

Ta 含量对 MCrAlY 抗氧化性的影响

苗小锋¹, 云海涛¹, 郑兆然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: β 相影响着 MCrAlY 涂层的抗氧化性, 改善涂层中 β 相含量可以通过添加特定元素实现。Ta 被认为是可以用来改善涂层抗氧化性的重要元素之一。本研究模拟考察了不同 Ta 含量对 MCrAlY 涂层相组分的影响, 并在此基础上, 开展了 1000 °C 恒温氧化实验。研究表明, 随着 Ta 含量的增加, 涂层的贫铝区厚度减小, 剩余的 β 含量增加, 其分布也更靠近涂层表面; 但较高的 Ta 含量加剧了 Ta 元素在涂层中的偏析。综合考虑, 3%Ta 含量的 MCrAlY 涂层抗氧化性最好。另外, 本文还着重研究了优选 Ta 含量的 MCrAlY 的氧化过程。

关键词: MCrAlY; 抗氧化性; β 相稳定性

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1674-7127(2020)06-0008-05

DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2020.02.008

Effect of Ta Content on Oxidation Resistant of MCrAlY Coatings

Xiaofeng Miao¹, Haitao Yun¹, Zhaoran Zheng²

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

Abstract: The β phase affects the oxidation resistance of the MCrAlY coating, which can be improved by adding specific elements. Ta is considered to be one of the important elements that can be used to improve the oxidation resistance of the coating. This study simulates and investigates the effect of different Ta content on the phase composition of MCrAlY coating. And thus, a isothermal oxidation experiment was carried out at 1000 °C. The results show that, the thickness of the aluminum-depleted zone of the coating decreases and the remaining β phase content increases with the increase of Ta content. The distribution of β phase is also closer to the coating surface. However, the higher Ta content intensifies the segregation of Ta element in the coating. The MCrAlY coating with 3% Ta content exhibits best oxidation resistance. In addition, this paper also focuses on the oxidation process of MCrAlY coating with a preferred Ta content.

Key words: MCrAlY; Oxidation resistant; Stability of β phase.

0 引言

燃气轮机是 21 世纪船舶、新一代发电及武器装备的核心动力。相比于航空发动机, 地面燃气

轮机的寿命要求更高, 工况更为复杂恶劣。特别是新型燃气轮机采用高涡轮温度、低出口温度设计, 使得燃气初温已达 1500 °C, 并有进一步提高的趋势。在上述环境下, 主流防护方法是在热端

第一作者: 苗小锋 (1982-), 男, 高级工程师, Email: 252473949@qq.com。

基金项目: 国家科技重大专项 (2017-VII-0012-0109)。

部件表面制备 MCrAlY 抗高温氧化与腐蚀防护涂层^[1-3]。

MCrAlY 涂层主要由 β 相（富铝相）和 γ 相（基体相）组成，可根据服役工况需求进行涂层成分设计，进而改善涂层的性能，常见合金体系有 FeCrAlY、NiCrAlY、CoCrAlY、NiCoCrAlY 等几种，在耐高温氧化基热腐蚀方面具有不同的综合使用特性，如图 1 所示^[4-6]。

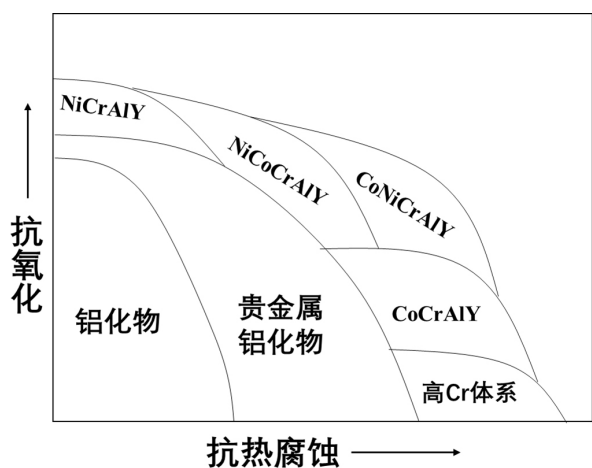


图 1 MCrAlY 粘结层体系与抗氧化、热腐蚀的关系
Fig.1 Relationship between MCrAlY bonding layer system and oxidation / thermal corrosion resistance

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，如添加改性元素 Re、Zr、Hf、Ta、Si 等。针对新一代燃机的设计需要，国外已采用六元及 MCrAlYX(M : Ni、Fe 或 Co, X : Ta、Re、Hf) 涂层，并获得应用，如 SIEMENS 采用含 Ta 的 MCrAlY 在 CMX-4 单晶叶片上制备防腐涂层，如 Chromalloy 燃机公司开发并采用 FeCrAlY、CoNiCrAlYHfSi 等涂层对涡轮部件进行热腐蚀防护^[7,8]。目前，国内已可以批量生产四元、五元的

MCrAlY 粉末，如矿冶集团开发的 KF308, KF337 等粉末也适用于部件的高温氧化防护。然而由于缺乏改性元素的添加，其抗氧化性相对不如六元合金。对于六元 MCrAlYX 的成分设计，改性元素的原子占位、扩散机制，国内的研究不够深入。

一般认为，MCrAlY 涂层的抗氧化性与其 Al 含量直接相关，从涂层显微结构角度讲，涂层中的 Al 主要存储在 β 相中，β 相含量越高，涂层可以更长时间为表面氧化铝膜生长提供 Al 来源，抗氧化寿命也越长。改善涂层中 β 相含量可以通过添加特定元素实现。Ta 被认为是可以用来改善涂层抗氧化性的重要元素之一，相对于其他涂层元素，重金属性质的 Ta 向高温合金基材扩散的速率很慢，因此可以有效延缓涂层组织演变以及减缓 Al 等元素向基材内扩散^[10]。因此，本研究设计制备了不同 Ta 含量的 NiCoCrAlYTaNi 涂层，并开展了 1000 恒温氧化实验，在此基础上，对涂层的微观组织进行观察，考察 Ta 元素含量对 MCrAlY 合金相组织的影响，进而深入分析 Ta 元素含量对合金涂层抗氧化性的影响。

1 实验与方法

为了考察不同 Ta 元素添加量对 MCoCrAlY 抗氧化性的影响，本研究首先采用热力学计算的方法模拟解析了不同 Ta 元素含量对涂层相组织影响。在此基础上，制备了不同 Ta 含量的合金粉末，其设计成分如表 1 所示。对镍基单晶基体进行喷砂处理后，采用低压等离子喷涂的方式制备涂层样品对涂层样品进行热处理后，将其放置在 1000 的恒温炉中进行 50h、80h、300h、500h 的氧化试验。截面表征通过扫描电子显微镜的背散射图像进行观察，测量。

表 1 涂层材料的设计成分 (wt.%)
Table 1 Design composition of coating materials

合金编号	Ni	Co	Cr	Al	Y	Ta
A	Bal.	23	20	8	0.6	1
B	Bal.	23	20	8	0.6	3
C	Bal.	23	20	8	0.6	4
D	Bal.	23	20	8	0.6	5

2 结果与分析

2.1 模拟成分设计

图 2 为 NiCoCrAlYTa 合金不同 Ta 含量 (0~5%) 下相的组成, 结果表明, 在 1000 左右的高温下, NiCoCrAlYTa 的相组成以 $\gamma+\beta$ 为主, 随着 Ta 含量的升高, β 相含量升高, 即 Ta 的引入可以起到稳定 β 相的作用。但是, Ta 含量进一步升高后, 也会进入其他“新相”。例如, 添加高于 3% 的 Ta 时, 开始生成 γ' 相, 同时 β 相含量不再明显提升。考虑到 Ta 元素价格及其可能影响粉末成分均匀性制备等因素, 更高 Ta 含量的 MCrAlY 合金性价比将降低。

因此, 从以上模拟计算角度看, 3%Ta 是优选提高涂层抗氧化性的成分。

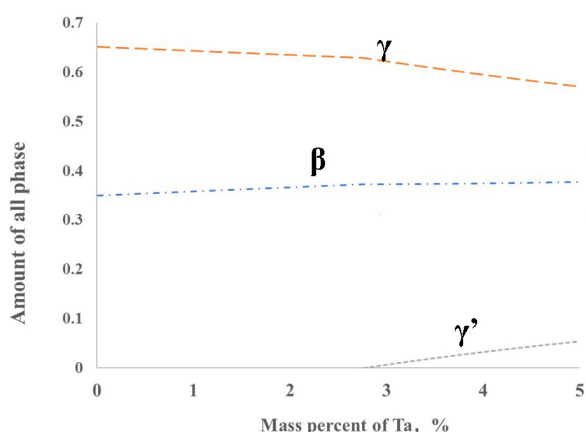


图 2 NiCoCrAlYTa 合金不同 Ta 含量 (0~5%) 下相的组成 (1000)

Fig.2 Phase profiles in NiCoCrAlYTa with different Ta content at 1000

2.2 Ta 含量对涂层抗氧化性的影响

从图 3 中也可以看出, 随着 Ta 元素的添加, 显著提高了涂层中 β 相的含量。为了深入研究 Ta 对抗氧化性能的影响, 对氧化后的涂层结构和相进行了分析, 在氧化温度 1000 下, 500h 后不同 Ta 含量涂层 SEM 结果可以看出, 随着 Ta 含量的增加, 涂层的贫铝区厚度减小, 剩余的 β 含量增加, 其分布也更靠近涂层表面, 但随着 Ta 含量的增加, Ta 在涂层中的偏析严重, Ta 的偏析使得涂层的抗氧化性能变弱, 因此含 Ta 量 4% 的 NiCoCrAlYTa 涂层不能作为优选。SEM 观察结果中, 涂层深色

的为 β 相, Ta 主要分布在 β 相的周围中, 因此, β 相的含量多少体现了涂层抗氧化的能力强弱。

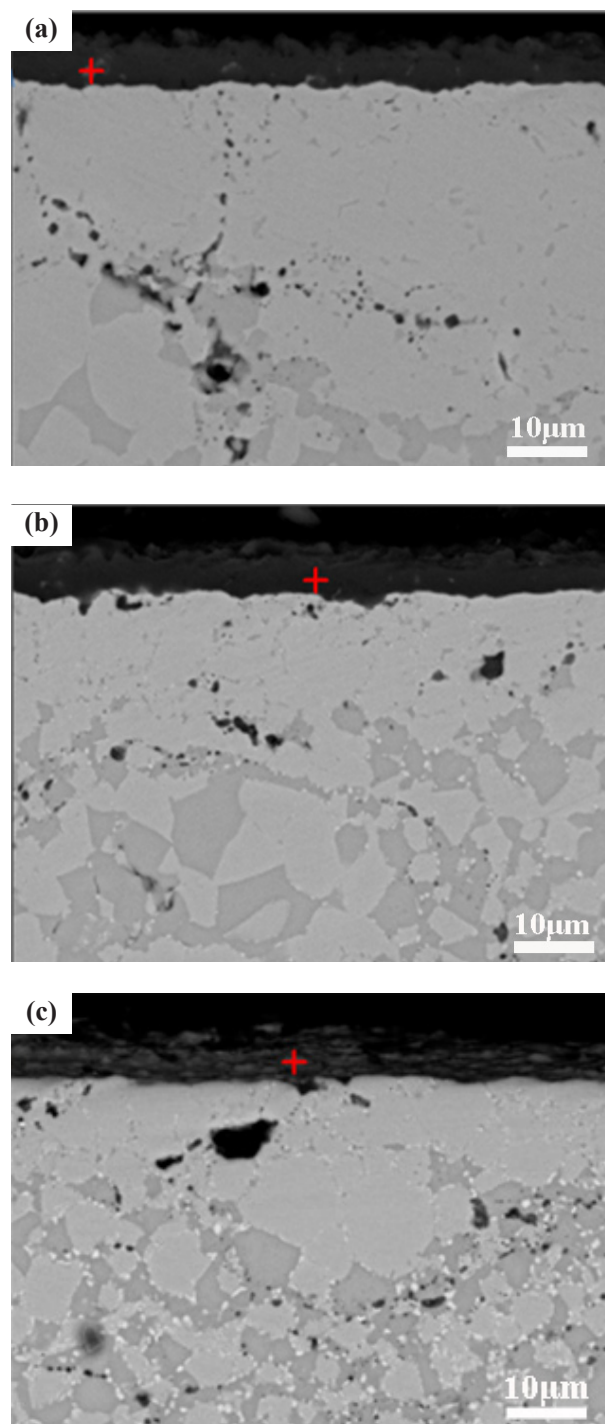


图 3 1000 、500h 后不同 Ta 含量对涂层氧化的影响: (a) 1%Ta 涂层截面形貌; (b) 3%Ta 涂层截面形貌; (c) 4%Ta 涂层截面形貌

Fig.3 Effect of Ta on Oxidation of coating (1000 、500h): (a) microstructure of coating with 1%Ta; (b) microstructure of coating with 3%Ta; (c) microstructure of coating with 4%Ta

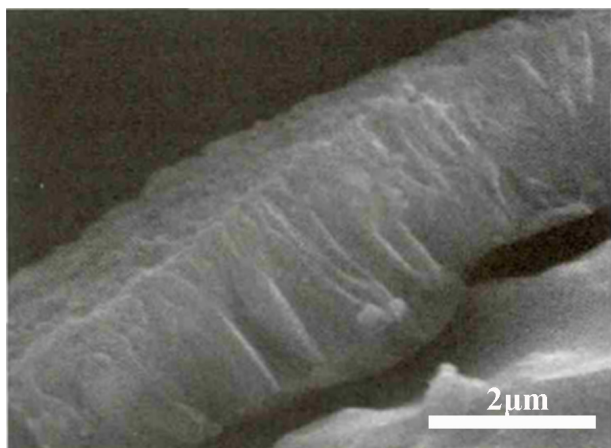


图 4 1000 、500h 后 5%Ta 涂层开裂及剥落现象
Fig.4 Cracking and flaking of coating with 5% Ta
(1000 、500h)

图 4 为高温氧化条件 1000 、500h 后，Ta 含量为 5% 时 NiCoCrAlYTa 涂层缺陷形貌。由结

果可知，Ta 元素在高温氧化性条件下向基体内部发生了严重的扩散，并在涂层底部存在严重偏析，一方面大大增加了涂层的脆性，导致涂层开裂，另一方面严重影响了涂层与基体之间的结合强度，导致涂层出现严重剥落缺陷。

2.3 3%Ta 的 MCrAlYTa 涂层氧化过程

1000 高温氧化试验条件下，3%Ta 含量的 NiCoCrAlYTa 涂层氧化铝膜随时间的变化如图 5 所示。在 500h 的氧化过程中，涂层表面形成了以氧化铝为主的连续致密氧化膜，氧化铝膜厚度由 50h 的约 1.5μm 生长到 500h 的 6μm，增厚基本符合典型的抛物线式规律。整个氧化过程中，MCrAlYTa 涂层内部没有出现内氧化增加的情况，即涂层起到了优异的隔绝氧向基材扩散的作用，抗氧化性优异。

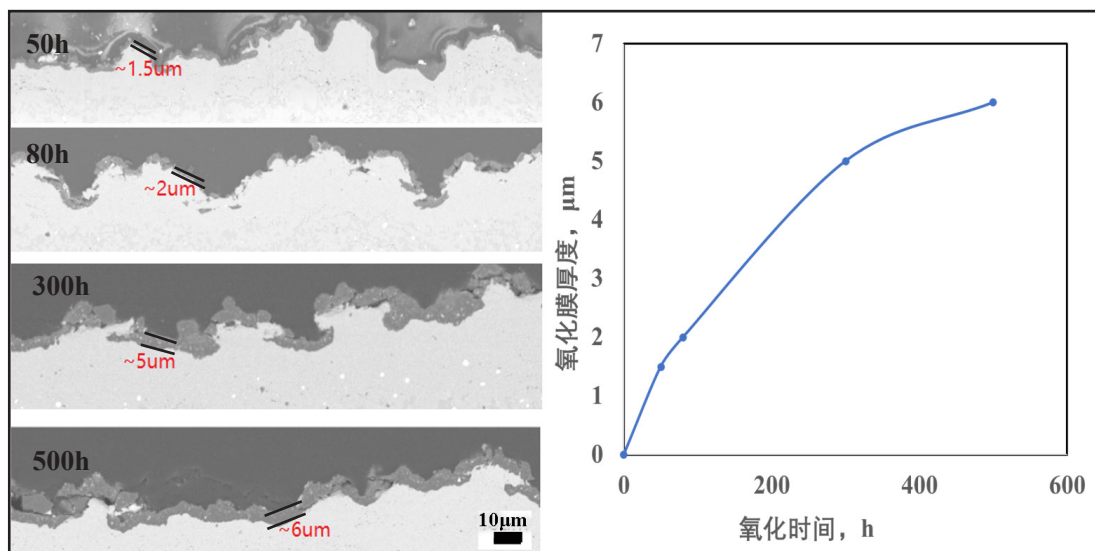


图 5 1000 高温氧化试验 3%Ta 含量的 NiCoCrAlYTa 涂层氧化铝膜变化
Fig.5 Thickness of oxide film at 1000 after 50, 80, 300, 500h

1000 高温氧化试验条件下，3%Ta 含量的 NiCoCrAlYTa 涂层中微观组织随时间的演变情况如图 6 所示。涂层以 γ 相为基体，富 Al β 相呈现析出物形貌(图中较暗的相)。由于表面氧化原因，涂层表层 Al 被消耗，因此 β 相也一定深度内被消耗，这是典型 β 相储 Al 作用的体现。 β 相消耗区深度可以反映涂层抗 Al 被氧化的性能。该涂层在

300 小时内 β 相消耗区深度 25μm；氧化 500h 后， β 相完全消失。在整个氧化过程中，并未在涂层表面或氧化膜内发现明显 Ta 偏析现象，也没有发现 Ta 的氧化物；Ta 主要以金属态形式固溶与涂层各相中，其作用已由上述模拟计算得以分析，即 Ta 的加入可以提高 β 相的含量。

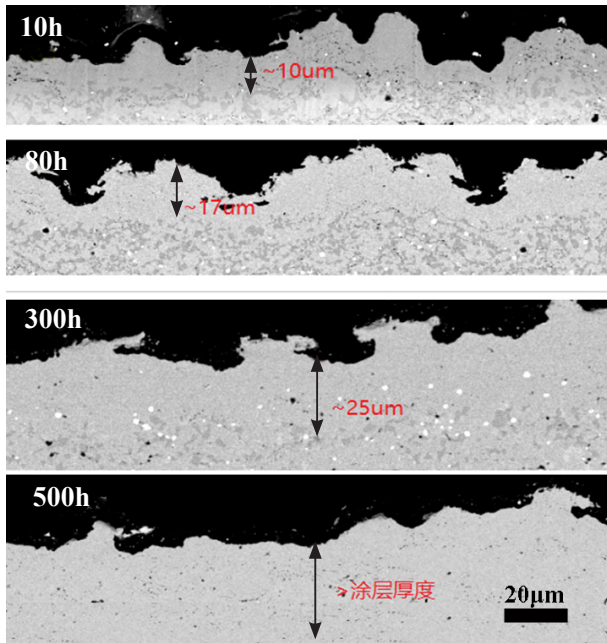


图 6 1000 高温氧化试验 3%Ta 含量的 NiCoCrAlYTa 涂层内 β 相消耗变化

Fig.6 β phase consumption of NiCoCrAlYTa coatings with 3%Ta at 1000 high temperature oxidation experiment

3 结论

本研究结合理论计算和抗氧化试验的方法, 探究了高温下 1000 不同 Ta 含量的 MCrAlY 涂层的抗氧化性, 以及 3%Ta 含量 MCrAlY 涂层的氧化过程。

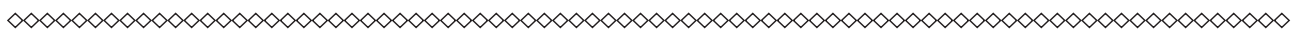
(1) 随着 Ta 含量的升高, β 相含量升高, 即 Ta 的引入可以起到稳定 β 相的作用。Ta 含量高于 3% 的 Ta 时, 开始生成 γ' 相, 同时 β 相含量不再明显提升。

(2) 随着 Ta 含量的增加, 涂层的贫铝区厚度减小, 剩余的 β 含量增加, 其分布也更靠近涂层表面, 但随着 Ta 含量的增加, Ta 在涂层中的偏

析严重。3%Ta 含量的 MCrAlY 涂层抗氧化性最好。

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- Na_2SO_4 -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.



(上接 35 页)

- [8] 胡泽祥, 刘杰瑞, 郭纯, 等. 激光熔覆 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层结构及高温摩擦学性能 [J]. *中国表面工程*, 2012,25(02):69-74.
- [9] Akcamli N, Agaogullari D, Balci O, et al. Mechanical activation-assisted autoclave processing and sintering of HfB₂-HfO₂ ceramic powders[J]. *Ceramics International*,

- 2016,42(13):14642-14655.
- [10]Brown-Shaklee H J, Fahrenholtz W G, Hilmas G E. Densification Behavior and Microstructure Evolution of Hot-Pressed HfB₂[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011,94(1):156-165.