文章编号: 1004-0609(2009)03-0490-07

# 低压等离子喷涂 NiCoCrAlYTa 涂层的氧化动力学

周克崧<sup>1</sup>,梁兴华<sup>1,2</sup>,刘 敏<sup>1</sup>,邓畅光<sup>1</sup>

(1. 广州有色金属研究院 表面材料中心,广州 510650;2. 广东工业大学 材料与能源学院,广州 510081)

**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 NiCoCrAlYTa 涂层,研究涂层在 900、1 000 和 1 100 ℃下恒温氧化 200 h 的氧化动力学规律。通过表面 XRD 和 SEM 分析,初步探讨了氧化动力学规律与氧化产物的 关系。结果表明:900 ℃时 NiCoCrAlYTa 涂层的氧化曲线符合对数规律,氧化产物主要为 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相;1 000 ℃ 时 NiCoCrAlYTa 涂层的氧化曲线符合抛物线规律,氧化产物主要是 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相的混合物;1 100 ℃时 NiCoCrAlYTa 涂层的氧化曲线符合抛物线规律,氧化产物主要是 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相的混合物;1 100 ℃时 NiCoCrAlYTa 涂层的氧化符合立方规律,氧化产物主要是 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相。根据实验结果经计算得到 NiCoCrAlYTa 涂 层氧化过程中 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形成激活能为 151.78 kJ/mol, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形成激活能为 270.25 kJ/mol。

**关键词**: NiCoCrAlYTa 涂层; 低压等离子喷涂; 氧化动力学 中图分类号: TG 174 **文献标识码**: A

# Oxidation kinetics of NiCoCrAlYTa coating by low pressure plasma spraying

ZHOU Ke-song<sup>1</sup>, LIANG Xing-hua<sup>1, 2</sup>, LIU Min<sup>1</sup>, DENG Chang-guang<sup>1</sup>

Material Surface Center, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China;
 College of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510081, China)

**Abstract:** The NiCoCrAlYTa coating was prepared on Ni-based single crystal super-alloys by low pressure plasma spraying (LPPS). Oxidation kinetics of the coating oxidated for 200 h at three different temperatures was investigated. The results show that the oxidation behaviour of NiCoCrAlYTa coating conforms to different dynamical rules including the logarithmic equation, the parabola equation and the cubical equation at 900, 1 000 and 1 100 °C, respectively. During the process of oxidation,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forms at 900 °C. Both  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forms at 1 000 °C, and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forms at 1 100 °C. The activation energies of  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are 151.78 and 270.25 kJ/mol, respectively.

Key words: NiCoCrAlYTa coating; low pressure plasma spraying; oxidation kinetics

低压等离子喷涂<sup>[1-2]</sup>是在常规等离子喷涂工艺基础上发展起来的一种热喷涂工艺,即在低压保护性气氛中进行等离子喷涂,从而获得成分不受污染,结合强度高,涂层致密的一种工艺方法。MCrAlY(M=Ni,Co)涂层<sup>[3]</sup>由于其优良的抗高温腐蚀性能,同时具备较好的机械性能、且对基体合金机械性能影响较小、厚度易控制等特点,广泛应用于航空航天发动机、地面

燃气轮机以及船舶推进系统等。作为 MCrAlY(M=Ni, Co)系列涂层之一的 NiCoCrAlYTa 六元合金涂层广泛 运用在航空发动机叶片材料的高温防护上。

涂层合金的抗高温氧化性能是涂层高温防护领域 最重要、最基本的研究内容之一。涂层的高温氧化又 是一个极其复杂的过程,其受多种因素和条件的影 响<sup>[4]</sup>,例如氧化物的形核与长大,氧化膜内电场对氧

收稿日期: 2008-09-01; 修订日期: 2009-01-09

通讯作者:周克崧,教授;电话: 020-37238503; E-mail: Kszhou2004@163.com

化膜生长的影响,氧化膜结构的影响,晶界引起的短 路扩散,氧化膜中的应力与氧化膜的开裂剥落等。涂 层的氧化得以持续进行将取决于两个如下步骤:1)界 面反应,包括涂层/氧化物界面和氧化物/氧界面;2)传 质过程,包括涂层内各元素的扩散,反应物质通过氧 化膜和气相物质的扩散等。由此可见,氧化影响因素 不同,控制步骤不同,涂层的氧化机理和动力学规律 不同。关于生成氧化铝膜的涂层高温氧化,已有诸多 报道,包括 NiAl 涂层<sup>[5]</sup>、FeCrAl 涂层<sup>[6]</sup>和 MCrAlY 涂 层<sup>[7]</sup>。然而,对NiCoCrAlYTa涂层高温氧化行为的研 究比较少。一般而言,要了解合金的高温氧化速度和 氧化机制,需要研究氧化动力学。大多数人认为四元 合金涂层(NiCrAlY)和五元合金涂层(NiCoCrAlY)高温 氧化动力学规律大致符合 Wagner 的抛物线规律。由 于六元合金涂层(NiCoCrAlYTa)成分和结构的复杂 性,其氧化动力学具有不同的特点。RAFFAITIN等<sup>[8]</sup> 采用电镀方法在 MC2 镍基单晶高温合金上制备了双 层结构的 NiCoCrAlYTa 涂层, 在1150 ℃恒温氧化和 循环氧化,结果发现在不同氧化时间阶段,氧化动力 学规律不同,并不符合 Wagner 规律。JUAREZ 等<sup>[9]</sup> 通过单轴热压烧结法制备含 Ru 的 NiCoCrAlYTa 涂 层,在900~1150 ℃时对该涂层进行恒温氧化实验, 研究表明涂层的氧化动力学规律符合抛物线加直线的 形式。

本文作者采用低压等离子喷涂(LPPS)工艺在镍基 单晶合金上制备了 NiCoCrAlYTa 六元合金涂层,研究 不同温度下涂层的氧化动力学特性,并结合氧化后涂 层的表面状况,对氧化机理进行初步探讨。

# 1 实验

#### 1.1 实验材料与涂层制备

涂层材料为 NiCoCrAlYTa 粉末,名义成分为(质 量分数,%):Cr 19~21、Co 22~24、Al 7.5~8.5、Y 0.4~0.8、Ta 3.5~5.5、Ni 余量,粒度范围为 5~30 µm, 粉末形貌如图 1 所示。基体材料为含 Cr、Co、Mo、 W、Ti、Al 和 Ta 等元素的镍基单晶高温合金。高温合 金基体试样尺寸为 d16 mm×3 mm 的圆片,喷涂之前 进行表面除油喷砂处理,以利于涂层/基体界面的结 合。涂层采用低压等离子喷涂方法制备,喷涂工艺参 数如表 1 所列。涂层厚度约为 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。



#### 图 1 NiCoCrAlYTa 粉末形貌

**Fig.1** Morphologies of NiCoCrAlYTa powder: (a) Outside of powder; (b) Inside of powder

表1	低压等离子喷涂(LPPS)工艺参数

Table 1         Proce	ss parameter o	of LPPS
-----------------------	----------------	---------

Gas	Gas flow/ (L·min <sup>-1</sup> )	Power/ kW	Chamber pressure/ kPa	Spray distance/ mm	Feed rate/ (g·min <sup>-1</sup> )
Ar H <sub>2</sub>	60 4	43-48	7.5-8.0	200-250	15-20

#### 1.2 涂层氧化实验

恒温氧化设备是一水平箱式电阻炉,实验在静态 常压封闭式大气氛围内进行,所用设备为MFL-2301K 型马弗炉,温控精度为±1℃。喷涂后试样表面用 1000<sup>#</sup>砂纸打磨抛光,在900、1 000 和1 100℃静态 空气气氛下恒温氧化 200 h,研究温度对氧化动力学的 影响。氧化试样采用不连续称取质量法,即氧化一定 时间后取出冷却,称取质量,然后再放回炉中氧化, 冷却,再称取质量。所用称取质量设备为 BS224S 型 电子天平,精确度为 0.1 mg。

#### 1.3 涂层表面测试与表征

采用 JSM-5910 型扫描电镜(SEM)及能谱仪(EDS)

进行涂层组织形貌观察和成分分析,氧化后的涂层表 面导电能力较差,需要喷镀金膜,以防在 SEM 观察 时因电荷堆积造成图像失真。采用 D/Max-RC 型 X 射 线衍射仪(XRD)对涂层表面氧化产物进行物相分析, 氧化后涂层表面的氧化膜极薄,需要采用低角或掠入 射角对表面进行物相分析。

# 2 实验结果

#### 2.1 不同温度的氧化动力学规律

试样经静态空气 900、1 000 和 1 100 ℃氧化 200 h 后,氧化动力学曲线如图 2 所示。由图 2 可看出,在 氧化初始 25 h 时,900 ℃氧化质量的增加比其他两种 温度要低得多,随后增加趋于平缓,即进入稳态阶段; 经 1 000 和 1 100 ℃氧化后,在初始 25 h 氧化质量增 加均快速增长,随后增长速度减缓,但仍然比 900 ℃ 试样质量增加快。显而易见,在相同的时间段内,氧 化温度越高,氧化质量增加越快。3 种温度下试样氧 化质量增加分为 3 个阶段,在氧化的初始阶段,氧化 速率大,为快速氧化阶段,且温度越高氧化速率越大, 然后氧化速率开始减小进入转折阶段,当氧化进行到 一定阶段后,涂层表面为氧化膜所覆盖,氧化速率逐 渐变小,进入慢速氧化阶段。

为求得氧化动力学规律,对图 2 曲线采用 Matlab 软件依据最小二乘法进行拟合,并求出曲线方程,结 果如表 2 所列。



图 2 不同温度的 LPPS NiCoCrAIYTa 涂层氧化动力学曲线 Fig.2 Oxidation kinetics curves of LPPS NiCoCrAIYTa coating at different temperatures for 200 h

表 2	不同温度拟合的氧化动力学曲线方程
-----	------------------

 Table 2
 Oxidation kinetics equations at different temperatures

Oxidation temperature/°C	Fitting curve equation
1 100	$\Delta W^{3.3} = 1.67 \times 10^{-9} t$
1 000	$\Delta W^2 = 2 \times 10^{-8} t + 8.01 \times 10^{-7}$
900	$\Delta W = 9.05 \times 10^{-5} \ln t + 1 \times 10^{-4}$

显然,不同温度下的氧化动力学规律不同。1100 ℃氧化动力学基本符合三次方(或立方)规律,即  $y^3=kt+c$ ; 1 000 ℃氧化动力学符合二次抛物线规律, 即  $y^2=kt+c$ ; 而 900 ℃氧化动力学符合对数规律,即 y=klnt+c。图 3 所示为不同温度下 LPPS NiCoCrAlYTa 涂层单位面积质量增加的平方与时间的关系。

#### 2.2 氧化动力学分析

从图 2 和 3 可看出,高温下 NiCoCrAlYTa 涂层氧 化大致分为 3 个阶段,即快速氧化、过渡转折和慢速



**图 3** 不同温度下 LPPS NiCoCrAlYTa 涂层单位面积质量增加的平方与时间的关系

**Fig.3** Relationship between square of mass and time of LPPS NiCoCrAlYTa coating at different temperatures

氧化阶段。虽然总的氧化动力学规律并不符合抛物线, 但局部快速氧化和慢速氧化阶段符合抛物线规律,因 此可用氧化动力学抛物线常数来评价氧化快慢。应用 最小二乘法对氧化动力学曲线进行分段线性拟合,以 求解氧化速率常数 *K*<sub>p</sub>(氧化动力学抛物线常数),结果 如表 3 所列。

由表 3 可看出,在快速氧化阶段和慢速氧化阶段, 1 100 ℃和 1 000 ℃的氧化速率是同一数量级,但比 900 ℃氧化速率高一个数量级。在同一温度下,快速 氧化阶段的氧化速率比慢速氧化阶段高一个数量级。 而 1 000 ℃慢速氧化阶段氧化速率常数 $K_{p_2} = 3.56 \times$  $10^{-12}$  mg<sup>2</sup>·cm<sup>-4</sup>·s<sup>-1</sup>与 900 ℃快速氧化阶段的氧化速率 常数 $K_{p_1} = 2.5 \times 10^{-12}$  mg<sup>2</sup>·cm<sup>-4</sup>·s<sup>-1</sup>比较接近。在 900 ℃温度下,快速氧化阶段向慢速氧化阶段转变的时间 约 40 h,比 1 000 和 1 100 ℃下转变的时间要长。此 外,无论在快速氧化阶段还是慢速氧化阶段,温度越 高氧化速率常数越大。

氧化速率常数  $K_p$  与氧化产物形成激活能 Q 遵循 Arrhenius 方程:

$$K_{\rm p} = A \exp[-Q/(RT)] \tag{1}$$

可依据抛物线常数与温度的倒数关系曲线,即 lg*K*<sub>p</sub>—1/*T*曲线求出相应的激活能。据此,求出不同 的氧化产物形成激活能,结果如图4所示。依据图4,

#### 表3 涂层不同温度的氧化动力学分析

 Table 3
 Analysis of oxidation kinetics of coatings at different temperatures

可计算  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的形成激活能约为 270.25 kJ/mol,而  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形成激活能约为 151.78 kJ/mol。

在 Arrhenius 图(见图 4)中, 经 1 000 ℃氧化初期 的抛物线速率常数  $K_p$ 落在  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>线上, 而 1 100 ℃ 后期的  $K_p$ 落在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>线上。再依据图 3 的结果,表 明 1 000 ℃和 1 100 ℃温度下,整个氧化过程存在两 种动力学机制,在氧化初期, $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的生长是氧化动 力学的速度控制步骤;而在氧化后期,则主要是受  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的生长控制。



图4 氧化速率常数与温度的关系

Fig.4 Relationship between oxidation rate constant and temperature

Temperature/°C	Fast oxidation phase	Slow oxidation phase
	0–13 h	23–200 h
1 100	$\Delta W^2 = 2.78 \times 10^{-11} t + 5.56 \times 10^{-11}$	$\Delta W^2 = 9.72 \times 10^{-12} t + 5.54 \times 10^{-9}$
1 100	A=0.998 8	A=0.981 4
	$K_{\rm p_1} = 2.78 \times 10^{-11}$	$K_{\rm p_2} = 9.72 \times 10^{-12}$
	0–13 h	23–200 h
1 000	$\Delta W^2 = 1.04 \times 10^{-11} t + 8.33 \times 10^{-10}$	$\Delta W^2 = 3.56 \times 10^{-12} t + 2.78 \times 10^{-10}$
1 000	A=0.992 3	A=0.993 5
	$K_{\rm p_1} = 1.04 \times 10^{-11}$	$K_{p_2} = 3.56 \times 10^{-12}$
	0–13 h	52–200 h
900	$\Delta W^2 = 2.5 \times 10^{-12} t - 1.39 \times 10^{-13}$	$\Delta W^2 = 1.39 \times 10^{-13} t + 5.56 \times 10^{-11}$
900	A=0.968 1	A=0.998 7
	$K_{p_1} = 2.5 \times 10^{-12}$	$K_{p_2} = 1.39 \times 10^{-13}$

#### 2.3 氧化后表面的 XRD 分析

对经过氧化 200 h 后的涂层表面进行物相分析, 由于表面的氧化膜非常薄,采用小角度或掠入射角对 表面进行物相分析,结果如图 5 所示。由图 5 可知, 经 1 100 ℃氧化 200 h 后,最强的衍射峰为 *a*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 峰,表明形成的氧化膜主要为 *a*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,基本上 *θ*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 已经完全转变为 *a*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;经 1 000 ℃氧化 200 h 后, *a*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 *θ*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰较强,表明氧化膜主要为 *a*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 *θ*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合相;经过 200 h 氧化后,仍有 大量的 *θ*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相,此时 *θ*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>并未完全转变为 *a*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;经 900 ℃氧化 200 h 后,*θ*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>衍射峰较 强,表明氧化膜基本以 *θ*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为主。



图 5 不同温度氧化 200 h 后涂层表面氧化膜的 XRD 谱 Fig.5 XRD patterns of LPPS NiCoCrAlYTa coating oxidized at different temperatures for 200 h

#### 2.4 氧化膜表面微观形貌

热生长的氧化铝膜表面  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相呈针片状,而  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相呈凸脊状或菱形。图 6 所示为不同温度 NiCoCrAlYTa 涂层氧化 200 h 后的表面形貌。由图 6(a) 可看出,经 900 ℃氧化 200 h 后,试样表面绝大部分 为 $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜;而经1000 ℃氧化 200 h 后,表面 为 $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共存的氧化膜(见(图 6(b))。从图 6中可清楚看出,针状的 $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>向致密的六方 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转变;经1100 ℃氧化 200 h 后,主要为 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,几 乎看不到针状的 $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,表明经1100 ℃氧化 200 h 后, $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>已完全向 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>转化。以上现象与图 5 的 XRD 分析结果相一致。

## 3 讨论

大量的实验获得的经验动力学曲线表明,合金氧



图 6 不同温度 NiCoCrAlYTa 涂层氧化 200 h 后表面形貌 Fig.6 Surface morphologies of NiCoCrAlYTa coating after oxidation at different temperatures for 200 h: (a) 900 ℃; (b) 1 000 ℃; (c) 1 100 ℃

化速度动力学曲线可分为 3 类: 直线速度规律、抛物 线速度规律和对数速度规律。NiCoCrAlYTa 涂层在高 温下生成的 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜,其 PBR 比(金属与 其氧化物体积比)为 1.49 或 1.28,接近于 1,表明形成 的氧化膜既可致密地覆盖涂层金属表面,又不致因内 应力过大而开裂,具有良好的保护作用。一般而言, 此种氧化膜的生长遵循抛物线规律,涂层经 1 000 ℃ 氧化后,氧化膜的生长为这种规律,即以金属扩散控 制为主的氧化规律。但涂层合金的表面状况、氧化温 度和结构等因素的影响使其氧化规律更为复杂,涂层 在 900 ℃和 1 100 ℃氧化呈对数和三次方规律表明 了 NiCoCrAl- YTa 涂层氧化规律的复杂性。目前,对

于氧化的对数规律的解释仍有很多的争论,一种可能 的解释是氧化膜随时间的生长速度比扩散控制的抛物 线速度慢得多,即氧化膜生长过程中受到的阻力,比 膜通过金属离子的扩散呈抛物线生长过程的阻力大很 多,经1000 ℃氧化的氧化速率常数比经900 ℃氧化 的氧化速率常数大,证实了这种解释。这种解释认 为<sup>[10]</sup>,氧化膜生长过程中产生弹性压应力,相应地金 属中产生张应力。膜中压应力呈梯度分布,在氧化膜 外层应力最大。结果导致膜中晶格空位向内部运动, 膜的外层致密化,从而降低离子扩散速度,故氧化膜 的生长速度比抛物线生长速度慢而以对数规律生长。 经 900 ℃氧化后,涂层的氧化规律是否是氧化膜中的 应力效应引起,还需要对氧化膜进行进一步的研究。 此外,经1000 ℃氧化后,涂层表面形成 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合膜(图 5(b)),其膜中存在较多的缺陷,如 膜的体积变化引起的空穴或孔洞等,由此形成了 Al<sup>3+</sup> 和 O<sup>2-</sup>的快速扩散通道。而经 900 ℃氧化,涂层基本 为单一的 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜,膜中扩散系数小,从而导致氧 化动力学呈对数规律。温度是引起氧化动力学规律不 同的另一主要因素。经1100 ℃氧化的涂层氧化遵循 三次方规律,表面基本形成了单一 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜(见图 5(c)), α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为菱面体刚玉型, 晶格常数 a=0.475 9 nm, c=1.2991 nm。虽然 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜比较致密, 但在高 温下,  $Al^{3+}$ 和  $O^{2-}$ 通过  $\alpha$ - $Al_2O_3$  膜的扩散速度快, 因此 氧化的质量增加也较快。

从氧化动力学分析来看,快速氧化阶段向慢速氧 化阶段转变时氧化速率常数 Kp不同,其值相差1个数 量级,这主要是由于涂层氧化过程中形成亚稳态 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>向稳态 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>转变所引起<sup>[11-13]</sup>。由图 4 和 5 可看出,氧化温度越高,这种转变越迅速和彻底;氧 化温度越低,则转变需要的时间越长。氧化初期的快 速氧化阶段,氧化动力学主要受 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的生长控制; 氧化后期的慢速氧化阶段,则主要是受  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生 长控制。关于 $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的形成激活能,求解 得出的 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 激活能为 151.78 kJ/mol, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 激活 能为 270.25 kJ/mol,比文献[14-15]报道 β-NiAl 涂层的 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 激活能(214.85 kJ/mol)和 NiCrAlY 涂层的 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>激活能(390 kJ/mol)要低,说明 NiCoCrAlYTa 涂层比 NiCrAlY 涂层和 β-NiAl 涂层更易形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜。在 MCrAlY 系列涂层的高温氧化时,合金中的第 三元素(Cr、Co)或活性元素(Ta、Y)参与了氧化反应, 起到吸气作用,降低了合金/膜界面氧分压,促进了最 稳定氧化膜( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的生成<sup>[16]</sup>,从而降低了  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的形成自由能。因此,相对 NiCrAlY 涂层 和 β-NiAl 涂层,由于活性元素 Ta 或元素 Co 的作用效 应,引起 $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的形成自由能降低。

3 种温度的 XRD 分析和表面分析表明,氧化动力 学控制步骤均与 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生成、长大、转变以及转 变后的 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 密切相关。因此,涂层的氧化速度取 决于 Al 或 O 在 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相中的扩散速度。 3 种温度下的氧化产物表明,由于 Al 或 O 不同温度下 扩散速度的不同,从而形成不同的氧化动力学规律。

## 4 结论

1) NiCoCrAlYTa 涂层经 900、1 000 和 1 100 ℃氧 化 200 h 具有不同的氧化动力学规律。经 900 ℃氧化 后,氧化质量增加方程为 $\Delta W$ =9.05×10<sup>-5</sup> ln*t*+1×10<sup>-4</sup>, 氧化动力学符合对数规律;经 1 000 ℃时的氧化质量 增加方程为 $\Delta W^2$ =2×10<sup>-8</sup>*t*+8.01×10<sup>-7</sup>,氧化动力学符 合抛物线规律;1 100 ℃时的氧化质量增加方程为  $\Delta W^{3.3}$ =1.67×10<sup>-9</sup>*t*,氧化动力学符合立方规律。

2) NiCoCrAlYTa 涂层的 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成激活能为 151.78 kJ/mol, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形成激活能为 270.25 kJ/mol。

3) NiCoCrAlYTa 涂层在不同温度下氧化 200 h 后,表面氧化产物不同。经 900 ℃氧化后,氧化产物 以 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主; 经 1 000 ℃氧化后,氧化产物为 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的混合物; 经 1 100 ℃氧化后,氧 化产物为 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

#### REFERENCES

- [1] 戴达煌,周克崧,袁镇海.现代材料表面技术科学[M].北京: 冶金工业出版社,2004:141-151.
   DAI Da-huang, ZHOU Ke-song, YUAN Zhen-hai. Surface techqunic science on modern material[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 141-151.
- [2] HERMAN H, SAMPATH S, MCCUNE R. Thermal spray: current status and future trends[J]. Material Resource Society Bulletin, 2000, 25(7): 17–25.
- [3] 王福会, 楼一翰. 用于燃气轮机叶片的 MCrAIY 包覆涂层[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1992, 4(7): 156-161.
   WANG Fu-hui, LOU Yi-han. The MCrAIY overlay coatings for gas turbe blades[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1992, 4(7): 156-161.
- [4] 朱日彰,何业东,齐慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料[M]. 上海:上海科技出版社,1995:23-65.
  ZHU Ri-zhang, HE Ye-dong, QI Hui-bing. High temperature corrosion and anti-corrosion materials[M]. Shanghai: Shanghai Science Press, 1995:23-65.
- [5] AN T F, GUAN H R, SUN X F, HU Z Q. Effect of the  $\theta$ - $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

transformation in scales on the oxidation behavior of a nickel-base superalloy with an aluminide diffusion coating[J]. Oxidation of Metals, 2000, 54(3/4): 301-316.

- [6] TOMA D, BRANDL W, KOSTER U. Studies on the transient stage of oxidation of VPS and HVOF sprayed MCrAlY coatings[J]. Surf Coat Technol, 1999, 120/121: 8–15.
- [7] MONCEAU D, BOUHANEK K, PERALDI P, MALIE A, PIERAGGI B. Transition in high-temperature oxidation kinetics of Pd-modified aluminide coatings: Role of oxygen partial pressure, heating rate and surface treatment[J]. J Mater Res, 2000, 15(3): 665–675.
- [8] RAFFAITIN A, MONCEAU D, ANDRIEU E, CRABOS F. Cyclic oxidation of coated and uncoated single-crystal nickel-based superalloy MC2 analyzed by continuous thermogravimetry analysis[J]. Acta Materialia, 2006, 54(17): 4473–4487.
- [9] JUAREZA F, MONCEAUA D, TETARDB D, PIERAGGIA B, VAHLASA C. Chemical vapor deposition of ruthenium on NiCoCrAlYTa powders followed by thermal oxidation of the sintered coupons[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163/164: 44–49.
- [10] 李铁藩. 金属的高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版 社, 2003: 51-61.

LI Tie-fan. High temperature oxidation and corrosion of metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 51–61.

[11] LI M H, ZHANG Z Y, SUN X F, GUAN H R, HU W Y.

Oxidation and degradation of EB-PVD thermal-barrier coatings[J]. Oxidation of Metals, 2004, 58(5/6): 499–513.

[12] 李美姮,孙晓峰,张重远,胡望宇,管恒荣,胡壮麒. 溅射 NiCrAIY 涂层氧化过程 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜结构与形貌的转变[J]. 腐蚀 科学与防护技术, 2002, 14(3): 142–146.

LI Mei-heng, SUN Xiao-feng, ZHANG Zhong-yuan, HU Wang-yu, GUAN Heng-rong, HU Zhuang-qi. Phase and morphology transformation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during oxidation of sputtered NiCrA1Y coating[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2002, 14(3): 142–146

- [13] LI M H, ZHANG Z Y, SUN X F, ZHANG Z Y, GUAN H R, HU Z Q. Oxidation behavior of sputtered NiCrA1Y coating[J]. Surf Coat Technol, 2003, 165(2): 241–247.
- [14] LI M H, SUN X F, GONG S K, ZHANG Z Y, GUAN H R, HU Z Q. Phase transformation and bond coat oxidation behavior of EB-PVD thermal barrier coating[J]. Surf Coat Technol, 2004, 176(2): 209–214.
- [15] RYBICHI G C, SMIALEK J L. Effect of the  $\theta$ - $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation on the oxidation behavior of  $\beta$ -NiAl+Zr[J]. Oxidation of Metals, 1989, 31(3/4): 471–485.
- [16] 李铁藩. 金属的高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版 社, 2003: 194-227.

LI Tie-fan. High temperature oxidation and corrosion of metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 194–227.

(编辑 李艳红)