引用格式：陈旭阳，辛文彬，张婧，等.基础元素及改性元素Zr影响NiCoCrAlY黏结层合金相组成的热力学及实验分析[J].材料工程，2025，53(12)：275-287.
CHEN Xuyang，XIN Wenbin，ZHANG Jing，et al. Thermodynamics and experimental analysis of effect of basic element and modified element Zr on phase composition of NiCoCrAlY bond coating alloy[J]. Journal of Materials Engineering，2025，53(12)：275-287.

基础元素及改性元素Zr影响NiCoCrAlY黏结层合金相组成的热力学及实验分析

Thermodynamics and experimental analysis of effect of basic element and modified element Zr on phase composition of NiCoCrAlY bond coating alloy

陈旭阳[1,2]，辛文彬[1,2]，张 婧[1,2*]，宋希文[1,2]，
牟仁德[3]，常振东[3]，蔡 妍[3*]
（1 内蒙古科技大学 稀土产业学院（稀土工程技术学院），内蒙古 包头 014010；2 内蒙古科技大学 轻稀土资源全周期绿色高效开发利用教育部重点实验室，内蒙古 包头 014010；3 中国航发北京航空材料研究院，北京 100095）
CHEN Xuyang[1,2]，XIN Wenbin[1,2]，ZHANG Jing[1,2*]，
SONG Xiwen[1,2]，MU Rende[3]，CHANG Zhendong[3]，CAI Yan[3*]
（1 School of Rare Earth Industry（School of Rare Earth Engineering and Technology），Inner Mongolia University of Science and Technology，Baotou 014010，Inner Mongolia，China；2 Key Laboratory of Full-cycle Green Development & High-Efficiency Utilization of Light Rare-Earth Resources（Ministry of Education），Inner Mongolia University of Science and Technology，Baotou 014010，Inner Mongolia，China；3 AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials，Beijing 100095，China）

摘要：热障涂层的服役性能和使用寿命与黏结层合金的相组成和结构息息相关，而黏结层合金的成分直接决定了其相组成。先利用Thermo-Calc软件分析了基础元素Co、Al和改性元素Zr含量对各平衡相析出行为的影响规律，随后采用X射线衍射仪、场发射扫描电镜等重点研究了Zr含量对NiCoCrAlY黏结层合金的相组成及富Zr相分布特征的影响。热力学计算结果表明，当Co含量为10%（质量分数，下同）时，合金开始析出σ-CoCr相，随着Co含量从10%增加到16%，σ-CoCr相的最大析出量的摩尔分数由0.055增加到0.229，且Co含量高于14%时该相能在涂层高温服役区间稳定存在。当Al含量为8%～10%时，γ-Ni相优先于β-NiAl相从合金液相中析出，而Al含量为12%～16%时，则反之；随着Al含量由8%增加到16%，凝固区间由75 ℃明显扩大到171 ℃，且β-NiAl相析出量不断增加。当改性元素Zr的含量由0.15%增加到1.0%，固相线温度的变化最为显著，由1264 ℃降低至1136 ℃，凝固区间由151 ℃增大到275 ℃。基于热力学计算设计的黏结层合金在非平衡条件下室温相组成以β-NiAl和γ′-Ni_3Al为基体，基体上分布着少量α-Cr相，同时γ′-Ni_3Al相周围分布着Ni_5Y相。在含0.5%和1.0%Zr的合金中H_L21相析出位置存在差异，前者富Zr相主要在β-NiAl/γ′-Ni_3Al两相界面上析出，后者除了分布于相界面外，还在β-NiAl基体相上析出。

关键词：黏结层；Zr改性；热力学；相组成；凝固特性
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000131 **CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000131
中图分类号：TG146.4 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4381(2025)12-0275-13

Abstract: The service performance and operation life of thermal barrier coatings are closely related to the phase composition and structure of the bond coat alloy, which is directly determined by its composition. In this work, the effects of the basic elements Co and Al and the modified element Zr on the precipitation behavior of equilibrium phases are analyzed by Thermo-Calc software. Then, the influence of Zr content on phase composition and Zr-rich phase distribution of NiCoCrAlY bond coat alloy is investigated using an X-ray diffractometer and a field emission scanning electron microscope. Thermodynamic calculation results show that the σ-CoCr phase begins to precipitate in the alloy with 10%(mass fraction, the same below) Co, and the maximum precipitation amount (mole fraction) of σ-CoCr phase increases from 0.055 to 0.229 when the Co content increases from 10% to 16%, and it exists in the high-temperature service range of coatings with Co content exceeding 14%. When the Al content is 8%-10%, the γ-Ni phase precipitates from the liquid before the β-NiAl phase, which is opposite in the alloys containing 12%-16%Al. Moreover, with the increase of Al content from 8% to 16%, the solidification interval significantly enlarges from 75 ℃ to 171 ℃, and the β-NiAl content continuously increases. When the Zr content increases from 0.15% to 1.0%, the liquidus temperature obviously decreases from 1264 ℃ to 1136 ℃, and the solidification temperature range enlarges from 151 ℃ to 275 ℃. In addition, the non-equilibrium phase composition at room temperature of the bond coat alloy designed based on thermodynamic calculation is composed of β-NiAl and γ′-Ni_3Al matrix phases, and a small amount of α-Cr precipitate on the matrix. Meanwhile, Ni_5Y is distributed surrounding γ′-Ni_3Al phase. For the alloy containing 0.5% and 1.0%Zr, the precipitation position of H_L21 phase is different. This Zr-rich phase mainly precipitates at the interface of β-NiAl/γ′-Ni_3Al for the former, while it also precipitates on the β-NiAl matrix phase for the latter.

Key words: bond coating; Zr modification; thermodynamics; phase composition; solidification property

跨入新世纪以来，世界各国对制空权的争夺愈演愈烈，航空发动机作为飞机的核心部件，其性能直接关系到军用战机的战斗力以及商用客机的经济效益，其发展水平已经成为衡量一个国家军事与经济水平和综合国力的重要指标之一。在“十三五规划纲要”中提出的“科技创新2030——重大项目”中，航空发动机与燃气轮机一同被列为首位。随着航空发动机向高推重比、高流量比、高热效率的方向发展，发动机进口温度和压力大大提高，航空发动机热端部件耐热性不足已经成为制约进一步发展的重大阻碍[1]。目前，制造涡轮叶片的材料以镍基高温合金作为首选，其使用温度一般不超过1100～1150 ℃[2]。为了提高航空发动机的使用温度，热障涂层技术已经被广泛应用于涡轮叶片及其他热端部件的高温防护领域[3]。热障涂层由陶瓷层(top coating)、金属黏结层(bond coating)和热生长氧化物(thermally grown oxide，TGO)三部分组成[4]。金属黏结层作为过渡层，具有缓解基体与陶瓷层间的热不匹配性、提高涂层抗高温氧化和抗热腐蚀性能等功能[5]。*M*CrAlY金属黏结层因其优异的抗氧化性能和抗热腐蚀性能以及成分易调控、制备成本较低等优点受到青睐[6]。

随着航空发动机服役条件愈加恶劣，热障涂层需要更加优异的力学性能及抗高温氧化性，通过添加Zr、Hf等改性元素来调控黏结层合金成分以改善涂层性能的方法被研究者广泛应用[7]。相关研究表明，向*M*CrAlY金属黏结层中掺杂Zr等耐火元素可以使黏结层热膨胀系数接近Al_2O_3，提高涂层的抗脱落能力[8]。黏结层中掺杂少量Y、Zr等活性元素，可以提高氧化膜结合力、降低氧化速率、明显改善涂层的抗热震性能和抗高温氧化性能；还能够通过提高TGO层的黏结性能的方式来改善涂层的抗硫化性能[9]。Subanovic等[10]研究了同时掺杂0.6%(质量分数，下同)Y+0.6%Zr可以提高NiCoCrAlY黏结层寿命约四倍。Ebach-stahl等[11]研究表明，为了使Zr改性NiCoCrAlY黏结层的抗氧化性达到最佳，Zr元素存在一个最佳添加量，这个最佳添加量与涂层成分设计，尤其是金属黏结层中Co与Al的含量有关。为了探究改变基础元素Co、Al以及改性元素Zr含量对各平衡相析出行为的影响，以及改性元素Zr影响黏结层性能的规律，本工作采用Thermo-Calc热力学计算探究黏结层合金的平衡相组成以及改变Co、Al、Zr含量对各平衡相析出行为的影响，得到Ni-Co-Cr-Al-Y-Zr体系下Co、Al、Zr含量的最佳区间。在此基础上，选择三种不同Zr含量的黏结层合金成分进行冶炼并分析合金相组织特征。综合热力学计算与黏结层合金相组成分析，明确黏结层合金平衡与非平衡条件下相组成以及Zr元素的分布，最终为优化Zr改性NiCoCrAlY黏结层合金的成分提供理论依据。

1　实验材料与方法

1.1　黏结层合金平衡相组成的热力学计算

利用商用 Thermo-Calc 热力学计算软件及相应的 TCNI12 数据库，对典型成分的 *M*CrAlY 黏结层合金在 200～1600 ℃温度区间内存在的平衡相进行计算。包括平衡相的种类、析出温度、析出量、元素组成。在计算平衡相组成时，设定合金体系为 1 mol，同时考虑 LIQUID 相、α 相、β 相、γ 相、γ′相、Ni_5Y 相、σ-CoCr 相以及 H_L21 相。以 Ni-Co-Cr-Al-Y-Zr 为合金体系，计算基础元素 Co、Al 含量和改性元素 Zr 含量对各平衡相析出行为的影响，以确定适宜的含量范围。

1.2　黏结层合金制备

采用 10 kg 中频真空感应炉冶炼三种不同成分的 NiCoCrAlYZr 黏结层合金铸锭，并对铸锭进行（1150 ℃/3 h/AC ＋ 1200 ℃/2 h/AC）＋ 1100 ℃/4 h/AC＋870 ℃/20 h/AC 的真空热处理以均匀铸锭合金成分。利用电火花线切割从冶炼所得铸锭中切取尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm 的金相试样，经机械研磨和抛光后用于合金物相组成和形貌分析。

1.3　黏结层合金相组成表征

利用 X 射线衍射仪（XRD，Rigaku SmartLab-9kW）分析黏结层合金物相组成，工作电压与电流分别为 45 kV 和 20 mA，Cu 靶，扫描范围和扫描速度分别为 20°～90° 和 5 (°)/min。利用场发射扫描电镜（FESEM，Zeiss SIGMA 300）和能谱仪（EDS，Oxford）对黏结层合金非平衡条件下室温相组织的微观形貌及元素组成进行观察和分析。

2　结果与分析

2.1　钴含量对黏结层合金平衡相析出行为的影响

不同 Co 含量 Ni-*x*Co-17Cr-14Al-0.5Y 黏结层合金平衡相组成如图 1 所示。当 Co 含量为 8% 时，合金的平衡相组成包括 β-NiAl 相、γ-Ni 相、γ′-Ni_3Al 相、α-Cr 相和 Ni_5Y 相；而当 Co 含量增加为 10% 及以上时，合金中除了与含 8%Co 合金相同的相组成类型外，均形成了 σ-CoCr 相。表 1 列出了 Co 元素变化对合金液/固相线及各平衡相析出温度或存在温度的影响情况。可以看出，随着 Co 含量从 8% 增加至 16%，合金的液/固相线温度分别由 1401 ℃与 1291 ℃升高至 1429 ℃与 1299 ℃，液相线温度增幅更加明显，凝固温度区间由 110 ℃增大到 130 ℃。另外，合金液相中最先析出 β-NiAl 相，因而 β-NiAl 相的开始析出温度定义为合金液相线温度，两者一致。γ-Ni 相的析出温度从 1307 ℃升高至 1321 ℃，消失温度从 901 ℃降低到 856 ℃，γ-Ni 相存在的温度范围随着 Co 含量增加而扩大。γ′-Ni_3Al 相的析出温度从 921 ℃降低到 864 ℃，γ＋γ′两相共析出区间温度降低。当 Co 含量从 8% 增加到 14%，α-Cr 相的析出温度由 1051 ℃缓慢降低到

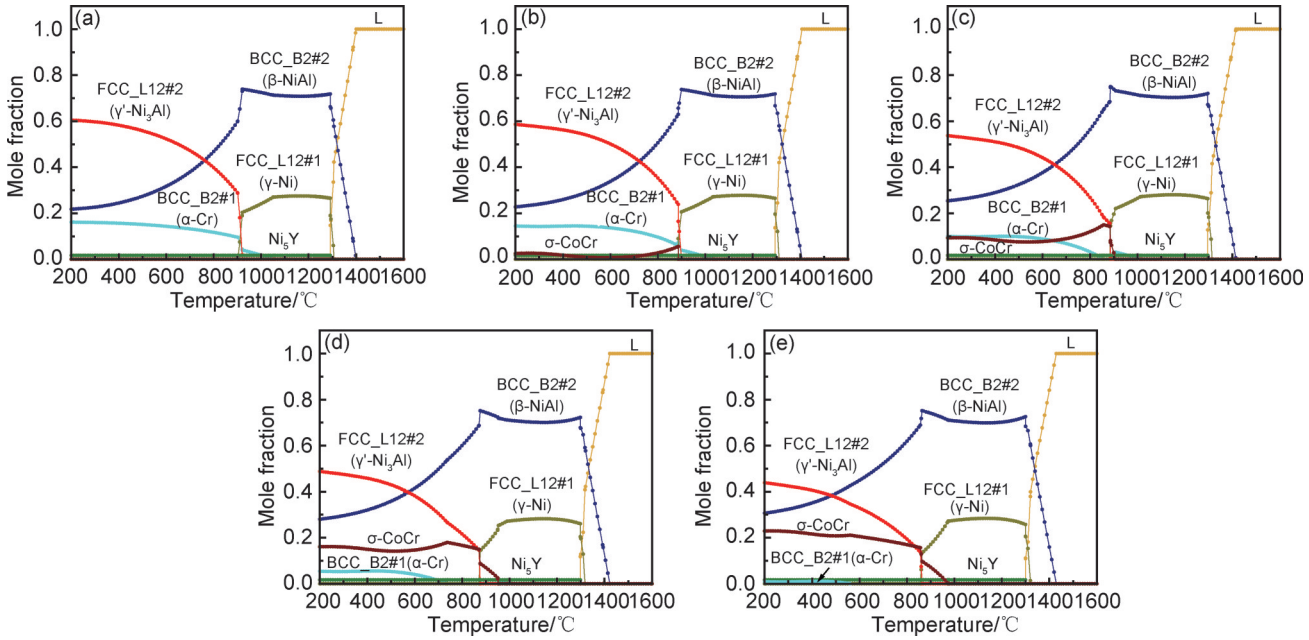


图 1　不同 Co 含量 Ni-*x*Co-17Cr-14Al-0.5Y 黏结层合金平衡热力学计算结果

(a)8%；(b)10%；(c)12%；(d)14%；(e)16%

Fig.1　Equilibrium thermodynamic calculation results of Ni-*x*Co-17Cr-14Al-0.5Y bond coating alloy with different Co contents

(a)8%；(b)10%；(c)12%；(d)14%；(e)16%

表 1 Co 含量对 Ni-*x*Co-17Cr-14Al-0.5Y 黏结层合金各平衡相析出行为的影响

Table1 Effect of Co content on precipitation behavior of each equilibrium phase of Ni-*x*Co-17Cr-14Al-0.5Y bond coating alloy

Mass fraction of Co/%	T_L/℃	T_S/℃	ΔT/℃	T_P/℃						T_D(γ-Ni)/℃
				β-NiAl	γ-Ni	γ′-Ni_3Al	α-Cr	σ-CoCr	Ni_5Y	
8	1401	1291	110	1401	1307	921	1051	—	1291	901
10	1408	1294	114	1408	1311	900	1033	886	1294	886
12	1415	1296	119	1415	1314	886	1012	908	1296	883
14	1422	1298	124	1422	1318	876	989	953	1298	871
16	1429	1299	130	1429	1321	864	561	974	1299	856

Note: T_L-liquidus temperature; T_S-solidus temperature; ΔT-solidification temperature range; T_P-precipitation temperature; T_D-disappearance temperature

989 ℃，当 Co 含量达到 16% 时，析出温度骤降至 561 ℃，说明 Co 含量的增加降低了 α-Cr 相的析出温度。随着 Co 含量从 10% 增加到 16%，σ-CoCr 相的析出温度由 886 ℃升高至 974 ℃，而 Co 含量增加对 Ni_5Y 相的析出温度影响较小。

图 2 为 Co 含量变化对 Ni-*x*Co-17Cr-14Al-0.5Y 黏结层合金各平衡相析出量的影响。在 950～1250 ℃的涂层服役温度区间内，随着 Co 含量从 8% 增加到 16%，β-NiAl 相的析出量摩尔分数减少约 0.01，γ-Ni 相的析出量摩尔分数相应地增加了约 0.01，这两相的析出呈现此消彼长的趋势。α-Cr 相和 γ′-Ni_3Al 相的析出量都随着 Co 含量的增加而减少，当 Co 含量低于 10% 时，在高温服役区间如 1000～1050 ℃内存在 α-Cr 相，Co 含量继续降低到 8%，在高温服役区间内才存在 γ′-Ni_3Al 相。Co 含量变化对 Ni_5Y 相的析出量影响不大，但随着 Co 含量的增加，σ-CoCr 相的析出量显著增加，最大析出量摩尔分数达到了 0.229。当 Co 含量高于 14% 时，σ-CoCr 相存在于高温服役区间内，该相是具有复杂四方结构的固溶体，往往对涂层性能有害。研究表明，在金属黏结层中添加 Co 元素，能有效提高热障涂层的抗热腐蚀性及抗硫化性，改善涂层界面结合性[12-13]；同时还可以降低 β-NiAl+γ-Ni→γ′-Ni_3Al+α-Cr 的固态相变温度，抑制脆性 γ′相的析出，在涂层高温服役时能在较大的温度区间内保持较稳定 β+γ 两相组织，大大提高涂层的寿命[14]。但当 Co 元素含量过高时，析出大量脆性 σ-CoCr 相，在高温氧化时易形

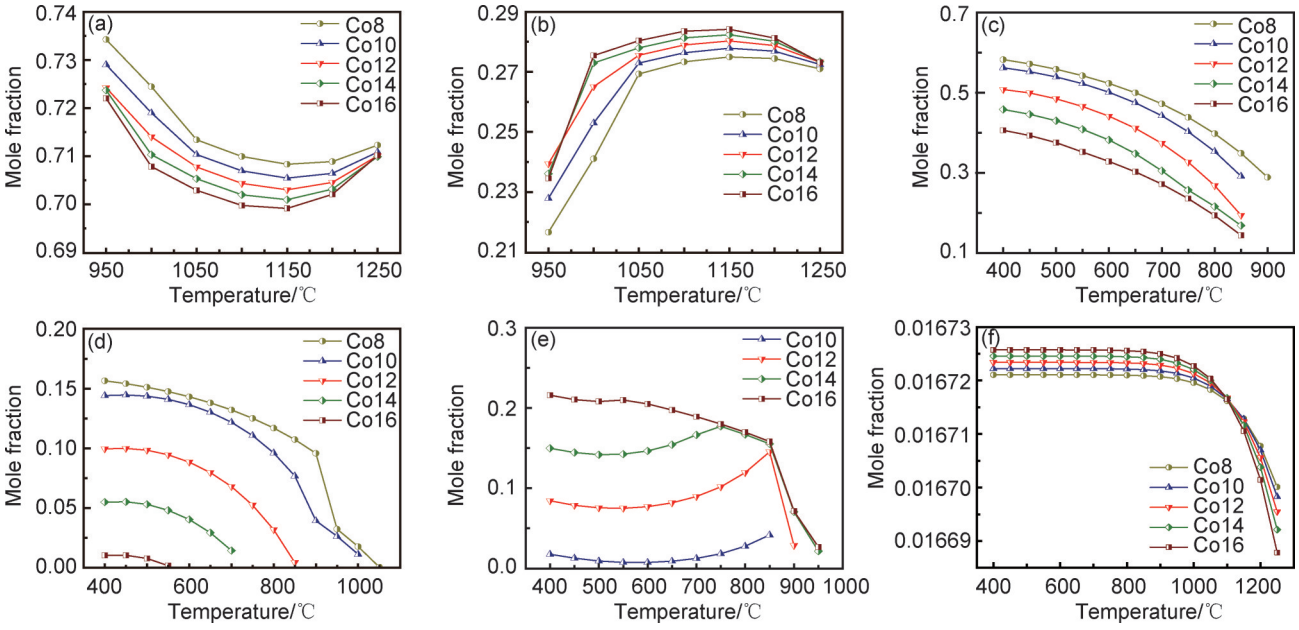


图 2 Co 含量对 Ni-*x*Co-17Cr-14Al-0.5Y 黏结层合金各平衡相析出量的影响

(a)β-NiAl 相；(b)γ-Ni 相；(c)γ′-Ni_3Al 相；(d)α-Cr 相；(e)σ-CoCr 相；(f)Ni_5Y 相

Fig.2 Effect of Co content on precipitation amount of each equilibrium phase of Ni-*x*Co-17Cr-14Al-0.5Y bond coating alloys

(a)β-NiAl phase; (b)γ-Ni phase; (c)γ′-Ni_3Al phase; (d)α-Cr phase; (e)σ-CoCr phase; (f)Ni_5Y phase

成含 Co 尖晶石类氧化物，脆性相和非保护类氧化物往往为裂纹产生提供条件，导致涂层过早失效脱落[15]。因此，综合考量 Co 含量的较佳区间为 10%～14%。

2.2　铝含量对黏结层合金平衡相析出行为的影响

不同 Al 含量 Ni-12Co-17Cr-*x*Al-0.5Y 黏结层合金平衡相组成如图 3 所示。Al 含量变化对合金液/固相线及各平衡相析出行为的影响见表 2。不同 Al 含量黏结层合金平衡相组成包括 β-NiAl、γ-Ni、γ′-Ni_3Al、α-Cr、σ-CoCr 和 Ni_5Y 相。随着 Al 含量从 8% 增加到 16%，固相线温度从 1304 ℃降低至 1295 ℃；而液相线温度呈现出先降低再升高的趋势，从 1379 ℃降低至 1346 ℃再升高至 1466 ℃，Al 含量为 10% 时液相线温度达到最低。此外，随着 Al 含量由 8% 增加到 16%，黏结层合金的凝固温度区间由 75 ℃增大至 171 ℃。值得注意的是，当 Al 含量为 8%～10% 时，γ-Ni 相优先于 β-NiAl 相从合金液相中析出，而 Al 含量为 12%～16% 时，β-NiAl 相首先从合金液相中析出。γ-Ni 相的析出温度随 Al 含量的增加从 1379 ℃降低至 1298 ℃，而 β-NiAl 相的析出温度与 Al 含量呈现强正相关性，由 1261 ℃升高至 1466 ℃。同时，当 Al 含量分别为 8% 和 10% 时，β-NiAl 消失温度为 965 ℃和 792 ℃。α-Cr 相的析出温度在 Al 含量为 8%～12% 时，在 890 ℃附近平稳波动，当 Al 含量达到 14% 时析出温度陡增至 1012 ℃，Al 含量进一步增加到 16% 时该相的析出温度提高至 1297 ℃，当 Al 含量为 16% 时，在 1000～1200 ℃高温服役区间存在 α-Cr 相。γ′-Ni_3Al 相的析出温度随 Al 含量的增加由 1047 ℃降低至 808 ℃，Ni_5Y 相的析出温度从 1312 ℃降低至 1295 ℃，而 σ-CoCr 相的析出温度在 852～964 ℃的范围内波动。

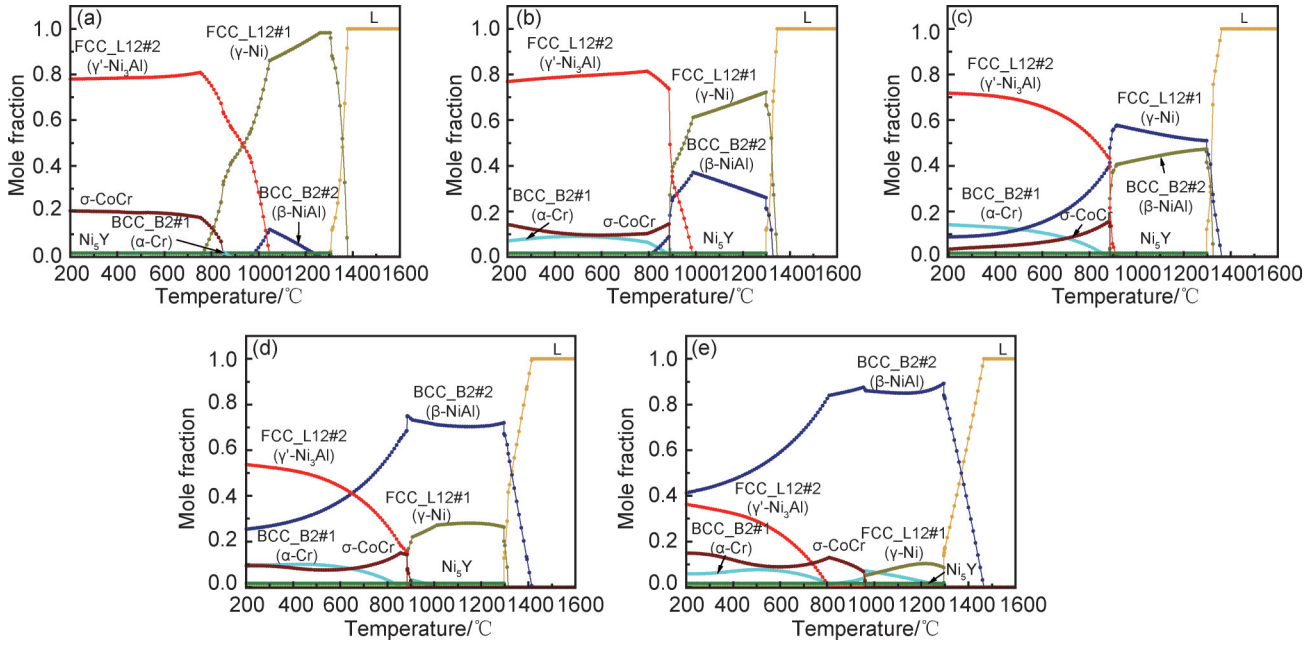


图 3　不同 Al 含量 Ni-12Co-17Cr-*x*Al-0.5Y 黏结层合金平衡热力学计算结果

(a)8%；(b)10%；(c)12%；(d)14%；(e)16%

Fig.3　Equilibrium thermodynamic calculation results of Ni-12Co-17Cr-*x*Al-0.5Y bond coating alloy with different Al contents

(a)8%；(b)10%；(c)12%；(d)14%；(e)16%

表 2　Al 含量对 Ni-12Co-17Cr-*x*Al-0.5Y 黏结层合金各平衡相析出行为的影响

Table 2　Effect of Al content on precipitation behavior of each equilibrium phase of Ni-12Co-17Cr-*x*Al-0.5Y bond coating alloy

Mass fraction of Al/%	T_L/℃	T_S/℃	ΔT/℃	T_P/℃						T_D/℃		
				β-NiAl	γ-Ni	γ′-Ni_3Al	α-Cr	σ-CoCr	Ni_5Y	β-NiAl	γ-Ni	α-Cr
8	1379	1304	75	1261	1379	1047	883	852	1312	965	753	402
10	1346	1299	47	1328	1346	989	902	890	1299	792	886	—
12	1362	1297	65	1362	1325	915	897	886	1297	—	885	—
14	1415	1296	119	1415	1314	886	1012	908	1296	—	883	—
16	1466	1295	171	1466	1298	808	1297	964	1295	—	954	—

由图4中Al含量对Ni-12Co-17Cr-xAl-0.5Y黏结层合金各平衡相析出量的影响可知，Al含量对β-NiAl、γ-Ni和γ′-Ni_3Al相析出量的影响较大。在涂层高温服役区间950～1250 ℃内，随着Al含量的增加，β-NiAl相析出量增加，而γ-Ni相与β-NiAl相呈反向消长的关系，对应的析出量明显减少。当温度为400～850 ℃时，随着Al含量的增加，γ′-Ni_3Al相析出量呈现先增加后减少的趋势，当Al含量为10%时达到最大值；在高温区间950～1250 ℃，当Al含量低于10%时，存在γ′-Ni_3Al相，其析出量随Al含量的增加而减少。当Al含量高于14%时，高温区间内存在α-Cr相，其析出量随Al含量的增加而增加。当Al含量达到16%时，σ-CoCr相可在高温区间内稳定存在。此外，Al含量的变化对Ni_5Y相的析出量影响较小。研究表明，热障涂层金属黏结层中Al元素在高温下生成连续且致密的Al_2O_3薄膜，大大提高涂层的抗高温氧化性，Al元素还能改善金属黏结层与基体以及陶瓷面层之间的结合力，改善涂层的黏结性能[16]。然而，Al含量过高会增大金属黏结层与基体之间的元素浓度梯度，加剧界面元素互扩散[17]；还会在高温服役区间内生成脆性相，导致金属黏结层的韧性降低，在热应力、机械应力的作用下，引起涂层开裂，严重影响使用寿命[18]。综上分析，Al含量的最佳区间为10%～14%。

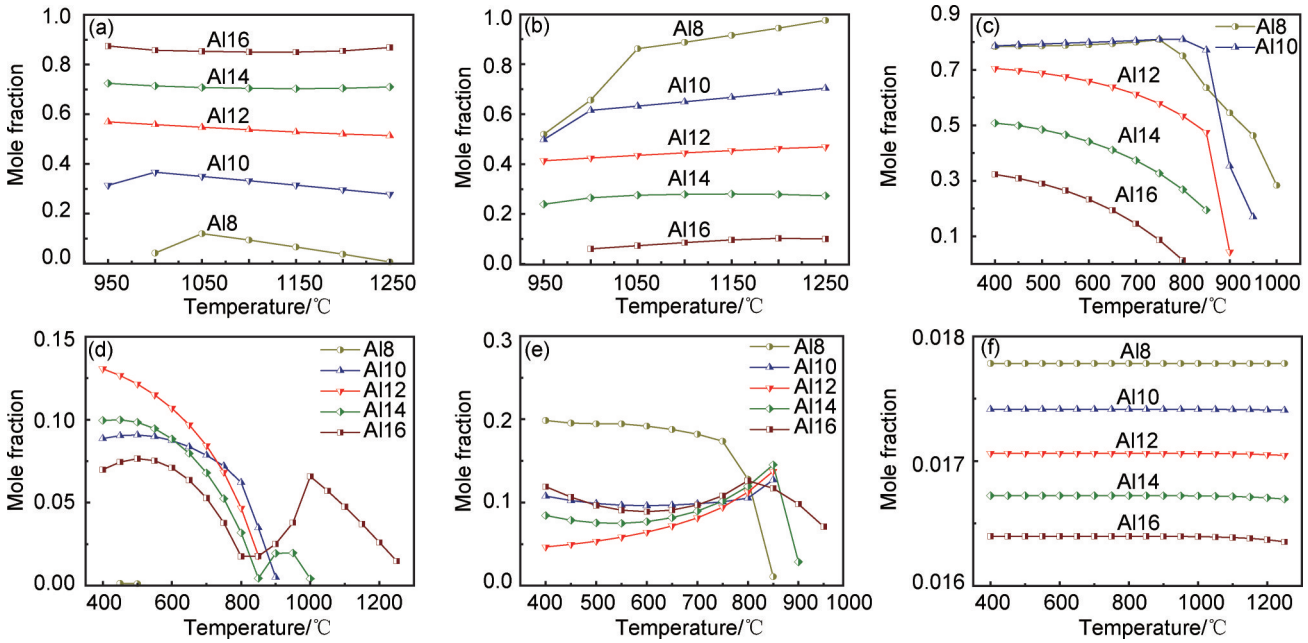


图4 Al含量对Ni-12Co-17Cr-xAl-0.5Y黏结层合金各平衡相析出量的影响

(a)β-NiAl相；(b)γ-Ni相；(c)γ′-Ni_3Al相；(d)α-Cr相；(e)σ-CoCr相；(f)Ni_5Y相

Fig.4 Effect of Al content on precipitation amount of each equilibrium phase in Ni-12Co-17Cr-xAl-0.5Y bond coating alloy

(a)β-NiAl phase; (b)γ-Ni phase; (c)γ′-Ni_3Al phase; (d)α-Cr phase; (e)σ-CoCr phase; (f)Ni_5Y phase

2.3 锆含量对黏结层合金平衡相析出行为的影响

图5为不同Zr含量Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-xZr黏结层合金平衡热力学计算结果。可以看出，添加改性元素Zr的黏结层合金与无Zr添加的黏结层合金相比，平衡析出相中出现H_L21相。200 ℃低温相组成均为β-NiAl、γ′-Ni_3Al、α-Cr、Ni_5Y、σ-CoCr和H_L21相。表3给出了Zr含量变化对合金液/固相线温度及各平衡相析出行为的影响。可以看出，随着Zr含量从0.15%增加到1.0%，合金液相线和固相线温度均有所降低，液相线温度从1415 ℃略降低至1411 ℃，固相线温度从1264 ℃显著降低至1136 ℃，凝固温度区间由151 ℃扩大到275 ℃，增幅达到82%。研究表明，在镍基高温合金中添加Zr会降低合金液相线及固相线温度，当Zr的添加量高于0.1%时，凝固温度范围扩大，与周阳等[19]研究结果一致。随着Zr含量的增加，β-NiAl相析出温度逐渐降低，与液相线温度的降低保持一致。当Zr含量从0.15%增加到1.0%时，γ-Ni相的析出温度降低幅度不大，由1312 ℃降低至1299 ℃；消失温度基本保持不变，为884～886 ℃；γ′-Ni_3Al相的析出温度也基本保持不变，为887～889 ℃。α-Cr相的析出温度从1018 ℃升高至1051 ℃，Ni_5Y相的析出温度由1290 ℃降低至1256 ℃，σ-CoCr相和H_L21相的析出温度分别从912 ℃和676 ℃增加至929 ℃和1001 ℃。

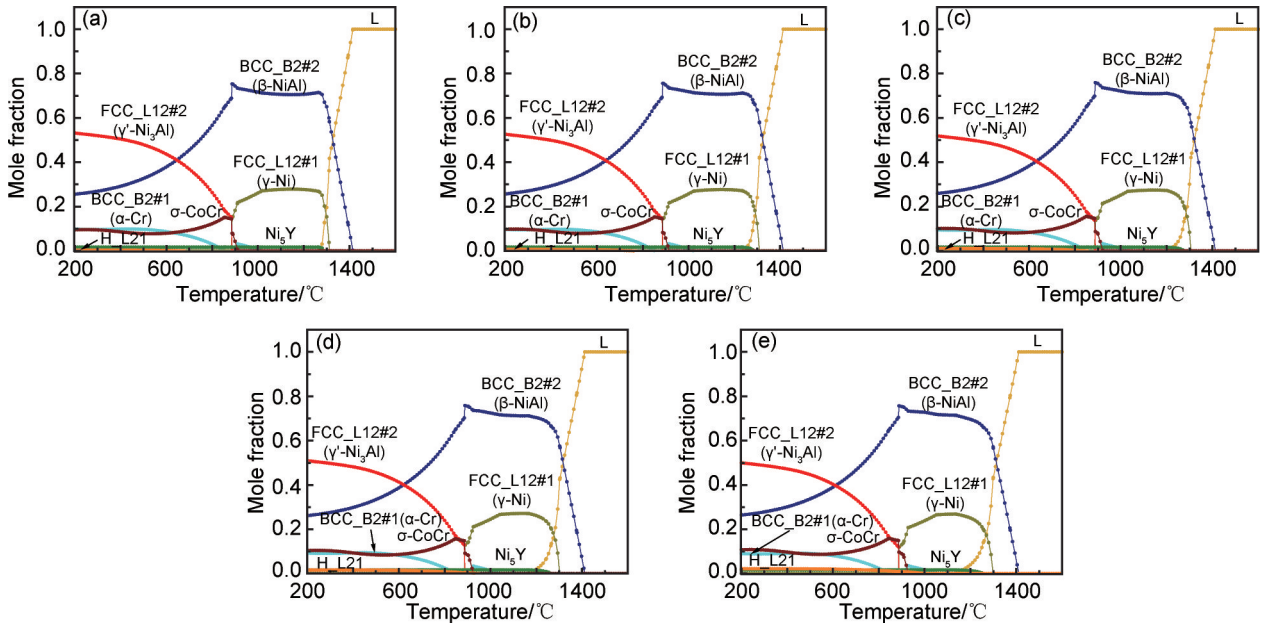


图5　不同Zr含量Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-xZr黏结层合金平衡热力学计算结果

(a)0.15%;(b)0.3%;(c)0.5%;(d)0.75%;(e)1.0%

Fig.5　Equilibrium thermodynamic calculation results of Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-xZr bond coating alloy with different Zr contents

(a)0.15%;(b)0.3%;(c)0.5%;(d)0.75%;(e)1.0%

表3　Zr含量对Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-xZr黏结层合金各平衡相析出行为的影响

Table 3　Effect of Zr content on precipitation behavior of each equilibrium phase of Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-xZr bond coating alloy

Mass fraction of Zr/%	T_L/℃	T_S/℃	ΔT/℃	T_P/℃							T_D(γ-Ni)/℃
				β-NiAl	γ-Ni	γ′-Ni_3Al	α-Cr	σ-CoCr	Ni_5Y	H_L21	
0.15	1415	1264	151	1415	1312	887	1018	912	1290	676	884
0.3	1414	1235	179	1414	1310	888	1023	916	1284	771	885
0.5	1413	1202	211	1413	1306	889	1031	921	1276	853	886
0.75	1412	1166	246	1412	1303	889	1041	925	1266	950	886
1.0	1411	1136	275	1411	1299	889	1051	929	1256	1001	886

图6为Zr含量对Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-xZr黏结层合金各平衡相析出量的影响。可以看出,当温度高于1000 ℃时,随着Zr含量的增加,β-NiAl相的析出量逐渐增加,而γ-Ni相的析出量逐渐减少。富Al β-NiAl相含量越高通常越有利于抗氧化性的提高[20],故可适当提高Zr含量以增加β-NiAl相占比,达到改善合金抗氧化性的目的。γ′-Ni_3Al和α-Cr相的析出量均随Zr含量的增加而减少,σ-CoCr和H_L21相的析出量随Zr含量的增加而增加。在当前Zr含量范围内,γ′-Ni_3Al、α-Cr、σ-CoCr和H_L21相均不能稳定存在于1000 ℃以上的服役温度。研究表明,对于NiCoCrAlYZr金属黏结层,Zr在高温时可以完全固溶于β-NiAl和γ-Ni相中,不会形成脆性相影响涂层性能。添加Zr能够有效提高热障涂层的抗高温氧化性及力学性能,延长其工作时间[21-23];但过量添加Zr元素,会导致黏结层合金固相线温度大幅下降,进而降低涂层的服役温度。综上所述,在金属黏结层中要严格控制Zr元素的含量,不宜过高,适宜的添加量为0.3%~0.5%。

2.4　黏结层合金中各平衡相的元素组成分析

NiCoCrAlY黏结层合金中除了平衡相类型、析出量对其抗氧化性乃至涂层服役寿命影响外,平衡相的元素组成也是关键因素。本工作侧重研究改性元素Zr对黏结层性能影响,基于元素Co、Al和Zr对合金平衡相组成的热力学计算结果,选定Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-0/0.5/1.0Zr三种成分的黏结层合金进行

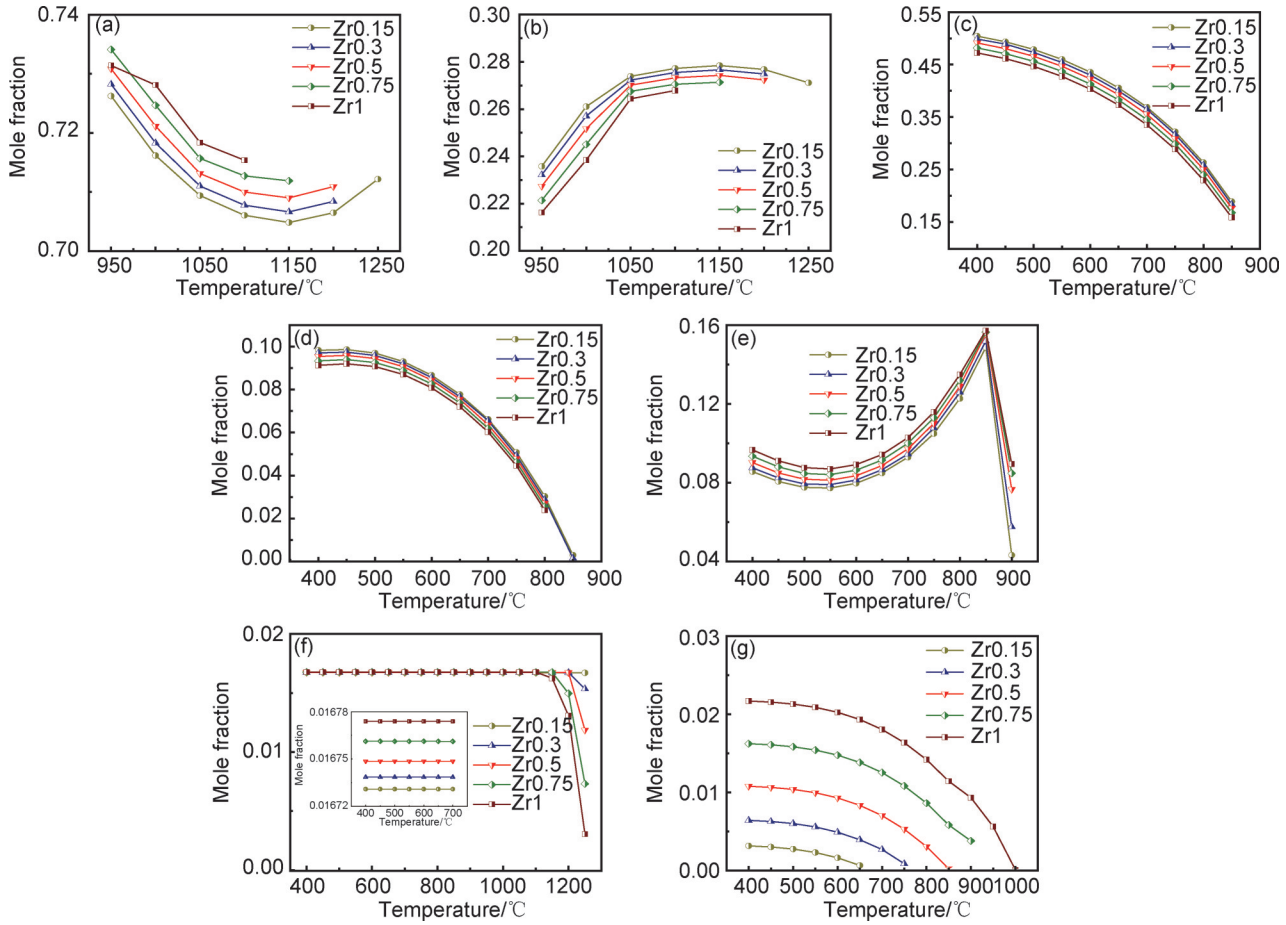


图6 Zr含量对Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-xZr黏结层合金各平衡相析出量的影响

(a)β-NiAl相;(b)γ-Ni相;(c)γ′-Ni_3Al相;(d)α-Cr相;(e)σ-CoCr相;(f)Ni_5Y相;(g)H_L21相

Fig.6 Effect of Zr content on precipitation amount of each equilibrium phase in Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-xZr bond coating alloy

(a)β-NiAl pase;(b)γ-Ni pase;(c)γ′-Ni_3Al pase;(d)α-Cr pase;(e)σ-CoCr pase;(f)Ni_5Y pase;(g)H_L21 pase

熔炼,并根据改性元素Zr的含量分别命名为0Zr、0.5Zr和1.0Zr。以Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-0.5Zr典型成分合金分析各相的元素组成,结果如图7所示。β-NiAl相中Al含量较高,同时含有一定量的Co和Cr,但在低温(200 ℃)时β-NiAl相中Co和Cr含量明显减少。γ′-Ni_3Al相中Al含量较β-NiAl相低得多,同样有Co和Cr存在,且在低温γ′-Ni_3Al相中Co含量并未减少。γ-Ni相中除基体元素Ni外,Cr和Co含量较高,还有少量Al元素。α-Cr相中Cr含量最高,还有一定量的Co和Al。σ-CoCr相主要由Cr和Co组成,高温σ-CoCr相中含有少量Ni,而低温σ-CoCr相除少量Al外,几乎全部由Cr和Co组成,并未发现稀土元素Y与改性元素Zr。元素Y主要分布于Ni_5Y相中,而H_L21相则是富Zr相。Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-0.5Zr黏结层合金中改性元素Zr在高温时主要固溶于β-NiAl相,黏结层合金在890 ℃发生β-NiAl+γ-Ni→γ′-Ni_3Al+α-Cr的固态相变,Zr元素开始从β-NiAl相迁移至γ′-Ni_3Al相,当温度降低至853 ℃时,各相中的Zr元素一起向H_L21相中迁移,当温度为200~466 ℃时Zr元素主要固溶于H_L21相中。

2.5 黏结层合金非平衡条件下的室温组织结构

图8为不同Zr含量黏结层合金的XRD图谱。可以看出,0Zr、0.5Zr和1.0Zr非平衡条件下的室温相组成均为γ′-Ni_3Al、β-NiAl和α-Cr相,这与前面热力学计算结果中主要相种类一致。随着Zr含量的增加,位于44°的γ′-Ni_3Al相主衍射峰强度增大,而位于45°的β-NiAl和α-Cr相主衍射峰强度减小。XRD图谱中并未检查到热力学计算结果中的Ni_5Y相、H_L21相和σ-CoCr相,主要原因是其含量较少未能达到检测限所致[24]。

Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-0/0.5/1.0Zr黏结层合金室温组织的微观形貌及元素分布和组成如图9~11所示。可以看出,0Zr、0.5Zr和1.0Zr黏结层合金的基体均由深灰色衬度的β-NiAl相和少量浅灰色衬度的γ′-Ni_3Al相组成,在γ′-Ni_3Al相基体上分布着条带状的β-NiAl相,而在β-NiAl相基体上不仅分布着条带状微

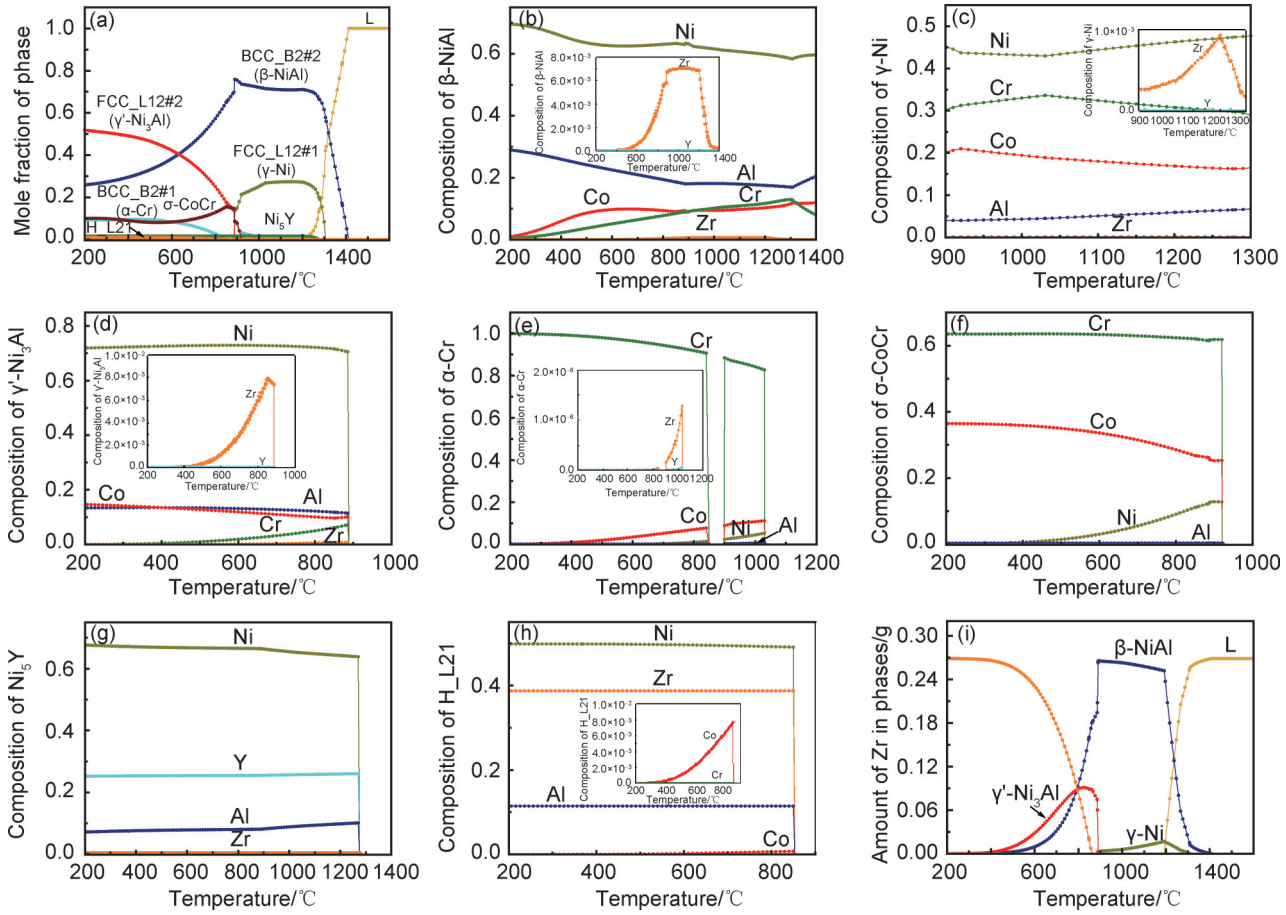


图 7　Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-0.5Zr 黏结层合金中平衡相组成及各相中的元素组成

(a)平衡相组成与温度的关系；(b)～(h)β-NiAl 相、γ-Ni 相、γ′-Ni_3Al 相、α-Cr 相、σ-CoCr 相、Ni_5Y 相和 H_L21 相成分与温度的关系；(i)改性元素 Zr 在各相中的固溶量与温度的关系

Fig.7　Equilibrium phase composition and element composition in each phase of Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-0.5Zr bond coating alloy

(a)relationship between phase composition and temperature; (b)-(h)relationship between element composition in β-NiAl, γ-Ni, γ′-Ni_3Al, α-Cr, σ-CoCr and H_L21 phases and temperature, respectively; (i)relationship between solid solution amount of Zr in each phase and temperature

米级 γ′-Ni_3Al 相，还分布着团簇状纳米级 α-Cr 析出相，在 γ′-Ni_3Al 相周围有少量白色衬度的 Ni_5Y 金属间化合物(图 9(e))。添加了改性元素 Zr 的 0.5Zr 和 1.0Zr 黏结层合金中发现了 H_L21 相，其衬度明显比 Ni_5Y 相深，该富 Zr 相分布在 β-NiAl/γ′-Ni_3Al 两相界面处(图 10(d))，当 Zr 含量进一步增加到 1.0% 时，H_L21 相还在 β-NiAl 相基体上析出(图 11(d))。

随着 Zr 含量由 0.5% 增加到 1.0%，β-NiAl 相的面积分数从(0.64±0.032)增大到(0.69±0.078)，而 γ′-Ni_3Al 相的面积分数从(0.32±0.030)减小到(0.25±0.035)。同时，添加 Zr 还会改变 γ′-Ni_3Al 相的分布形式，0Zr 黏结层合金的 γ′-Ni_3Al 相呈层片状且彼此连续分布，0.5Zr 和 1.0Zr 合金中 γ′-Ni_3Al 相未形成连续分布。由图 10 和图 11 面扫描结果可知，Co 与 Cr 主要分布于 γ′-Ni_3Al 相中，Al 在 β-NiAl 相中的占比高于

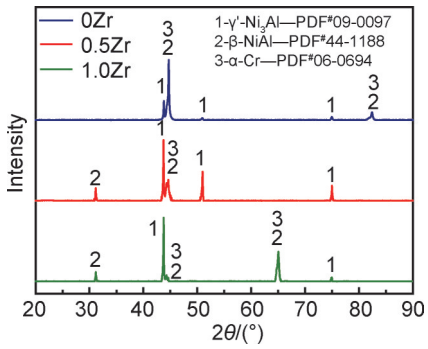


图 8　Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-0/0.5/1.0Zr 黏结层合金 XRD 图谱

Fig.8　XRD patterns of Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-0/0.5/1.0Zr bond coating alloy

γ′-Ni_3Al 相，Y 绝大多数分布在 Ni_5Y 相，而 Zr 则主要分布在 H_L21 相。在 FESEM-EDS 分析中依旧未发现 σ-CoCr 相，这是由于在合金实际熔炼过程中，温度急

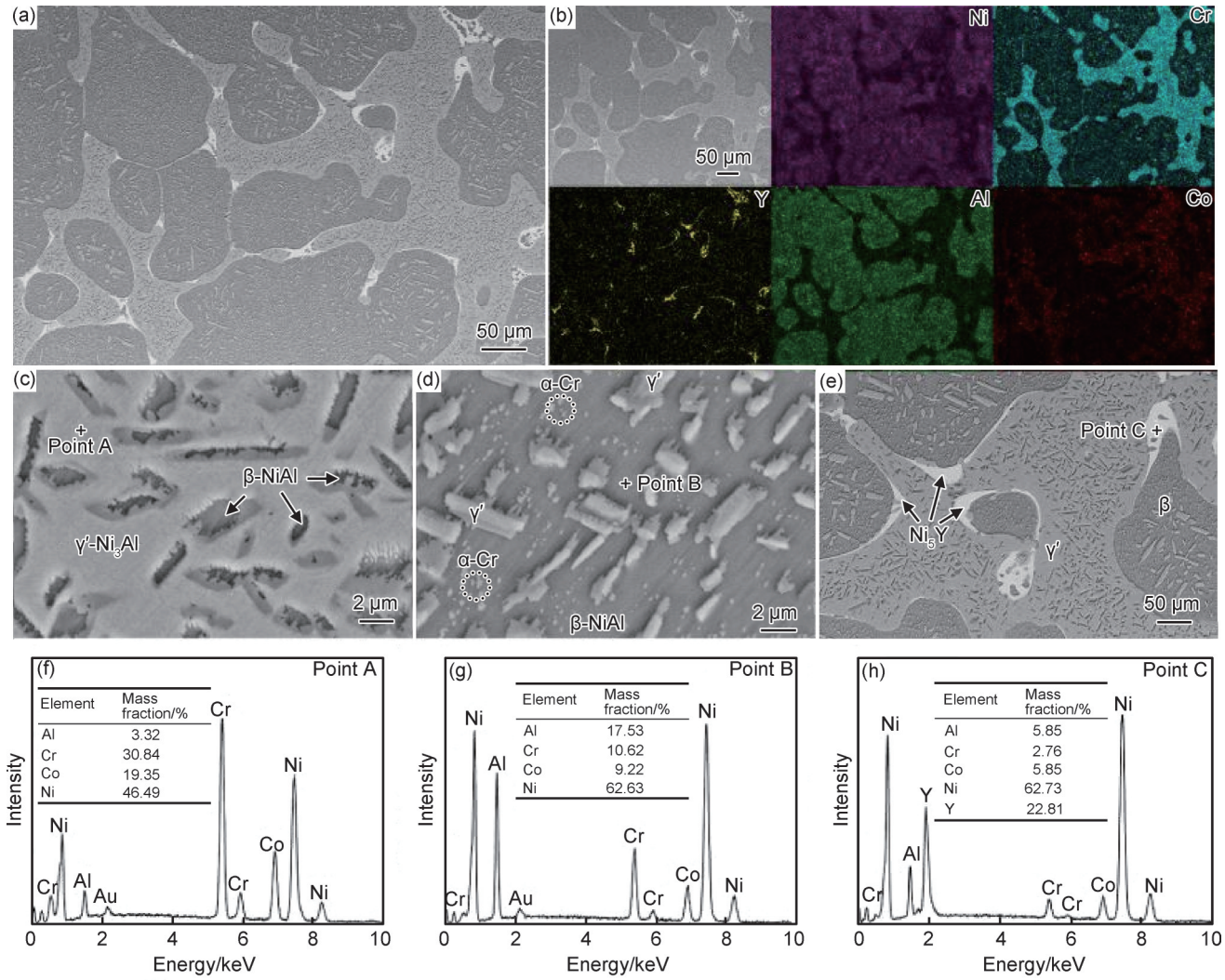


图9 Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-0Zr黏结层合金室温组织FESEM-EDS分析

(a),(b)FESEM低倍微观形貌及EDS元素面分布图;(c)~(e)FESEM高倍微观形貌;(f)~(h)点A~C的EDS能谱

Fig.9 FESEM-EDS analysis of room-temperature microstructure for Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-0Zr bond coating alloy

(a),(b)FESEM low magnification microscopic morphology and EDS element distribution maps;

(c)-(e)FESEM high magnification microscopic morphology;(f)-(h)EDS energy spectra of points A-C

剧下降,相变不完全,与热力学计算模拟的条件差异较大,导致σ-CoCr相在非平衡条件下的实际析出量相比于平衡条件下的理论析出量要小的多。综上所述,Thermo-Calc热力学计算结果与室温组织的XRD物相分析和FESEM-EDS分析结果基本一致。

3 结论

(1)根据Thermo-Calc热力学计算分析得出,当NiCoCrAlYZr黏结层合金Cr含量为17%、Y含量为0.5%时,Co和Al含量的适宜区间均为10%~14%、改性元素Zr的添加量应控制为0.3%~0.5%。

(2)热力学计算结果显示Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-0/0.5/1.0Zr黏结层合金200 ℃低温相组成均以FCC_L12结构γ′-Ni_3Al相和BCC_B2结构β-NiAl相为主,还有少量α-Cr相、σ-CoCr相以及Ni_5Y金属间化合物共同组成,添加了改性元素Zr的黏结层合金中新增了H_L21相。

(3)0Zr、0.5Zr和1.0Zr黏结层合金室温相组成中基体相均为β-NiAl相和γ′-Ni_3Al相,在β-NiAl相上分布着α-Cr析出相,γ′-Ni_3Al相周围分布着少量Ni_5Y相;随着Zr含量由0.5%增加到1.0%,β-NiAl相的面积分数略增加,γ′-Ni_3Al相面积分数略有减少,富Zr H_L21相的分布位置由β-NiAl/γ′-Ni_3Al相界面转变为两相界面+β-NiAl相基体。

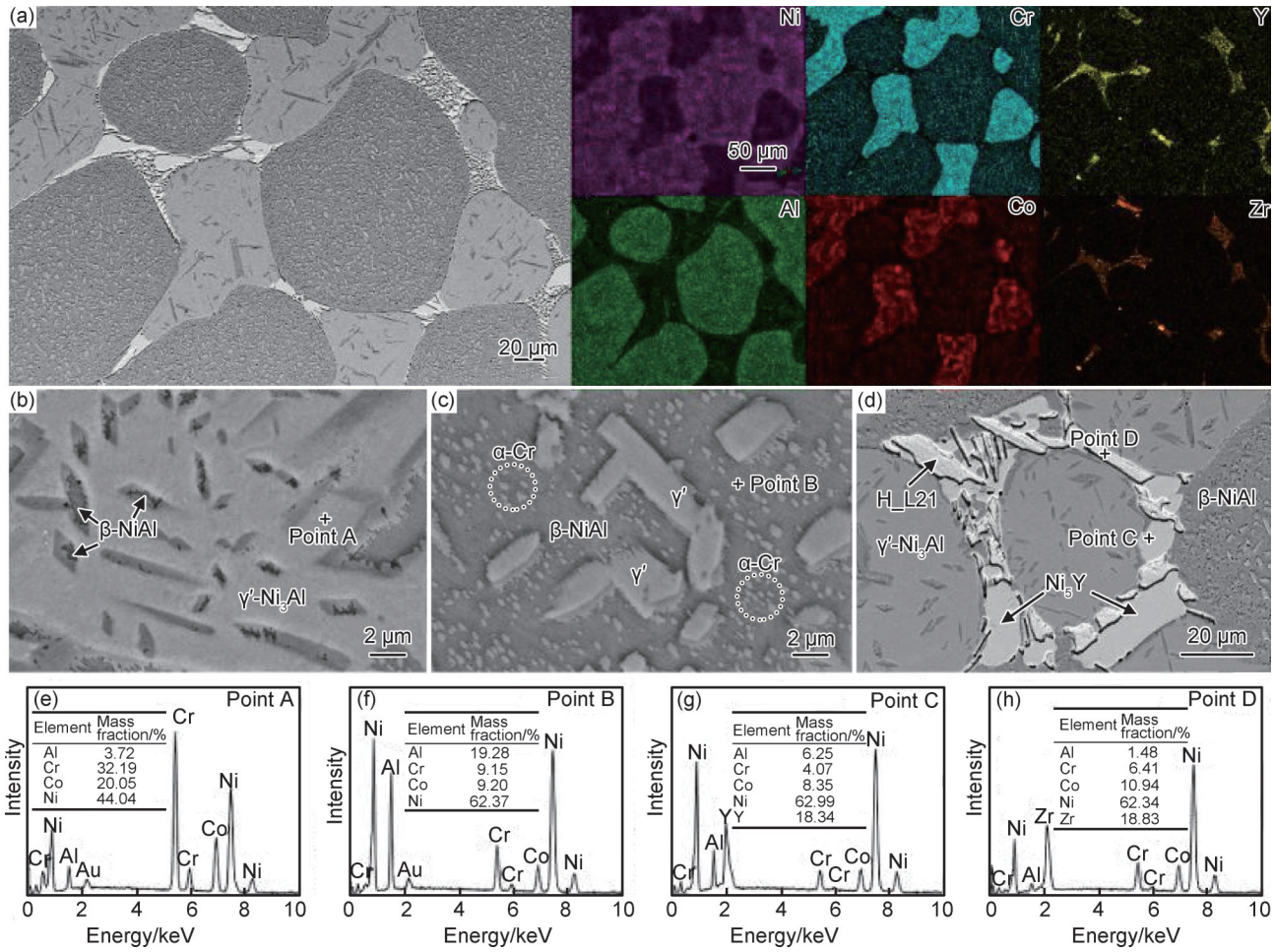


图 10　Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-0.5Zr 黏结层合金室温组织 FESEM-EDS 分析

(a)FESEM 低倍微观形貌及 EDS 元素面分布图；(b)～(d)FESEM 高倍微观形貌；(e)～(h)点 A～D 的 EDS 能谱

Fig.10　FESEM-EDS analysis of room-temperature microstructure for Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-0.5Zr bond coating alloy

(a)FESEM low magnification microscopic morphology and EDS element distribution maps; (b)-(d)FESEM high magnification microscopic morphology; (e)-(h)EDS energy spectra of points A-D

参考文献

[1] 张晗，刘轩漾，黄爱辉，等. 热障涂层金属黏结层制备与研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报，2025，45(1)：20-32.
ZHANG H，LIU X Z，HUANG A H，et al. Manufacturing and research progress in metallic bond coats for thermal barrier coatings [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection，2025，45(1)：20-32.

[2] 梁爽，刘智鑫，李秋鹤. 镍基高温合金的发展综述[J]. 山东工业技术，2016(4)：34.
LIANG S，LIU Z X，LI Q H. Review of the development of nickel-based superalloys [J]. Shandong Industrial Technology，2016(4)：34.

[3] 贾宜委，王鹤峰，王宇迪，等. 航空发动机涡轮叶片热障涂层研究现状[J]. 表面技术，2023，52(11)：139-154.
JIA Y W，WANG H F，WANG Y D，et al. Research status on thermal barrier coating of aircraft engine turbine blade[J]. Surface Technology，2023，52(11)：139-154.

[4] 蔡妍，赵文君，刘玉琢，等. 镍基合金涡轮叶片热障涂层研究进展[J]. 失效分析与预防，2022，17(5)：310-315.
CAI Y，ZHAO W J，LIU Y Z，et al. Research status of thermal barrier coatings on nickel-based alloy turbine blades [J]. Failure Analysis and Prevention，2022，17(5)：310-315.

[5] 田贺，何利民，牟仁德. 航空发动机热障涂层技术研究进展[J]. 科技创新与应用，2013(30)：38-39.
TIAN H，HE L M，MU R D. Research progress of thermal barrier coating technology for aero-engine[J]. Technology Innovation and Application，2013(30)：38-39.

[6] 樊自拴，柯婷婷. *M*CrAlY 涂层及热障涂层的研究进展[J]. 材料保护，2013，46(7)：49-52.
FAN Z S，KE T T. Research progress of *M*CrAlY coatings and thermal barrier coatings[J]. Materials Protection，2013，46(7)：49-52.

[7] 孙华键，郭德林，李如庆，等. 改性 *M*CrAlY 涂层的研究进展[J]. 材料导报，2024，38(7)：183-192.
SUN H J，GUO D L，LI R Q，et al. Research progress of modified *M*CrAlY coating [J]. Materials Reports，2024，38(7)：183-192.

[8] 陈卫杰，宋鹏，高栋，等. 航空发动机和工业燃气轮机热喷涂热障

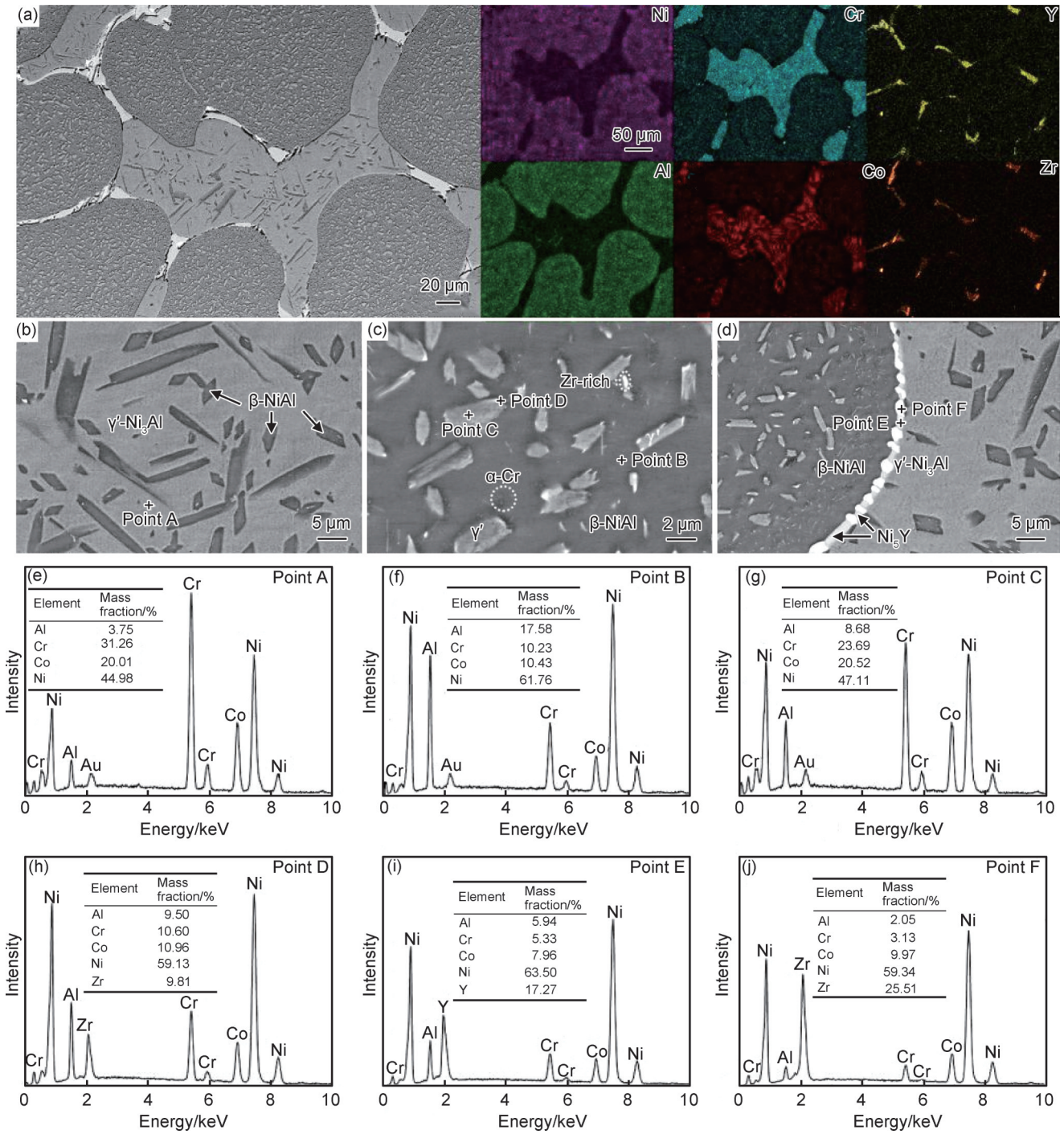


图 11 Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-1.0Zr 黏结层合金室温组织 FESEM-EDS 分析

(a)FESEM 低倍微观形貌及 EDS 元素面分布图；(b)～(d)FESEM 高倍微观形貌；(e)～(j)点 A～F 的 EDS 能谱

Fig.11 FESEM-EDS analysis of room-temperature microstructure for Ni-12Co-17Cr-14Al-0.5Y-1.0Zr alloy

(a)FESEM low magnification microscopic morphology and EDS element distribution maps; (b)-(d)FESEM high magnification microscopic morphology; (e)-(j)EDS energy spectra of points A-F

涂层用金属黏结层：回顾与展望[J]. 航空材料学报，2022，42(1)：15-24.

CHEN W J，SONG P，GAO D，et al. Metallic binders for thermally sprayed thermal barrier coatings for aero-engines and industrial gas turbines：review and outlook[J]. Journal of Aeronautical Materials，2022，42(1)：15-24.

[9] 宋鹏，陆建生，赵宝禄，等. 活性元素影响 *M*CrAlY 涂层氧化性能的研究进展[J]. 材料导报，2007(7)：59-62.

SONG P，LU J S，ZHAO B L，et al. The effects of reactive element additions on the oxidation properties of *M*CrAlY coating[J]. Materials Review，2007(7)：59-62.

[10] SUBANOVIC M，SONG P，WESSEL E，et al. Effect of exposure conditions on the oxidation of *M*CrAlY-bondcoats and lifetime of thermal barrier coatings[J]. Surface and Coatings Tech-

nology, 2009, 204(6/7): 820-823.

[11] EBACH-STAHL A, SCHULZ U, SWADŹBA R, et al. Lifetime improvement of EB-PVD 7YSZ TBCs by doping of Hf or Zr in NiCoCrAlY bond coats[J]. Corrosion Science, 2021, 181: 109205.

[12] 门引妮,李进,卢金文,等. *M*CrAlY涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2024, 53(7): 31-39.
MEN Y N, LI J, LU J W, et al. Research progress of *M*CrAlY coatings[J]. Surface Technology, 2024, 53(7): 31-39.

[13] 刘建明,陈美英,任先京,等. 合金元素在*M*CrAlY涂层中的作用[J]. 热喷涂技术, 2010, 2(4): 30-34.
LIU J M, CHEN M Y, REN X J, et al. The effects of alloy elements on the *M*CrAlY coatings[J]. Thermal Spray Technology, 2010, 2(4): 30-34.

[14] 陈守东. *M*CrAlY粘结层的微观组织及制备方法研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(15): 2582-2588.
CHEN S D. Research progress on microstructure and preparation methods for *M*CrAlY bond coats[J]. Materials Reports, 2019, 33(15): 2582-2588.

[15] 季强,宋鹏,王逸群,等. 粘结层中Co与Ni元素含量对热障涂层组织及寿命的影响[J]. 功能材料, 2016, 47(4): 4074-4078.
JI Q, SONG P, WANG Y Q, et al. Effect of Co and Ni contents in *M*CrAlY bondcoats on microstructure and lifetime of APS TBC systems[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(4): 4074-4078.

[16] 王博,刘洋,王福德,等. 航空发动机及燃气轮机涡轮叶片热障涂层技术研究及应用[J]. 航空发动机, 2021, 47(增刊1): 25-31.
WANG B, LIU Y, WANG F D, et al. Research and application of thermal barrier coatings for aeroengine and gas turbine blades [J]. Aeroengine, 2021, 47(Suppl 1): 25-31.

[17] 李崎顺,姚红蕊,王娜,等. 热障涂层与单晶高温合金互扩散控制方法研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52(9): 94-103.
LI Q S, YAO H R, WANG N, et al. Research progress in methods for inhibiting interdiffusion between single crystal superalloys and thermal barrier coatings [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(9): 94-103.

[18] 刘佳琪,王超会,林蔚,等. *M*CrAlY金属黏结层高温失效行为研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52(3): 22-32.
LIU J Q, WANG C H, LIN W, et al. Research progress in high-temperature failure behavior of *M*CrAlY metal bond-coat [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(3): 22-32.

[19] 周阳,崔艳娜,王博,等. 微量元素Zr对高温合金铸件凝固缺陷及持久性能的影响[J]. 有色金属材料与工程, 2024, 45(5): 10-17.
ZHOU Y, CUI Y N, WANG B, et al. Influences of minor alloying element Zr on the casting defects and stress-rupture properties in nickel-based superalloy castings[J]. Nonferrous Metal Materials and Engineering, 2024, 45(5): 10-17.

[20] POMEROY M J. Coatings for gas turbine materials and long term stability issues [J]. Materials & Design, 2005, 26(3): 223-231.

[21] WANG D, LIANG Y, NING H, et al. Effects of Zr and Co on the microstructure and mechanical properties of NiAl-based alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 883: 160815.

[22] SRIVASTAVA M, BERA P, BALARAJU J N, et al. FESEM and XPS studies of ZrO_2 modified electrodeposited NiCoCrAlY nanocomposite coating subjected to hot corrosion environment [J]. RSC Advances, 2016, 6(110): 109083-109090.

[23] MUÑOZ S J, SCHULZ U, MONDRAGÓN R G C, et al. Microstructure and lifetime of Hf or Zr doped sputtered NiAlCr bond coat/7YSZ EB-PVD TBC systems [J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 335: 41-51.

[24] 常振东,张婧,牟仁德,等. NiCrAlYSi黏结层合金相结构与性能研究[J]. 真空, 2022, 59(4): 41-47.
CHANG Z D, ZHANG J, MU R D, et al. Phase structure and properties of a NiCrAlYSi bond coating alloy [J]. Vacuum, 2022, 59(4): 41-47.

基金项目:内蒙古自治区高等学校青年科技英才支持计划(NJYT24070);中央引导地方科技发展资金项目(2023ZY0009);内蒙古自治区教育厅一流学科科研专项项目(YLXKZX-NKD-050);中国航发北京航空材料研究院院基金(KJ42250521)

收稿日期:2025-03-11;**录用日期**:2025-05-13

通讯作者:张婧(1990—),女,副教授,博士,研究方向为高附加值金属材料组织与性能调控,联系地址:内蒙古包头市昆都仑区阿尔丁大街7号内蒙古科技大学稀土产业学院(014010),E-mail: lulu2910@126.com;蔡妍(1979—),女,研究员,博士,研究方向为金属涂层腐蚀与防护,联系地址:北京81信箱5分箱(100095),E-mail:caiyan_07@163.com

(本文责编:齐书涵)