

文章编号: 1004-0609(2003)06-1451-05

Ni₃Al 基合金 IC6 及 MCrAlY 包覆涂层的抗腐蚀性能^①

李树索¹, 韩雅芳^{1, 2}, 肖程波², 宋尽霞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, 北京 100095)

摘 要: 采用离子电弧镀的方法在 Ni₃Al 基合金 IC6 上涂覆了 NiCrAlY, NiCoCrAlY 及 NiCoCrAlYHf 3 种 MCrAlY 涂层, 测试了 IC6 合金及其涂层 900 ℃ 时的抗热腐蚀性能。利用电子探针、SEM、X 射线等手段观察了腐蚀试样的微观结构, 分析了腐蚀产物的组成, 探讨了 IC6 合金及其涂层的腐蚀机理。结果表明: 3 种涂层均使 IC6 合金的抗热腐蚀性能有明显改善, NiCoCrAlY Hf 涂层的效果最为显著, 表面氧化膜的酸性溶解是造成热腐蚀的主要原因。

关键词: IC6 合金; MCrAlY 涂层; 热腐蚀

中图分类号: TG 174.44

文献标识码: A

1979 年 Alki 和 Izumi 发现 B 能提高多晶 Ni₃Al 的塑性, 使 Ni₃Al 基合金的研究得到了快速发展。IC6 合金是一种我国自行研制的 Ni₃Al 基定向合金, 合金为 Ni-Al-Mo-B 系, 具有密度小、强度高、塑性好、高温持久性能优越等特点, 目前已应用于某先进发动机的二级导向叶片中^[1-3]。在航空发动机涡轮叶片的实际应用过程中, 热腐蚀是一个值得关注的问题, 国外有些文献报道了发动机叶片在使用过程中由于热腐蚀导致失效的情况^[4-7]。IC6 合金属于弱抗氧化级, 由于 Mo 含量较高, 抗热腐蚀性能较差, 通过向 IC6 合金中加入微量的 Y 可使合金的抗氧化性能得到明显改善, 但对其抗热腐蚀性能的改善效果不明显^[8], 因此在使用过程中必须涂覆涂层。现在通常应用的防护涂层有铝化物扩散涂层和 MCrAlY 包覆涂层 2 种^[9-11], 实践证明 Al-Si 涂层抗热腐蚀的效果不甚理想, 因此本文作者研究了适用于 IC6 合金的 MCrAlY 包覆涂层。

1 实验

采用快速凝固法(HRS)在 ISP2/ HFDS 真空感应炉中制备定向凝固的 IC6 合金试板, 然后线切割加工成尺寸为 30 mm × 10 mm × 1.5 mm 的试片。

设计了 3 种不同成分的 MCrAlY 涂层, 分别为 NiCrAlY 四元涂层、NiCoCrAlY 五元涂层及 NiCoCrAlYHf 六元涂层, 采用离子电弧镀的方法在 IC6

合金试片上分别包覆这 3 种涂层。热腐蚀试验采用涂盐腐蚀, 涂盐成分为 5% NaCl+ 95% Na₂SO₄, 涂盐量为 0.1~0.3 mg/cm², 试验温度为 900 ℃, 每腐蚀 20 h 观察并清洗称量 1 次, 共进行 100 h。

用 JXA8600 型电子探针(EMPA)测试了涂覆态涂层的成分分布变化, 用 JSM-5600LV 型扫描电镜观察了试样涂盐腐蚀后涂层的形貌, 并利用 BD-86 型自动 X 射线衍射仪分析了腐蚀产物的相组成。

2 结果与分析

2.1 热腐蚀试验

IC6 合金空白试样及涂覆 NiCrAlY、NiCoCrAlY 和 NiCoCrAlYHf 涂层试样 900 ℃ 时的涂盐腐蚀结果如表 1 所示。

表 1 IC6 合金及其涂层的热腐蚀试验结果

Table 1 Hot corrosion experimental results of IC6 alloy and overlay coatings

Sample	Mass change/(mg·cm ⁻²)				
	20 h	40 h	60 h	80 h	100 h
No coating	-23.4	-53.0	-86.4	-116.2	-166.0
NiCrAlY	-2.8	-16.2	-30.3	-56.0	-94.8
NiCoCrAlY	-2.2	-8.7	-18.0	-36.7	-63.6
NiCoCrAlYHf	0.4	0.8	0.8	0.6	0.78

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)资助项目(715-005-0020)

收稿日期: 2003-01-20; 修订日期: 2003-05-07

作者简介: 李树索(1969-), 男, 副教授, 博士。

通讯联系人: 李树索, 博士; 电话: 010-82314488; E-mail: lishs@buaa.edu.cn

从表 1 所示的试验结果可以看出, 3 种涂层的抗热腐蚀性能较 IC6 空白试样均有大幅度的提高, 但每种涂层的抗热腐蚀性能也有较大差别, 其中 NiCoCrAlYHf 涂层抗腐蚀性能最佳。

图 1 所示为试样质量变化与时间的关系曲线。通常情况下合金的热腐蚀过程分为起始阶段和增长阶段, 由于涂盐腐蚀是一种加速腐蚀, 所以热腐蚀的起始阶段较短。从图 1 可以看到: IC6 空白试样的起始阶段非常短, 几乎从一开始就进入了增长阶段, 说明这种合金的抗热腐蚀性能较差。涂覆 NiCrAlY、NiCoCrAlY 和 NiCoCrAlYHf 涂层后, 合金的抗热腐蚀性能得到了改善。NiCoCrAlYHf 涂层在经过 100 h, 900 ℃热腐蚀后, 仅有轻微的质量增加量, 仍处于起始阶段, 说明这种涂层具有优异的抗热腐蚀性能。NiCrAlY 和 NiCoCrAlY 的抗热腐蚀性能介于空白试样和 NiCoCrAlYHf 涂层之间, 其中 NiCoCrAlY 涂层的性能稍好一些, 这 2 种涂层在前 20 h 内, 减量还比较小, 处于起始阶段, 而后腐蚀减量逐渐增加。

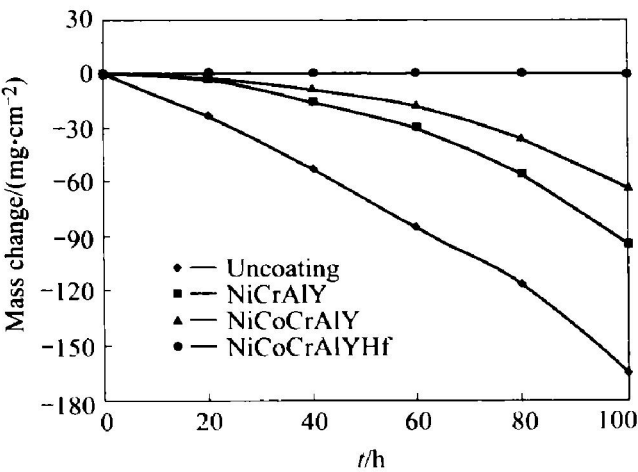


图 1 IC6 合金及其涂层 900 ℃ 涂盐腐蚀质量变化与时间的关系

Fig. 1 Mass change of IC6 alloy and overlay coatings as function of time during hot corrosion experiment at 900 ℃

2.2 热腐蚀试样的显微组织

图 2 所示为 IC6 合金及其包覆涂层涂盐腐蚀后的横截面组织。从图 2 可以看到: IC6 合金空白试样的表面组织已发生严重剥落, 并已出现较深的坑, NiCrAlY 四元涂层的表面组织也出现腐蚀后严重剥落的现象, NiCoCrAlY 五元涂层的表面组织腐蚀后虽然也出现剥落现象, 但剥落程度比 NiCrAlY 四元涂层要轻微一些, 而 NiCoCrAlYHf 六元涂层腐蚀后的表面基本没有发生剥落现象, 涂层组织仍较为致密。

2.3 腐蚀产物

对 IC6 合金及其涂层涂盐腐蚀后的表面经过清洗后进行能谱分析, 分析的面积约为 1 cm × 1 cm, 深度约为 0.5 μm, 结果如表 2 所示。可以看到: 涂盐腐蚀后, IC6 空白试样的表面腐蚀产物主要由 Ni, Al, Mo 的氧化物组成, 3 种元素的氧化物数量相差不大, 其中 Ni 的氧化物数量多一些。IC6 合金涂覆 NiCrAlY 涂层的表面腐蚀产物主要由 Cr 的氧化物组成, 还有少量 Al, Ni, Mo 及 Y 的氧化物。IC6 合金涂覆 NiCoCrAlY 涂层的表面腐蚀产物主要由 Al 和 Cr 的氧化物组成, 其中 Al 的氧化物更多一些, 还有少量 Ni, Mo, Y 的氧化物。IC6 合金涂覆 NiCoCrAlYHf 涂层的表面腐蚀产物主要由 Al 的氧化物组成, 还有少量 Cr, Ni, Mo, Y, Hf 的氧化物。由于检测深度的缘故, 可能含有少量基体或涂层的成分。

对腐蚀表面进行 X 射线衍射分析, 结果如图 3 所示。结合能谱分析结果(见表 2), 可以看到: IC6 空白试样表面腐蚀产物主要由 NiO, NiAl₂O₄, NiMoO₄ 及少量的 NiSO₄, Ni₃S₂ 组成; 涂覆 NiCrAlY 涂层试样表面的腐蚀产物主要由 Cr₂O₃ 及 NiO, NiMoO₄, MoO₂ 和 Y 的氧化物组成; 涂覆 NiCoCrAlY 涂层试样表面的腐蚀产物主要由 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 组成, Cr₂O₃ 数量较 NiCrAlY 涂层大幅度降低, 还有少量的 NiO, NiSO₄, NiMoO₄, MoO₂ 和

表 2 IC6 合金及其涂层腐蚀表面能谱分析结果

Table 2 EDS results on corrosive surface of IC6 alloy and overlay coatings(mass fraction, %)

Sample	O	Al	Ni	Mo	Cr	Co	Y	Hf
IC6	64.97	8.28	16.38	10.37				
IC6+ NiCrAlY	62.94	1.97	2.77	0.90	30.04		0.41	
IC6+ NiCoCrAlY	64.48	20.44	2.87	1.40	9.79	0.55	0.21	
IC6+ NiCoCrAlYHf	63.69	22.73	3.47	0.48	6.94	1.31	0.79	0.12

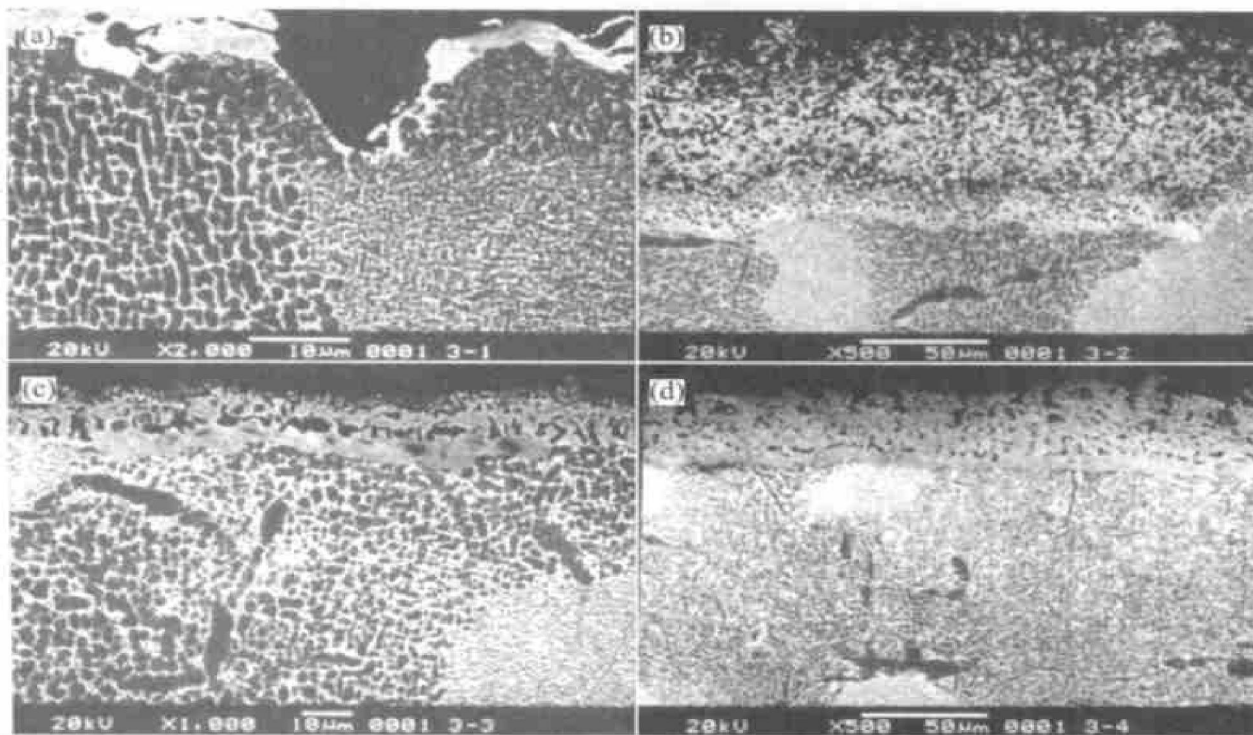


图 2 合金 100 h 热腐蚀后横截面的显微组织

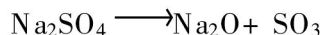
Fig. 2 Microstructures on cross section of samples corroded for 100 h
(a) —No coating; (b) —NiCrAlY; (c) —NiCoCrAlY; (d) —NiCoCrAlYHf

Y_2O_3 ; 涂覆 NiCoCrAlYHf 涂层试样表面的腐蚀产物主要由 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 组成, Cr_2O_3 数量较 NiCoCrAlY 涂层进一步降低, 同时还含有少量的 NiO, Y_2O_3 和 HfO_2 , 没有 Mo 的氧化物存在。

2.4 腐蚀机理

包覆在 IC6 合金上的 3 种涂层经过扩散处理后, 均发生了基体与涂层之间的互扩散, 电子探针分析结果如表 3 所示。在 NiCrAlY 和 NiCoCrAlY 涂层表面区域已经有一定含量的 Mo, 而 NiCoCrAlYHf 涂层表面区域的 Mo 含量还很低。

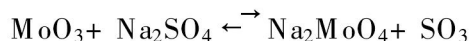
高温热腐蚀是由熔融态的 Na_2SO_4 侵蚀保护性氧化膜层引起的加速氧化^[12], Na_2SO_4 可看做由碱性组分 Na_2O 和酸性组分 SO_3 所组成, 即



$$K = \frac{a_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot a_{\text{SO}_3}}{a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}$$

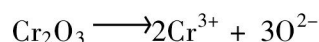
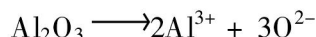
式中 K 为反应平衡常数; a 为活度。

IC6 合金中含有 14% 的 Mo, 涂覆涂层经过扩散处理后, 表面仍有不同含量的 Mo 存在, Mo 氧化生成 MoO_3 , 与 Na_2SO_4 有以下反应:

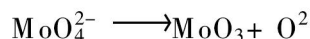
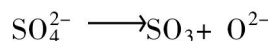


反应生成的 SO_3 使 Na_2SO_4 中 a_{SO_3} 增加而 $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ 降低, 熔盐呈酸性, 此时表面氧化膜中的 NiO, Al_2O_3

或 Cr_2O_3 被熔融分解产生以下反应:



氧化膜、熔盐界面上产生的 Ni^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , MoO_4^{2-} 都向熔盐外部扩散。在熔盐、气体界面上发生下列反应:



由于 MoO_3 及 SO_3 在高温下的不断蒸发, 使熔盐、气体界面上的氧离子浓度提高, Ni^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} 与 O^{2-} 结合重新在熔盐、气体界面上沉淀出多孔的非保护性的 NiO, Al_2O_3 , Cr_2O_3 或结合成尖晶石类型的氧化物。上述反应不断进行下去, 合金也遭到持续的腐蚀。

由此可知: NiCrAlY 涂层和 NiCoCrAlY 涂层由于扩散至表面的 Mo 含量较高, 腐蚀 20 h 后即进入了加速阶段, 而 NiCoCrAlYHf 涂层由于扩散到表面的 Mo 含量很低, 在涂盐腐蚀 100 h 后表面氧化膜仍保持良好的保护性, 热腐蚀仍处在孕育阶段。在涂层中, Y, Hf 都是作为微量元素加入的, 它们与氧的亲合力大, 易在氧化膜、合金界面上形成一些不连续的稀土氧化物颗粒, 因此对外部氧化膜起

表 3 不同深度涂层的化学成分

Table 3 Chemical compositions of coatings in different depths (mass fraction, %)

Distance from coating surface/ μm	Coating type	Ni	Co	Mo	Cr	Al
5	NiCrAlY	55.347	0	5.051	37.874	2.594
	NiCoCrAlY	56.465	14.285	3.934	19.873	4.128
	NiCoCrAlYHf	58.210	13.680	0.790	20.640	6.690
15	NiCrAlY	55.333	0	5.282	34.112	2.594
	NiCoCrAlY	60.316	13.051	4.772	16.857	4.495
	NiCoCrAlYHf	59.421	12.842	0.703	18.337	7.696

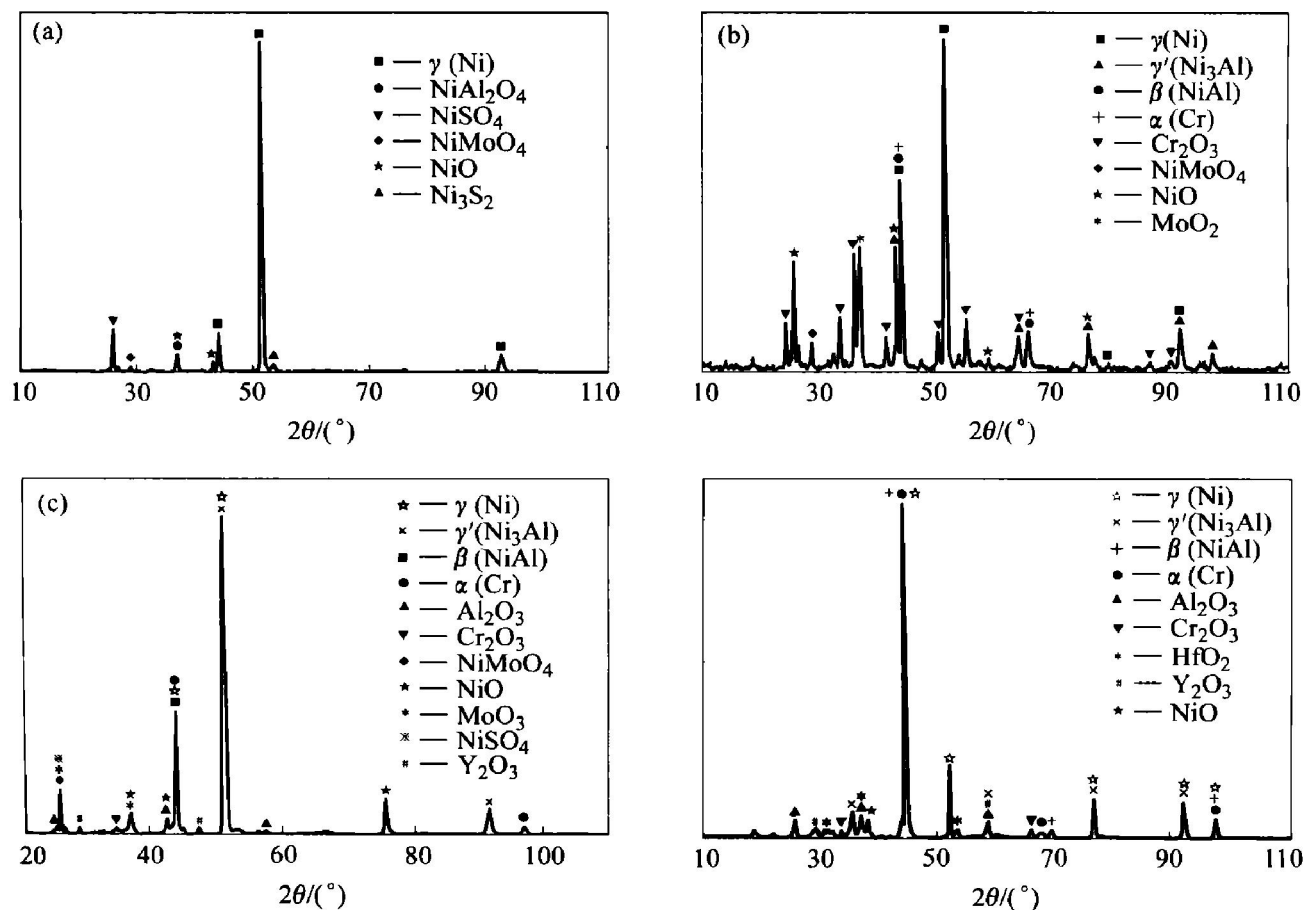


图 3 腐蚀表面 X 射线衍射谱

Fig. 3 X-ray patterns of corrosive surface

(a) —No coating; (b) —NiCrAlY; (c) —NiCoCrAlY; (d) —NiCoCrAlYHf

到了一定的楔固作用。另外 Hf 为涂层合金中难熔大原子半径元素，可以阻止元素扩散，从而降低涂层表面 Mo 的浓度，这可能是含 Hf 涂层表面 Mo 含量低的主要原因。

3 结论

1) 在 IC6 合金上涂覆 NiCrAlY 四元涂层、NiCoCrAlY 五元涂层及 NiCoCrAlYHf 六元涂层，均可使 IC6 合金的抗热腐蚀性能得到明显改善，其中 NiCoCrAlYHf 六元涂层的效果最为显著。

2) Mo 的氧化物使熔盐酸性提高，从而导致表面氧化物的酸性溶解，是合金及其涂层热腐蚀形成的主要原因。由于不同成分和组元的涂层对 Mo 扩散至表面的减缓作用是不相同的，NiCoCrAlYHf 六元涂层表面 Mo 含量最低，因而抗热腐蚀性能最佳。

REFERENCES

- [1] Han Y F, Li S H, Chaturvedi M C. Microstructural stability of the directionally solidified γ' -base superalloy IC6

- [J]. Mater Sci Eng A, 1993, A160: 271 - 279.
- [2] Han Y F, Chaturvedi M C. A high performance DS Ni_3Al base alloy for advanced gas turbine blades and vanes[J]. Acta Metall Sinica, 1995, 8: 497 - 502.
- [3] Han Y F, Wang Y M, Chaturvedi M C. Strengthening in a DS casting Ni_3Al base alloy IC6[J]. Advanced Performance Materials, 1995, 2: 259 - 268.
- [4] Eliaz N, Shemesh G, Latannision R M. Hot corrosion in gas turbine components[J]. Engineering Failure Analysis, 2002, 9: 31 - 43.
- [5] Stringer J. High temperature corrosion of superalloys[J]. Mater Sci Tech, 1987, 3(7): 482 - 493.
- [6] Goward G W. Progress in coatings for gas turbine airfoils [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108 - 109: 73 - 79.
- [7] Gurrappa I. Identification of hot corrosion resistance MCrAlY based bond coatings for gas turbine engine applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 139: 272 - 283.
- [8] Xiao C B, Han Y F. Effect of yttrium on diffusion layer of Ni_3Al alloy IC6 during high temperature oxidation process[J]. Scripta Materialia, 1999, 41(11): 1217 - 1221.
- [9] Sauders S R J, Nicholls J R. Coatings and surface treatments for high temperature oxidation resistance [J]. Mater Sci Tech, 1989, 5: 780 - 798.
- [10] Mevrel R. State of the art on high-temperature corrosion-resistant coatings [J]. Mater Sci Eng A, 1989, A120: 13 - 24.
- [11] Miller R A. Current status of thermal barrier coatings— an overview [J]. Surface and Coatings Technology, 1987, 30(1): 1 - 11.
- [12] Lee W H, Lin R Y. Hot corrosion mechanism of inter-metallic compound Ni_3Al [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 77: 86 - 96.

Corrosion resistances of Ni_3Al based alloy IC6 and MCrAlY overlay coatings

LI Shu-suo¹, HAN Yafang^{1, 2}, XIAO Cheng-bo², SONG Jinxia²

(1. School of Materials Science and Engineering,

Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China;

2. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: NiCrAlY, NiCoCrAlY and NiCoCrAlYHf overlay coatings were deposited on Ni_3Al based alloy IC6 by arc PVD method, and the corrosion resistance of the coating and uncoated alloy IC6 at 900 °C were tested. The microstructures of the samples after hot corrosion for 100h were observed by EPMA, SEM and XRD, as well the corrosive was analyzed. The results show that all the three MCrAlY coatings make the corrosion resistance of alloy IC6 improved, and the effect of NiCoCrAlYHf coating is rather better. The main factor of hot corrosion is that the scales in the surface are dissolved by acid melt salt.

Key words: alloy IC6; MCrAlY overlay coating; hot corrosion

(编辑 李向群)