

# 多弧离子镀 NiCrAlY 涂层对 $\gamma$ -TiAl 氧化行为的影响\*

程玉贤<sup>1,2</sup>, 刘莉<sup>1</sup>, 王文<sup>2</sup>, 王福会<sup>2</sup>, 王璐<sup>1</sup>

(1. 中航工业沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司, 沈阳 110043; 2. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

**摘要:** 文中采用多弧离子镀技术在  $\gamma$ -TiAl 合金表面制备了 NiCrAlY 涂层, 用 SEM/EDS 和 XRD 等手段研究了该涂层对  $\gamma$ -TiAl 合金高温氧化行为的影响。结果表明 NiCrAlY 涂层在高温下可形成保护性氧化铝膜, 显著提高了  $\gamma$ -TiAl 的高温氧化抗力。在氧化过程中, NiCrAlY/TiAl 涂层体系发生了严重的 Ni 的内扩散, 形成了层状结构的互扩散带。

**关键词:** 多弧离子镀; NiCrAlY;  $\gamma$ -TiAl; 氧化; 互扩散

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)03-0083-06

## Effect of Arc Ion Plated-NiCrAlY Coating on Oxidation Behavior of $\gamma$ -TiAl Alloy

CHENG Yu-xian<sup>1,2</sup>, LIU Li<sup>1</sup>, WANG Wen<sup>2</sup>, WANG Fu-hui<sup>2</sup>, WANG Lu<sup>1</sup>

(1. Shenyang Liming Aero-engine Group Corporation Ltd., AVIC, Shenyang 110043; 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

**Abstract:** NiCrAlY coating was deposited onto  $\gamma$ -TiAl alloy employing arc ion plating and the oxidation behavior was investigated by SEM/EDS and XRD. The results indicated that NiCrAlY coating can remarkably improve the oxidation resistance of  $\gamma$ -TiAl alloy by forming a protective scale. Serious inward diffusion of Ni from the NiCrAlY coating to  $\gamma$ -TiAl substrate was occurred during oxidation, which resulted in the formation of multi-layered interdiffusion zone.

**Key words:** arc ion plating; NiCrAlY;  $\gamma$ -TiAl; oxidation; interdiffusion

## 0 引言

$\gamma$ -TiAl 合金具有低密度, 较高弹性模量以及良好的高温强度等优点, 在航空发动机工业有着良好的应用前景<sup>[1-3]</sup>。但其高温抗氧化性能的不足无法满足实际应用的要求, 因此发展适用于  $\gamma$ -TiAl 合金的高温防护涂层是其应用的重要前提之一<sup>[4-9]</sup>。与传统扩散型铝化物涂层相比, MCrAlY (M 为 Ni、Co) 涂层不仅兼顾了高温氧化和热腐蚀抗力, 而且具有很好的韧性和抗热疲劳强度。自二十世纪七十年代以来, 在高温防护领域得到了广泛的研究和应用<sup>[10-12]</sup>。多弧离子镀 (arc ion plating, AIP) 作为一种物理气相沉积方法, 由于其高离化率、高能量密度、高生产效率、低能耗、低成本等优点, 在制备高致密组织、高结合强度及低内应力水平的 MCrAlY 涂层方面已显示了优势, 在高温防护涂层制备领域得到了广泛的应用<sup>[13,14]</sup>。

文中采用多弧离子镀技术在  $\gamma$ -TiAl 合金表面制备了 NiCrAlY 涂层, 并研究了 NiCrAlY 涂层对  $\gamma$ -TiAl 氧化行为的影响。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 涂层制备

基体材料为  $\gamma$ -TiAl 合金, 名义成分为 Ti-50Al (原子数分数/%)。根据试验需要将  $\gamma$ -TiAl 基体加工成 15 mm × 10 mm × 2 mm 的片状试样, 并在试样一端钻一个直径为 1 mm 的圆形小孔, 用于沉积涂层时固定试样。试样表面经砂纸打磨倒角并在丙酮溶液中用超声波清洗 10 min 左右后吹干备用。

采用 DH-4 型多弧离子镀设备制备 NiCrAlY 涂层。NiCrAlY 合金靶材采用真空感应炉熔炼, 名义成分为 Ni-27Cr-11Al-0.5Y (质量分数/%)。涂层制备过程如下: 待工作室气压低于  $1.0 \times 10^{-2}$  Pa 后通入 Ar 气, 采用 -900 V、占空比为 15% 的脉冲负偏压对样品表面进行离子轰击清洗 3 min, 目的是清除样品表面污物, 提高涂层

与基体间的结合强度。然后采用表1的工艺参数沉积涂层,通过控制沉积时间得到厚度合适的涂层。沉积过程中试样随转架转动,以获得厚度均匀的涂层。

表1 NiCrAlY涂层的沉积参数

Table 1 Deposition parameters of the NiCrAlY coating

参数	数值
基体温度	200 ~ 250 °C
Ar 气压力	0.1 ~ 0.2 Pa
电流	70 A
占空比	20%
负偏压	-20 V
沉积时间	360 min

## 1.2 试验方法

将样品称重和计算表面积后,置于预先烧至恒重的氧化铝坩埚中,在试验温度 900 ~ 1 000 °C 下的静止空气中进行氧化试验。样品每隔 20 h 由马弗炉中取出,冷却至室温后在精度为  $10^{-5}$  g 的电子天平上称重(包含剥落氧化产物)后,重新放入电阻炉中继续氧化。如此反复,得到样品的氧化动力学曲线。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM/EDX)等分析手段对样品微观组织结构和成分进行观察分析。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 沉积态涂层形貌

图1为沉积态 NiCrAlY 涂层的表面(图1(a))及其截面形貌(图1(b))。从图可以看出,涂层/基体界面较平直,与基体结合良好,涂层厚度较为均匀,约为 50  $\mu\text{m}$ 。能谱分析结果表明,涂层成分约为 Ni-15Al-34Cr-0.3Y(原子数分数/%)。由 Ni-Cr-Al 三元等温相图<sup>[16]</sup>可知,1 000 °C 时涂层的平衡态组织为  $\alpha$ -Cr +  $\beta$ -NiAl +  $\gamma$ -Ni。

### 2.2 $\gamma$ -TiAl/NiCrAlY 涂层体系的氧化行为

图2是  $\gamma$ -TiAl/NiCrAlY 涂层体系在 1 000 °C 空气中的氧化动力学曲线。由于 TiAl 合金在 1000 °C 发生了快速氧化,因此选择其 900 °C 氧化动力学作对比。由图可见, $\gamma$ -TiAl 在 900 °C 氧化 100 h 后单位面积增重超过了 6  $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,而 TiAl/NiCrAlY 涂层体系在 1 000 °C 氧化 100 h 后

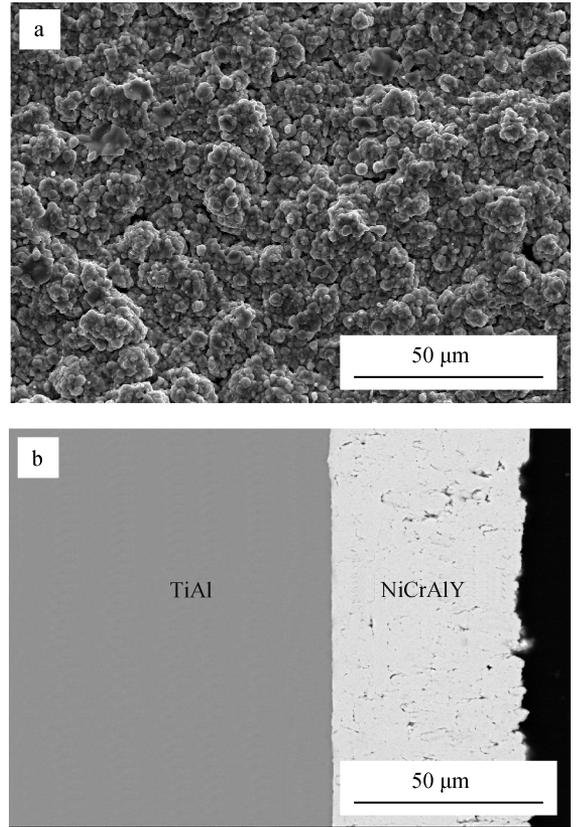


图1 沉积态 NiCrAlY 涂层的表面(a)及截面(b)形貌  
Fig. 1 Surface (a) and cross-sectional (b) morphologies of NiCrAlY/TiAl coating system

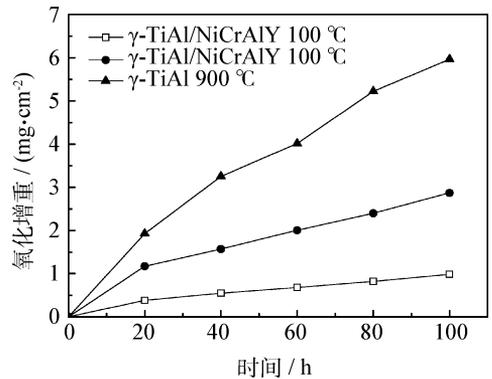


图2  $\gamma$ -TiAl 合金及  $\gamma$ -TiAl/NiCrAlY 涂层体系的氧化动力学曲线

Fig. 2 Oxidation kinetics of  $\gamma$ -TiAl and  $\gamma$ -TiAl/NiCrAlY coating system

增重为 2.87  $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,稳态氧化速率常数  $k_p$  为 0.0954  $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ (图3<sup>[16]</sup>中点I)。该氧化速率不仅大于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的生长速率,亦高于早期溅射涂层的试验结果<sup>[17]</sup>( $k_p = 0.0415 \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ ,图3中点II)。样品宏观观察显示,片状试样的上

下两端在试验过程中形成了大量易剥落的淡黄色或白色氧化产物,这可能是由于样品上下两个端面的涂层缺陷较多,导致基体组元发生了迅速氧化。因此,氧化动力学中较高的单位面积氧化增量可能是由于粗糙的表面增大了实际的氧化表

面积;而较高的氧化速率可能是由于样品两个面积较小端面的涂层存在较多的缺陷所致。

图 4 是  $\gamma$ -TiAl 样品 900 °C 氧化 100 h 后的表面形貌。从图可以看出, $\gamma$ -TiAl 金属间化合物表面氧化膜发生严重剥落(如图 4(a)),未剥落处氧化物较粗大(如图 4(b)),具有典型的  $\text{TiO}_2$  晶体形貌。能谱分析结果表明(如图 5),未剥落氧化物主要为富 Ti 氧化物,氧化膜发生剥落处的氧化物 Al 含量较高。截面观察显示(如图 6), $\gamma$ -TiAl 金属间化合物表面氧化膜具有分层结构。面分析结果表明(图 6),氧化膜外层主要由富 Ti 氧化物组成(层 IV),内层为 Al 和 Ti 的混合氧化物(层 II),在内外氧化层之间的富 Al 氧化物中间层较为疏松(层 III)。同时,由于 Al 组元的快速消耗,合金表面形成了厚度约 15  $\mu\text{m}$  的贫 Al 层(层 I)。试验观察与众多研究报道相一致,即 900 °C 下 TiAl 表面不能形成保护性氧化膜,而是形成分层结构氧化膜,导致合金组元的快速消耗。

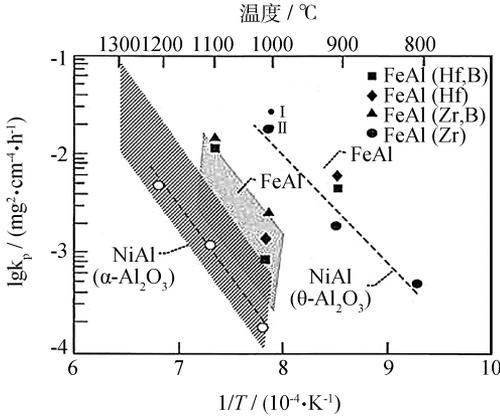


图 3 不同合金生成氧化铝的生长速率与温度的关系<sup>[16]</sup>  
Fig. 3 Temperature dependence of the parabolic rate constants in air for various alumina<sup>[16]</sup>

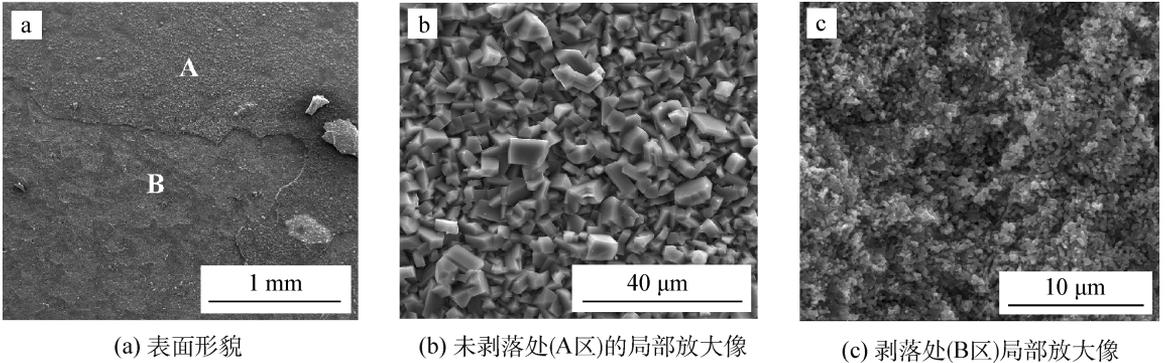


图 4  $\gamma$ -TiAl 在 900 °C 空气中氧化 100 h 后的表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of  $\gamma$ -TiAl after 100 hours exposure in air at 900 °C

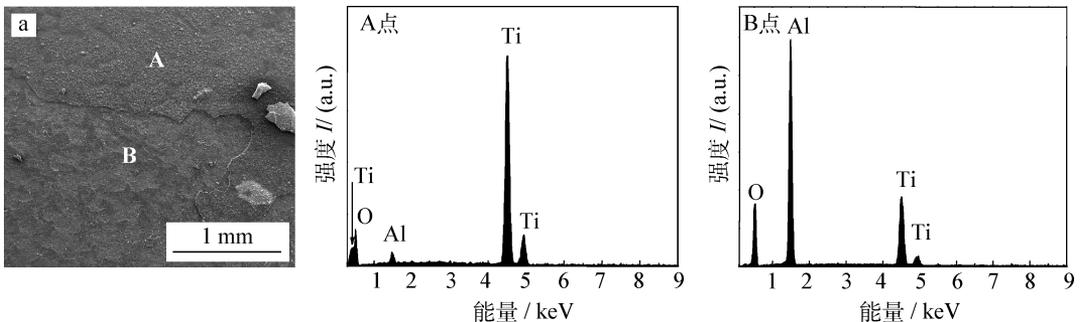


图 5  $\gamma$ -TiAl 在 900 °C 空气中氧化 100 h 后的能谱分析

Fig. 5 EDS spectrum of  $\gamma$ -TiAl after 100 hours exposure in air at 900 °C

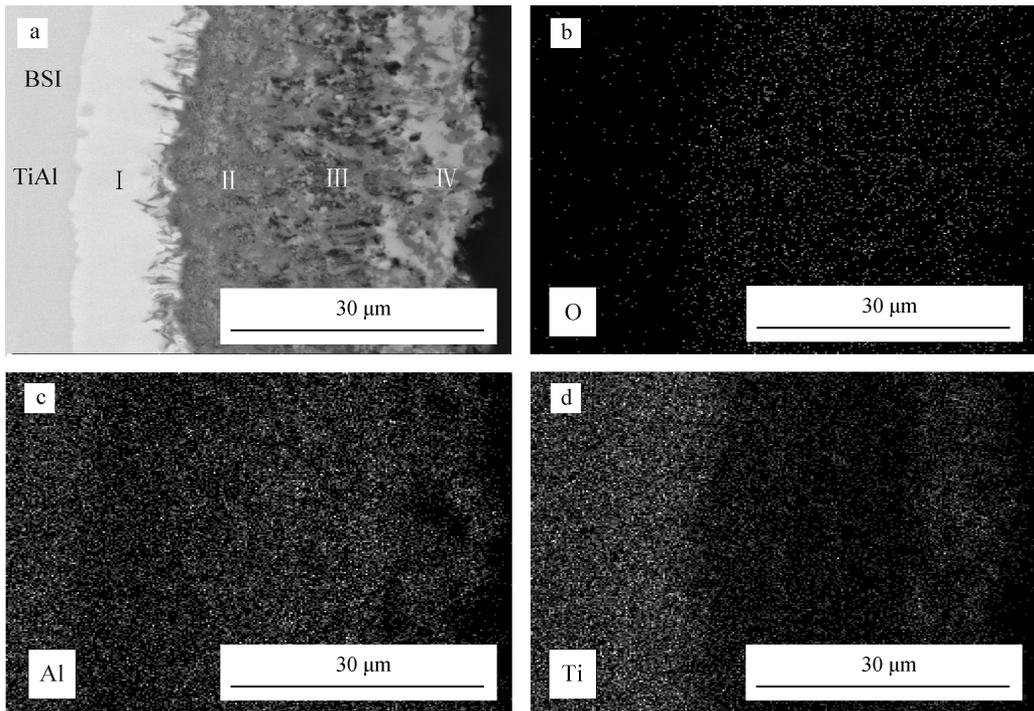


图 6  $\gamma$ -TiAl 在 900 °C 空气中氧化 100 h 后的截面形貌 (a) 及面分析 (b) (c) (d)

Fig. 6 Cross-sectional morphology (a) and elements maps (b) (c) (d) of TiAl after 100 hours exposure in air at 900 °C

图 7 是 TiAl/NiCrAlY 涂层体系在 1 000 °C 氧化 100 h 后的表面形貌。可以看到,氧化后样品表面形貌与沉积态涂层的表面形貌相似,且没有观察到氧化膜剥落现象,说明涂层表面氧化膜厚度均匀,粘附力高。结合 X 射线衍射(图 8)与能谱分析,结果表明涂层表面形成了  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜,没有观察到  $\text{TiO}_2$  的形成。

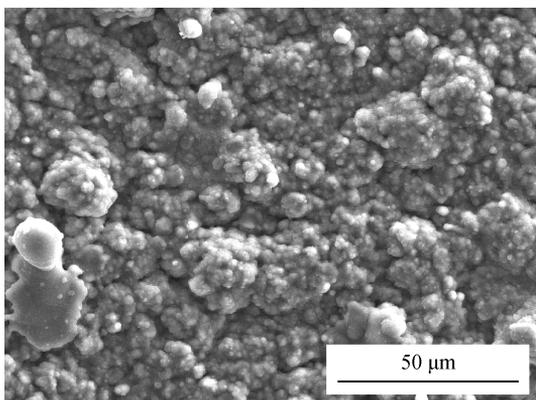


图 7 TiAl/NiCrAlY 涂层体系在 1 000 °C 氧化 100 h 后的表面形貌

Fig. 7 Surface morphology of TiAl /NiCrAlY coating system after 100 h exposure in air at 1 000 °C

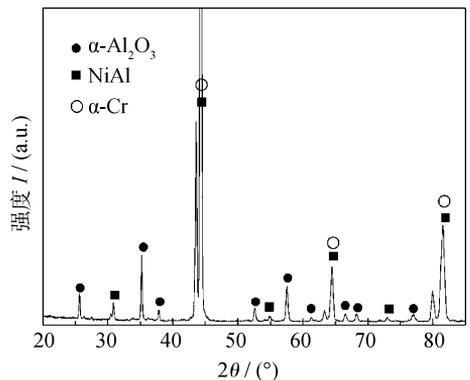


图 8 TiAl/NiCrAlY 涂层体系 1 000 °C 氧化 100 h 后 XRD  
Fig. 8 XRD pattern of the TiAl/NiCrAlY coating system after 100 h exposure in air at 1 000 °C

图 9 是 TiAl/NiCrAlY 涂层体系在 1 000 °C 氧化 100 h 后的截面形貌及其对应的元素线扫描结果。可以看出,涂层表面形成了完整、连续的氧化膜。氧化膜厚度均匀,约为 2.2  $\mu\text{m}$ 。根据  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的厚度,可以通过计算得到单位面积的氧化增重为 0.88  $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,远低于实际测量的氧化增重(2.87  $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ )。显然,由氧化动力学得到的较大的氧化增重是由于样品上下两个端面涂层中出现局部缺陷导致的。

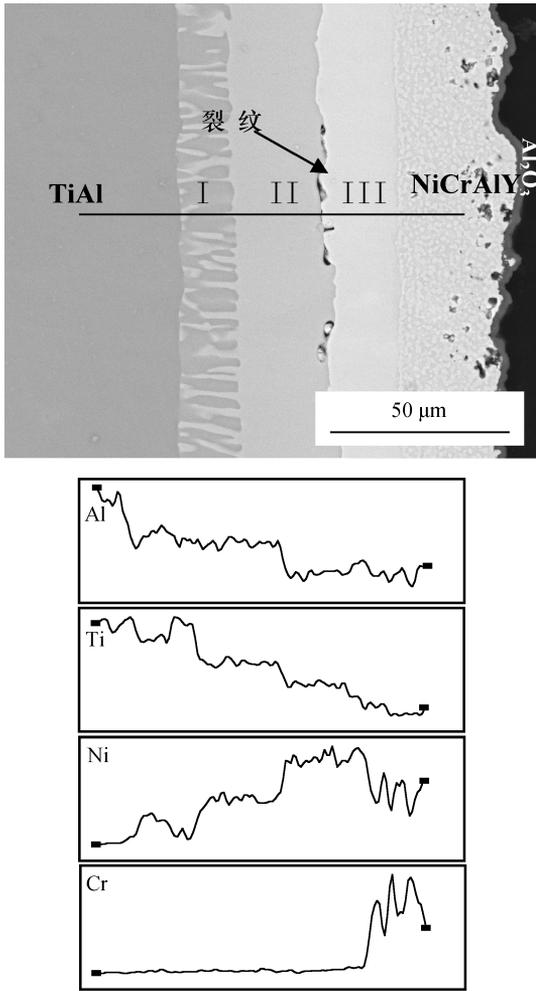


图9 TiAl/NiCrAlY 涂层体系在 1 000℃ 氧化 100 h 后的截面形貌及各元素线扫描结果

Fig. 9 Cross-sectional morphology and the concentration profiles of corresponding elements of TiAl /NiCrAlY coating system after 100 hours exposure in air at 1 000 °C

在氧化过程中, NiCrAlY 涂层与 TiAl 基体之间的互扩散带形成了 3 层结构, 并且在涂层/基体互扩散带的 II 层与 III 层界面处观察到有裂纹产生。这是由于氧化样品在氧化动力学测量过程中经历了冷热循环, 互扩散带中不同相之间热膨胀系数的差异导致热应力的形成, 并最终可能以形成裂纹的方式予以释放。这一结果说明, 互扩散带的形成恶化了涂层体系的力学性能, 严重阻碍了 TiAl/NiCrAlY 涂层体系的实际应用。

从图 9 的线扫描结果可以看出, 在氧化过程中涂层中的 Ni 发生了严重的内扩散, 有少量的 Ti 由基体外扩散至涂层内, 从成分曲线上并不能看出 Cr 有明显的内扩散。由于 Cr 在 NiAl、Ni<sub>3</sub>Al 与 Ni 中的固溶度存在差异, 因此当发生 Ni 由涂

层侧向基体侧的扩散时, Ni 在涂层内界面侧的贫化导致  $\alpha$ -Cr 的析出; 而涂层外界面的氧化反应令  $\beta$ -NiAl 转变为  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 或  $\gamma$ -Ni, 从而导致  $\alpha$ -Cr 的溶解, 故而成分曲线上表现出 Cr 涂层内界面的含量较高。以上结果说明 TiAl/NiCrAlY 涂层体系的互扩散主要表现为 Ni 的内扩散。这种扩散直接导致了涂层在高温氧化过程中发生明显的相变。X 射线衍射分析表明 (图 8), 1000℃ 氧化 100 h 后涂层主要由  $\beta$ -NiAl 和  $\alpha$ -Cr 相组成 (涂层中灰色相)。涂层中 Ni 的内扩散是反应扩散过程, 即使涂层中的 Ni (Co) 含量很低, 上坡扩散也会发生。而严重的互扩散可能会导致 ① 涂层的有效厚度减薄, 影响涂层的长期抗氧化性能; ② 形成硬而脆的扩散层, 显著损害基材的力学性能, 降低基材的疲劳寿命; ③ 涂层与基体之间形成孔洞, 使涂层与基体之间的结合变弱, 在机械载荷的作用下易导致涂层和基体剥离, 从而失去保护性; ④ 涂层中  $\gamma$  相和  $\gamma$  相的合金组元 Ni 浓度不断降低, 降低涂层的强度, 影响涂层体系的稳定性。

综合以上试验结果可以看到, TiAl 合金在 900 °C 空气中无法形成保护性氧化膜, 合金遭受了快速氧化, 形成了层状氧化膜结构。相组成为  $\alpha$ -Cr +  $\beta$ -NiAl +  $\gamma$ -Ni 的 NiCrAlY 涂层在 1000 °C 空气中能够形成保护性氧化铝膜, 显著提高了 TiAl 合金的高温氧化抗力。但涂层与基体间发生了严重的互扩散, 导致涂层以及涂层/基体间发生相转变, 其对 NiCrAlY/TiAl 体系的力学性能和长期氧化抗力的影响需要进一步深入研究。

### 3 结论

(1)  $\gamma$ -TiAl 在空气中氧化时生成层状结构氧化膜, 外层为富 TiO<sub>2</sub>, 中间层为富 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 内层为 TiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的混合膜。

(2) 在 TiAl 表面多弧离子镀沉积的 NiCrAlY 涂层, 高温下可形成保护性氧化铝膜, 从而有效降低了 TiAl 的氧化增重, 提高了 TiAl 的氧化抗力。

(3) 高温氧化过程中, NiCrAlY/TiAl 涂层体系中发生了严重的 Ni 的内扩散, 形成了层状结构的互扩散带, 恶化了涂层体系的力学性能。

### 参考文献

[1] Dimiduk D M. Gamma titanium aluminide alloys - an

- assessment within competition of aerospace structural materials [J]. *Materials Science and engineering A*, 1999, 263: 281-288.
- [2] Loria E A. Quo vadis gamma titanium aluminide [J]. *Intermetallics*, 2001, 9(12): 997-1001.
- [3] Loria E A. Gamma titanium aluminides as prospective structural materials [J]. *Intermetallics*, 2000, 8(9-11): 1339-1345.
- [4] Rahmel A, Quadackers W J, Schutze M. Fundamentals of TiAl oxidation - a critical review [J]. *Materials and Corrosion*, 1995, 46(5): 271-285.
- [5] Tang Z, Niewolak L, Shemet V, et al. Development of oxidation resistant coatings for gamma-TiAl based alloys [J]. *Materials Science and engineering A*, 2002, 328(1-2): 297-301.
- [6] Gong S K, Xu H B, Yu Q H, et al. Oxidation behavior of TiAl/TiAl-SiC gradient coatings on gamma titanium aluminides [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2000, 130(1): 128-132.
- [7] Xiang Z D, Rose S, Datta P K. Pack deposition of coherent aluminide coatings on gamma-TiAl for enhancing its high temperature oxidation resistance [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2002, 161(2-3): 286-292.
- [8] Liang W, Ma X X, Zhao X G, et al. Oxidation kinetics of the pack siliconized TiAl-based alloy and microstructure evolution of the coating [J]. *Intermetallics*, 2007, 15(1): 1-8.
- [9] Zhou C G, Xu H B, Gong S K, et al. A study on aluminide and Cr-modified aluminide coatings on TiAl alloys by pack cementation method [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2000, 132(2-3): 117-123.
- [10] RhysJones T N. Coatings for blade and vane applications in gas-turbines [J]. *Corrosion Science*, 1989, 29(6): 623-646.
- [11] Pomeroy M J. Coatings for gas turbine materials and long term stability issues [J]. *Materials & Design*, 2005, 26(3): 223-231.
- [12] Tawancy H M, Abbas N M, Bennett A. Role of Y during high temperature oxidation of an M-Cr-Al-Y coating on a Ni-base superalloy [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1994, 68: 10-16.
- [13] Vetter J, Knotek O, Brand J, Beele W. MCrAlY coatings deposited by cathodic vacuum arc evaporation [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1994, 68: 27-31.
- [14] Knotek O, Lugscheider E, Löffler F, et al. Arc evaporation of multicomponent MCrAlY cathodes [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1995, 74-5(1-3): 118-122.
- [15] Dupin N, Ansara I, Sundman B. Thermodynamic re-assessment of the ternary system Al-Cr-Ni [J]. *Calphad - computer coupling of phase diagrams and thermochemistry*, 2001, 25(2): 279-298.
- [16] Birks N, Meier G H, Pettit F S. *High temperature oxidation of metals* [M]. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2006.
- [17] Tang Z L, Wang F H, Wu W T. Effect of MCrAlY overlay coatings on oxidation resistance of TiAl intermetallic compound [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1998, 99(3): 248-252.

作者地址: 辽宁省沈阳市大东区东塔街6号 110043  
 沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司技术中心  
 Tel: 136 4497 5089  
 E-mail: leo100223@163.com

\*\*\* \*\* \*\* \*\* \*\*

#### • 学术动态 •

#### 工业和信息化部批准八项再制造标准立项

工业和信息化部印发2011年第一批行业标准制修订计划(工信厅科[2011]75号),批准激光再制造八项标准立项。这八项标准为:《激光修复轧机扁头套 技术条件》、《激光再制造高炉煤气余压透平发电装置动叶片 技术条件》、《激光再制造高炉煤气余压透平发电装置静叶片 技术条件》、《激光再制造螺杆压缩机 技术条件》、《激光再制造烟气轮机轮盘 技术条件》、《激光再制造烟气轮机叶片 技术条件》、《激光再制造轴流风机 技术条件》、《在线激光修复轧机牌坊 技术规范》。

上述八项标准突出了激光再制造的技术要求和条件,对于提升再制造质量和技术水平,推动激光再制造技术的推广应用将产生积极影响,尤其是近年来激光再制造技术在冶金轧辊、热连轧机等关键部件和汽轮机等动力设备再制造上得到日益广泛应用,标准的制订将大力推进激光再制造产业化步伐。

(来源:工业与信息化部网站)