

真空扩散原位合成 NiCoCrAlY 涂层及其抗氧化性能

杨效田^{1,2}, 付小月¹, 冯力¹, 安国升¹, 李文生¹

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 温州泵阀工程研究院, 浙江 温州 325105)

摘要:采用机械混合的方法将 Ni, Co, Cr, Al, Y 的单质粉末按照 4:2:1.5:1:0.03 的比例机械混合 4 h 后, 利用低压冷喷涂设备 (GDU-3-15) 在 310S 不锈钢基体表面沉积厚度为 160 μm 的混合粉体涂层, 将制备好的样品置于真空管式炉 (TL1700) 中进行热扩散原位合成合金涂层。采用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、X 射线衍射仪 (XRD)、显微硬度计等方法对喷涂态及扩散合成的 NiCoCrAlY 合金涂层的显微组织、物相组成、显微硬度等进行对比研究。结果表明:冷喷涂制备的 NiCoCrAlY 混合粉体涂层主要以单质元素混合存在, 经过 1100 °C, 4 h 真空扩散后, 涂层中发生了元素的扩散和冶金反应, 涂层与基体间有扩散现象发生, 形成明显的冶金结合; 氧化实验表明, 原位扩散合成的 NiCoCrAlY 涂层的试样氧化增重明显低于纯基体试样, 能对基体起到很好的保护作用, 有效地保护了基体不被快速氧化。

关键词:冷喷涂; NiCoCrAlY 合金涂层; 显微组织形貌; 元素扩散; 界面

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)05-1750-07

NiCoCrAlY 高温合金涂层具有优良的抗氧化性能, 广泛应用于燃气轮机的热端部件^[1-4], 尤其是其良好的粘附性, 高模量, 高强度和耐高温氧化性而被广泛用作粘结层^[5-10], 能够改善涂层与基体间的相容性, 提高合金的抗氧化能力。目前, 对于 NiCoCrAlY 涂层的研究主要集中在其作为粘结层与陶瓷层形成的 TBCs 体系的高温氧化性能上, 而对于单一 NiCoCrAlY 涂层与基体之间互扩散行为及其微观结构和性能的研究尚缺乏系统认识。NiCoCrAlY 合金涂层的制备一般采用前期制备成 NiCoCrAlY 合金粉体, 然后采用等离子热喷涂技术、电镀技术等方法制备成 NiCoCrAlY 合金涂层, 制备工艺相对复杂, 制造难度较大。并且商用 NiCoCrAlY 合金粉体价格较为昂贵, 使用成本较高, 按照商用粉末的比例配制 Ni、Co、Cr、Al、Y 混合粉体, 价格仅为商用粉末的 12%, 故本研究提出采用原位合成的方法直接制备 NiCoCrAlY 合金涂层, 具有重要的科学研究意义和工业使用价值。

由于冷喷涂技术不仅喷涂温度较低, 孔隙率低, 涂层的氧含量低, 还克服了传统热喷涂工艺存在的多孔^[11], 氧化夹杂物, 残余应力危害^[12]等问题, 使得涂层在喷涂过程中不易出现氧化、烧损、相变等现象^[13,14]。因此, 本实验采用低压冷喷涂技术预制 Ni、Co、Cr、

Al、Y 混合粉体涂层, 再将其置于真空管炉中进行原位扩散合成 NiCoCrAlY 合金涂层, 研究涂层微观组织结构及其抗氧化性能, 从而制备对基体具有优良保护作用的 NiCoCrAlY 合金抗高温氧化涂层。

1 实验

采用机械混合的方法将 Ni, Co, Cr, Al, Y 的单质粉末按照 4:2:1.5:1:0.03 的质量比混合 4 h 后形成混合粉体, 其微观形貌如图 1 所示, 由于 Y 元素含量较低, 受设备分辨率限制, 元素检测中未能检出, 故在图中未标注。喷涂基材选用 310S 耐热钢 (0Cr25Ni20), 其成分为 C0.08%, Si0.8%, Mn1.5%, P0.035%, S0.030%, Ni21.00%, Cr25.00%, Fe 余量, 线切割成尺寸为 10 mm×10 mm×11 mm 的待处理试样, 喷涂前先用丙酮清洗基体表面除去油污, 然后用 75 μm 的棕刚玉对基体表面做喷砂粗化处理。采用白俄罗斯生产的低压冷喷涂设备 (GDU-3-15) 沉积 160 μm 厚的 Ni、Co、Cr、Al、Y 混合粉体涂层, 具体喷涂参数见表 1。

采用箱式电阻炉对 NiCoCrAlY 真空扩散涂层进行等温氧化实验, 根据相关文献对该合金氧化性能评估的常用参数^[15], 选择在 1050 °C 进行该合金涂层抗氧

收稿日期: 2019-05-16

基金项目: 国家自然科学基金(51674130); 国家重点研发计划国际科技合作项目(2016YFE0111400); 浙江省自然科学基金(LGG19E010003); 中国博士后科研基金(2018-63-200618-34)

作者简介: 杨效田, 男, 1971 年生, 博士, 副研究员, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: 398830990@qq.com

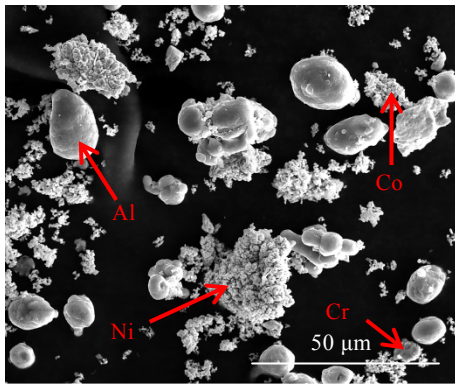


图1 Ni、Co、Cr、Al、Y混合粉体微观形貌

Fig.1 Micro-morphology of Ni, Co, Cr, Al, Y mixed powders

表1 冷喷涂参数

Table 1 Parameters of cold spraying

Item	Parameter
Pressure/MPa	0.6
Temperature/	500
Spraying distance/mm	15
Gun traverse speed/m·s ⁻¹	10
Accelerating gas	Compressed air
Thickness of coating/μm	160

化性能评估。保温时长分别为 1, 3, 5, 10, 15, 25, 50 h, 保温结束后随炉冷却至室温, 每组单试样设置 3 个平行试样。

采用 Quanta FEG 450 热场发射扫描电镜观察真空扩散涂层及氧化后涂层的表面形貌, 并通过 EDS 分析涂层中各个元素的分布情况。采用 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪对氧化前后的涂层截面进行物相分析, 扫描速度为 4°/min, 扫描范围 10°~100°, 加速电压为 40 kV, 电流 30 mA; 采用 Jade 6.0 软件对所测数据进行物相鉴定, 再用 Origin 8.0 绘制 XRD 图谱, 标记每个峰所对应的物相。选取精度为 10⁻⁴ g 的天平不连续称重计算氧化过程各时间段样品的增重量, 每组试样称重 5 次, 计算平均值。

2 结果与分析

2.1 真空扩散涂层截面微观形貌

图 2a 为 Ni、Co、Cr、Al、Y 单质粉末机械混合后采用冷喷涂设备预制的混合粉体涂层微观截面形貌及其元素面扫描分析结果。可以看出, 混合粉体涂层和基体之间没有明显的冶金结合带, 为典型的机械结合, 并且结合界面不平整。Ni、Co、Cr、Al、Y 混合粉体预制涂层结构较为致密, 但基本以单质相形式存

在, 使得涂层中的元素不能均匀分布。

图 2b, 图 2c, 图 2d 为不同温度下真空热处理后的 NiCoCrAlY 涂层的截面微观形貌。结合面扫描分析, 可以看出, 经过 700 °C, 4 h, 900 °C, 4 h 和 1100 °C, 4 h 的真空热处理后, 涂层元素发生持续扩散, 组织结构呈现团凝状结构, 低温扩散时, 由于各单质元素熔点不同, 各元素塑化状态差异很大, 以及相变的不充分, 导致元素扩散过程中的收缩效应不同, 从而部分区域有微孔洞产生, 如图中标注所示。随着温度升高, 元素扩散更加充分, 致密化程度有所提高, 在经过 1100 °C 真空热处理后的涂层基本实现了元素间的互扩散行为。扩散处理使靠近界面处的基体中有轻微 Al 和 Ni 和其他涂层元素存在, 表明涂层和基体也发生了元素扩散现象, 但扩散的区域不是很深, 这表明, 在真空扩散热处理后, 涂层和基体之间部分区域形成了冶金结合。同时可以看到, 随着真空热处理温度从 700~1100 °C 增加的过程中, 元素扩散越加充分, 在 1100 °C 时更加明显。

2.2 真空扩散涂层物相分析

图 3 为 NiCoCrAlY 真空扩散涂层的 XRD 图谱。从图中可以看出, 冷喷涂预制的混合粉体涂层中没有化合物相生成, 全部为单质相, Y 元素的含量较少, 受设备分辨率限制未能检测到。700 °C, 4 h; 900 °C, 4 h; 1100 °C, 4 h 真空扩散涂层和混合粉体涂层相比, 衍射峰的主峰均在 45° 左右, 几乎没有峰发生偏移, 物相比较稳定, 依然有单质相存在, 和图 2 当中分析结果一致, 但真空扩散处理后涂层中在相同峰位出现化合物相 FeNi₃、AlCo 以及 γ-Ni 固溶体相, 这验证了组织结构和元素分布分析显示元素间发生扩散反应的结果。涂层中出现 FeNi₃ 是由于扩散过程中基体中 Fe 元素向涂层扩散导致的。

2.3 真空扩散涂层硬度性能

图 4 为真空扩散涂层的截面硬度测试结果。由实验可知, 随着真空扩散的温度逐渐升高, 涂层的硬度也是逐渐上升的, 结合图 3 的物相分析可知, 涂层中原有的单质相有一部分生成了化合物相, 使得涂层的硬度随着真空扩散温度的增加而不断呈现上升的趋势, 相比较 700 °C, 4 h 和 900 °C, 4 h 真空扩散涂层, 结合组织照片和元素分布分析, 1100 °C, 4 h 真空扩散涂层中的元素扩散最充分, 元素分布均匀度更高, 组织较为细化, 因而其硬度值最高。

2.4 涂层氧化性能评估

通过上述比较, 1100 °C, 4 h 真空扩散涂层元素扩散最充分, 元素在涂层中的分布最为均匀, 故选用 1100 °C, 4 h 真空扩散涂层研究其高温氧化性能。

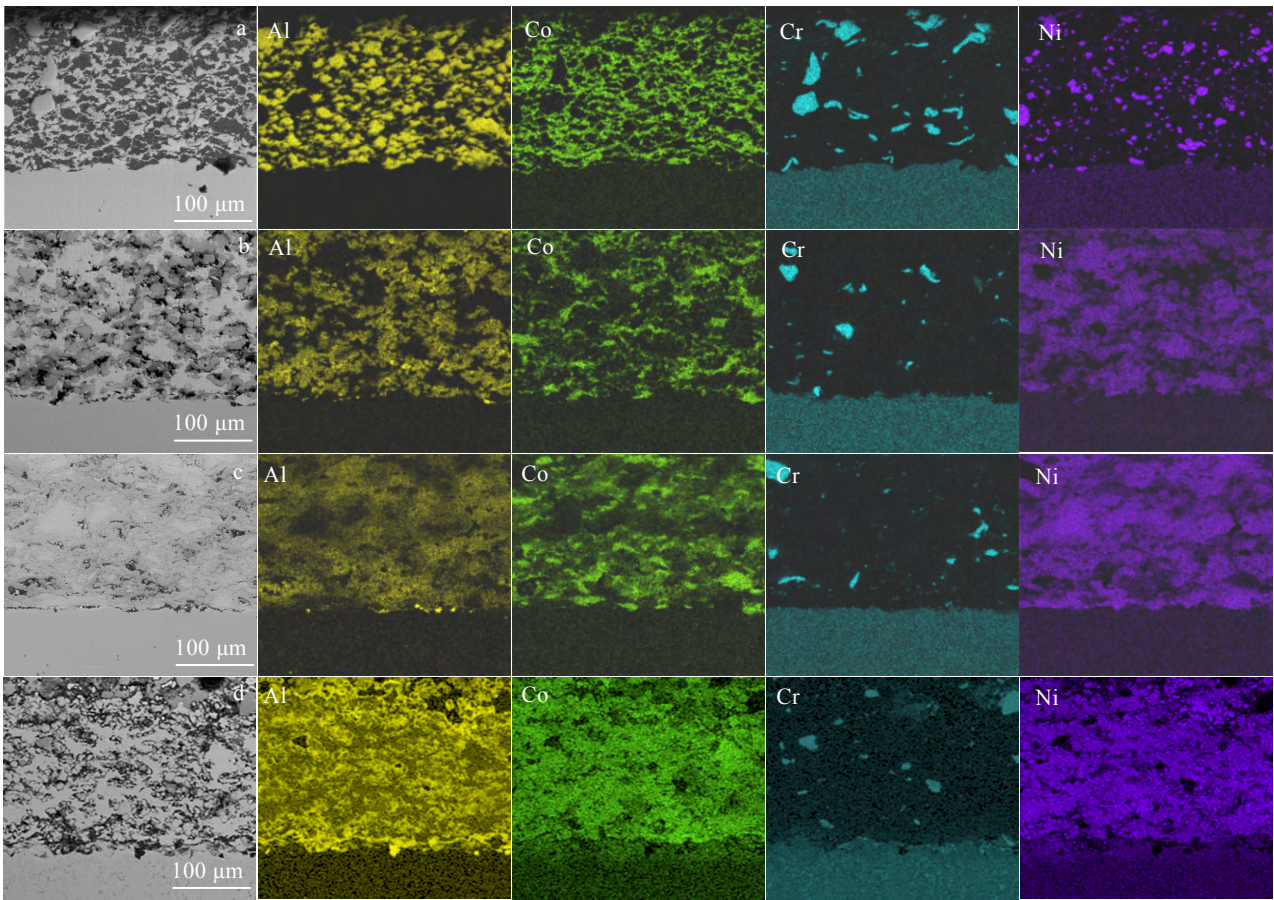


图 2 NiCoCrAlY 涂层的 EDS 分析

Fig.2 EDS analysis of NiCoCrAlY coating: (a) mixed power coating, (b) vacuum diffusion coating with 700 °C for 4 h, (c) vacuum diffusion coating with 900 °C for 4 h, and (d) vacuum diffusion coating with 1100 °C for 4 h

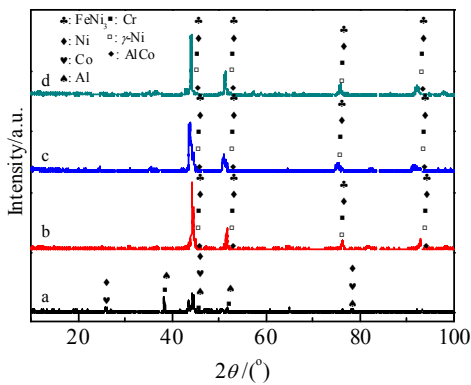


图 3 NiCoCrAlY 涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of NiCoCrAlY coatings: (a) mixed powder coating, (b) vacuum diffusion coating with 700 °C for 4 h, (c) vacuum diffusion coating with 900 °C for 4 h, and (d) vacuum diffusion coating with 1100 °C for 4 h

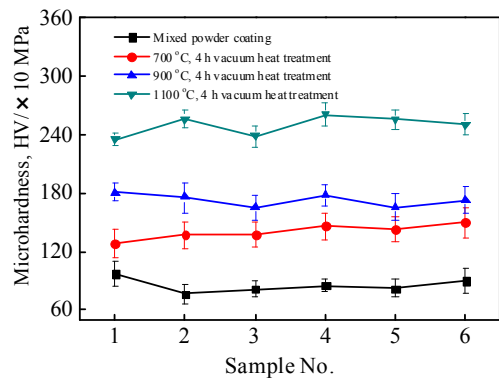


图 4 NiCoCrAlY 涂层的表面微观硬度

Fig.4 Microhardness of the NiCoCrAlY coating surface

图 5 为 1050 °C 时 NiCoCrAlY 真空扩散涂层在不同氧化时长的涂层微观形貌。从图中可以看出，不同

氧化时长后的涂层微观形貌基本类似,都呈现层片的“鱼鳞状”结构,靠近涂层表面有浅灰色物质生成,通过物相检测和能谱分析,可知浅灰色物相主要为 NiO,同时还伴有形成 CoCr_2O_4 或 CoAl_2O_4 尖晶石相,而涂层较深部位存在的氧化物主要是氧化铝,结合物相检测表明尖晶石在较高温度(例如 1050)下倾向于以 Al 主导的 CoAl_2O_4 结构。因此,尖晶石的结构形式与扩散温度相关,当温度升高时, CoCr_2O_4 倾向于向 CoAl_2O_4 转变^[16]。而涂层较深部位存在的氧化物主要是氧化铝,从图中还可以看出,随温度变化,生成的 NiO 的厚度并没有规律,但位置基本处于涂层表面,说明氧化过程首先发生的是 Ni 元素的外层氧化,这和传统的高温合金氧化机制一致^[17,18]。

图 6 为 1050 下真空扩散涂层氧化 25 h 后截面(图 5f)A 区域的微观结构形态放大照片及面元素扫描照片。从微区照片可以观察到涂层微观结构在扩散态呈现衬度不同的几种连续过渡的相结构。通过图 6 中的面元素分布可以看出,照片中周围深灰色相相主要是 Al_2O_3 ,中心白色区域为 Ni 的集中区域,灰色区和白色区之间有一层浅灰色相的过渡区域,结合 XRD 分析,该过渡区域应该是形成的 CoCr_2O_4 和 CoAl_2O_4 尖晶石过渡层。

抽取氧化时长为 1, 15, 50 h 后的试样并分析元素的分布状态。图 7 为 1050 下涂层在氧化 1, 15, 50 h 后的涂层的截面微观形貌图及元素线扫描分析结果。由图可知,在不同时间扩散过程中,整体上 O 元

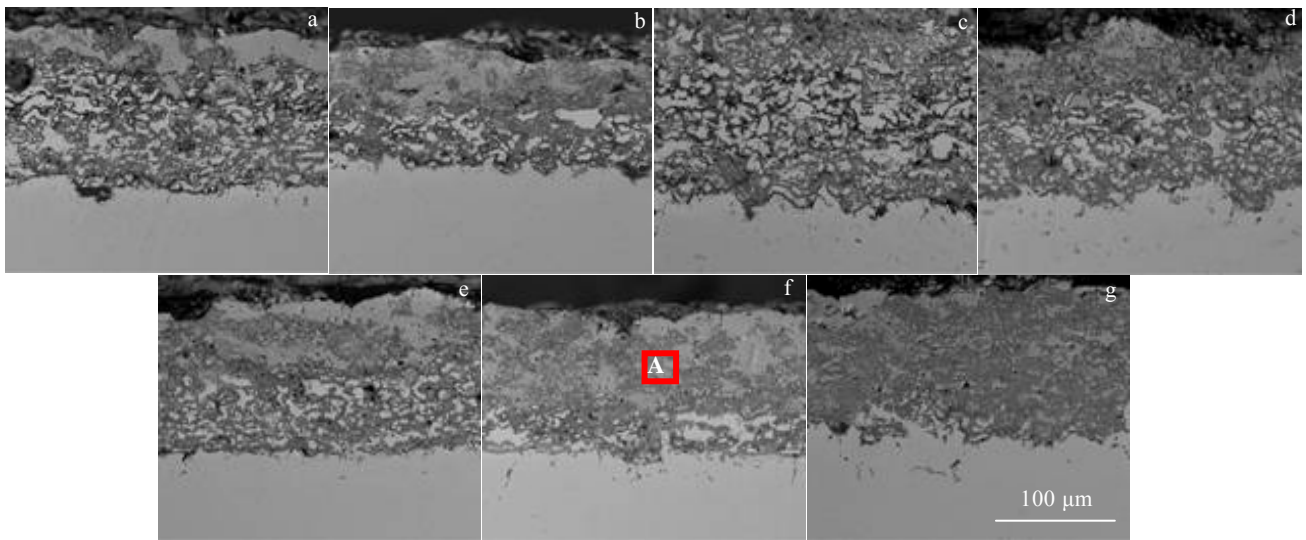


图 5 NiCoCrAlY 真空扩散涂层在 1050 下不同氧化时长的微观形貌

Fig.5 Micro-morphology of vacuum diffusion NiCoCrAlY coatings with different oxidation durations at 1050 : (a) 1 h, (b) 3 h, (c) 5 h, (d) 10 h, (e) 15 h, (f) 25 h, and (g) 50 h

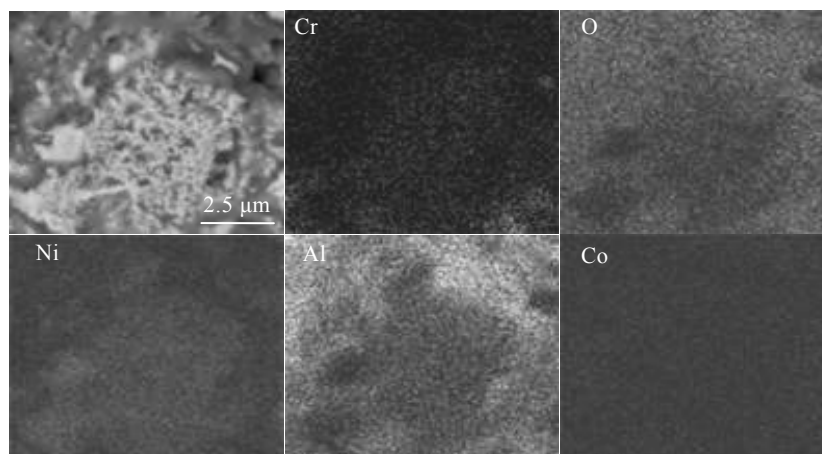


图 6 NiCoCrAlY 真空扩散涂层氧化 25 h 后图 5f 中 A 区域 EDS 分析

Fig.6 EDS analysis of region A in Fig.5f for NiCoCrAlY coatings by vacuum diffusion after oxidation for 25 h

素越靠近涂层外表层线波动越小，靠近基体附近波动相对较大，说明氧化过程中首先发生在表层均匀性氧化，有效保护了内部及基体的深层氧化，随着表层氧化达到饱和，氧元素向内部扩散，涂层内部 O 元素的波动和 Al 元素波动线相对应，说明内部的氧化首先也是 Al 的选择性氧化。从 50 h 时 O 元素分布线看出，随着氧化时间增加，氧元素分布线趋于平稳，而始终未到达基体，这说明，在选择性 Al 氧化基础上，当 Al 元素达到饱和氧化后其他元素继续氧化，这有效保护了基体不被氧化，达到了保护基体的效果。临近界面处 150 μm 的涂层区域内，Fe 元素与 Cr 元素含量在 1~15 h 内在涂层区域内变化并不明显，但是在 50 h 时该区域内 Fe 含量明显上升，且扩散程大约为 35 μm，说明在长时间氧化过程中，同时发生涂层元素和基体

元素的互扩散行为。

2.5 氧化涂层物相分析

图 8 为 1050 ℃ 时 NiCoCrAlY 真空扩散涂层不同氧化时长的 XRD 图谱，可以看出，氧化时长为 1 h 时，主要的相为 NiO、α-Al₂O₃、γ-AlNi₃，氧化时长 3 h 时为 NiO、α-Al₂O₃、β-NiAl、AlCo。涂层出现新相 AlCo，AlCo 是金属间化合物，属于 AB 型化合物，晶型结构为 B2 型体正立方结构，是一种耐高温的抗氧化化合物，且硬度高、形变加工困难^[19]，这也是导致涂层硬度增加的一个原因。氧化时长 5 h 时为 NiO、α-Al₂O₃、AlCo、γ-{Fe,Ni}。氧化时长分别为 10, 15, 25, 50 h 时都呈现相同的相，相比 3 h，检测出了新相 γ-{Fe,Ni} 和 CoAl₂O₄，但并未检测到 β-NiAl 相。这说明在氧化过程中，随着氧化时长的增加，不断发生物

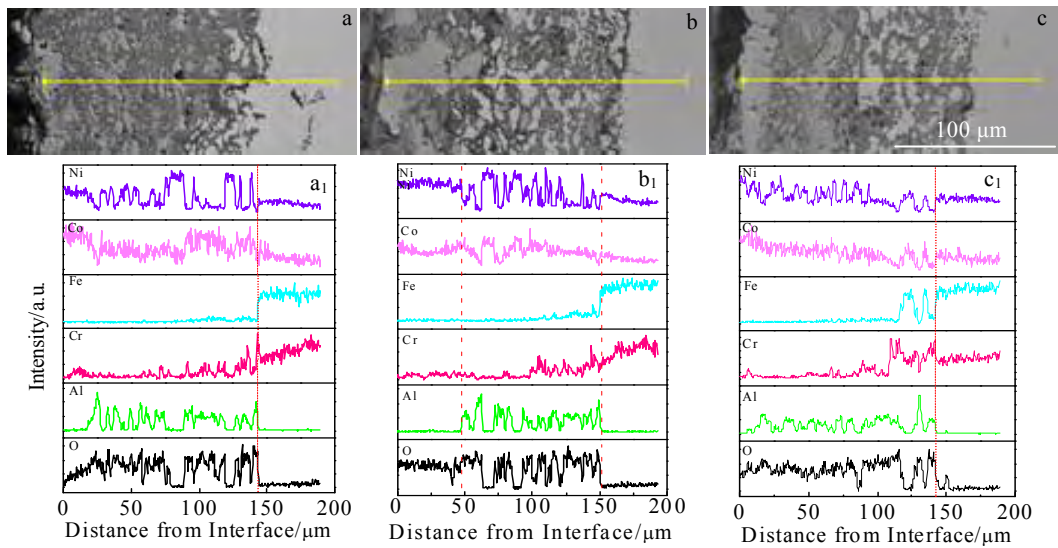


图 7 NiCoCrAlY 真空扩散涂层氧化后的 EDS 分析

Fig.7 EDS analysis of NiCoCrAlY coating after oxidation at 1050 ℃ : (a)1 h, (b) 15 h, and (c) 50 h

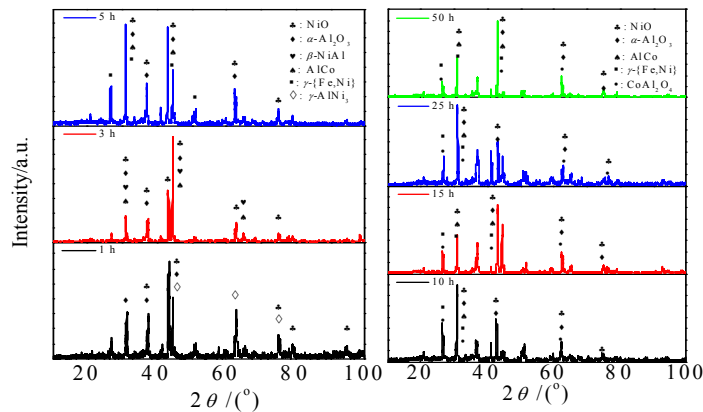


图 8 1050 ℃ 时 NiCoCrAlY 真空扩散涂层不同氧化时长的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of NiCoCrAlY coatings by vacuum diffusion with different oxidation durations at 1050

相的转变,结合前述元素分布状态和组织照片,涂层的外表面氧化主要是以 Ni 氧化为主的外氧化以及部分的 Al 氧化。

2.6 氧化增重曲线

为了评估原位合成的涂层对基体的保护效果,分别选取纯基体试样和真空扩散原位合成 NiCoCrAlY 涂层的试样同时进行氧化实验后分别称重,结果如图 9 所示。由测试结果可知,真空扩散原位合成 NiCoCrAlY 涂层的试样和纯基体试样具有相同趋势的氧化动力学曲线,但在相同温度下,真空扩散原位合成 NiCoCrAlY 合金涂层的试样氧化增重明显低于纯基体试样,这说明通过真空扩散合成的 NiCoCrAlY 涂层具有较好的抗氧化性能,对基体起到了明显的保护作用。由曲线的整体变化趋势来看,初始氧化阶段,氧化增重曲线斜率较大,随着氧化时间的延长,由于表层氧化膜的生成,要使内部元素发生氧化,必须通过氧原子的扩散渗透才能进行内氧化,故氧化 15 h 以后,氧化速率变小,氧化增重曲线斜率变缓。

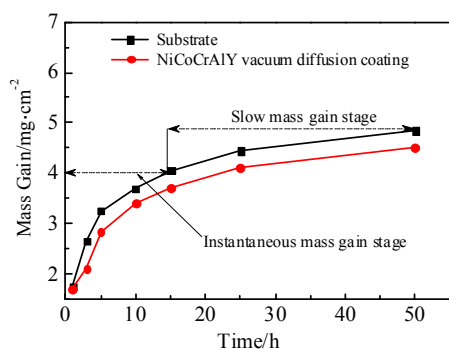


图 9 NiCoCrAlY 真空扩散涂层不同氧化时间相对增重曲线

Fig.9 Oxidation mass gain curve of NiCoCrAlY vacuum diffusion coatings

3 结 论

1) 在 700, 900, 1100 温度下真空扩散原位合成了 NiCoCrAlY 合金涂层, 1100 的温度条件使涂层元素间扩散和冶金更加充分,合成的涂层硬度较高。

2) 1100 , 4 h 的条件下合成的 NiCoCrAlY 合金涂层在 1050 下不同时长的氧化实验表明,涂层首先发生以 NiO 为主的表层外氧化,其次,通过氧元素扩散在涂层的内部形成以 Al 元素优先氧化的内氧化。

3) 真空扩散原位合成的 NiCoCrAlY 涂层和 310S 基体具有相同趋势的氧化动力学曲线,但增重明显低于纯基体试样。真空扩散原位合成的 NiCoCrAlY 涂层

能对基体起到很好的保护作用,有效地保护基体在高温下不被快速氧化。

参考文献 References

- [1] Zhang Linwei(张林伟), Wang Lu(王 鲁), Wang Quansheng (王全胜) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2013(4): 12
- [2] Li Weizhou(李伟洲), Li Yueqiao(李月巧), Yi Danqing(易丹清) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报)[J], 2013(2): 417
- [3] Sadeghimeresht E, Hooshyar H, Markocsan N *et al. Oxidation of Metals*[J], 2016, 86(3-4): 299
- [4] Luo L, Zhang H, Chen Y *et al. Corrosion Science*[J], 2018, 145: 262
- [5] Padture N P, Gell M, Jordan E H. *Review: Materials Science*[J], 2002, 296(5566): 280
- [6] Evans A G, Mumm D R, Hutchinson J W *et al. Progress in Materials Science*[J], 2001, 46(5): 505
- [7] Wang J L, Chen M H, Cheng Y X *et al. Corrosion Science*[J], 2017, 123: 27
- [8] Ghasemi R, Valefi Z. *Surface and Coatings Technology*[J], 2018: 344(25): 359
- [9] Gu L, Chen X, Fan X *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2011, 206(1): 29
- [10] Zhu Hongmei(朱红梅), Chen Minghui(陈明慧), Tang Zhongfeng(唐忠锋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 165
- [11] Chen L, Zhang S P, Zhou X J. *Hot Working Technology*[J], 2004(2): 52
- [12] Papyrin A. *Advanced Materials and Processes*[J], 2001, 159(9): 49
- [13] Zhao Guofeng(赵国锋), Wang Yingying(王莹莹), Zhang Hailong(张海龙) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2017(11): 210
- [14] Concustell A, Henao J, Dosta S N *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 651: 764
- [15] Kaplin C, Brochu M. *Applied Surface Science*[J], 2014, 301(19): 258
- [16] Anand S Khanna. *Handbook of Environmental Degradation of Materials*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2018: 117
- [17] Fu Guangyan(付广艳), Yu Liyan(俞立艳), Wu Yongzhao(武永昭) *et al. Journal of Shenyang University of Technology*(沈阳工业大学学报)[J], 2016, 38(4): 397
- [18] Huang Jiapeng(黄嘉鹏), Yang Bin(杨 斌), Wang Hang(汪航). *Nonferrous Metals Science and Engineering*(有色金属

科学与工程[J], 2015, 6(4): 41
[19] Bi Qinghua(毕清华), Yang Zhihong(杨志宏). *Journal of*

Shanghai University, Natural Science(上海大学学报, 自然科学版)[J], 1996, 2(6): 683

NiCoCrAlY Coating of In-Situ Synthesis by Vacuum Diffusion and Its Oxidation Resistance

Yang Xiaotian^{1,2}, Fu Xiaoyue¹, Feng Li¹, An Guosheng¹, Li Wensheng¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. Wenzhou Engineering Institute of Pump & Valve, Lanzhou University of Technology, Wenzhou 325105, China)

Abstract: The mixture of Ni, Co, Cr, Al, Y powders were prepared by mechanical mixing for 4 h with the ratio of 4:2:1.5:1:0.03 of Ni, Co, Cr, Al, and Y, and the deposited mixed powder coating with a thickness of 160 μm was prepared on the 310S stainless steel substrate by using the low-pressure cold spray equipment (GDU-3-15). The sample was placed into a vacuum tube furnace (TL1700) for thermal diffusion treatment. The microstructure, phase composition and microhardness of in-situ synthesis NiCoCrAlY alloy coatings were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffractometry (XRD) and microhardness tester, etc. The results show that the mixed powder coating of Ni, Co, Cr, Al, Y prepared by the cold spraying is mainly composed of simple elements. However, the diffusion reaction of the elements occurs in the coating after vacuum diffusion at 1100 °C for 4 h. In the meantime, there is a diffusion phenomenon between the coating and the substrate, which forms an obvious metallurgical bond. Oxidation experiments show that the NiCoCrAlY coating of in-situ synthesis exhibits significantly lower oxidation mass gain than the pure substrate, which can protect the substrate from rapid oxidation effectively.

Key words: cold spraying; NiCoCrAlY alloy coating; microstructure morphology; element diffusion; interface

Corresponding author: Yang Xiaotian, Ph. D., Associate Researcher, College of Materials and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: 398830990@qq.com