

K3 合金复合涂层高温防护性能研究

Study of High Temperature Protective Performance of Composite Coating on K3 Superalloy

张鹏飞, 李建平, 蔡妍, 陆峰

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

ZHANG Peng-fei, LI Jian-ping, CAI Yan, LU Feng

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

摘要: 采用电弧离子镀技术在 K3 镍基高温合金基材上分别沉积 NiCrAlYSi 涂层和 NiCrAlYSi+ AlYSi 沉积-扩散型复合涂层, 研究两种涂层在 1100℃ 下的高温氧化行为和 900℃ 下的燃气热腐蚀行为。结果表明, NiCrAlYSi+ AlYSi 复合涂层具有比单一的 NiCrAlYSi 涂层更加优良的抗高温氧化性能, 而 NiCrAlYSi 涂层的抗燃气热腐蚀性能则优于 NiCrAlYSi+ AlYSi 复合涂层。

关键词: NiCrAlYSi+ AlYSi 复合涂层; NiCrAlYSi 涂层; 高温氧化; 热腐蚀

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2007)10-0068-04

Abstract: The NiCrAlYSi coatings and NiCrAlYSi+ AlYSi composite coatings were deposited by ARC ion plating (AIP) on K3 superalloys. The high temperature oxidation behaviors at 1100℃ and the gas hot corrosion behaviors at 900℃ of two kinds of coatings were studied. The results indicate that the NiCrAlYSi+ AlYSi composite coatings have the more excellent high temperature oxidation resistance than NiCrAlYSi coatings, but the NiCrAlYSi coatings have the more excellent gas hot corrosion resistance.

Key words: NiCrAlYSi+ AlYSi composite coating; NiCrAlYSi coating; high temperature oxidation; hot corrosion

MCrAlY 涂层是目前应用最为广泛的高温防护涂层之一, 广泛应用于航空发动机涡轮叶片表面防护涂层。MCrAlY 涂层具有韧性好、强度高以及良好的抗高温氧化与抗热腐蚀性能, 并且与高温合金基体具有良好的结合强度, 既可以作为高温防护涂层单独使用, 又可以用作热障涂层的底涂层。但是普通的 MCrAlY 涂层的工作温度一般在 1000℃ 左右, 随着现代航空发动机技术的不断发展, 涡轮叶片的使用温度越来越高, 有些超过 1100℃, 在这样高的温度下, 普通 MCrAlY 涂层难以满足对合金的防护要求。

国外普遍的措施一是对普通 MCrAlY 涂层加以改善, 二是采用热障涂层。目前, 国内外对 MCrAlY 涂层的研究主要集中在改善涂层成分和优化涂层结构设计等方面, 通过添加 Ti, Si, Zr, Hf, Ta, Re, Ru 等多种元素, 以及加入扩散障、采用梯度及多相复合涂层等多层设计的方法, 改善涂层性能^[1-4]。

本工作采用多相复合涂层的设计方法, 用电弧离子镀技术成功地在 K3 合金上制备了 NiCrAlYSi+ AlYSi 沉积-扩散型复合涂层, 并对涂层的高温防护性

能做了初步的研究。

1 实验方法

1.1 实验材料

基体材料采用 K3 镍基高温合金, 试样尺寸为: 15.5mm × 10.5mm × 1.5mm。涂层种类为: NiCrAlYSi (50~60μm) 涂层, NiCrAlYSi (50~60μm) + AlYSi (20~30μm) 沉积-扩散型复合涂层。

1.2 涂层工艺

采用电弧离子镀技术沉积涂层, 阴极靶材作为沉积材料, 采用分段组合的形式沉积不同成分的涂层。

沉积过程: 试样前处理 → 试样装挂于真空室 → 对真空室抽真空 → 对试样轰击加热、清洗 → 沉积涂层 → 扩散处理。

涂层沉积工艺参数: 电弧电流 $I = 600 \sim 750\text{A}$, 工件偏压 $U = -10 \sim -30\text{V}$ 。

真空扩散工艺参数: 1000℃, 4h, 真空度大于 $7.5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。

1.3 实验方法

1.3.1 循环氧化实验方法

按照 HB5258 钢及高温合金的抗氧化性测定实验方法规定进行。将试样置于专用的氧化炉中, 1100℃ 保温 55min, 取出室温冷却 15min, 为 1 个周期, 按规定的周期对试样进行称量, 检查外观, 称量时氧化皮任其自然脱落。以试样增重值 $\Delta G \leq 0$, 视其寿命终止, 累计试样在炉中的加热时间为氧化时间。绘制氧化动力学曲线, 通过 SEM, EDX, XRD 等方法观察样品的氧化程度, 氧化产物的显微组织形貌、成分等, 分析两种涂层的抗高温氧化性能。

1.3.2 热腐蚀实验方法

按照 HB7740 燃气热腐蚀实验方法规定进行。实验温度 900℃, 航空燃油流量 200mL/h, 人造海水注入量 200 mL/h, 油气比为 1:45。每 25h 称量一次, 试样从炉中取出后任其腐蚀产物自然脱落, 对试样进行称量, 观察试样质量变化和腐蚀趋势, 实验时间 100h。实验完成后, 对试样进行碱洗, 去掉表面腐蚀产物, 计算腐蚀速率, 比较两种涂层的抗燃气热腐蚀能力。

2 结果与分析

2.1 涂层组织结构

图 1a 所示为 K3 合金沉积 NiCrAlYSi 涂层经过 1000℃, 4h 扩散后的截面形貌, 由图可以看出涂层组

织结构致密, 与基体结合良好。涂层绝大部分为 NiCrAlYSi 层, 该层较厚, 约占涂层总厚度的 90% 以上; 涂层与基体的扩散层厚度较薄, 约占涂层总厚度的不到 10%。NiCrAlYSi 涂层含铝量比铝化物涂层明显减少, 涂层中 β -NiAl 相的量相对较少, 而有相当量的镍的固溶体, 是一种合金化涂层, 与基体合金具有良好的匹配性。由 X 射线衍射分析可知涂层主要由 γ -NiAl 相、 β -NiAl 相和 α -Cr 相等组成。涂层中 γ 相和 β 相都是抗氧化性良好的相, 因此 NiCrAlYSi 涂层具有较好的抗高温氧化性能。

NiCrAlYSi+AlYSi 复合涂层是以 NiCrAlYSi 涂层作为底涂层, 在其表面上再沉积一层 AlYSi 涂层, 这样既可以保证涂层与基体合金优良的匹配性不变, 又可以提高涂层表面 Al 元素的浓度。图 1b 所示为 K3 合金沉积 NiCrAlYSi+AlYSi 复合涂层经过 1000℃, 4h 扩散后的截面形貌, 由图可以看出两种涂层之间、涂层与基体之间结合都比较好, 厚度也很均匀。涂层共分为四层, 由外至内分别是外层 AlYSi 涂层, 厚度约为 10 μ m; AlYSi 涂层和 NiCrAlYSi 涂层的扩散层, 厚度约为 20 μ m; 内层 NiCrAlYSi 涂层, 厚度约为 40 μ m; NiCrAlYSi 涂层和基体的扩散层, 厚度约为 5 μ m。由 X 射线衍射分析(见图 2)可以知道涂层主要由 β -NiAl 相组成, 在所有的镍铝化合物相中 β -NiAl 相具有最佳的抗高温氧化性能, 由此可知 NiCrAlYSi+AlYSi 复合涂层具有较好的抗高温氧化性能。

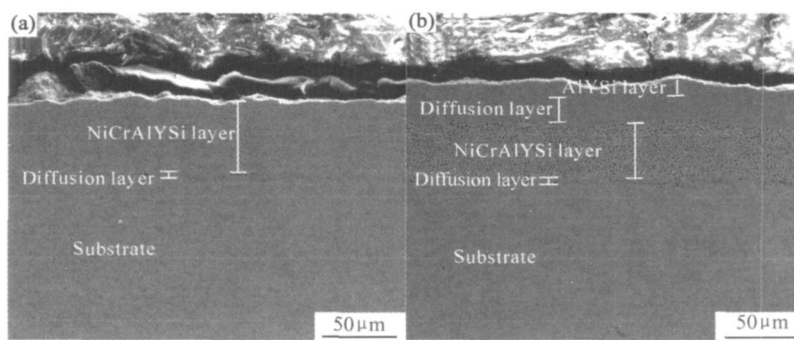


图 1 NiCrAlYSi 涂层和 NiCrAlYSi+AlYSi 复合涂层 1000℃, 4h 扩散后截面形貌

Fig. 1 SEM morphologies of polished section for NiCrAlYSi coating and NiCrAlYSi+AlYSi composite coating after 1000℃, 4h diffusion

2.2 涂层性能

2.2.1 涂层的抗高温氧化性能

图 3 为 K3 合金沉积涂层抗 1100℃ 循环氧化实验动力学曲线。从图 3 曲线可以看出, 在 1100℃ 实验条件下无涂层 K3 合金不到 12h 就开始减重, 合金遭到破坏; K3 合金沉积 50~60 μ m NiCrAlYSi 涂层后, 氧化寿命为 130h, 涂层明显提高基体合金的抗高温氧化

性能; K3 合金沉积 NiCrAlYSi 涂层后再沉积 AlYSi 涂层形成沉积-扩散型涂层后, 涂层至 450h 试样才开始减重, 氧化寿命达到 450h, 由此可见沉积-扩散型涂层具有更好的抗高温氧化性能。

在高温氧化过程中, 涂层中的 Al 元素向外扩散形成表面 Al_2O_3 保护性氧化膜, 对涂层进行保护。随着氧化过程的进行, Al_2O_3 氧化膜会发生脱落, 同时涂

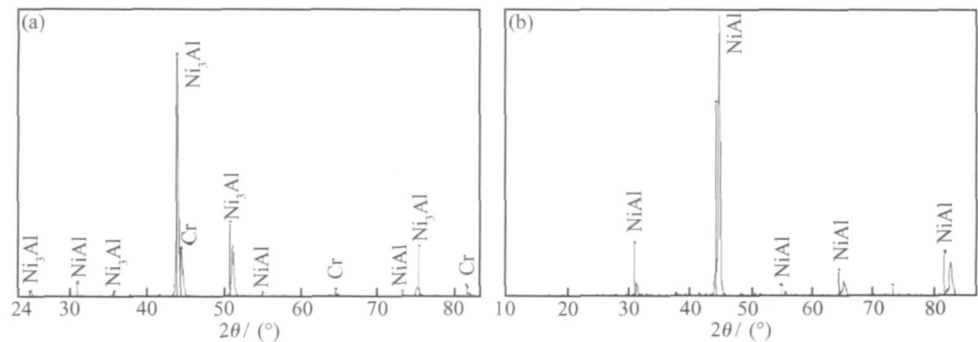


图 2 NiCrAlYSi 涂层 (a) 和 NiCrAlYSi+ AlYSi 复合涂层 (b) 1000 °C, 4h 扩散后 X 射线衍射图
Fig. 2 XRD patterns of NiCrAlYSi coating (a) and NiCrAlYSi+ AlYSi composite coating (b) after 1000 °C, 4h diffusion

层中的 Al 元素不断地向外迁移形成新的氧化膜, 如此逐渐降低涂层中 Al 元素的浓度, 直至涂层失去保护作用^[5]。在 NiCrAlYSi 涂层上再沉积一层 AlYSi 涂层后, 使得涂层表面 Al 元素浓度较高, 在高温氧化过程中有充足的 Al 元素不断地补充到涂层表面形成致密的 Al₂O₃ 氧化膜, 进一步提高了 NiCrAlYSi 涂层的抗氧化性能。

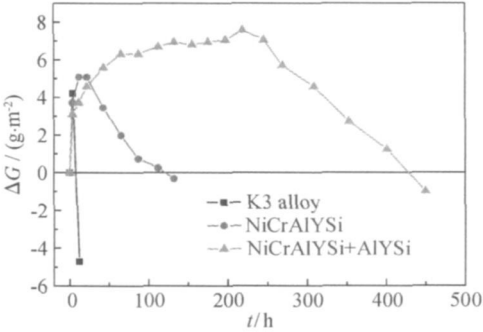


图 3 K3 合金沉积涂层抗 1100 °C 循环氧化实验动力学曲线
Fig. 3 Oxidation kinetics of K3 alloy with or without coatings at 1100 °C

K3 合金沉积 NiCrAlYSi+ AlYSi 复合涂层经过 1100 °C, 450h 氧化实验后的表面形貌如图 4 所示, 涂层表面存在大量氧化包并伴随有脱落。经能谱分析表明, 涂层表面含有 2% ~ 3% (质量分数) 的 Y 元素。这些 Y 元素以金属间化合物的形式分布在表面氧化膜和涂层中间, 能显著提高氧化膜与涂层的粘附性^[6, 7]。

图 5 为 K3 合金沉积 NiCrAlYSi+ AlYSi 复合涂层氧化 450h 后 X 射线衍射图, 涂层主要由 γ' -Ni₃Al 相, α -Al₂O₃, NiAl₂O₄ 等组成。 α -Al₂O₃ 是一种保护性氧化膜, 对涂层和基体合金其保护作用; NiAl₂O₄ 是尖晶石结构的氧化物, 破坏氧化膜的致密完整性, 不利于氧化膜的保护作用^[8]。此时涂层的主要成分已由 β -NiAl 相转变为 γ' -Ni₃Al 相, 而 γ' 相的抗高温氧化性能要弱于 β 相。发生这一转变的主要原因是由于涂层

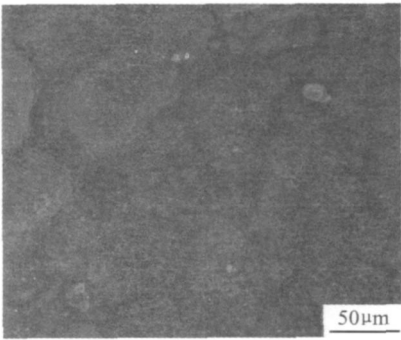


图 4 K3 合金沉积 NiCrAlYSi+ AlYSi 复合涂层 1100 °C, 450h 后表面形貌

Fig. 4 SEM morphologies NiCrAlYSi+ AlYSi composite coating on K3 alloy at 1100 °C / 450h

中 Al 元素的损失造成的。涂层中 Al 元素的损失有两个途径: 一是向外扩散氧化, 生成表面 Al₂O₃ 氧化膜; 二是涂层与基体合金的互扩散。随着铝的消耗, 涂层中 Ni₃Al 相逐渐增多, 直至贯穿整个涂层, 形成快速扩散通道, 此时涂层已经失去了对基体元素的阻挡作用, 基体元素已经扩散到涂层外表面, 涂层已经失效^[9]。表 1 所示为 K3 合金沉积 NiCrAlYSi+ AlYSi 复合涂层氧化 450h 后涂层和基体成分, 此时两者成分已基本相同, 说明基体元素已经扩散到涂层外表面, 涂层已经失效。

2. 2. 2 涂层的抗热腐蚀性能

K3 合金沉积 NiCrAlYSi 涂层和 NiCrAlYSi +

表 1 K3 合金沉积 NiCrAlYSi+ AlYSi 复合涂层 1100 °C, 450h 后基体和涂层成分

	Mass fraction/ %			
	Al	Ti	Cr	Ni
Coating	4. 95	2. 00	18. 74	74. 30
Base	4. 16	1. 76	21. 79	72. 29

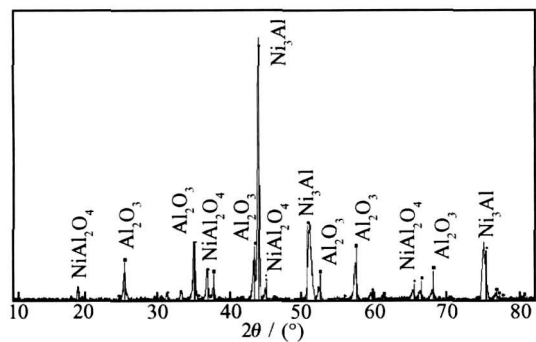


图 5 K3 合金沉积 NiCrAlYSi+ AlYSi 复合
涂层 1100℃、450h 后 X 射线衍射图
Fig.5 XRD patterns of NiCrAlYSi+ AlYSi composite
coating on K3 alloy at 1000℃/450h

AlYSi 复合涂层 900℃、100h 燃气热腐蚀试样碱洗后
腐蚀速率见表 2。

表 2 NiCrAlYSi 涂层和 NiCrAlYSi+ AlYSi 涂层
热腐蚀速率, 900℃/100h

Table 2 Hot corrosion rate of NiCrAlYSi coating and
NiCrAlYSi+ AlYSi composite coating at 900℃/100h

Coating	Hot corrosion rate/(g·m ⁻² h ⁻¹)
NiCrAlYSi coating	0.12
NiCrAlYSi+ AlYSi coating	0.28

900℃、100h 燃气热腐蚀实验结果表明, K3 合金
沉积 NiCrAlYSi 涂层的腐蚀速率要低于 K3 合金沉积
NiCrAlYSi+ AlYSi 复合涂层, 其原因主要是扩散后
NiCrAlYSi 涂层中含有 20% 左右的 Cr, Cr 元素是涂
层中抗腐蚀的元素, 加入 Cr 可形成富 Cr₂O₃ 层, 有效
阻止材料产生热腐蚀。K3 合金沉积 NiCrAlYSi+ Al
YSi 复合涂层经 900℃、4h 扩散处理后, 涂层外层 Cr
含量只有 10% 左右, 因此复合涂层的抗热腐蚀性能有
所降低。

3 结论

(1) 采用电弧离子镀技术在镍基高温合金 K3 上
分别制备了 NiCrAlYSi 涂层和 NiCrAlYSi+ AlYSi 沉
积-扩散型复合涂层。在 1100℃ 循环氧化加速实验条
件下, 两种涂层都提高了合金的氧化寿命。

(2) 由于涂层表面存在大量的 Al 元素, 高温氧化
过程中有充足的 Al 不断地补充到涂层表面形成致密
的 Al₂O₃ 氧化膜, 因此 NiCrAlYSi+ AlYSi 沉积-扩散
型复合涂层具有更高的抗高温氧化性能。

(3) NiCrAlYSi 涂层表面外加 AlYSi 涂层后, 涂

层中形成了大量的 β-NiAl 相, 因此抗高温氧化性能优
于普通的 NiCrAlYSi 涂层。

(4) 900℃、100h 燃气热腐蚀实验条件下, NiCrAl
YSi 涂层的抗燃气热腐蚀性能优于 NiCrAlYSi+ AlY
Si 复合涂层。

参考文献

[1] 孙超, 王启民. 电弧离子镀 NiCoCrAlY 涂层的组织结构及初期氧
化[J]. 金属学报, 2005, 41(11): 1167- 1173.

[2] 李建平, 李伟光, 沈文雁. 单晶高温合金多元包覆型涂层研究[J].
金属学报, 1999, 35(增刊 2): 489- 491.

[3] POMEORY M J. Coatings for gas turbine materials and long term
stability issues[J]. Materials and Design, 2005, (26): 223- 231.

[4] 李建平, 吴凤筠, 李伟光. DZ125 合金 HY3 涂层防护性能研究
[J]. 材料工程, 1998, (7): 12- 14.

[5] 李建平, 李伟光, 吴凤筠. NiCrAlY 涂层表面外加 Al 抗高温氧化
性能- 机械工程材料研究进展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.

[6] RUSSELL N V, WIGLEY F, WILLIAMSON J. Microstructural
changes to metal bond coatings on gas turbine alloys with time at
high temperature[J]. Journal of Materials science, 2000, (35):
2131- 2138.

[7] QURAIISHI M A, SHARMA H K. Development of high tempera-
ture resistant modified aluminide and titanium aluminide coatings
on stainless steel 316[J]. Anti-corrosion Methods and Materials,
2004, 51(1): 41- 51.

[8] BELZUNCE F J, HIGUERA V, POVEDA S. High temperature
oxidation of HFPD thermal sprayed MCrAlY coatings[J]. Materi-
als Science and Engineering, 2001, (97): 162- 167.

[9] WU W T, RAHMEL A, SCHORR M. Role of platinum in the
Na₂SO₄-induced hot corrosion resistance of aluminum diffusion
coatings[J]. Oxidation of metals, 1984, 22(1/2): 59- 81.

收稿日期: 2006-08-12; 修订日期: 2007-02-05
作者简介: 张鹏飞(1980-), 男, 硕士, 助理工程师, 主要从事高温腐蚀
与防护的研究, 联系地址: 北京 81 信箱 5 分箱(100095)。

(上接第 67 页)

[13] YANG Shan-wu, WANG Xue-min, SHANG Cheng-jia, et al. Re-
laxation of deformed austenite and refinement of bainite in a Nb-
containing microalloyed steel [J]. Journal of University of Sci-
ence and Technology Beijing, 2001, 8(3): 214- 217.

基金项目: 国家 973 资助项目“提高钢铁质量和使用寿命的冶金学基础
研究”(2004CB619102)
收稿日期: 2006-09-27; 修订日期: 2007-04-17
作者简介: 王建泽(1969-), 男, 博士研究生, 主要从事品种钢轧制工艺
的研究, 联系地址: 北京科技大学材料学院 254 信箱(100083)。