

NiCoCrAlY(Si) 梯度涂层对 Ni₃Al 基单晶合金 IC6SX 抗氧化性能的影响

Effect of NiCoCrAlY(Si) Gradient Coatings on Oxidation Resistances of Ni₃Al Based Single Crystal Alloy IC6SX

刘 旭¹, 宋尽霞², 李树索¹, 韩雅芳^{1,2}

(1 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2 北京航空材料研究院 先进高温结构材料国防科技重点实验室, 北京 100095)

LIU Xu¹, SONG Jin-xia², LI Shu-suo¹, HAN Ya-fang^{1,2}

(1 School of Material Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics

and Astronautics, Beijing 100083, China; 2 National Key Laboratory of Advanced High Temperature Structural Materials, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 采用超音速火焰喷涂的方法在 Ni₃Al 基单晶合金 IC6SX 上涂覆了 NiCoCrAlYSi/NiCoCrAlY 梯度涂层, 研究了涂层对 IC6SX 合金 1100℃ 抗氧化性能的影响。利用扫描电镜、X 射线衍射等手段观察了氧化试样的微观结构, 分析了氧化产物的成分及涂层氧化前后的相组成变化。结果表明: 涂层表面形成了致密的氧化膜, 氧化膜由内外两层组成, 内层主要由 Al₂O₃ 组成, 外层主要由 NiAl₂O₄ 及少量的 Cr₂O₃ 组成; 涂层有效地控制了 Mo 元素的扩散氧化, 对 IC6SX 合金的抗氧化性能有明显改善。

关键词: IC6SX 合金; MCrAlY 梯度涂层; 抗氧化性

中图分类号: TG174.444 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)05-0052-05

Abstract: NiCoCrAlYSi/NiCoCrAlY gradient coatings were deposited on Ni₃Al based single crystal alloy IC6SX by HVOF method, and the oxidation resistance of the coated alloy at 1100℃ were investigated. The microstructure of the samples before and after oxidation were examined by SEM and XRD. The results showed that double layers oxidation scales compactly formed on the surface of the coatings. The inner layer was mainly composed of Al₂O₃. The outer layer was composed by NiAl₂O₄ and a small amount of Cr₂O₃. The diffusion and oxidation of Mo were prevented effectively by coatings, which improved the oxidation of the alloy IC6SX significantly.

Key words: alloy IC6SX; MCrAlY gradient coating; oxidation resistance

随着现代航空燃气涡轮技术的发展, 发动机的推重比不断提高, 要求用作热端关键部件的燃气涡轮叶片不但要具有优异的高温力学性能和良好的抗氧化、抗腐蚀等综合性能, 而且还要求材料具有比重轻、工艺性能好等优点。IC6 合金是一种高性能的 γ'-Ni₃Al 基高温合金, 它具有密度较低 (7.9g/cm³)、初熔点高 (1310~1320℃)、高温持久强度高及成分简单且不含稀贵元素等优点^[1,2], 是一种在 1150℃ 以下工作较理想的航空发动机涡轮导向叶片材料。

燃气涡轮叶片暴露在高温环境中, 叶片合金材料极易被氧化, 缩短了叶片的使用寿命。因此, 在叶片表面涂覆一层具有较高的环境抗力的涂层, 使燃气涡轮机能安全稳定的运行。IC6 合金不含 Cr, 而含 14% Mo, 抗氧化性能较差, 通过涂覆涂层, 显著提高了抗氧

化性能^[3-5]。IC6SX 合金是在 IC6 合金基础上研发的一种单晶合金, 两者成分相同含 14% Mo 不含 Cr。本工作研究了 NiCoCrAlYSi/NiCoCrAlY 梯度型涂层对 IC6SX 合金 1100℃ 抗氧化性能的影响。

1 实验方法

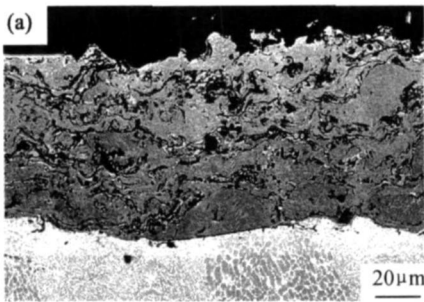
利用 GVR-100 型真空感应炉制备 IC6SX 单晶合金试板, 其成分为: Ni+7.8Al+14Mo-(0.02~0.06)B (质量分数/%)。采用线切割加工成尺寸为 30mm×10mm×1.5mm 的试片。

利用美国 JP-5000 型设备, 采用超音速火焰喷涂法(HVOF)在 IC6SX 单晶试片上制备 NiCoCrAlYSi/NiCoCrAlY 梯度涂层, 内层为 NiCoCrAlYSi 涂层, 外

层为 NiCoCrAlY 涂层。采用金相砂纸倒角、喷砂(36~80 目白刚玉砂)、超声清洗、烘干对试片进行预处理。JP-5000 型设备的工艺参数: 送粉速率为 60~65g/min, 喷涂距离为 350~370mm, 喷涂角度为 60~90°, 送粉气体为 Ar 气。

静态氧化实验采用增重法, 实验温度为 1100℃, 每隔一定时间(按 1, 3, 5, 7, 10, 25, 50, 75, 100h)将样品从炉中取出冷却称重。所用电子天平的型号为 BS210S, 精度为 0.1mg。

采用 JSM-5600LV 型扫描电镜观察了氧化前后涂层及氧化产物的形貌, 用能谱仪进行了成分分析; 用 BD-86 型自动 X 射线衍射仪分析了涂层及氧化产物的相组成。



2 结果与分析

2.1 原始态涂层

图 1 为原始态涂层 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYSi 横截面的显微组织及 X 射线分析图谱。图 1a 为涂层 NiCoCrAlYSi/NiCoCrAlY 的原始态组织, 梯度涂层内部呈层状结构, 与基体紧密结合在一起, 在涂层与基体之间有一些黑色的小孔洞, 这与超音速火焰喷涂法的工艺是密切相关的。涂层分内外两层, 内层为 NiCoCrAlYSi, 外层为 NiCoCrAlY, 涂层总厚度约为 70μm; 涂层 NiCoCrAlYSi 和 NiCoCrAlY 的成分(见表 1)除了是否含 Si 元素外, 其余没有太大的差别, 这可能是两层之间没有明显界面的原因所在。

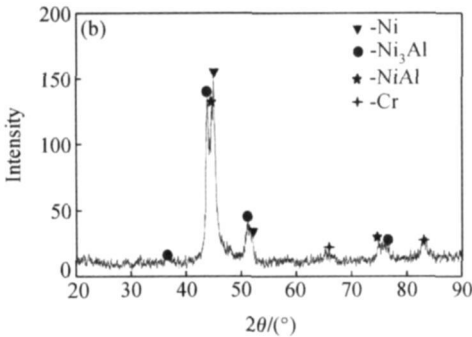


图 1 原始态涂层 NiCoCrAlY/ NiCoCrAlYSi 横截面的显微组织 (a) 及 X 射线分析图谱 (b)
Fig. 1 Microstructure on cross section of NiCoCrAlY/ NiCoCrAlYSi coating (a) and X-ray diffraction pattern (b)

表 1 NiCoCrAlYSi/ NiCoCrAlY 涂层成分能谱分析(质量分数/ %)

Table1 EDS results of NiCoCrAlY and NiCoCrAlYSi coating (mass fraction/ %)

Element	Al	Cr	Co	Y	Ni	Si
NiCoCrAlY (external layer)	10. 19	21. 57	20. 02	0. 38	47. 85	—
NiCoCrAlYSi (inner layer)	10. 27	20. 59	20. 04	0. 7	47. 59	0. 81

通过 XRD 分析(见图 1b), 结果表明: 外层 NiCoCrAlY 涂层主要由 γ-Ni, γ'-Ni₃Al, β-NiAl 相和 α-Cr 相组成。

2.2 氧化动力学

图 2 所示为试样静态氧化动力学曲线。通常情况下合金的氧化过程分为起始阶段、增长阶段和稳定阶段^[6, 7]。从图 2 可以看出: IC6SX 空白样的氧化起始阶段很短, 迅速进入增长阶段, 在第 10~100h 的氧化速率虽然比前 10h 有所降低, 但仍处于增长阶段; 涂层试样在经过短暂的起始与增长阶段后, 在氧化的第 10h 进入稳定阶段。涂层试样的氧化增重较空白样明显降低, 第 10, 25, 50h 的氧化增重约为空白试样的 1/10, 第 75, 100h 的氧化增重约为空白试样的 1/15。这表明, 涂层的抗氧化性能较空白试样有大幅度的提高。

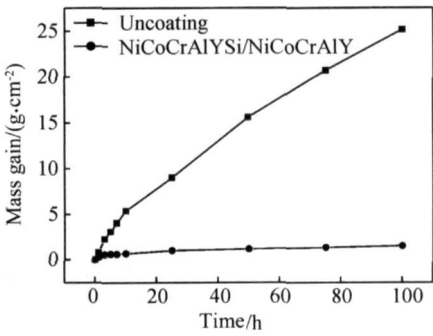


图 2 IC6SX 合金及其涂层 1100℃ 氧化时质量变化与时间的关系
Fig. 2 Mass change of IC6SX alloy and overlay coatings as function of time during oxidation experiment at 1100℃

表 2 为 IC6SX 合金及其涂层的抗氧化实验结果。可知空白样在后 50h 氧化过程中的氧化速率为 1.906

$\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 0~ 100h 氧化皮的脱落量为 $251.22 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, 属于弱抗氧化级^[8]; 涂层试样在后 50h 氧化过

程中的氧化速率为 $0.066 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 0~ 100h 氧化皮的脱落量为 $0.64 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, 属于完全抗氧化级^[8]。

表 2 IC6SX 合金及其涂层的抗氧化实验结果

Table 2 Oxidation experimental results of IC6SX alloy and overlay coating

Sample	50-100h oxidation rate/($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	0-100h spall amount/($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)
No coating	1.906	251.22
NiCoCrAlY/ NiCoCrAlYSi	0.066	0.64

2.3 氧化后的显微组织

图 3 所示为空白试样与涂层试样 100h 氧化后表面与横截面的显微组织。从图 3 可以看到: 经过 100h 氧化后, IC6SX 合金空白样的表面组织已经发生了较为严重的剥落, 并已出现了凹坑(见图 3a, c)。在靠近基体处, 有一层较为连续的灰色氧化膜(A 层)(见图

3c), 厚度约为 $2 \sim 3 \mu\text{m}$; 外层(B 层)为一层不连续的灰白色氧化层。通过 XRD 分析(见图 4)及能谱成分分析(见表 3), 外层不连续的氧化层包括 Al_2O_3 , NiAl_2O_4 , NiMoO_4 , NiO 及 MoO_3 , 而内层较为连续的氧化膜主要由 NiAl_2O_4 组成。

带有涂层的 IC6SX 试样(见图 3b, d), 其表面基本

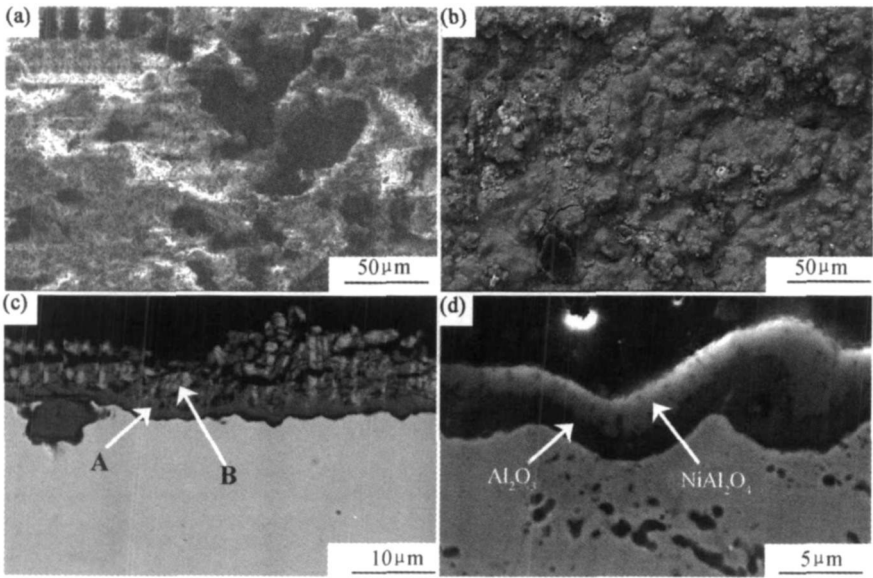


图 3 100h 氧化后表面与横截面的显微组织

(a)空白样表面; (b)涂层样表面; (c)空白样横截面; (d)涂层样横截面

Fig. 3 Microstructure on surface and cross-section oxidated for 100h

(a)surface of no coating; (b) surface of coating; (c) cross-section of no coating ; (d) cross-section of coating

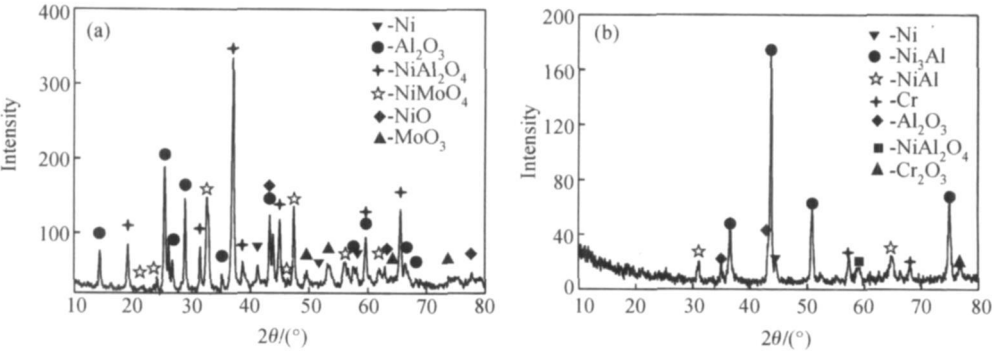


图 4 IC6SX 合金及其涂层氧化后的 XRD 分析 (a) 空白样; (b) NiCoCrAlYSi/NiCoCrAlY 涂层

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of oxidative surface (a)no coating; (b)coating of NiCoCrAlYSi/NiCoCrAlY

没有发生剥落现象, 涂层组织较为致密, 在涂层表面形成了致密的氧化膜, 涂层内部组织与氧化前(见图 1a)没有大的差别, 涂层内部的一些黑色区是氧化前就已存在的小孔洞。

图 5 是图 3d 中氧化膜的横截面扫描分布图, 由图 3d 可以清晰地看到氧化膜分为内外两层, 氧化膜的厚度为 5 μ m 左右, 与涂层紧密地结合在一起。通过 XRD 分析(见图 4b), 涂层氧化后不仅有氧化前的 γ -

Ni, γ' -Ni₃Al, β -NiAl 相和 α -Cr 相, 还多了 α -Al₂O₃, NiAl₂O₄ 尖晶石相及 Cr₂O₃ 相。对氧化膜的内外层(D 层与 C 层)进行能谱分析(见表 3), 并结合 XRD 分析结果, 得出: C 层与 D 层中除了 Si 元素外, 其余各元素均有较大的差别; Ni, Co, Cr 等元素主要集中在 C 层, 而 Al, O 元素在 D 层较多。可以判断: C 层主要由氧化物 NiAl₂O₄ 组成, 还有少量的 Cr 化物(Cr₂O₃); D 层主要由氧化物 Al₂O₃ 组成。

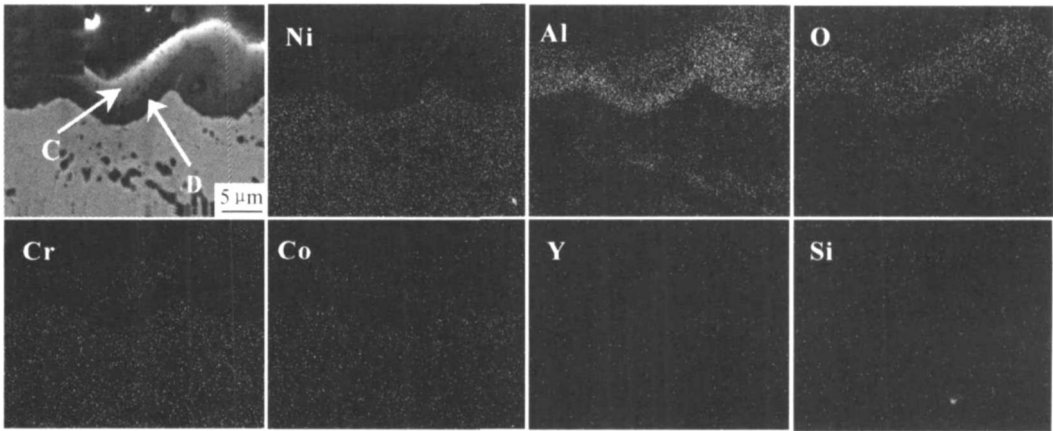


图 5 涂层试样 100h 氧化后横截面各元素的分布
Fig. 5 Elementary distribution on cross section of overlay coatings' samples oxidation for 100h

表 3 A, B, C, D 层的能谱分析结果(原子分数/%)

Table 3 EDS results on layer of A, B, C and D (atom fraction/%)

	O	Al	Si	Cr	Co	Mo	Ni
A	55.69	29.71	0	0	0	0	14.60
B	60.82	15.64	0	0	0	5.61	17.93
C	42.02	30.81	0.45	5.55	6.37	0	14.80
D	56.96	40.02	0.32	0.68	0.43	0	1.59

图 6 为 1—4 标记位置与扩散层/涂层界面的距离。表 4 为图 6 中 1—4 处的化学成分(质量分数/%), 以扩散层/涂层为界面, 正值为向涂层方向, 负值为向基体方向, 每点之间的间距为 10 μ m。从表 4 及

图 6 得出: 从扩散层/涂层为界面起向涂层方向, 随着距离的增加 Mo 含量逐渐减少, 说明梯度涂层有效地控制了元素 Mo 的扩散, 阻止了 Mo 元素在表面形成氧化物, 提高了 IC6SX 合金的抗氧化性能。

表 4 氧化后涂层不同距离的化学成分(质量分数/%)

Table 4 Chemical compositions of coatings in different distances (mass fraction/%)

	Distance / μ m	Ni	Co	Mo	Cr	Al	Si
1	- 10	60.40	11.99	8.09	13.12	5.85	0.55
2	10	59.50	13.25	6.58	14.74	5.33	0.60
3	20	58.33	14.01	5.88	15.87	5.24	0.67
4	30	58.14	15.10	4.86	16.51	4.78	0.61

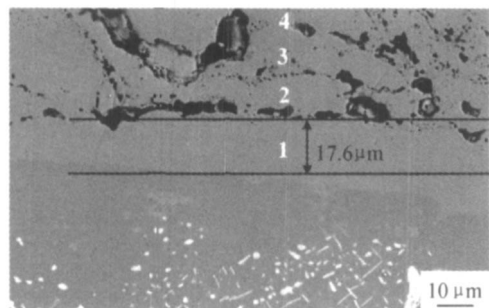


图 6 标记位置与扩散层/涂层界面的距离

Fig. 6 The interval between signing place and diffusing layer/ coating

3 结论

(1) 在 IC6SX 合金上涂覆 NiCoCrAlYSi/ NiCoCrAlY 梯度涂层, 使 IC6 合金的抗氧化性能得到明显的改善。

(2) 1100℃氧化后, 氧化涂层表面形成了致密的内外两层氧化膜, 外层主要由氧化物 NiAl_2O_4 及少量的 Cr_2O_3 组成; 内层主要由氧化物 Al_2O_3 组成。

(3) NiCoCrAlYSi/ NiCoCrAlY 梯度涂层有效控制了 IC6SX 基体中元素 Mo 的扩散, 阻止了 Mo 元素

形成氧化物, 极大提高了 IC6SX 合金的抗氧化性能。

参考文献

- [1] 韩雅芳, 纪燕玲, 廖鸿. Ni_3Al 基合金 IC6 的 NiCrAlY (Si) 包覆型涂层研究[J]. 材料工程, 2000, (5): 3-6.
- [2] XIAO Cheng-bo, HAN Ya-fang, LI Shu-su, et al. Effect of high temperature aging on microstructure and mechanical properties of a directionally solidified Ni_3Al base alloy IC6A [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(4): 656-658.
- [3] 宋尽霞, 李树索, 肖程波, 等. IC6 合金 NiCoCrAlY 涂层在制造过程中的修复研究[J]. 材料工程, 2002, (7): 20-23.
- [4] 李树索, 肖程波, 宋尽霞, 等. 适用于 Ni_3Al 基合金 IC6 的 NiCoCrAlY 涂层研究[J]. 材料科学与工程, 2003, 11(4): 364-366.
- [5] 苏喜孔, 李树索, 韩雅芳, 等. Ni_3Al 基合金 IC6 的防护涂层研究[J]. 航空材料学报, 2004, 24(3): 5-9.
- [6] 朱日彰, 何业东, 齐慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1995.
- [7] 李美桂. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [8] HB5258-2000, 钢及高温合金的抗氧化性测定试验方法[S].

收稿日期: 2007-11-12; 修订日期: 2008-01-12

作者简介: 刘旭(1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事梯度涂层对 Ni_3Al 基单晶高温合金 IC6SX 组织与性能研究. 联系地址: 北京市 81 信箱 1 分箱(100095). E-mail: liuxu_19831105@163.com

(上接第 51 页)

参考文献

- [1] 戴达煌, 周克崧, 袁镇海. 现代材料表面技术科学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [2] 翟长生, 巫瑞智, 王海军, 等. HEPJet 等离子喷涂 Al_2O_3 性能试验研究[J]. 材料工程, 2004, (12): 47-50, 55.
- [3] GIOVANNI BOLELLI, VALERIA CANNILLO, LUCA LUSVARGHI, et al. Wear behavior of thermally sprayed ceramic oxide coatings[J]. Wear, 2006, 261(11-12): 1298-1315.
- [4] 张昱, 武颖娜, 梁勇, 等. 等离子喷涂 Al_2O_3 与 ZrO_2 复合热障涂层的高温性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(9): 756-760.
- [5] CHARLES W M. Electrical breakdown of thermal spray alumina ceramic applied to AlSiC baseplates used in power module packaging[D]. Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University, 1999.
- [6] OUYANG J H, SASAKI S. Tribological characteristics of low-pressure plasma-sprayed Al_2O_3 coating from room temperature to 800℃[J]. Tribology International, 2005, 38(1): 49-57.
- [7] GORDON. Substrate coating and semiconductor processing method of improving uniformity of liquid deposition[P]. USA Patent: 6,555,276, 2003-04-29.

- [8] KITAMURA J, IBE H, MIZUNO H, et al. Erosion properties of plasma sprayed ceramic coatings against process plasma in semiconductor production equipment [A]. Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions [C]. Ohio, USA: ASM International, Materials Park, 2007.
- [9] EDDY BASS, ROBERT WRIGHT. Modeling semiconductor factories for equipment and cycle time reduction opportunity[EB/OL]. http://www.future-fab.com/content/PDF/f24_current_issue.pdf, 2008-01.
- [10] 刘勇, 陈晓银. 氧化铝热稳定性的研究进展[J]. 化学通报, 2001, (2): 65-70.
- [11] EVANS A G, WILSHAW T R. Quasi-static solid particle damage in brittle solids. Pt. 1. observations, analysis and implications[J]. Acta Metall, 1976, 24(10): 939-956.
- [12] 李喜坤, 修稚萌, 孙旭东, 等. 常压烧结制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiCN}$ 复合陶瓷材料[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(11): 1069-1074.

收稿日期: 2007-11-09; 修订日期: 2008-01-22

作者简介: 邓畅光(1970—), 男, 硕士, 高级工程师, 从事表面工程方面的研究工作, 联系地址: 广州市天河区长兴路 363 号广州有色金属研究院材料表面所(510651). E-mail: dcg@163.com