

物理法/化学法退除 NiCoCrAlYHf 涂层对 DD6 合金表面组织结构的影响

张彬¹, 蔡妍¹, 刘嘉曦², 赵文君¹, 刘玉琢¹, 牟仁德¹

(1. 北京航空材料研究院 航空材料先进腐蚀与防护航空科技重点实验室, 北京 100095)

(2. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 本实验采用真空电弧镀工艺在第二代镍基 DD6 单晶高温合金表面沉积了 NiCoCrAlYHf (HY5) 涂层, 分别采用物理吹砂法与化学溶液浸泡法去除表面涂层, 对比研究二者对涂层的去除效果及对基体合金的影响程度。结果表明: 涂覆的涂层厚度约 20 μm , 主要由 β 和 γ' 相组成; 经物理法或化学法处理后, 基体表面无涂层残留, 原始涂层均被完全去除。在物理法吹砂颗粒的切削作用下, 基体合金表面宏观上呈现凹凸形貌, 微观上沿 $\langle 110 \rangle$ 取向变形产生形变层; 物理法破坏了基体合金表面完整性, 对基体损伤较大。化学法处理仅在局部区域产生 γ' 相损伤层, 对基体损伤较小。

关键词: 涂层退除; 物理法; 化学法; DD6 合金; 组织结构

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)08-2200-05

涡轮叶片是航空发动机和舰船燃气轮机的关键热端部件, 其质量和承温能力直接影响着发动机的服役性能和可靠性^[1-2]。在发动机服役环境条件下使用一定的周期后, 由于涂层的退化与失效^[3-6], 需要对叶片及涂层进行修理^[7], 或当涂层在使用过程中遭到意外损伤时, 都要求退除原有的涂层后再涂覆新的涂层^[8-10]。因此, 涂层的退除技术在实际应用中, 显得至关重要。

目前, 去除高温合金基体上涂层的方法主要分为两类: 物理方法和化学方法^[11-13]。物理方法包括吹砂、砂纸打磨、高压水枪等, 有工艺速度快、成本低等优势, 缺点为费时费力, 不容易控制精确度, 会产生应力^[14-16]。化学方法包括电化学法、化学溶液腐蚀等, 其去除涂层的本质过程也是金属被腐蚀溶解的过程, 因此在选择腐蚀溶液时, 可依据不同金属元素在不同环境中的耐蚀性选择合适的溶液^[17-19]。但化学方法退除同时受热力学与动力学影响, 不能实现涂层的精确去除, 很难保证基体材料不受损伤, 从而会对涂层以及基体造成不同程度的腐蚀^[20-23]。到目前为止, 还没有关于系统研究两种退除方法对基体合金表面的不同影响的报道。

为了更深入地研究物理法和化学法不同区别, 本实验采用真空电弧镀技术在 DD6 合金上涂覆 NiCoCrAlYHf (HY5) 包覆型涂层, 然后经过真空热处理工艺后制备试样。最后分别采用物理法和化学法退除

HY5 涂层, 通过微观表征的方法, 来研究不同的退除方法对 DD6 合金以及 HY5 涂层的影响。

1 实验

本研究基体材料采用国产第二代镍基单晶高温合金 DD6 板材, 合金名义成分 (质量分数, %) 为: Cr 4.3, Co 9, Mo 2, W 8, Ta 7.5, Re 2, Nb 0.5, Al 5.6, Hf 0.1, Ni 余量。通过电火花线切割从经标准热处理后合金板材中部加工出尺寸为 10 mm \times 8 mm \times 2 mm 的片状试样, 如图 1 所示。其中试样长度方向平行于板材 [001] 取向, 宽度及厚度方向平行于 [100] 或 [010] 取向; 试样中部开有小孔以便于后续涂层涂敷、退除相关实验操作。

采用真空电弧镀技术在 DD6 合金基体上制备约 20 μm 的 HY5 金属涂层, 将带涂层样品在真空环境下进行 870 $^{\circ}\text{C}$ /3 h 扩散热处理以使涂层与合金基体形成冶金结合。本研究中将此状态合金试样称为原始态。此外, 还对部分原始态试样进行物理法或化学法涂层退除处理。采用物理法退除时, 将粒径为 150 μm 的刚玉砂加入干式吹砂机, 以 0.4 MPa 工作压力对试样表面进行吹砂处理, 处理时间为 5~10 min。采用化学法退除时, 将试样浸入到实验室配制退除溶液中, 在恒温水浴炉中控制温度在 40~60 $^{\circ}\text{C}$, 保温 4~6 h。最后, 将两种方法退除的试样用 0.3%~0.5% 水基清洗剂进行超声波清洗

收稿日期: 2024-01-02

基金项目: 国家科技重大专项 (J2019-VII-0010-0150)

作者简介: 张彬, 男, 1994 年生, 硕士, 北京航空材料研究院, 北京 100095, 电话: 010-62497826, E-mail: 843319117@qq.com

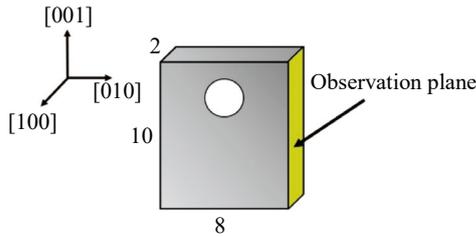


图 1 DD6 合金试样尺寸及微观组织表征位置示意图

Fig.1 Schematic of DD6 alloy specimen and position of microstructure observations

10~20 min, 再依次在流动水、去离子水、无水乙醇中漂洗, 每道漂洗不得少于 5 min, 最后烘干。

为保护试样表面在金相样品制备过程的完整性, 在热镶嵌样品前采用以硫酸镍、柠檬酸钠、乙酸钠、次亚磷酸钠配置的水溶液对样品表面进行镀镍处理, 在试样表面制备镀镍层 (Ni-plating)。镶嵌后采用传统金相样品制备手段对样品进行打磨、抛光, 采用弱碱性抛光液进行 5~8 h 震动抛光去除表面应变层。

采用 Zeiss GeminiSEM 450 型号扫描电镜对样品进行微观表征。该设备同时装配了背散射电子探头、Oxford Ultim Max 170 能谱仪探头与 Oxford Symmetry S2 电子背散射衍射探头, 对样品进行二次电子、背散射模式观察与 EDS、EBSD 测试。进行 EBSD 测试时采用 20 kV/10 nA 工作条件, 其余测试均在 20 kV/2 nA 条件下开展。所有表征实验均在试样(100)面开展, 如图 1 所示。

2 结果与分析

2.1 原始态涂层试样组织结构

图 2 为原始态涂层试样基体-涂层界面处组织形貌、相组成与成分分布情况。图 2a 为背散射模式图片, 通过真空电弧镀、扩散热处理等步骤在 DD6 合金基体上涂敷了约 20 μm 厚的 HY5 涂层, 涂层厚度较均匀且与基体结合较致密, 涂层与基体界面较平滑。同时, 涂层与基体存

在明显成分衬度差异, 结合图 2b 面扫描结果可知, 相比基体涂层富集 Co、Cr、Al, 贫化 Ni。在涂层区域, 图 2a 表明原始态涂层主要由衬度差异明显的两相组成, 结合图 2c EBSD 相组成图可知两相为 β 相 (图中蓝色相, Pm3m 空间群) 与 γ' 相 (图中红色相, Fm3m 空间群), 两相在涂层中均匀分布; 此外还存在少量 σ 相 (图中黄色相, P42/mnm 空间群) 析出, 且主要集中在界面附近^[24-25]。而在图 2a 中靠近界面处基体区域, γ' 相仍保持规则立方状, 这表明涂层制备过程 (真空电弧镀、扩散热处理等步骤) 并未向基体表面引入明显残余应变。

2.2 物理法涂层退除试样组织结构

为了研究物理法对原始态涂层的退除效果, 采用吹砂法先对原始态涂层试样进行处理, 此后对经物理法涂层退除试样组织结构进行研究。

图 3 为经物理法退除后试样界面处组织形貌与成分分布情况。图 3a 背散射图片表明经物理法退除后合金基体表面曲折, 与图 2a 中平滑的界面相比差异明显。同时在基体表面已无法观察到涂层残留, 图 2b 面扫描结果也印证此结论: 基体表面未见高 Al、Cr、Co 含量, 低 Ni 含量的现象, 即具有涂层成分特点区域。上述实验结果表明, 基于吹砂的物理法涂层退除尽管能有效去除涂敷于 DD6 合金基体上的 HY5 涂层, 但吹砂过程会对基体合金表面造成较大损伤, 表现为宏观形貌的显著改变; 可以看出物理法涂层退除会向合金表面引入较大变形。

对经物理法退除后试样界面处基体表面变形情况进行分析, 结果如图 4 所示。图 4a 背散射图片表明, 在靠近吹砂表面处基体 γ' 相形貌存在较大畸变, 此外可观察到一定数量与表面夹角呈约 45° 的变形带 (如图中虚线所示)。图 4b 为经物理法退除后试样界面处 EBSD 局部取向差分布图, 局部取向差大小可一定程度反映局部残余应变大小, 图中颜色越靠近蓝色代表局部取向差越大也即应变越大, 越靠近白色则反之。该图表明物理法退除后基体合金表面存在厚度约 10 μm 的残余应变层, 且在变形层中越靠近表面残余应变越大; 同时, 在

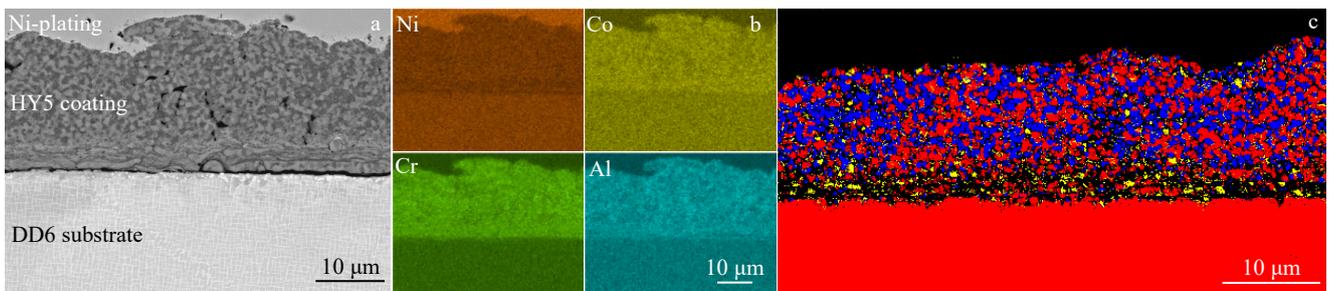


图 2 原始态涂层界面处 BSE 图片、EDS 面扫描结果和 EBSD 相组成

Fig.2 BSE image (a), EDS mappings (b), and EBSD phase mappings (c) of coated specimen in initial state

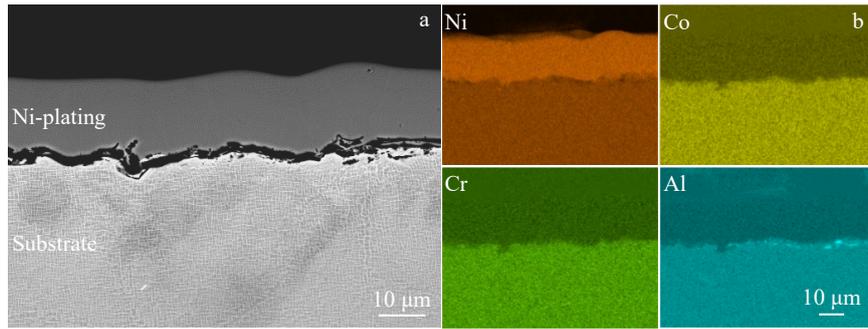


图 3 物理法涂层退除界面处 BSE 图片和 EDS 面扫描结果

Fig.3 BSE image (a) and EDS mappings (b) of specimen after physical removal of coating

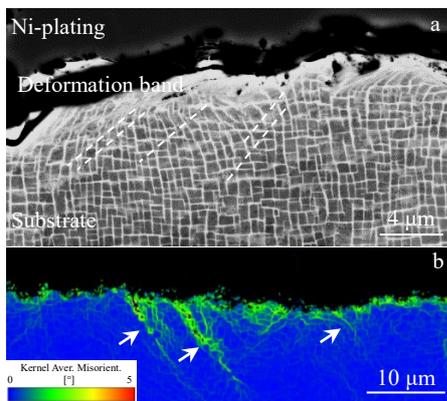


图 4 物理法涂层退除界面处基体合金变形后 BSE 图片和 EBSD 局部取向差分布

Fig.4 Deformation of near-interface substrate alloy induced by physical removal of coating: (a) BSE image and (b) local misorientation distribution

局部取向差图中同样可观察到与表面呈 45°的变形带(如图 4 中箭头所示),这与背散射图片结果一致。上述结果表明,在微观层面物理法退除涂层使近表面基体合金产生较大残余应变,且这种变形具有取向择优性,即沿

<011>取向变形产生形变层,这是由于对于 fcc 结构的镍基高温合金来说,滑移系优先在此取向开动,更容易发生变形^[26]。

2.3 化学法涂层退除试样组织结构

为了研究化学法对原始态涂层的退除效果,通过化学溶液浸泡先对原始态涂层试样进行处理,此后对经化学法涂层退除试样组织结构进行研究。

图 5 为经化学法退除涂层后试样界面处组织形貌与成分分布情况。由图 5a 可知,经化学退除后基体合金表面形貌光滑,与物理法退除后差异显著(图 3a),与原始态涂层形貌相似(图 2a)。此外,化学法退除后基体表面未见残留涂层,图 5b 元素分布情况也印证此结果。上述结果表明,基于溶液腐蚀的化学法涂层退除可有效去除涂敷在 DD6 合金基体上的 HY5 涂层,且在宏观上未对合金基体表面形貌造成损伤。

如图 5a 所示,经化学法退除后在基体合金靠近表面处部分 γ' 相衬度与远离表面位置析出相不同,针对具有此种类型 γ' 相区域进行局部放大,结果如图 6 所示。图 6a 为二次电子模式图片,由该模式下反映出的形貌衬度可知靠近基体合金表面 γ' 相存在高度差,部分区域存在类似侵蚀效果。存在上述现象的区域贫 Al、Ni 元素

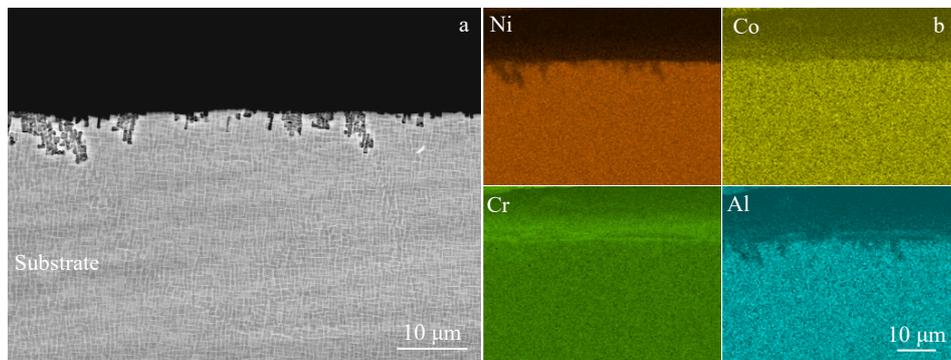


图 5 化学法涂层退除界面处 BSE 图片和 EDS 面扫描结果

Fig.5 BSE image (a) and EDS mappings (b) of specimen after chemical removal of coating

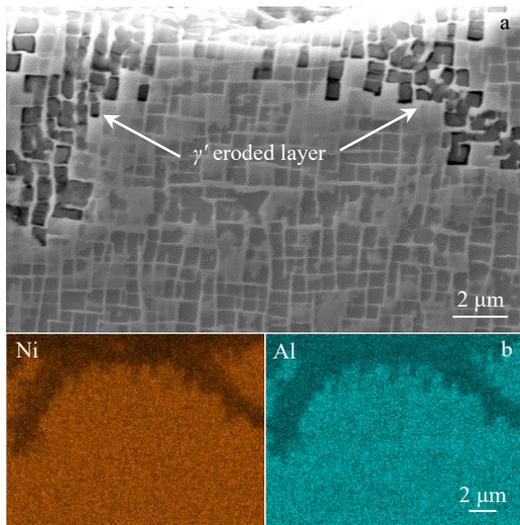


图 6 化学法涂层退除界面处 γ' 相损伤层 BSE 图片和 EDS 面扫结果

Fig.6 BSE image (a) and EDS mappings (b) of γ' eroded layer after chemical removal of coating

(图 6b), 因此可推断经化学溶液浸泡后, 基体合金表面 Al、Ni γ' 相形成元素被消耗^[27], 进而导致部分区域 γ' 相被侵蚀掉, 在局部形成“ γ' 相损伤层”(γ' eroded layer), 最终呈现图 6a 所示组织形貌。 γ' 相是镍基单晶高温合金的主要强化相, 尽管采用化学法退除涂层会在基体合金表面局部产生 γ' 相损伤层, 但由于该层深度较小且并不连续, 因此不会对合金/叶片性能造成显著危害。

为表征经化学法退除后基体合金表面残余应变情况, 对试样进行背散射观察及 EBSD 测试, 结果如图 7

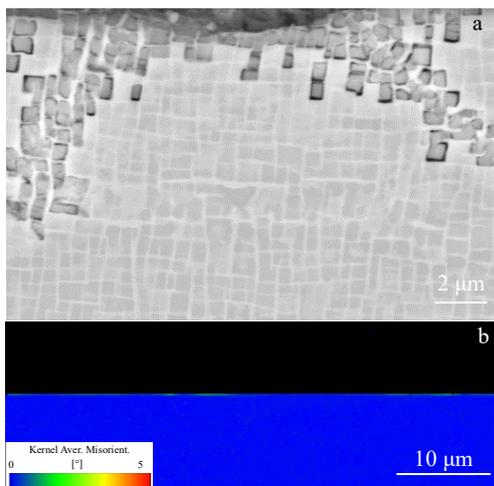


图 7 化学法涂层退除界面处基体合金变形情况

Fig.7 Deformation of near-interface substrate alloy induced by chemical removal of coating: (a) BSE image and (b) local misorientation distribution

所示。图 7a 表明, 化学法退除后基体合金表面 γ' 相仍保持立方状, 且未见变形条带。图 7b 显示, 基体合金表面几乎不存在明显残余应变分布。与经物理法退除后相比(图 4), 由于化学法未经吹砂处理, 试样表面不引入塑性变形, 因此残余应变显著降低。

在本体系中涂层在退除溶液中优先溶解, 金属和酸发生氧化还原反应, 金属失去电子, 生成金属阳离子溶解在溶液中^[28]。其中涂层中的金属元素如 Co、Cr、Al 成分含量比基体高, 优先发生化学反应, 可以用以下反应方程式表示:



3 结 论

1) 通过吹砂、离子镀、扩散热处理等步骤在 DD6 合金表面涂敷了厚度约 20 μm 的 HY5 涂层, 涂覆后涂层主要由 β 和 γ' 相组成, 涂层与基体结合紧密、界面光滑; 涂层涂覆并未向基体表面引入明显残余应变。

2) 通过基于吹砂的物理法可实现 HY5 涂层的完全退除, 但会对基体合金产生较大损伤。在宏观上表现为表面形貌的改变, 在微观上表现为较大残余应变的引入, 沿 $\langle 011 \rangle$ 取向变形产生形变层。

3) 通过基于溶液浸泡的化学法同样可实现 HY5 涂层的完全退除, 且对基体合金损伤较小, 几乎不引入残余应变。

4) 考虑到物理法退除改变叶片宏观尺寸, 且引入较大残余应变, 对叶片服役性能会产生不利影响, 因此在实际应用中应优先考虑对基体几乎无损伤的化学法退除涂层。

参考文献 References

- [1] Liu Weiwei(刘维伟). *Aviation Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2016, 59(21): 50
- [2] Zhao Yunsong(赵云松), Zhang Mai(张 迈), Dai Jianwei(戴建伟) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2023, 37(6): 77
- [3] Guo Lei(郭 磊), Gao Yuan(高 远), Ye Fuxing(叶福兴) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2021, 57(9): 1184
- [4] Liu Yong(刘 永), Duan Xujun(段序军), Zhang Chungang(张春刚) *et al. Thermal Processing Technology*(热加工工艺)[J], 2012, 41(12): 111
- [5] Swaminathan S V P, Wei R H, Gandy W D. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*[J], 2010, 132(8): 082104
- [6] Chen Ju(陈 举), Su Qian(苏 倩), Geng Yongxiang(耿永祥) *et al. Progress of Aeronautical Engineering*(航空工程进展)[J], 2021, 12(4): 25
- [7] Chen Shan(陈 山). *Aviation Maintenance and Engineering*(航空维修与工程)[J], 2003, 6: 32
- [8] Scrivani A, Soranzo M, Rizzi G. *2003 International Thermal*

- Spray Conference*[C]. Materials OH: ASM International, 2003
- [9] Liu Zhiqiang(刘志强). *Research on Removing NiAl and NiCrAl Coatings by Plasma Spraying Technology and Properties of Recoated Coatings*(等离子喷涂 NiAl、NiCrAl 涂层去除工艺及再涂覆性能)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018
- [10] Ji Hongyan(冀红艳). *Research on Removing MCrAlY Coatings by Electrochemical Method and Oxidation Properties of Recoated Coatings*(MCrAlY 涂层的电化学法退除与再涂覆后氧化性能研究)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2020
- [11] Scrivani A, Groppetti R, Ianneli S *et al.* *ASM International*[C]. Singapore: International Thermal Spray, 2001.: 207
- [12] Zhang Caiyun(张彩云). *Research on Stripping β -(Ni,Pt)Al Coating and High-temperature Oxidation Properties of Refurbished Coating*(铂铝涂层的退除及再涂覆涂层的高温氧化性能研究)[D]. Fuxin: Liaoning University of Engineering and Technology, 2021
- [13] Warnes B M, Schilbe J E. *Surface and Coatings Technology*[J], 2001, 146: 147
- [14] Song Huijin(宋慧瑾), Yan Qiang(鄢强), Li Mei(李玫) *et al.* *Silicate Bulletin*(硅酸盐通报)[J], 2015, 34(11): 3352
- [15] Goldman E H, Darolia R. *US Patent*, 5316866[P]. 1994
- [16] Nesbitt J A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2000, 130(2-3): 141
- [17] Xu Wei, Yang Shanglu, Tao Wu *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2023, 32(9): 4205
- [18] Scrivani A, Rizzi G, Bardi U. *Kovove Materialy*[J], 2005, 43(5): 382
- [19] Le Guével Y, Grégoire B, Cristóbal M J *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 357: 1037
- [20] Zurek Z, Jedlinski J, Kowalski K *et al.* *Solid State Ionics*[J], 1997, 101: 743
- [21] Alam M Z, Sarkar S B, Das D K. *Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 354: 101
- [22] He Yayong(贺亚勇), Xiao Xijun(肖细军), Zhai Jiayou(翟甲友) *et al.* *Welding Technology*(焊接技术)[J], 2022, 51(9): 70
- [23] Yang Zhonglin(杨忠林), Yu Xiafei(余霞飞). *Materials Engineering*(材料工程)[J], 1995(9): 33
- [24] Zhan X, Wang D, Ge Z *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 440: 128487
- [25] Wu J, Jiang X, Song P *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2020, 532: 147405
- [26] Hong H U, Yoon J G, Choi B G *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2013, 69(1): 33
- [27] Pollock T M, Tin S. *Journal of Propulsion and Power*[J], 2006, 22(2): 361
- [28] Cao Chunnan(曹楚南). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2008, 3: 165

Effect of Physical/Chemical Removal of NiCoCrAlYHf Coatings on the Surface Microstructure of DD6 Alloy

Zhang Bin¹, Cai Yan¹, Liu Jiayi², Zhao Wenjun¹, Liu Yuzhuo¹, Mu Rende¹

(1. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Corrosion and Protection for Aviation Material, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

(2. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: NiCoCrAlYHf (HY5) coating was deposited on the surface of the second-generation nickel-based DD6 single-crystal superalloy by vacuum arc plating process, and the surface coating was removed by physical blowing sand method and chemical solution immersion method, separately, for a comparative study of the effect of removal of the coating and the degree of influence on the matrix alloy. The results show that the thickness of the coating is about 20 μm , which is mainly composed of β and γ' phases. No coating remains on the surface of the substrate after treatment by the physical method or chemical method, and the original coatings are completely removed. Under the cutting action of the sand blowing particles in the physical method, the surface of the matrix alloy presents a concave-convex morphology on the macro level, and the deformation layer is generated by the deformation along the $\langle 110 \rangle$ orientation on the micro level. The physical method destroys the integrity of the surface of the matrix alloy, which is more damaging to the matrix. The chemical treatment only produces a γ' phase damage layer in the local area, which is less damaging to the substrate.

Key words: coating removal; physical method; chemical method; DD6 alloy; microstructure

Corresponding author: Cai Yan, Professor, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China, Tel: 0086-10-62496451, E-mail: caiyan_07@163.com