

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1099-05

NiCrAlY 涂层的表面状态对高温氧化行为的影响^①

张玉娟, 孙晓峰, 管恒荣, 胡壮麒

(中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

[摘 要] 将原始喷涂态和表面抛光态的 NiCrAlY 涂层在 1 050 ℃恒温氧化 300 h, 利用 XRD, SEM, EDS 方法, 测定涂层的氧化物及其相转变, 分析表面氧化膜的生长破坏行为。结果表明: 两种涂层在 1 050 ℃保温, 在 150 h 以内均能生成 α -Al₂O₃ 氧化膜; 150 h 后, 抛光态涂层保护性氧化膜被破坏, 抗氧化能力下降, 喷涂态涂层表面粗糙, 连续 Al₂O₃ 保护膜的形成较晚, 氧化早期氧化膜中存在微裂纹, 可释放应力, 有利于氧化膜与涂层的结合。氧化动力学曲线符合抛物线规律, 氧化至 300 h, 表面氧化膜只有少量微裂纹, 无剥落。说明喷涂态涂层的长期恒温抗氧化能力比抛光态涂层强。

[关键词] NiCrAlY 涂层; 表面状态; 高温氧化; 氧化膜

[中图分类号] TG 174.44

[文献标识码] A

目前, M(M = Ni, Co)CrAlY 涂层被普遍用于表面防护和热障涂层中的粘结层, 其抗氧化性好, 粘结力强^[1~3]。涂层制备工艺主要有热喷涂法和气相沉积法, 前者因操作方便、沉积效率高、涂层粘结力强而应用广泛^[4], 但所得涂层表面较为粗糙, 有时要进行表面抛光处理。在热障涂层(TBCs)中, MCrAlY 作为表面陶瓷层与基体间的粘结层, 表面状态的要求也因陶瓷层制备工艺的不同而异, 陶瓷层采用常压等离子喷涂时要求粘结层表面粗糙^[5, 6], 采用物理气相沉积法时则需粘结层表面平滑^[7, 8]。MCrAlY 涂层表面状态的不同, 会导致涂层表面氧化膜受力状态的差别, 影响氧化膜的生长与破坏^[9, 10]。通常认为, 平滑表面的氧化膜黏附力弱, 抗氧化性差。为了深入了解涂层表面状态对氧化行为的影响, 掌握氧化不同阶段涂层应有的最佳表面状态, 本文作者研究了喷涂态和抛光态两种表面状态的 NiCrAlY 涂层的恒温氧化行为, 氧化物组成与转变、氧化膜的生长特征与破坏机制。

1 实验方法

基体材料是以 Co, Cr, W, Ta, Mo 为主要元素的镍基单晶高温合金, 试样尺寸为 14 mm × 15 mm × 2 mm。涂层材料选用超声雾化法制备的 NiCrAlY 合金粉末, 粒度为 40~71 μm, 名义成分为(质量分数, %) Ni-20Cr-10Al-0.5Y。涂层厚约 100 μm, 制

备方法采用低压等离子喷涂(LPPS), 其主要工艺参数见表 1。喷涂后试样进行真空退火, 以消除喷涂热应力, 增加涂层与基体的结合强度^[11]。

喷涂态的涂层表面比较粗糙, 部分试样经抛光处理至表面粗糙度 < 1.5 μm。喷涂状态和抛光状态的两组试样, 在静态常压下于 1 050 ℃恒温氧化。氧化过程中, 记录试样的氧化质量增加。称量用光电天平精确度为 0.005 mg。

采用 X 射线衍射(XRD)检测氧化物相种类及其变化, 采用扫描电镜(SEM)和能谱分析(EDS)观测氧化物的形貌与分布, 确定相成分。

2 结果与讨论

2.1 恒温氧化动力学

图 1 所示是不同表面状态的 NiCrAlY 涂层及基体合金在 1 050 ℃恒温氧化 300 h 的氧化动力学曲线。抛光处理后的涂层, 初期氧化质量增加较少, 很快进入缓慢氧化阶段, 在 150 h 前基本符合抛物线规律, 反应速率常数 $K_p = 0.5 \times 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 。但氧化 150 h 后, 涂层的氧化质量增加加快, 呈线性上升, 氧化速率提高, $K_p = 0.86 \times 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, 说明涂层抗氧化能力大大下降。

喷涂态试样初期氧化质量增加较大, 动力学曲线处于抛光态涂层之上, 这是一方面由于喷涂态试样粗糙, 实际氧化表面积较大所致; 另一方面, 由

① [收稿日期] 2002-02-21; [修订日期] 2002-04-17

[作者简介] 张玉娟(1974-), 女, 博士。

表 1 LPPS 的喷涂工艺参数

Table 1 Process parameters of LPPS

Spray distance/mm	Power	Gas flow rate/(L·min ⁻¹)			Powder feed rate/(g·min ⁻¹)	Chamber pressure/kPa
		Primary	Secondary	Carrier		
260	525 A × 72 V	Ar, 33	H ₂ , 15	Ar, 3	15	8

于抛光试样表面的氧化物易剥落, 进而出现部分质量损失所至。150 h 后, 进入平衡氧化阶段, 至 300 h, 一直保持稳定趋势, 整个氧化质量增加曲线符合抛物线规律, $K_p = 0.6 \times 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 。可见喷涂态涂层抗长期氧化性能较好。

用作比较的裸基体合金, 在氧化初期, 氧化动力学曲线成阶梯状上升, 不够稳定。50 h 后, 氧化质量增加速度急剧加快。由于质量增加曲线表现的是氧化反应引起的质量增加与氧化膜剥落、氧化物挥发导致的质量损失的综合结果, 因此可推断在氧化初期, 合金试样表面已经发生氧化膜的剥落, 还可能有挥发性氧化物, 因为合金中含的 Cr, Mo, W 等元素在高温下会生成 CrO_3 , MoO 等挥发性物质。氧化 50 h 后, 氧化速度加快, 合金抗氧化能力下降。氧化后期, 尽管有挥发性氧化物和氧化膜剥落造成的质量损失, 基体合金氧化动力学曲线依然处于有涂层的之上, 说明合金的氧化速度较快, 合金老化严重。

2.2 氧化物及其相转变

喷涂态涂层在 1 050 °C 恒温氧化 10 h 后经 XRD 分析, 表面氧化物有 NiO 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (图 2(a)), SEM 观察发现有少量的 Cr_2O_3 和针片状 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (图 3(a)); 延长氧化时间, XRD 显示 NiO 衍射峰强度下降, 出现了 $\text{Ni}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 的衍射峰, 并逐

渐增强, 说明 NiO, Cr_2O_3 与 Al_2O_3 发生反应, 生成 $\text{Ni}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$, 这种不规则的大块尖晶石结构零散分布在氧化膜外表面上。氧化过程中针片状 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多分布在凹陷的沟壑区域, 是一种典型的快扩散型氧化物, 由于数量较少, XRD 谱线中没有显示。随着氧化时间的延长, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的数量缓慢减少, 到 300h 时, 外表面上只有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和极少量的 $\text{Ni}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$, 说明 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 已完全转化成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (图 3(b))。

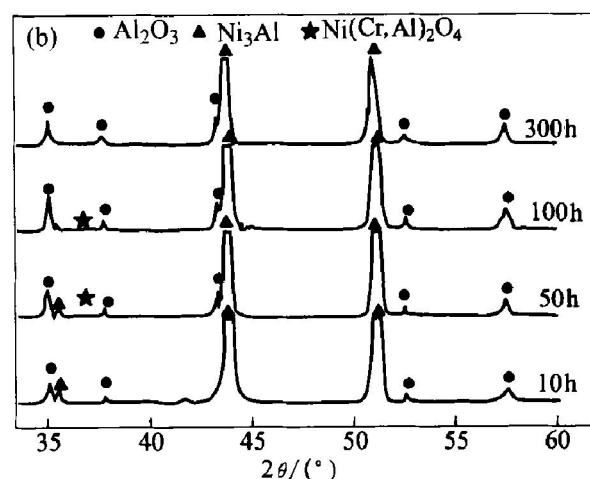
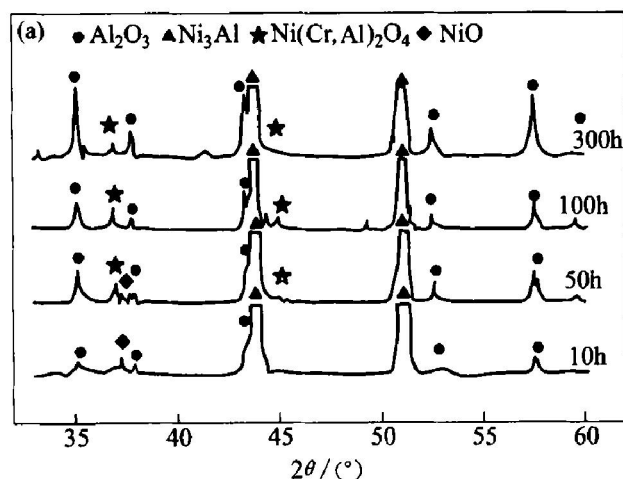


图 2 1 050 °C 恒温氧化不同时间涂层表面氧化物的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of surface oxides of coatings isothermally oxidized at 1 050 °C for different time

(a) —As-sprayed coating; (b) —Polished coating

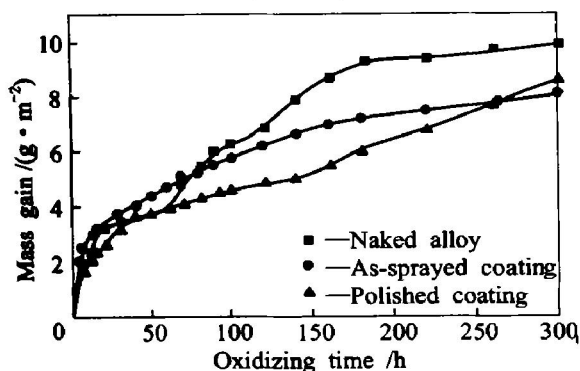


图 1 不同表面状态的 NiCrAlY 涂层在 1 050 °C 恒温氧化 300 h 的氧化动力学曲线

Fig. 1 Isothermal oxidation kinetics of NiCrAlY coatings with two different surface topographies at 1 050 °C for 300 h

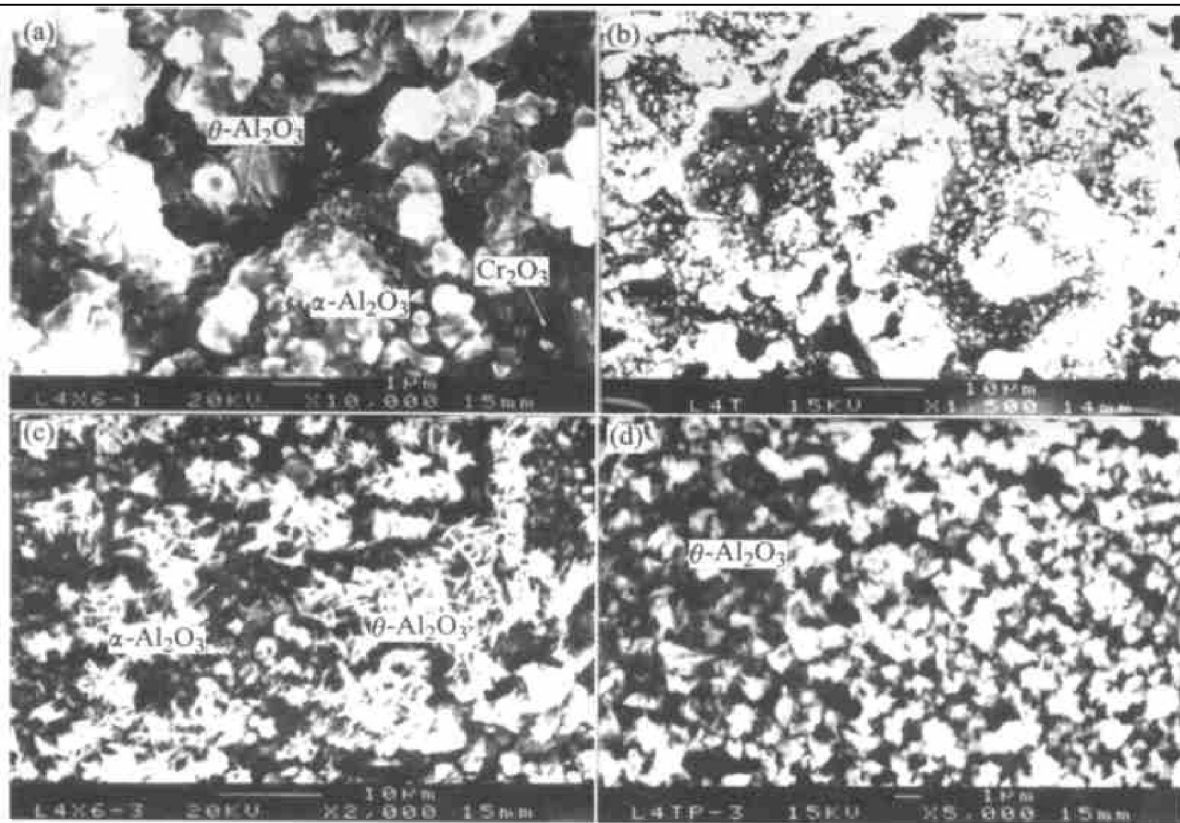


图 3 涂层在 1 050 °C 恒温氧化不同时间表面氧化物的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photos of surface oxides of coatings after oxidized at 1 050 °C for different time

(a) —As-sprayed coatings, 10 h; (b) —As-sprayed coatings, 300 h;
(c) —Polished coatings, 10 h; (d) —Polished coatings, 300 h

图 2(b) 所示是抛光态涂层氧化不同时间的 XRD 谱。与喷涂态试样不同, 抛光态试样在氧化初期 (10 h) 只有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征谱线, SEM 观察发现 NiO 和 Cr_2O_3 含量甚微, 说明涂层表面很快形成了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜, 阻止了涂层金属 Ni 和 Cr 等与氧的反应; 至 50 h 时, 出现较弱的 $\text{Ni}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 尖晶石衍射峰, 因为氧化膜表面存在的 NiO, Cr_2O_3 有限, 由此转化生成的 $\text{Ni}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 也相应较少, 其衍射峰自然很弱。氧化至 100 h, 尖晶石的衍射峰强度变得更低, 这是由于尖晶石主要分布在氧化层外部, 其黏附性较差, 加上抛光态涂层表面平整、机械咬合面小, 尖晶石在氧化过程中容易脱落, 因而随氧化时间延长, 尖晶石的衍射峰反而下降。这一过程贡献于质量损失, 进而验证了 2.1 节中关于动力学曲线的分析。SEM 观察发现, 抛光态涂层表面的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜中夹杂的针片状 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比喷涂态的多 (图 3(c)), 氧化至 300 h, 依然可见 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 氧化膜中存在大量孔洞 (图 3(d)), 氧化膜的阻隔效果较差, 对涂层的抗氧化性能不利。

2.3 氧化膜的生长行为和破坏方式

SEM 观察表明, 抛光态的涂层较喷涂态涂层

表面更早形成连续 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 有效地阻碍了金属原子与氧原子的扩散, 降低了氧化速率, 氧化动力学曲线在 30 h 后进入平缓氧化阶段, 即验证了这一点。与喷涂态试样相比, Cr 和 Ni 等元素的消耗少, 降低了界面附近扩散空位的出现, 有利于涂层与氧化膜之间的紧密粘附^[12]。这说明, 在短期内, 抛光态试样的抗恒温氧化性能较好。

然而, 由于抛光态涂层表面的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜中存在较多的针片状 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生长较快, 使氧化膜增厚迅速^[13], 由此引入的生长应力也相应加大; SEM 观察还发现, 随着氧化的进行, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜渐渐趋向起伏不平, 此现象在文献[15]中亦有描述。这种起伏的趋势也导致氧化膜与涂层局部结合力降低。当氧化膜内应力达到某一临界值时, 氧化膜向上拱起开裂, 裂纹随即沿氧化膜/涂层界面呈爆发式扩展, 氧化膜大面积拱起, 进而脱落。图 4(a) 所示是抛光态涂层表面氧化膜剥落处的照片, 可以看到氧化膜的开裂和局部脱落, 新裸露表面的次生氧化物经 EDS 分析为 NiO。NiO 不起保护作用, 涂层氧化速度加快。这即是对应于恒温氧化动力学曲线中氧化失稳阶段的原因。

喷涂态涂层的氧化早期质量增加较快 (图 1),

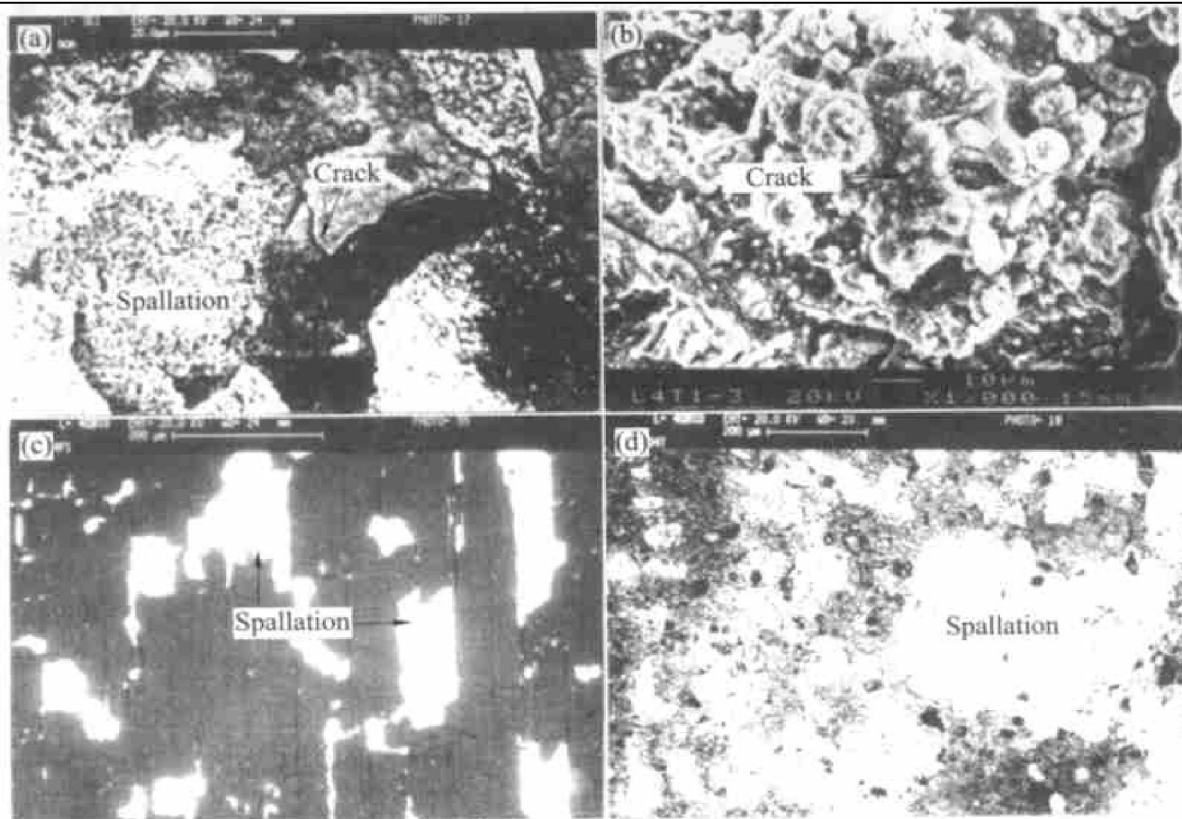


图 4 涂层与基体合金在 1 050 °C 氧化的表面氧化膜

Fig. 4 Surface oxide films of coatings and naked matrix alloy oxidized at 1 050 °C

(a) —Polished coating, 300 h; (b) —As-sprayed coating, 300 h;
(c) —Naked matrix alloy, 50 h; (d) —Naked matrix alloy, 300 h

除了由于实际氧化面积大以外,还包括以下两方面原因:一方面是表面未形成连续 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 保护膜,此前,较多的 Ni-Cr 参与反应,氧化反应快;另一方面是由于表面凹凸不平,氧化膜受力不均,SEM 观察发现局部区域出现微小裂纹,削弱了膜的保护效果。这种微裂纹由于所受应力小,几乎不扩展,并且可以很快修复,对氧化膜的粘附无害;相反,它可以部分地释放氧化膜内应力,对提高涂层抗氧化起积极作用。氧化膜随氧化时间的延长不断生长,至 150 h 后, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜已经比较完整。与同期抛光态涂层相比,表面氧化膜内 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 少,孔洞少,致密性好,内应力小,加之涂层表面粗糙,与氧化膜的咬合面积大,均有利于膜与涂层间的粘附。因此,喷涂态涂层在长期氧化阶段表现出良好的抗氧化性能,氧化 300 h 氧化膜近乎完好,只在个别突起处出现微裂纹,无脱落(图 4(b))。

基体合金在 1 050 °C 氧化,表面不能形成连续保护膜。至 50 h,已经有大量氧化膜脱落(图 4(c)),这与动力学曲线(图 1)出现的平台恰好对应,说明此时的氧化质量增加与氧化膜剥落导致的质量损失近乎平衡。合金中的 W , Mo , Cr 等元素在高温下可生成挥发性氧化物 MoO , CrO_3 等。挥发性

氧化物的出现,引起质量损失,造成动力学曲线偏离理想状态;还可能在保护性氧化膜与基体之间形成空洞,导致保护膜的剥落,诱发灾难性氧化。合金氧化 50 h 后,氧化动力学曲线急剧上升,氧化速度加快,至 300 h 合金表面的氧化膜已经经历了多次的剥落与再生,试样表面的背散射像颜色深浅不一亦可验证这一点(图 4(d))。

3 结论

1) 抛光态涂层在 1050 °C 恒温氧化,短期内 (150 h) 生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 保护膜,氧化膜与基体的粘附性好,氧化动力学曲线成抛物线型,涂层抗氧化性好;150 h 后,保护性氧化膜被破坏,动力学曲线转为线性上升,涂层抗氧化能力下降。

2) 喷涂态涂层的长期抗恒温氧化能力比抛光态涂层强。在 1 050 °C 恒温氧化 300 h,动力学曲线符合抛物线规律,表面 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 保护膜无破坏。

3) 无涂层涂覆的基体合金表面不能生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 保护膜,合金抗氧化能力差。

[REFERENCES]

- [1] Lee D G, Johnson D. An investigation of a CoNiCrAlY overlay coating and its oxidation behavior by means of imaging SIMS[J]. *Oxid Met*, 1992, 38(3/4): 217 - 231.
- [2] Czech N, Kolarik V, Quadackers J, et al. Oxide layer phase structure of NiCrAlY coatings [J]. *Surf Eng*, 1997, 13(5): 384 - 388.
- [3] Lih W, Chang W, Chao C H, et al. Effect of prealuminization on the properties of ZrO_2 -8wt% Y_2O_3 /Co-29Cr-6Al-1Y thermal barrier coatings [J]. *Oxid Met*, 1992, 38(112): 99 - 124.
- [4] Miller R A. Current status of thermal barrier coatings—an overview[J]. *Surf Coat Technol*, 1987, 30: 1 - 11.
- [5] Gill B J, Tucker R C Jr. Plasma spray coating processes [J]. *Mater Sci Technol*, 1986, 2: 207 - 224.
- [6] Schmitt-Thomas Kh G, Haindl, Fu D. Modifications of thermal barrier coatings(TBCs) [J]. *Surf Coat Technol*, 1997, 94 - 95: 149 - 154.
- [7] Miller R A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions[J]. *J Thermal Spray Technol*, 1997, 6(1): 35 - 42.
- [8] Johnson C A, Ruud R A, Bruce R, et al. Relation between residual stress, microstructure and mechanical properties of EB-PVD TBCs [J]. *Surf Coat Technol*, 1998, 108 - 109: 80.
- [9] Evans A G, Hutchinson J W. On the mechanisms of delamination and spalling in compressed films[J]. *Int J Solids Structures*, 1984, 20: 455 - 466.
- [10] Evans A G, Crumley G B, Demaray R E. On the mechanical behavior of brittle coatings and layers[J]. *Oxid Met*, 1983, 20(5/6): 193 - 216.
- [11] Leyens C, Fritsher K, Gehrling R, et al. Oxide scale formation on an NiCrAlY coating in various H_2 - H_2O atmospheres[J]. *Surf Coat Technol*, 1996, 82: 133 - 144.
- [12] Brandl W, Toma D, Grabke H J. The characteristics of alumina scales formed on HVOF-sprayed NiCrAlY coatings[J]. *Surf Coat Technol*, 1998, 108 - 109: 10 - 15.
- [13] Prescott R, Graham M J. The formation of aluminum oxide scales on high-temperature alloys[J]. *Oxid Met*, 1992, 38(3/4): 233 - 254.
- [14] Jedlinski J, Borchardt G. On the oxidation mechanisms of alumina formers[J]. *Oxid Met*, 1991, 36: 317 - 337.
- [15] Lou H Y, Ward F H. Oxide formation of K38G superalloy and its sputtered micrograined coating[J]. *Surf Coat Technol*, 1994, 63: 105 - 114.
- [16] He M Y, Evans A G, Hutchinson J W. Effects of morphology on the cohesion of compressed thin films[J]. *Mater Sci Eng*, 1998, A245: 168 - 181.

Influence of surface roughness of NiCrAlY coatings on its high-temperature oxidation behavior

ZHANG Yu-juan, SUN Xiao-feng, GUAN Heng-rong, HU Zhuang-qi

(Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

[**Abstract**] NiCrAlY coatings with two surface roughnesses , as - sprayed and polished state , were isothermally oxidized at 1 050 °C. The oxides formed on the coating surface and their transformation were determined by means of XRD, SEM and EDS. The growing-up behavior of oxide scale and its failure were analyzed also. The results show that, when oxidized for less than 150 h, two coatings can both form the scale mainly consisting of α - Al_2O_3 and a little $Ni(Al, Cr)_2O_4$ spinel; after oxidized for more than 150 h, the protective oxide scale of the polished coating begins to spall, while that of as-sprayed coating almost keeps intact besides a few cracks. Therefore, the oxidation resistance of as-sprayed coating is better than that of the polished one.

[**Key words**] NiCrAlY coating; surface state; high-temperature oxidation; oxide film

(编辑 袁赛前)