

K4104 合金渗 Al-Si 涂层抗高温氧化性能研究

杨世伟¹ 刘海涛² 朱玲斌¹ 姜瑾¹

(1. 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院 哈尔滨 150001; 2. 中国航空工业第 605 研究所 荆门 448035)

摘要: 采用无机盐料浆法, 在 K4104 镍基高温合金表面制备 Al-Si 涂层通过改变粘结剂中 CrO_3 的含量得到两种不同成分的 Al-Si 涂层. 依据 HB5258-2000 标准, 对制备了 Al-Si 涂层的 K4104 镍基高温合金进行了高温氧化性能试验. 绘制了氧化动力学曲线, 用带能谱分析的扫描电镜观察了涂层的表面氧化形貌和横截面组织形貌. 结果表明, K4104 镍基高温合金表面的 Al-Si 涂层在高温氧化过程中已转变成完整致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化层和 $\beta\text{-NiAl}$ 相化合物层, 且与基体合金的粘附性良好, 说明 Al-Si 涂层具有优良的抗高温氧化性能.

关键词: K4104 镍基高温合金 Al-Si 涂层 高温氧化

中图分类号: TG172.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2006)06-0371-05

1 引言

应用于航空发动机热端部件的高温合金材料, 服役环境复杂而苛刻, 为了提高合金使用寿命, 在使用时均采用防护涂层技术^[1]. 目前, 铝化物涂层广泛应用于镍基高温合金, 该类涂层包括简单型铝化物涂层和改进型铝化物涂层两种. 前者是在高温合金基体上单渗 Al 的涂层, 它具有优良的抗氧化性能, 但其抗热腐蚀能力欠佳. 改进型铝化物涂层是在简单铝化物涂层中加入少量 Si、Cr、Ti、Pt 等元素, 可明显地提高涂层的抗热腐蚀性能^[2]. 在实际工程中, 渗 Al-Si 涂层得到广泛应用. 美国 Sermetal 公司于上世纪 70 年代就研制出了一种高温无机盐料浆 Al-Si 涂层, 代号为 Sermaloy J. 后来, Sermetal 公司又和 Roll-Royce 公司联合研制出一种新型的 Al-Si 涂层, 代号为 Sermaloy1515, 它比 Sermaloy J 涂层韧性更好, 其抗高温腐蚀的能力也有所改善. 我国于上世纪 80 年代研制出两种高温无机盐料浆 Al-Si 涂层, 代号为 WL-1 和 ASL-4. ASL-4 涂层可显著提高基材的抗高温氧化和抗热腐蚀性能, 尤其是抗热腐蚀性能, 可提高几倍乃至几十倍, 从而大大延长了零件的使用寿命. 后来, 在 ASL-4 涂层的基础上, 又开发出一种代号为 ASL-5 的水溶性扩散型料浆 Al-Si 涂层, 现已成功用于定向凝固涡轮叶片的表面防护. 目前, 尚无对 K4104 合金渗 Al-Si 涂层抗高温氧化性能的报道. 本文采用简单易行的料浆法, 在 K4104 镍基高温合金表面制备 Al-Si

涂层. 对渗 Al-Si 涂层进行了高温氧化性能试验, 对涂层的抗高温氧化性能试验数据进行了分析.

2 试验方法

试验材料为 K4104 镍基高温合金, 试样尺寸为 $\Phi 22\text{ mm} \times 2.9\text{ mm}$, 其名义成分见表 1. 涂层料浆成分由金属渗剂 15% Al 粉和 85% Si 粉(均为质量百分比)和粘结剂 10 g H_2O 、4.5 g H_3PO_4 、1 g MgO 、1.5 g CrO_3 组成. 涂层制备工艺路线为: 先将粘结剂 50 g 和金属粉末 50 g 均匀混合成料浆, 再以 $10\text{ mg/mm}^2 \sim 20\text{ mg/mm}^2$ 的量均匀喷到试样表面, 共喷 3 次, 每次喷完在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干. 第三次喷完烘干后进行了 $350\text{ }^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$ 固化, 最后在 $1050\text{ }^\circ\text{C} \times 2\text{ h}$ 下进行真空高温扩散处理, 涂层制备完成. 通过改变粘结剂中 CrO_3 含量得到两种成分的涂层, 一种为正常的涂层料浆(定为 1# 试样), 另一种在涂层料浆中多添加了 30g CrO_3 (定为 2# 试样). 同时将未制备 Al-Si 涂层的试样也进行了高温氧化试验, 将其定为 0# 试样.

恒温氧化实验依据 HB5258-2000《钢及高温合金抗氧化性测定试验方法》标准进行, 将试样置于预先烧至恒重的 Al_2O_3 坩埚中, 使之与坩埚壁保持线(点)接触, 高温氧化性能试验在高温箱式加热电阻炉 RJX-8-13 内进行, 试验温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$. 采用静态增重法测定合金的氧化动力学曲线, 保温时间分别为 5 h、25 h、50 h、100 h、150 h、200 h. 试样在 FA1004 电子分析天平(感量 0.1 mg)上称重. 观察试样的氧化程度、氧化膜的特征、坩埚内是否有氧化膜的剥落, 并用带能谱分析的扫描电子显微镜进一步观察氧化膜的表面形貌及其成分测试.

定稿日期: 2006-04-14

作者简介: 杨世伟, 1950 年生, 男, 教授、博士生导师, 主要从事材料腐蚀与防护的教学工作

Table 1 Chemical composition of K4104 superalloy (mass%)

element	C	Cr	Co	W	Mo	Al	Ti	Nb	Ni
content	0.07~0.14	20.0~21.8	10.3~12.0	3.0~4.0	0.3~0.9	2.1~2.9	3.1~3.9	0.15~0.35	surplus

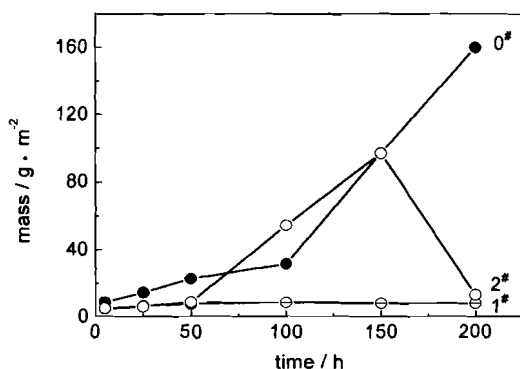


Fig. 1 Oxidation kinetics of 0# sample, 1# sample, 2# sample
0#: K4104 superalloy; 1#: K4104 superalloy coated with Al+Si; 2#: K4104 superalloy coated with Al+Si (adding Cr_2O_3)

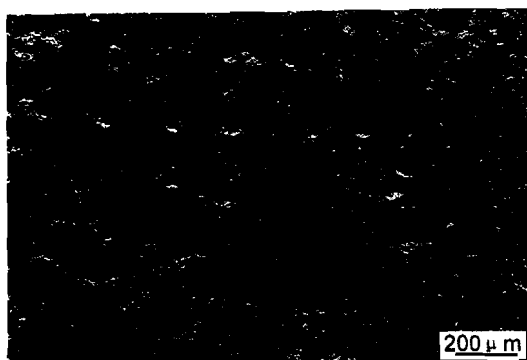


Fig. 2 SEM morphology of 2# sample after oxidation at 1000 °C for 150 h

3 结果与讨论

3.1 氧化动力学曲线

0#、1#、2# 三种试样氧化增重动力学曲线见图 1。可知, K4104 合金渗 Al-Si 涂层 (1# 试样) 在 1000 °C 下氧化具有优异的抗氧化能力, 50 h 前氧化, 以很低增重速率增加, 此后直至 200 h, 仍以更低

平稳的氧化速率发展, 氧化动力学符合对数规律。而加 Cr_2O_3 的 Al-Si 涂层 (2# 试样) 抗氧化性远差于 1# 试样。前 50 h 氧化还能保持与 1# 试样相近的氧化速率, 此后骤然以较大氧化速率以线性规律增长, 直至 150 h 又开始以较大氧化失重速率下降至 200 h。整个氧化过程包含着增重、失重和 3 种不同速率的线性氧化阶段。未加涂层的 K4101 合金 (0# 试样) 抗氧化性能最差, 虽然在 65 h~100 h 之间氧化增重显示比 2# 试样低, 但它以两种递增的氧化速率呈线性快速增长, 200 h 增重为 1# 试样的 16 倍。

3.2 表面形貌分析

2# 试样在 1000 °C 氧化 100 h 和 150 h, 表面形貌观察发现, 有很多孔洞 (图 2), 孔洞形貌相似, 分布均匀。孔洞的存在增加了试样的表面积, 导致单位面积增重的计算值较真实值大。孔洞很可能是在涂层制备时, 浅表层存在气孔, 当高温氧化一定时间后, 使氧化膜/基体界面的结合力弱, 在气孔处表面的氧化膜发生起皱, 局部产生拉应力, 使气孔开裂, 氧化膜剥落, 孔洞露出。另外, 由于 Cr_2O_3 在 950 °C 以上时易挥发, 涂层用料浆中 Cr_2O_3 添加过量 (30 g), 氧化失重严重, 使 2# 样品氧化至 150 h 开始以负增重的氧化速率下降。0#、1#、2# 试样氧化 5 h 和 200 h 的表面形貌见图 3 和图 4。1# 试样涂层表面氧化层未观察到孔洞及剥落的发生 (图 3b), 从图 1 可见, 制备 Al-Si 涂层 1# 试样的氧化增重速率明显低于未制备涂层的 0# 试样, 其氧化增重速率最低, 在 1000 °C 高温氧化过程中快速转变成完整致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化层。Al-Si 涂层的 K4101 合金氧化前 50 h 氧化增重速率较快, 这是由于氧化初期氧化膜快速形成, 表面生成针状或片状的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化膜 (图 3b 和 3c)。Doychak^[3] 利用透射电镜观察发现 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有层错结构, 层错界面为 Al^{3+} 快速扩散

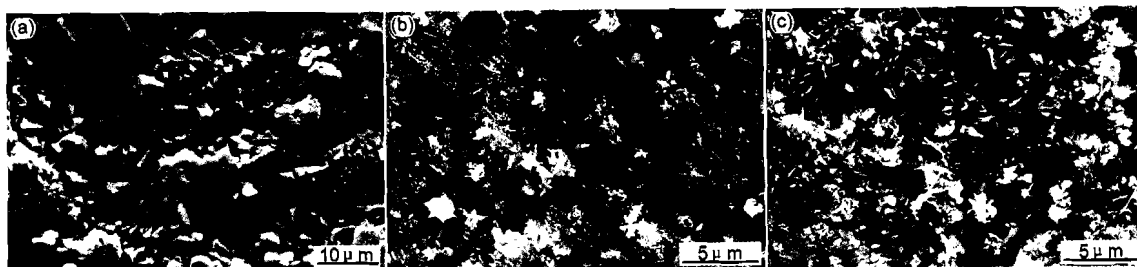


Fig. 3 Morphologies of samples annealed at 1000 °C for 5 h (a) 0# sample, (b) 1# sample, (c) 2# sample

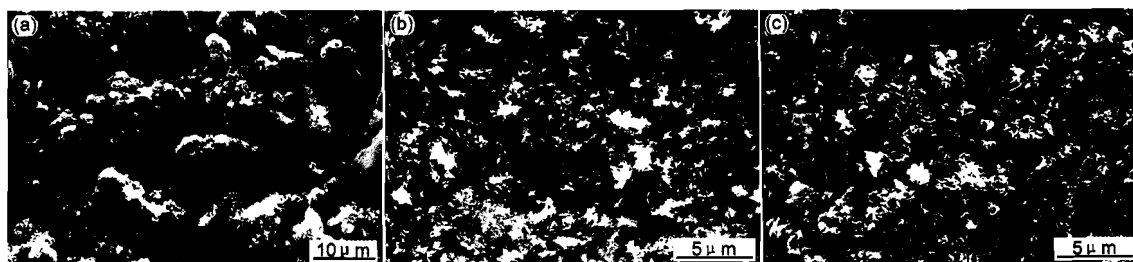


Fig. 4 Morphologies of samples annealed at 1000 °C for 200 h (a)0# sample, (b)1# sample, (c)2# sample

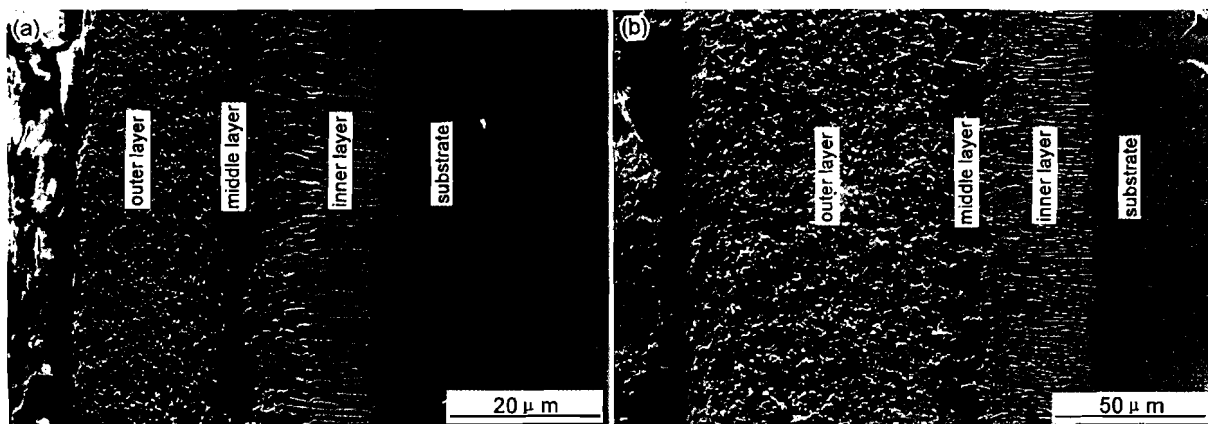


Fig. 5 Cross section micrographs of Al-Si coatings oxidized at 1000 °C for 5 h (a)1# sample, (b)2# sample

提供了短路通道, Schumann^[4]则认为 θ - Al_2O_3 具有孪晶结构, 孪晶界面是离子快速扩散的通道. Doychak 和 Schumann 尽管存在分歧, 但都支持一个观点: θ - Al_2O_3 内存在大量的面缺陷, 为离子的快速扩散提供短路通道, 使氧化物沿某一晶面快速生长. 氧化时间大于 50 h 后氧化增重速率极其缓慢平稳, 这是由于 Al-Si 涂层表面在氧化初期形成 θ - Al_2O_3 已转变成完整致密的 α - Al_2O_3 氧化膜, 后者阻碍了外界的氧向基体中扩散, 抑制了氧与基体元素的反应, 从而使氧化增重速率减小. 未制备涂层的 K4104 合金, 高温氧化初期氧化增重数据比 Al-Si 涂层的快, 对图 3a 表面进行能谱分析表明, 表面主要形成 Cr_2O_3 和 TiO_2 氧化膜, 氧化膜基本完好. 由于氧和金属离子在 Cr_2O_3 氧化膜中的扩散系数比在 Al_2O_3 氧化膜中的大, 导致 0# 试样在 100 h 内的氧化增重的速率明显高于制备 Al-Si 涂层的试样. 当保温时间大于 100 h 后氧化增重速率急骤增加, 缘于氧化 100 h 后, 氧化膜发生开裂或剥落(图 4a), 实验中发现, 在氧化 150 h 和 200 h 的坩埚里存在大量脱落的黑色粉末, 证明了氧化增重速率的急剧增加. K4104 高温合金表面施加 Al-Si 涂层, 经 1000 °C 长时间氧化, 表面形成致密均匀的 α - Al_2O_3 氧化膜(图 4b、4c). 2# 试样随氧化时间延长, 涂层表面有轻微脱落现象, 在随后的继续过程中, 剥落处将形成新

的 Al_2O_3 氧化膜, 该氧化膜仍对基体金属具有优良的保护作用.

3.3 Al-Si 涂层横截面组织形貌分析

两种 Al-Si 涂层 1000 °C 氧化 5 h 和 200 h 横截面组织形貌见图 5 和图 6. 从图 5 可见, 2# 试样涂层明显比 1# 试样厚, 两种 Al-Si 涂层其截面组织均为 3 层, 即外层、中间层和内层. 外层为 Al_2O_3 氧化膜和富 Al 的 β -NiAl 相合金层, 由于 Cr、Mo 等元素在富 Al 的 β 相中的溶解度很少, 它们在涂层中以 α -Cr、 α -Mo 和碳化物等形式沉淀出来. 经能谱分析表明, 1# 试样和 2# 试样外层 β -NiAl 相含 Al 量分别为 25mass% 和 40mass%, 随着 Al 含量的增加 Cr、Mo 等元素在 β -NiAl 相中溶解度下降, 故 2# 试样在富 Al 的 β -NiAl 相上析出的第二相质点数比 1# 试样的多. 中间层没有沉淀相析出, 经能谱分析该层溶解 Cr、W、Mo、Ti、Co 等多种合金元素的较纯净的区域. 内层为富 Ni 的 β -NiAl 相, 其形态为密集粒状加平行针状组织向其体内生长, 由于 $D_{\text{Ni}}/D_{\text{Al}} > 1$, 以 Ni 向外扩散为主, 该层亦称“扩散带”^[1], 扩散带也是 β -NiAl 和 γ' - Ni_3Al 两相共存区. 该层是高温状态下, 由涂层中 Al 元素向内扩散和基体合金中 Ni 元素向外扩散形成的. 粒状组织为碳化物, 针状组织为富 Cr、Co、W、Mo 的 σ 相, 沉积在内层的少量的 σ 相沿着 β 相晶界生长, 一些 σ 相

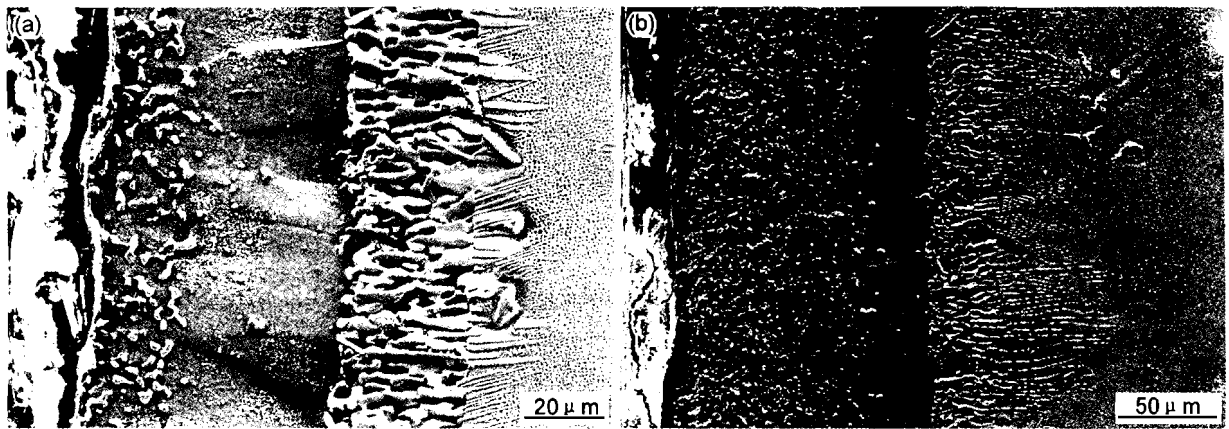


Fig. 6 Cross section micrographs of Al-Si coatings oxidized at 1000 °C for 200 h (a)1[#] sample, (b)2[#] sample

已经渗入到基体中。 σ 相形成主要是由于Cr、Mo、W和Co在 β 和 γ 相中较低的溶解度所致。碳化物是由于基体合金中的Ni元素向涂层扩散后，Cr、Mo、W等元素在扩散带富集，它们是碳化物形成元素，所以常以碳化物的形式在扩散带处沉淀出来。从图6可见，氧化200h，由于涂层中Al含量的下降，外层 β -NiAl相上第二相质点逐渐溶解于 β -NiAl相中，残余的难溶金属元素及碳化物等聚集长大。中间层和内层厚度变宽，内层粒状组织和针状组织粗化。经能谱分析表明，1[#]试样和2[#]试样氧化200h时涂层外层的Al含量分别为19 mass%和29 mass%，铝化物涂层保持稳定的 β -NiAl相的最低Al浓度约为16.3 mass%~16.7 mass%，Al-Si涂层经1000 °C×200h氧化后，外层仍由稳定的 β -NiAl相组成，说明这两种Al-Si涂层经过200h氧化后涂层仍然具有优良抗高温氧化性能。

K4104高温合金表面Al-Si涂层中Si是以第二相质点的方式存在，Si是促进 M_6C 碳化物形成的元素，在 M_6C 中最多可溶解9 mass%Si，可见涂层中的Si大多存在于 M_6C 中，有人甚至把 M_6C 写成 M_5SiC ^[5]， M_6C 对涂层与基体元素之间的互扩散起一定的阻碍作用，降低了涂层中Al元素的贫化速度，这使涂层中Al含量较高，在高温氧化过程中有充足的Al量，使涂层的外表面形成致密的 α - Al_2O_3 氧化层。已有研究结果表明^[6,7]，Si还能有效抑制涂层中 β 相的生长，促使 β 相转变为 γ 相。含Si的 γ 相抗蚀能力增强，其抗氧化能力与 β 相当。另外Si促使 β 相转变为 γ 相也有利于降低脆塑转变温度，生成的 α - Al_2O_3 附着力好，涂层不易开裂、脱落等。

已有研究表明^[8]，Al-Si涂层中，Si通过与W、Mo元素结合成第二相，有使W、Mo固结在涂

层内层的作用，但其固结W、Mo的量及固结的稳定程度与内层Si含量相关，只有当内层具有足够高的Si含量时才能有效的固结住W、Mo，使之不能向涂层表面富集，以阻碍涂层元素和基体元素之间的互扩散，抑制 β 相的生长，延长涂层的保护寿命。从这个意义上讲，Al-Si涂层中Si元素呈内高外低的分布形式是有利的，即内层保持足够高的Si含量可以使涂层获得更佳的抗氧化性能。

4 结论

(1)用无机盐料浆法在镍基高温合金K4104表面制备Al-Si涂层氧化增重速率明显低于未制备涂层的K4104合金。K4104合金表面的Al-Si涂层具有优良的抗高温氧化性能。

(2)Al-Si涂层通过互扩散形成的富Al的 β -NiAl相和富Ni的 β -NiAl化合物层使涂层获得良好抗高温氧化性能。

(3)涂层料浆中的 CrO_3 的添加量，亦对Al-Si涂层抗高温氧化性能产生影响，1[#]试样涂层成分 CrO_3 偏低，其抗高温氧化性能优于2[#]试样。

参考文献：

- [1] Lou H Y. Interdiffusion between high temperature coating and superalloy substrate[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 1997, 17(suppl.): 464-469
(楼翰一. 高温合金涂层与基体界面上的互扩散[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(增刊): 464-469)
- [2] Liu P S. Status of study on high-temperature oxidation law for aluminide coatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(9): 681-685
(刘培生. 铝化物高温防护涂层的现状[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(9): 681-685)
- [3] Doychak J, Smialek J L, Mitchell T E. Transient oxidation of single-crystal β -NiAl[J]. Metall. Trans. A, 1989, 20A: 499-518

- [4] Schumann E. Effect of Y-ion implantation on the oxidation of β -NiAl[J]. Oxidation of Metals, 1995, 43: 157-172
- [5] Yang Z L. High temperature performance of the Al-Si coating[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 1981, 1(4): 28-37
(杨忠林. 铝-硅涂层防护性能的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1981, 1(4): 28-37)
- [6] Yang S W. Study on high temperature oxidation of Al-Si coating on superalloy[J]. Trans. Mater. Heat Treatment, 2004, 25(1): 66-68
(杨世伟. 高温合金 Al-Si 涂层抗高温氧化性能的研究[J]. 材料热处理学报, 2004, 25(1): 66-68)
- [7] Zhu R Z, He Y D, Qi H B. The High Temperature Corrosion and Materials of High Temperature Corrosion Resistance[M]. Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 1993: 344-348
(朱日彰, 何业东, 齐慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1993: 344-348)
- [8] Yang Z L, Yu X F. Effect of Si distribution on hot corrosion behavior of Al-Si coating[J]. J. Aeronautical Materials, 1994, 14(2): 38-40
(杨忠林, 余霞飞. 硅的分布对铝-硅涂层抗热腐蚀性能的研究[J]. 航空材料学报, 1994, 14(2): 38-40)

HIGH TEMPERATURE OXIDATION RESISTANCE OF Al-Si COATING ON K4104 SUPERALLOY

YANG Shiwei¹, LIU Haitao², ZHU Lingbin¹, LOU Jin¹

(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001;

2. No. 605 Institute of China Aviation Industry Corporation II, Jingmen 448035)

Abstract: The Al-Si coatings on the surface of K4104 superalloy were prepared by using slurry process. Two different coatings were formed by using different CrO₃ content of agglomerant. According to HB5258-2000, the high temperature performance of these coating have been investigated by high temperature oxidation test. The oxidation kinetics curve was drawn. The surface morphology and cross section micrograph of the Al-Si coating were studied by using SEM. The results indicate that the Al-Si coatings on the surface of K4104 superalloy have transformed to compact oxidized film α -Al₂O₃ and β -NiAl compound scale in the process of high temperature oxidation and all of them have good adhesivity. The Al-Si coatings have excellent high temperature oxidation resistance.

Key words: K4104 superalloy, Al-Si coating, high temperature oxidation