

## 共渗制备 NiCrAlY 涂层及抗高温腐蚀研究

鲁金涛, 朱圣龙, 王福会

(中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

**摘要:** 采用热扩散的方法在高温合金 K417G 基体上制备了 NiCrAlY 涂层, 经测定, 涂层以  $\beta$ -NiAl 相为主, Cr 以固溶态和 AlCr<sub>(x)</sub> 相同时存在。1 000 和 1 100 °C 恒温氧化试验表明, NiCrAlY 涂层显著提高了合金的抗氧化性, 氧化膜致密稳定的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主, 300 h 后氧化膜没有明显的剥落。对基体合金和涂层试样进行了 900 °C, NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (25:75) 融盐环境的热腐蚀试验。结果表明, NiCrAlY 涂层氧化膜完整, 涂层内硫化物含量低, 有效提高了抗热腐蚀性能。

**关键词:** NiCrAlY 涂层; 热扩散法; 氧化; 热腐蚀

中图分类号: TG156

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)02-0015-05

### Oxidation and Hot Corrosion Behavior of NiCrAlY Coating Prepared by a Diffusion Method

LU Jin-tao, ZHU Sheng-long, WANG Fu-hui

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016)

**Abstract:** NiCrAlY coatings were prepared on a Ni-based superalloy K417G through a diffusion method. The main phase of the coating was  $\beta$ -NiAl, solid-soluted Cr and AlCr<sub>(x)</sub> coexisted in the coating. The isothermal oxidation behavior of the cast alloy and the coatings at 1 000 and 1 100 °C were studied. The results show that NiCrAlY coatings have excellent oxidation resistance with low oxide growth rates, and thin oxide scales formed on the surfaces are adherent and protective. During the hot corrosion test at 900 °C in a NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (25:75) environment, the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale grown on the coating was integrated and no serious sulfuration was observed.

**Key words:** NiCrAlY coating; hot diffusion method; oxidation; hot corrosion

## 0 引言

Ni基高温合金因其具有韧性好、强度高、优异的力学性能, 被广泛用于航空部件。但是其抗高温热腐蚀的性能很差, 为了提高使用寿命, 高温防护涂层被广泛的应用于各种高温部件。目前, MCrAlY 包覆涂层已经被广泛的研究和使用<sup>[1]</sup>。MCrAlY 包覆涂层的制备方法很多, 包括电子束物理气相沉积, 磁控溅射, 离子镀等<sup>[2-4]</sup>。但是这些制备工艺都普遍存在一些缺点, 而限制了其广泛的应用。由于“视线”效应, 对于形状复杂的构件, 如连体叶片或存在腔体的部件, 很难保证涂层的均匀性。

采用传统的热扩散工艺制备 NiCrAlY 涂层具有明显的实际意义。由于低成本, 操作简单等优点,

传统的渗铝涂层, Cr, Pt, Si 等改性的渗铝涂层仍然在被广泛的使用。很多研究学者从热力学原理, 沉积工艺, 渗剂配比等角度讨论了改性渗铝涂层的制备<sup>[5-6]</sup>, 对其抗高温氧化和热腐蚀性能进行了大量的研究。随着对涂层使用环境的提高, 稀土改性的渗铝涂层一度被人们关注<sup>[7]</sup>。但是, 稀土元素极易被氧化, 且吉布斯自由能更稳定, 采用传统的包埋工艺不易获得含有稀土的涂层。研究中, 通过结合料浆与包埋工艺的优点, 制备了 NiCrAlY 共渗涂层, 解决了 NiCrAlY 涂层均匀性的问题。同时, 对涂层结构以及涂层的抗高温和热腐蚀性能进行了研究。

## 1 试验方法

### 1.1 涂层制备

试验用基体材料为镍基高温铸造合金 K417G,

其名义成分见表1。热扩散制备NiCrAlY共渗涂层分两步进行。首先，Y-Cr共渗：将含Y料浆喷涂在试样表面，厚度约为0.5~0.8 mm，烘干后，将其装入含有30 %Cr粉的包埋粉末中，在1050 °C氩

气保护的环境中保温1 h。其次，采用高温低活度工艺进行二次粉末包埋渗铝，渗剂为含有50 %Al的FeAl合金粉，1000 °C中氩气环境保温4 h，即得到NiCrAlY共渗涂层。

表1 K417G合金名义化学成分(质量分数/%)

Table 1 Nominal composition of the cast alloy K417G (w/%)

C	Cr	Co	Al	Mo	Ti	Fe	V	B	Zr	Ni
0.13~0.22	8.5~9.5	9.0~11.0	4.8~5.7	2.5~3.5	4.1~4.7	≤1.0	0.5~0.9	0.012~0.024	0.05~0.09	Bal

## 1.2 氧化和热腐蚀试验

采用不连续称重的方法对涂层和基体试样进行静态氧化试验，试验温度分别为1000 °C和1100 °C，试验环境为大气。氧化前，将承载试样的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>坩埚在1200 °C烧至恒重，称重时将试样连同坩埚一起测量。采用喷盐的方法，对涂层进行900 °C热腐蚀试验，其中，盐成分为25 % NaCl+75 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，平均喷盐量为1~1.2 mg/cm<sup>2</sup>。每隔20 h取出，冷却，沸水中洗去盐膜后记录重量变化。

氧化和热腐蚀试验中称重天平精度为0.01 mg。同时，借助SEM、EDS、XRD、EPMA等分析仪器对氧化和热腐蚀后样品的涂层成分、组织结构、腐蚀产物形貌等进行分析研究。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层结构

图1分别为Y-Cr共渗和NiCrAlY共渗涂层的截面形貌。由图1(a)可知，富Y相分布在渗Cr涂层表层，但是并不均匀。表面形貌也证实了这一点，富Y相主要分布在渗Cr涂层的晶界处。能谱分析表明该相主要由Y和Al元素组成。根据Al-Y相图推测，该相为AlY或Al<sub>2</sub>Y<sub>3</sub>。经过二次渗铝后，涂层由外层和扩散层两层组成，其中外层成分为36.1Al-0.7Ti-16.7Cr-5.5Co-41.4Ni (质量分数/%)，同时少量的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末被包裹进涂层。在二次渗铝后的涂层中找不到富Y相，Y可能固溶分布于涂层之中，含量很低，能谱分析和XRD分析均不能检测出来。图2为涂层的X射线分析结果。由图可见，涂层以β-NiAl相为主，同时存在少量的AlCr<sub>(x)</sub>相。AlCr<sub>(x)</sub>相的产生是由于未完全固溶的Cr形成的。在涂层的β-NiAl相区域进行能谱点分析，可观察到有Cr峰。NiCrAlY涂层中的Cr和Y含量应当适当。因为多余的

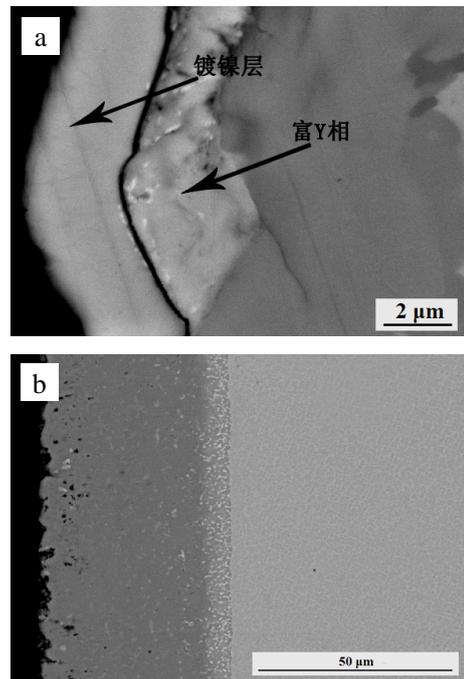


图1 涂层截面形貌 (a) Y-Cr 涂层 (b) NiCrAlY 涂层  
Fig.1 Cross-sectional morphology of Y-Cr coating (a) and NiCrAlY coating (b)

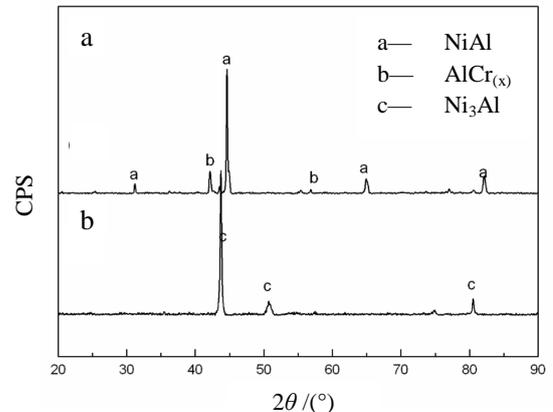


图2 NiCrAlY 涂层(a)与基体合金(b)的 XRD 谱线  
Fig.2 XRD patterns of NiCrAlY coating(a)and the alloy(b)

Cr会以 $\alpha$ -Cr,AlCr<sub>(x)</sub>等相析出,造成涂层的力学性能下降<sup>[8]</sup>。而研究证明,当Y含量超过0.5%时,涂层的抗氧化性能反而会降低<sup>[9]</sup>。

### 2.2 氧化试验

图3为基体合金与涂层试样的恒温氧化动力学曲线。基体合金在1000℃抗氧化性能很差,氧化初期已经出现明显的增重。而NiCrAlY涂层样品在1000℃和1100℃均基本遵循抛物线规律。氧化速率均明显低于基体合金。图4为300h氧化后试样表面的XRD图谱。基体合金氧化膜以NiO为主,同时存在TiO<sub>2</sub>、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石相。这些氧化物结构疏松,保护性差。NiCrAlY涂层在1000℃,1100℃均形成了以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为主的氧化膜。但是经1100℃氧化后的样品上的XRD图谱中的TiO<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>Al等相的衍射峰加强,表明基体元素如Ti等与涂层之间的互扩散加剧,防护性能好的 $\beta$ -NiAl相开始退化成 $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al。

结合氧化后的截面形貌图5,基体合金的氧化膜/合金界面处出现了大量的孔洞,其原因是形成氧化膜的控制步骤是Ni向外扩散。这些孔洞造成了氧化膜结合力下降。另外,随着NiO厚度的增加而带来的生长应力,也会导致氧化膜的剥落,从而加速氧化。NiCrAlY涂层在1000℃氧化300h后形成了均匀平整的氧化膜,没有观察到氧化膜裂纹及剥落等现象。氧化后涂层中Al含量出现了降低(从36.1%到28%),但是足以维持NiAl相的存在从而对合金继续起着保护作用。在1100℃,氧化膜厚度明显增加,涂层出现了退化现象,Ni<sub>3</sub>Al相逐渐从NiAl析出,这与XRD的结果吻合。同时,出现了明显的内氧化,涂层的抗氧化性能下降。

总之,NiCrAlY涂层显著提高了基体合金在高温下的使用寿命。与传统的渗铝涂层相比,涂层中Al的消耗速度更低。这可能是因为固溶在涂层中Cr,Y等元素也固溶在氧化铝膜中,降低了氧化膜

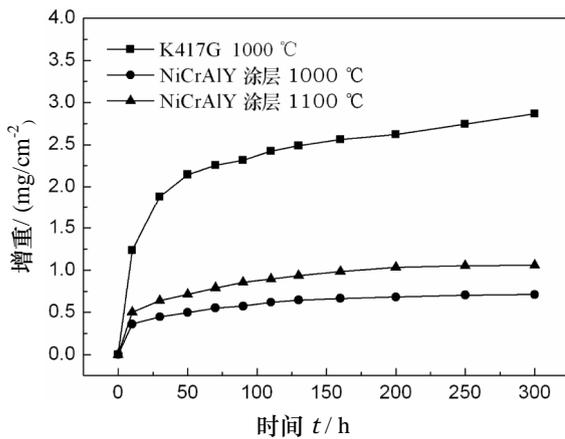


图3 基体合金与NiCrAlY涂层在不同温度的氧化动力学曲线  
Fig.3 Oxidation kinetics curves of the cast alloy and NiCrAlY coatings

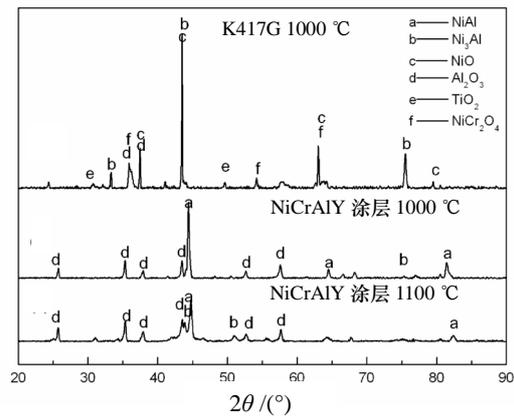


图4 基体合金与 NiCrAlY 涂层腐蚀产物的 XRD  
Fig.4 XRD patterns of the alloy and coatings after oxidation

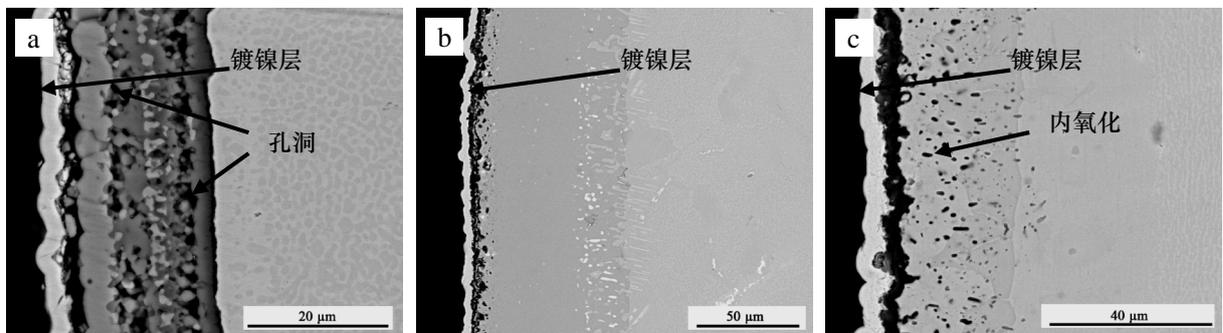


图5 基体合金与涂层不同温度氧化300h截面形貌(a)K417G 1000℃(b)NiCrAlY涂层1000℃(c)NiCrAlY涂层1100℃  
Fig.5 Cross section morphology of the alloy and coatings after oxidation for 300 h (a) K417G at 1000 °C (b) NiCrAlY coating at 1000 °C (c) NiCrAlY coating at 1100 °C

中的传质速率,从而减缓了Al的消耗。另外,通过对氧化后涂层的截面分析,在氧化膜/涂层界面处,Cr含量明显上升。这既可能是涂层中的Cr向氧化膜一侧扩散引起的,也可能是涂层近表面Al消耗引起的Cr相对含量升高。大原子尺寸的富Cr层聚集在氧化膜/涂层界面处,构成Al向外扩散通道阻碍层,由Al扩散形成的空位与空位聚集明显减少,氧化膜内的压应力减小。无论是1000 °C还是1100 °C氧化,氧化膜均表面平整,但是氧化膜/涂层界面处皆出现“触角”式氧化现象,这是因为稀土Y存在的结果。有研究指出,Y改善氧化膜粘附性的原因之一就在于含Y氧化物的钉扎效果,使氧化膜与涂层间的结合力增加<sup>[10]</sup>。

### 2.3 热腐蚀试验

涂层在900 °C和25 %NaCl+75 %Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(质量分数/%)混合熔盐体系下涂盐热腐蚀的动力学曲线如图6。基体合金在20 h后就因氧化膜的大量剥落而出现明显的失重。NiCrAlY涂层则增重缓慢。未出现明显的氧化膜裂纹和剥落。图7为热腐蚀后的截面形貌,基体合金腐蚀情况严重,且出现了严重的

内硫化,而涂层表面则形成一层致密的氧化膜。XRD结果表明,表面氧化膜为刚玉结构。结合能谱分析,推测它为 $\alpha$ -(Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。通常情况下,以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为主的氧化膜极易在热腐蚀中破裂失效,尤其是在存在Cl的热腐蚀环境中<sup>[11]</sup>。而在本研究中制备的涂层Cr含量较高,能够有效的抵制Cl腐蚀。有关提高Cr含量能增加抗Cl腐蚀的研究已被很多学者证实<sup>[12]</sup>。

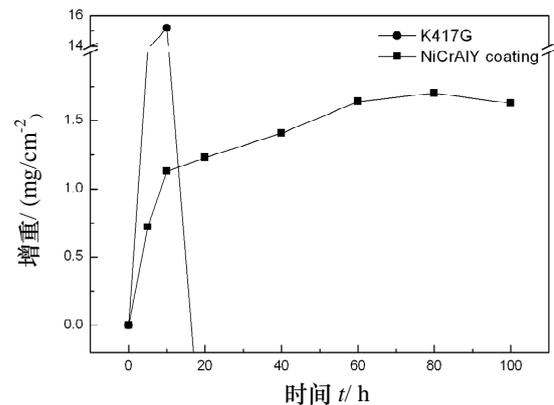


图6 基体合金与NiCrAlY涂层热腐蚀动力学曲线  
Fig.6 Hot corrosion kinetics curves of the alloy and NiCrAlY coating

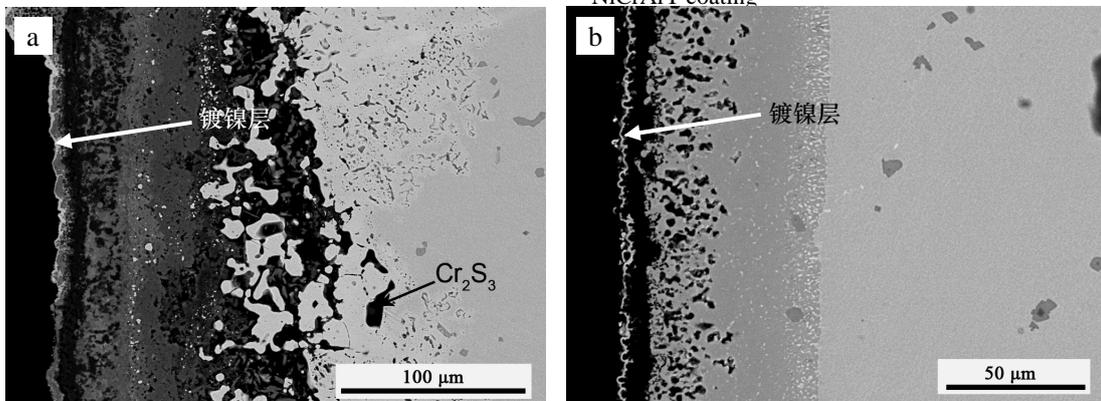
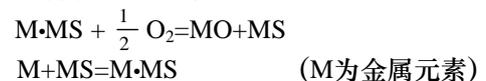


图7 基体合金与涂层900 °C热腐蚀后截面形貌 (a) K417G 20 h (b) NiCrAlY涂层 100 h  
Fig.7 Cross section morphology of the alloy and coatings after hot corrosion at 900 °C (a) K417G 20 h (b) NiCrAlY coating 100 h

图8为涂层热腐蚀之后的元素分布情况。涂层中Al的分布表明,NiAl相区Al的浓度较高,表明NiAl较完整,表面形成了以Al,Cr为主的氧化膜。另外,Cr元素在涂层中的分布明显,且大部分集中在涂层中靠近氧化膜的一侧,能够较好的提高涂层的抗热腐蚀性能。涂层中S的扩散量很少,S元素主要分布在表面氧化膜中。除了Cr对抵抗Cl<sup>-</sup>侵蚀,阻碍S元素向内扩散起作用外,Y也同样有固定S元素

从而减缓S扩散的作用。当腐蚀产物中已存在S元素时,由于S的侵入存在自催化过程<sup>[13]</sup>:



S可以在没有进一步的供应下,继续侵入。而Y则能优先与S结合,生成硫化物。这类硫化物具有较高的熔点和化学稳定性,它可以避免低熔点的硫化物及其共晶物从晶界进一步侵蚀造成破坏。

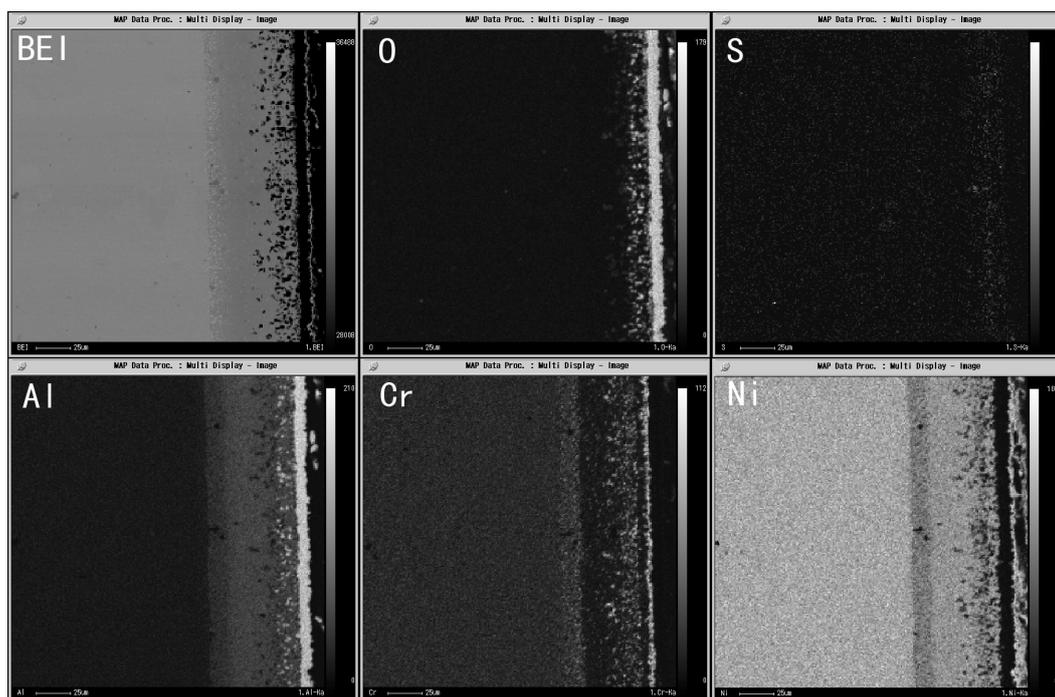


图 8 NiCrAlY 涂层 900 °C 热腐蚀后的电子探针显微分析(EPMA)

Fig.8 EPMA result of NiCrAlY coating after hot corrosion at 900 °C

### 3 结 论

(1) 通过热扩散工艺制备了 NiCrAlY 共渗涂层, 涂层具有良好的均匀性, 并且相结构以性能优异的  $\beta$ -NiAl 相为主, 存在少量  $\text{AlCr}_x$  相。

(2) NiCrAlY 共渗涂层可显著提高 K417G 合金的抗氧化性能。受 Cr, Y 等元素选择性氧化效应的影响, 在 1 000 °C 氧化时, 涂层中 Al 消耗速度低, 表现了优异的抗氧化性能。但 1 100 °C, 涂层退化明显。

(3) NiCrAlY 共渗涂层在 900 °C 具有良好的抗热腐蚀效果。在 Cl 存在的熔盐环境中, 也能有效抵制 S 元素的侵入。

#### 参考文献:

- [1] Goward G W, Boone D H. Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys [J]. Oxidation of Metals, 1971, 3: 475-495.
- [2] Vetter J, Knotek O, Brand J. MCrAlY coatings deposited by cathodic vacuum arc evaporation [J]. Surface and Coatings Technology, 1994, 68/69: 27-31.
- [3] Wang B, Song G H, Gong J. Interdiffusion behavior of Ni-Cr-Al-Y coatings deposited by arc-ion plating [J]. Oxidation of Metals, 2001, 56: 1-13.
- [4] Taylor Thomas A, Bettridge David F. Development of alloyed and dispersion-strengthened MCrAlY coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86/87: 9-14.
- [5] Costa W D, Gleeson B, Young D J. Codeposited chromium-aluminide coatings [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1994, 141: 2690-2698.
- [6] Xiang Z D, Datta P K. Codeposition of Al and Si on nickel base superalloys by pack cementation process [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 356: 136-144.
- [7] Fuhui Wang, Hanyi Lou, Linxiang Han. High temperature performance of yttrium-containing aluminide coatings [J]. Journal of Materials Science, 1991, 7: 122-126.
- [8] Frederick D G, Robert A R. Simultaneous chromizing-aluminizing coating of low-alloy steels by a halide-activated, pack-cementation process [J]. Oxidation of Metals, 1993, 40: 213-235.
- [9] Wang Wen, Yu Ping, Wang Fuhui, et al. The effect of yttrium addition on the isothermal oxidation behavior of sputtered K38 nanocrystalline coating at 1273K in air [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 201: 7425-7431.
- [10] 李美栓, 张亚明. 活性元素对合金高温氧化的作用机制 [J]. 腐蚀科学与防护, 2001, 13: 333-337.

(下转第 25 页)