

NiCrAlY 共渗涂层对 K417G 合金拉伸与疲劳性能的影响

鲁金涛¹, 朱圣龙², 王福会²

(1. 西安热工研究院有限公司, 西安 710032; 2. 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: 采用两步法热扩散技术在 K417G 合金上制备了 NiCrAlY 涂层, 涂层试样的拉伸试验分别在室温与 900 ℃ 进行, 旋转弯曲疲劳试验在室温下进行。研究了涂层对合金拉伸强度、疲劳寿命的影响及疲劳断裂机理。结果表明: 室温和 900 ℃ 条件下, 施加涂层提高了合金的屈服强度, 降低了合金的抗拉强度; 室温下的涂层试样的疲劳极限强度比合金降低了 50 MPa, 相同应力条件下涂层降低了合金的疲劳寿命; 涂层 NiAl 相的本征脆性和涂层内部缺陷降低了基体合金的拉伸性能, 并引发了疲劳裂纹的萌生与扩展。

关键词: NiCrAlY 涂层; 拉伸; 疲劳

中图分类号: TG174.445; TG115.57 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)03-0051-07

Effect of Co-deposited of NiCrAlY Coatings on Tensile and Fatigue Behaviors of K417G Alloy

LU Jin-tao¹, ZHU Sheng-long², WANG Fu-hui²

(1. Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710032; 2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016)

Abstract: Co-deposited NiCrAlY coatings were prepared on a Ni-based superalloy K417G by a two-step diffusion method. Tensile tests of the samples were carried out at room temperature and 900 ℃, respectively. The rotary bending fatigue tests were carried out at room temperature. The tensile strength, fatigue strength, fatigue fracture mechanism of the coated samples and the bulk materials were compared. The results show that the tensile strength of the coated samples is reduced; however, yield strength is improved at both room temperature and 900 ℃. The fatigue limit strength of the coated samples decreases by 50 MPa compared with the bare alloy. Under the same stress conditions, the fatigue life of the coated samples is lower than the alloy matrix. The intrinsic brittleness of NiAl phase and internal defects in the coating result in poor tensile properties of the coated samples, leading to initiation and propagation of fatigue crack.

Key words: NiCrAlY coating; tensile; fatigue

0 引 言

MCrAlY (M=Fe, Ni, Co 或这 3 种元素的组合) 涂层由于具有良好的抗高温氧化以及耐热腐蚀性能, 被广泛应用于制作运行参数高、使用环境恶劣的燃气轮机热端部件用的高温防护涂层和热障涂层的粘结层。在实际服役状态中, 涂层不仅受到高温氧化和腐蚀作用, 而且受到高速燃气粒

子冲刷、交变载荷疲劳以及热机械疲劳等作用, 易使部件局部萌生裂纹, 而高温下裂纹的扩展会严重降低其服役寿命^[1]。因此在关心和解决合金抗高温腐蚀的同时, 施加涂层可能对基体合金力学性能的影响、也是涂层能否得到实际应用的主要因素之一。

目前, 关于涂覆 MCrAlY 涂层对高温合金力

收稿日期: 2013-04-02; 修回日期: 2013-05-16

作者简介: 鲁金涛(1984—), 男(汉), 河北唐山人, 工程师, 博士; 研究方向: 金属高温腐蚀与防护

网络出版日期: 2013-05-17 10:37; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130517.1037.010.html>

引文格式: 鲁金涛, 朱圣龙, 王福会. NiCrAlY 共渗涂层对 K417G 合金拉伸与疲劳性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(3): 51-57.

学性能的影响研究比较少。Itoh 等人^[2]报道了 MCrAlY 涂层对高温合金旋转弯曲疲劳性能的影响,指出涂层/基体间弹性模量的差异造成的应力集中降低了体系的疲劳极限强度与疲劳寿命。陈竹兵等人^[3]研究了涂覆 NiCrAlY 涂层对高温合金热机械疲劳性能的影响,认为涂层试样的热机械疲劳寿命与涂层的制备工艺有很大的关系,而萌生于涂层内部的裂纹对试样的寿命具有最大的影响。Kowalewski^[4]的研究表明,NiCrAlY 涂层本身的韧脆转变温度点对高温合金低周疲劳性能的影响显著。需要指出的是,这些研究的前提都是基于电弧喷涂、真空等离子喷涂、磁控溅射等工艺制备的 MCrAlY 涂层,而这些制备工艺存在的“视线效应”引发的涂层均匀性问题限制了其对复杂零件的应用。

在作者前期的研究中,通过结合料浆与包埋工艺,制备了 NiCrAlY 共渗涂层,解决了传统方法制备 NiCrAlY 涂层的均匀性问题。同期研究表明,涂层结构稳定且具有良好的抗高温氧化和热腐蚀性能^[5]。文中针对 NiCrAlY 共渗涂层对基体材料拉伸、疲劳性能的影响进行了研究,讨论了涂层对合金拉伸强度、疲劳寿命的影响及疲劳断裂机理。

1 试验方法

1.1 试验材料

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。

表 1 K417G 合金名义化学成分(质量分数/%)					
Table 1 Nominal composition of the K417G cast alloy (w/%)					
Element	C	Cr	Co	Zr	Ni
Mass fraction	0.13~0.22	8.5~9.5	9.0~11	0.05~0.09	Bal.
Element	Al	Mo	Ti	Fe	V
Mass fraction	4.8~5.7	2.5~3.5	4.1~4.7	≤1.0	0.5~0.9

合金试样取自 $\Phi 70$ mm 的铸造棒材,线切割成 $\Phi 15$ mm $\times$ 160 mm 的小棒,热处理(1 050 $^{\circ}$ C $\times$ 2 h 退火处理,炉冷)后按照国标要求加工拉伸、疲劳试样。

涂层试样采用热扩散工艺、两步法制备。第

一步,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 1 050 $^{\circ}$ C 氩气保护的环境中保温 1 h。第二步,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,1 000 $^{\circ}$ C 中氩气环境保温 4 h,即得到 NiCrAlY 共渗涂层。

拉伸和疲劳试验前,合金和涂层试样均抛光处理,并通过 1 050 $^{\circ}$ C $\times$ 2 h 真空退火处理,炉冷。

1.2 拉伸试验

拉伸试验温度分别为室温和 900 $^{\circ}$ C,拉伸速率均为 0.05 mm/s。试样尺寸示意图见图 1(a)。900 $^{\circ}$ C 拉伸时,试样在炉体内保温 1 h 后开始测量。拉伸试验结果为 3 根相同试样的有效数据的平均值。

1.3 疲劳试验

室温低周疲劳试验在 MTS-S810 万能试验机上进行,试验中转速为 5 000 r/min,应力比 R=-1,加载设定的应力值,测量试样的断裂疲劳寿命。试样按照国标 GB/2107-80 制备,尺寸示意图见图 1(b)。疲劳试验结果为 3 根相同试样的有效数据的平均值。

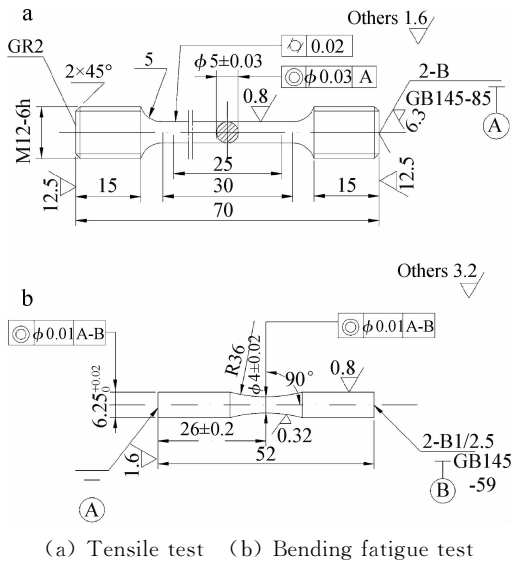


图 1 试样尺寸(单位/mm)
Fig. 1 Geometry dimensioning of specimens for tensile and bending fatigue test (Unit/mm)

2 试验结果与讨论

2.1 共渗涂层的组织与相结构

图 2 和图 3 分别为 NiCrAlY 共渗涂层的截面

形貌以及 XRD 结果。由图 2 可知,涂层致密平整,与合金基体化学结合。涂层由外层和互扩散层组成,外层平均成分为 41. 4Ni-36. 1Al-16. 7Cr-5. 5Co-0. 7Ti ($\omega\%$);互扩散层很薄,主要富集了 Ti、Cr、Mo 的二次相。另外,少量的 Al_2O_3 粉末被包裹进涂层,形成了夹杂缺陷,但是只出现在涂层的表层附近。微量的稀土 Y 在涂层由外到内指数递减分布,该结果的讨论见文献^[5]。XRD 结果(图 3)表明,涂层均以 $\beta\text{-NiAl}$ 相为主,在涂层的

$\beta\text{-NiAl}$ 相区域进行能谱点分析,可观察到有 Cr 峰,同时存在少量的 $\text{AlCr}_{(\text{x})}$ 相。

2.2 涂层的拉伸性能

图 4 为合金基体及 NiCrAlY 共渗涂层试样在室温和 900 ℃ 下拉伸的应力-应变曲线,表 2 为对应的拉伸试验数据。可以看出,室温和 900 ℃ 下,涂层试样的屈服强度较合金基体均略有提高,但是涂层试样的抗拉强度、最大拉应力以及伸长率都比合金基体低。随着温度升高,所有试样的拉伸性能均下降,但是涂层试样的降低幅度比合金基体小,抗拉强度分别降低了 27% 和 17%。

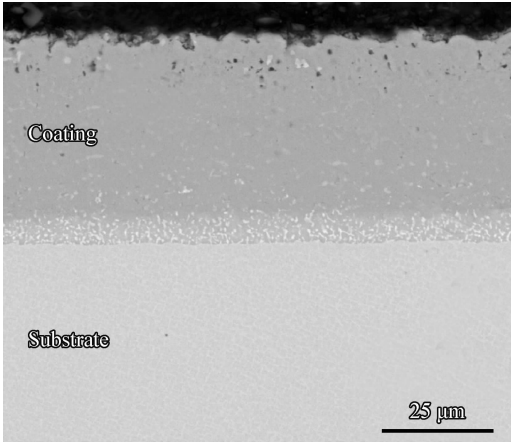


图 2 NiCrAlY 共渗涂层截面形貌

Fig. 2 Cross-sectional morphology of NiCrAlY coating

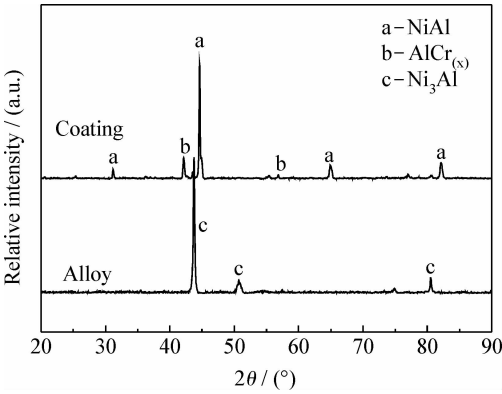


图 3 NiCrAlY 共渗涂层的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of NiCrAlY coating

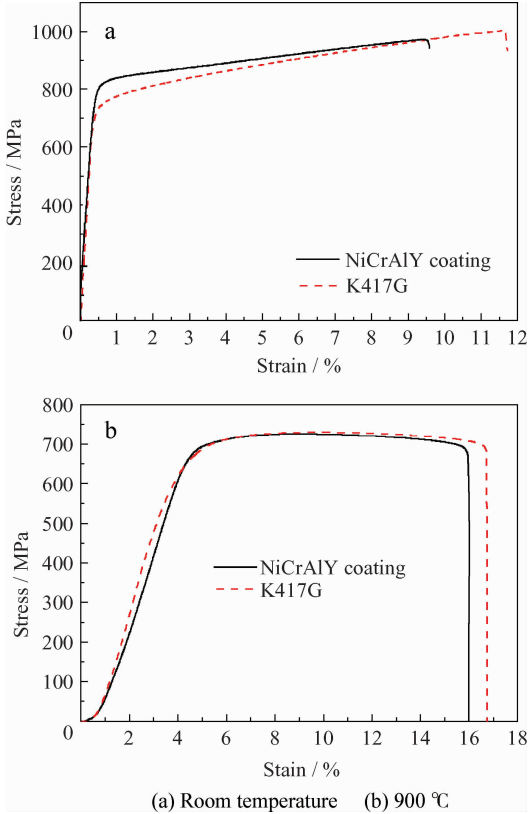


图 4 不同温度下试样拉伸的应力-应变曲线

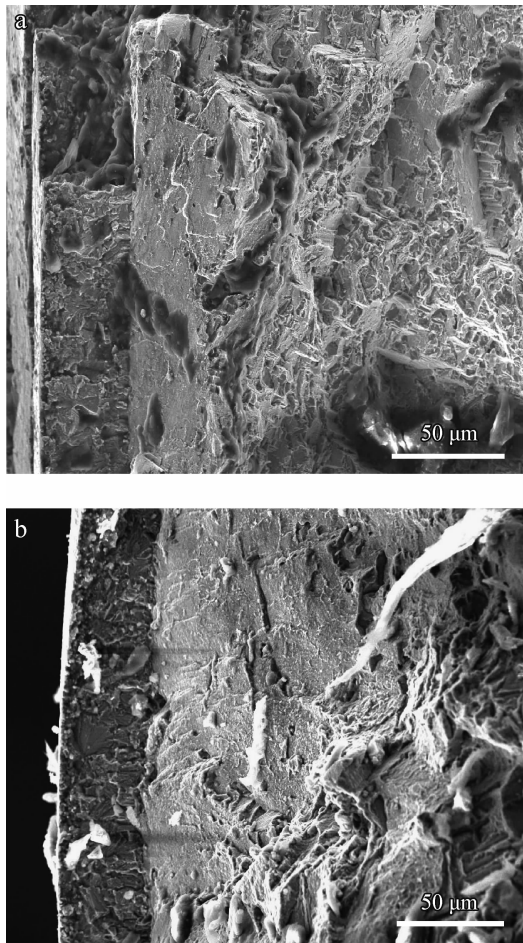
Fig. 4 Stress-strain curves of the samples at different temperature

表 2 K417G 基体及 NiCrAlY 共渗涂层试样的拉伸性能

Table 2 Tensile performance of the K417G cast alloy and the coating samples

Temperature	Samples	Yield strength $R_{p0.2}$ / MPa	Tensile strength R_m /MPa	Maximum force F_m /kN	Elongation A / %	Shrinkage Z / %
Room temperature	Alloy	720	1 005	19.74	6.26	10.8
	coating	788	875	17.18	5.82	8.2
900 ℃	Alloy	592	730	14.04	8.20	16.8
	coating	620	725	13.24	7.70	14.2

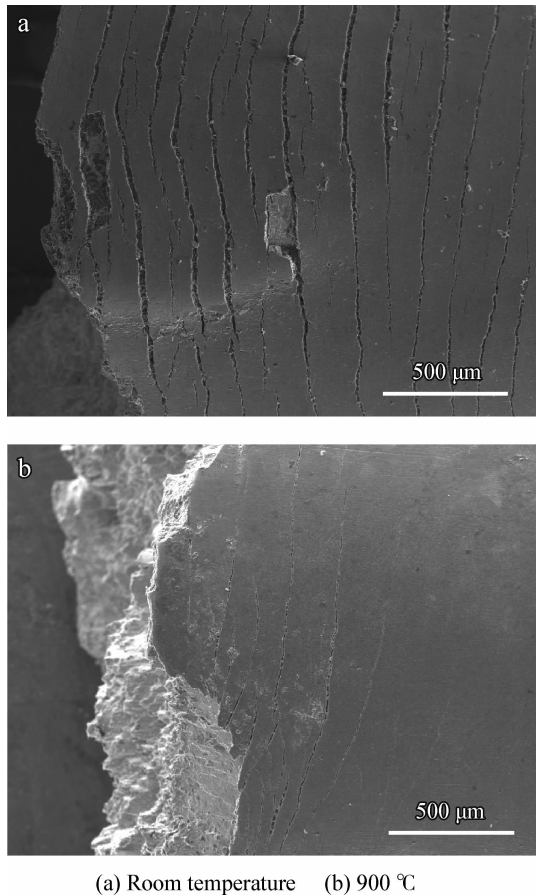
图 5 为 NiCrAlY 共渗涂层试样不同温度下拉伸断口形貌。由试样中基体部分的断口形貌可以看出,不论是室温还是 900 °C,合金基体部分均呈现韧性断裂的形貌。但在 900 °C,韧窝较浅,撕裂带较少;涂层断口则呈现脆性断裂的形貌,通过放大涂层的断口形貌可以发现,在断裂区域,涂层与基体的断面平滑,没有出现涂层与基体的开裂现象(图 5(b))。但是,室温下,涂层本身发生了崩落现象(图 5(a))。



(a) Coating at room temperature (b) Coating at 900 °C
图 5 NiCrAlY 共渗涂层试样在不同温度下拉伸断口截面形貌

Fig. 5 Morphologies of tensile fracture surface of NiCrAlY coating at different temperature

图 6 为不同温度下涂层试样拉伸断口附近的表面形貌。由图可见,在拉伸载荷作用下,断口附近的涂层均出现了明显的表面裂纹。室温下,试样表面裂纹密度更大,裂纹也更宽,部分区域的涂层已经崩裂(图 6(a));而 900 °C 时裂纹密度和裂纹宽度明显比室温条件下低(图 6(b))。



(a) Room temperature (b) 900 °C

图 6 不同温度下拉伸断口附近的涂层表面形貌
Fig. 6 Morphologies of the coating near the tensile fracture at different temperature

与 K417G 基体合金 (Ni/Ni₃Al) 不同, NiCrAlY 共渗涂层相 (NiAl 相) 属于 BBC 结构的金属间化合物,表现了极其有限的室温塑性,在室温下的拉伸塑性不到 0.6%,断裂韧性值也只有 4~6 MPa·m^{1/2},但是强度高于 Ni₃Al^[6]。屈服强度的提高主要源自高强度的 NiAl 相对涂层/合金体系的累积作用。同时,涂层试样拉应力作用下导致的优先开裂降低了体系的抗拉强度。涂层/基体材料在拉伸载荷作用下,开裂的裂纹模式有 3 种^[7]:一是涂层本身的开裂,表现为裂纹开裂的方向垂直于界面;二是涂层/基体界面由于拉应力作用而导致的张开型开裂,表现为涂层与基体合金的分离;三是涂层/基体界面由于剪切应力作用而导致的剪切滑开型开裂。文中, K417G 合金基体上制备 NiCrAlY 共渗涂层属于典型的脆性涂层/韧性基体这一类的材料体系。拉伸断口形貌(图 5(a))表明,涂层本身出现明显的开裂,但并没有出现涂层与基体合金的分离情况。杨等人^[8]

认为,拉应力条件下,涂层的脆性开裂导致表面裂纹萌生,当裂纹密度达到饱和时,继续增加拉应力,会使裂纹沿基体缺陷或晶界向内部扩散,从而导致试样断裂,这与文中结果相似。另有研究认为^[9],NiAl 合金(相)在室温下呈现的脆性断裂与夹杂在晶界的缺陷以及晶界的本征脆性有关。

还需要指出,随着温度的升高,虽然合金基体与涂层试样的力学性能均有所下降,但涂层试样的降低程度比较小。室温下,由于涂层的脆性大,形成的裂纹密度也更大,由此造成的局部应力集中使涂层出现了滑开型剥落(图 5 和图 6),降低了拉伸强度^[10]。而当超过涂层的韧脆转变温度后,脆性对合金拉伸强度的影响得到一定程度的改善^[11],涂层中的 Mo、Cr 等具有更高的溶解度,从而减小因涂层中的脆性相析出对涂层/基体体系的影响。

2.3 涂层的疲劳性能

图 7 为室温条件下试样的应力疲劳寿命(S-N)的拟合曲线。通过 Basquin 拟合,试样应力幅和疲劳寿命满足以下关系式:

$$S = AN_f^m \tag{1}$$

其中,S 为应力幅, N_f 为疲劳寿命,A 和 m 分别与材料性能和试验条件相关的常数。

由图可知,相同应力条件下,涂层试样比合金基体的疲劳寿命低。施加涂层降低了合金的疲劳极限强度 δ_{-1} (10^7)。根据拟合结果,试样的疲劳极限强度分别为 250 MPa 和 300 MPa。

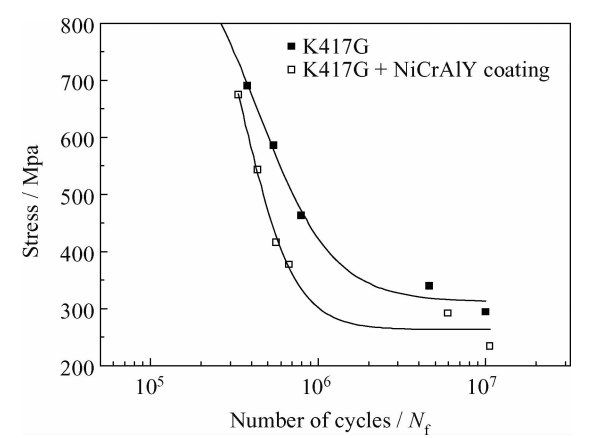
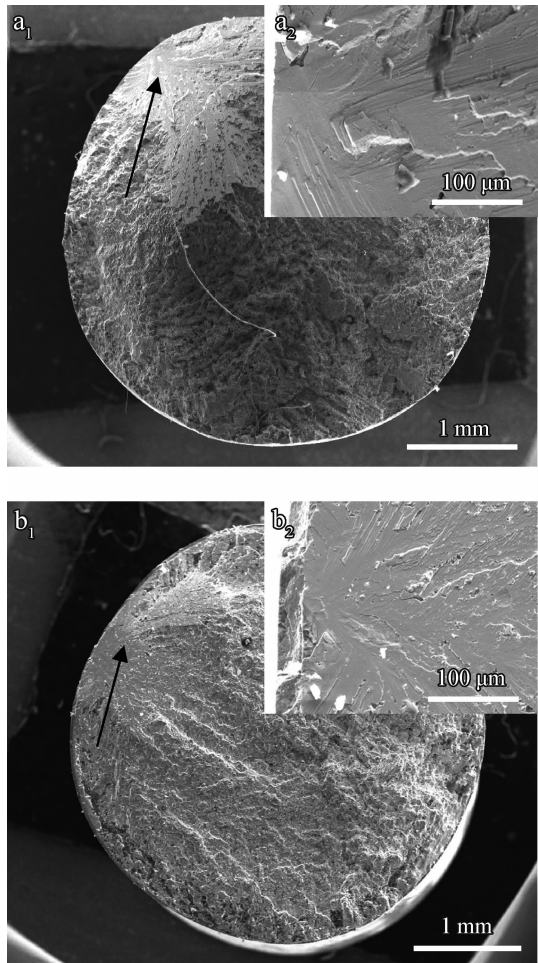


图 7 试样的应力疲劳寿命曲线

Fig. 7 Stress and fatigue life curves of the samples

图 8 为基体与涂层试样疲劳断口形貌。由图中箭头所示,试样疲劳断口的疲劳源均位于试样

表面,两种试样的疲劳裂纹扩展区均出现明显的疲劳辉纹特征,这些条纹以裂纹源为中心,向四周扩散,形成一簇弧形线条。在 300~600 MPa 应力范围内,合金基体与涂层试样断口疲劳裂纹源处的形貌具有相似的相貌。从裂纹源的放大形貌可以发现,疲劳裂纹扩展主要以解理的方式进行,形成了解理台阶和河流花纹。基体合金裂纹源平整,而涂层试样中涂层断口凹凸不平,部分区域存在因脆性相或夹杂物脱落留下的孔洞形貌(图 8(b)),但是涂层与基体之间结合良好,没有发现涂层和基体之间出现裂纹。



(a₁) K417G, 580 MPa (a₂) Enlargement of (a₁)
(b₁) NiCrAlY coating, 560 MPa (b₂) Enlargement of (b₁)

图 8 试样的疲劳断口形貌

Fig. 8 Fracture morphologies of the specimens

图 9 对涂层试样断口附近涂层表面以及纵剖面进行了 SEM 观察。疲劳断口附近,涂层出现了明显的开裂。金相腐蚀之后,发现涂层的表层裂纹以穿晶和沿晶开裂的方式环绕整个试样,在

晶界附近出现了析出相,能谱显示主要为富 Cr 析出相(图 9(a))。从裂纹源附近涂层的纵剖面形貌(图 9(b))可以发现,较大的变形量使断口附近涂层厚度不均,表层裂纹已经贯穿了涂层,部分裂纹已经扩展到基体。

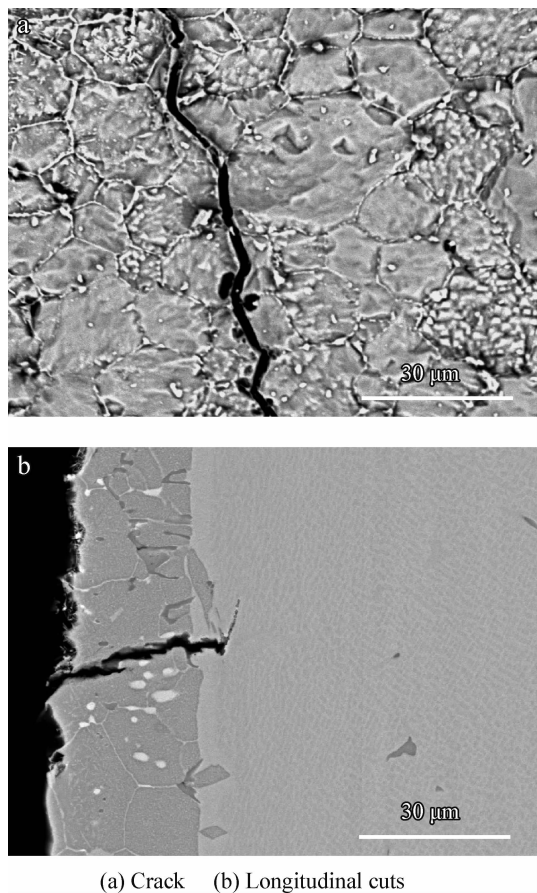


图 9 涂层试样疲劳断口附近形貌及裂纹源附近纵剖面形貌(560 MPa)

Fig. 9 Morphologies of the crack and longitudinal cuts close to the fracture (560 MPa)

一般来说,弯曲疲劳加载时,疲劳试样表面所受的应力最大,疲劳试样表面的薄弱区最容易成为疲劳裂纹策源地。对比基体与涂层试样的疲劳断口,均发现了疲劳裂纹萌生区,裂纹稳态扩展区和瞬间断裂区三部分组成,疲劳裂纹萌生区均位于试样表面,然后向基体内部扩展。对合金基体而言,试样表面缺陷如夹杂、缩孔、晶界、相界、硬脆第二相等都是潜在的疲劳裂纹源。在交变载荷作用下表面位错不断的反复运动、累积损伤,当达到形核需要的孕育期后,形成裂纹源,引发断裂。与基体相比,涂层试样疲劳寿命更短,这是因为裂纹源的形核时间要比基体试样的短。陈昭运等

人^[12]的研究表明,由于涂层中夹杂缺陷更多,周围材料变形不协调的程度更大,也必然在该处产生应力集中,再加上缺陷所形成的缺口效应,疲劳裂纹源便很容易在此形成。文中在较高的交变载荷(>500 MPa)作用下,由于基体试样表面的塑性变形程度大,不需要太多时间的损伤累积就可以形成疲劳裂纹源,因此这两种试样疲劳裂纹形核的孕育期差别相对较小;而在较低应力幅的交变载荷作用下(<500 MPa),两种试样裂纹源形核的孕育期差别增大,在每一个应力循环周期内,基体试样表面塑性变形的损伤程度减小,故形核所需的累积时间增长。而涂层试样的疲劳裂纹更容易在缺陷处生长,在涂层发生脆性开裂时,甚至不需要孕育期,因此两种试样的疲劳寿命差别增大。当疲劳裂纹源形成后,会快速以沿晶和穿晶的方式向内部扩展,最终发生疲劳断裂。根据 Nagpal 等人^[13]的研究,非化学计量比的 NiAl 合金在室温下会同时发生沿晶和穿晶断裂,晶粒内部和晶界的析出相可能是导致裂纹在晶界和晶内同时扩展的原因,文中图 8(a)中也发现了有析出相在涂层晶界聚集的现象。

另外,旋转弯曲疲劳试样的表面比试样内部承受大得多的切应力,此应力与涂层中夹杂缺陷处的残余应力叠加造成局部的应力集中,会加剧剪切变形,造成了局部区域涂层的开裂剥落。Warnes 等人^[14]的研究也证明了这一点,嵌入涂层的夹杂物颗粒聚集、吸收裂纹扩展的能量,最后加速裂纹扩展,断裂过程中脱落的颗粒会形成断口的孔洞形貌(图 8(b))。

3 结 论

(1) 室温和 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,涂覆 NiCrAlY 共渗涂层提高了合金的屈服强度,但是涂层试样的抗拉强度、最大拉应力以及伸长率都有所降低。随着温度升高,所有试样的拉伸性能下降,涂层试样的降低幅度比合金基体小。

(2) NiCrAlY 共渗涂层降低了合金基体的室温疲劳极限强度,相同应力水平下涂层试样的疲劳寿命比合金基体低。涂层 NiAl 相的本征脆性和内部夹杂缺陷导致了疲劳裂纹的萌生和扩展。

参考文献

- [1] 中国腐蚀与防护学会. 耐热钢和高温合金 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995, 233-243.

[2] Itoh Y, Saitoh M, Takaki K, et al. Effect of high-temperature protective coatings on fatigue lives of nickel-based superalloys [J]. Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures, 2001, 24(12): 843-854.

[3] 陈竹兵, 黄志伟, 王中光. 涂覆 Ni-Cr-Al-Y 涂层的镍基高温合金热机械疲劳行为 [J]. 金属学报, 2009, 45(7): 820-825.

[4] Kowalewski R, Mughrabi H. Influence of a plasma-sprayed NiCrAlY coating on the low-cycle fatigue behaviour of a directionally solidified nickel-base superalloy [J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 247(1): 295-299.

[5] Lu Jintao, Zhu Shenglong, Wang Fuhui. Cyclic oxidation and hot corrosion behavior of Y/Cr-modified aluminide coatings prepared by a hybrid slurry/pack cementation process [J]. Oxidation of Metals, 2011, 76 (1/2): 67-82.

[6] 郭建亭. 有序金属间化合物 NiAl 合金 [M]. 北京: 科学出版社, 2003, 315-369.

[7] Ma X Q, Cho S, Takemoto M. Acoustic emission source analysis of plasma sprayed thermal barrier coatings during four-point bend tests [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 139(1): 55-62.

[8] 杨班权, 陈光南, 张坤, 等. 脆性涂层/韧性基体材料在拉伸应变作用下的开裂行为 [J]. 机械工程学报, 2008, 44 (5): 57-61.

[9] George E P, Liu C T. Brittle fracture and grain boundary chemistry of microalloyed NiAl [J]. Journal of Materials Research, 1990, 5(04): 754-763.

[10] 张德堂. Ni 基高温合金 Al-Si 涂层脆-塑性转变温度及其疲劳行为研究 [J]. 航空学报, 1998, 19(5): 631-635.

[11] Chen R S, Guo J T, Wang S H, et al. Influence of strain rate and temperature on tensile ductility of a multiphase Ni-25Al-15Cr intermetallic alloy [J]. Material Letters, 1999, 39(3): 200-205.

[12] 陈昭运, 孟祥红, 李建明. 爆炸喷涂 Cr₃C₂-NiCr 涂层及其对 2Cr10MoVNBn 钢疲劳性能的影响 [J]. 机械工程材料, 2009, 33(6): 85-89.

[13] Nagpal P, Baker I. Room temperature fracture of FeAl and NiAl [J]. Materials Characterization, 1991, 27(3): 167-174.

[14] Warnes Bruce M, Purvis Andrew L, Schilbe John E. The manufacture and fatigue cracking resistance of grit free aluminide diffusion coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163(3): 100-105.

作者地址: 陕西省西安市兴庆路 136 号 710032
西安热工研究院有限公司
Tel: (029) 8210 2090
E-mail: lujintao@tpri.com.cn

• 本刊讯 •

《中国表面工程》获 2013 年度中国科协精品科技期刊工程项目资助

为进一步促进中国科协科技期刊创新发展,增强科技期刊核心竞争力,大力培育精品科技期刊,中国科协于 2006 年开始实施精品科技期刊工程。2013 年度中国科协精品科技期刊工程项目共遴选出期刊学术质量提升项目 52 项,期刊出版人才培养项目 12 项,精品科技期刊工程延续项目 77 项。《中国表面工程》获期刊学术质量提升项目资助,这是继 2008 年之后,本刊再次获得中国科协精品期刊项目资助。

《中国表面工程》期刊在历届编委的具体指导下,本着为表面工程学科和再制造工程学科建设服务的宗旨,不断提高学术水平和刊物质量,在行业内具有一定的影响力。近几年,期刊注重自身的基础建设,不断充实编辑队伍,进一步完善编辑部责任制度、明确分工制度;加强期刊数字化建设,进行网站改版,引进采编平台;严格执行“同行评议”制度,保证稿件水平,聘请专家审校英文摘要;在逐步增加刊载论文数的同时,保证刊载质量,提高了期刊影响力。

目前,期刊系中文核心期刊,被美国《化学文摘》、波兰《哥白尼索引》、俄罗斯《文摘杂志》等重要国际数据库收录。期刊荣获期刊方阵“双效”期刊、第三届中国科协优秀科技期刊奖,于 2008、2011 年连续两届被评为“中国精品科技期刊”,有 11 篇论文获“领跑者 5000-中国精品科技期刊顶尖论文”提名。2009~2010 年度 5 篇论文获中国机械工程学会优秀论文奖。

通过精品科技期刊工程项目建设,《中国表面工程》将着力于进一步提升期刊学术质量,立足于表面工程学科领域,进一步提高组稿、约稿力度、实施优秀论文奖励政策,吸引更多的优秀稿源;加强审稿专家队伍建设,进一步提高论文质量水平;加强编辑队伍建设,提高编辑专业素质;使期刊质量和影响力能得到进一步提高。

(本刊编辑部 供稿)