

激光熔覆 CoCrAlYSiHf 涂层高温氧化性研究

雍兆, 花银群

(江苏大学 新材料研究院, 江苏 镇江 212000)

摘要: **目的** 研究钪化物含量对激光熔覆 CoCrAlYSiHf 涂层高温抗氧化性能的影响。**方法** 实验所用激光熔覆粉末为实验室行星式球磨机球磨并真空干燥后所得粉末。采用激光熔覆的方法分别在 GH586 上制备钪化物含量为 x 和 $3x$ 的两种涂层, 并在 SX2 系列高温电阻炉中测试了大气环境下两种涂层的 1100 °C 静态高温氧化性能。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、能谱仪, 对高温氧化过程中的涂层表面形貌、氧化物结构演变进行表征。**结果** 钪化物含量为 $3x$ 的涂层, 其表面出现了大量的孔隙及显微裂纹等缺陷, 而钪化物含量为 x 的涂层表面光滑、均匀, 无明显缺陷。同时, 钪化物含量为 x 的涂层在 1100 °C 静态高温氧化后, 表面形成了一层连续致密的 Cr_2O_3 氧化膜; 而钪化物含量为 $3x$ 的涂层在 1100 °C 静态高温氧化后, 表面氧化物中含有大量的尖晶石氧化物, 且氧化膜中存在大量孔隙等缺陷。**结论** 当激光熔覆 CoCrAlYSiHf 涂层中添加 $3x$ 的钪化物时, 其高温抗氧化性能明显低于含 x 钪化物的 CoCrAlYSiHf 涂层。

关键词: 激光熔覆; CoCrAlYSiHf 涂层; 钪化物; 高温氧化; Cr_2O_3 ; 尖晶石; 显微裂纹

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)05-0098-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.015

High Temperature Oxidation of CoCrAlYSiHf Coatings by Laser Cladding

YONG Zhao, HUA Yin-qun

(Research Institute of New Material, Jiangsu University, Zhenjiang 212000, China)

ABSTRACT: The work aims to study the influence of hafnium content on high temperature oxidation resistance of CoCrAlY-SiHf coatings prepared by laser cladding. The laser cladding powder used in the experiment was milled by laboratory planetary ball mill and dried by vacuum. Laser cladding method was adopted to prepare two coatings with different hafnium content (x and $3x$) on GH586 respectively. The static resistance to high temperature oxidation of these two coatings at 1100 °C in atmospheric environment was also tested in SX2 high temperature resistance furnace. The surface morphology and structural evolution of oxidation films on coatings during high temperature oxidation process were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and energy dispersive spectrometer (EDS). The coating with $3x$ hafnium prepared by laser cladding showed many pores and micro-cracks on the surface, while the coating with x hafnium content was smooth and uniform without visibly defects. A layer of continuous and compacted Cr_2O_3 oxidation film was formed on the coating by laser cladding with x hafnium content after high temperature oxidation at 1100 °C, while many spinel and pores were distributed in the oxide on the coating by laser cladding with $3x$ hafnium after high temperature oxidation at 1100 °C. The high temperature oxidation resistance of CoCrAlYSiHf coating by laser cladding with $3x$ hafnium is obviously lower than that of coating with x .

收稿日期: 2018-01-11; 修订日期: 2018-03-04

Received: 2018-01-11; Revised: 2018-03-04

作者简介: 雍兆 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属材料表面改性。

Biography: YONG Zhao (1992—), Male, Master, Research focus: surface modification of metallic materials.

通讯作者: 花银群 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属材料表面改性。

Corresponding author: HUA Yin-qun (1963—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface modification of metallic materials.

KEY WORDS: laser cladding; CoCrAlYSiHf coating; hafnium; high temperature oxidation; Cr₂O₃; spinel; micro-crack

作为热障涂层体系中粘结层的理想材料之一，MCrAlY（M=Ni、Co、NiCo）合金因其较高的高温强度、优异的抗氧化性以及抗腐蚀性能而备受关注^[1]。同时，表面涂层的制备方法也是国内外学者的研究热点之一，其中，电弧喷涂、电镀、等离子喷涂和激光熔覆等方法尤其受到关注^[2]。激光熔覆具有熔覆层与基材呈冶金结合且结合强度高、不易脱落等优势，是制备 MCrAlY 涂层的理想方法^[3-5]。目前，国内外学者所制备的热障涂层在服役过程中，均会在表面陶瓷层及粘结层之间生成一层热生长氧化物（TGO），这是由于 MCrAlY 中的合金元素会与氧发生反应。TGO 层的连续形貌和生长速度与粘结层的成分及制备方法密切相关，同时 TGO 的连续形貌和氧化物生长速度是决定涂层抗高温氧化性能和服役时间的重要因素。因此，适当的涂层制备方法合理的粘结层成分有利于延长热障涂层服役时间、提高其高温稳定性。对于 MCrAlY 粘结层而言，影响其抗高温氧化性能的因素主要包括粘结层的相组成、成分、微观结构及涂层原始粉末粒径分布^[6]。由于稀土元素具有较大的原子半径及优异的化学活性，对提升合金的抗氧化性能、改善合金的微观结构和抗热腐蚀性能具有巨大的潜力^[7]，因而近几年，研究镱（Re）、铪（Hf）、铂（Pt）和钽（Ta）等稀土元素的添加对涂层高温抗氧化性能的影响规律受到国内外大量学者的青睐。LIU C T、SUN X F 等人^[8-9]发现 Re 元素可以阻碍合金中元素的扩散，从而降低粘结层的氧化速率，提高涂层的抗氧化性能。LAN H 等人^[10]发现 Pt 元素可以降低 MCrAlY 涂层的热膨胀系数，提高合金组织的稳定性，从而增强涂层的高温抗氧化性能。WANG Y Q 等人^[11]发现 Hf 元素不仅可以提高氧化铝的粘结力，还可以减小氧化铝的生长速度，从而提高涂层的高温抗氧化性能。然而目前尚未见学者研究不同含量铪化物的添加对 Cr₂O₃ 氧化膜生长的影响规律，因而本文采用激光熔覆方法制备含不同含量铪化物的 CoCrAlYSiHf 涂层，主要研究涂层的微观表面形貌及其抗高温氧化性能。

1 试验

1.1 涂层制备

以镍基高温合金 GH586 为基材，其成分（质量分数）为：Cr 18%~20%，Co 10%~12%，W 2%~4%，Mo 7%~9%，Al 1.5%~1.7%，Ti 3.2%~3.5%，Fe≤5%，Ca≤0.015%，B 0.005%，Mg≤0.015%，Mn≤0.1%，Si≤

0.5%，S≤0.01%，P≤0.01%，Pb≤0.001%，Sb≤0.0025%，Sn≤0.0012%，Bi≤0.001%，As≤0.025%，C≤0.08%，Ni 余量。对基材进行线切割处理、表面打磨、超声波除油及抛光处理，最终得到表面光滑的 40 mm×40 mm×5 mm 方形试样。将实验室行星式球磨机球磨后所制得的 CoCrAlYSiHf 粉末与 2%（质量分数）丙酮-醋酸正戊酯混合并预置于基体表面，再放入 120 ℃ 的真空干燥箱中干燥 1 h，最后采用激光熔覆的方法在基体上制备一层厚度约为 600 μm 的粘结层。实验室球磨所得 CoCrAlYSiHf 粉末由国药集团提供的原始粉末混合干磨 100 min 所得，分为两种成分，见表 1。激光熔覆实验由 IPGYLR-2000 激光器完成，其参数见表 2。

表 1 激光熔覆粉末
Tab.1 Laser cladding powder

Samples	wt%					
	Co	Cr	Al	Y	Si	Hf
C1	Bal.	25	9	2	2	x
C2	Bal.	25	9	2	2	3x

表 2 激光熔覆参数
Tab.2 Parameters of laser cladding powder

Laser power/W	Scan speed/(mm·min ⁻¹)	Spot diameter/mm	Overlapping ratio/%	Processing gas
1200	500	3	30	Ar

1.2 高温静态氧化实验

CoCrAlYSiHf 涂层高温静态氧化实验在 1100 ℃ 下进行，分别保温 10、60、100 h，以 7 ℃/min 的加热速度（约 3 h）将试样加热至 1100 ℃，达到相对应的保温时间后取出，然后空冷至室温^[12]。

1.3 涂层表征

利用钨灯丝-扫描电镜（SEM）及能谱分析仪（EDS）对涂层表面、截面形貌及成分进行分析，同时利用 X 射线衍射仪（XRD）分析涂层表面的相组成。

2 结果与分析

2.1 激光熔覆法制备的涂层表面形貌及相组成

激光熔覆含铪钴基涂层形貌如图 1 所示，可知激光熔覆涂层的表面形貌均由网状结构组成，并且涂层 C1 中沿晶界处出现大量孔隙，但是无明显显微裂纹；而涂层 C2 中孔隙明显增大增多，并且沿晶界处出现

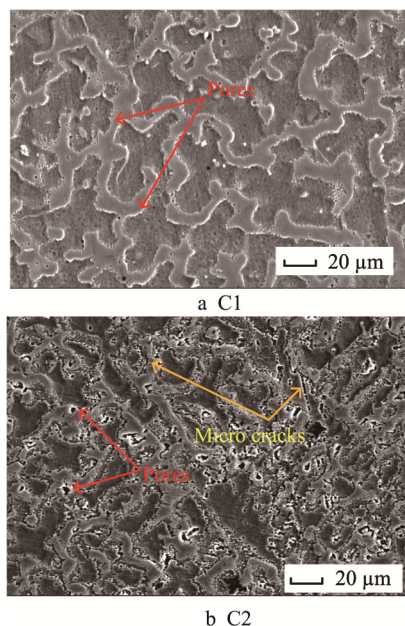


图1 激光熔覆后涂层表面形貌

Fig.1 Surface morphology of coating after laser cladding

大量显微裂纹。这是因为当钆化物含量增多时, 在 高能束激光的作用下会分解出大量的气体向外扩散, 最终导致显微裂纹的形成。这些显微裂纹的存在会在氧化过程中为氧离子提供扩散通道, 从而大大降低涂层的抗氧化性能。

图2为激光熔覆后两种涂层的XRD衍射图谱, 由图2可知, CoCrAlYSiHf涂层主要由 γ -Co相组成, 并且C1涂层表现出明显的织构现象, 即 γ -Co相沿(200)晶面择优生长, 但是C2涂层中并没有出现这一现象。由此可见, 当钆化物含量增加到3x时, 涂层的织构现象明显减弱。

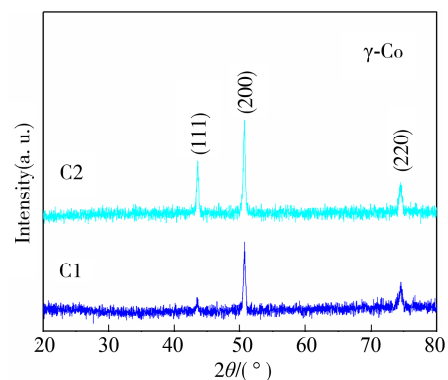


图2 激光熔覆 CoCrAlYSiHf 涂层 XRD 衍射图谱

Fig.2 XRD diffraction pattern of CoCrAlYSiHf coating by laser cladding

2.2 等温氧化后涂层表面形貌

图3为激光熔覆 CoCrAlYSiHf 涂层经 1100 °C 等温氧化 100 h 后的表面形貌, 为了更好地了解氧化过

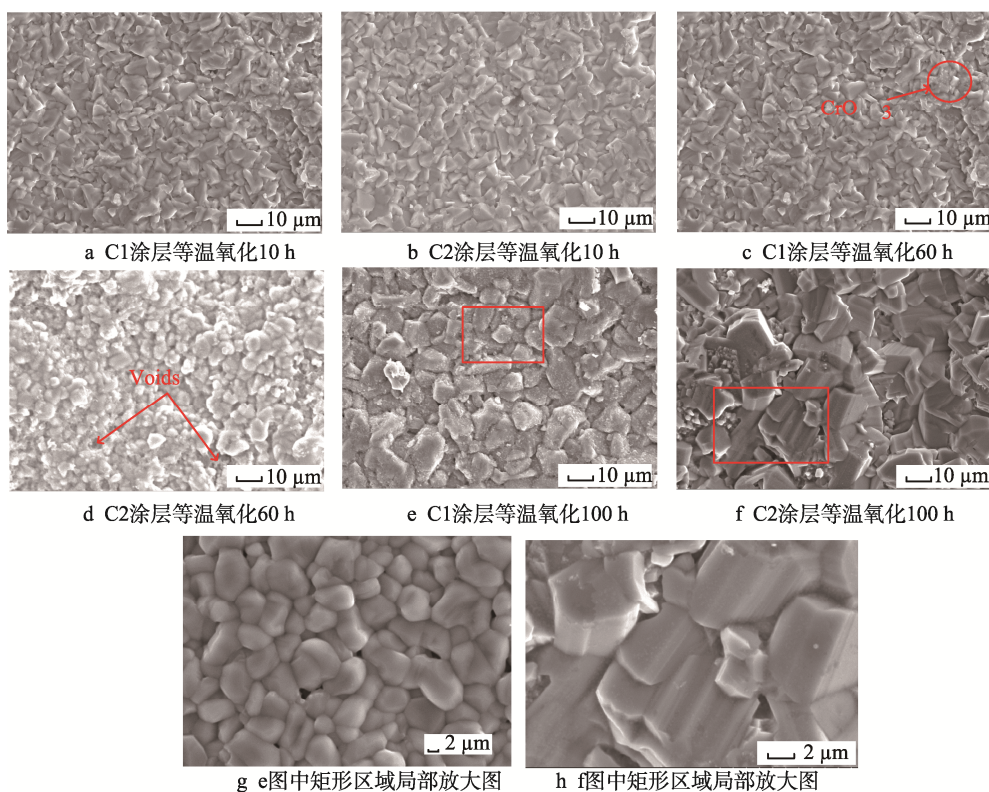


图3 不同钆化物含量的涂层在 1100 °C 等温氧化 10、60、100 h 后的表面形貌

Fig.3 Surface morphology of coatings with different hafnium contents at 1100 °C for 10 h, 60 h and 100 h: Isothermal oxidation of C1 coating for 10 h (a), 60 h (c), and 100 h (e); Isothermal oxidation of C2 coating for 10 h (b), 60 h (d), and 100 h (f); (g) Local amplification of rectangular area in e; (h) Local amplification of rectangular area in f

程中氧化物结构的演变规律, 分别列举了涂层等温氧化 10、60、100 h 后的表面形貌。图 3a、b 分别展示了 C1、C2 涂层等温氧化 10 h 后的表面形貌, 由图可见, 涂层表面由均匀致密的氧化物组成, 无明显缺陷出现。对两种涂层进行了 EDS 面扫成分分析, 其结果为 56.16O-38.53Cr-4.83Ti-0.47Au, 可见涂层表面形成了一层致密的 Cr_2O_3 氧化膜。众所周知, Cr_2O_3 氧化膜在 1000 °C 以下时会形成一层致密的氧化膜, 而当温度高于 1000 °C 时, Cr_2O_3 会挥发生成 CrO_3 , 导致氧化膜失去保护性能^[13]。随着氧化时间增加至 60 °C, 如图 3c、d 所示, C1 涂层中的氧化膜仍然非常致密, 并在表面发现了 CrO_3 , 可见随着氧化时间的增加, Cr_2O_3 不可避免地发生了挥发而生成 CrO_3 。这种现象在涂层 C2 中更加明显, 由图 3d 可直观地看出, 当 C2 涂层的氧化时间长达 60 h 时, 表面的氧化膜已不再致密, 并出现裂纹及空位等缺陷, 此时 Cr_2O_3 氧化膜已失去保护作用。

图 3e、f 为激光熔覆 CoCrAlYSiHf 涂层高温氧化 100 h 后的表面形貌, 可知 C1 涂层经高温氧化 100 h 后, 表面仍然为致密的 Cr_2O_3 氧化膜, 可见致密的 Cr_2O_3 氧化膜在 1100 °C 时仍然对涂层起到很好的保

护作用。而 C2 涂层经高温氧化 100 h 后, 其表面出现了大量的尖晶石相 CoCr_2O_4 , 这种尖晶石相的形成是因为 Cr_2O_3 失去保护作用, 导致涂层中的钴离子发生氧化生成 CoO , 并进一步发生反应 $\text{CoO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{CoCr}_2\text{O}_4$, 从而得到 CoCr_2O_4 尖晶石相^[14-16]。图 3g、h 分别为涂层 C1、C2 氧化层中的局部放大区域, 其中图 3g 为 Cr_2O_3 的标准形貌^[17], 而图 3h 为尖晶石氧化物的标准形貌^[18]。

2.3 等温氧化后涂层截面形貌

图 4 为激光熔覆 CoCrAlYSiHf 涂层在 1100 °C 等温氧化 100 h 后的截面形貌。由图 4a 可知, C1 涂层经 100 h 高温氧化后, 表面形成一层连续致密的氧化膜, 其厚度大约为 6 μm , 同时沿晶界处出现了内氧化。由图 4b 可知, C2 涂层经 100 h 高温氧化后, 表面所形成的氧化膜厚度约为 14.5 μm , 且氧化膜中存在大量的孔隙缺陷。由此可见, C2 涂层的高温抗氧化性能明显比 C1 涂层差, 这可能是由于涂层在制备过程中产生大量的孔隙及显微裂纹, 增加了氧化通道, 从而促进了涂层表面尖晶石氧化物的形成, 加速了涂层的氧化。

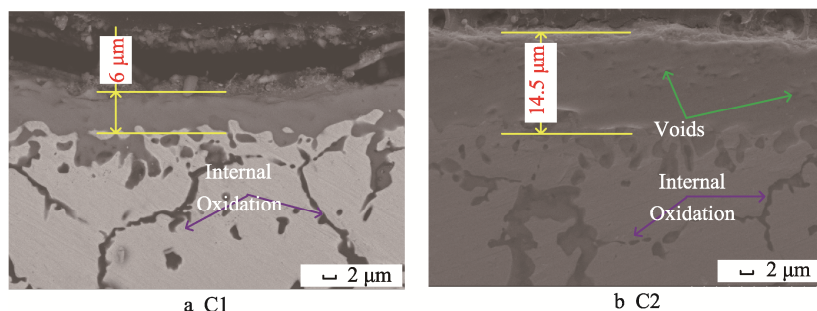


图 4 不同钪化物含量的涂层在 1100 °C 等温氧化后的截面形貌

Fig.4 Morphology of cross section of coatings with different hafnium contents after isothermal oxidation at 1100 °C

3 讨论

图 5 为 Cr_2O_3 氧化膜破坏机制。众所周知, 合金的氧化主要分为三个阶段, 即氧化初期、过渡期和稳

态期。在氧化初期, 几乎所有的合金元素均发生了氧化反应, 如本文中的 CoCrAlYSiHf 涂层, 在氧化初期, 表面应该包含各种元素的氧化物。但是氧化初期的时间非常短暂, 很快便会进入过渡期, 如本文中的

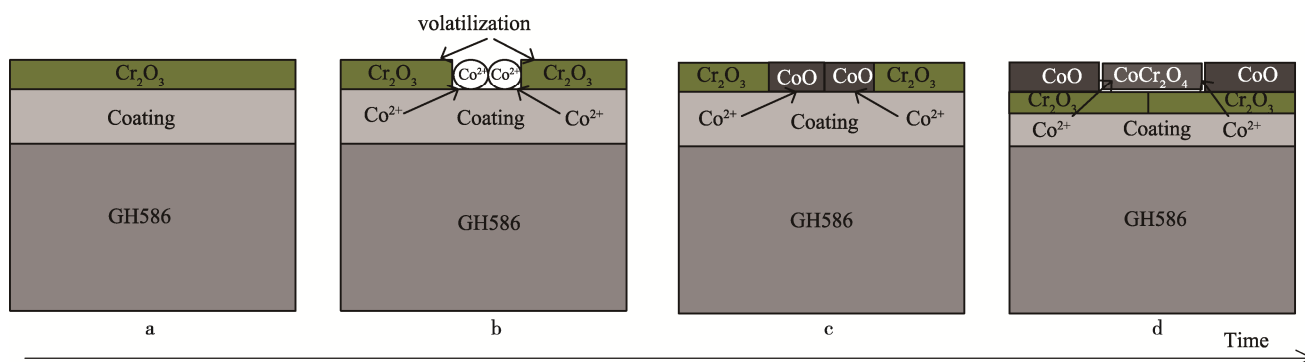


图 5 Cr_2O_3 氧化膜破坏机制

Fig.5 Failure mechanism of Cr_2O_3 scale oxidation film

涂层在过渡期时, Cr 元素会置换出 CoO 中的氧, 同时 Al_2O_3 和 TiO_2 等氧化物会固溶于 Cr_2O_3 中, 因而当氧化进入稳态期时, 涂层表面的氧化物主要由 Cr_2O_3 构成, 如图 5a 所示。 Cr_2O_3 氧化膜在 1000 °C 下使用时, 不仅具有非常良好的抗氧化性能, 同时具有优异的抗腐蚀性能。然而当服役温度超过 1000 °C 时, Cr_2O_3 会挥发生成 CrO_3 , 从而造成 Cr 元素的大量损失, 如图 5b 所示。当 Cr 元素的损失达到一定值时, 剩下的 Cr 不足以与 O^{2-} 反应生成 Cr_2O_3 氧化膜。此时, Co^{2+} 会向外扩散与 O^{2-} 发生反应生成 CoO, 如图 5c 所示。当 CoO 与 Cr_2O_3 共存时, 会发生 $\text{CoO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{CoCr}_2\text{O}_4$ 的反应, 生成 CoCr_2O_4 尖晶石氧化物, 如图 5d 所示, 从而导致涂层失效。

本文所研究的稀土元素 Hf 不仅可以提高氧化物的粘结力, 还可以减小氧化物的生长速度^[19], 因而 C1 涂层在 1100 °C 等温氧化 100 h 后仍然具有优异的抗氧化性。而 C2 涂层中, 由于钨化物的含量过高, 导致在制备过程中出现大量的空隙及显微裂纹, 为 O^{2-} 提供了扩散通道, 增大了氧分压, 加速了合金元素的氧化, 最终导致涂层失效。

4 结论

1) 采用激光熔覆的方法在 GH586 表面制备了一层 CoCrAlYSiHf 涂层, 当钨化物含量为 x 时, 涂层由 γ -Co 相组成, 且表面均匀光滑, 未见明显孔隙、裂纹等缺陷; 当钨化物含量为 $3x$ 时, 涂层表面出现明显孔隙、裂纹等缺陷。

2) 根据涂层在 1100 °C 等温氧化 100 h 后的表面形貌可知, 当钨化物含量为 x 时, 涂层表面氧化物主要为 Cr_2O_3 ; 而当钨化物含量为 $3x$ 时, 涂层表面氧化物主要为尖晶石氧化物。

3) 根据涂层在 1100 °C 等温氧化 100 h 后的截面形貌可知, 当钨化物含量为 x 时, 涂层表面形成了一层连续致密的氧化膜; 而当钨化物含量为 $3x$ 时, 涂层表面的氧化膜非常厚, 且出现明显孔隙等缺陷。这是因为涂层制备时表面形成大量的显微裂纹, 增加了 O^{2-} 的扩散通道, 加速了涂层的氧化。

参考文献:

- [1] WANG H Y, ZUO D W, CHEN X F, et al. Microstructure and Oxidation Behaviors of Nano Particles Strengthened NiCoCrAlY Cladded Coatings on Superalloys[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2010, 23(3): 297-304.
- [2] 张燕, 张行, 刘朝晖, 等. 热喷涂技术与热喷涂材料的发展现状[J]. 装备环境工程, 2013, 10(3): 59-62. ZHANG Y, ZHANG X, LIU Z H, et al. Development Status of Thermal Spray Technology and Thermal Spray Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(3): 59-62.
- [3] PEREIRA J C, ZAMBRANO J C, TOBAR M J, et al. High Temperature Oxidation Behavior of Laser Cladding MCrAlY Coatings on Austenitic Stainless Steel [J]. Surface and Coatings Technology, 2015(270): 243-248.
- [4] WENG F, YU H, CHEN C, et al. Microstructures and Wear Properties of Laser Cladding Co-based Composite Coatings on Ti-6Al-4V[J]. Materials & Design, 2015(80): 174-181.
- [5] ZHANG L, WANG C, HAN L, et al. Influence of Laser Power on Microstructure and Properties of Laser Clad Co-based Amorphous Composite Coatings[J]. Surfaces and Interfaces, 2017(6): 18-23.
- [6] 黄燕滨, 邵新海, 宋高伟, 等. 陶瓷涂层性能影响因素及工艺优化研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(1): 90-93. HUANG Y B, SHAO X H, SONG G W, et al. Research of Influencing Factors on Performance and Process Optimization of Ceramic Coating[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(1): 90-93.
- [7] WANG H Y, ZUO D W, LI X F, et al. Effects of CeO₂ Nano Particles on Microstructure and Properties of Laser Cladded NiCoCrAlY Coatings[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(2): 246-250.
- [8] LIU C T, SUN X F, GUAN H R, et al. Effect of Rhenium Addition to a Nickel-base Single Crystal Superalloy on Isothermal Oxidation of the Aluminide Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 194: 111-118.
- [9] CZECH N, SCHMITZ F, STAMM W. Microstructural Analysis of the Role of Rhenium in Advanced MCrAlY Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1995 (76/77): 28-33.
- [10] LAN H, YANG Z G, ZHANG Y D, et al. Influence of Pt on Oxidation Behavior of CoNiCrAlY Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(2): 194-198.
- [11] WANG Y Q, MARC S. Oxidation Behavior of Hf-modified Aluminide Coatings on Haynes-188 at 1050 °C[J]. Surface and Coatings Technology, 2013 (215): 7-15.
- [12] 邝子奇, 陈文龙, 刘敏, 等. 粘结层预处理对 PS-PVD 沉积 7YSZ 热障涂层氧化行为的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 84-90. KUANG Zi-qi, CHEN Wen-long, LIU Min, et al. Effect of Bond Coats Pretreatment on Oxidation Behavior of 7YSZ Thermal Barrier Coating Deposited by Plasma Spray-Physical Vapor Deposition[J]. Surface Technology, 2017, 46(3): 84-90.
- [13] GORR B, TRINDADE V, BURK S, et al. Oxidation Behavior of Model Cobalt-Rhenium Alloys during Short-term Exposure to Laboratory Air at Elevated

- Temperature[J]. *Oxidation of Metals*, 2009(71): 157-172.
- [14] 刘小菊, 王腾, 李偲偲, 等. 等离子喷涂热障涂层高温 TGO 的形成与生长研究[J]. *表面技术*, 2015, 44(11): 91-103.
- LIU Xiao-ju, WANG Teng, LI Cai-cai, et al. Formation and Growth Behavior of TGO in Air Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings at High Temperature[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(11): 91-103.
- [15] BAREKAT M. High Temperature Oxidation Behavior of Laser Clad Co-Cr-Mo Coating on γ -TiAl Substrate[J]. *Journal of Laser Applications*, 2016, 28(4): 042005.
- [16] LI Y, CHEN C, HAN T, et al. Microstructures and Oxidation Behavior of NiCrAlCoY-Al Composite Coatings on Ti-6Al-4V Alloy Substrate via High-energy Mechanical Alloying Method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017 (697): 268-281.
- [17] TUNTHAWIROON P, LI Y, TANG N, et al. Effects of Alloyed Si on the Oxidation Behavior of Co-29Cr-6Mo Alloy for Solid-oxide Fuel Cell Interconnects[J]. *Corrosion Science*, 2015(95): 88-99.
- [18] BAREKAT M. High Temperature Oxidation Behavior of Laser Clad Co-Cr-Mo Coating on γ -TiAl Substrate[J]. *Journal of Laser Applications*, 2016 28(4): 569.
- [19] 王皓, 王全胜. MCrAlY 材料成分改性研究进展[J]. *表面技术*, 2014, 43(3): 152-174.
- WANG Hao, WANG Quan-sheng. Research Process on Modification in Compositions of MCrAlY Coatings[J]. *Surface Technology*, 2014, 43(3): 152-174.