

Ni-Cr-Al-Y 涂层真空热处理过程中元素的行为 *

王冰 黄荣芳 宫骏 王启民 梁越 孙超 闻立时

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

韩雅芳

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

18 1094-1098

摘 要 采用电弧离子镀技术在铸造镍基合金 K17 和 Ni₃Al 基合金 IC-6 上沉积 Ni-Cr-Al-Y 涂层. 结果表明, 在沉积过程中由于电弧离子镀的“溅射”和“反溅射”效应以及基体和涂层发生互扩散的共同作用下, 沉积的 Ni-Cr-Al-Y 涂层在靠近基体区含有少量基体元素, 如 Co, Ti 和 Mo 等. K17 合金中的 Al 元素可抑制 Cr 由涂层向基体扩散. IC-6 合金中由于还含有 Mo 元素, 使这种抑制作用进一步增强. 在 1050 ℃ 真空热处理时, 各元素互扩散能力增强, 大量的 Cr 克服 Al 和 Mo 元素的束缚向基体扩散, 最终使两种合金上沉积的 Ni-Cr-Al-Y 涂层中的元素均匀分布.

关键词 Ni-Cr-Al-Y 涂层, 真空热处理, 互扩散, 微观结构

中图分类号 TG146.15, TG156.95 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2000)10-1094-05

TG174.448

TG156.95

EVOLUTION OF ELEMENT DISTRIBUTION IN Ni-Cr-Al-Y COATING BEFORE AND AFTER VACUUM HEAT TREATMENT

WANG Bing, HUANG Rongfang, GONG Jun, WANG Qimin, LIANG Yue, SUN Chao, WEN Lishi
Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

HAN Yafang

Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095

Correspondent: WANG Bing, Tel: (024)23843531-55292. Fax: (024)23891320

Manuscript received 2000-04-11, in revised form 2000-06-12

ABSTRACT Ni-based alloy K17 and Ni₃Al-based alloy IC-6 were used as substrates coated with Ni-Cr-Al-Y coating deposited by arc ion plating (AIP). The results of the tests show that a few of elements of Co, Ti and Mo etc., which come from substrates were observed in near-surface zones of Ni-Cr-Al-Y coating. It corresponds to the “sputter” and “anti-sputter” effect of AIP during deposition process. Atoms Cr distributed from coating to substrate were inhibited by Al contained in alloy K17. In alloy IC-6 with high concentration of Mo, the restraint becomes stronger. During vacuum heat treatment at 1050 ℃, the activities of various elements were increased, while the resistance of diffusion of Cr by Al and Mo was decreased. A great deal of Cr diffuses from coating to substrate. As a result, the distributions of various elements are not only homogeneity but also close to nominal compositions.

KEY WORDS Ni-Cr-Al-Y coating, vacuum heat treatment, interdiffusion, microstructure

目前, 燃气轮机已在工业、船舶和航天等领域中得到广泛应用. 由于增加燃气轮机的进口温度可以提高其工作效率. 近几十年来, 人们不断采取措施增加燃气轮机进口温度. 一些先进的发动机上, 进口温度已接近 1400 ℃^[1]. 在这样的高温条件下, 不仅氧化作用导致燃气轮发动机热

段部件的损坏和失效, 硫化作用(热腐蚀)、侵蚀、外来物体的破坏也严重影响了燃气轮机的安全稳定运行. 为保护燃气轮机叶片免于高温氧化和热腐蚀, 使用防护性涂层是目前最有效的方法. MCrAlY 涂层(M 代表 Ni, Co 或它们的合金^[2])以其韧性好、强度高以及良好的抗氧化性等优点, 已引起了众多学者的重视^[1-7].

在高温及氧化条件下, MCrAlY 涂层表面生成保护性的氧化层(氧化层的主要元素是 Al 和 O), 保护基体, 防止其被氧化^[3]. 涂层中添加少量活性元素 Y(其质量

* 收到初稿日期: 2000-04-11, 收到修改稿日期: 2000-06-12

作者简介: 王冰, 女, 1974 年生, 博士生

分数为 0.1%—1%) 不仅可以提高氧化层和基体间的化学结合力, 还可以消除由于空位聚合而形成的空洞^[4]. 因此, 在燃气轮机热段部件上沉积 MCrAlY 涂层可以提高它们的热稳定性, 延长使用寿命.

本文选用铸造合金 K17 及新近研制的 IC-6 合金作为基体材料. IC-6 合金是一种以金属间化合物 γ' -Ni₃Al 为基的铸造合金, 具有密度较低、熔点高以及较高的屈服强度等优点^[5]. 但是与其它合金相比, IC-6 合金更需要使用保护性涂层, 因为 IC-6 合金不含 Cr 而含 14 的 %Mo, 在高温下 Mo 极易氧化升华. 为使涂层均质化往往对其进行真空热处理, 但至今有关真空热处理对涂层各元素行为的报道甚少. 本文采用电弧离子镀 (AIP) 技术在上述两种合金上沉积 Ni-Cr-Al-Y 涂层, 研究了真空热处理前后涂层相结构变化及涂层、扩散层和基体中各元素的行为.

1 实验方法

在国产 MIP-8-800 型电弧离子镀设备上沉积 Ni-Cr-Al-Y 涂层. 基体合金及 Ni-Cr-Al-Y 涂层的成分列于表 1 (K17 合金中还含有 C, V, B, Zr 等元素; IC-6 合金中含有微量的 B 元素).

表 1 K17 合金、IC-6 合金及 Ni-Cr-Al-Y 涂层的组成
Table 1 The compositions of alloy IC-6, alloy K17 and Ni-Cr-Al-Y coating

Element	Material		
	Alloy K17	Alloy IC6	Ni-Cr-Al-Y coating
Al	4.8—5.7	7—8	7—9
Cr	8.5—9.5	—	30—35
Mo	2.5—3.5	14	—
Co	14.0—16.0	—	—
Ti	4.7—5.3	—	—
Y	—	—	0.5—1.0
Ni	Bal.	Bal.	Bal.

试样经金相砂纸逐级打磨及喷砂 (200 目玻璃丸, 湿喷) 处理后, 用丙酮进行超声清洗. 将经过上述预处理后的试样置于真空室内. 真空度为 7×10^{-3} Pa 时, 首先对试样进行溅射清洗约 15 min, 然后开始沉积 Ni-Cr-Al-Y 涂层 1 h. 沉积后的试样一部分置于真空热处理炉内, 在 1050 °C 下保温 2 h, 真空热处理炉的升温速度小于 8 °C/min; 另一部分不进行真空热处理, 与热处理后的试样进行对比观察.

采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 分析涂层的相结构和显微结构; 采用电子探针 (EPMA) 技术分析涂层、扩散层以及基体中各元素的分布.

2 实验结果与分析

图 1a, b 分别为在 K17 合金上沉积 Ni-Cr-Al-Y 涂层后原始态与经 1050 °C 真空热处理 2 h 试样的横断面形貌. 由图 1a 可见, 未经真空热处理的试样, 涂层只有沉积层, 其厚度约为 8 μm ; 而由图 1b 可见, 经 1050 °C 真空热处理 2 h 后, 涂层与基体合金间出现了扩散层, 其厚度约为 4 μm .

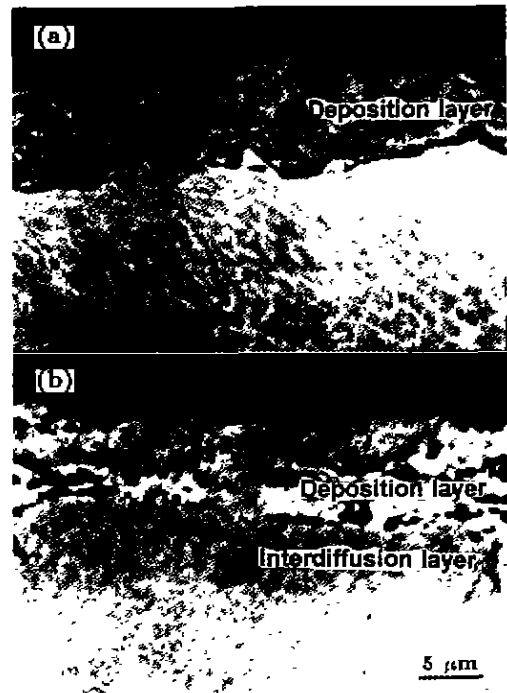


图 1 K17 合金上沉积 Ni-Cr-Al-Y 涂层横断面形貌

Fig.1 Cross-sectional SEM images of Ni-Cr-Al-Y coated alloy K17

(a) as-deposit coating

(b) after vacuum heat treatment at 1050 °C for 2 h

图 2a, b 分别为在 K17 合金上沉积 Ni-Cr-Al-Y 涂层后原始态与经 1050 °C 真空热处理 2 h 后的试样从涂层表面到基体各元素含量 (均为质量分数, 下同) 的变化. 涂层中 Y 的含量很低, 用电子探针 (EPMA) 技术很难检测到, 因而图中未给出 Y 的浓度分布曲线. 采用电弧离子镀沉积涂层时, 近表面区不仅温度较高, 而且缺陷浓度也较大, 离子轰击又进一步促进了沉积原子和基体原子之间的相互扩散. 所以, 当 Ni, Cr 和 Al 等原子到达基体表面时, 一部分原子将沉积在基体表面, 另一部分原子将向基体内部扩散. 据文献 [8] 报道, 在 Ni-Cr 合金体系中引入质量分数为 5.8% 的 Al 时, 会降低 Cr 的扩散系数, 且温度越低 Cr 的扩散系数降低得越快. 如表 1 所示, K17 合金中 Al 的质量分数约为 5%, 降低了 Cr 的扩散速度, 抑制了 Cr 由涂层向基体扩散. 当 Ni-Cr-Al-Y 涂层沉

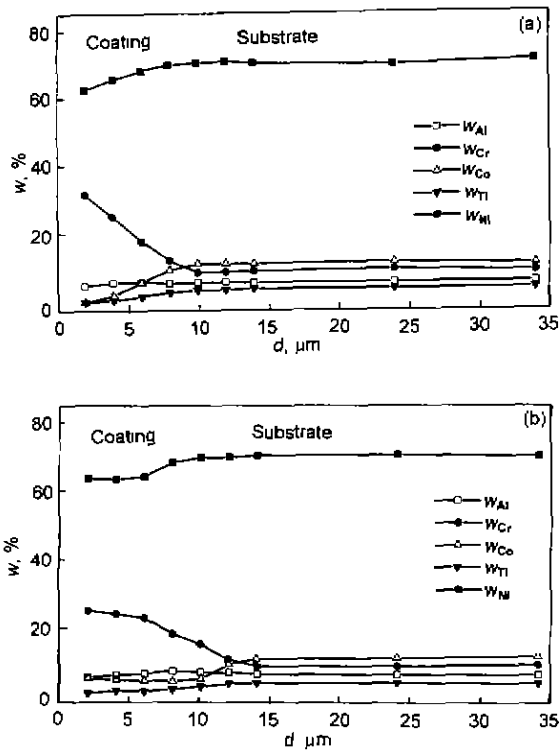


图2 K17合金上沉积Ni-Cr-Al-Y涂层后各元素从涂层外表面到基体材料含量的变化
 Fig.2 Concentration (*w*, mass fraction) changes (by EPMA) of various elements with depth (*d*) from the surface to substrate for Ni-Cr-Al-Y coated alloy K17
 (a) as-deposit coating
 (b) after vacuum heat treatment at 1050 C for 2 h

积在基体表面后，形成了一个新的Ni-Cr-Al合金体系，该体系中含有质量分数约为6%的Al，抑制了Cr从涂层表面向涂层内部扩散。但是，由于在沉积过程中基体以及沉积涂层的温度都比较高，因而Al元素可抑制Cr的扩散表现并不显著。另外，在靠近基体侧涂层中含有Co和Ti，这可能归因于电弧离子镀的沉积机理。在沉积初期，阴极溅射可能使基体表面的Co和Ti等原子以及已沉积的涂层原子被溅射出来，而后与合金靶上溶解下来的粒子一起被电离再返回基体。这种“溅射”与“反溅射”的混合效应可能使靠近基体侧的Ni-Cr-Al-Y涂层含有Co和Ti。电弧离子镀沉积涂层时的高温作用在一定程度上也可能促进Co和Ti从基体材料向涂层中扩散，并最终到达涂层表面。实验测得Ni-Cr-Al-Y涂层表面Co和Ti的含量分别约为0.7%和0.25%。

Ni-Cr-Al-Y涂层在真空热处理过程中，各元素从涂层表面向涂层中的扩散速度比从涂层中向基体的扩散速度快，因而，涂层表面各元素浓度变化大于涂层中元素浓度变化，各元素互扩散不仅导致扩散层的出现，而且使涂

层中各元素分布也发生变化。比较图2a, b各曲线可知，经真空热处理后，涂层中Ni的含量降低，而Al, Co和Ti的含量则上升，这表明在热处理过程中Ni向基体方向扩散，而Al, Co和Ti则向涂层表面扩散。从图2a, b中Cr的浓度曲线可见，热处理前后，距涂层表面2 μm处Cr的浓度分别约为32%和25%。热处理时，Cr从表面向涂层内部扩散速度较快，而涂层中Cr向基体扩散速度较慢，因而靠近涂层表面的区域Cr浓度降低，相应的靠近基体侧涂层中Cr的浓度略有升高。

图3a, b分别为K17合金上沉积Ni-Cr-Al-Y涂层后原始态与经1050℃真空热处理2h试样的X射线衍射图谱。由图3a可知，Ni-Cr-Al-Y涂层主要由γ'-Ni₃Al和γ-Ni相组成，另外还有少量的α-Cr和β-NiAl相。真空热处理后，由于基体与涂层之间发生了相互扩散而使涂层的相结构发生了变化，γ'-Ni₃Al和γ-Ni相仍然是涂层的主要相；α-Cr相虽然有所减少，但并没有完全消失；出现了新相Ni₃(Al, Ti)和少量的α-Co相。这就进一步证实，基体与涂层之间相互扩散时，Co和Ti是从基体向涂层表面扩散的。α-Co相的析出过程及机制有待于进一步的研究。

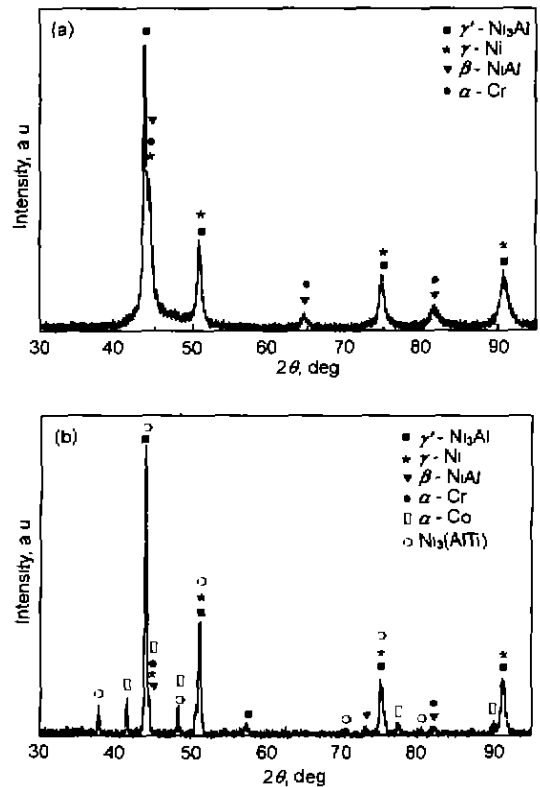


图3 K17合金上沉积Ni-Cr-Al-Y涂层X射线衍射图谱
 Fig.3 X-ray diffraction patterns of Ni-Cr-Al-Y coated alloy K17 (CuKα)
 (a) as-deposit coating
 (b) after vacuum heat treatment at 1050 C for 2 h

图 4a, b 分别为在 IC-6 合金上沉积 Ni-Cr-Al-Y 涂层后, 原始态与经 1050 °C 真空热处理 2 h 试样的横断面形貌。由图 4 a 可见, 未经真空热处理的试样, 涂层只有沉积层, 厚度约为 8 μm; 而由图 4 b 可见, 经真空热处理后, 沉积层与基材间出现了扩散层, 其厚度约为 2 μm。

图 5a, b 分别为在 IC-6 合金上沉积 Ni-Cr-Al-Y 涂层后, 原始态与经 1050 °C 真空热处理 2 h 试样中各元素从涂层表面到基体的含量变化。实验测得, 真空热处理前, 靠近基体侧涂层中 Mo 的含量约为 3%, 这可能是由于在沉积初期, “溅射”与“反溅射”的混合效应以及沉积过程中互扩散的共同作用下, 使基体中的 Mo 沉积在 Ni-Cr-Al-Y 涂层中。涂层中 Ni, Cr 的分布极不均匀。IC-6 合金中不仅含有约 8% 的 Al, 而且还含有约 14% 的 Mo。Mo 是十分有效的固溶强化元素, 它能增大 Ni 的点阵常数, 降低固溶的 Cr 元素的扩散能力^[9]。沉积初期, 当 Cr 到达基体表面时, 由于 Mo 和 Al 均能降低 Cr 的扩散能力, 使得大量的 Cr 与 Ni, Al 和 Mo 等原子一起沉积在基体表面。此时, 涂层中含有 Al 和 Mo, 抑制了沉积的 Cr 原子由涂层表面向涂层内部扩散。当沉积涂层达到一定厚度时, 涂层中不再含有 Mo, Ni-Cr-Al 合金体系中的 Al 抑制了 Cr 的扩散, 使靠近涂层表面区域 Cr 的浓度高于涂层中 Cr 的浓度 (见图 5a)。比较图 2a 与图 5a 中 Cr 的浓度曲线可知, 在 IC-6 合金上沉积 Ni-Cr-

Al-Y 涂层后, 其中的 Cr 浓度高于 K17 合金中的 Cr 浓度。这进一步证明, 在沉积过程中不仅一定量的 Al 能够降低 Cr 的扩散速率, 而且 Mo 也能进一步地遏制 Cr 的扩散。

真空热处理时, Ni-Cr-Al-Y 涂层温度高于沉积过程中涂层温度, 此时涂层中各元素活性增强, 基体与涂层之间以及涂层内部各元素的相互扩散能力增强, 大量的 Cr 能克服 Al 和 Mo 元素的阻力从高浓度向低浓度扩散, 即由涂层表面向基体内部扩散, 而 Mo 则从基体向涂层中扩散。实验测得近表面涂层中的 Mo 含量高达 2.3% (见图 5b)。扩散作用的结果使涂层中各元素分布比较均匀, 接近于靶材成分。

原始态及真空热处理后 Ni-Cr-Al-Y 涂层中 Ni 与 Al 的平均原子比分别约为 3.7 和 2.7。真空扩散热处理后涂层中 Ni 与 Al 的平均原子比的降低, 有利于形成 β-NiAl 相。β-NiAl 相的抗氧化能力优于 γ'-Ni₃Al 相^[9], 所以在一定程度上能够增强涂层的抗氧化能力。由图 5 b 可见, 真空热处理后, 距表面 8 μm 处出现 Al 的浓度峰值。这可能是由于在热处理过程中, Al 从基体向涂层扩

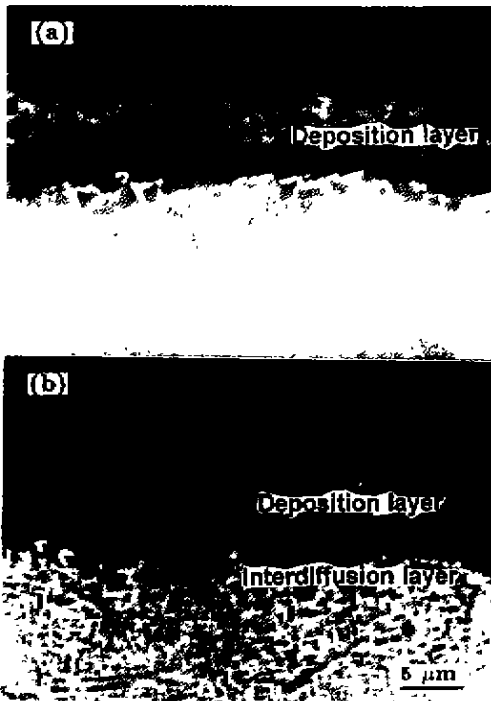


图 4 IC-6 合金上沉积 Ni-Cr-Al-Y 涂层横断面形貌

Fig.4 Cross-sectional SEM images of Ni-Cr-Al-Y coated alloy IC-6

- (a) as-deposit coating
- (b) after vacuum heat treatment at 1050 °C for 2 h

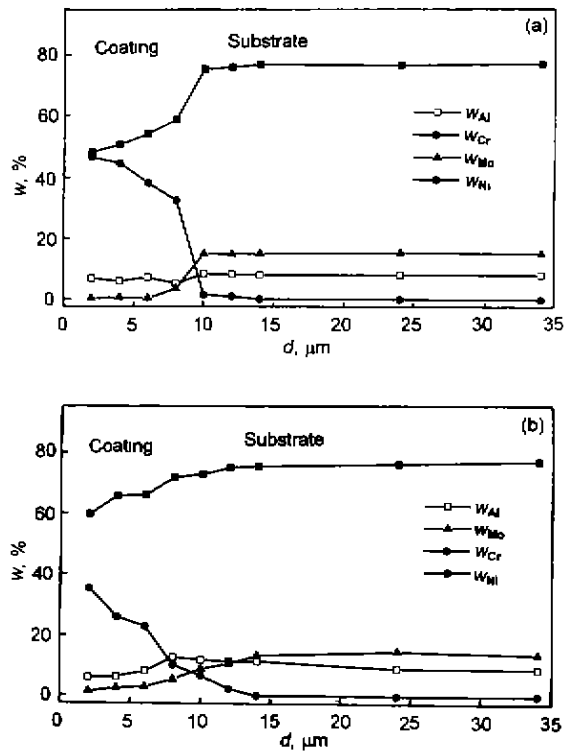


图 5 IC-6 合金上沉积 Ni-Cr-Al-Y 涂层各元素从涂层表面到基体材料含量的变化

Fig.5 Concentration changes (by EPMA) of various elements with depth from the surface to substrate for Ni-Cr-Al-Y coated alloy IC-6

- (a) as-deposit coating
- (b) after vacuum heat treatment at 1050 °C for 2 h

散时与 Ni 结合形成 β -NiAl 相, 使得 Al 的后续扩散受到抑制, 类似现象在图 2 b 中亦可观察到.

3 结论

采用电弧离子镀技术在铸造镍基合金 K17 和 Ni₃Al 基合金 IC-6 上沉积 Ni-Cr-Al-Y 涂层. 由于电弧离子镀的“溅射”和“反溅射”效应, 沉积过程中在 K17 合金上沉积的涂层在近基体区含有少量基体元素, 如 Co 和 Ti 等; 在 IC-6 合金上沉积涂层后, 其近基体区也出现了 Mo 元素.

K17 合金上沉积 Ni-Cr-Al-Y 涂层真空热处理后, 由于基体与涂层之间发生互扩散作用使涂层的相结构发生变化, α -Cr 相减少, 但并没有完全消失, 另外还出现了新相 Ni₃(AlTi) 和 α -Co 相, 新相的出现进一步证实基体与涂层之间发生相互扩散作用时, Co 和 Ti 从基体向涂层表面扩散.

K17 合金含有 Al 元素, 在一定程度上抑制了 Cr 由涂层向基体扩散; 而 IC-6 合金中不仅含有 Al, 而且还含有较高浓度的 Mo, 使这种抑制作用进一步增强. 1050 °C 真空热处理时, 各元素活性增强, 互扩散能力增强, 大量 Cr 克服 Al 和 Mo 的阻力向基体扩散, 最终使两种合金上沉积的 Ni-Cr-Al-Y 涂层元素分布较均匀且接近于

设计成分.

宋贵宏和黄美东博士在本工作中给予了极大帮助, 谨致谢忱.

参考文献

- [1] Czech N, Juez-Lorenzo M, Kolarik V, Stamm W. *Surf Coat Technol*, 1998; 108/109: 36
- [2] Lih W, Chang E, Wu B C, Chao C H. *Surf Coat Technol*, 1992; 50: 277
- [3] Iwamoto H, Sumikawa T, Nishida K, Asano T, Nishida M, Araki T. *Mater Sci Eng*, 1998; A241: 251
- [4] Brandl W, Toma D, Grabke H J. *Surf Coat Technol*, 1998; 108/109: 10
- [5] Han Y F, Xing Z P, Chaturvedi M C, Xu Q. *Mater Sci Eng*, 1997; A239: 871
- [6] Brandl W, Grabke H J, Toma D, Krüger J. *Surf Coat Technol*, 1996; 86/87: 41
- [7] Czech N, Schmitz F, Stamm W. *Surf Coat Technol*, 1994; 68/69: 17
- [8] Kolomatsev P T. Translated by Ma Z C. *Hot-Resistant Diffusion Coatings*. Beijing: National Defence Industry Press, 1988: 182
(Колумбнев П Т 著, 马志春译 耐热扩散涂层. 北京: 国防工业出版社, 1988: 182)
- [9] Cai Y L, Zheng Y R. *Metallographical Study of Super Alloys*. Beijing: National Defence Industry Press, 1986: 38
(蔡玉林, 郑运荣 高温合金的金相研究. 北京: 国防工业出版社, 1986: 38)