doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.04.007

热扩散处理电弧离子镀铝涂层的结构及其抗氧化性能

杨文茂¹,罗郁雯¹,曹银春¹,李雪源¹,刘庆利²,李昌安¹

(1. 中国工程物理研究院 机械制造工艺研究所,四川 绵阳 621900; 2. 西南交通大学 材料科学与工程学院, 成都 610031)

摘 要:为了提高抗氢钢的抗高温氧化能力,采用电弧离子镀在抗氢钢上沉积 Al 涂层,通过高温热扩散处理,制备得铝基复合涂层。试验了不同温度对铝基复合涂层性能的影响,采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)、X 射线能谱仪(EDS)、X 射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)等分别测试了涂层的成分、晶体结构及表面、剖面形貌,通过高温氧化试验测试了涂层的抗高温氧化性能。结果表明:电弧离子镀 Al 涂层经热扩散处理后, 剖面结构为分层分布,表层为 Al₂O₃ 层,700 ℃处理后的厚度约 0.7 μ m,为非晶态;950 ℃处理后的厚度约为 2.2 μ m,为 α 相。内层为热扩散层,700 ℃形成成分含量不同的两层热扩散层,由 FeNiAl₅、FeAl₃、Fe₄ Al₁₃ 及 Ni₂ Al₃ 等多种富铝相组成;950 ℃形成热稳定相立方体的 FeAl 和 NiAl 相。

关键词:铝涂层;抗氢钢;热扩散;电弧离子镀

中图分类号: TG174.44 文献标志码: A 文章编号: 1007-9289(2014)04-0043-06

Microstructure and Oxidation Resistance of Thermal Diffusion Treatment of Arc Ion Plating Aluminum Coatings

YANG Wen-mao¹, LUO Yu-wen¹, CAO Yin-chun¹, LI Xue-yuan¹, LIU Qing-li², LI Chang-an¹ (1. Institute of Mechanical Manufacturing Technology, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan; 2. Department of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031)

Abstract: Aluminium coatings were deposited by arc ion plating on hydrogen resistance steel. Thermal diffusion treatment of Al coatings is used to improve the high-temperature oxidation resistance for hydrogen resistance steel. The influence of different thermal diffusion temperatures on performance of Al coatings was researched. The composition, structure and morphology of Al coatings were analyzed by X-ray photoelectric spectroscopy(XPS), energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscope (SEM). The high-temperature oxidation resistance performance was tested. The Al coatings treated by thermal diffusion is multi-layers. The thickness of the outer amorphous Al₂O₃ layer is about 0.7 μ m after thermal diffusing at 700 °C for 4 h, while the thickness of the outer α -phase Al₂O₃ layer is about 2.2 μ m after thermal diffusing at 950 °C for 2 h. The inner diffusion layer contains mainly Al, Fe, Ni and Cr, indicating that this is essentially an intermetallic zone. After thermal diffusing at 700 °C for 4 h, the double diffusion layers with different composition contents are formed and contains different Al-rich intermetallic phases, such as, FeNiAl₅, FeAl₃, Fe₄Al₁₃ and Ni₂Al₃. After thermal diffusion treatment at 950 °C, the single diffusion layer with uniformity distribution of composition content is formed and contains FeAl and NiAl phases.

Key words: aluminium coating; hydrogen resistance steel; thermal diffusion; arc ion plating

网络出版日期: 2014-07-02 16:38; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140702.1638.001.html 引文格式:杨文茂,罗郁雯,曹银春,等.热扩散处理电弧离子镀铝涂层的结构及其抗氧化性能 [J].中国表面工程,2014,27(4): 43-48.

收稿日期: 2014-03-05; 修回日期: 2014-06-12

作者简介:杨文茂(1976-),男(汉),山西平遥人,高级工程师,硕士;研究方向:电镀和真空镀膜

0 引 言

抗氢钢 J75 属于 Fe-Ni-Cr 基沉淀强化型奥 氏体不锈钢,为了提高材料强度,J75 制备的工件 成型后需在 740 ℃下进行 8 h 的高温时效处理, 但由于 J75 的抗高温氧化性差,高温时效后工件 表面会生成一层黑色氧化皮,即使是在真空状态 下热处理也会生成彩色氧化膜。为此需要采用 表面防护技术以提高 J75 的抗高温氧化性。

氧化铝涂层具有优异的热力学稳定性,能耐 超过1000℃的高温[1-2],同时还可以改善抗氢钢 的抗氢渗透性[3-4],是一种较理想的抗氢钢热处理 表面防护涂层。文献报道中有多种技术用于氧 化铝涂层的制备,如热扩散氧化^[3-7]、化学气相沉 积^[8]、磁控溅射^[2,9]及等离子喷涂^[10]等。其中热 扩散氧化法在热扩散前首先需在基体表面沉积 一层 Al 涂层,文献中 Al 涂层更多是采用热浸镀 法制备,采用气相沉积制备的很少。热浸镀法制 备的涂层厚度通常都在几百微米,并不适用于尺 寸公差要求较严的零部件,而气相沉积为微米级 薄膜制备的主要手段,具有很好的尺寸公差控制 能力,适用于精密零部件的表面抗高温氧化处 理。吴向清等采用多弧离子镀在 TiAl 合金上沉 积 Al 涂层,提高了 TiAl 合金的抗高温氧化,原 理即为高温条件下 Al 涂层改性为氧化铝和 Al-Ti 复合涂层,具备了抗高温氧化的性能^[7]。

文中采用电弧离子镀在抗氢钢表面沉积 Al 涂层,通过高温热扩散处理,制得铝基复合涂层, 分析了涂层的结构、形貌和抗高温氧化性能等。

1 材料和方法

1.1 涂层的制备

基体材料选用抗氢钢 J75,J75 的主要成分见 表 1。试样尺寸为 25 mm × 25 mm × 3 mm,通 过研磨处理,表面粗糙度为 0.8 μm。在电弧离子 镀 Al 涂层前,试样分别采用丙酮和乙醇超声波 清洗,清除表面油污等污染物。

Al 涂层采用电弧离子镀制备,镀膜机结构如图 1 所示,纯度 99.99%的铝靶为圆柱靶,尺寸为

表 1 J75 的主要 6	合金成分
---------------	------

Table 1 Primary alloy composition of the J75 (w/%)

Element	Ni	Cr	Nb	Ti
Content	30.2	15.0	2.23	2.4

Φ 70 mm×1 000 mm。Al 涂层的沉积工艺参数 如下:基础真空度低于 5×10⁻³ Pa,通入 Ar 气,工 作气压为 0.3 Pa,电弧电流为 150 A,沉积温度为 200 ℃,脉冲偏压为 500 V、10%占空比,沉积时 间 180 min。



图 1 电弧离子镀膜机结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the arc ion plating machine

通过对 Al 涂层进行高温热扩散处理制备得 Al₂O₃/Fe-Al 复合涂层。依据 Al 的熔点并参考文 献[11-12]的热扩散参数,选择了 700 ℃和 950 ℃ 的热扩散温度。热扩散采用 TM-0912P 马弗炉, 工艺参数见表 2。加热速率为 20 ℃/min,在热扩 散温度下保温后随炉自然冷却至室温。

表 2 AI涂层的热扩散工艺参数

Table 2 Thermal diffusion parameters of the Al coatings

No.	Temperature/ °C	Time/h
1	700	4
2	950	2

1.2 涂层的性能及表征

涂层的晶体结构采用 PANalytical X'PertPRO 衍射仪测试, Cu Kα辐射, 波长为 1.540 598× 10⁻⁴ μm。涂层的表面化学成分分别采用 X 射线光 电子能谱仪(XPS, XSAM800)及 X 射线能谱仪 (EDS)进行测试。涂层的形貌分别采用 Nikon LV150 光学显微镜及 QUANPA 200 型扫描电镜 (SEM)进行观察。剖面沿垂直表面方向的成分分 布采用 EDS 测试。涂层厚度采用 Ambioss XP-2 型表面轮廓仪测量。

在 TM-0912P 马弗炉中进行高温氧化试验,

炉温为 850 ℃,前2h每隔1h取出冷却,之后每 隔24h取出冷却,称量试样质量,如此氧化 90h, 记录质量的变化。

2 结果与讨论

2.1 涂层的表面形貌

电弧离子镀制备的 Al 涂层表面粗糙,为无 光泽的乳白色。图 2 为电弧离子镀 Al 涂层的光



(a) Arc ion plating Al coating



(b) Thermal diffusion coating at 950 $^{\circ}$ C



(c) Thermal diffusion coating treated by ultrasonic wave

图 2 电弧离子镀 Al 涂层及热扩散涂层的光学显微形貌 Fig. 2 OM morphologies of the Al coating treated by arc ion plating and thermal diffusion at 950 °C for 2 h 学显微形貌。由图 2(a)可知涂层表面分布了大量的不均匀大颗粒。这是由于电弧离子镀时,阴极靶剧烈熔蒸的斑点喷射出的靶材液滴共沉积在基体上所致,尤其阴极靶为低熔点的 Al 靶时,液滴缺陷更为严重。

经高温热扩散处理的铝基复合涂层的显微 形貌如图 2(b)所示。涂层表面生成一层灰白色 的极其疏松的附着物。这层附着物结合不牢,可 轻易擦除或超声波清洗去除,超声波清洗后的显 微形貌见图 2(c),可见去除附着物后表面相对电 弧离子镀的 Al 涂层没有了无规则的大颗粒分 布,表面凹凸均匀,且呈现出基体磨痕形貌。该 层附着物的形成可能是由于热扩散温度高于 Al 熔点,因此,Al 涂层首先发生熔融,依据表面能最 低原则,原粗糙、凹凸不平的 Al 涂层熔融后平整 化,而表面初始生成的氧化铝却不会熔融,保持 了原来的凹凸不平,进而与新生成的平整涂层表 面发生分离,形成了这层附着物。

图 3 为不同热扩散工艺处理 Al 涂层的表面 形貌。由图 3 可知: 700 ℃热扩散生成的铝基复 合涂层表面较为疏松, m 950 ℃热扩散生成的涂



(a) 700 °C, 4 h



(b) 950 °C, 2 h

图 3 不同热扩散工艺处理 Al 涂层的表面形貌 Fig. 3 Surface morphologies of the Al coatings treated by thermal diffusing under different parameters 层表面致密。在更高的热扩散温度下,表面的 Al 氧化更为充分,形成更厚的氧化铝层,使得涂层 表面更为致密。致密的涂层更有利于提高抗高 温氧化性。

2.2 涂层的表面成分

电弧离子镀 Al 涂层在不同热扩散工艺处理 后 XPS 测定成分结果如图 4 所示。XPS 测量仅 测量表面下约 5 nm 距离内的表面成分,可以看 出,热扩散处理的铝基复合涂层的表面基本由 Al₂O₃构成,700 ℃热扩散的涂层最表层完全为



图 4 不同热扩散工艺处理 Al 涂层的表面 XPS 宽图谱 Fig 4 Wide range XPS spectra of the Al coatings treated by thermal diffusing under different parameters

Al₂O₃,而 950 ℃热扩散的涂层则含有了微量的 Fe。FeAl、Ni、Cr 等元素有明显的高温互扩散性 能,经高温热扩散处理,Al 涂层与基体形成冶金结 合,具有良好的膜基结合力。由于在 950 ℃的高温 下,Fe 原子的迁移动能更高,增强了 Fe 向 Al 涂层 中的扩散,使得微量 Fe 可以扩散到最表层。

热扩散铝基复合涂层的 EDS 结果见图 5, EDS 测试相对 XPS 可测得表面下更深的距离内 涂层的成分,从 EDS 结果可见,950 ℃热扩散涂 层表面氧的含量远高于 700 ℃热扩散涂层。进 一步验证了 950 ℃热扩散涂层表面氧化更充分, 氧化铝厚度更厚。

2.3 涂层的剖面形貌及成分分布

不同热扩散温度处理的 Al 涂层的截面 SEM 形貌如图 6 所示。可见 700 ℃热扩散处理涂层 呈现界面清晰的两层,结合图 6(b)的 EDS 结果 分析,两层为扩散成分含量不同的扩散层。这是 由于 Al 与基体成分的互扩散所致,基体成分扩 散在整个 Al 涂层中,构成外扩散层,而 Al 在基 体中的扩散深度约 4 μ m,且扩散深度分布均匀, 构成内扩散层,每层成分呈梯度分布。EDS 结果 显示表面有约 0.7 μ m 厚的氧化物层,且含有较 高含量的 Fe、Ni、Cr 成分,结果与表面 EDS 结果 吻合。



图 5 不同热扩散工艺处理 Al 涂层的表面 EDS 图谱 Fig. 5 EDS analysis of the Al coatings treated by thermal diffusing under different parameters

950 ℃热扩散处理后,截面呈现3个区域,对应 EDS 图谱不同成分含量距离表面深度的变化结果分析,可以判断这3个区域分别为表层氧化铝层、扩散层及"指状枝晶"区。表面氧化铝层厚约2.2 μm,不同于 700 ℃热扩散处理的表层,在

氧化铝层中 Fe、Ni、Cr 等基体材料成分含量极低。不同于 700 ℃热扩散处理形成内外两层扩散层及成分的梯度分布,在扩散层内各成分均匀分布,浓度差趋于平衡,且扩散层向基体扩散的深度更大,表明在 950 ℃高温下,参与扩散的各

元素获得更高的活性,在相对 700 ℃更短的扩散 时间内使得扩散更为充分,涂层与基体完全扩散 融合为一体。一个特别的扩散现象,在扩散层靠 近基体的区域发生了 Ni、Al 元素的富集,而 Fe、 Cr含量却很少,且致使靠近扩散层的基体区域中 Ni含量急剧下降,而Al向基体进一步的扩散变 为非均匀扩散,进而形成垂直于扩散界面的"指 状枝晶"区。



图 6 不同热扩散工艺处理 Al 涂层的截面形貌及成分分布

Fig. 6 Cross section morphologies and composition distribution of the Al coatings treated by thermal diffusing under different parameters

2.4 涂层的晶体结构

不同热扩散温度处理后 Al 涂层的 XRD 图 谱见图 7。结果表明: Al 涂层经热扩散工艺处理 后,涂层中已没有了纯 Al 结构存在,而转变成了 Al、Fe、Ni构成的金属间化合物及氧化铝,Cr 应是 以固溶体溶质形态存在于扩散层中。经过 700 ℃ 热扩散处理后,主要形成了 FeNiAl₅、FeAl₃、 Fe₄ Al₁₃ 及 Ni₂ Al₃ 等多种富铝的金属间化合物 相,XRD 图谱中未检测到 Al₂O₃ 的晶体结构,应 是在较低热扩散温度下,Al₂O₃ 未达到热力学晶 化温度,以非晶态存在。合金相中 Ni 含量较高, 与基体中高 Ni 含量(见表 1)有关。经过 950 ℃ 热扩散处理,形成了 FeAl 合金相和 α - Al₂O₃ 相。 参照图 6 所示的截面形貌及成分分布,在 950 ℃ 的高温状态下,Al 与 Fe、Ni 互扩散更为充分,形 成了热稳定相立方体的 FeAl、NiAl 相(二者 XRD 结构图谱非常近似),同时,Al₂O₃ 也由非晶 态转化为热稳定相结构 α - Al₂O₃ 相。

2.5 涂层的高温氧化性能

图 8 为 J75 基体及热扩散处理 Al 涂层在 850 ℃高温氧化 90 h 的氧化动力学曲线。可以 看出,J75 在 1 h 内即被迅速氧化,增重明显,外 观可见覆盖了一层灰黑色的氧化皮;约 20 h 后由 于表面氧化皮的阻隔,氧化增重速率降低。经 700 ℃热扩散处理的 Al 涂层,由图 3 可见形成的 铝基复合涂层表面疏松,仍然有进一步氧化的通 道,因此氧化增重仍较高。950 ℃热扩散处理的 铝基复合涂层表面形成了致密的热稳定相结构 α-Al₂O₃,有效阻断了氧的渗透,氧化增重非常 低,具有良好的抗高温氧化性能。



图 7 不同热扩散处理的 Al 涂层及 J75 的 XRD 图谱 Fig. 7 XRD patterns of J75 and the Al coatings treated by thermal diffusing under different parameters



图 8 热扩散处理 Al 涂层及 J75 的氧化动力学曲线 Fig. 8 Oxidation kinetics curves of J75 and the Al coatings treated by thermal diffusing

3 结 论

(1) 热扩散处理后涂层剖面结构为分层分布。表层为 Al₂O₃ 层,700 ℃的厚度约 0.7 μm, 为非晶态,结构疏松;950 ℃的厚度达约 2.2 μm, 为热稳定相 α- Al₂O₃ 相,结构致密。内层为热扩 散层,700 ℃形成了成分含量不同的两层热扩散 层,由多种富铝相组成,且每层中各成分呈梯度 分布;950 ℃形成热稳定相,各成分分布均匀。

(2) 950 ℃热扩散处理制备的具有致密 α 相 氧化铝表层的铝基复合涂层具有良好的抗高温 氧化性能。

参考文献

- [1] Khanna A, Bhat D G. Nanocrystalline gamma alumina coatings by inverted cylindrical magnetron sputtering [J]. Surface &-Coatings Technology, 2006, 201(1/2): 168-173.
- [2] Musil J, Blazek J, Zeman P, et al. Thermal stability of alumina thin films containing γ - Al₂O₃ phase prepared by reactive magnetron sputteing [J]. Applied Surface Science, 2010, 257(3): 1058-62.
- [3] 汤梅,李弢,古宏伟,等.不锈钢基体上制备 Al₂O₃ 涂层的研究 [J].稀有金属,2008,32(5):593-597.
- [4] Serra E, Glasbrenner E, Perujo A. Hot-dip aluminium deposit as a permeation barrier for MANET steel [J]. Fusion Engineering and Design, 1998, 41(1/2/3/4): 149-155.
- [5] Han S L, Li H L, Wang S M, et al. Influence of silicon on hot-dip aluminizing process and subsequent oxidation for preparing hydrogen/tritium permeation barrier [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35 (7): 2689-93.
- [6] Kobayashi S, Yakou T. Control of intermetallic compound layers at interface between steel and aluminum by diffusion – treatment [J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 338(1/2): 44-53.
- [7] 吴向清,田进,谢发勤,等. 多弧离子镀铝对 TiAl 合金高 温抗氧化性能的影响 [J].中国表面工程,2009,22(5): 50-55.
- [8] 银陈,陈长安,张鹏程. PECVD 制备 Al- Al₂O₃ 复合阻氢 涂层的研究 [J]. 表面技术, 2008, 37(3): 41-44.
- [9] Segda B G, Jacquet M, Besse J P. Elaboration, characterization and dielectric properties study of amorphous alumina thin films deposited by r. f. magnetron sputtering [J]. Vacuum, 2001, 62(1): 27-38.
- [10] Song R G. Hydrogen permeation resistance of plasma sprayed Al₂O₃ and Al₂O₃-13wt. % TiO₂ ceramic coatings on austenitic stainless steel [J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 168(2/3): 191-194.
- [11] 蒋利,骆心怡,陶杰,等. 316L 不锈钢表面氧化铝梯度涂 层的制备[J]. 机械工程材料,2008,32(12):40-43.
- [12] 罗新民,许勇,陈康敏. 1Cr18Ni9Ti不锈钢渗铝层结构及 其抗氧化性能[J]. 金属热处理,2008,33(12):42-45.

 作者地址:四川省绵阳市游仙区绵山路 64 号
 621900

 中国工程物理研究院机械制造工艺研究所

 Tel: (0816) 2485 672

 E-mail: culfore@163.com