的抗高温氧化性能和耐腐蚀性能, 该涂层早在 1992 年就在 MMIII“萨留特”上使用了, 并将其涂覆在第 4 批的某大型发动机涡轮工作叶片上, 大大提高了发动机的使用寿命。可见 Al-Si-Y 涂层的抗高温氧化和耐热腐蚀性能对合金体系的服役寿命以及能否在侵蚀环境中使用是至关重要的。

本文采用电弧离子镀技术, 利用自制的 Al-Si-Y 合金阴极靶材^[2]在 JC6Y Ni 基高温合金基体上沉积 Al-Si-Y 合金涂层, 并将其与传统的二元 Al-Si 涂层以及国内外的多元合金涂层进行了比较, 研究了 Al-Si-Y 涂层的氧化性能。

1 试验方法

1.1 涂层制备

基材采用 JC6Y Ni 基高温合金, 合金成分见表 1。试样尺寸为 70mm × 15mm × 3mm。将基体试样经金相砂纸逐级打磨、喷砂处理, 并用丙酮超声波清洗后, 在 MA II -1 型离子电弧镀设备上沉积 Al-Si-Y 涂层。涂层的成分见表 2。沉积参数见表 3。

表 1 JC6Y Ni 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of JC6Y alloy

元 素	W	Co	Al	Cr	Ti	Mo	Nb	C	Ni
含量/%	9.7 ~ 11.0	9.1 ~ 10.5	5.2 ~ 6.0	8.2 ~ 9.5	2.1 ~ 2.9	1.3 ~ 2.4	0.85 ~ 1.2	0.15 ~ 0.20	余

表 2 Al-Si-Y 涂层的化学成分

Table 2 Chemical composition of Al-Si-Y coating

元 素	Si	Y	Al
含量/%	4.97	1.73	余

[收稿日期] 2007-06-23

[作者简介] 曲彦平 (1963 -), 男, 吉林长岭人, 教授, 博士, 主要研究方向为材料表面强化技术。

表3 涂镀工艺参数
Table 3 Technological parameter of AIP

工艺	工艺参数				
	工作压力/Pa	工作状态	电弧电流/A	工作电压/V	时间/min
离子清理	$<5.32 \times 10^{-2}$	转动	450~500	250	2~6
涂镀	—	—	500±5	33±3	35±5

涂层沉积后,将试样置于真空热处理炉中。装炉温度为150℃,保温3h,升温至1050℃,降温3h;然后,随炉冷却至500℃,充氩气0.2MPa,冷却至80℃以下出炉。

1.2 涂层氧化试验

将涂覆有Al-Si-Y涂层的试样进行真空热处理,然后进行1100℃的恒温氧化性能试验。恒温氧化试验在静态空气中进行,采用静态增重法,氧化温度为1100℃,试验前坩埚在1200℃下烧至恒重,然后将其和样品置于预加热到1100℃的马弗炉中进行氧化试验,每20h取出冷却至室温后称重,试验中平行试样不少于3个,称重天平感量为 10^{-5} g。

另取真空热处理后的涂层试样进行1000℃的循环氧化试验。循环氧化试验在垂直管式炉中进行,首先将试样在1000℃保温50min,然后在空气中冷却10min,此为1个循环,共100次,每隔一定的次数称量样品重量,试验中平行试样不少于3个,称重天平感量为 10^{-5} g。

将真空热处理后的涂层试样进行熔盐热腐蚀试验。采用坩埚全浸法,熔盐成分75%Na₂SO₄+25%K₂SO₄(质量分数),将试样浸入850℃下熔盐中,每隔一段时间取出空冷至室温,用沸水洗去样品上的盐,烘干称重后换新盐。天平称重感量为 10^{-5} g,利用SEM分析腐蚀产物的表面形貌及组织。

2 试验结果与讨论

2.1 涂层的组织形貌

图1为涂层的金相组织图,可见,形成的涂层由外层和过渡层2层组成。经能谱分析其元素含量如表4所示。涂层中含有Cr、Co、W等基体合金元素。说明涂层与基体之间发生了交互扩散,形成了扩散合金化涂层。

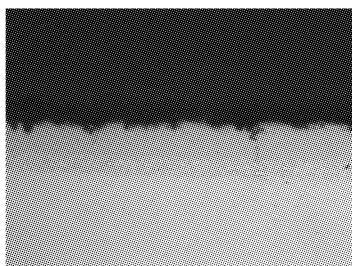


图1 涂层的截面形貌 500×

Figure 1 Cross section micrograph of the coating 500×

表4 经热处理后的合金上Al-Si-Y涂层的成分

Table 4 Composition of Al-Si-Y coating after heat treatment

元素	Al	Si	Ti	Cr	Co	Fe	Mo	W	Ni
外层	19.70	0.65	0.64	5.67	9.56	0.70	0.23	2.55	余
过渡层	12.39	0.37	2.42	12.41	10.46	0.50	0.83	9.89	余

2.2 涂层的氧化动力学曲线

图2是涂层在1100℃空气中的恒温氧化动力学曲线和1000℃的循环氧化动力学曲线,可见,氧化初期,涂层的氧化增重比较明显,增重幅度也比较大。40h以后涂层氧化增重变化不大,增重率几乎不变。这基本符合抛物线规律。

氧化速率可以表示为 $\left(\frac{\Delta m}{q}\right)^2 = K_p \cdot t$,式中 $\frac{\Delta m}{q}$ 为单位面积氧化增重; K_p 为抛物线速度常数; t 为氧化时间。

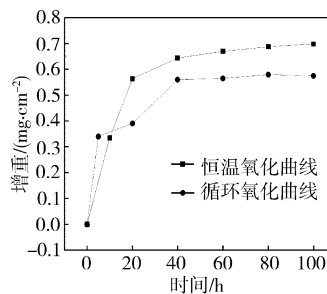


图2 1100℃Al-Si-Y涂层的氧化动力学曲线

Figure 2 Kinetics curve of Al-Si-Y coating oxidized at 1100℃

由表4可以看出,涂层中含有Cr和Ni。通常Ni-Cr-Al合金氧化,首先生成的是NiO、Cr₂O₃,其次是Al₂O₃ [3]。对于Al含量达到选择性氧化临界值的合金,表面一经形成连续Al₂O₃保护膜,Ni、Cr与气体的接触受阻,反应即随之停止或大幅度减弱。因此,连续Al₂O₃膜生成越快,NiO与Cr₂O₃生成得越少 [4]。本文中的Al-Si-Y涂层中,Al的含量已经达到选择性氧化的临界值,表面很快能生成连续的Al₂O₃膜,有效地阻止了Ni、Cr与气体的接触反应。但是在此之前,部分表层内的Ni、Cr已经被氧化,生成一定量的NiO和Cr₂O₃。

氧化初期的合金氧化反应速度由金属元素的扩散决定的 [5]。由于Al的消耗,使得整个涂层中的Al的浓度梯度下降,Al的扩散速度也跟着下降。表面上的Al供应不足,使其不能迅速形成连续的Al₂O₃膜,至使Ni、Cr参与反应的时间变长,生成的Ni、Cr的氧化物增多。生成的NiO又不能起到很好的保护作用,因此表面氧化十分迅速;与此同时,涂层内孔洞中的氧与合金发生原位氧化,形成一定量的Al₂O₃ [6]。二者的共同作用导致了涂层的氧化动力学曲线在氧化初期迅速增长;40h后由于形成了连续的Al₂O₃保护层,氧化动力学曲线进入平稳阶段,直至100h未发生失稳。

2.3 与其他涂层的比较

与传统的二元Al-Si渗层相比较,由于加入的稀土元素钇具有活性元素效应(Reactive Element Effect,简称REE) [7]。这大大改善了涂层的抗氧化性能,其主要表现在以下几个方面 [8-9]: 1)降低了Cr₂O₃的生长速度;2)改善了Al₂O₃膜的抗剥落性能。当添加微量稀土元素时,可以显著提高氧化膜的黏附性;3)促进Al₂O₃膜的选择性氧化,降低了合金形成Al₂O₃膜的临界Al含量。若使Al含量不变时,延长Al₂O₃膜的保护寿命,也可提高自愈能力。

图3是自制Al-Si-Y涂层与Ni-Cr-Al-Y多元合金涂层和进口Al-Si-Y涂层的氧化动力学曲线的比较。由图可见,氧化初期,各个涂层的氧化增重均很明显。20h以后,Ni-Cr-Al-Y涂层

(下转第35页)

3 结论

1) 不同 KH570 含量对压电复合材料的铁电性影响较小, 其剩余极化强度 P_r 由 $5.09 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 降低到 $4.83 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场 E_c 由 $73 \text{ kV}/\text{cm}$ 增加到 $86 \text{ kV}/\text{cm}$ 。

2) 不同 KH570 含量对压电复合材料的介电性影响较大。随着 KH570 含量的增加, 压电复合材料的介电常数和介电损耗均呈下降趋势。

3) 不同 KH570 含量对压电复合材料的压电性有很大影响。当 KH570 含量为 1.2% 时, 压电复合材料的 d_{33} 达到一个较大值 $29.8 \text{ pC}/\text{N}$ 。

[参 考 文 献]

- [1] Wilson S A, Maistros G M, Whatmore R W. Structure modification of 0-3 piezoelectric ceramic/polymer composites through dielectrophoresis [J]. Journal of Physics E Applied Physics, 2005, 38(2): 175-179
- [2] Glushanin S V, Topolov V Y. Features of the electromechanical properties of 0-3 composites of the $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ -based ferroelectric ceramics polymer type [J]. Technical Physics Letters, 2005, 31(4): 346-351
- [3] Abrar A, Zhang D, Su B, et al. 1-3 connectivity piezoelectric ceramic polymer composite transducers made with viscous polymer processing for high frequency ultrasound [J]. Ultrasonics, 2005, 42(3): 1-6
- [4] 张联盟, 游达. 0-3 PZT/PVDF 压电复合材料的制备及其性能[J].

- 复合材料学报, 2004, 21(3): 142-148
- [5] 李小兵, 田蔚, 李宏波. PZN-PZT 压电陶瓷及其 PVDF 压电复合材料的制备和性能[J]. 复合材料学报, 2002, 19(3): 70-74
- [6] Sakamoto W K, Kagesawa S, Kanda D H. Electrical properties of a composite of polyurethane and ferroelectric ceramic [J]. Mater. Sci., 1998, 15(6): 3325-3329
- [7] Lin K Y, Yen F S, Hwang C Y. Effects of particle size of BaTiO_3 powder on the dielectric properties of BaTiO_3 /polyvinylidene fluoride composites [J]. Mater. Sci., 2001, 13(4): 3809-3815
- [8] 郭栋, 李龙土, 桂治轮. 陶瓷聚合物压电复合材料的最新研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(6): 44-48
- [9] 张容国, 颜学敏, 雷家珩. 陶瓷-聚合物相压电复合材料研究进展[J]. 佛山陶瓷, 2005, 15(9): 25-27
- [10] 卢斌, 孙威. 压电复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 11(19): 293-296
- [11] 王树彬, 徐庭献, 韩杰才, 等. PZT/PVDF 压电复合材料的制备及其性能研究[J]. 复合材料学报, 2000, 17(4): 1-5
- [12] Dias C J. Inorganic ceramic/polymer ferroelectric composite electrets [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1996, 23(5): 706-734
- [13] 闻获江, 王红卫, 项瑞阳. 界面改性对钛酸铅/环氧树脂压电复合材料性能的影响[J]. 材料研究学报, 1999, 13(6): 663-666
- [14] 刘小强, 杜仕国, 闫军, 等. 偶联剂对浅色填料的表面改性研究[J]. 表面技术, 2006, 35(1): 44-46
- [15] 王小艳, 姚素薇, 张卫国. 纳米二氧化硅的分散及其在涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(10): 42-45

(上接第 19 页)

的氧化增重幅度仍然比较大, 而自制的 Al-Si-Y 涂层和进口的 Al-Si-Y 涂层的氧化增重曲线变化相对较小。40h 以后, 自制涂层的氧化增重进入平稳阶段, 直至 100h 未发生失稳。同温度比较, 自制的 Al-Si-Y 涂层的氧化增重始终低于进口涂层和 Ni-Cr-Al-Y 涂层的氧化增重。可见, 自制的 Al-Si-Y 涂层 1100℃ 的抗氧化性能要优于进口涂层和 Ni-Cr-Al-Y 涂层。

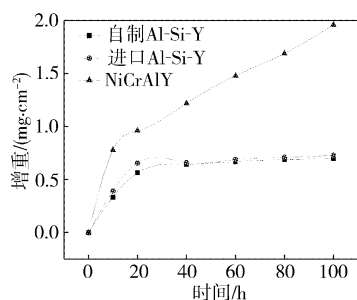


图3 几种涂层在 1100℃ 时的氧化动力学曲线

Figure 3 Oxidation kinetics curves of some coatings at 1100℃

3 结论

1) 采用真空离子电弧镀膜技术在 JC6Y Ni 基高温合金上涂覆 Al-Si-Y 涂层, 真空热处理时, 涂层元素与基体间发生互扩散, 使得涂层的元素组成发生了变化。

2) 涂层在 1100℃ 空气中的恒温氧化过程中, 初期涂层的

氧化增重比较明显, 增重幅度也比较大。40h 以后涂层氧化增重变化不大, 增重率几乎不变。这基本符合抛物线规律。

3) 通过比较, 自制的 Al-Si-Y 涂层的抗氧化性能要优于其它涂层的性能。

[参 考 文 献]

- [1] 董小虹, 黄拿灿, 黎炳雄, 等. 关于电弧离子镀 Ti-N 系涂层的若干技术问题[J]. 金属热处理, 2005, 30(10): 70-72
- [2] 曲彦平, 杨胜群, 史凤岭, 等. 阴极靶材外套的研究与制备[J]. 铸造, 2005, 54(6): 595-597
- [3] Kear B H, Pettit F S, Fornwaltn D E, et al. On the transient oxidation of a Ni-15Cr-6Al alloy [J]. Oxid. Met., 1971, (3): 557-569
- [4] 张玉娟, 孙晓峰, 金涛, 等. 两种 NiCrAlY 涂层 1050℃ 恒温抗氧化性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22: 339-342
- [5] Jedlinski J, Borchardt G. On the mechanisms of alumina formers [J]. Oxid. Met., 1991, (36): 557-569
- [6] 张玉娟, 孙晓峰, 金涛, 等. 爆炸喷涂 NiCrAlY 涂层的高温抗氧化行为[J]. 金属学报, 2003, (2): 189-192
- [7] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 226-260
- [8] 李美栓, 张亚明. 活性元素对高温合金的作用机制[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, (6): 333-337
- [9] 耿新, 白彦秋, 任公年, 等. 化学镀铜的物理化学[J]. 沈阳工业大学学报, 2006, (2): 225-229