单晶高温合金 NiCoCrAlYTa 涂层高温氧化行为研究

李佩[1]，云海涛[1]，姜嫄嫄[1]，刘建明[2]

（1. 中国航发南方工业有限公司，株洲 412002；
2. 矿冶科技集团有限公司，北京 100160）

摘要：飞机发动机及燃气轮机的发展要求更高的燃气进口温度，从而获得更高的推重比或功率输出，抗氧化 MCrAlY 涂层在其中发挥至关重要的作用。本文采用含有 Ta 元素的 Amdry997 粉末进行超音速火焰喷涂，研究涂层的高温氧化行为，并重点关注 Al 和 Ta 元素在涂层内不同相中的分布，及其对涂层与基体元素互扩散行为的影响。研究表明，Ta 元素对提高 γ'-Ni_3(Al,Ta) 相稳定性起到重要作用。

关键词：MCrAlY；高温氧化；互扩散

中图分类号：TG174.4 文献标识码：A 文章编号：1674-7127(2020)06-0006-05

DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2020.02.006

Oxidation Behavior of NiCoCrAlYTa Coating in High Temperature Oxidation

Pei Li[1], Haitao Yun[1], Yuanyuan Jiang[1], Jianming Liu[2]

(1.Aecc South Industry Co., Ltd., Zhuzhou 412002;
2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160)

Abstract: The development of air engines and gas turbines requires higher combustion and turbine temperatures for higher propulsion force or power generation. More durable and oxidation resistant MCrAlY coatings are then needed. In this study, Amdry997 powders containing Ta was used for HVOF spray. The high-temperature oxidation behavior of the coatings was studied by focusing on how Al and Ta elements were distributed in different phases of the coating and their influence on the interdiffusion behavior of elements between the coating and substrate. The results showed that the addition of Ta in the coatings increased the stability of γ'-Ni_3(Al,Ta) phase.

Key words: MCrAlY; High-temperature oxidation; Interdiffusion.

0 引言

MCrAlY 涂层已经被广泛应用于飞机发动机和燃气轮机热端部的抗氧化防护中[1]，MCrAlY 涂层可以通过添加微量元素提高抗氧化性，其中最典型的元素是 Y。Y 元素被认为可以通过清除 S 杂质及钉扎作用明显改善表面氧化膜的粘附力[2,3]。其他的活性元素，比如 Hf、Si、稀土元素，也被添加入涂层增加氧化膜粘附力或缓解氧化膜与涂层基体之间的应力[4-6]。除了涂层抗氧化性，涂层与基材之间的互扩散也是影响涂层寿命的重要因素。一些研究学者通过添加重金属元素降低

第一作者：李佩 (1989-)，女，工程师，E-mail: 741858719@qq.com。

基金项目：国家科技重大专项 (2017-VII-0012-0109)。

元素扩散速度或改善涂层力学性能 [7-10]。Ta 元素被认为是一种可能改善涂层高温性能的元素，一些关于 Ta 元素对合金粉末氧化行为影响的研究也有相关报道 [11-13]。报道结果表明，氧化初期 Ta 主要固溶于合金相中，但氧化后期 Ta 会向表面迁移形成富 Ta 相。但是目前的已有的研究尚未深入关注 Ta 对涂层与基体互扩散的影响，且对涂层氧化行为的影响也需要继续深入研究。

为了更深地理解 Ta 元素对涂层氧化、相组织及与基体互扩散行为的影响，本文使用 Amdry997 粉末作为原料进行涂层制备，重点研究 Al 和 Ta 在高温氧化过程中的分布和扩散行为。

1 实验与方法

使用一种镍基单晶作为基材，名义成分为 Ni-4.3Cr-9Co-8W-2Mo-5.7Al-7.2Ta-2Re-0.6Nb- 其他 (wt.%)。采用欧瑞康美科公司的 Amdry 997 粉末 (Ni23Co20Cr8.5Al4Ta0.6Y) 作为喷涂原料，粉末形貌如图 1(a) 所示。采用超音速火焰 (HVOF) 喷涂约 100μm 厚的 MCrAlY 涂层（图 1b）。涂层样品经过约 1100℃真空 4 小时和 870℃大气 12 小时热处理。

热处理后的样品进行大气高温氧化。由于 HVOF 喷涂涂层内氧化严重，本研究还使用热压方法 (SPS) 制备了合金（热压合金）并进行了氧化，以研究无内氧化情况下 Amdry 997 合金中元素在各相中分布。氧化后的涂层在扫描电镜 (SU5000) 下进行形貌观察，使用能谱仪进行成分分析。涂层样品形貌可由背散电子和二次电子成像，其中背散图像能够反应元素分布情况，例如重金属元素多的区域会更亮。

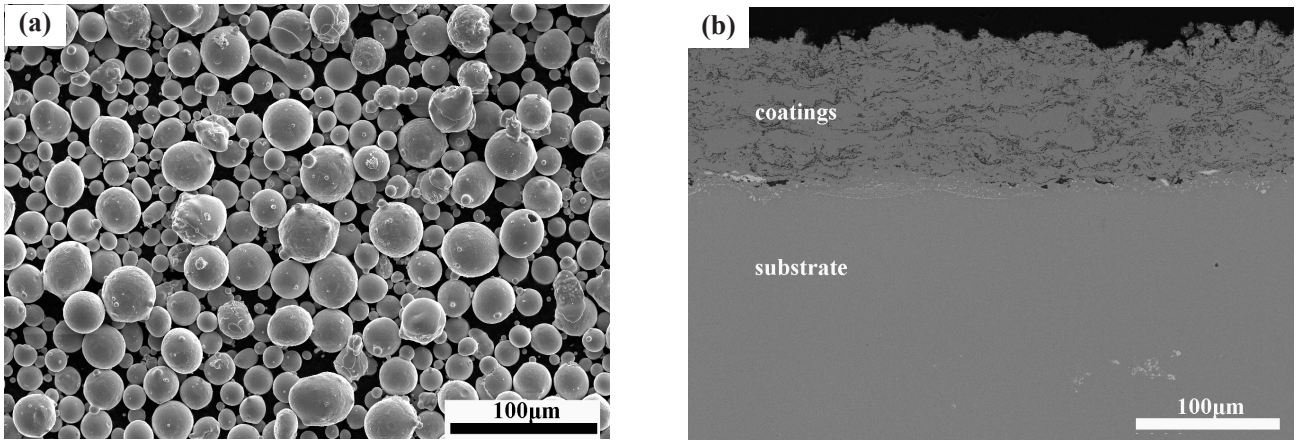

图 1 Amdry997 粉末及涂层 SEM：(a) Amdry997 粉末的表面形貌；(b)HVOF 制备的 Amdry997 涂层横截面

Fig.1 SEM of Amdry 997 powder and coatings: (a) Amdry 997powder morphology; (b) cross section of Amdry 997 coatings deposited by HVOF

2 结果与分析

2.1 涂层表面分析

由 Amdry997 MCrAlY 粉末形貌可以看出（图 1(a)），粉末呈球形或类球形，粉末粒径为 5~38μm。图 1(b) 展示了超音速火焰喷涂制备的涂层横截面形貌。涂层厚度约 100μm。喷涂过程中出现细粉被烧蚀氧化现象，导致涂层中含有明显的内氧化（图 1(b)）。经过能谱分析，这些内氧化物主要是氧化铝。由于 Al 元素的喷涂内氧化，涂层金属基体内 Al 含量较名义成分偏低（见表 1）。

图 2(a) 展示了涂层经过热处理后表面的背散电子图像。其中灰色部分主要是氧化铝，发亮部分为 NiCoCr 富集的尖晶石氧化物（能谱成分见表 1）。尖晶石氧化物的生成主要是因为氧化铝膜的生长得不到充足供给造成。在尖晶石相中（图 2b），Ta 元素也可以被检测出，其含量与涂层中 Ta 元素含量接近（见表 1）。

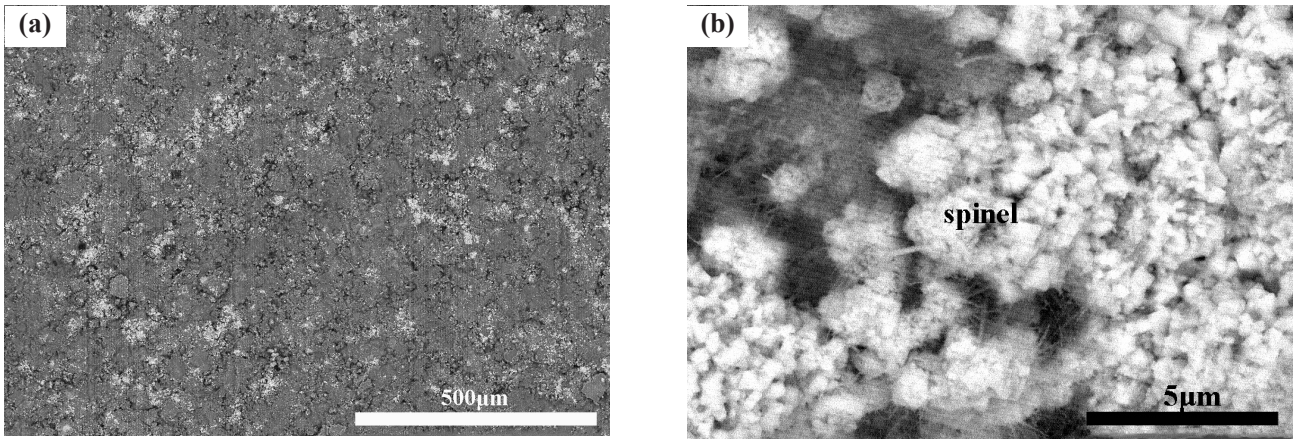

图 2 Amdry997 涂层经过热处理后的 SEM：(a) 涂层表面背散电子图像；(b) 背散电子图像 “ 白色 ” 尖晶石相

Fig.2 The SEM of the Amdry997 coatings after heat treatment: (a) surface morphology of coating (BSE) before oxidation, (b) "brighter" spinel phases under BSE image mode

表 1 能谱分析得到的涂层成分

Table 1 The concentration of the coating analyzed by EDS

类型	成分，wt.%
涂层名义成分	Ni23Co20Cr8.5Al4Ta0.6Y
喷涂涂层横截面整体成分	Ni-22.2Co-17.1Cr-8.4Al-0.3Y-4.2Ta-3.7O
喷涂涂层横截面金属基体成分	Ni-22.3Co-18.2Cr-5.0Al-0.3Y-0.6Ta
喷涂涂层表面氧化铝成分	39Al-39O-9Ni-6Cr-6Co-1Ta-0.5Y
喷涂涂层表面尖晶石成分	25Cr-23O-20Co-19Ni-11Al-2Ta-0.1Y
喷涂涂层表面富钽氧化物成分	40O-29Ta-17Al-6Cr-6Ni-3Co

Ta 富集氧化物也被单独检出，如图 3 所示，发亮的部分为明显含 Ta 的氧化物（能谱成分见表 1）。这些细小的富 Ta 氧化物尺寸在 50~500nm 范围，如图中箭头所示。能谱分析结果表明，在喷涂态下，涂层表面 Ta 含量与涂层成分接近，但当经过热处理后，表面 Ta 的含量明显降低，这说明，虽然涂层表面形成了含 Ta 氧化物，但是 Ta 还是主要分布在涂层内部金属相中。

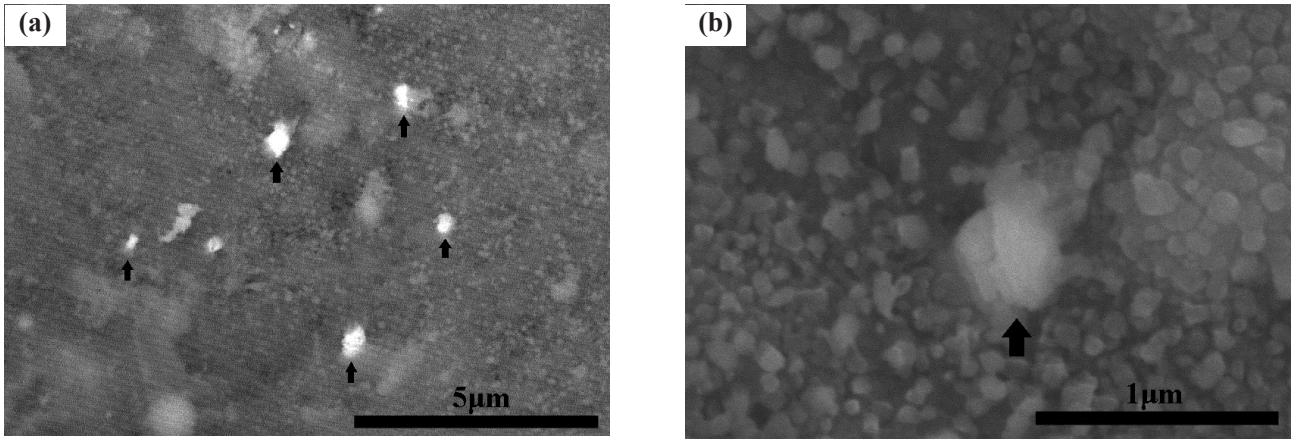

图 3 涂层表面形成的含 Ta 氧化物的 SEM：(a) 背散图像；(b) 二次电子图像

Fig.3 SEM of Ta oxides at coating surface: (a) BSE image; (b) SE image

2.2 涂层 - 基体互扩散分析

表 2 展示了涂层及合金在不同氧化温度和时间下主要金属相和相中 Al 和 Ta 元素成分。结果显示，在 1100℃下，超音速火焰喷涂涂层主要以 γ 相为主。在热压合金中，1000℃下为 γ 和 β 相；900℃下为 γ、β 和 γ'。由能谱分析结果可以看出，γ 相中 Al 含量约 3~5%，β 相中 Al 含量为 10~18%。Ta 元素在 γ' 相中含量明显最高 (900℃)，在无 γ' 相的高温下 Ta 元素在 γ 和 β 相中分布无明显差异。物相是通过能谱分析结合作者经验确定（能谱标定见图 4）。

表 2 能谱分析得到的 Amdry997 各相 Al 和 Ta 的成分

Table 2 The concentration of Al and Ta in phases of the Amdry997 analyzed by EDS

类型	相	Al, wt.%	Ta, wt.%
Amdry 997 涂层，1100 ºC，2.5h	γ	5.0	0.6
Amdry997 热压合金，900 ºC，2h	γ	5.3	1.8
	γ'	10.8	9.0
	β	17.7	1.3
Amdry997 热压合金，1000 ºC， 2.5h	γ	2.7	3.7
	β	10.7	4
Amdry997 热压合金，1100ºC，2.5h	γ	4.3	3.2
	β	15.7	2.6

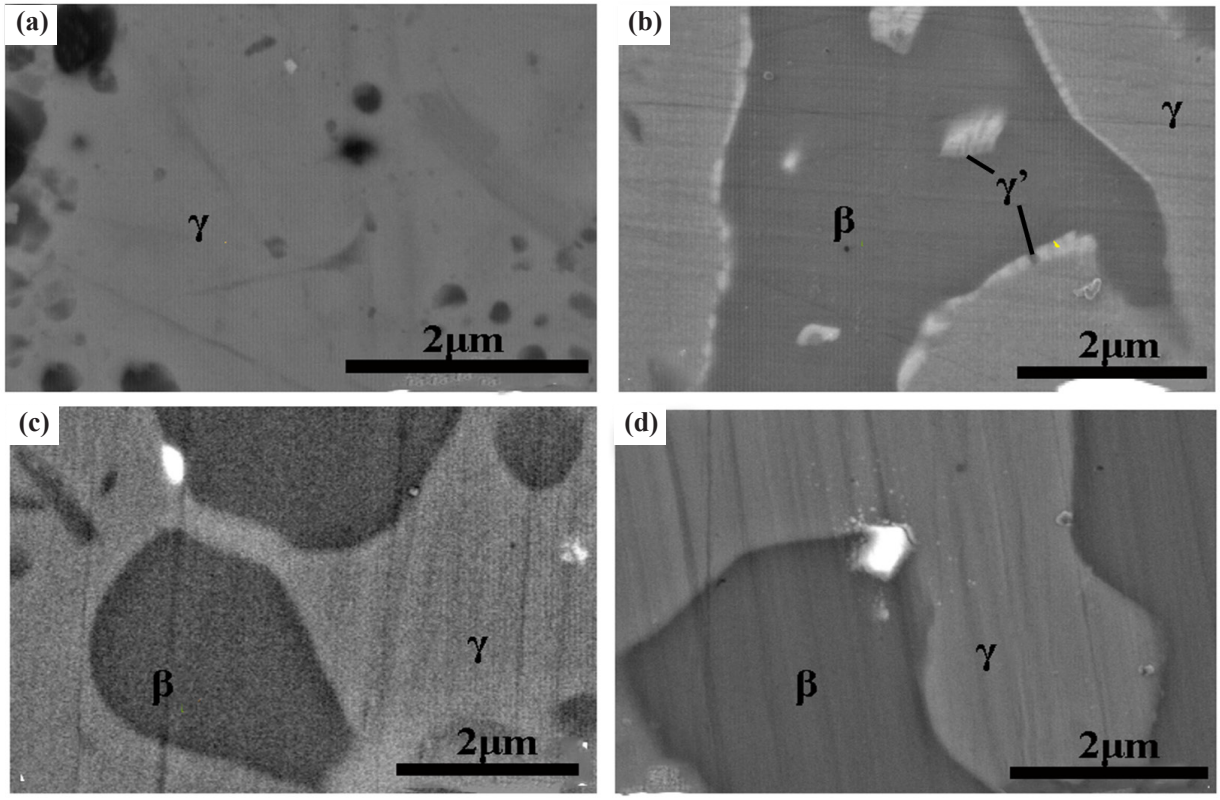

图 4 物相能谱标定：(a) 喷涂涂层 (1100ºC, 2.5h); (b) 热压合金 (900ºC, 2h); (c) 热压合金 (1000ºC, 2.5h); (d) 热压合金 (1100ºC, 2.5h)

Fig. 4 Phase EDS measurement: (a) sprayed coating (1100ºC, 2.5h); (b) SPS alloy (900ºC, 2h); (c) SPS alloy (1000ºC, 2.5h); (d) SPS alloy (1100ºC, 2.5h)

图 5 展示了经过 1100℃ 100 小时氧化后涂层与基体横截面形貌。涂层表面形成了以氧化铝为主的连续氧化膜，涂层内部的内氧化相较于喷涂态有一定增加，但不明显，这说明表面氧化膜起到了较好的抗氧化性。在单晶基材中，发生了明显的互扩散现象，形成了互扩散区 (IDZ) 和二次反应区 (SRZ)。

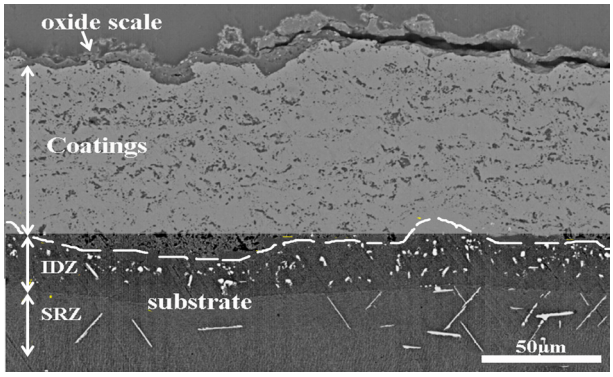

图 5 经过 1100℃ 10 小时氧化后涂层与基体横截面形貌
Fig. 5 Cross section of Amdry 997coatings and substrates after 1100℃ 10h oxidation.

在 IDZ 互扩散区（图 6），γ' 相消失，经过能谱分析发现该区成分与基体成分明显不同，最大的区别是 Co 和 Cr 含量明显增加，这和涂层中这两种元素向内扩散有关。在该区中，Al 元素含量并不高。在 SRZ 二次反应区，γ' 相形貌发生变化，体积变得更加粗大或变为阀状结构。二次反应区的另一个形貌特征是片状的拓扑密堆相 (TCP) 的形成。在背散电子图中，该相为发亮相，能谱结果显示该相中富含 W、Re 等重金属元素。通过对不同区域和相成分检测发现，二次反应区内 Al 含量和 Ta 含量均较基体深处高，这说明涂层中 Al 和 Ta 向涂层中扩散现象明显，起到稳定 γ'-Ni_3(Al,Ta) 相的作用，尤其是 Al 元素内扩散是造成二次反应区组织变化的主要原因，根据前期研究成果证明 MCrAlY 中 Al 元素向内扩散造成了基材中 γ' 相含量的提高，进而使得 γ 相中 W、Re 重金属过饱和析出形成 TCP 相，更多扩散机理可参考前期研究成果 [11-13]。

3 结论

本文采用超音速火焰喷涂在单晶基体上制备了 Amdry 997 涂层，重点研究了热处理及高温氧

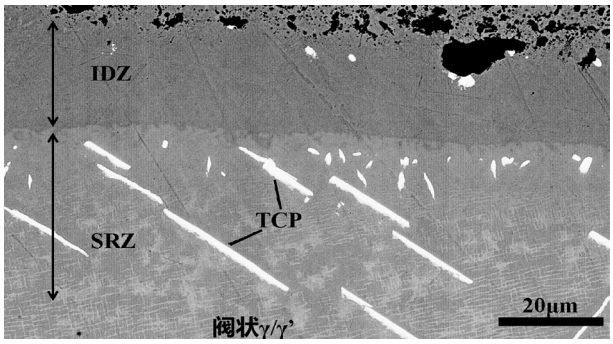

图 6 涂层与基材界面互扩散区（IDZ）和二次反应区（SRZ）形貌
Fig. 6 Cross section of substrate near coating-substrate interface showing interdiffusion zone (IDZ) and secondary-reaction zone (SRZ).

化过程 Ta 元素的分布及对组织演变的影响。结果表明，超音速喷涂 Amdry 997 容易造成内氧化现象，这和粉末粒度尺寸有关。在高温氧化过程中内氧化并未明显加剧，这和涂层表面形成以氧化铝为主的氧化膜有关。Ta 元素会被氧化进入尖晶石氧化物或单独形成富 Ta 氧化物。在 Amdry 997 涂层或合金中，在 900℃低温下 Ta 主要存在于 γ' 相中，在大于 1000℃高温下 Ta 均匀地分布在 γ 和 β 相中。涂层中的 Al 和 Ta 还会扩散进入单晶基体中，两种元素均进入基材的二次反应区中，起到稳定 γ'-Ni_3(Al,Ta) 相的作用。

参考文献

[1] Goward G W. Process in coatings for gas turbine airfoils [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108: 73-79.

[2] Grabke H J. Oxidation of NiAl and FeAl[J]. Intermetallics, 1999, 7: 1153-1158.

[3] Smeggil J G. A relationship between indigenous impurity elements and protective oxide scale adherence characteristics[J]. Metallurgical Transactions A, 1986, 17: 923-932.

[4] Gupta D K, Duvall D S. A silicon and hafnium modified plasma sprayed MCrAlY coating for single crystal superalloys[C]. Superalloys, 1984: 711-720.

[5] Huntz A M. Influence of active elements on the oxidation mechanism of MCrAl alloys[J]. Materials Science and Engineering, 1987, 87: 251-260.

[6] Strawbridge A, Hou P Y. The role of reactive elements in oxide scale adhesion[J]. High Temperature Technology. 1994, 12: 177-181.

（下转 16 页）

[31] champagne V K, helfritch D J. A demonstration of the antimicrobial efectiveness of various copper surfaces[J]. Journal of Biological Engineering, 2013, 7(1): 1-7.
[32] Sanpo N, Tan M L, Cheang P, et al. Antibacterial property of cold-sprayed HA-Ag/PEEK coating[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2009, 18(1): 10-15.
[33]Coddet P, Verdy C, Coddet C, et al. On the mechanical and electrical properties of copper-silver and copper-silver-zirconium alloys deposits manufactured by cold spray[J]. Materials Science and Engineering A, 2016, 662: 72-79.
[34] 李林红 , 陈清华 , 柴伟伟 , 等 . 冷喷涂技术应用于大功率 LED 散热的研究 [J]. 材料导报 , 2012, 26(6): 158-160.
[35] Dardona S, Hoey J, She Y, et al. Direct write of copper-graphene composite using micro-cold spray[J]. AIP Advances, 2016, 6(8): 085013.
[36] Do V E, Dosta S, Cano I G, et al. Acid blue 29 decolorization and mineralization by anodic oxidation with a cold gas spray synthesized Sn-Cu-Sb alloy anode[J]. Chemosphere, 2016, 148(5774): 47-54.
[37] 付耀耀 , 李华 . 利用热喷涂技术制备二氧化钛光催化涂层研究现状与展望 [J]. 热喷涂技术 , 2019, 11(1): 1-8.
[38] Yamada M, Isago H, Nakano H, et al. Cold spraying of TiO_2 photocatalyst coating with nitrogen process gas[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(6): 1218-1223.
[39] Toma F L, Sokolov D, Bertrand G, et al. Comparison of the photocatalytic behavior of TiO_2 coatings elaborated by different thermal spraying processes[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2006, 15(4): 576-581.
[40] 王锋 , 周新晶 , 郑世伟 , 等 . 冷喷涂 CuO/ZnO/Al_2O_3 催化涂层微结构 [J]. 化学新型材料 , 2010, 2: 26-28.
[41] Wang G Q, Wang F, Li L J, et al. Methanol steam reforming on catalyst coating by cold gas dynamic spray[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(4): 2391-2398.
[42] 何玲 , 胡春霞 , 吴雪彦 , 等 . 发光复合冷喷涂层的组织结构及发光性能研究 [J]. 表面技术 , 2019, 48(2): 117-122.
[43] 唐丽芳 , 李文生 , 何玲 , 等 . 冷喷涂自敏发光高铝青铜复合涂层及其摩擦磨损性能 [J]. 中国有色金属学报 , 2019, 29(5): 931-940.
[44] Ibrahim A, Abdallah M, Mostafa S F, et al. An experimental investigation on the W-Cu composites[J]. Materials and Design, 2009, 30(4): 1398-1403.
[45] Dupuis P, Cormier Y, Fenech M, et al. Heat transfer and flow structure characterization for pin fins produced by cold spray additive manufacturing[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 98: 650-661.
[46] Stark L M, Smid I, Segall A E, et al. Self-lubricating cold-sprayed coatings utilizing microscale nickel-encapsulated hexagonal boron nitride[J]. Tribology Transactions, 2012, 55(5): 624-630.
[47] 宋凯强 , 从大龙 , 何庆兵 , 等 . 先进冷喷涂技术的应用及展望 [J]. 装备环境工程 , 2019, 16(8): 65-69.
[48] Jahedi M, Zahiri S, Gulozoa S, et al. Direct manufacturing of titanium parts by cold spray[J]. Light Metals Technology, 2009, 618-619: 505-508.
[49] 吴杰 , 金花子 , 吴敏杰 , 等 . 冷气动力喷涂技术研究进展 [J]. 材料导报 , 2003, 1: 59-62.
[50] 庄志杰 . 一种以冷喷涂方法制备的难熔金属旋转溅射靶 [P]. 中国 , CN103060793A, 2013-04-24.
[51] 李文亚 , 张冬冬 , 黄春杰 , 等 . 冷喷涂技术在增材制造和修复再制造领域的应用研究现状 [J]. 焊接 , 2016, 4: 2-8.
[52] Lee J C, Kang H J, Chu W S, et al. Repair of damaged mold surface by cold-spray method[J]. CIRP Annals Manufacturing Technology, 2007, 56(1): 577-580.
[53] 王娟 . 冷喷涂技术有望应用于民用飞机结构件修理 [J]. 航空维修与工程 , 2018, 9: 24-25.

（上接 40 页）

[7] Lan H, Hou P Y, et al. Influence of aluminum and rhenium on the isothermal oxidation behavior of CoNiCrAlY alloys[J]. Oxidation of Metals, 2011, 75: 77-92.
[8] Czech N, Schmitz F, Stamm W. Improvement of MCrAlY coatings by addition for gas turbine engine applications[J]. Surface Coatings and Technology, 1994, 69: 17-21.
[9] Czech N, Schmitz F, Stamm W. Thermal mechanical fatigue behavior of advanced overlay coatings[J]. Surface Coatings and Technology, 1995, 76: 28-33.
[10] Talor T A, Bettridge D F. Development of alloyed and dispersion-strengthened MCrAlY coatings[J]. Surface Coatings and Technology, 1996, 86/87: 9-14.
[11] Gao X Z. How Al and Ta Diffusion in MCrAlX Responses the Growth of TGO Part I: Temperature Effect[C]. Proceedings of ATSC 2019, 2019.
[12] Li Z Q. How Al and Ta Diffusion in MCrAlX Responses the Growth of TGO Part II: Composition Effect[C]. Proceedings of ATSC 2019, 2019.
[13] Yuan K. How Al and Ta Diffusion in MCrAlX Responses the Growth of TGO Part III: Simulation[C]. Proceedings of ATSC 2019, 2019.