

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2013.06.004

# 高能高速等离子喷涂 MCrAlY 涂层的抗高温氧化性能

吕艳红, 王 峻, 吴子健

(中国钢研科技集团有限公司, 北京 100081)

**摘 要:** 为提高 Ni<sub>3</sub>Al 基高温合金 IC6 的抗高温氧化性能, 采用高能高速等离子喷涂设备在其表面制备了 MCrAlY 涂层, 测试了 1 000 ℃ 高温条件下经 300 h 氧化后涂层的抗氧化性能。结果表明: 300 h 试验后, 涂层的单位面积氧化增重为 5.584 g/m<sup>2</sup>, 氧化速率为 0.019 g/m<sup>2</sup>·h, 达到了完全抗氧化级。分析认为: 高能高速等离子喷涂工艺制备的 MCrAlY 涂层与基体结合紧密, 孔隙、裂纹及氧化物夹杂含量少, 有效的阻隔了氧气的扩散通道, 使得氧化物的生长缓慢。同时, 在高温氧化过程中, 涂层表面生成了大量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, 阻碍了金属原子与氧原子的扩散, 降低了涂层的氧化速率。另外涂层中含有的 Y 及 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增加了氧化膜的粘附性, 对氧元素的扩散具有抑制作用。

**关键词:** MCrAlY 涂层; 抗高温氧化; 高能; 高速; 等离子喷涂

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2013)06-0024-05

## Performance of High Temperature Oxidation Resistance of MCrAlY Coating Prepared by High-energy and High-speed Plasma Spraying

LV Yan-hong, WANG Jun, WU Zi-jian

(China Iron & Steel Research Institute Group, Beijing 100081)

**Abstract:** To improve the high temperature oxidation resistance of Ni<sub>3</sub>Al-based alloy IC6, the MCrAlY coating was prepared by high-energy and high-speed plasma spraying equipment. After oxidation for 300 hours under high-temperature, the antioxidant property was tested. The results show that the oxidation weight is 5.584 g/m<sup>2</sup> and the oxidation rate is 0.019 g/m<sup>2</sup>·h, reaching the complete antioxidant level. It is analyzed that the coating is tightly combined with the base and the fewer pores, cracks, and oxide inclusions effectively block off the oxygen, which slows down the growth of oxide. A large amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films exist on the surface of the coating, which hinders the diffusion of the metal and oxygen and decrease the oxidation rate. Moreover, the element Y and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the coating increase the adhesion of the oxide and restrain the diffusion of oxygen.

**Key words:** MCrAlY coating; high temperature oxidation resistance; high-energy; high-speed; plasma spraying

## 0 引 言

IC6 合金是一种定向凝固 Ni<sub>3</sub>Al 基金属间化合物, 是 950~1 100 ℃ 范围内工作的燃气涡轮发动机导向叶片较为理想的材料。但由于该合金不含 Cr 而 Mo 含量较高, 高温抗氧化性能较差<sup>[1]</sup>。因此, 该合金用做涡轮导向叶片时必须涂覆高温抗氧化涂层加以保护。

MCrAlY (M 为 Co、Ni 或 Co+Ni) 涂层具有

优异的抗高温氧化、抗热腐蚀性能、较高的塑性以及与基体间较好的结合性能<sup>[2]</sup>, 是应用较广、综合性能较好的高温防护涂层, 该涂层常常作为热障涂层 (TBCs) 的粘结过渡层, 主要功能是提高 TBCs 的结合强度和防止因界面氧化和燃气腐蚀而导致的热障涂层早期失效。MCrAlY 涂层主要制备方法有物理气相沉积和等离子喷涂等<sup>[3]</sup>, 等离子喷涂具有成本低、效率高、可操作性强、涂

收稿日期: 2013-09-23; 修回日期: 2013-11-07

作者简介: 吕艳红(1976-), 女(汉), 河北景县人, 高级工程师, 博士; 研究方向: 热喷涂材料及工艺

网络出版日期: 2013-11-19 08:16; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131119.0816.003.html>

引文格式: 吕艳红, 王峻, 吴子健. 高能高速等离子喷涂 MCrAlY 涂层的抗高温氧化性能 [J]. 2013, 26(6): 24-28.

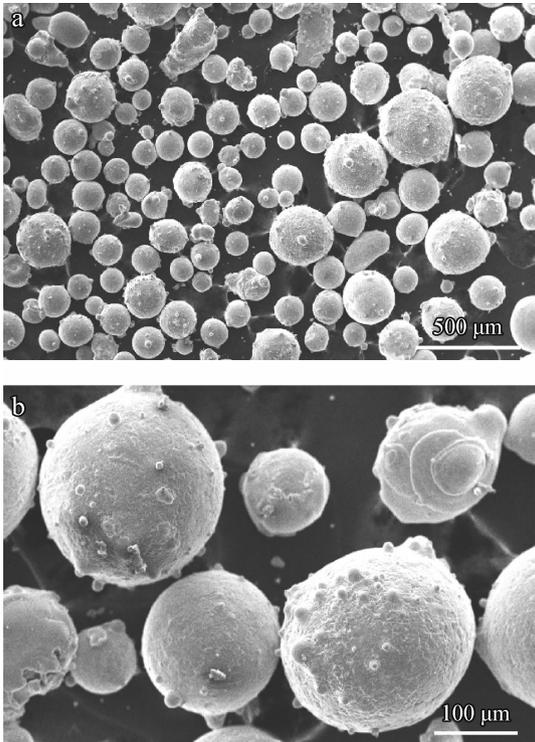
层厚度可调范围大等优点,已成为 MCrAlY 涂层的主要制备方法。

常规等离子喷涂制备的 MCrAlY 涂层孔隙率高,氧化物含量高,降低了涂层的结合强度和抗高温氧化性能,影响涂层的使用寿命。为了提高 IC6 合金表面高温防护涂层的综合性能,文中采用高能高速等离子喷涂工艺制备了 MCrAlY 涂层,测试了涂层的抗高温氧化性能,对涂层抗高温氧化机理进行了探讨。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 材料

喷涂材料选用自行研制的 NiCoCrAlY 粉末,粉末形貌见图 1,化学成分见表 1。粉末粒度为 45~106  $\mu\text{m}$ ;松装密度为 4.2  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;流动性为 0.34  $\text{s}/\text{g}$ 。基体材料为 Ni<sub>3</sub>Al 基 IC6 高温合金。



(a) Low magnification (b) High magnification  
图 1 MCrAlY 粉末形貌

Fig. 1 Morphologies of the MCrAlY powder

### 1.2 MCrAlY 涂层的制备

用丙酮将待喷涂表面清洗干净,而后进行喷砂处理,使基体的表面粗糙度  $R_z$  达到 25~60。采用自行研制的 PS-100 型高能高速等离子喷涂设备制备 MCrAlY 涂层,喷涂工艺参数见表 2。

表 1 MCrAlY 粉末的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of MCrAlY powder( $\omega/\%$ )

Element	Ni	Cr	Al	Y	O	Co
Content	32.96	21.58	8.84	0.97	0.018	Bal.

表 2 涂层制备工艺参数

Table 2 Preparation parameters of the coating

Parameters	Value
Arc voltage/V	120
Arc current/A	580
Spraying distance/mm	120
Flow rate of Ar/( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	58
Flow rate of $\text{H}_2$ /( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	6
Flow rate of $\text{N}_2$ /( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	15
Flow rate of powder/( $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$ )	50

### 1.3 涂层显微组织和相结构测试

采用 Olympus-PME3 光学金相显微镜观察涂层氧化前后的组织状态,借助 X 射线衍射仪(XRD)分析涂层(端面)高温氧化前后的物相组成。

### 1.4 涂层抗高温氧化性能的测定

涂层抗高温氧化性能测试按照 HB5258-2000《钢及高温合金的抗氧化性测定试验方法—氧化增重法》进行。试验温度:1 000  $^{\circ}\text{C}$ ;氧化时间:300 h。

为确保数据的准确性,试样的圆周和端面均喷涂涂层,涂层表面磨加工至粗糙度  $R_a$  0.63~1.25  $\mu\text{m}$ ,厚度 0.10~0.15 mm。平行试样 3 件。

数据记录:试验 5 h 后取出称重一次,25 h 后取出试样再次称重,而后每隔 25 h 称重一次,100 h 时后每隔 50 h 取出称重一次。

结果评定:将试验所得数据,按照公式(1)(2)计算单位面积氧化增重和平均氧化速度,取 3 件试样的平均值作为试验的最终结果。

单位面积氧化增重( $G^+$ )按照下式计算:

$$G^+ = \frac{m_2 - m_1}{S} \quad (1)$$

其中, $G^+$ 为单位面积氧化增重, $\text{g}/\text{m}^2$ ;  $m_2$ 为试验前试样与容器的和重, $\text{g}$ ;  $m_1$ 为试验后试样与容器的和重, $\text{g}$ ;  $S$ 为试样的原始表面积, $\text{m}^2$ 。

平均氧化速率( $\overline{K^+}$ )按下式计算:

$$\overline{K^+} = \frac{G^+}{t} \quad (2)$$

其中, $K^+$ 为平均氧化速率, $g/m^2 \cdot h$ ;  $G^+$ 为平均单位面积氧化增重, $g/m^2$ ;  $T$ 为试验时间, $h$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 涂层的显微组织和物相组成

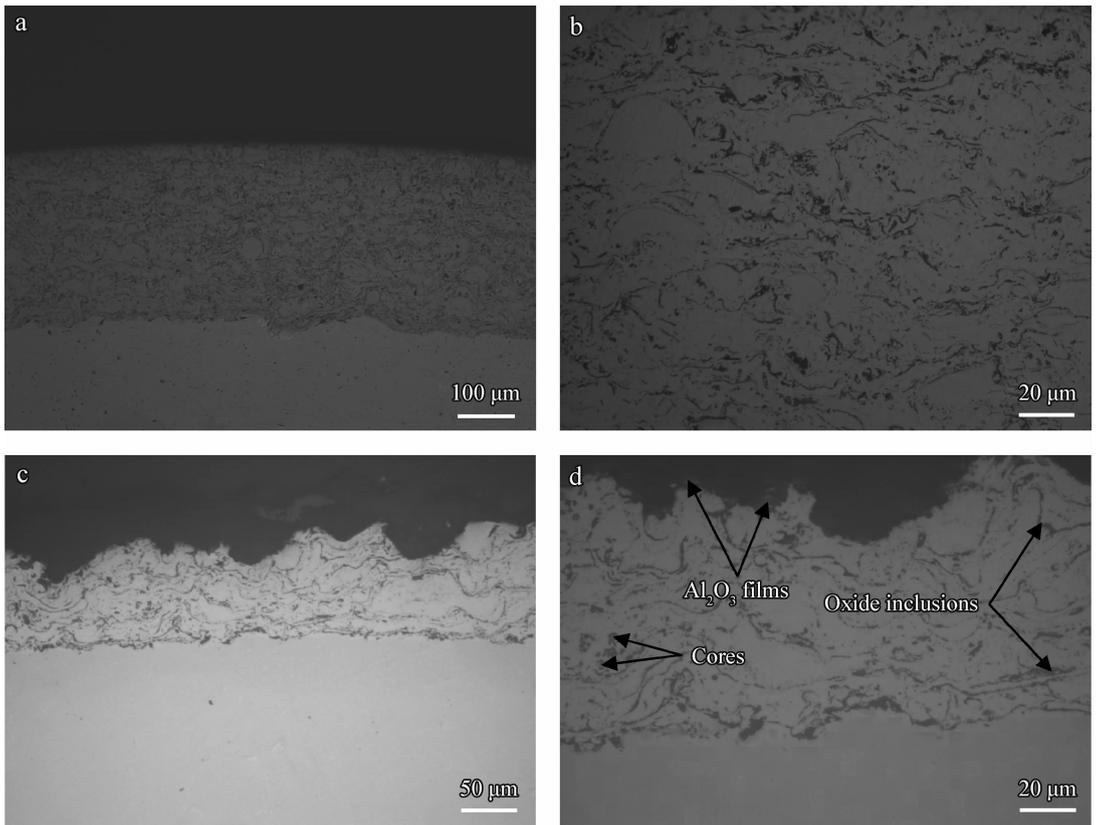
高温氧化试验前后 MCrAlY 涂层显微组织见图 2,其中(a)(b)为氧化前显微组织,采用了经磨削加工的试样;图(c)(d)为氧化后显微组织。为避免切削制样对涂层分析造成的影响,氧化后采用未经磨削加工的随炉试样。

由图 2(a)(b)可知,喷涂态的 MCrAlY 涂层显微组织中颗粒大部分呈扁圆状,存在部分形状不规则的半熔融或未熔化球状颗粒,涂层致密性好,氧化物含量及夹杂较少,涂层与基体结合紧密。

文中喷涂时选择了低含氧量的 MCrAlY 粉末材料,为控制涂层中的氧化物含量提供了保障;高能高速等离子射流集中,能量密度高,喷涂粉末加热时间长,熔粒速度高,得到的涂层结合强度高,孔隙率低<sup>[4]</sup>,使涂层质量得到明显的改善。

由图 2(c)(d)可知,高温氧化后,氧化物含量明显增多,孔隙和缺陷增多,涂层与基体之间存在断断续续的剥离现象。氧化过程中,涂层中的裂纹、孔隙和夹杂成为高温气体的扩散通道,氧气经此类通道到达结合面,对结合面优先腐蚀,造成涂层逐渐剥离。由于涂层颗粒之间存在搭接界面,为金属离子的迁移提供了短程通道,因此颗粒搭接部位氧化层生长较快,亦成为优先腐蚀源,形成氧化物夹杂,最终导致涂层产生结合面剥落或氧化膜层状剥落。

图 3 为氧化前后的涂层衍射图谱。由衍射分析知,氧化前涂层主要由  $\gamma$  相(镍及固溶体)组成,



(a) Low magnification, before oxidation (b) High magnification, before oxidation (c) Low magnification, after oxidation (d) High magnification, after oxidation

图 2 涂层氧化前后的显微组织

Fig. 2 Microstructure of MCrAlY coating before and after oxidation

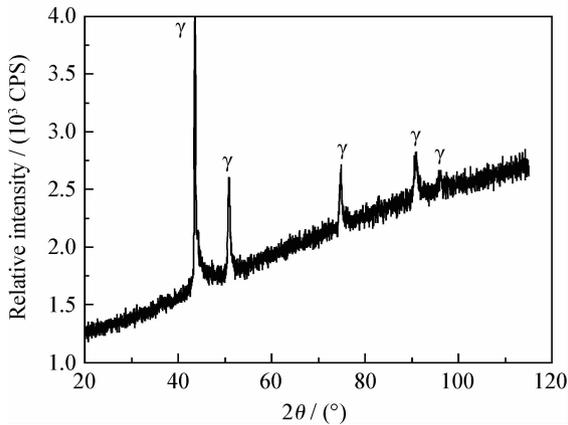
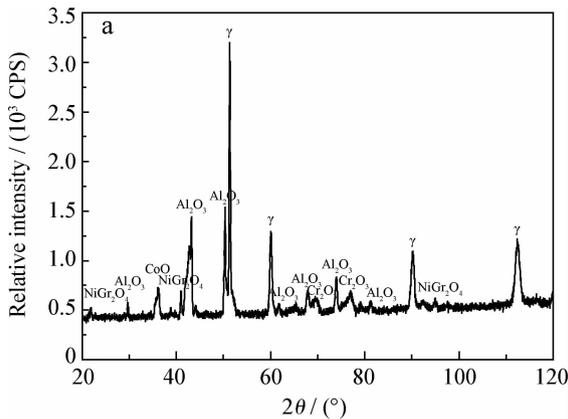
说明采用高速等离子喷涂工艺对涂层中氧化物含量的控制起到了明显的改善作用。氧化后涂层表面产生了较多的  $Al_2O_3$  以及少量的  $CoO$ 、 $Cr_2O_3$  和尖晶石类氧化物  $NiCr_2O_4$ 。高温氧化过程中,金属元素(如 Al,Cr,Ni 等)不断向外扩散, $O_2$  向内扩散,金属元素与氧在涂层表面生成了热生长氧化物(TGO)<sup>[5]</sup>,由于 Al 的扩散速度较快,优于其他元素与氧生成  $Al_2O_3$  膜,随着时间的延长,Al 被大量消耗后,其它金属离子向外扩散与  $O_2$  结合形成  $CoO$ 、 $Cr_2O_3$  等多种氧化物, $Cr_2O_3$  进而通过与 Ni 和  $O_2$  反应生成  $NiCr_2O_4$  尖晶石相<sup>[6]</sup>。由于  $CoO$  和  $NiCr_2O_4$  含量较少且在氧化后期生成,尚未对氧化速率产生影响。

速率逐渐降低。在随后的氧化过程中,涂层始终处于平稳的氧化增重状态,300 h 试验结束后,涂层表面生成了一层较厚的绿色氧化膜,但未见明显的氧化膜脱落和开裂现象。根据公式(1)(2)计算,涂层的单位面积氧化增重为  $5.584 \text{ g/m}^2$ ,氧化速率为  $0.019 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,涂层的抗高温氧化性能达到了完全抗氧化级。

表 3 MCrAlY 涂层的高温氧化试验结果

Table 3 Results of the high temperature oxidation resistance of the MCrAlY coating

Time/h	Average oxidation weight gain / $(\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$	Average oxidation rate/ $(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$
5	1.748	0.349
25	3.665	0.146
50	4.348	0.087
75	4.645	0.061
100	4.944	0.049
150	5.072	0.033
200	5.242	0.026
250	5.455	0.021
300	5.584	0.019



(a) Before oxidation (b) After oxidation

图 3 涂层氧化前后的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD of the coating before and after oxidation

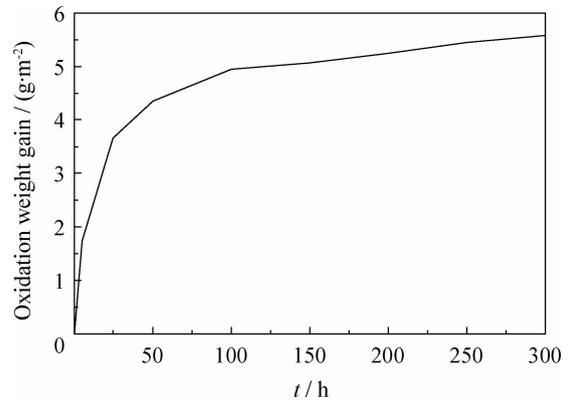


图 4 MCrAlY 涂层的氧化增重曲线

Fig. 4 Curve of the oxidation weight of the MCrAlY coating

### 2.2 涂层的抗高温氧化性能

涂层单位面积氧化增重和平均氧化速率见表 3,氧化动力学曲线见图 4 和图 5。

由试验结果可看出,氧化初期增重较为明显,氧化速度较快,50 h 后氧化增重趋于平缓,氧化

### 2.3 讨论

涂层中的缺陷如孔隙、裂纹、氧化物夹杂以及涂层与基体的结合状态等都极大的影响了涂层的抗高温氧化性能。涂层中孔隙和裂纹(特别是贯穿性孔隙和裂纹)含量高,高温气体通过孔隙和裂

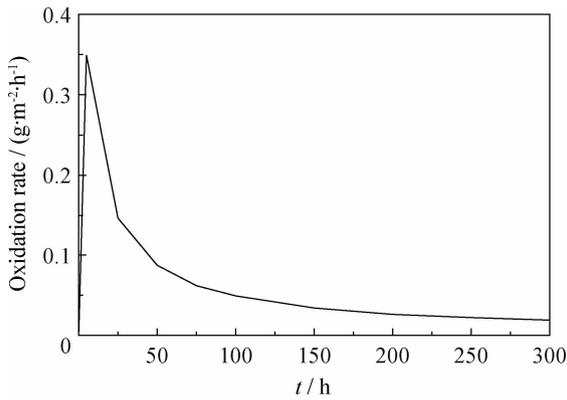


图5 MCrAlY涂层氧化速率曲线

Fig. 5 Curve of the oxidation rate of the MCrAlY coating

纹浸入结合面,致使结合面优先腐蚀破坏失效;涂层中的氧化物夹杂含量高,则会在该处优先形成点蚀,进而进一步扩大腐蚀面,直至涂层剥落;涂层与基体的结合不紧密,在高温热循环过程中,涂层易剥落失效。因此必须严格控制涂层中的缺陷。文中从材料、设备、工艺等3方面入手降低涂层中的缺陷。首先,优选低含氧量的 MCrAlY 粉末材料,控制涂层中氧化物含量;其次,采用高能高速等离子喷涂设备,制备的涂层结合强度高,孔隙率低;最后,优化涂层制备工艺。最终获得了孔隙率低,结合紧密,氧化物夹杂含量少的 MCrAlY 涂层(图2(a))。由于涂层内缺陷少,氧气的扩散通道被有效阻隔,因此氧化物的生长速率较慢,为涂层抗氧化性能的提高提供了保障。

高温下,氧化物的生长速率、成分和氧化膜的粘结性能也是影响涂层寿命的关键因素<sup>[7]</sup>。由于Al的迁移速度高于其它元素,Al扩散到边界与氧形成 $Al_2O_3$ 膜,大量的 $Al_2O_3$ 的形成能够有效地阻碍金属原子与氧原子的扩散<sup>[8]</sup>,使涂层的氧化速率大大降低。虽然 $NiAl_2O_4$ 、 $NiCr_2O_4$ 及CoO形成的氧化膜保护性较差,但其含量少且生长速度慢,不足以使涂层产生脆性剥落。另外,MCrAlY涂层中含有的Y及 $Y_2O_3$ 对氧元素的扩散具有一定的抑制作用,同时对氧化膜也有一定的钉扎作用,增加氧化膜的粘附性,阻碍氧的扩散<sup>[9]</sup>。

### 3 结论

(1) 采用高能高速等离子喷涂工艺制备的

MCrAlY涂层抗高温氧化性能优越,涂层在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 经300h热循环氧化后,单位面积氧化增重为 $5.584\text{ g/m}^2$ ,氧化速率为 $0.019\text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ ,具备完全抗氧化性能。

(2) 所制备的 MCrAlY 涂层致密性高,与基体结合状态好,氧化物夹杂及其它缺陷少。这些显微特性使得高温氧化过程中氧气的扩散途径减少,降低了氧化物的生长速率,提高了涂层的抗氧化性能。

(3) 在高温氧化过程中,由于Al元素的扩散速度快,氧化初期涂层表面生成了大量的 $Al_2O_3$ 膜, $Al_2O_3$ 膜的存在阻碍了其它金属原子与氧原子的结合,降低了涂层的氧化速率;涂层中含有的Y及 $Y_2O_3$ 也抑制了氧元素的进一步扩散,对氧化膜起到钉扎作用,增强了氧化膜的附着力,使涂层不易失效。

### 参考文献

- [1] 宋尽霞,李树索,肖程波,等. IC6合金NiCoCrAlY涂层在制作过程中的修复研究[J]. 材料工程, 2002(7): 20-23.
- [2] 陈雄伟,毕刚,唐慧. HVOF喷涂制备 MCrAlY涂层不同处理后的组织性能分析[J]. 热加工工艺, 2011, 40(2): 134-136.
- [3] 王东生,田宗军,陈志勇. TiAl合金表面激光重熔等离子喷涂 MCrAlY涂层研究[J]. 材料工程, 2009, (7): 72-78.
- [4] 吴子健,吴朝军,曾克里,等. 热喷涂技术与应用[M]. 北京:机械工业出版社, 2005: 48-49.
- [5] 陈慧君,李其连,程旭东,等. TGO对热障涂层失效的作用分析[J]. 材料保护, 2012, 45(3): 5-7.
- [6] 王冰,孙超,黄美东,等. IC-6高温合金的氧化性能与防护[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(1): 54-58.
- [7] 宋鹏,陆建生,赵宝禄,等. 活性元素影响 MCrAlY涂层氧化性能的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(7): 59-62.
- [8] 何业东,齐慧滨. 材料腐蚀与防护概论[M]. 北京:机械工业出版社, 2005: 1-32.
- [9] 段佳林. GH99高温合金及其 MCrAlY(Ta)(M=Ni,Co)涂层静态高温氧化行为研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2011.

作者地址:北京市海淀区学院南路76号7室 100081

中国钢研科技集团有限公司

Tel: (010) 6218 2731

E-mail: lyh7680@126.com