

Ta 含量对 NiCoCrAlY 涂层性能的影响

陈建国¹, 张淑婷², 杜开平³, 欧阳佩旋²

(1. 北京航天无人机系统工程研究所, 北京, 100094; 2. 北方工业大学 机械与材料工程学院, 北京, 100144; 3. 北京矿冶科技集团有限公司, 北京, 100160;)

摘要: 采用真空雾化的方法制备了 Ta 含量为 0、2% 及 5% 的 NiCoCrAlYTa 合金粉末, 利用超音速火焰喷涂制备了三种涂层, 研究了 Ta 对合金粉末微观组织及物相的影响, 绘制了 1050 °C 条件下涂层的高温氧化动力学曲线, 研究了 500h 氧化试验后涂层组织和 β 相的分布, 初步探讨了 Ta 元素对改善涂层抗氧化性能的作用机理。研究结果表明: Ta 通过提高 MCrAlY 体系抗氧化元素的溶质浓度, 促进了氧化膜的形成, 随着 Ta 含量的增加, 涂层的内氧化程度降低, 涂层抗氧化性能提高。但含 Ta 涂层在长时间氧化条件下会生成 CrTaO_4 、 AlTaO_4 等尖晶石类氧化物, 且 Ta 的氧化物 PBR 值较大, 对涂层的抗热震性能不利。

关键词: NiCoCrAlYTa; 涂层; 高温氧化; 抗热震性能

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1674-7127(2019)09-0006-08

DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2019.03.006

Effect of Ta on High Temperature Performance of NiCoCrAlY Coatings

Jianguo Chen¹, Shuting Zhang², Kaiping Du³, Peixuan Ouyang²

(1. Beijing Aerospace Unmanned Vehicles System Engineering Research Institute, Beijing, 100094;

2. School of Mechanical and Materials Engineering, North China University of Technology, Beijing, 100144;

3. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160)

Abstract: The NiCoCrAlYTa alloy powder with a Ta concentration of 0, 2% and 5% was prepared by vacuum atomization. The coatings were prepared on Ni-based superalloy GH536 by HVOF. The effect of Ta element on the structure and phase of the alloy powder was analyzed. The oxidation kinetics curves of NiCoCrAlYTa coating were described. In addition, the coating structure and β phase distribution after 500 hours oxidation is also discussed. The results show that Ta element changes the concentration of antioxidant elements and coating internal oxidation, which improves the oxidation resistance of NiCoCrAlYTa. However, the coating containing Ta will generate spinel oxides such as CrTaO_4 and AlTaO_4 in the condition of long-term oxidation, and Ta has a large PBR value, which is adverse to the thermal shock resistance of the coating.

Keywords: NiCoCrAlYTa; Coating; High temperature oxidation; Thermal shock resistance

0 引言

航空发动机的叶片、燃烧室、火焰筒等关

键热端部件的高温氧化和腐蚀破坏是影响整机寿命、可靠性和运行安全性的主要因素, 在热端部件表面制备 MCrAlY(M: Ni, Co) 高温合金防护涂

第一作者: 陈建国 (1978-), 男, 研究员, xiangyuanchen@aliyun.com。

基金项目: 北京市教育委员会科技计划重点项目 (KZ201910009010)。

层,是解决这一问题最有效的方法^[1-3]。新一代航空发动机动力系统指标趋于极致化,如进气口温度超过 1500℃,叶片使用寿命需超过 300h 等,MCrAlY 高温合金涂层面临更高耐受温度、更长服役寿命和更高可靠性的挑战^[4-6]。为了进一步提高 MCrAlY 涂层的抗高温氧化及热腐蚀性能,人们进行了大量有益的探索,如对添加改性元素 Re, Zr, Hf, Ta, Si 等的 MCrAlY 涂层体系进行了广泛和深入的研究^[7,8],其中添加 Ta 元素的 NiCoCrAlYTa 六组元合金涂层已用于航空发动机叶片的防护,显著提高了叶片的高温抗氧化性能^[9-11]。国内外针对含 Ta 的涂层主要围绕喷涂工艺、涂层抗氧化等性能开展了相关研究,如广东省新材料研究所毛杰^[12]等人研究了不同热喷涂工艺对 NiCoCrAlYTa 涂层的显微结构和性能的影响,其结果表明,不同热喷涂工艺主要对涂层的孔隙率、氧含量、显微硬度产生影响,涂层物相组成未发生明显变化。而 Ta 元素在 NiCoCrAlY 涂层中的分布、Ta 含量在高温下对涂层抗氧化性能以及抗热震性能的影响等研究鲜有报道。因此,本文设计并制备了不同 Ta 含量的 NiCoCrAlYTa 涂层,并对合金材料的物相、微观组织、高温抗氧化性能、抗热震性能等进行了实验研究,期望能为 MCrAlY 涂层材料在不同环境下的应用提供参

考。

2 试验方法与过程

为了考察 Ta 含量对 NiCoCrAlY 涂层高温性能的影响并分析其作用机理,本研究设计了 Ta 含量(重量比)分别为 0、2% 及 5% 的 NiCoCrAlYTa 合金粉末,采用真空惰气雾化方法制备,取粒度分布为 26-53 μm 粉末,其主要化学成分含量如表 1 所示。热喷涂实验基材为 GH536,涂层的制备采用超音速火焰喷涂(HVOF)工艺,涂层抗氧化试样采用如下方法:在基材上连续喷涂制备厚涂层,将厚涂层从基材剥离,采用线切割加工制备尺寸约为 20×10×1.5mm 的涂层样品(质量约为 2.6g),在马弗炉中进行 1050℃ 的循环氧化试验,每隔 50h 时分别取样称重,观察 500h 氧化后涂层氧化增重、内氧化等的变化。采用 HITACHI S-500 型扫描电镜(SEM)及能谱仪(EDS)研究不同氧化阶段涂层及涂层/合金界面的组织形貌观察及成分分析。涂层的抗热震试验及制备方法如下:在直径 22mm 的基材上喷涂厚度约为 0.2mm 的涂层,在 1050℃ 下进行,步骤为放入炉中保温 10 分钟,取出试样后投入 20±5℃ 的水中淬冷 1 分钟为一个热震循环,拍照记录外观和热震循环次数。

表 1 GH536 和 NiCoCrAlYTa 粉末的成分

Table1 Chemical composition of GH536 and NiCoCrAlYTa powders(wt.%)

Sample	Ni	Co	Cr	Al	Y	Ta	Mo	Fe
GH536	Bal.	2.2	21.3	≤0.5	--	--	9.5	19.6
1	Bal.	23.3	20.2	8.4	0.5	0	--	--
2	Bal.	23.1	20.6	8.7	0.6	2.41	--	-
3	Bal.	22.9	21.1	8.5	0.6	4.56	-	-

3 试验结果与讨论

3.1 NiCoCrAlYTa 合金粉末的微观组织及物相

为了探究 Ta 元素对合金性能的影响,对不同 Ta 含量的三种粉末进行了物相及微观组织分析。图 1 为三种合金粉末的 SEM 照片,从图中可以看出,三种粉末中元素分布均匀,Ta 元素未出现明显的偏析,粉末有明显的两相结构,浅色相的为

基体相,深色为 β 相,随着 Ta 含量的增加,粉末中 β 相的含量逐渐提高。不同 Ta 含量合金粉末的物相组成如图 2 所示,从 XRD 结果可以看出,粉末的物相组成与传统 NiCrAlY 合金粉末基本一致,均为基体 γ 相和 β 相 Ni(Co)Al,添加 2.41% 和 4.56%Ta 的粉末主要衍射峰相同,衍射强度也较为接近,在本文试验范围内,Ta 元素含量对粉末的物相组成未产生明显的影响。

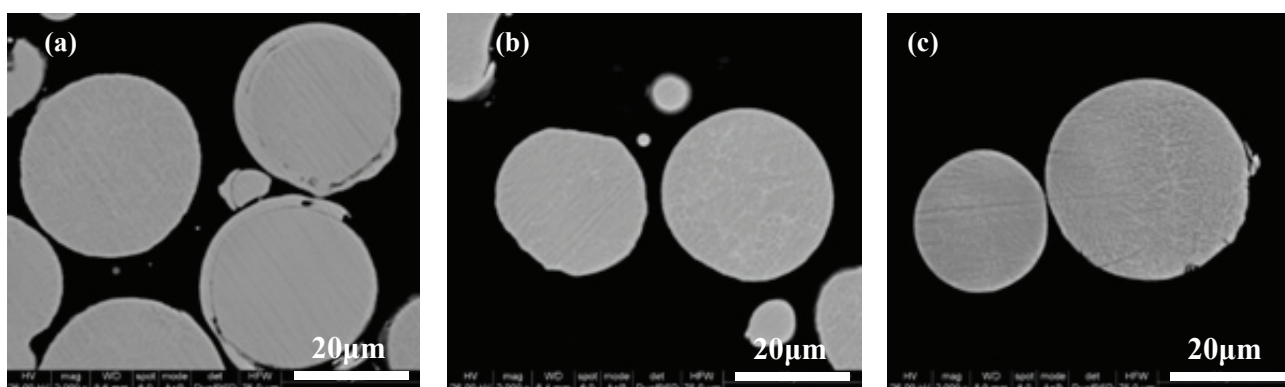


图 1 三种合金粉末剖面 SEM 形貌：(a)NiCoCrAlY；(b)NiCoCrAlY2.41Ta；(c)NiCoCrAlY4.56Ta

Fig. 1 SEM profile morphology of three kinds of alloy powders: (a)NiCoCrAlY, (b)NiCoCrAlY2.41Ta, (c)NiCoCrAlY4.56Ta

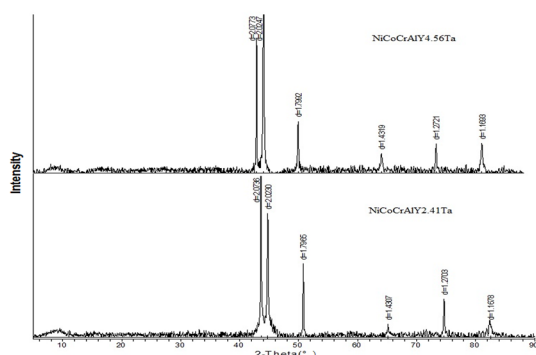


图 2 不同 Ta 含量合金粉末的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of alloy powders with different Ta contents

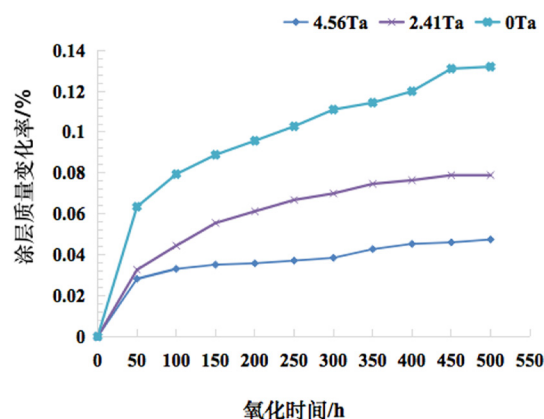


图 3 1050 °C × 500h 不同 Ta 含量涂层的氧化动力学曲线

Fig. 3 Oxygenation kinetics curves of coatings with different Ta contents at 1050 °C × 500h

3.2 涂层的高温氧化动力学

图 3 为三种涂层在 1050 °C 恒温条件下的高温氧化增重与氧化时间的关系曲线。从图中曲线的变化趋势可以看出，三种涂层在最初的 50h 氧化速率较大，与无 Ta 涂层相比，含 2.41%Ta 和 4.56%Ta 的涂层在前 50h 的氧化增重接近，均明显低于无 Ta 涂层。随着氧化时间的延长，三种涂层的氧化增重呈增加趋势，100h 之后氧化速率趋于平缓，且随着 Ta 含量的增加，涂层抗氧化能力增强。按照 HB5258-2000 的标准，三种不同 Ta 含量的涂层在 500h 都达到完全抗氧化级别。

MCrAlY 涂层中 β 相含量是影响涂层使用寿命的关键因素。对 1050 °C 氧化 500h 后的涂层进行 SEM 分析，从图 4 可以看出，随着 Ta 含量的增加，涂层的贫铝区厚度减小，剩余的 β 相含量增加，且 β 相尺寸趋于细小，其分布也更靠近涂

层表面，促进了连续和致密的 Al_2O_3 膜的形成，这都有利于提高涂层的使用寿命。根据 Wagner 理论，Ta 元素含量的增加实质提高了抗氧化元素的含量，则溶质元素更容易达到临界浓度，进而推进了合金由内氧化向外氧化发生的过程，外氧化发生后一旦形成连续致密的氧化膜，则合金即可具有良好的抗氧化性能^[13-15]，当合金表面形成一层较厚的氧化膜时，正负离子通过已形成的氧化膜的离子迁移控制着氧化速率，随着 Ta 的增加，具有较高含量的 2 号和 3 号涂层氧化速率降低，这说明 Ta 的加入，有降低 Ni、Co、Cr、Al、O 等离子扩散速率的趋势^[16]。从图 4 也可以看出，随着 Ta 含量的增加，涂层的内氧化点明显减少，离子扩散速率的降低将显著提升涂层的抗氧化性能。

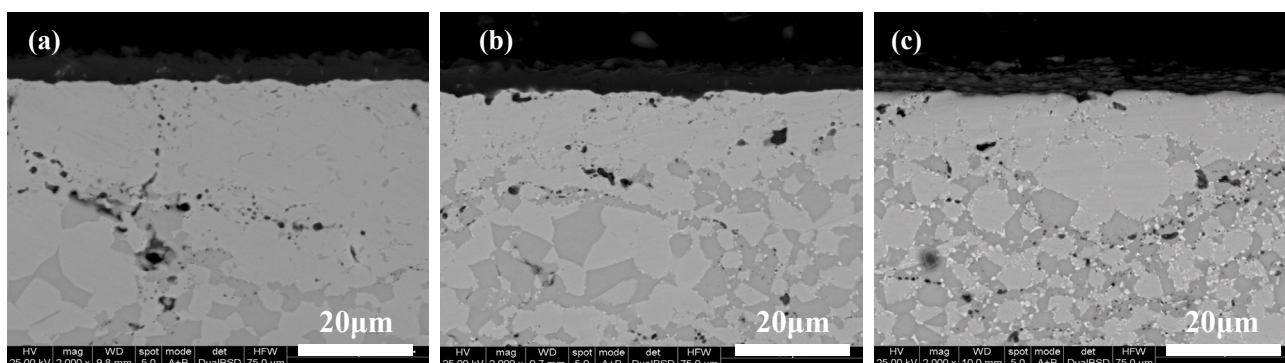


图 4 1050 °C × 500h 不同 Ta 含量涂层 SEM : (a)NiCoCrAlY ; (b)NiCoCrAlY2.41Ta ; (c)NiCoCrAlY4.56Ta

Fig. 4 SEM of coatings with different Ta contents at 1050 °C × 500h:

(a)NiCoCrAlY, (b)NiCoCrAlY2.41Ta, (c)NiCoCrAlY4.56Ta

3.3 Ta 元素对涂层抗热震性能的影响

抗热震性能可充分反应氧化膜与合金在温度变化情况下的结合力, 体现出热应力冲击下的氧化膜 / 基体界面状态^[17,18], 对于涂层的高温性能可提供重要的参考。图 5 为无 Ta 涂层和 4.56%Ta 的涂层在 1050 °C 热震试验循环的外观形貌对比, 从图中可以看出, 达到 100 次热震循环后, NiCoCrAlY4.56Ta 涂层表面粗糙, 出现明显裂纹,

在局部试样边缘出现翘起和剥落; NiCoCrAlY 涂层表面及边缘未发现微裂纹和翘起等, 涂层完整性较好。173 次循环后, NiCoCrAlY4.56Ta 涂层的裂纹从中心至边缘贯穿试样表面, 裂纹纵横交织成网状, 边缘处涂层呈灰白色, 氧化严重, 涂层失效; NiCoCrAlY 涂层在 173 次循环后, 颜色变深, 但涂层整体仍保持较完整, 未发现明显的裂纹及剥落情况。

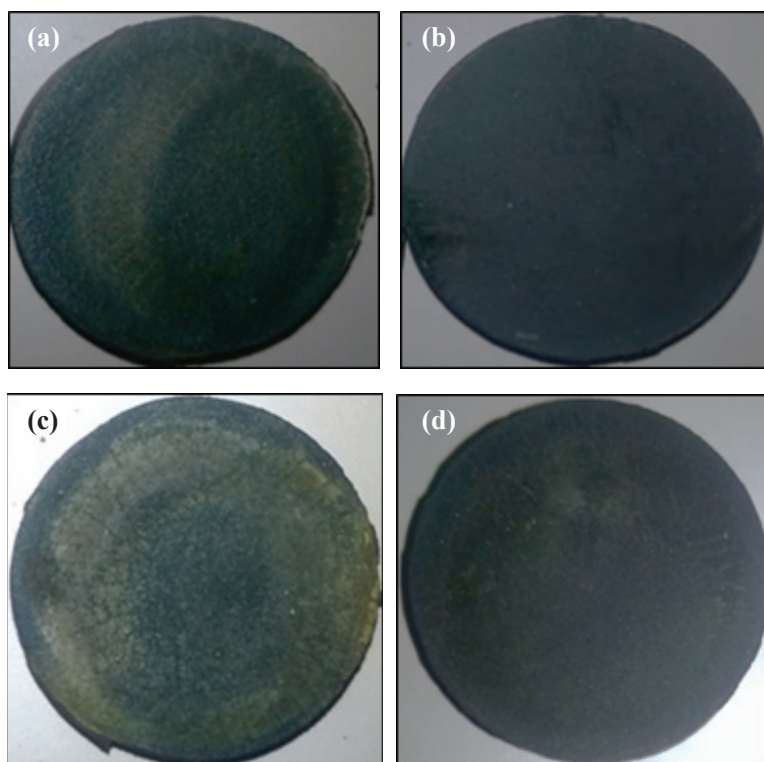


图 5 涂层抗热震试验表面形貌照片 : (a)100 次热循环后的 NiCoCrAlY4.56Ta ; (b)100 次热循环后的 NiCoCrAlY ; (c)173 次热循环后的 NiCoCrAlY4.56Ta ; (d)173 次热循环后的 NiCoCrAlY

Fig. 5 Surface morphology photographs of thermal shock resistance test of coatings: (a)NiCoCrAlY4.56Ta after 100 thermal cycles, (b)NiCoCrAlY after 100 thermal cycles, (c)NiCoCrAlY4.56Ta after 173 thermal cycles, (d)NiCoCrAlY after 173 thermal cycles

界面是材料物理、化学性质发生空间突变的二维区域,界面的稳定性直接影响到材料的力学性能。在界面上出现的杂质或溶质原子的偏聚,对材料的力学性能、抗裂性能以及耐腐蚀性能均产生不利于影响^[19,20],最易产生应力集中,增加热裂纹倾向,损害合金的强度和韧性,特别是抗热冲击性能。图6是NiCoCrAlY4.56Ta涂层在900℃氧化500h后的SEM形貌及氧化膜能谱分析结果,从A、B点EDS结果可以看出,氧化膜中不仅含量Ni、Co、Cr、Al元素,而且含有Ta元素。分析认为^[21],Cr₂O₃、Al₂O₃与Ta₂O₅能够反应生

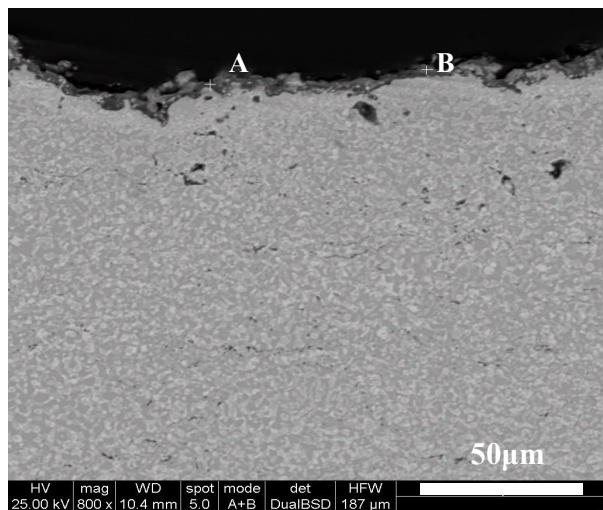


图6 NiCoCrAlY4.56Ta涂层在900℃氧化500h后的SEM形貌及氧化膜能谱分析

Fig. 6 SEM morphology and EDS analysis of NiCoCrAlY4.56Ta coatings after 500h oxidation at 900

成CrTaO₄、AlTaO₄等复合氧化物,会降低Al₂O₃膜的稳定性,CrTaO₄、AlTaO₄等复合氧化物属尖晶石类氧化物,尖晶石具有疏松多孔的结构,过量的尖晶石不仅增加氧化速率,而且Ta的氧化物PBR值(氧化物与形成该氧化物消耗的金属的体积比)大于Cr、Al的氧化物^[16],冷热循环过程中易使氧化膜脱落,而新生成的氧化膜又会经历生长阶段,这一过程都会加速合金损耗,降低涂层抗热冲击性能。因此,长时间氧化过程中,Ta含量的增加易引起冷热循环过程中涂层的抗热震性能下降。

Element	A Wt%	B Wt%
OK	17.54	20.46
AlK	30.58	43.36
CrK	26.43	17.59
CoK	07.64	05.49
NiK	07.43	07.29
TaL	10.38	05.81
Matrix	Correction	ZAF

4 结论

(1) NiCoCrAlYTa涂层在1050℃、500h达到完全抗氧化级别,Ta提高了涂层的抗氧化性能。合金氧化动力学研究表明,随着氧化时间的增加,涂层的氧化增重呈增加趋势,且随着Ta含量的增加,涂层β相含量增加,尺寸趋于细小,涂层抗氧化能力增强。

(2) Ta通过提高MCrAlY体系抗氧化元素的溶质浓度,推进了MCrAlY体系内氧化向外氧化发生的过程,促进了氧化膜的形成。高温条件下,Ta含量有降低Ni、Co、Cr、Al、O等离子的扩散速率的趋势,离子扩散速率的降低有助于提高涂层抗氧化性能,随着Ta含量的增加,涂层的内氧化程度降低。

(3) 含Ta涂层在长时间氧化条件下会生成CrTaO₄、AlTaO₄等尖晶石类氧化物,结构疏松多孔,同时Ta的氧化物PBR值较大,导致冷热循环过程中易使氧化膜脱落,影响涂层的抗热震性能。

参考文献

- [1]Shahzad S, Zhang Y D, Wang H F, et al. Influence of Re on high-temperature oxidation behavior of MCrAlY type coating alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(S1): 316-319.
- [2]Gurrappa I, Rao A S, Rao S. Thermal barrier coatings for enhanced efficiency of gas turbine engines[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(6): 3016-3029.
- [3]Salam S, Hou P Y, Zhang Y D. Compositional effects on

- the high-temperature oxidation lifetime of MCrAlY type coating alloys[J]. Corrosion Science, 2015, 95:143-151.
- [4] Padture N P, Gell M, Jordan E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296: 280-284.
- [5] Sohn Y H, Lee E Y, Nagaraj B A, et al. Microstructural characterization of thermal barrier coatings on high pressure turbine blades[J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 146: 132-139.
- [6] Raffaitin A, Fabrice C, Eric A, et al. Advanced burner-rig test for oxidation-corrosion resistance evaluation of MCrAlY/super alloys systems[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 3829-3835.
- [7] Liang J J, Wei H, Zhu Y L, et al. Influence of Re on the properties of a NiCoCrAlY coating alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2011, 27(5): 408-414.
- [8] Sudiro T, Sano T, Kyo S, et al. High temperature corrosion of CoNiCrAlY-Si alloys in an air-Na₂SO₄-NaCl gas atmosphere[J]. Materials Transactions, 2011, 52(3): 433-438.
- [9] Daniele B, Sylvie L K, Regine M, et al. Yttrium segregation and intergranular defects in alumina[J]. Philosophical Magazine, 2006, 86(10): 1401-1413.
- [10] 周宏明, 易丹青. 低压等离子喷涂 NiCoCrAlYTa 涂层的组织结构及抗氧化性能 [J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2008, 39(4): 741-746.
- [11] 周克崧, 梁兴华, 刘敏, 等. 低压等离子喷涂 NiCoCrAlYTa 涂层的氧化动力学 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 490-496.
- [12] 郭建亭, 周兰章, 李谷松. 高温结构金属间化合物及其强韧化机理 [J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(1): 1-34.
- [13] 毛杰, 邓春明, 吴相彬, 等. 不同喷涂工艺下 NiCoCrAlYTa 涂层的显微结构和性能 [J]. 材料导报, 2017, 31(8): 51-54.
- [14] Zhang S T, Du K P, Peng R L, et al. Influence of Si on microstructures and high-temperature properties of MCrAlY type coating[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(9): 2652-2656.
- [15] 任先京, 张淑婷, 杜开平, 等. Si 对 MCrAlY 涂层高温性能的影响 [J]. 热喷涂技术, 2016, 8(1): 11-16.
- [16] Zhang S T, Du K P, Ren X J, et al. Effect of Si on hot corrosion resistance of CoCrAlY coating[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(10): 2807-2811.
- [17] 李美栓. 金属的高温腐蚀 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [18] 彭新, 姜肃猛, 孙旭东, 等. 梯度 NiCoCrAlYSi 涂层的循环氧化及热腐蚀行为 [J]. 金属学报, 2016, 52: 625.
- [19] 于大千, 卢旭阳, 马军, 等. 梯度 NiCrAlY 涂层的 1000 和 1100 °C 氧化行为研究 [J]. 金属学报, 2012, 48: 759.
- [20] Malecka J. Effect of an Al₂O₃ coating on the oxidation process of γ -Ti Al phase based alloy[J]. Corrosion Science, 2012, 63: 287-292.
- [21] Chen M H, Shen M L, Zhu S L, et al. Preparation and thermal shock behavior at 1000 °C of a glass-alumina-NiCrAlY tri-composite coating on K38G super alloy[J]. Surface Coating Technology, 2012, 206: 2566.
- [22] 韩纷纷, 李辉, 张健, 等. Ta 对铸造镍基高温合金氧化行为的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2011, 23(2): 416-418.

(上接 29 页)

- coatings[J]. Surface & Coating Technology, 2016, 297: 11-18.
- [21] Cernuschi F, Lorenzoni L, Capelli S, et al. Solid particle erosion of thermal spray and physical vapour deposition thermal barrier coatings[J]. Wear, 2011, 271: 2900-2918.
- [22] Yang G J, Li C J, Zhang S J, et al. High-temperature erosion of HVOF sprayed $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coating and mild steel for boiler tubes[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(5-6): 782-787.
- [23] 陈林, 杨冠军, 李成新, 等. 热喷涂陶瓷涂层的耐磨应用及涂层结构调控方法 [J]. 现代技术陶瓷, 2016, 37(1): 3-21.
- [24] 王从曾, 刘会亭. 材料性能学 [M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2011: 106-109.
- [25] Yang G J, Li C J, Li C X, et al. Improvement of adhesion and cohesion in plasma-sprayed ceramic coatings by heterogeneous modification of nonbonded lamellar interface using high strength adhesive infiltration[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2013, 22(1): 36-47.
- [26] Li C J, Yang G J. Potential strengthening of erosion performance of plasma-sprayed Al_2O_3 coating by adhesives impregnation[J]. Journal of Materials Science Letters, 2003, 22: 1499-1501.
- [27] Li C J, Yang G J, Ohmori A. Relationship between particle erosion and lamellar microstructure for plasma-sprayed alumina coatings[J]. Wear, 2006, 260: 1166-1172.