

文章编号: 1004 - 0609(2004) 11 - 1889 - 06

真空热处理对 Ti6Al4V 基体/NiCrAlY 涂层 体系组织结构及元素扩散行为的影响^①

李 佳, 夏长清, 古 一, 吴安如, 武文华

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用电弧离子镀(AIP)技术在 Ti6Al4V 基体表面沉积制备了 NiCrAlY 涂层。通过金相观察(OM)、扫描电镜(SEM)与能谱(EDS)分析、X 射线衍射(XRD)分析以及显微硬度测试,研究了真空热处理对 NiCrAlY 涂层组织性能的影响,讨论了 Ti6Al4V 基体/NiCrAlY 涂层界面元素扩散规律。结果表明: 700 °C 真空热处理后, NiCrAlY 涂层中开始析出 γ' -Ni₃Al 相,这提高了涂层的表面硬度;在 700 °C 温度下, Ti6Al4V 基体/NiCrAlY 涂层界面由外至内出现 Ni₃(Al, Ti)、TiNi 和 Ti₂Ni 中间化合物层,并随着温度提高,界面处中间化合物层增厚;700 °C 时,主要发生了镍、钛元素的扩散,铬元素在 870 °C 开始发生扩散。当温度提高到 950 °C 后,由于镍元素大量向 Ti6Al4V 基体扩散引起涂层的退化失效。

关键词: NiCrAlY 涂层; 真空热处理; 显微组织; 扩散

中图分类号: TB 43

文献标识码: A

Effect of vacuum heat treatment on microstructure and elements diffusion behavior of NiCrAlY coating on Ti6Al4V

LI Jia, XIA Chang-qing, GU Yi, WU An-ru, WU Wen-hua

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: NiCrAlY coating was deposited on Ti6Al4V substrate by arc ion plating (AIP). OM, SEM, EDS, XRD analysis, microhardness test were used to characterize the microstructure and morphology of the NiCrAlY coating, and the influence of vacuum heat treatment on the elements diffusion behavior was studied. The results show that γ' -Ni₃Al phase is precipitated in NiCrAlY coating after heat treatment, which can increase the microhardness of the coating. Ni₃(Al, Ti), TiNi and Ti₂Ni intermetallic layers appear at the interface from outside to inside after 700 °C heat treatment, and the thickness of intermetallic layers is increased with the increasing temperature. At 700 °C Ti and Ni are the major diffusion elements and the diffusion of Cr occurs when the heat treatment temperature increases up to 870 °C. The violent inward diffusion of Ni at 950 °C causes the degradation of NiCrAlY coating.

Key words: NiCrAlY coating; vacuum heat treatment; microstructure; diffusion

NiCrAlY 涂层是目前应用最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涂层。NiCrAlY 涂层与高温合金及陶瓷的热膨胀系数接近,具有良好的结合强度,常用作热障涂层(TBCs)的中间结合层^[1-4]。另外, NiCrAlY 涂层本身就具有韧性好、强度高及良好的抗高温氧化与抗热腐蚀性能,也可以单独作为高温防护涂层使用,

其制备通常采用等离子喷涂或物理气相沉积的方法^[5-8]。

目前对 NiCrAlY 涂层的研究主要集中在镍基高温合金表面,而在钛合金表面制备 NiCrAlY 的报道十分有限^[9-11],并且对其后续真空热处理工艺的研究还处于探索阶段。本文作者主要研究了真空热处理工艺对 NiCrAlY 涂层组织性能的影响,讨论了

① 收稿日期: 2004 - 04 - 08; 修订日期: 2004 - 07 - 22

作者简介: 李 佳(1979 -),男,硕士。

通讯作者: 夏长清,教授;电话: 0731-8830267; E-mail: xiaqgro@mail.csu.edu.cn

Ti6Al4V 基体/NiCrAlY 涂层界面元素扩散规律。

1 实验

1.1 材料及涂层制备

选择 Ti6Al4V 合金轧制板材作为实验基材, 试样被加工成尺寸为 15 mm × 10 mm × 2.5 mm 的小片。基体试样用 500# 砂纸磨光, 去除表面氧化物, 然后依次在碱液、蒸馏水中清洗, 最后在丙酮溶液中超声清洗, 干燥后装于沉积设备。

采用多弧离子镀(AIP)技术在 Ti6Al4V 基体表面沉积制备 NiCrAlY 涂层。实验用 NiCrAlY 靶材成分为: 57% Ni, 30% Cr, 12% Al, 1% Y。沉积工艺参数为: 先抽真空为 5×10^{-3} Pa; 然后在沉积涂层前进行预溅射, 轰击偏压为 600~800 V, 轰击电流为 120~140 A, 时间为 5~10 min; 沉积涂层时加工作偏压为 160~180 V, 工作电流为 120~140 A, 沉积时间为 120 min。

1.2 真空热处理

将沉积了 NiCrAlY 涂层的试样封于石英管中, 抽真空至 1.33×10^{-2} Pa, 用氩气保护。随后在箱式电阻炉中进行热处理, 选择 600、700、800、870、900、950 °C 6 个加热温度, 保温时间为 3 h。

1.3 检测分析

用金相显微镜和扫描电镜观察 NiCrAlY 涂层及界面的显微结构和形貌。采用 X 射线衍射、元素线扫描和面扫描技术研究了涂层的相组成及元素的扩散规律。为了检验热处理对涂层的强化效果, 对涂层进行了显微硬度测试。

2 结果与讨论

2.1 NiCrAlY 涂层结构

采用多弧离子镀技术在 Ti6Al4V 合金基体表面沉积制备了 NiCrAlY 涂层, 涂层表面光洁平整, 呈灰白色金属光泽。图 1 显示了 NiCrAlY 涂层的截面结构形貌, 可以发现涂层连续, 与钛合金基体结合紧密, 涂层厚度约为 18 μm, 计算沉积速率约为 0.15 μm/min。但是在微观结构上, 涂层表面凹凸不平, 发现有一些由粗粒子形成的凸瘤; 并且在涂层内部呈现出在沉积过程中形成的层状河流花纹, 夹杂有少许孔隙。此外, 在涂层与基体交接处还发

生了元素的交互作用, 形成了一层较薄的界面层。

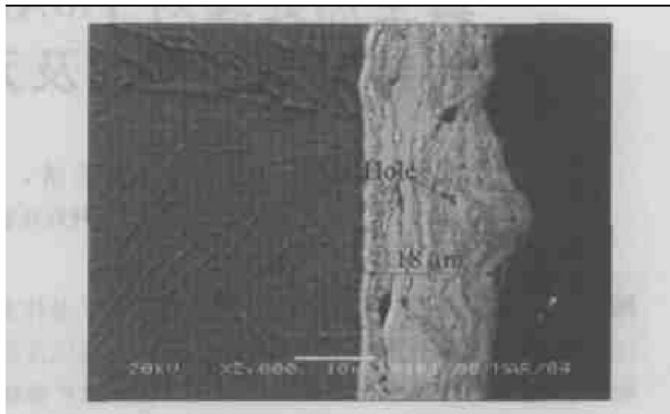


图 1 NiCrAlY 涂层的显微结构

Fig. 1 SEM microstructure of NiCrAlY coating

2.2 真空热处理对 NiCrAlY 涂层组织及界面结构的影响

图 2 所示为真空热处理后 NiCrAlY 涂层的显微结构与界面形貌。可以发现, 当真空热处理温度为 600 °C 时, NiCrAlY 涂层结构未发生明显变化; 经 700~900 °C 热处理过后, 沉积态涂层中原有的河流状花纹逐渐消失, 同时伴随有粒状析出相的出现; 并且涂层与基体的界面结构变得复杂, 有新的界面产物形成, 基体在靠近界面处也发生了明显相变。刘海平等^[12]的研究表明界面层由外至内依次为 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 、 TiNi 和 Ti_2Ni 。图 2(b) 显示, 当真空热处理温度为 700 °C 时, 界面处涂层一侧出现向涂层中生长的齿状 TiNi 相, 同时发现还有粗大针状 Ti_2Ni 相插向基体; 随着热处理温度提高到 800 °C, 界面处这种向涂层生长的齿状相和向基体生长的针状相明显长大, 如图 2(c) 所示; 当温度进一步提高到 900 °C, 界面反应显著加剧, 涂层与基体界面呈明显的分层现象, 基体中近界面处出现一条黑色带, 它是由于高温下基尔肯特(Kirkendall)扩散产生的疏孔造成, 并且界面反应形成的脆性化合物层中有裂纹出现, 如图 2(d) 所示, 它会严重影响涂层的结合强度及抗高温氧化性能。

为了研究真空热处理前后 NiCrAlY 涂层中的相组成变化, 对涂层表面进行了 X 射线衍射分析, 如图 3 所示。结果表明: 沉积态 NiCrAlY 涂层主要由 γ -Ni 相、 β -NiAl 相以及过饱和的 α -Cr 固溶体组成; 经 700 °C 以上热处理, NiCrAlY 涂层中有 γ' - Ni_3Al 金属间化合物析出, γ' 相与母体共格其晶胞立方体角上为 Al 原子所占据, 而立方体面上为 Ni 原子所占据; 并且随着热处理温度从 700 °C 升高至

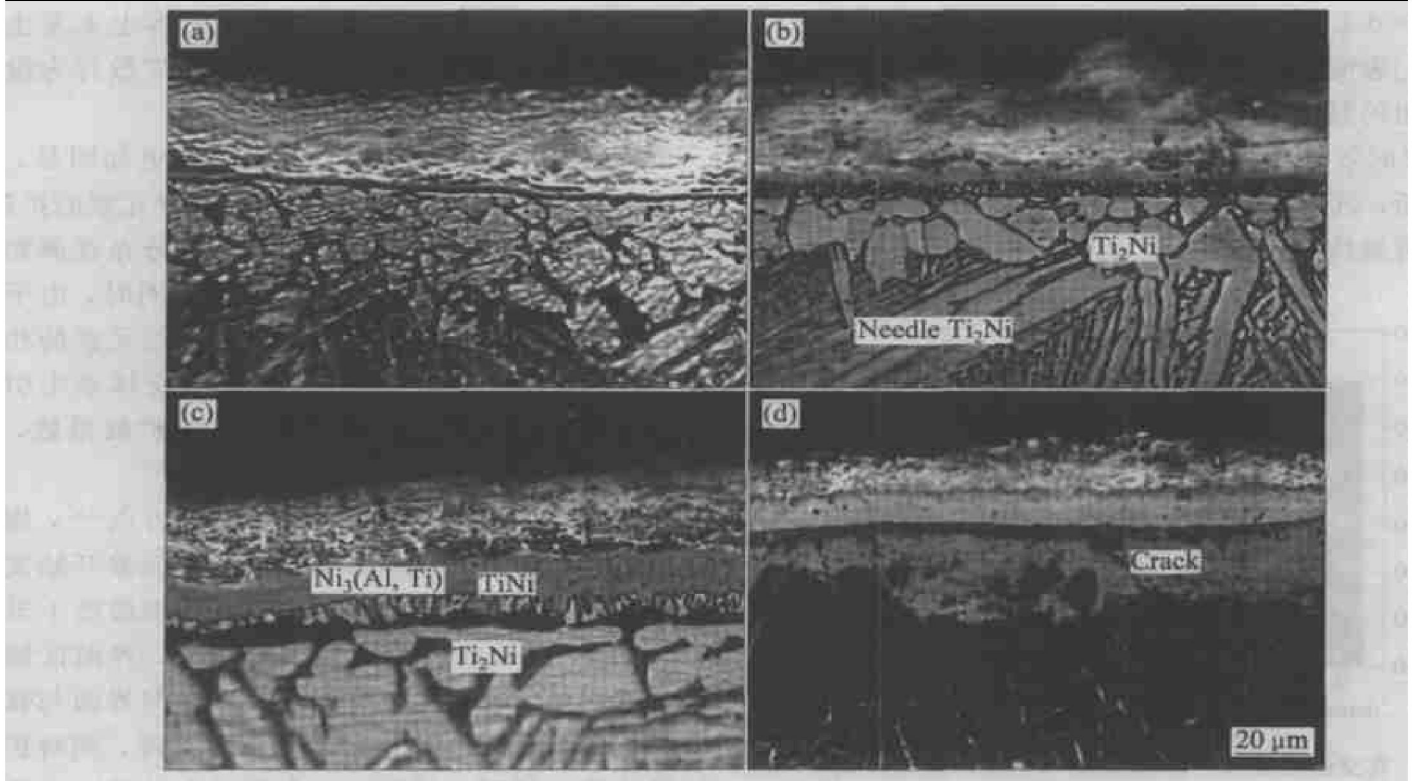


图 2 热处理对 NiCrAlY 涂层显微结构的影响

Fig. 2 Optical micrographs of NiCrAlY coating after vacuum heat treatment at different temperatures
(a) -600 °C; (b) -700 °C; (c) -800 °C; (d) -900 °C

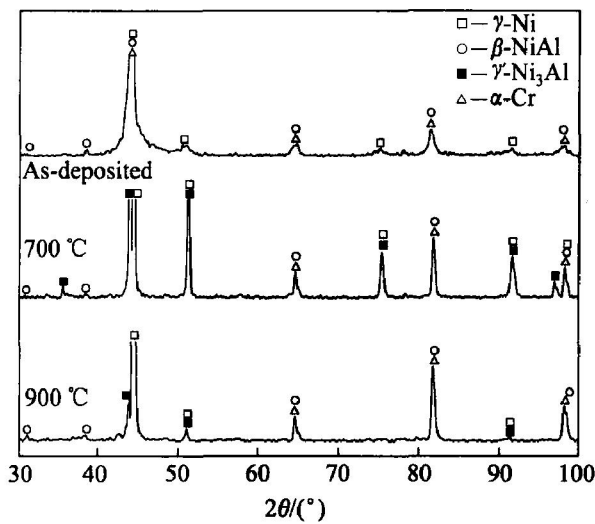


图 3 真空热处理前后 NiCrAlY 涂层的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of NiCrAlY coatings before and after vacuum heat treatment

900 °C, 涂层中 γ' -Ni₃Al 相的衍射峰强度明显下降, 含量显著降低。

从 Ni-Cr-Al 三元相图的等温截面可以发现, 当温度由 750 °C 升至 850 °C, γ' 相区呈减小趋势, 并且当温度进一步升高, γ' 相区显著增大。根据杠杆定律可以计算得 γ' 相含量呈减少趋势, 这一点与实

验结果完全吻合。 γ' 相是按照下述 3 个不同阶段的沉淀过程依次析出的: 1) γ' 沉淀相的预备状态; 2) 温度达约 700 °C 时的 γ' “单相脱离”阶段, 在此阶段中不稳定的中间相还和基体保持共格关系; 3) γ' 并存相的平衡状态。 γ' 相的生成除取决于温度外, 还与其它的合金元素如 Cr 有关, 特别是当其含量达到 19% 时, 也能使此相的含量增加。

2.3 真空热处理对 NiCrAlY 涂层显微硬度的影响

在沉淀预备状态和单相脱离状态中析出的 γ' 相, 并镶嵌于母相中呈弥散分布的异类粒子能阻碍位错滑移, 以塑性的降低来促进合金的强化。NiCrAlY 涂层热处理的目的是为了消除涂层在沉积过程中产生的残余应力, 提高涂层的致密度, 并且促进涂层与基体的冶金结合, 也可以看作是 NiCrAlY 合金的一个时效硬化过程。从 Ni-Cr-Al 合金中析出的 γ' 相细小弥散并且与基体保持共格关系, 能够强化合金基体^[13]。图 4 显示了热处理前后 NiCrAlY 涂层表面的显微硬度变化。沉积态 NiCrAlY 涂层的显微硬度为 HV_{0.10}796.5, 热处理温度为 600 °C 时, 硬度的提高不是很明显; 当温度提高到 700 °C 时, 硬度达到最大值 HV_{0.10}883.3;

当热处理温度进一步升高，硬度值开始下降，温度上升至 900 °C 后，硬度显著下降到不足 HV_{0.10}650。文献[14]表明，在 700~ 750 °C 的温度范围内，即 γ' 相脱离母相的温度区间，可以达到最大的沉淀硬化效果。如果时效温度接近 γ' 溶解界限时，沉淀过程会发生中断，沉淀相在原来的地方进行积聚；如果温度超过溶解线时，还会引起沉淀相的重新溶解。

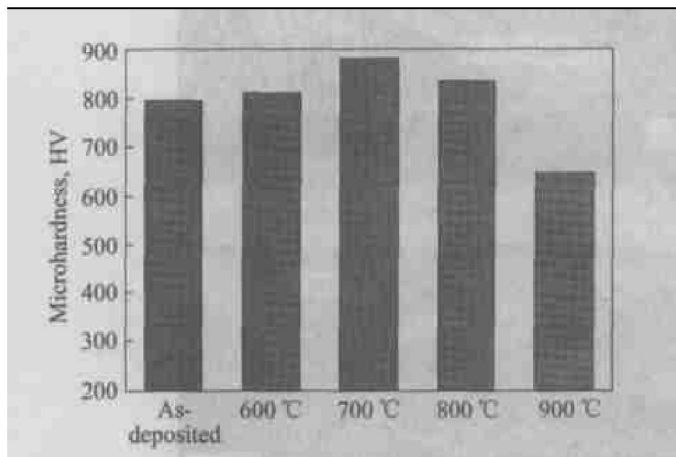


图 4 真空热处理对 NiCrAlY 涂层显微硬度的影响

Fig. 4 Effect of vacuum heat treatment on microhardness of NiCrAlY coating

2.4 真空热处理对 Ti6Al4V 基体/NiCrAlY 涂层界面元素扩散行为的影响

NiCrAlY 涂层在沉积过程中已经与钛合金基

体发生了部分元素的互扩散，扩散形成的界面层主要由钛、镍两种元素组成，铬、铝基本上未发生扩散。经 600 °C 后真空热处理，元素的扩散行为没有发生改变，与沉积态涂层相似。

当温度提高到 700 °C，扩散变得更加明显，如图 5 所示。界面区主要是发生了钛、镍元素的扩散，而铬的分布存在明显分界线，铬主要分布在原始界面外的涂层中并在涂层界面侧聚集。同时，由于界面区钛、镍的不断聚集，引起界面区铝元素的相对贫化。据文献[15]报道，在 Ni-Cr 合金体系中引入 5.8% (质量分数) 的铝时会降低铬的扩散系数，并且温度越低铬的扩散系数降低得越快。

870 °C 是界面固相反应的一个转折点^[16]，当温度为 870 °C 时固相反应显著加剧，铬元素开始发生扩散并参与界面反应，如图 6 所示。当温度上升到 950 °C 后，铬元素扩散变得十分明显，界面区铬元素含量明显上升，同时镍元素大量地向界面与钛基体中扩散，引起涂层中镍含量显著下降，相对扩散较慢的铬含量超过了镍，成为涂层中的第一主要元素，如图 7 所示。并且由于在发生 Kirkendall 扩散时，镍元素大量内迁依靠空位扩散机制进行，当空位浓度达到某一极限值时，就会凝集成宏观疏松孔，如图 7(a) 所示，引起涂层退化失效。高温下铬元素的作用机制有待进一步研究。

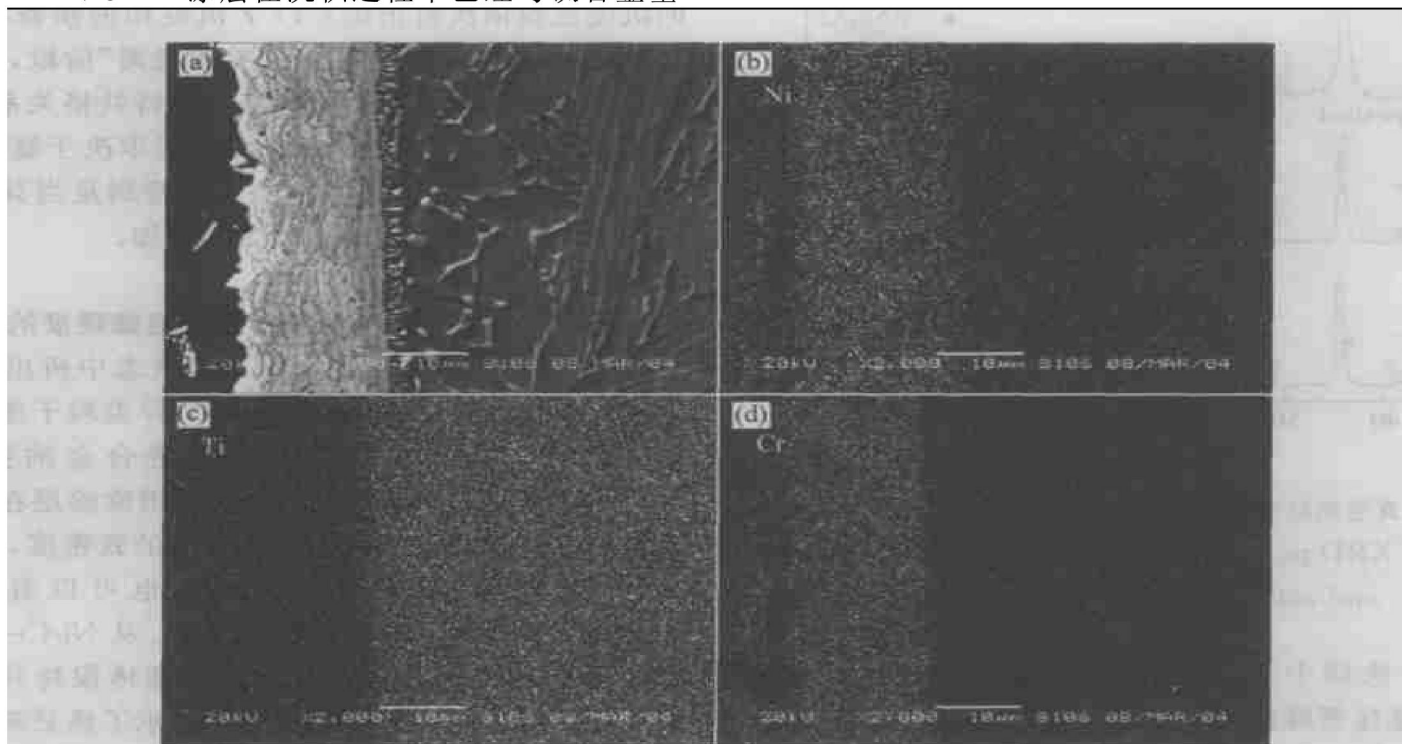


图 5 700 °C 真空热处理后界面形貌及元素面扫描分析

Fig. 5 SEM morphology (a) and element planar distributions of Ni (b), Ti (c), Cr (d) around interface after vacuum heat treatment at 700 °C

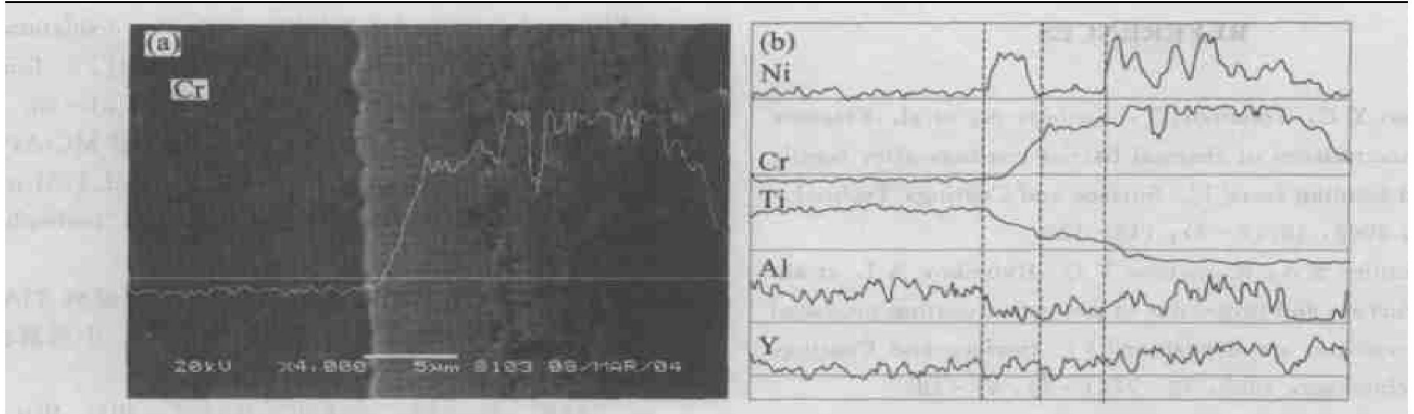


图 6 870 °C 真空热处理后涂层结构及元素扩散行为

Fig. 6 SEM morphology and element distribution around interface after vacuum heat treatment at 870 °C

(a) —Morphology and Cr distribution; (b) —Element linear distribution

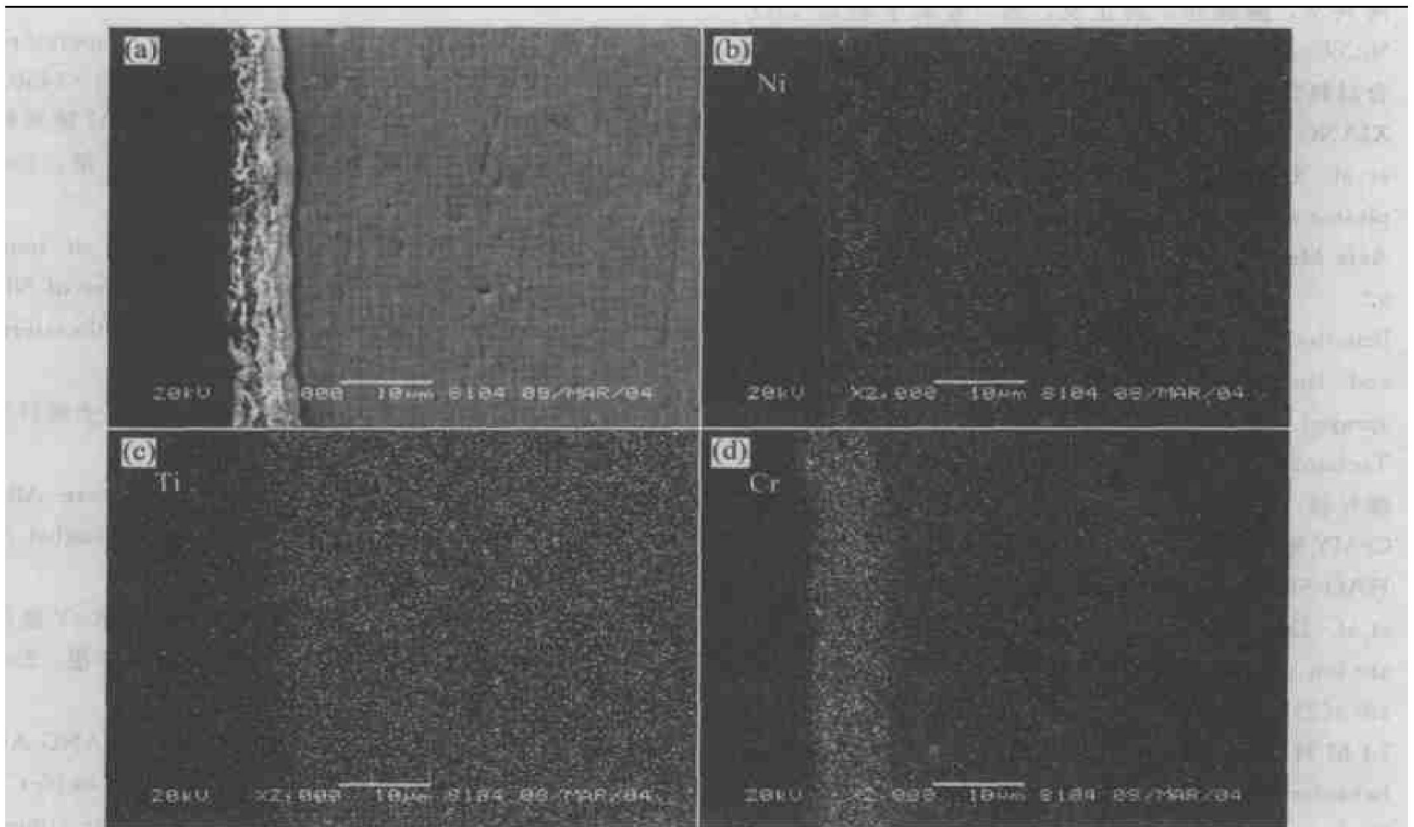


图 7 950 °C 真空热处理后界面形貌及界面元素面扫描分析

Fig. 7 SEM morphology (a) and element planar distribution of Ni (b), Ti (c) and Cr (d) around interface after vacuum heat treatment at 950 °C

3 结论

1) 在 700 °C 进行真空热处理, NiCrAlY 涂层中开始析出 γ' -Ni₃Al 相, 能提高涂层的表面硬度。

2) 在 700、800 °C 下进行热处理, Ti6Al4V 基体/NiCrAlY 涂层界面由外至内出现 Ni₃(Al, Ti)、TiNi 和 Ti₂Ni 中间化合物层, 并随温度的提高, 界

面处中间化合物层增厚; 当温度提高到 900 °C 以上, 界面反应加剧, 界面脆性化合物层中有裂纹出现, 会严重影响涂层的结合强度及抗氧化性能。

3) 在 700 °C 温度下主要发生了 Ni、Ti 元素的扩散, Cr 元素在 870 °C 开始扩散并参与界面反应。当温度升高到 950 °C, Cr 成为涂层中含量较多的元素, 并且由于大量 Ni 元素通过界面向基体扩散, 引起涂层的退化失效。

REFERENCES

- [1] Zhou Y C, Tonomori T, Yoshida A, et al. Fracture characteristics of thermal barrier coatings after tensile and bending tests [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 157(2-3): 118-127.
- [2] Leontiev S A, Kuznetsov V G, Rybnikov A I, et al. Structure and properties of protective coating produced by vacuum arc deposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 76-77(1-3): 41-46.
- [3] Rybnikov A I, Tchizhik A A, Ogurtsov A P, et al. The structure and properties of metal and metal-ceramic coatings produced by physical vapour deposition[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1995, 55(3-4): 234-241.
- [4] 向兴华, 陈康年, 刘正义, 等. 等离子喷涂 ZrO_2 -NiCoCrAlY 梯度涂层的成分分布与力学性能[J]. *复合材料学报*, 2000, 17(1): 89-92.
XIANG Xing-hua, CHEN Kang-nian, LIU Zheng-yi, et al. Compositional distribution and mechanical of plasma sprayed ZrO_2 -NiCoCrAlY graded coating[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2000, 17(1): 89-92.
- [5] Brindley W J, Miller R A. Thermal barrier coating life and isothermal oxidation of low-pressure plasma-sprayed bond coat alloys[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1990, 43, (1-3): 446-457.
- [6] 郝杉杉, 刘海平, 汪晓红, 等. 真空电弧镀沉积 NiCrAlY 涂层工艺[J]. *材料工程*, 1999(2): 40-42.
HAO Shan-shan, LIU Hai-ping, WANG Xiao-hong, et al. Deposition of the NiCrAlY coating by vacuum arc ion plating[J]. *Journal of Materials Engineering*, 1999(2): 40-42.
- [7] LI M H, ZHANG Z Y, SUN X F, et al. Oxidation of behavior of sputter-deposited NiCrAlY coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 165(3): 241-247.
- [8] 徐爱群, 黄海波, 王世栋. 磁控溅射 NiCrAlY 镀层的组织结构研究[J]. *东南大学学报*, 1996, 26(4): 136-138.
XU Ai-qun, HUANG Hai-bo, WANG Shi-dong. Investigation on the structure of magnetron sputtered NiCrAlY coatings[J]. *Journal of Southeast University*, 1996, 26(4): 136-138.
- [9] 曾潮流, 吴维岷, 朱圣龙. 溅射 NiCrAlY 涂层对 Ti_3Al 金属间化合物氧化性能的影响[J]. *航空材料学报*, 1994, 14(4): 21-25.
- ZENG Chao-liu, WU Wei-tao, ZHU Sheng-long. Effect of sputtered NiCrAlY coating on oxidation resistance of Ti_3Al intermetallic compound[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 1994, 14(4): 21-25.
- [10] TANG Z, WANG F, WU W. Effect of MCrAlY overlay coatings on oxidation resistance of TiAl intermetallics [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 99, (3): 248-252.
- [11] 唐兆麟, 王福会, 吴维岷. MCrAlY 涂层对 TiAl 金属间化合物抗高温氧化性能的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1997, 17(2): 116-120.
TANG Zhao-lin, WANG Fu-hui, WU Wei-tao. Effect of MCrAlY coatings on oxidation resistance of TiAl intermetallics[J]. *Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection*, 1997, 17(2): 116-120.
- [12] LIU Hai-ping, HAO Shan-shan, WANG Xiao-hong, et al. Interaction of a near α type titanium alloy with NiCrAlY protective coating at high temperatures[J]. *Scripta Materialia*, 1998, 39(10): 1443-1450.
- [13] 刘桂兰, 邹宇超. 回火温度对 NiCrAl 硬弹性合金组织和性能的影响[J]. *东北大学学报*, 1994, 15(4): 399-402.
LIU Gui-lan, ZOU Yu-chao. Effect of tempering temperature on structures and properties of NiCrAl hard elastic alloys[J]. *Journal of Northeastern University*, 1994, 15(4): 399-402.
- [14] 党刚译. 国外高温材料[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1963. 35-80.
DANG Gang transl. *High Temperature Alloys in Foreign Country* [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1963. 35-80.
- [15] 王冰, 黄荣芳, 汪爱英, 等. NiCrAlY 涂层真空热处理过程中元素的行为[J]. *金属学报*, 2000, 36(10): 1094-1098.
WANG Bing, HUANG Rong-fang, WANG Ai-ying, et al. Evolution of element distribution in NiCrAlY coating before and after vacuum heat treatment[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2000, 36(10): 1094-1098.
- [16] 汪晓红, 刘海平, 郝杉杉, 等. Ti_3Al 基体/NiCrAlY 涂层体系界面固态反应行为研究[J]. *航空材料学报*, 1997, 17(4): 8-14.
WANG Xiao-hong, LIU Hai-ping, HAO Shan-shan, et al. Study of the interfacial solid reaction between the Ti_3Al substrate and the NiCrAlY coatings[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 1997, 17(4): 8-14.

(编辑 龙怀中)