

Cr 对 HY3 包覆型涂层退除的影响

The Effect of Cr on Removing the HY3 Overlay Coating

蔡妍, 贺世美, 李建平, 陆峰

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

CAI Yan, HE Shi-mei, LI Jian-ping, LU Feng

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 使用真空电弧镀技术制备了包覆型涂层 HY3, 对退除经过时效后的涂层的影响因素进行了研究。结果表明, 涂层经过时效后, 其中 Cr 元素的含量大增。由于 Cr_2O_3 与 NiO 性质的不同, 以 HF 和 HNO_3 为主的 1[#] 溶液适合退除时效前的涂层, 以 HNO_3 和 FeCl_3 为主的 2[#] 溶液适合于退除时效后的涂层。

关键词: 包覆型涂层; HY3; 退除工艺; 镍; 铬

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)03-0033-04

Abstract: The effects on removing the HY3 overlay coating, which was deposited by arc vacuum spraying technology was investigated. It is showed that the concentration of each element in the coating was changed as Cr in the coating was enriched tremendously after a high temperature oxidation. Since the performances of Cr_2O_3 and NiO on the coating removal are different, the formal solution became unsuitable for the new situation. Whereas 1[#] solution(HF and HNO_3) effectively removed the coating before a high temperature oxidation, 2[#] solution(HNO_3 and FeCl_3) is more suitable for removing the coating after a high temperature oxidation.

Key words: overlay coating; HY3; removal technology; nickel; chrome

包覆型 MCrAlY 涂层对于保护高温合金, 提高合金的抗高温氧化、抗热腐蚀性能和延长发动机使用寿命起着非常重要的作用。但在涂层加工和使用过程中, 由于叶片表面的状况和使用环境千变万化, 其表面涂层有可能受到不同程度的损伤和破坏。另外, 若达到了涂层的使用寿命, 涂层也会有不同程度的磨损或缺陷。由于高温合金和叶片的加工费用昂贵, 可以通过周期较短的部分或全部退除涂层, 然后重新涂覆涂层。以上过程不损伤叶片基体的原有力学性能, 延长了叶片的使用寿命, 降低了发动机的使用和维护成本, 具有重大的经济效益^[1]。

本研究采用真空电弧镀在高温合金上涂覆包覆型涂层, 对涂层进行了扩散处理, 并采用 $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 100h 的抗氧化实验。用以 HF 和 HNO_3 为主的 1[#] 溶液退除时效前的涂层, 用以 HNO_3 和 FeCl_3 为主的 2[#] 溶液退除时效后的涂层, 以此作为对比来研究退除涂层的影响因素。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

(1) 喷涂材料: 采用镍基高温合金 DZ22, DZ125,

DD3。

(2) 涂层以及工艺: 采用 A-1000 真空电弧镀设备-1 涂覆 $20\sim 30\mu\text{m}$ 的 $\text{HY3}(\text{NiCrAlYSi})$ 涂层, 然后进行 $870\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$ 真空扩散。

1.2 实验方法

(1) 时效: 采用循环氧化自动控制设备进行了 $1000\text{ }^\circ\text{C}/100\text{h}$ 的循环抗氧化实验。

(2) 退除: 分别配置 1[#], 2[#] 溶液(见表 1)对试样进行退除, 通风加上搅拌, 保证试样在溶液中均匀侵蚀。实验内容包括涂层时效前后两种状态。

表 1 退除溶液

Tabel 1 Removal solution

Solution	Component	Application	Specification
1	HNO_3	Sample+ coating	Temperature:
	HF		$20\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$
	Fe		Time: $5\sim 20\text{min}$
	H_2O		Gas
2	$\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sample+ coating+ high-temperature oxidation test	Temperature: $40\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$
	HCl		Time: until the
	HNO_3		whole coating being
	H_2O		removed+ Gas

将试样放入溶液中, 按要求使用不同的溶液退除。退除涂层应该以表面微显晶为限度, 防止出现过腐蚀的现象。因为试样在这种情况下最容易发生晶间腐蚀, 同时损害到基体。如果是部分退除, 则通过反应时间和溶液的浓度来控制; 如果是整体退除, 则允许有 1 ~ 5 μm 的过腐蚀^[1]。过腐蚀的深度可以通过金相显微镜来观察。具体的方法流程如下:

- 方案 1: 沉积涂层 吹砂 涂蜡 退除
- 方案 2: 沉积涂层 扩散 吹砂 涂蜡 退除
- 方案 3: 沉积涂层 扩散 时效 吹砂 涂蜡 退除

(3) 分析方法

外观观察: 试样涂层退除前后表面状态通过数码相机拍摄, 然后进行对比。

金相观察: 采用砂纸粗磨、精磨, 氧化铝粉抛光的方法磨金相, 在纽弗特 21 金相显微镜下观察试样的基体以及涂层的显微组织变化。

质量变化计算: 采用精度为 0.1mg 的 BS110S 分析天平称量来计算退除试样过程中质量变化以及退除速率。

SEM 分析: 用 JSM-5600LV 扫描电镜(SEM) 分别观察涂层的表面和截面界面形貌, 并用扫描电镜带的能谱仪选取基体以及涂层的一定微区分析, 自动打出该区内元素的能谱和计算出在该区域内的百分含量。

溶液分析: 为了进一步分析各个元素的含量变化对退除溶液退除涂层的影响, 采用电感耦合等离子体发射光谱法对退除前后的溶液中各个元素的含量进行分析^[1]。

2 实验结果与讨论

2.1 试样外观照片

图 1 是一组 DZ125+ HY3 涂层的试样外观照片, 分别是时效前后的涂层退除前后外观形貌。

图 1a 是时效前的试样, 分析知道时效前的涂层表面基本以 P 型半导体氧化膜为主; 由图 1b 可以看出, 涂层被完全去除后, 由于溶液的侵蚀, 试样表面出现了不同程度的显晶。由图 1c 可知, 经过时效后, 试样表面生成了一层黑色的保护性氧化膜, 氧化膜主要为致密的 Al_2O_3 , Cr_2O_3 。实施退除时, 首先采用机械法去除涂层表面的氧化膜, 再采用化学法进行涂层的全部退除。由图 1d 可见, 经过退除, 试样表面基本没有涂层, 也没有出现显晶。对比图 1a, b, c, d 可知, 时效前后的涂层退除试样表面状态不同。

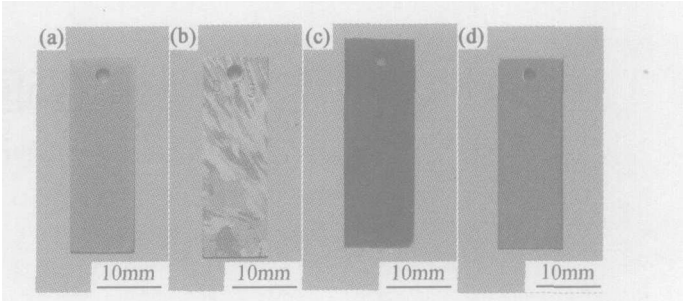


图 1 涂层时效前后的退除前后外观照片

(a) DZ125+ HY3; (b) DZ125+ HY3+ 退除;
(c) DZ125+ HY3+ 时效; (d) DZ125+ HY3+ 时效+ 退除

Fig. 1 Photographs of the coating before and after high-temperature oxidation

(a) DZ125+ HY3 coating; (b) DZ125+ HY3+ removed;
(c) DZ125+ HY3 + high-temperature cyclic oxidation;
(d) DZ125+ HY3 + high-temperature oxidation + removed

根据氧化动力学理论可知, 在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下, 铬氧化膜 Cr_2O_3 周期性地发生贯穿膜的开裂和裂纹自愈合^[3], 并且在恒温下氧化膜容易发生起皱和破裂。因此, 时效后, Cr_2O_3 膜周期性的开裂, 在实验过程中, 试样上的涂层不再是以碎片剥落, 而是以整块氧化膜的形式大块几乎是整个从基体上揭除下来, 可能就是因为 Cr_2O_3 膜隆起破裂直至断裂丧失保护作用^[2] 并且在 2[#] 溶液的作用下被外力(应力) 楔入而造成翘皮从而剥落。

2.2 显微组织分析

图 2 是一组金相照片, 分别是涂层原始态、时效前涂层退除(用 1[#] 溶液) 后和时效后涂层退除(用 2[#] 溶液) 后的金相显微组织。

由图 2a, b 比较可以发现用 1[#] 溶液退除涂层, 并未对基体造成显著影响; 部分退除后保留了部分涂层 (< 10 μm), 而且涂层的内部组织与涂层原始态基本一致。涂层与基体界面保持完好, 说明剩余涂层内部没有遭受退除溶液的明显侵蚀, 这部分涂层对基体仍然具有一定的保护作用。图 2c 为涂层时效后用 2[#] 溶液进行全部退除, 由图 2c 可见基体表面完整平滑未出现过腐蚀现象。

根据 Cr_2O_3 的性质知道, 由于 Cr 向外扩散, 孔洞在金属/氧化膜界面或者附近产生, Cr_2O_3 易从基体分离; 此氧化膜在等温条件下开裂, 在热循环或者冷却过程中发生剥落^[3]。在针对 Cr_2O_3 性质设计的 2[#] 化学溶液的侵蚀作用下, 表层的 Cr_2O_3 易从基体分离, 长久时间消耗涂层内的 Cr, 涂层就容易去除。

2.3 退除速率

图 3 是时效前试样在 1[#] 溶液中涂层质量变化与时间关系曲线。

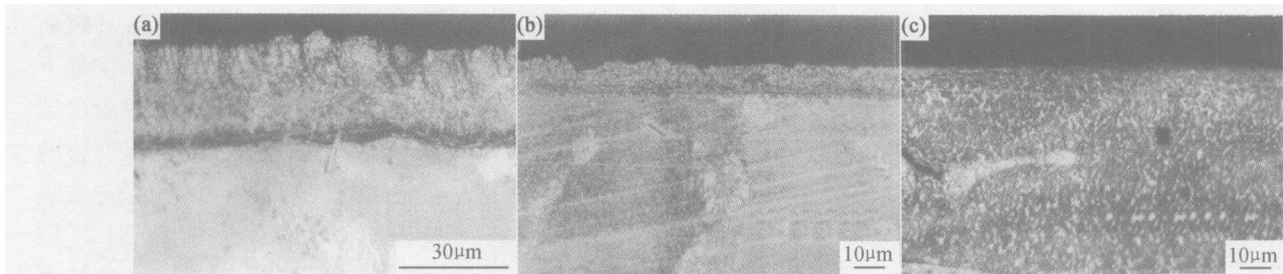


图 2 时效前后的涂层退除后的显微组织照片

(a) DZ22+ HY3; (b) DZ22+ HY3+ 1[#] 溶液部分退; (c) DZ22+ HY3+ 时效+ 2[#] 溶液全退
Fig. 2 Microstructure of removal coating after and before high temperature oxidation
(a) DZ22+ HY3 coating; (b) DZ22+ HY3 coating + removed by 1[#] solution;
(c) DZ22+ HY3 coating+ high-temperature oxidation + removed by 2[#] solution

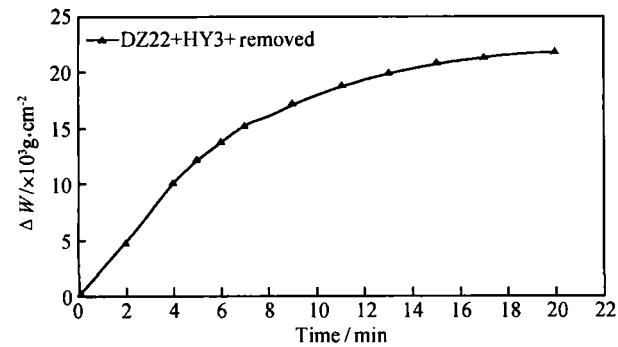


图 3 采用 1[#] 溶液退除时效前试样的退除速率图
Fig. 3 Relationship between mass change and time of coating removed by 1[#] solution

由图 3 可见, 时效前的试样在 1[#] 溶液中反应了 15min 后, 涂层质量变化从 0 迅速升高为 $20.8222 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$, 这说明参与反应的是表面的涂层; 到了 20min 后, 反应速率曲线渐趋平缓, 表明这时涂层即将退除完全, 接下来溶液与基体发生反应就会稍微过腐蚀。图 4 为用 2[#] 溶液退除时效后试样涂层质量变化与时间关系曲线。

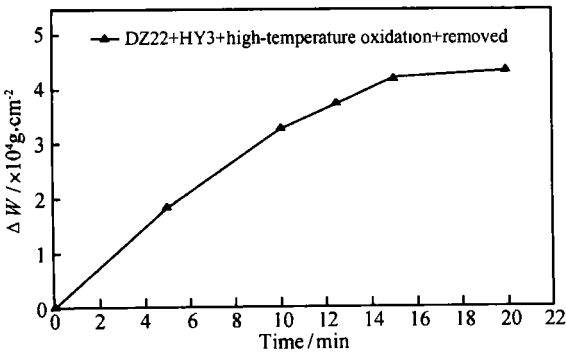


图 4 采用 2[#] 溶液退除时效后的涂层质量变化与时间关系曲线
Fig. 4 Relationship between mass change and time of coating after high-temperature oxidation by 2[#] solution

由图 4 可见, 时效后的试样在 2[#] 溶液中, 反应仅仅 15min, 涂层质量变化就为 $4.1833 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$;

反应 20min 后, 反应速率曲线渐趋平缓。

实验初期已经成功地研制出来 1[#] 溶液能够有效退除时效前试样的涂层(见图 3); 但是在实验中发现, 试样经过时效后, 用原先的 1[#] 退除液退除其涂层并未产生显著效果。在排除了溶液浓度、温度等各种因素后, 分析结果表明: 时效后试样的涂层成分结构发生了变化(表 2 以及图 2)。根据实际情况改换了 2[#] 溶液, 结果涂层退除的效果显著(见图 4)。这一系列结果证明应该根据不同的涂层和不同的基体以及不同的状态采用不同的退除液, 以达到最佳效果。由图 3, 4 可见对于时效前的试样, 比较适合用 1[#] 溶液退除; 对于时效后的试样只能用 2[#] 溶液退除。由此得知, 相应的试样状态用相应的溶液, 其速率就会大大提高。

2.4 扫描电镜分析

表 2 是用扫描电镜能谱分析仪分析 X2(DZ22+ HY3+ 扩散(870℃/ 3h) + 时效(1000℃/ 100h)) 中的主要元素(忽略微量元素以及杂质) 含量的结果。

表 2 时效后试样的 HY3 涂层成分的能谱分析结果

Table 2 Analysis result of micro-area of HY3 coating after high-temperature oxidation			
Element	Spectrum	Mass fraction/ %	Atom fraction/ %
Al	ED	3. 84	7. 62
Cr	ED	40. 20	41. 37
Co	ED	1. 07	0. 97
Ni	ED	54. 89	50. 04
Total		100. 00	100. 00

分析表明: 经过扩散处理及时效后, DZ22 合金上涂覆的涂层成分发生了变化。对比 HY3 原始涂层的组成成分: 20Cr-10Al-0. 2Y-0. 4Si 余镍, 时效后试样上涂层中铬的含量升高了将近 1. 5 倍; 而铝和镍的含量有所降低, 涂层主要以 Ni_3Al 的形式存在。此时氧化膜主要由 Cr_2O_3 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成并含有 NiAl_2O_4 尖晶石氧化物。这个过程中, 发生以下一系列反应:



根据金属在 25℃的标准电极电位 E 及其热力学稳定型的一般特性知:

$\text{Cr} = \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}$ 标准电极电位 E 为 -0.744V , Cr 为热力学很不稳定的金属(贱金属), 能在不含氧和氧化剂的中型介质中腐蚀。

$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$ 标准电极电位 E 为 -0.250V , Ni 为热力学很不稳定的金属(半贱金属), 在无氧时中性介质中稳定, 酸性介质中被腐蚀^[4]。

由此可知, 用针对原始涂层(镍多铬少)的 1[#] 溶液退除时效后涂层, 退除速率就会大幅降低; 用 2[#] 溶液退除时效后的涂层, 溶液中的强氧化剂 FeCl_3 对于镍和铬都有较强的退除效果, 且对铬的退除效果非常好, 其退除速率有所增加。

经过对比分析, 本研究认为由于铬含量的影响, 2[#] 溶液适合于退除时效后的试样。

2.5 溶液分析

退除溶液分析结果见表 3。

表 3 退除溶液分析结果

Table 3 Analysis results of different removal solution

Solution	Element concentration/(mg · mL ⁻¹)			
	Cr	Y	Ni	Al
A	0.14	< 0.005	1.50, 2.19	0.25
B	0.008, 0.018	< 0.005	0.62, 0.48	0.26
	0.07, 0.02			
C	0.07	0.0003, 0.03	0.84	0.09

溶液 A, B 为 1000, 500mL 的 2[#] 溶液, 均为退除

时效后的试样。C 为 250mL 的 1[#] 溶液, 退除时效前的试样。溶液 A 中铬含量上升, 钇、镍、铝的含量下降, 表明时效后涂层的元素含量发生了变化, 这就决定不能再采用 1[#] 溶液退除时效后的涂层, 而是根据铬的性质选用 2[#] 溶液。溶液 B 还是以镍为主, 正好与去除的涂层质量一致(用称重法称量的), 进一步证明 2[#] 溶液适合于退除时效后的试样。溶液 C 中元素含量表明 1[#] 溶液适合于退除时效前的试样。

3 结论

(1) 经过时效后, 试样的铬含量有所升高, 导致了试样的反应动力学曲线发生改变, 退除效果发生改变。

(2) 对于时效前的试样, 适于用以 HF 和 HNO_3 为主的 1[#] 溶液退除其涂层。

(3) 对于时效后的试样, 适于用以 HNO_3 和 FeCl_3 为主的 2[#] 溶液退除其涂层。

参考文献

[1] 蔡妍. 包覆型涂层的退除工艺探索[J]. 南昌航空工业学报, 2002, 16(专辑): 92-100.
[2] 霍晓, 沈文雁, 陈孟成, 等. 静态氧化过程中热障涂层的剥落机理[J]. 航空材料学报, 1999, 19(2): 22-28.
[3] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001. 143.
[4] 朱日彰. 金属学原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 18-19.

基金项目: 中俄国际合作项目“研究离子-等离子和电子束物理气相沉积热障涂层”(2002DFBA0002)

收稿日期: 2005-04-01; 修订日期: 2005-09-12

作者简介: 蔡妍(1979-), 女, 硕士研究生, 从事金属高温腐蚀与防护工作, 联系地址: 北京市 81 信箱 5 分箱(100095)。

(上接第 32 页)

sion Science, 1997, 39(10-11): 1981-2004.

[5] 郭洪飞, 安茂忠, 刘荣娟. 镁及其合金表面化学转化处理技术. 轻合金加工技术[J]. 2003, 33(8): 35-38.
[6] 郭洪飞, 安茂忠. 镁及镁合金阳极氧化技术[J]. 轻合金加工技术. 2003, 31(12): 1-5.
[7] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. Surface and Coating Technology, 1999, 122(2-3): 73-93.
[8] XUE W B, WANG C, CHEN R Y, et al. Structure and properties characterization of ceramic coatings produced on Ti-6Al-4V alloy by microarc oxidation in aluminate solution[J]. Mater Lett, 2002, 52(6): 435-441.
[9] XUE W B, FENG Z W, CHEN R Y, et al. Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al-Cu-Mg

alloy[J]. Thin Solid Films, 2000, 372(1-2): 114-117.

[10] 薛文斌, 邓志威, 陈如意, 等. LY12 铝合金微弧氧化陶瓷膜的纳米压入研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(4): 281-285.
[11] 王亚明, 蒋百灵, 郭立新, 等. 磷酸盐系溶液中钛合金微弧氧化涂层生长与组织结构[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 548-553.
[12] 姜兆华, 李文旭, 闫久春, 等. 微等离子体氧化法制备钛酸钡陶瓷膜[J]. 材料工程, 2002, (2): 34-37.
[13] 蒋百灵, 张淑芬, 吴国建, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及其耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 454-457.

收稿日期: 2004-09-07; 修订日期: 2005-09-05

作者简介: 郭洪飞(1977-), 男, 博士, 研究方向: 镁合金表面处理, 联系地址: 哈尔滨工业大学 411 信箱(150001)。