doi：10.3969/j.issn.1007-9289.2012.02.015

空心阴极电弧镀 NiCrAlY 涂层的抗氧化性能

李 民[1]，袁福河[2]，牛昌安[2]，张 鹏[2]，史凤岭[2]，张佳平[2]，王 璐[2]
（1. 驻黎明公司军代表室，沈阳 110043；2. 中航工业沈阳黎明航空发动机（集团）有限责任公司 技术中心，沈阳 110043）

摘 要： 采用空心阴极电弧离子镀技术制备 NiCrAlY 涂层，研究涂层的高温抗氧化性能。结果表明涂层组织致密，与合金结合状态良好。电弧离子镀 NiCrAlY 涂层在 1 100 ℃恒温氧化 100 h 后增重只有 2.22 mg/cm^2，在 100 次循环氧化后仍没有失重现象，其抗恒温氧化和抗循环氧化性能远优于成分相近的超音速火焰喷涂、爆炸喷涂和大气等离子喷涂的 NiCrAlY 涂层。电弧离子镀 NiCrAlY 涂层在恒温氧化和循环氧化过程中表面均形成了连续致密、粘附性的氧化铝保护膜。氧化膜没有翘起和剥落现象，涂层组织在氧化后仍然完整致密。热喷涂 NiCrAlY 涂层在上述氧化过程中则生成了保护性较差的 Ni、Cr 和 Al 混合氧化物，并发生了氧化膜剥落，同时有严重的内氧化现象。

关键词： 空心阴极电弧镀；喷涂；涂层；氧化
中图分类号： TG174.444 **文献标识码：** A **文章编号：** 1007-9289(2012)02-0086-06

Oxidation Resistance of the NiCrAlY Coating Prepared by Hollow Cathode Arc Ion Plating Technique

LI Min[1], YUAN Fu-he[2], NIU Chang-an[2], ZHANG Peng[2], SHI Feng-ling[2], ZHANG Jia-ping[2], WANG Lu[2]
(1. The Military Representative Office of Shenyang Liming Engine Manufactory Company, Shenyang 110043; 2. Technical Center of Shenyang Liming Aero-engine (Group) Corporation Ltd., AVIC, Shenyang 110043)

Abstract: NiCrAlY coating was deposited by hollow cathode arc ion plating technique, and the oxidation resistance at 1 100 ℃ was studied. The results show that the coating is dense and well adhesive to the nickel-base superalloy substrate. The arc ion plated NiCrAlY coating just increases 2.22 mg/cm^2 after isothermal oxidation for 100 h at 1 100 ℃ and loss no weight after 100 cycles of cyclic oxidation at 1 100 ℃, which makes it remarkably superior to high velocity oxygen-fuel, D-gun and air plasma sprayed NiCrAlY coatings with similar compositions concerning isothermal and cyclic oxidation resistance at 1 100 ℃. The dense, continuous and adherent alumina oxide scale develops on the arc ion plated coating surface during the isothermal or cyclic oxidation test at 1 100 ℃. In addition, no remarkable delamination and spallation is detected for the alumina scale formed on the arc ion plated NiCrAlY coating and the coating remains intact after oxidation at 1 100 ℃. On the contrary, the thermally spray NiCrAlY coatings suffer severe oxidation damage during tests and produce non-protective oxide consisting of nickel, chromium and aluminium. Moreover, the oxide films flake and the thermally sprayed coatings are susceptible to significant internal oxidation.

Key words: hollow cathode arc ion plating; thermal spray; coating; oxidation

0 引 言

MCrAlY（M 主要指 Ni 金属元素，有时也使用 Co 或 Fe 金属元素）合金涂层作为第三代高温涂层，在涡轮叶片等高温合金部件的应用中发挥

收稿日期： 2011-11-11；**修回日期：** 2012-03-05
作者简介： 李民（1973—），男（汉），吉林省吉林市人，工程师，硕士；**研究方向：** 金属材料的腐蚀与防护涂层

网络出版日期： 2012-03-16 16:35；**网络出版地址：** http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120316.1635.002.html
引文格式： 李民，袁福河，牛昌安，等. 空心阴极电弧镀 NiCrAlY 涂层的抗氧化性能 [J]. 中国表面工程，2012，25(2)：86-91.

着越来越重要的作用。涂层中的 Cr、Al 可以提高合金的抗氧化、抗热腐蚀能力，而 Y 则可以改善涂层表面氧化膜的粘附性[1-2]。这种涂层不仅具有很好的抗高温氧化和抗热腐蚀性能，而且有很好的韧性和抗热疲劳性能，因此被用作抗高温氧化的合金包覆涂层。提高 MCrAlY 涂层的抗氧化能力，可以减轻高温氧化环境对合金的化学腐蚀损伤，因此 MCrAlY 涂层的制备和氧化行为的研究是研制热障涂层的重要环节之一。

除大气等离子喷涂（APS）方法外，为了提高涂层的质量，还经常采用真空或低压等离子喷涂（LPPS）MCrAlY 涂层[3-4]，另外超音速火焰（HVOF）喷涂技术也开始得到重视[5-7]，用多弧离子镀（M-AIP）的方法制备 MCrAlY 涂层的研究报道则相对少一些[8-10]。空心阴极电弧离子镀（HCAIP）是另一种制备合金和陶瓷涂层的物理气相沉积技术，与多弧离子镀相比，使用该技术沉积涂层较快，更适合航空发动机用涂层的工业生产。

研究中使用 HCAIP 工艺方法沉积 MCrAlY 涂层，并与大气等离子喷涂、低压等离子喷涂、爆炸喷涂（D-gun Spray）和超音速火焰喷涂制得的 MCrAlY 涂层进行高温等温氧化、循环氧化性能的对比研究。

1　试验条件及方法

制备涂层所用基材为 K417G 镍基高温合金，空心阴极电弧离子镀靶材为 NiCrAlY 合金。电弧离子镀的工艺参数为：真空度低于 5.32×10^{-2} Pa、电弧电流（750±10）A、工作电压（33±3）V、沉积涂层时间（150±20）min。为了提高空心阴极电弧离子镀涂层和合金基体结合强度，需要对沉积的合金涂层在真空度不小于0.133 Pa的真空炉中进行 1 010 ℃保温 4 h 的真空扩散热处理。

电弧离子镀所用靶材和沉积涂层的化学成分见表 1，靶材中的 Fe、Si、C 和 Cu 为夹杂元素。

为了进行抗氧化性能的对比，采用 APS、LPPS、HVOF 和 D-gun Spray 等热喷涂工艺制备了 NiCrAlY 涂层。采用 METCO 9MC 喷涂设备和 9MB 喷枪进行 APS 喷涂，其工艺参数为：氩气、氢气流量分别为 2.55 m^3/h 和 0.48 m^3/h，电流强度 550 A，送粉速率 40 g/min，喷涂距离 130 mm。文献[11]给出了 LPPS 和 D-gun Spray 制备 NiCrAlY 涂层的工艺，文献[12]则描述了 HVOF 喷涂涂层的工艺参数。热喷涂所用的粉末成分和物理性能如表 2 所示。

表 1 电弧离子镀靶材名义成分及相应涂层的化学成分（质量分数/%）

Table 1 Nominal composition of the HCAIP target and deposited coating(w/%)

Element	Ni	Cr	Al	Y
Target	Bal.	21.3	13.0	0.4
Coating	Bal.	20.8	11.1	0.4
Element	Fe	Si	C	Cu
Target	0.1	0.1	0.01	≤0.05
Coating				

采用间断称重法在高温静态空气中进行涂层试样的恒温氧化试验。试样出炉时用自制石英小圆片逐个覆盖盛装试样的坩埚。在每氧化 25 h 后用感量为 5×10^{-5} g 的电光天平对试样称重。循环氧化试验则在配有循环氧化控制仪的立式管型炉中进行。在氧化温度保温 50 min、炉外空气中冷却 10 min 为一个循环氧化周期。

采用带有能谱分析（EDS）的 JSM-630F 型扫描电镜（SEM）、D/Max-2500PC 型 X 射线衍射（XRD）仪等设备观察分析涂层的组织结构、氧化产物表面形貌和氧化产物的变化。

2　试验结果与讨论

2.1　恒温氧化

2.1.1　恒温氧化动力学

对合金和涂层进行 1 100 ℃，100 h 氧化动力学试验的结果表明，K417G 基体合金在 1 100 ℃氧化增重很大，100 h 的氧化增重达到 68.91 mg/cm^2，表明合金在此温度抗氧化性能很差。施加涂层后，试样增重最大的为 APS NiCrAlY 涂层，为 5.72 mg/cm^2。因此 K417G 合金在施加各种方法制备的 NiCrAlY 涂层后其氧化增重速率明显减小，表明研究采用的热喷涂及空心阴极电弧镀方法制备的 NiCrAlY 涂层极大地提高了合金的抗高温氧化性能。图 1 是各种工艺方法制备的 NiCrAlY 涂层在 1 100 ℃恒温氧化 100 h 的动力学曲线，由图 1 可知 HCAIP NiCrAlY 涂层的氧化过程最慢，氧化 100 h 后增重只有2.22 mg/cm^2，而 D-gun Spray 和 APS NiCrAlY 涂层的增重值

表 2 热喷涂 NiCrAlY 涂层用粉末成分和物理性能

Table 2 Nominal composition and physical properties of the thermal spray powder

Element	Chemical composition w/%	Particle size distribution/mesh	Flowability /(s/50g)	Packing density /(g·cm^{-3})
Cr	22	270<10%	15.2	4.2
Al	10	270~320>80%		
Y	1	320<10%		
Ni	Bal.			

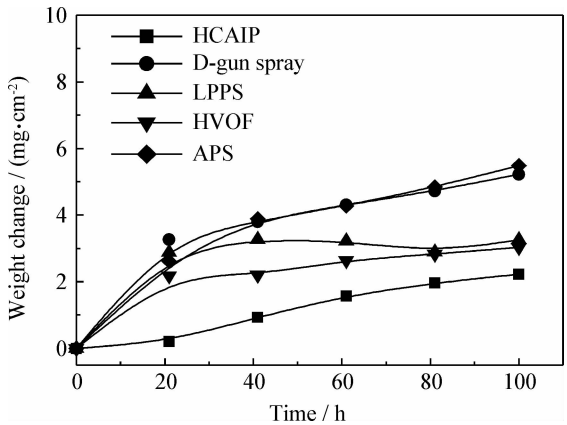


图 1 NiCrAlY 涂层在 1 100 ℃恒温氧化 100 h 的动力学曲线

Fig. 1 Isothermal oxidation kinetics of the NiCrAlY coatings at 1 100 ℃ for 100 h

最大，HVOF 和 LPPS NiCrAlY 涂层在 20 h 的氧化初期增重比较快，20 h 以后增重不明显。

2.1.2 截面形貌

XRD 相分析表明沉积并扩散后的 NiCrAlY 涂层由 γ′(Ni_3Al)和 γ(富 Ni，Cr)两相组成。

图 2(a)是 HCAIP NiCrAlY 涂层在 1 100 ℃氧化后的截面形貌，可以看出在恒温氧化 100 h 后，HCAIP 涂层表面形成了比较连续致密的氧化膜，氧化物以 Al_2O_3 为主(图 2(c))。涂层组织在氧化后仍然保持致密，没有内氧化产物出现，这与 HCAIP 镀层具有优异的抗恒温氧化性能一致。HVOF NiCrAlY 涂层在恒温氧化过程中其表面生成了基本连续的氧化膜，氧化膜内成分比较复杂，为 Al、Cr、Ni 等元素的混合氧化物(图 2(d))。从结果来看，混合氧化物可能为 $Ni(Al,Cr)_2O_4$/NiO[13]。另外在涂层内部还有很多粗大的 Al_2O_3 氧化产物生成(图 2(b))。

图 3(a)是 D-gun Spray NiCrAlY 涂层试样在 1 100 ℃氧化后的截面形貌。可见氧化膜不连续，基本上是在涂层的次表面生长，这种氧化膜主要是保护性的 Al_2O_3 膜。涂层中也有大量的氧化产物出现，但是内氧化产物弥散分布，另外在涂层和合金界面也有一层连续的氧化铝膜生成。涂层表面在氧化过程中生成了 Al、Cr、Ni 的混合氧化物，并且整个涂层的内部氧化也十分严重，表面的混合氧化物剥落明显(图 3(b))。

LPPS NiCrAlY 涂层表面在 1 100 ℃恒温氧化 100 h 后也生成了 Al、Cr、Ni 的混合氧化物，混合氧化物在厚度方向生长不均匀，且出现了开裂现象。不过涂层的内部没有明显的氧化现象，涂层组织仍然十分致密。

2.2 循环氧化

2.2.1 循环氧化动力学

K417G 合金在 1 100 ℃循环氧化 100 h 后表面氧化皮剥落严重，因此其循环氧化动力学表现为严重的失重现象，失重值达到了 −65.98 mg/cm^2。涂层试样在 1 100 ℃循环氧化 100 h 的动力学实验结果表明，施加涂层后试样氧化失重减小，但有的涂层试样失重仍然很严重。其中 HCAIP NiCrAlY 涂层的抗循环氧化能力最优，未出现失重现象，D-gun Spray 和 APS NiCrAlY 涂层失重严重，LPPS 和 HVOF NiCrAlY 涂层也有轻度的失重现象，但没有前两种涂层严重(见图 4)。

2.2.2 截面形貌

图 5 为上述循环氧化后的 NiCrAlY 涂层试样表面的截面形貌，观察图 5 发现 HCAIP NiCrAlY 涂层结合力很好，氧化增重很小，氧化膜致密，并且在循环氧化过程中没有出现明显的涂层和氧化膜剥落的现象(图 5(a))。

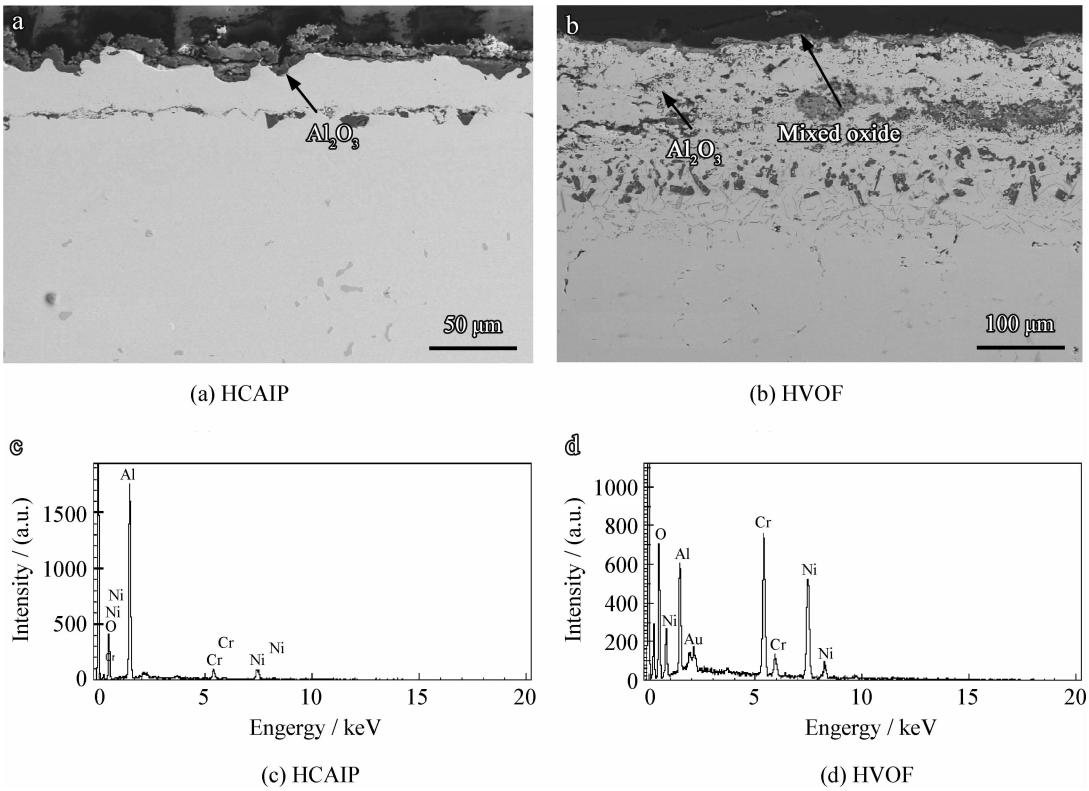


图 2 在 1 100 ℃氧化 100 h 后的 NiCrAlY 涂层的截面形貌及其能谱分析

Fig. 2 Cross-sectional morphologies and corresponding EDS analysis of NiCrAlY coatings after isothermal oxidation test at 1 100 ℃ for 100 h

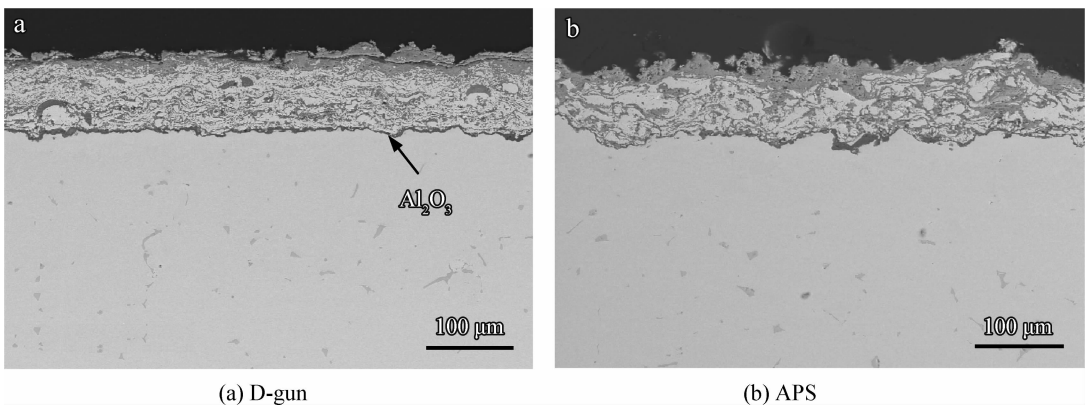


图 3 爆炸喷涂和等离子喷涂的 NiCrAlY 涂层在 1 100 ℃恒温氧化 100 h 后的截面形貌

Fig. 3 Cross-sectional morphologies of the D-gun and APS NiCrAlY coatings after isothermal oxidation at 1 100 ℃ for 100 h

由图 5(b)可以看出，HVOF NiCrAlY 涂层结合力较好，循环氧化过程中氧化皮只有少许剥落，但在循环氧化 60 h 之前试样的氧化增重较大。循环氧化过程中试样四个棱处的氧化膜在氧化 60 h 后发生脱落，对应循环氧化动力学的开始失重点，但试样的两个大面涂层都没有脱落现象。

D-gun Spray 和 APS NiCrAlY 涂层结合力较差，在循环氧化过程中都出现了涂层局部或全部开裂和脱落的现象。涂层表面生成的氧化物以 Cr_2O_3 为主，还有一定量的 Ni 和 Al 的氧化物。在涂层内有大量的不连续 Cr、Ni、Al 的氧化物(图 5(c)5(d))。

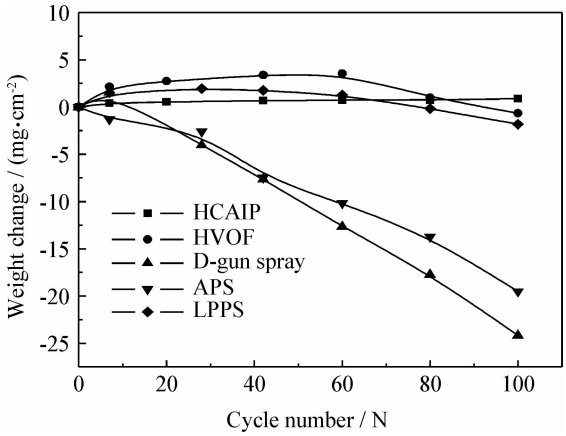


图 4 NiCrAlY 涂层在 1 100 ℃ 100 h 的循环氧化动力学

Fig. 6 Cyclical oxidation kinetics of NiCrAlY coatings at 1 100 ℃ for 100 h

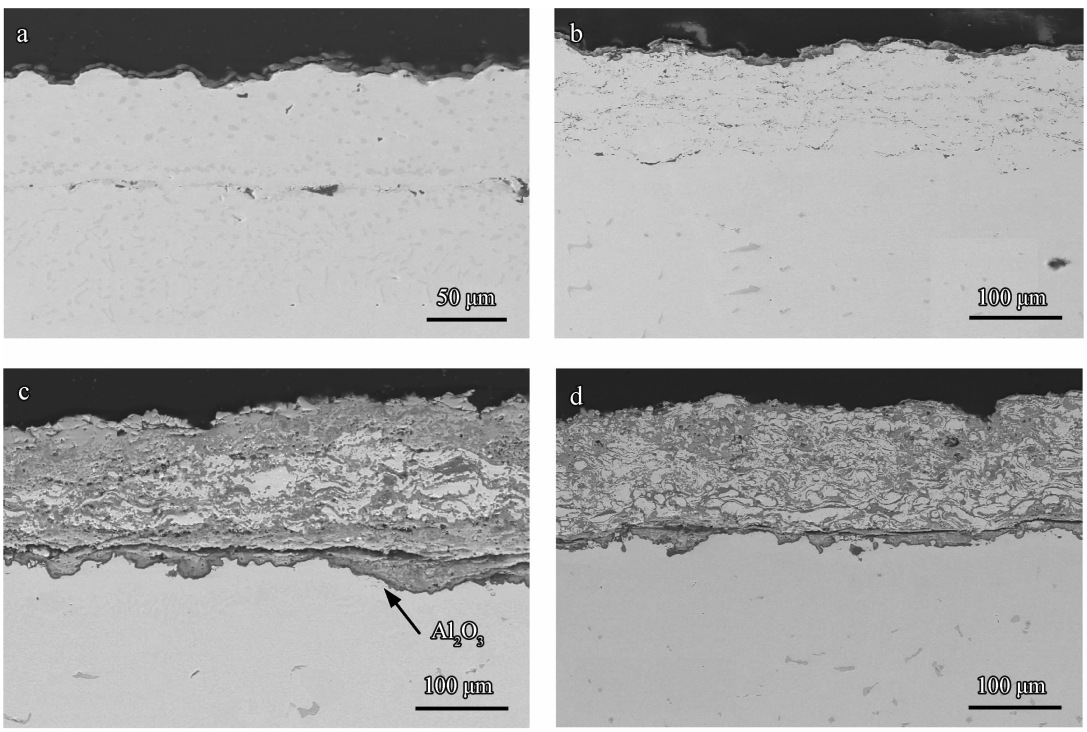
LPPS 涂层试样在 1 100 ℃循环氧化后的 NiCrAlY 涂层结合状态良好，涂层表面生成了 Cr、Ni、Al 的混合氧化物，表面氧化膜下面则生成了连续的 Al_2O_3 层。涂层氧化比较严重，氧化皮剥落比较厉害，涂层退化严重。

3 结 论

(1) 采用空心阴极电弧离子镀技术制备的 NiCrAlY 涂层在 1 100 ℃的抗恒温氧化和抗循环氧化性能远优于成分相近的超音速火焰喷涂、爆炸喷涂、大气等离子喷涂以及低压等离子喷涂的 NiCrAlY 涂层。

(2) 在 1 100 ℃的恒温氧化和循环氧化过程中电弧离子镀 NiCrAlY 涂层表面形成了连续致密、粘附性很好的保护性氧化铝膜。热喷涂 NiCrAlY 涂层在相同条件的氧化过程中则生成了保护性差的 Ni、Cr、Al 的混合性氧化物。

(3) 电弧离子镀 NiCrAlY 涂层组织在氧化试验后仍然完整致密，没有翘起和剥落现象。热喷涂 NiCrAlY 涂层在恒温氧化和循环氧化过程中很容易发生氧化膜剥落，并有严重的内氧化现象。



(a) HCAIP (b) HVOF (c) D-gun (d) APS

图 5 NiCrAlY 涂层在 1 100 ℃循环氧化 100 h 后的截面形貌

Fig. 5 Cross-sectional morphologies of the NiCrAlY coatings after cyclical oxidation test at 1 100 ℃ for 100 h

参考文献

[1] Smeggil J G. Some comments on the role of yttrium in protective oxide scale adherence [J]. Mater. Sci. Eng. A, 1987, 87: 261-265.

[2] Stott F H, Wood G C. Growth and adhesion of oxide scales on Al_2O_3-forming alloys and coatings [J]. Mater. Sci. Eng. A, 1987, 87: 267-274.

[3] Peichl A, Beck T, Vöhringer O. Behavior of an EB-PVD thermal barrier coating system under thermal-mechanical fatigue loading [J]. Surf. Coat. Technol., 2003, 162(2/3): 113-118.

[4] Czech N, Juez-Lorenzo M, Kolarik V, et al. Influence of the surface roughness on the oxide scale formation on MCrAlY coatings studied in situ by high temperature X-ray diffraction [J]. Surf. Coat. Technol., 1998, 108/109: 36-42.

[5] Brandl W, Toma D, Krüger J, et al. The oxidation behavior of HVOF thermal-sprayed MCrAlY coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 1997, 94/95: 21-26.

[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] Tang F, Ajdelsztajn L, Kim G E, et al. Effects of surface oxidation during HVOF processing on the primary stage oxidation of a CoNiCrAlY coating [J]. Surf. Coat. Technol., 2004, 185(2-3): 228-233.

[8] Vetter J, Knotek O, Brand J, et al. MCrAlY coatings deposited by cathodic vacuum arc evaporation [J]. Surf. Coat. Technol., 1994, 68/69: 27-31.

[9] Wang B, Gong J, Wang A Y, et al. Oxidation behavior of NiCrAlY coatings on Ni-based superalloy [J]. Surf. Coat. Technol., 2002, 149(1): 70-75.

[10] Wang B, Gong J, Sun C, et al. The behavior of MCrAlY coatings on Ni_3Al-base superalloy [J]. Mater. Sci. Eng., 2003, A357(1-2): 39-44.

[11] Zhang Y J, Sun X F, Zhang Y C, et al. A comparative study of DS NiCrAlY coating and LPPS NiCrAlY coating [J]. Mater. Sci. Eng., 2003, A360(1-2): 65-69.

[12] Yuan F H, Chen Z X, Huang Z W, et al. Oxidation behaviour of thermal barrier coatings with HVOF and detonation-sprayed NiCrAlY bondcoats [J]. Corrosion Science. 2008, 50(6): 1608-1617.

[13] Ajdelsztajn L, Picas J A, Kim G E, et al. Oxidation behavior of HVOF sprayed nanocrystalline NiCrAlY powder [J]. Mater. Sci. Eng., 2002, A338(1-2): 33-43.

作者地址：沈阳市大东区东塔街 6 号　　110043
中航工业黎明技术中心冶金技术研究所
Tel：(024) 2438 3658(袁福河)
E-mail：fhyuan@gmail.com

·学术动态·

2012 再制造国际论坛暨首届国际再制造产品展览将在北京召开

2012 再制造国际论坛暨首届国际再制造产品展览将于 2012 年 9 月 19～21 日在北京召开。大会为期 3 天，19 日召开中波科学家和工程师高峰对话，20～21 日召开再制造国际学术会议。大会和论文的语言均为英语，大会届时提供同声传译。

本次大会结合我国循环经济发展和十二五战略性新兴产业发展规划，拟以再制造和战略性新兴产业为主题，邀请国际再制造领域权威专家相互交流再制造领域最新研究成果，探讨再制造领域的创新热点问题，分析再制造产业发展形势，探讨再制造在中国面临的机遇与挑战，共议再制造国际合作交流措施，为进一步提升我国再制造能力水平提供良好的交流平台；届时中波双方专家就中波科学家和工程师对话中心的合作方式和研究内容进行深入交流，促进中波政府间的科技合作。会议同时组织国内外再制造最新技术和产品展示。

会议在世界范围内向有关专家学者征集学术论文，欢迎踊跃投稿。投稿论文将由大会学术委员会评审决定录用。录用论文在会上宣读后全部收入《2012 再制造国际学术会议论文集》。投稿论文一律使用英语，论文宣讲推荐用英文，中文亦可。请作者在 6 月 10 日前提交论文全文，同时写明详细地址及电子邮箱，全文用电子邮件并使用 MS WORD 文件形式。征文电子邮箱 E-mail：RemanufactureForum@163.com。

（郭伟玲 供稿）