

# 爆炸喷涂 NiCrAlY 涂层的高温抗氧化行为\*

张玉娟 孙晓峰 金涛 管恒荣 胡壮麒

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

**摘要** 利用 XRD, SEM 和 EDS 检测了爆炸喷涂 NiCrAlY 涂层的高温氧化行为. 结果表明, 涂层 1050 °C 恒温氧化动力学曲线符合抛物线规律, 涂层表面生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜. 氧化 300 h, 表面氧化膜基本保持完好, 涂层 / 基体界面无开裂, 基体表层出现铝与氮的化合物. 与不加涂层的单晶镍基高温合金基体比较, 爆炸喷涂的 NiCrAlY 涂层高温抗氧化能力明显增强.

**关键词** 爆炸喷涂, NiCrAlY 涂层, 抗氧化能力, 氧化膜

**中图分类号** TG174.44

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2003)02-0189-04

## HIGH-TEMPERATURE OXIDATION RESISTANCE OF DS NiCrAlY COATING

ZHANG Yujuan, SUN Xiaofeng, JIN Tao, GUAN Hengrong, HU Zhuangqi

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: ZHANG Yujuan, Tel: (024)23971767, Fax: (024)23891320, E-mail: yjzhang@imr.ac.cn

Manuscript received 2002-04-27, in revised form 2002-07-05

**ABSTRACT** The oxidation behavior of detonation gun sprayed (DS) NiCrAlY coating at 1050 °C was evaluated by means of XRD, SEM and EDS. The results show that oxidation kinetic curve of DS NiCrAlY coating obeys the parabolic law. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protective scale is formed at coating surface. After oxidation for 300 h, the surface oxide scale keeps almost intact and no crack is found at the interface of coating and substrate. The oxidation resistance of DS NiCrAlY coating is evidently better than that of the naked substrate, a single crystal Ni-base superalloy. There are Al-N compounds appearing in the undersurface area of substrate.

**KEY WORDS** detonation gun spray, NiCrAlY coating, oxidation resistance, oxide scale

早在 20 世纪 50 年代, 爆炸喷涂 (DS) 技术<sup>[1,2]</sup> 就已经被开发, 但国内外有关方面的研究工作报道较少, 并主要集中在耐磨、封严涂层的制备与开发上<sup>[3-5]</sup>. 爆炸喷涂工艺特点是: 气流温度高, 爆炸波冲击力大, 粉末颗粒飞行速度快. 所制备的涂层呈细小片层状, 组织致密、硬度高、与基体结合力强<sup>[6,7]</sup>.

爆炸喷涂的涂层致密、粘结力强, 可有效阻挡氧原子的内扩散, 减少涂层内氧化, 进而降低热应力, 保证涂层与基体的紧密结合, 提高合金的使用寿命. 因此本文采用爆炸喷涂制备 NiCrAlY 涂层, 检测了涂层的静态高温氧化行为.

### 1 实验方法

涂层材料是超声雾化法制备的 NiCrAlY 合金粉末, 粒度分布在 15 — 40 μm. 基体是一种单晶镍基高温合

金. 二者的化学成分见表 1. 涂层的制备工艺是 DNEPR-3 型水平爆炸喷枪. 工艺参数以及其它制备细节可参见前文<sup>[8]</sup>.

涂层试样置于封闭式箱式炉内, 静态常压下 1050 °C 恒温氧化 300 h. 利用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD, λ<sub>Cu</sub>=0.15406 nm) 和能谱分析 (EDS), 测试涂层表面的氧化物组成和氧化膜生长行为. 氧化过程中, 间断地对样品称重, 记录试样的氧化增重. 所用电子天平精确度为 0.01 mg.

### 2 实验结果

喷涂态的 DS NiCrAlY 涂层主要由 γ-Ni, γ'-Ni<sub>3</sub>Al, 少量 β-NiAl 和 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成 (参见前文<sup>[8]</sup> 中图 2). 在 1050 °C 恒温氧化 300 h, DS NiCrAlY 涂层表面氧化产物由 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和少量 Ni(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石 (spinels) 组成 (图 1).

当涂层氧化 20 h 后, 涂层内部沉积层间的焊接界面上已出现明显的氧化物带, EDS 分析是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 涂层中

\* 收到初稿日期: 2002-04-27, 收到修改稿日期: 2002-07-05

作者简介: 张玉娟, 女, 1974 年生, 博士生

表 1 NiCrAlY 合金粉末和单晶高温合金基体的化学成分 (质量分数, %)

Table 1 Composition of NiCrAlY powder and the single crystal Ni-base superalloy

Element	(mass fraction, %)	
	NiCrAlY powder	Substrate
Co		4.5—6
Cr	18.1	5—6.5
Al	8.96	6—7
W+Mo+Ta		13—17
Ti		1—2
RE	0.5 (Y)	3
Ni	Balance	Balance

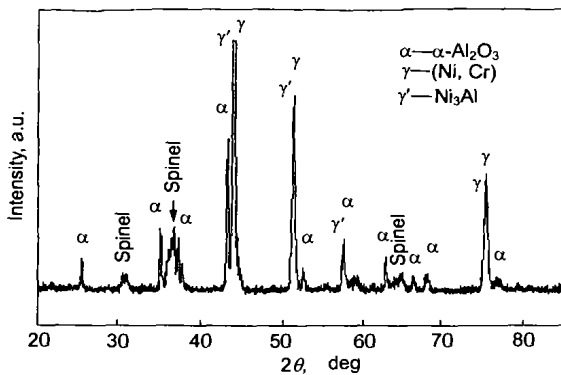


图 1 DS NiCrAlY 涂层喷涂态 1050 °C 氧化 300 h 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of DS NiCrAlY coating after oxidation at 1050 °C for 300 h

间的局部区域有少量  $\beta$ -NiAl 相 (图 2a); 至 300 h 后,  $\beta$ -NiAl 相消失, 涂层内氧化程度明显增加, 涂层 / 基体界面与基体表层均出现了新相, 二者形貌上有明显差别, 前者呈团块状而后者呈针片状 (图 2b). 从 EDS 分析结果可断定, 它们分别是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Al-N 化合物 (表 2).

氧化 300 h 后, 除了靠近边角处应力集中区域有少量脱落外, DS 涂层表面  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜基本保持完好, 从图 3a 可见  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜呈致密的等轴晶状组织. 而单晶合金表面很难形成连续保护膜, 表面氧化膜已经多处剥落 (图 3b). DS 涂层氧化动力学曲线基本符合抛物线规律, 氧化速率常数  $k_p = 1.6 \times 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  (图 4).

### 3 分析与讨论

#### 3.1 氧化反应与相转变

氧化初期, 部分表面上的 Ni, Cr 参与氧化反应, 生成一定量的 NiO 和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 这一反应过程在连续  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜形成后即被终止. 继续氧化时, 已生成的 NiO 又与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应, 生成尖晶石结构的  $\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ , 这种不规则的大块尖晶石零散分布在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜表面上. 此过程与文献 [9, 10] 的报道近乎一致. 氧化至 300 h,  $\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$  尖晶石已经大量脱落;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜与涂层之间出现扩散孔洞, 这种孔洞是由扩散空位聚集致使涂层塌陷造

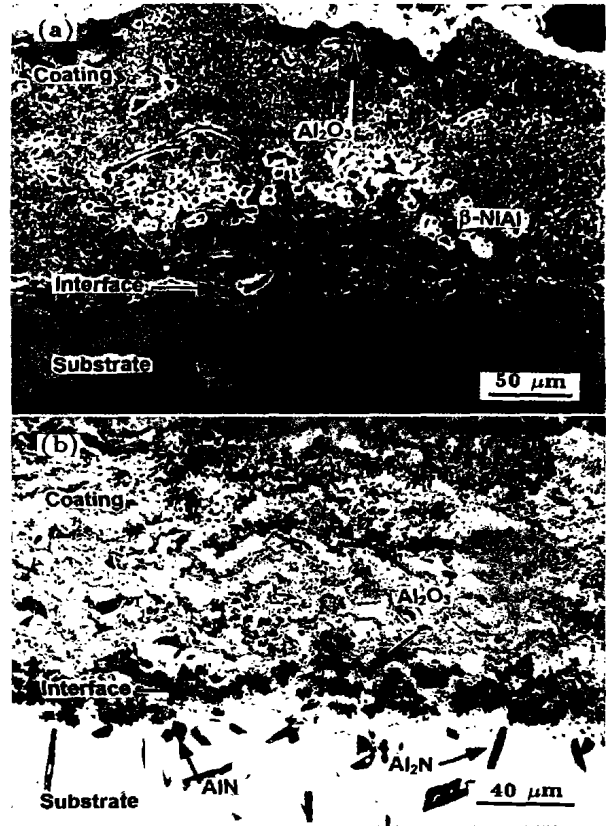


图 2 DS NiCrAlY 涂层 1050 °C 恒温氧化 20 h 和 300 h 的剖面照片

Fig.2 SEM cross section morphologies of DS NiCrAlY coating after oxidization test at 1050 °C for 20 h (a) and 300 h (b)

表 2 新生相的 EDS 成分分析 (原子分数, %)

Table 2 EDS of new formed phases after 300 h oxidation at 1050 °C

Position	(atomic fraction, %)				
	O	N	Al	Cr	Ni
In the substrate	-	29.13	69.69	-	1.18
At the interface	57.85	-	18.09	8.98	13.53

成的 [11], 可能成为氧化膜与涂层开裂的裂纹源.

由于爆炸喷涂在常压大气气氛下进行, 喷涂态涂层的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是喷涂过程中的瞬间氧化产物, 其含量很少; 1050 °C 恒温氧化 300 h 后, 涂层表面形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 衍射峰较氧化前明显增强 (图 1). 氧化过程中, 涂层氧化和 Al 向基体的迁移都消耗了大量的 Al, 导致涂层中原有的  $\beta$ -NiAl 向  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$  转变, 因此出现了随氧化时间延长,  $\beta$ -NiAl 逐渐减少直至消失的现象 (图 2).

此外在图 1 可见, 氧化 300 h 的  $\gamma'$  与  $\gamma$  的三强峰对应的衍射角  $2\theta$  比喷涂态的有所增大. 从晶体学角度分析, 当化合物中固溶有其它元素时, 即其实际组分偏离标准化学计量比时, 其晶格常数相应变化 [12]. 本文中喷涂态 DS 涂层的  $\gamma'$  与  $\gamma$  相中富 Al, Al 原子置换了部分 Ni 原子, 由于 Al 的原子半径比 Ni 原子半径大, 使  $\gamma'$  与  $\gamma$

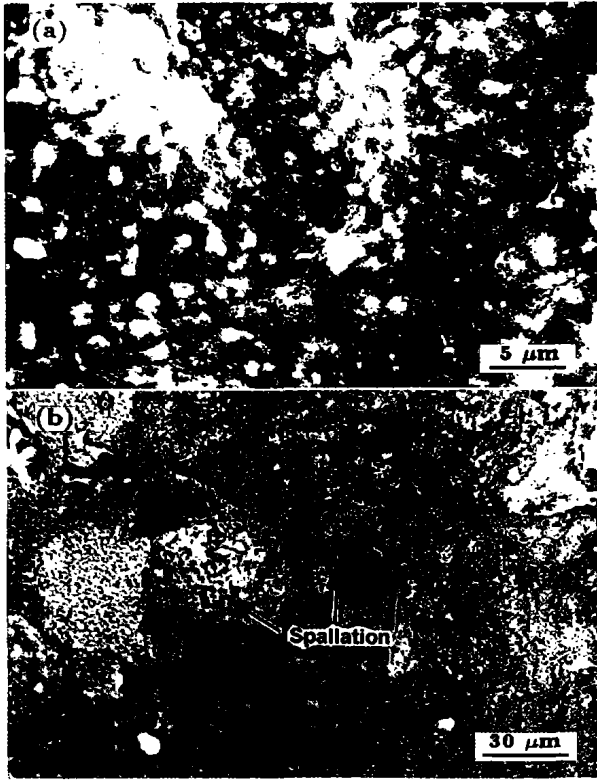


图 3 1050 °C 恒温氧化 300 h, DS NiCrAlY 涂层与基体合金表面的氧化膜

Fig.3 Surface oxide scales of DS NiCrAlY coating (a) and substrate (b) after oxidation at 1050 °C for 300 h

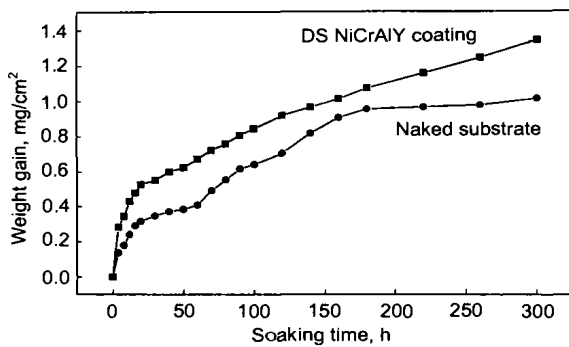


图 4 1050 °C 下 DS NiCrAlY 涂层的恒温氧化动力学曲线

Fig.4 Isothermal oxidation kinetics curves of DS NiCrAlY coating and substrate at 1050 °C

相的晶格常数也相应变大, 在 XRD 谱线上表现为衍射角度的降低. 而图 1 中氧化后的  $\gamma'$  与  $\gamma$  的衍射角增大, 说明  $\gamma'$  与  $\gamma$  相中 Al 含量降低.

氧化 300 h 后, 涂层 / 基体界面出现  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 说明在界面上发生了内氧化. 但在界面区看不到开裂, 可见 DS 涂层与基体的结合力较强.

### 3.2 Al-N 化合物

基体表层的 Al-N 化合物中 (图 2b) 形状较短粗, 与

文献 [13] 中报道的近乎一致, 是  $\text{AlN}$  相; 而形状较狭长的, EDS 的分析显示其 Al, N 原子比近于 2 : 1, 由于  $\text{AlN}$  相内不存在如此大的 Al 固溶度, 因此它们应是另一种成分为  $(2\text{Al}-\text{N})$  的中间相, 作者暂时把它写成  $\text{Al}_2\text{N}$ . 目前在平衡相图中, 人们未发现有  $\text{Al}_2\text{N}$  这一中间相 [14], 它有可能是一种非平衡态的亚稳相. 有关这方面的研究工作还有待进一步进行.

Al-N 化合物的出现, 与 DS 喷涂工艺中载体氮气有关. 在沉积过程中, 载体氮气被夹带进涂层中. 沉积后, 靠近涂层表面的 N 原子由表面逸出, 而处于深层的则保留下来. 高温氧化时, 涂层中的 N 原子扩散至基体, 与 Al 作用, 生成 Al-N 化合物.

### 3.3 内氧化中氧的来源

涂层在 1050 °C 氧化 20 h 后, 内部沉积层界面上率先出现氧化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 而靠近涂层表面的区域却未发现明显内氧化 (图 2a). 这说明, 此阶段涂层内的氧化反应消耗的氧并非由外界渗入, 而是涂层内部的原始残留. 由于喷涂在大气气氛中进行, 沉积片层间的微孔中残留有空气. 在高温退火过程中孔洞中的氧直接与金属作用, 发生原位氧化, 生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 可见闭合孔洞成为残留气体的隐蔽场所, 而开放孔洞会成为外界气体内侵的扩散通道, 因此孔洞的存在对涂层抗氧化性能不利.

至 300 h, 涂层内氧化物含量明显增多, 无论是涂层表面的附近区域, 还是涂层 / 基体界面上, 都出现了内氧化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 可推断此时的氧是靠外界大气的内扩散提供的. 由于氧的传输受到表面氧化膜的阻碍和传输路径变长的影响, 其供应速度极为缓慢, 因此涂层内的氧化速度亦随之降低.

### 3.4 氧化动力学曲线分析

在氧化初期 DS NiCrAlY 涂层增重很快 (图 4), 这是由于: 此时的涂层表面氧还未形成连续  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜, Ni, Cr 参与反应, 生成  $\text{NiO}$  与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  不能起到保护作用, 因而表面氧化十分迅速; 与此同时, 涂层内孔洞中的氧与合金发生原位氧化, 形成一定量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 二者共同作用导致涂层的氧化动力学曲线快速增长; 保温一段时间后 (约 20 h) 即进入平稳阶段, 直至 300 h 未见失稳. 这与涂层表面迅速形成连续  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜, 并一直保持完好是相对应的.

无涂层的单晶合金基体, 氧化产物有  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量很少, 合金表面不能形成连续保护膜 (图 5). 其氧化动力学曲线位于 DS NiCrAlY 涂层之下, 并非由于基体抗氧化能力更强, 而是基体合金中 W, Mo, Cr 等元素生成的挥发性氧化物, 致使试样失重, 掩盖了氧化动力学的真实性; 另一方面它们在保护膜与合金之间形成孔洞, 促使保护膜剥落, 诱发灾难性氧化, 使合金抗氧化能力大大下降. 氧化后的基体合金表面颜色深浅不一, SEM 下观察氧化膜薄

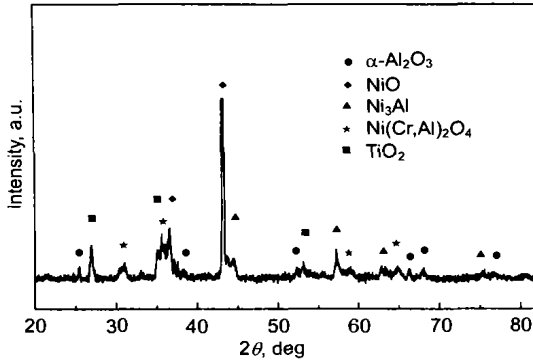


图5 单晶合金基体 1050 °C 氧化 300 h 的 XRD

Fig.5 XRD pattern of substrate (single crystal Ni base alloy) oxidized at 1050 °C for 300 h

厚不均, 脱落严重 (图 3b). 从膜的颜色与厚度可以推断, 氧化膜在氧化过程中已经经历了多次剥落、再生, 这恰好与合金氧化增重曲线的阶梯状变化对应.

#### 4 结论

(1) 爆炸喷涂的 NiCrAlY 涂层 1050 °C 恒温氧化动力学曲线符合抛物线规律, 涂层表面生成连续  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护膜. 氧化 300 h, 除边角处有少量脱落外,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜近乎完整; 涂层 / 基体界面粘结完好.

(2) 涂层内的孔洞含残留气体, 氧化初期即发生原位氧化, 加快了涂层氧化速度.

(3) 涂层氧化和向基体的扩散消耗了大量的 Al, 导致

涂层中的  $\beta$ -NiAl 相减少. 长期氧化, 涂层中  $\gamma'$  与  $\gamma$  固溶体中 Al 含量亦降低, 晶格常数变小.

(4) DS NiCrAlY 涂层试样在 1050 °C 氧化 300 h, 试样的基体表层出现针片状 Al-N 化合物.

(5) 镍基单晶高温合金基体高温氧化形成的挥发性氧化物, 对合金抗氧化性能极其有害. 涂覆 DS NiCrAlY 涂层使其抗氧化能力明显增强.

#### 参考文献

- [1] *U S Pat*, 2714563, 1955
- [2] *U K Pat*, 742387, 1955
- [3] Wang J, Zhang L, Sun B D, Zhou Y H. *Surf Coat Technol*, 2000; 130: 69
- [4] Smith R W. *Powder Metall Int*, 1991; 23: 147
- [5] Kembaiyam K T, Keshavan K. *Wear*, 1995; 186-187: 487
- [6] Parker D W. *Adv Mater Proc*, 1991; 139: 68
- [7] Kharlamov Y A. *Thin Solid Films*, 1978; 54: 271
- [8] Zhang Y J, Sun X F, Jin T, Han S, Duan X H, Zhao N R, Guan H R, Hu Z Q. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 185 (张玉娟, 孙晓峰, 金涛, 韩松, 段绪海, 赵乃仁, 管恒荣, 胡壮麒. 金属学报, 2003; 39: 185)
- [9] Kear B H, Pettit F S, Fornwalt D E, Lemaire L P. *Oxid Met*, 1971; 3: 557
- [10] Tawancy H M, Sridhar N. *Oxid Met*, 1992; 37: 143
- [11] Hou P Y, Stringer J. *Oxid Met*, 1992; 38: 323
- [12] Liang J K. *Phase Diagram and Phase Structure*. Beijing: Science Press, 1993: 523 (梁敬魁. 相图与相结构. 下册, 北京: 科学出版社, 1993: 523)
- [13] Krupp U, Christ H J. *Adv Eng Mater*, 1999; 1: 194
- [14] Wriedt H A. *Bull Alloy Phase Diagrams*, 1986; 7: 176