

[文章编号] 1004-0609(2002)02-0319-04

NiCoCrAlYHf 涂覆涂层/IC6A 合金基体界面区的微观结构^①

肖程波, 韩雅芳, 李树索, 宋尽霞, 李建平

(北京航空材料研究院 铸造高温合金研究室, 北京 100095)

[摘 要] 采用真空电弧镀的方法在定向凝固 Ni₃Al 基合金 IC6A 上沉积 NiCoCrAlYHf 涂层, 利用扫描电镜、透射电镜、电子探针能谱和 X 射线衍射技术研究了真空扩散处理态及在高温热曝下涂层/合金基体界面区的微观组织。研究表明: 界面区由沉积层、扩散层和影响层组成, 在 1 000 °C 曝晒 100 h 后涂层和基体的界面未产生裂纹, 扩散层和影响层的厚度有所增加, 沉积层中的 β -NiAl 相和 α -Cr 相数量减少, 影响层中的块状相的尺寸和数量有所增加, 并析出了一种杆状或针状的 δ -NiMo 相。界面区微观结构的变化与元素在涂层和基体间的相互扩散行为密切相关。

[关键词] Ni₃Al 基合金; 涂覆涂层; 微观结构

[中图分类号] TG 132.3⁺ 2

[文献标识码] A

先进航空发动机的热端部件, 如涡轮转子和导向叶片在工作温度下需要承受复杂的应力和恶劣的环境, 制作热端部件的材料在氧化和腐蚀环境的作用下, 其强度、抗蠕变能力、机械疲劳和热疲劳等性能可能会下降, 为避免或减缓材料的这种性能下降行为, 其中一个行之有效的办法是在材料的表面使用涂层。迄今为止, 随着高温合金在航空喷气涡轮发动机上的应用, 历史上发展了 3 种涂层, 即扩散型涂层、涂覆型涂层和热障涂层(TBC)^[1]。自 20 世纪 70 年代早期开始, 有不少研究工作者对高温防护涂层作过综述性回顾^[2~4]。当选择或设计一种涂层时, 需要针对涂层的使用环境考虑许多因素, 如涂层工艺、基体材料的成分和状态等。随着先进航空发动机涡轮前进口温度的逐步提高, 涂层与基体的相适应性, 包括化学相适应性和机械相适应性变得越来越重要。与扩散型涂层相比, M-Cr-Al-X (M= Ni, Fe 和/或 Co, X= Y, Hf, Si, Pt, Ta 等) 涂覆型涂层的主要优点是涂层的成分与基体成分相互独立, 能够被控制在较宽的范围内, 以设计出满足特定环境使用要求的、具备特殊成分的涂层^[5]。

IC6A 合金是在第一个用于航空发动机的 Ni₃Al 基定向凝固合金 IC6 的基础上发展起来的, 它可用作 1 100 °C 及其以下温度工作的航空发动机导向叶片和其它结构件材料^[6, 7]。IC6A 合金在保持 IC6 合金基本成分(Ni(7.5~8.5)Al(13.0~15.0)Mo

(0.02~0.1)B) 不变的前提下, 通过添加微量稀土元素钇, 使合金的高温抗静态和循环氧化性能得到显著改善^[8~11]。从室温至 1 100 °C, IC6A 合金都具有较高的屈服强度和较好的塑性, 在 760~1 100 °C 范围具有高的蠕变强度, 如 $\sigma_{100h}^{100^\circ\text{C}} = 102 \text{ MPa}$, 它还具有较高的初熔温度(1 300 °C)、低密度(7.9 g/cm³)和成本低廉等优点。迄今为止, 用 IC6A 合金试制的并涂覆 NiCoCrAlYHf 涂层的某先进航空发动机 II 级导向叶片已通过了 360h 的地面试车考核。本文作者研究了 NiCoCrAlYHf 涂层/IC6A 合金基体界面区的微观结构及其在高温热曝时的变化。

1 实验方法

合金采用双真空感应熔炼法, 先在真空感应炉中熔炼成 $d 75 \sim 80 \text{ mm}$ 的母合金锭, 然后采用快速凝固(HRS)法, 在 ISP2/IIHDS 真空感应炉中制备成定向凝固的[001] 向柱晶试块。试块在真空中经 1 260 °C, 10 h 的均匀化处理, 然后油冷至室温。采用真空电弧镀的方法在均匀化处理后的试样上沉积 NiCoCrAlYHf 涂层, 然后将试样进行 900~1 050 °C/2 h 真空扩散处理。

微观试样用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、电子探针能谱(EDS)和 X 射线衍射等技术手段分析。扫描电镜试样经抛光后在 JEOL JSM-

① [基金项目] 国家“八六三”计划资助项目(715-005-0020)

[收稿日期] 2001-04-26; [修订日期] 2001-08-12

[作者简介] 肖程波(1970-)男, 高级工程师, 博士。

5600 型扫描电镜中观察, 利用背散射电子(BSE)成像。透射电镜薄膜试样先人工减薄至 30~40 μm , 然后用离子减薄至所需厚度, 在 JEM-2010 型透射电镜中观察, 加速电压为 200 kV。电子探针仪为 JXA 8600 型。X 射线衍射仪为 BD-86 自动转靶型。

2 结果与讨论

2.1 真空扩散处理后涂层的微观结构

涂覆 NiCoCrAlYHf 涂层并经过 900~1050 $^{\circ}\text{C}$ /2 h 真空扩散处理后, 试样的典型横断面微观结构可以分为 3 层, 即沉积层、扩散层和影响层, 如图 1 所示。沉积层的厚度约 25 μm , 对沉积层所作的 X 射线衍射结果表明, 沉积层是由 γ -(Ni, Mo) 相、 γ' -Ni₃Al 相、 β -NiAl 相和 α -Cr 相组成的, 如图 2 所示。扩散层的厚度约 5 μm , 用电子探针能谱(EDS)技术分析出的扩散层成分为 Ni-10.44Co-13.70Cr-7.31Al-0.70Hf-3.23Mo(质量分数, %), 涂层中钼的含量太低而未检测到, 扩散层中含 3.23% Mo, 表明 Mo 在真空扩散处理时从基体扩散到了扩散层, 根据扩散层的化学成分可以看出, 扩散层主要是由 γ -(Ni, Mo) 相和 γ' -Ni₃Al 相组成。位于扩散层与基体之间的是影响层, 其厚度为 2~3 μm , 在真空扩散处理时影响层中析出了一些尺寸为 1~2 μm 的

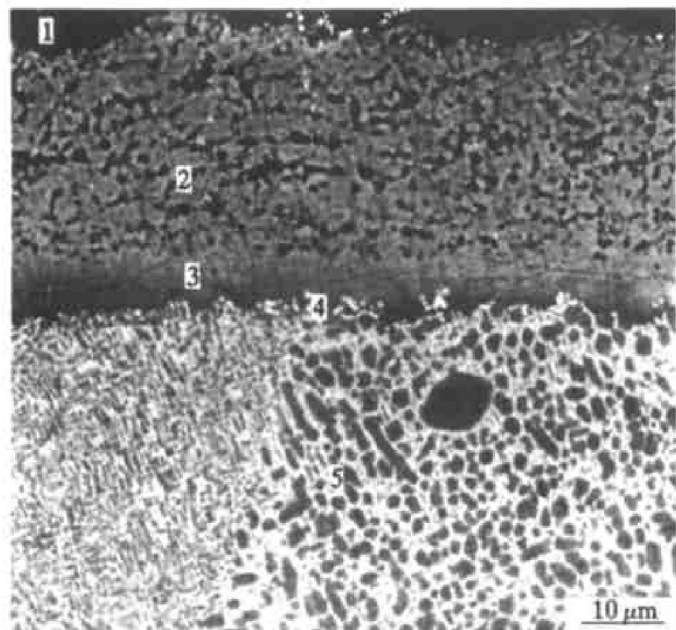


图 1 NiCoCrAlYHf 涂层真空扩散处理后试样的横断面微观结构

Fig. 1 Microstructure(in cross-section) of NiCoCrAlYHf overlay coating as annealed in vacuum

1—Mounting materials; 2—Deposition layer;
3—Diffusion layer; 4—Influence layer; 5—Substrate

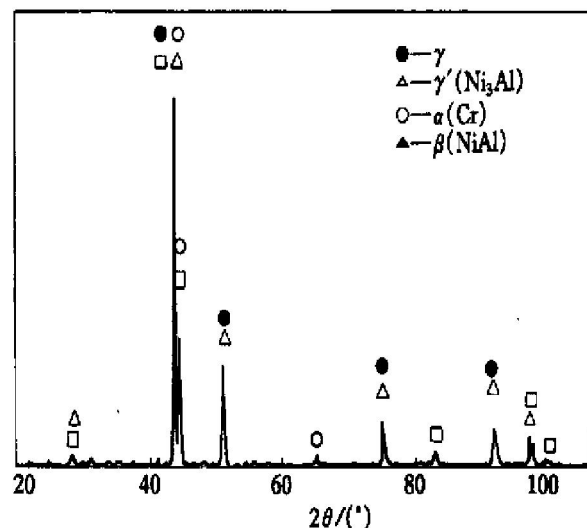


图 2 NiCoCrAlYHf 涂层沉积层的表面 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction pattern from surface of deposition layer of NiCoCrAlYHf overlay coating

白色块状相, 电子探针能谱分析其成分为 Ni-3.0Co-3.65Cr-7.49Al-0.31Hf-13.23Mo(质量分数, %), 该白色块状相的晶体结构有待进一步研究。

2.2 高温热曝时涂层/基体界面区的微观结构变化

涂覆 NiCoCrAlYHf 涂层的 IC6A 合金试样经真空扩散处理并在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 曝晒 100 h 后的典型横断面微观结构如图 3 所示。从图 3 可以看出, 涂层与基体的界面保持完好, 与真空扩散处理后的试样相比, 扩散层和影响层的厚度在热曝时有所增加, 分别增厚至 10 μm 左右和 5~10 μm 。除厚度变化外, 沉积层、扩散层和影响层的微观结构在热曝时也发生了不同程度的变化。由于 Al 和 Cr 不断消耗以形成表面氧化物, 沉积层中的 β -NiAl 相和 α -Cr 相不断减少; 用电子探针能谱(EDS)技术分析出的此扩散层成分为 Ni-6.06Co-5.66Cr-8.17Al-0.12Hf-3.83Mo(质量分数, %); 影响层中的白色块状相的尺寸和体积分数都增加了, 影响层中还析出了一些针状和杆状相, 能谱分析结果表明, 该相只含 Ni, Mo 两种元素, 且两种元素的物质的量比为 1:1, TEM 衍射分析结果表明该相与 IC6 合金在高温时效析出的 δ -NiMo 相具有相同的结构^[12], 图 4 所示为 δ -NiMo 相的透射电镜明场像。

高温热曝时 NiCoCrAlYHf 涂层/合金基体界面区微观结构的变化主要是由于元素的相互扩散引起的, 在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 曝晒 100 h 后各元素从涂层表面到合金基体的浓度变化如图 5 所示。涂层中 Y 和 Hf 的浓度因太低而无法被电子探针能谱仪检测到, 由于 NiCoCrAlYHf 涂覆试样在高温形成的主要氧化

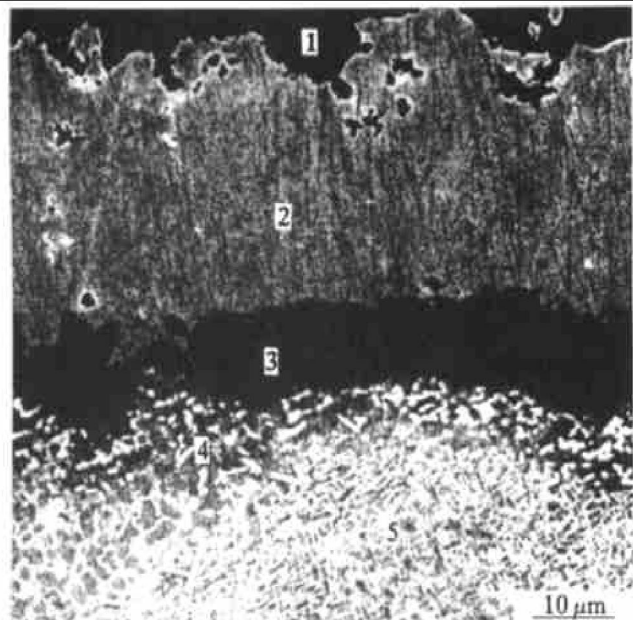


图 3 NiCoCrAlYHf 涂层试样在 1 000 °C 曝晒 100 h 后的横断面微观结构

Fig. 3 Microstructure (in cross-section) of NiCoCrAlYHf overlay coating after exposure at 1 000 °C for 100 h

1—Mounting materials; 2—Deposition layer;
3—Diffusion layer; 4—Influence layer; 5—Substrate



图 4 δ -NiMo 相的透射电镜(TEM)明场像

Fig. 4 Bright field TEM image of δ -NiMo phases

物是 α -Al₂O₃^[7], Y 和 Hf 的主要作用是提高 α -Al₂O₃ 氧化皮的粘着力^[13~16]。从图 5 可以看出:所有的元素高温热曝时都在涂层和基体之间发生了明显的扩散, Cr、Co 具有相似的扩散行为, 并且在离表面 30 μ m 之下几乎具有相同的浓度, 由于 Cr 和 Co 同 Mo 一样主要固溶于 γ 相中, 因此 Cr 和 Co 扩

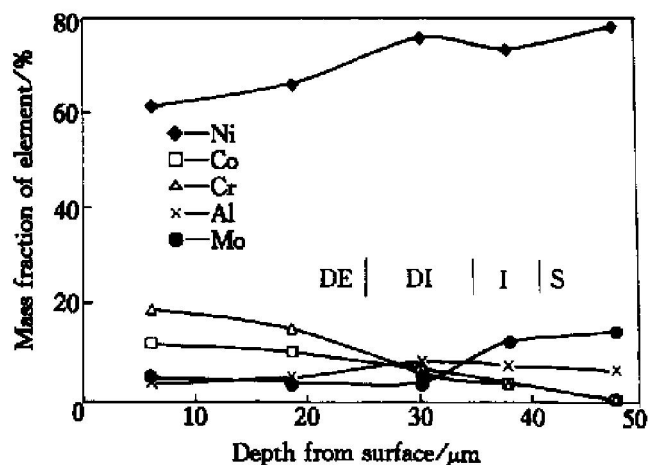


图 5 1 000 °C 曝晒 100 h 后各元素的含量随距涂层表面距离的变化关系

Fig. 5 Content of elements vs depth from surface of coating after exposure at 1 000 °C for 100 h
(DE—Deposition layer; DI—Diffusion layer; I—Influence layer; S—Substrate)

散到影响层就促进了 δ -NiMo 相的析出; 与其它元素相比, 由于 Mo 扩散到表面后持续形成挥发性的 MoO₃, 因此 Mo 从基体到涂层的扩散行为更明显; 虽然最初涂层中 Al 的浓度比基体中的高, 但由于 Al 在形成保护性的 α -Al₂O₃ 时被消耗, 因此热曝 100 h 后 Al 还是从基体扩散到涂层表面; 由于在形成连续的、稳定的 α -Al₂O₃ 之前, 涂层表面在开始热曝时会形成一层过渡的、尖晶石状的 NiO^[7], 再加上本身存在的浓度梯度, 因此 Ni 从基体扩散到涂层表面。

3 结论

涂层 NiCoCrAlYHf 涂层并经过 900~1 050 °C, 2 h 真空扩散处理后, 涂层/IC6A 合金基体界面区的典型横断面微观结构可以分为 3 层, 即沉积层、扩散层和影响层。沉积层、扩散层和影响层的微观结构在高温热曝时有所变化, 界面区微观结构的变化主要是由于元素的相互扩散引起的。

[REFERENCES]

- [1] Mevrel R. State of the art on high temperature corrosion resistant coatings [J]. Mater Sci & Eng A, 1989, 120: 13-24.
- [2] Goward G W. Protective coatings: purpose, role, and design [J]. Mater Sci Technol, 1986, 2(3): 194-200.
- [3] Strife J R, Sheehan J E. Ceramic coatings for carbon car-

- bon composites [J]. *Ceram Bull*, 1988, 67(2): 369–374.
- [4] Miller R A. Current status of thermal barrier coatings—an overview [J]. *Surf Coat Technol*, 1987, 30(1): 1–11.
- [5] Sauders S R J, Nicholls J R. Coatings and surface treatments for high temperature oxidation resistance [J]. *Mater Sci Technol*, 1989, 5: 780–798.
- [6] Xiao C B, Han Y F. Improvement of oxidation resistance and mechanical properties by the addition of yttrium and silicon in a Ni_3Al base alloy IC6 [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 1998, 11: 296–300.
- [7] Xiao C B, Han Y F, Li S S, et al. Effect of NiCoCrAlY-Hf overlay coating on performance of Ni_3Al base alloy IC6A [J]. *Mater Sci & Eng A*, 2000, accepted.
- [8] 肖程波, 韩雅芳. 钇提高 Ni_3Al 基合金 IC6 氧化皮/基体粘着力机制 [J]. *金属学报*, 1998, 34(11): 1158–1162.
- XIAO Cheng-bo, HAN Ya-fang. Mechanism of improving the coherence between oxide scale and substrate of Ni_3Al base alloy IC6 by yttrium [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1998, 34(11): 1158–1162.
- [9] Han Y F, Xiao C B. Effect of yttrium on microstructure and properties of Ni_3Al base alloy IC6 [J]. *Intermetallics*, 2000, 8: 687–691.
- [10] Xiao C B, Han Y F. Effect of yttrium on diffusion layer of $\text{Ni}_3\text{Al-Mo-B}$ alloy IC6 during high temperature oxidation process [J]. *Scripta Materialia*, 1999, 41(11): 1217–1221.
- [11] Xiao C B, Han Y F. Study on precipitates in $\text{Ni}_3\text{Al-Mo-B}$ alloy IC6 with addition of excess amount of yttrium [J]. *Scripta Materialia*, 1999, 41(5): 475–480.
- [12] Jin Y, Chaturvedi M C, Han Y F, et al. Crystal structure of $\delta\text{-NiMo}$ phase in a ternary Ni-Mo-Al alloy [J]. *Mater Sci & Eng A*, 1997, 225: 78–84.
- [13] Smeggil J G. Some comments on the role of yttrium in protective oxide scale adherence [J]. *Mater Sci & Eng A*, 1987, 87: 261–265.
- [14] Huntz A M. Influence of active elements on the oxidation mechanism of M-Cr-Al alloys [J]. *Mater Sci & Eng A*, 1987, 87: 251–260.
- [15] Jedlinski J, Mrowec S. The influence of implanted yttrium on the oxidation behavior of $\beta\text{-NiAl}$ [J]. *Mater Sci & Eng A*, 1987, 87: 281–287.
- [16] Gupta D K, Duvall D S. A silicon and hafnium modified plasma sprayed MCoCrAlY coating for single crystal superalloys [A]. *Superalloys 1984* [C]. USA: The Metallurgical Society of AIME, 1984. 711–720.

Microstructure of interfacial area between NiCoCrAlYHf overlay coating and substrate of alloy IC6A

XIAO Cheng-bo, HAN Ya-fang, LI Shu-suo, SONG Jin-xia, LI Jian-ping

(Cast Superalloys Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

[Abstract] The directionally solidified Ni_3Al base alloy IC6A was coated with NiCoCrAlYHf overlay coating by vacuum arc deposition method. The microstructure of interfacial area between NiCoCrAlYHf overlay coating and substrate of alloy IC6A was investigated with scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectrum (EDS) technique of electron probe micro-analyzer (EPMA) and X-ray diffraction technique for specimens as annealed in vacuum and after high temperature exposure. The results show that the interfacial area is consisted of deposition layer, diffusion layer and influence layer. No cracks are found in the interface between the coating and the substrate for the specimen after exposure at 1 000 °C for 100 h. During high temperature exposure, the width of the diffusion layer and influence layer increase slightly, the volume percentage of $\beta\text{-NiAl}$ phases and $\alpha\text{-Cr}$ phases in deposition layer decrease, the dimension and volume fraction of the bulk shape phases formed in the influence layer increase, and the rod like or needle like $\delta\text{-NiMo}$ phases precipitate in the influence layer. The microstructure change in the interfacial area is related to the inter-diffusion of elements between the coating and the substrate.

[Key words] Ni_3Al base alloy; overlay coating; microstructure

(编辑 龙怀中)