

试验研究

渗铝改性离子镀 NiCrAlY 涂层的高温热腐蚀行为

任鑫

(辽宁工程技术大学材料科学与工程系, 辽宁 阜新 123000)

[摘要] 为了进一步改善离子镀 NiCrAlY 涂层的抗热腐蚀性能, 采用粉末包埋法在离子镀 NiCrAlY 涂层表面上进行渗铝, 研究了涂层渗铝前后在 850℃ 含氯硫酸盐膜下的热腐蚀行为。结果表明: 在 25% NaCl + 75% Na₂SO₄ 熔盐中 850℃ 热腐蚀 40h 时, 未渗铝的 NiCrAlY 涂层生成的是外层以 Cr₂O₃ 为主的氧化膜, 渗铝后的 NiCrAlY 涂层仅生成一层 Al₂O₃ 膜; 未渗铝的 NiCrAlY 涂层在腐蚀 50h 后失去保护作用, 而渗铝涂层在腐蚀 100h 后表面仍形成以 Al₂O₃ 为主的保护膜。因此, 渗铝处理可以明显提高原涂层的抗热腐蚀性能。

[关键词] 渗铝; 离子镀; 热腐蚀; NiCrAlY

[中图分类号] TG174.444; TG174.445

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)04-0001-03

Hot Corrosion Behavior of an Ion Plating NiCrAlY Coating with Aluminizing

REN Xin

(Department of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

[Abstract] A NiCrAlY coating was deposited on a Ni-based superalloy by ion plating. Post-aluminizing was performed on the coating to improve the corresponding high-temperature properties. Hot corrosion behaviors in the presence of 75% Na₂SO₄ + 25% NaCl film at 850℃ of the coatings with and without aluminizing have been investigated. In 25% NaCl + 75% Na₂SO₄ molten salt at 850℃, Cr₂O₃ scale formed on NiCrAlY coating at 40h, while at the same time a single layer of α-Al₂O₃ scale formed on the coating with post-aluminizing. The main oxide of Al₂O₃ remained on the surface of the coating with post-aluminizing, which obviously increased the resistance to hot corrosion of the coating.

[Key words] Aluminizing; Ion plating; Hot corrosion; NiCrAlY

0 引言

目前, 高温防护涂层是提高热端部件性能和延长寿命的经济、简便、有效的措施之一^[1]。其中, 采用离子镀工艺制备的 NiCrAlY 涂层具有成分容易控制、与基体互扩散小、沉积速率快等优点, 因而受到重视^[2,3]。此工艺需用与涂层相同成分的合金作为靶材, 考虑到靶材的机械加工以及涂层的延展性, 常选用高铬低铝型靶材, 通常 Al 含量低于 13%。为了提高工作效率, 现代航空发动机的工作温度越来越高, 这种低 Al 型溅射涂层在服役过程中, Al 的消耗和退化都会加速, 将很难满足使用要求^[4]; 另外, 该方法制备的合金涂层通常含较多的孔隙, 对涂层的抗高温性能不利。为了进一步改善溅射 NiCrAlY 涂层的抗高温性能, 本研究在高温合金基体离子镀 NiCrAlY 涂层的基础上, 表面再进行渗铝, 通过提高涂层中的铝含量, 探讨涂层渗铝前后对热腐蚀性能的影响。

1 试验方法

1.1 涂层制备

基体为 Ni 基铸造合金 K38G, 其名义化学成分为 Ni-16Cr-8Co-4Al-3.8Ti-2.6W, 此外还含有少量的 Mo、Nb、C 和 B 等。将基材切割成尺寸为 20mm × 10mm × 3mm 的片状, 经砂纸打磨后喷砂, 丙酮清洗后烘干, 最后进行多弧离子镀工艺处理。多弧离子镀靶材的名义成分为 Ni-22Cr-13Al-0.5Y, 主要工艺参数如下: 弧电流为 60A, 基体脉冲负偏压为 20V, 占空比为 25%, 炉内保温 220℃。

离子镀涂层的渗铝工艺采用粉末包埋法, 以含铁、铝各半的合金粉作为渗剂, 加入 1% NH₄Cl 作为活化剂, 在 950℃ 的氨气氛中保温 4h, 即得离子镀 NiCrAlY 渗铝涂层, 以下简称渗铝涂层。

1.2 热腐蚀试验

热腐蚀试验采用涂盐法, 在 850℃ 下, 将试样预热后, 用毛刷蘸取饱和的 Na₂SO₄ + 25%NaCl 水溶液, 在试样表面涂盐膜 (控制涂盐量约为 2mg/cm²), 然后放入马弗炉中进行试验。每隔一定时间后取出, 在沸水中煮去表面的盐分后称重, 观察外表, 重新涂盐进行下一周期试验。

[收稿日期] 2008-02-25

[基金项目] 辽宁省教育厅资助项目 (2005196)

[作者简介] 任鑫 (1974-), 男, 辽宁锦州人, 副教授, 博士, 主要从事高温防护涂层的研究。

1.3 样品的显微分析

试验后的样品经 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM/EDS) 等分析, 研究表面腐蚀产物的组成、涂层组织和成分变化。为了保护腐蚀产物及观察形貌方便, 部分样品采用了镀镍保护处理。

2 试验结果与讨论

2.1 涂层组织形貌

图 1a 和图 1b 分别是 NiCrAlY 涂层渗铝前后的截面形貌。由图 1a 可以看出, 渗铝前的涂层存在明显的孔隙, 涂层主要以 NiAl 相存在 (如图 2)。渗铝涂层由 2 层组成, 外层为铝化物层 (渗铝层), 内层为 NiCrAlY 层, 铝化物层由 NiAl 和 Ni_2Al_3 两相组成 (见图 2); 电子探针定量分析表明, 铝化物层中 Al 含量约为 37%。可见, 渗铝不仅提高了涂层表面的铝含量, 而且改善了原涂层的致密性。

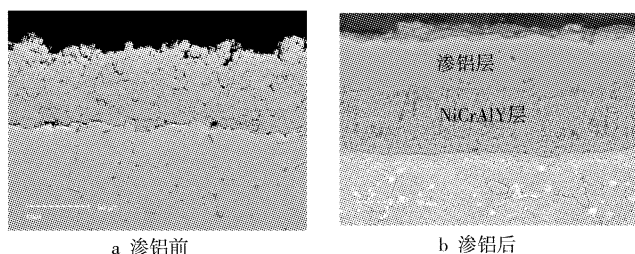


图 1 NiCrAlY 涂层渗铝前后的截面形貌
Figure 1 Cross-section morphologies of NiCrAlY coatings before and after aluminizing

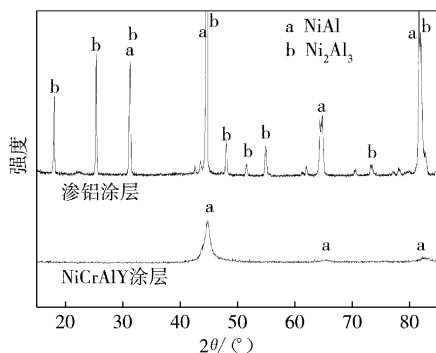


图 2 NiCrAlY 涂层渗铝前后表面 XRD 谱

Figure 2 XRD patterns of NiCrAlY coatings before and after aluminizing

2.2 热腐蚀行为

图 3 是涂层在 850°C 的 25% NaCl + 75% Na_2SO_4 熔盐中的热腐蚀动力学曲线。可以看出: 未渗铝涂层对基体的保护作用只持续了近 40h, 渗铝涂层增重很小, 在试验时间范围内也没有出现失重, 表明其抗热腐蚀性能明显好于前者。

图 4 为涂层腐蚀 40h 后的截面形貌。从图 4a 中可以看出, 未渗铝涂层腐蚀比较明显, 由 EDS 可知, 表面形成了以 Cr_2O_3 为主的腐蚀产物, 涂层内也出现了硫化现象。渗铝涂层在腐蚀 40h 后, 表面形成了单一、致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜, 涂层保持完好, 由于基体与涂层之间的互扩散, 在 NiCrAlY 层与基体之间出现了一个扩散区。

图 5a 为未渗铝涂层腐蚀 50h 后的截面形貌, 涂层被侵蚀剥

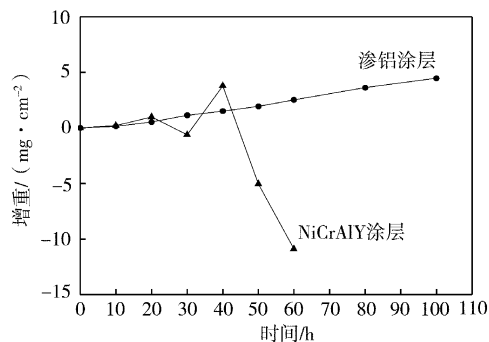


图 3 涂层在 850°C 的 25% NaCl + 75% Na_2SO_4 熔盐中的热腐蚀动力学

Figure 3 Hot corrosion kinetics of coatings in molten 25% NaCl + 75% Na_2SO_4 at 850°C

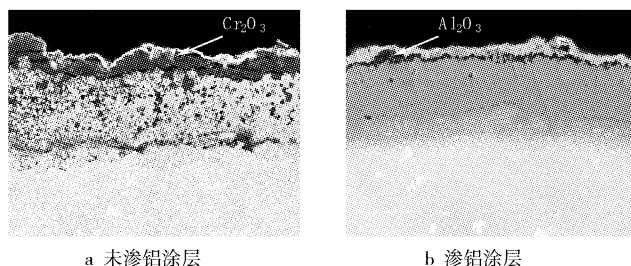


图 4 涂层在 850°C 的 Na_2SO_4 + 25% NaCl 中腐蚀 40h 后的截面形貌

Figure 4 Cross-section morphologies of coatings corroded in Na_2SO_4 + 25% NaCl at 850°C for 40h

落了, EDS 表明表面形成了 Ni、Cr、Ti 等氧化物, 基体出现了大面积的硫化物, 涂层已经完全失去保护作用, 此时相当于合金基体的腐蚀。

图 5b 为未渗铝涂层腐蚀 100h 后的截面形貌, 氧化膜仍然以 Al_2O_3 为主。涂层保持得比较完好, 涂层与基体互扩散加大, 同时在涂层中出现了轻微的硫化斑点。

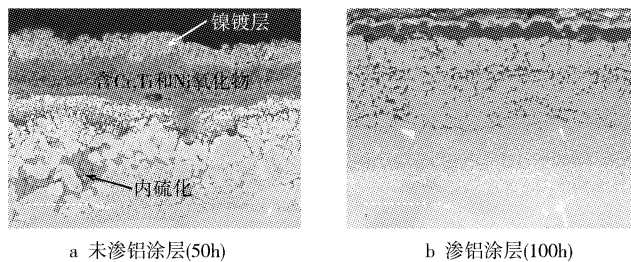


图 5 涂层在 850°C 的 Na_2SO_4 + 25% NaCl 中腐蚀不同时间后的截面形貌

Figure 5 Cross-section morphologies of coatings corroded in Na_2SO_4 + 25% NaCl at 850°C at different time

MCrAlY 涂层的防护作用取决于高温下涂层表面生成的氧化膜是否具有保护性。涂层表面是否能够形成保护性的氧化膜除与腐蚀环境有关外, 还与涂层成分有很大关系。通常认为, 当合金中 Cr/Al 质量比大于 4, 一般生成 Cr_2O_3 , 小于 4 则生成 Al_2O_3 [5]。生成 Al_2O_3 膜的涂层抗高温性能比生成 Cr_2O_3 膜的好, 这是因为金属离子或氧离子在 Al_2O_3 中的扩散系数比在 Cr_2O_3 中的小几个数量级 [6]。

合金在含氯硫酸盐中的热腐蚀机理可以理解成 2 个方面的

作用:一方面是硫酸盐对氧化物的碱性溶解和硫化作用^[7];另一方面是NaCl在热腐蚀过程中所起的加速作用。一些研究工作表明,NaCl主要是破坏合金表面早期形成的氧化膜,使氧化膜开裂剥落。金属在氧化过程中,表面形成了一层氧化膜,NaCl可以直接与氧化物反应,也可以通过氧化膜中的缺陷到达合金基体表面,与合金元素反应形成 Cl_2 , Cl_2 与合金元素作用生成金属氯化物,而金属氯化物的饱和蒸气压非常大,很容易形成气态氯化物,当气态氯化物聚集到一定程度时,就会导致氧化膜开裂;气态氯化物在较高氧压下与 O_2 反应生成氧化物而释放出 Cl_2 , Cl_2 又与金属反应生成新的气态氯化物。这一过程循环进行,使合金快速氧化,同时使得 Na_2SO_4 更容易进入基体产生硫化^[8]。

未渗铝NiCrAlY涂层的热腐蚀比较严重,涂层中存在明显的孔隙和裂纹(见图1a),有利于腐蚀介质的侵入。本研究的电弧离子镀NiCrAlY涂层中Cr/Al质量比为22:13,小于4,属于生成 Al_2O_3 的类型,腐蚀初期形成的 Al_2O_3 可能不具有保护作用,当无足够的Al补充生成新的 Al_2O_3 膜时,则有 Cr_2O_3 在表面生成(腐蚀40h后),而 Cr_2O_3 在含NaCl的盐中保护性更差,在 Cl^- 离子的作用下容易开裂剥落。从图5a可以看出,50h后,Al、Cr大量被消耗,导致Ni、Ti大量向外扩散,形成了Cr、Ti和Ni等无保护性的混合氧化物;同时,大量的O、Cl和S通过这些疏松无保护的氧化物进入涂层内部,甚至基体金属中,产生严重的硫化。

渗铝涂层大大提高了原涂层抗含NaCl盐的热腐蚀能力。首先涂层渗铝后消除了孔隙等缺陷的不良影响,提高了涂层的致密性,可以有效减缓外界腐蚀介质对基体的侵蚀。更主要的是,涂层在整个腐蚀过程中表面只形成了单一的 Al_2O_3 保护膜,这层保护性 Al_2O_3 膜的存在抑制了氧化和热腐蚀的进行。许多研究者的研究结果表明,在含NaCl的熔盐中, Al_2O_3 膜对基体具有很好的保护作用^[9-10]。即使 Al_2O_3 膜因盐熔融或被氧化消耗,由于涂层中Al含量很高,可以有充足的Al补充生成新的 Al_2O_3 保护膜,从而延长了保护膜的存留时间。随着腐蚀时间的延长,扩散到涂层中硫的量超过相应氧化物的分解压,结果在涂层中发生了少量的内硫化。

需要说明的一点是,对于渗铝涂层来说,之所以拥有优异的抗热腐蚀性能,除了与前面提到的外部高Al层的重要作用密切相关以外,还有一个不可忽视的因素就是中间离子镀层的存在,中间层具有较高的Cr含量,不仅有效地抑制了外层Al的向内扩散,而且也是减缓腐蚀的第2道屏障。

3 结 论

1) 在25%NaCl+75% Na_2SO_4 熔盐中850℃热腐蚀40h时,未渗铝的NiCrAlY涂层表面生成以 Cr_2O_3 为主的氧化物,腐蚀50h后,涂层失去保护作用,生成了Ti、Cr和Ni等混合氧化物。

2) 渗铝NiCrAlY涂层不仅消除了原涂层中孔隙等缺陷对腐蚀的有害影响,而且提高了表面铝含量,使得腐蚀后表面生成了致密的 Al_2O_3 膜,有效抑制了热腐蚀的进行。

3) 渗铝涂层明显改善了原涂层的抗热腐蚀性能,这是渗铝层与离子镀层双重保护的结果。

[参 考 文 献]

- [1] Liu Peisheng, Liang Kaiming, Zhou Hongyu. High-temperature protective coatings on superalloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2002, 12(4):798-803
- [2] Richard C S, Béranger G, Lu J, et al. The influences of heat treatments and interdiffusion on the adhesion of plasma NiCrAlY coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 82:99-109
- [3] Li S, Langlade C, Fayeulle S, et al. Influence of the microstructure of plasma deposited MCrAlY coatings on their tribological behaviour[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 101:7-11
- [4] Warnes B M. Improved aluminide/MCrAlX coating systems for super alloys using CVD low activity aluminizing[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163/164:106-111
- [5] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 第一版. 北京:化学工业出版社, 2003. 258-262
- [6] Tang Zhaolin, Wang Fuhui, Wu Weitao. Hot-corrosion behavior of TiAl-base intermetallics in molten salts[J]. Oxidation of Metals, 1999, 51(3/4):235-250
- [7] 张杰,陶凯,崔华,等. AC-HVAF喷涂高铬镍基合金纳米结构涂层的抗热腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2007, 36(6):18-21
- [8] 舒勇华,王福会,周龙江,等. 在500-700℃水蒸气和NaCl协同作用下1Cr11Ni2W2MoV钢的腐蚀[J]. 金属学报, 1998, 34(5):483-488
- [9] Wang C J, Lee J W, Twu T H, et al. Corrosion behaviors of low carbon steel, SUS310 and Fe-Mn-Al alloy with hot-dipped aluminum coatings in NaCl-induced hot corrosion[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163/164:37-43
- [10] Wang ChaurJeng, Li ChingChi. Corrosion behaviors of AISI 1025 steels with electrodeposited nickel/aluminized coatings in NaCl-induced hot corrosion[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177/178:37-43

专利名称:BPSPG膜的CVD方法

专利申请号:02814855.X 公开号:CN1535328

申请日:2002-07-03 公开日:2004-10-06

申请人:美国应用材料有限公司

一种用于在半导体晶片或者衬底上原位形成高浓度硼磷硅酸盐玻璃膜的方法和装置。在实施例1中,该方法由将衬底提供到腔室中开始。该方法通过将硅源、氧源、硼源和磷源提供到腔室中以便在衬底上形成高浓度硼磷硅酸盐玻璃层继续。该方法进一步包括回流形成在衬底上的高浓度硼磷硅酸盐玻璃层。

专利名称:塑料表面敷镀金属的方法

专利申请号:99815493.8 公开号:1333843

申请人:恩索恩-MOI公司

地址:美国康涅狄格州

一种塑料表面敷镀金属的方法,由此依次实施以下加工处理步骤:塑料表面在温和蚀刻条件下蚀刻处理。随后,塑料表面用包含至少一种来自下面“钴盐、银盐、锡盐、铅盐”的盐的金属盐溶液处理。塑料表面用硫化物溶液处理。最后,塑料表面在金属槽中敷镀金属。