

NiCoCrAlYTa 涂层/镍基单晶高温合金界面再结晶

梁兴华^{1,2}, 周克崧², 刘敏², 邓畅光²

(1. 广东工业大学, 广东 广州 510081)

(2. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510650)

摘要: 采用低压等离子喷涂技术在镍基单晶高温合金上制备了 NiCoCrAlYTa 涂层, 通过不同的真空热处理和预处理制度研究其对涂层/镍基单晶界面的影响。结果表明, 1080 °C 真空热处理界面扩散带均产生胞状再结晶体, 而 1000 °C 和 850 °C 无再结晶产生。预处理时喷砂压力大于 0.2 MPa, 在 1080 °C, 6 h 热处理后再进行 850 °C, 24 h 时效处理界面扩散带均产生再结晶体, 无喷砂时无再结晶产生。同时热处理后界面处出现元素的相互扩散及富 Ta 的 Ni₂Ta 和 Cr₂Ta 相, Ta 在胞状晶内偏聚。

关键词: 热处理; 喷砂; NiCoCrAlYTa 涂层; 镍基单晶高温合金; 再结晶

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)03-0545-05

单晶高温合金由于具有优良的高温力学性能, 被广泛应用于制造新型航空发动机和燃气轮机的单晶涡轮叶片。单晶涡轮叶片在苛刻的服役条件下, 既要抗高温腐蚀, 又要满足一定的高温力学性能。因此, 采用涂层/单晶高温合金结构, 是同时满足两种性能要求的主要途径之一, 即用涂层满足抗高温腐蚀要求与用单晶为基体满足高温力学性能要求。有关文献表明, 涂层制备过程不当则会对叶片力学性能造成负面影响。有研究更进一步指出, 由于涂层制备过程的因素引起单晶组织出现大的胞状再结晶组织, 这会对单晶叶片的高温疲劳及持久性能有不利影响^[1-5]。本实验针对此问题着重研究了制备涂层过程中预处理和后处理(热处理)对涂层/单晶组织结构的影响, 从而为制定控制和消除单晶表面再结晶的工艺提供依据。

本实验采用低压等离子喷涂技术在镍基单晶高温合金上制备 NiCoCrAlYTa 涂层。在相同的后处理(热处理)条件下, 进行不同喷砂压力的预处理实验, 以研究预处理制度对涂层/基体界面的影响。在相同的预处理工艺下, 对制备的试样在高温下进行不同后处理(热处理), 以研究热处理制度对涂层/基体界面的影响, 并对相关机制进行探讨。

1 实验方法

基体材料为含 Cr、Co、Mo、W、Ti、Al、Ta 等元素的镍基单晶高温合金, 成分如表 1。喷涂材料为 Ni₂₃Co₂₀Cr₈Al_{10.6}Y_{4.5}Ta 粉末。采用低压等离子喷涂

技术制备涂层, 涂层厚度约 100 μm, 低压等离子喷涂设备为广州有色金属研究院自行制造的 MPF-1000 型低压等离子喷涂设备。单晶基体试样尺寸为 Φ16 mm×3 mm 的圆片, 喷涂之前对基体表面进行除油和喷砂处理, 以利于涂层/基体界面的结合。第一批试样在喷涂前均进行喷砂的预处理, 其中喷砂压力约为 0.3 MPa, 喷砂角度约 75°。喷涂后的试样, 采用 1080 °C, 6 h; 1080 °C, 15 h; 1080 °C, 6 h + 850 °C, 24 h; 1000 °C, 6 h 和 850 °C, 24 h 5 种热处理制度进行真空热处理, 热处理后试样均空冷。另一批试样喷涂前采用 0.4, 0.3, 0.2, 0 MPa 4 种喷砂压力进行预处理, 喷涂后均采用 1080 °C, 6 h + 850 °C, 24 h 制度进行真空热处理。

采用 JSM-5910 型扫描电镜(SEM 和 BES)观察涂层/单晶基体界面微观形貌。并利用能谱仪(EDS)进行元素分布状况分析。利用 D/Max-RC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析界面区域的物相, 并测试了喷砂压力为 0.3 MPa 时, 单晶表面的残余应力。采用 JCSA-733 型电子探针及 EPMA-1600 型能谱仪分析了界面微区元素的分布状况。

2 结果与讨论

2.1 预处理对涂层/基体界面影响

图 1 为采用真空热处理制度均为 1080 °C, 6 h + 850 °C, 24 h 条件下, 喷砂压力分别为 0.4, 0.3, 0.2, 0 MPa 的试样界面再结晶层的微观形貌背散射电子像图。由图可知, 随着喷砂压力的变化, 扩散带再结晶

收稿日期: 2008-09-13

作者简介: 梁兴华, 男, 1973 年生, 博士生, 广东工业大学, 广东 广州 510081; 通讯作者: 周克崧, 教授, 电话: 020-372385203, E-mail: kszhou2004@163.com

层的组织形貌发生变化, 在 0.4 MPa 的喷砂压力下(图 1a), 再结晶体为大菊花状, 厚度达 20 μm 左右。与喷砂压力 0.3 MPa(图 1b)相比, 不连续的胞状再结晶体转变为连续的再结晶层。当喷砂压力降至 0.2 MPa 时, 界面依然出现再结晶体(图 1c), 此时再结晶体(约 7 μm)稍小于 0.3 MPa 下的再结晶体。若无喷砂则界面扩散带未观察到类似胞状或菊花状再结晶组织。在相同的真空热处理制度下, 再结晶层平均厚度随喷砂压力的

增加而增大(图 2)。

表 1 镍基单晶高温合金成分

Table 1 Composition of Ni-based single crystal super-alloys($\omega/\%$)

Element	Cr	Co	Mo	Ta	Al	Ti	W	Ni
Content	8.1	5.5	2.2	3.4	6	2	5	Bal.

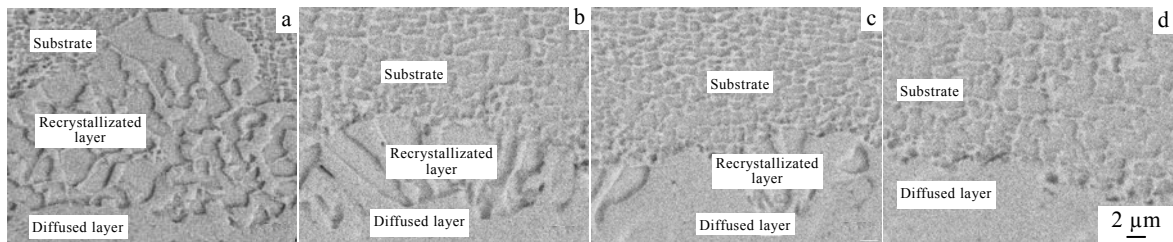


图 1 试样在 1080 $^{\circ}\text{C}$, 6 h+850 $^{\circ}\text{C}$, 24 h 热处理条件下不同喷砂压力的界面 BES 图

Fig.1 Cross-sectional BES images of coating/substrate interfaces subjected to different peening pressures followed by heat treatment at 1080 $^{\circ}\text{C}$ for 6 h + 850 $^{\circ}\text{C}$ for 24 h: (a) peening pressure with 0.4 MPa, (b) peening pressure with 0.3 MPa, (c) peening pressure with 0.2 MPa, and (d) no peening pressure

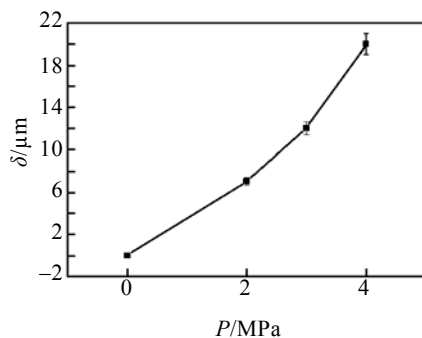


图 2 1080 $^{\circ}\text{C}$, 6 h + 850 $^{\circ}\text{C}$, 24 h 热处理条件下喷砂压力对试样再结晶层厚度的影响

Fig.2 Relation of peening pressure (P) and recrystallization layer thickness (δ) under heat treatment at 1080 $^{\circ}\text{C}$ for 6 h+850 $^{\circ}\text{C}$ for 24 h

因此, 可以认为在相同的热处理制度条件下, 界面扩散带产生再结晶与喷砂压力密切相关, 喷砂压力越大, 再结晶体就越大。

2.2 真空热处理温度对涂层/基体界面影响

试样在制备涂层前的预处理工艺中, 喷砂压力均为 0.3 MPa, 分别研究试样在 1080 $^{\circ}\text{C}$, 6 h; 1080 $^{\circ}\text{C}$, 15 h; 1080 $^{\circ}\text{C}$, 6 h + 850 $^{\circ}\text{C}$, 24 h 和 1000 $^{\circ}\text{C}$, 6 h 真空热处理后的界面变化状况。在 1080 $^{\circ}\text{C}$ 真空处理 6 h 后试样界面扩散带出现胞状再结晶组织(图 3a), 延长热处理时间至 15 h(图 3b), 胞状再结晶组织长大闭合。而在 1080 $^{\circ}\text{C}$ 热

处理 6 h 后再进行 850 $^{\circ}\text{C}$ 时效处理 24 h, 从图 3c 可看出胞状晶长大, 这种不连续的胞状晶大小约 3~5 μm , 厚度约为 4~5 μm (图 3c)。当热处理温度降至 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时, 热处理 6 h 后, 扩散带无胞状再结晶体产生(图 3d), 仅进行 850 $^{\circ}\text{C}$, 24 h 时效处理也无胞状再结晶体产生(图 3e)。以上现象表明, 胞状再结晶体的产生机制与真空热处理温度有关。一些单晶高温合金再结晶的研究也发现了类似的胞状结构的再结晶。Bond 等人^[5]在低温回火时, 在单晶表面发现了胞状的再结晶体, 并认为再结晶是以不连续的胞状沉淀方式发生的。Burgel 等人^[6]的研究表明在较低的温度和较大的冷变形条件下, 单晶合金表面会发生再结晶。而图 3f 表明, 无涂层的单晶合金表面在 1080 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 6 h 后再进行 850 $^{\circ}\text{C}$ 时效处理 24 h, 并不会发生再结晶。因此, 有涂层的单晶在经过热处理后发生再结晶, 除了温度条件外还有其它因素的影响。

一般来说, 再结晶是金属经冷变形加工后再加热至再结晶温度时产生, 即通常产生再结晶需要两个条件即冷变形(或残余应力)和加热至再结晶温度。在制备涂层前的一些预处理工序(如喷砂)可在单晶表面产生残余压应力。当用 0.3 MPa 的压力对单晶表面喷砂约 2 min 后, 采用 X 衍射法测试残余应力表明, 单晶表面产生 0.74 GPa 的压应力。而在喷涂涂层时, 熔融粒子以高速(约 300~500 m/s)撞击单晶表面, 也可形成一定的压应力, 即产生再结晶的第一个条件。对于大多数的变形合金材料再结晶温度约为 0.4~0.6

T_m (熔点), 而该单晶基体的熔点约为 1380 °C, 则理论推断的再结晶温度为 828 °C, 可见 1080, 1000, 850 °C 已超过理论再结晶温度, 满足再结晶的第二个条件。

然而, 在 1000 和 850 °C 扩散带(单晶表面)却无再结晶产生, 可能的原因在于喷砂压力(0.3 MPa)还不足以产生足够大的冷变形, 从而产生再结晶。

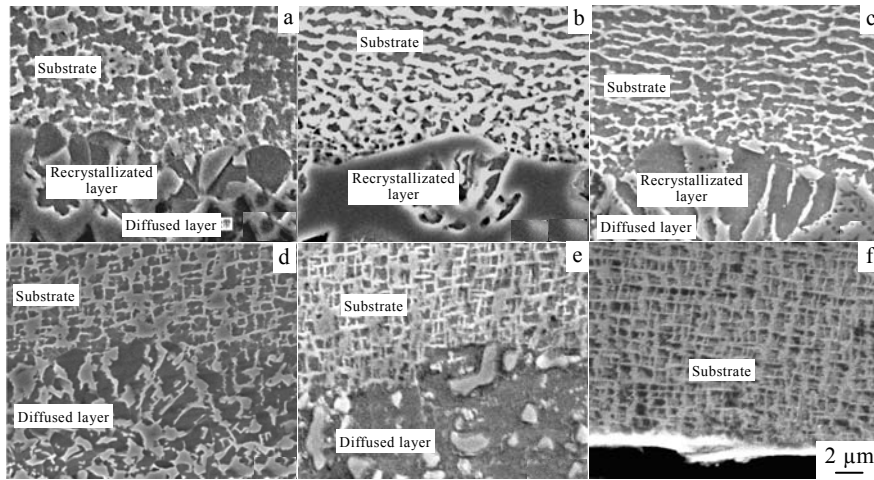


图 3 不同真空热处理制度下试样界面 SEM 照片

Fig.3 Cross-sectional SEM image of coating/substrate interfaces under different vacuum heat treatments: (a) 1080 °C, 6 h, (b) 1080 °C, 15 h, (c) 1080 °C, 6 h + 850 °C, 24 h, (d) 1000 °C, 6 h, (e) 850 °C, 24 h, and (f) monocrystal surface with no coating

再结晶优先在界面扩散带(单晶基体表面)形成, 然后向基体(单晶)内部生长, 可能有几个方面的原因: (1) 单晶组织为亚稳态结构, 有向稳态(多晶)转变的趋势; (2) 喷砂产生了从表面至内部的压力应力梯度; (3) 界面(单晶表面)再结晶形核需要克服的能量壁垒远低于基体(单晶)内部, 增加了非均匀形核的几率^[7]; (4) 涂层与基体间各元素的相互扩散, 使扩散带形成某些元素

的浓度梯度, 为再结晶体向基体内长大提供了基础。

2.3 再结晶体的组织分析

图 4、5 是在预处理工艺为喷砂压力 0.3 MPa, 真空热处理制度为 1080 °C, 6 h + 850 °C, 24 h 下的界面微观形貌背散射电子像图。镍基单晶合金在高温外加载荷的作用下^[7,8], 立方状的 γ' 会发生定向粗化, 形成 P-型或 N-型筏状组织。在胞状再结晶体的上方小范围

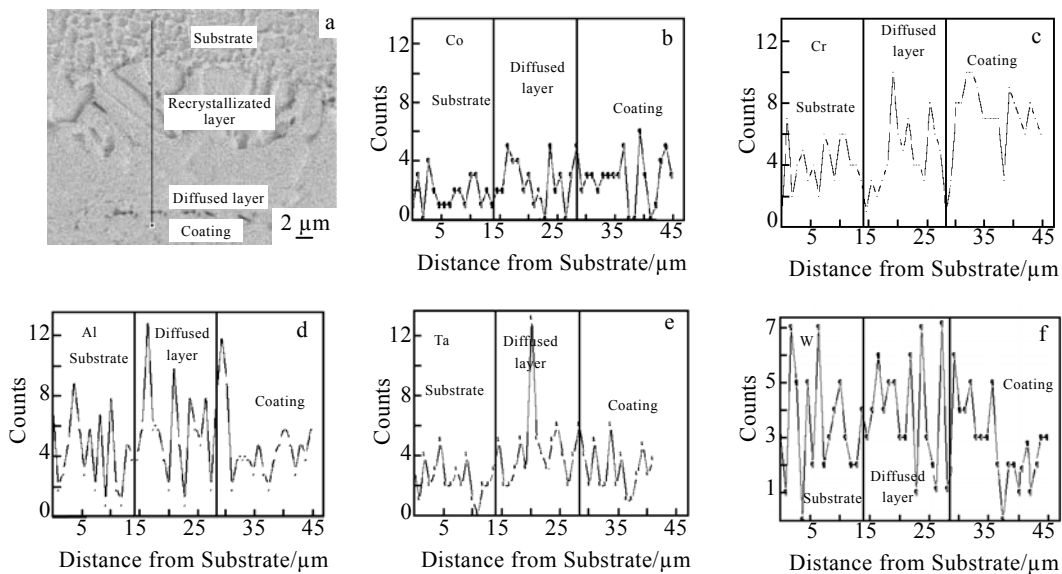


图 4 试样 EDS 照片及其界面 Co、Cr、Al、Ta 和 W 元素分布

Fig.4 Element distribution of Co, Cr, Al, Ta and W at the coating/ substrate interface: (a) EDS scanning of diffusion area recrystal, (b) element Co distribution, (c) element Cr, (d) element Al, (e) element Ta, and (f) element W

内，立方状的 γ' 已经筏化(图 5)，表明在胞状晶的上方存在一定的应力作用。喷砂预处理工艺是造成 γ' 筏化的应力来源，高温(1080 °C)热处理导致了 γ' 筏化。元素 Co、Cr 和 Al 在胞状晶界面两端含量不同，胞状晶内 Co、Cr 和 Al 含量显著高于单晶基体。采用电子探针针对图 5 中各位置进行成分分析，由分析结果可知(表 2)，Ta 元素含量在胞状晶内产生偏聚，元素 Co、Cr 和 Al 有从涂层向单晶基体扩散的趋势，而元素 W 则正相反。显而易见，基体与涂层各元素的浓度差导致了高温下元素的相互扩散。

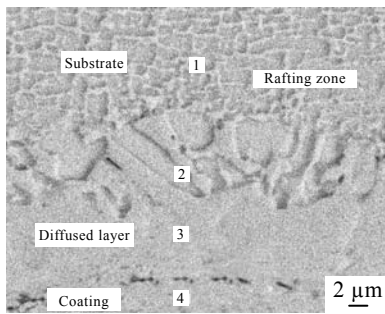


图 5 扩散带再结晶组织结构截面 BES 图

Fig.5 Cross-sectional BES image of diffusion recrystallization

表 2 试样电子探针分析结果

Table 2 Compositions of various points in the NiCoCrAlYTa coating and super-alloy by EPXMA ($\omega/\%$)

Position	Al	Cr	Co	Ta	Ti	Mo	W	Ni
1	5.8	7.6	9.1	4.4	2.0	1.9	4.6	Bal
2	6.1	11.7	10.6	10.5	0.4	0.9	3.5	Bal
3	7.4	20.2	14.4	5.8	0.2	0.8	2.8	Bal
4	8.8	21.1	18.3	4.4	0.1	0.2	0.4	Bal

为研究界面附近涂层、扩散带和基体物相变化，采用如图 6 所示的剥层法进行研究。机械剥层后，采用小角度 X 射线衍射法对各层物相及其变化情况进行分析。图 7 所示，在离界面 10 μm 的涂层(层 1)，除基本相 γ -Ni、 γ' -AlNi₃ 和 β -NiAl 外，还有金属间化合物相 AlCo 相和 CrCoTa 相，以 γ 和 β 相为主。界面扩散带(层 2)处， γ' 衍射峰增强，并出现了富含 Ta 的 Ni₂Ta 和 Cr₂Ta 相，以及 Cr₄Ni₁₅W 相，该层以 γ' 相为主。层 3 基体处， γ 衍射峰较 γ' 增强，出现富含 Cr 的新相 Cr₂(Al, Ti)，而富 Ta 相则消失。而层 4 基体的主相为 γ 和 γ' 相，以 γ 相为主，富 Cr 和 W 的相消失。扩散带中不同于基体与涂层的新物相的出现，说明了基体和涂层中的各元素，在高温下由高浓度区向低浓度区扩

散，从而导致了新相的形成。

同时上述分析表明，扩散带上的再结晶体与基体和涂层相比，其组成成分和形态有很大的不同。图 7 界面扩散带层(层 2)物相分析表明，有富含 Ta 的 Ni₂Ta 相和 Cr₂Ta 相，以及新相 Cr₄Ni₁₅W 相出现，且 γ' -AlNi₃ 相衍射峰比基体和涂层高。因此，结合图 4 和图 5 的元素分布和成分分析，可以推断，再结晶体组织的物相以 γ' 相为主，并有 Ni₂Ta、Cr₂Ta 和 Cr₄Ni₁₅W 的混合相。

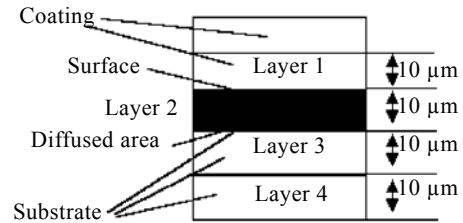


图 6 机械剥层示意图

Fig.6 Mechanical stripping diagram

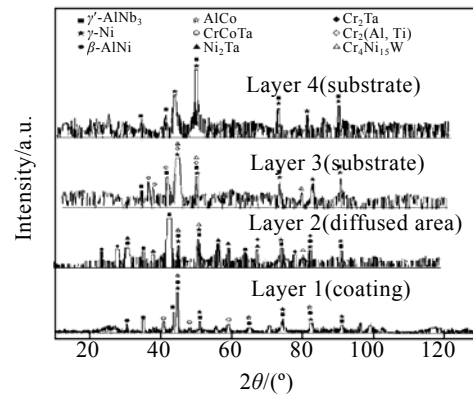


图 7 各层的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of different stripping layer

3 结 论

1) 涂层/基体界面胞状再结晶体的形成与真空热处理温度有关。1000 和 850 °C 真空热处理，涂层/基体界面扩散带处无再结晶体形成，而在 1080 °C 真空热处理，界面扩散带均有再结晶体形成，晶粒平均尺寸 3~5 μm ，厚度约为 4~5 μm 。

2) 涂层/基体界面再结晶的形成与喷涂前的预处理制度有关。经 1080 °C, 6 h + 850 °C, 24 h 热处理后，预处理时喷砂压力高于 0.2 MPa 的试样界面扩散带形成再结晶，无喷砂预处理则不形成再结晶。再结晶层随喷砂压力的增大而增厚，0.4 MPa 喷砂压力下可达

约 20 μm 。

3) 元素 Co、Cr 和 Al 在高温下有从涂层向单晶基体扩散的趋势, 而 Ta 则在胞状晶内偏聚。界面扩散带出现富 Ta 的 Ni_2Ta 相和 Cr_2Ta 相。

参考文献 References

- [1] Jia Bo(贾波), Li Chunguang(李春光), Li Haiyan(李海燕). *Materials Engineering*(材料工程)[J], 2008, 6: 64
- [2] Wang Huaren(王华仁). *Heat Treatment of Metals Abroad*(国外金属热处理)[J], 2003, 2: 19
- [3] Xie G, Zhang J, Lou L H. *Scripta Materialia*[J], 2008, 59: 858
- [4] Chen Rongzhang(陈荣章). *Aviation Engineering & Maintenance*(航空制造工程)[J], 1990, 4: 22
- [5] Band S D, Martin J W. *Journal of Materials Science*[J], 1984, 19: 3867
- [6] Burge R, Portella P D, *J Preuha Super Alloys 2000*[C]. Warrendale, PA: TMS, 2000: 229
- [7] Li Yanan(李亚楠), He Di(何迪), Li Shusuo(李树索) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2008, 4: 391
- [8] Shui Li(水利), Tian Sugui(田素贵), Jin Tao(金涛) *et al. Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(1): 47

Recrystallization on Interface between NiCoCrAlYTa Coating and Nickel-Based Super-Alloy

Liang Xinghua^{1, 2}, Zhou Kesong², Liu Min², Deng Changguang²

(1. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510081, China)

(2. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The NiCoCrAlYTa coating was prepared on Ni-based single crystal super-alloys by low pressure plasma spraying (LPPS). The influences of heat treatment and pre-peening on the interface recrystallization of NiCoCrAlYTa coating and nickel-based super-alloy substrate were investigated by X-ray, SEM, BES and EPXMA. It was found that cellular recrystallization occurred at the diffusion area of samples adopting the vacuum heat treatment at the temperature of 1080 $^{\circ}\text{C}$, while no recrystallization appeared at the temperatures of 1000 $^{\circ}\text{C}$ and 850 $^{\circ}\text{C}$. Recrystallization was also observed in the sample subjected by pre-peening with more than 0.2 MPa, followed by 1080 $^{\circ}\text{C}$, 6 h heat treatment and 850 $^{\circ}\text{C}$, 24 h aging treatment, while no recrystallization was observed in the sample subjected by no pre-peening followed by above mentioned heat treatment. The results revealed that element Ta aggregated within cellular grains and that inter-diffusion took place and Ta-rich phases (Ni_2Ta , Cr_2Ta) were formed at the interface through heat treatment.

Key words: heat treatment; peening; NiCoCrAlYTa coating; Ni-based single crystal super-alloys; recrystallization

Biography: Liang Xinghua, Candidate for Ph. D., College of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510081, P. R. China