doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170404001

微观组织结构对 NiCrAIY 涂层抗高温氧化性能的影响

杨德明,高阳,周起帆,蔡林 (大连海事大学 热喷涂研究中心,辽宁 大连 116026)

摘 要:利用低压等离子喷涂 (LPPS) 和超音速火焰喷涂 (HVOF) 分别制备出具有两种典型组织的 NiCrAlY 涂层,分别 为层片状组织和粉末颗粒堆积结构。两种涂层的耐高温氧化性能试验在空气条件下进行,1100℃分别保温 5、10和 20 h, 以及在1200℃和1300℃分别保温 10 h。结果表明,在1100℃等温氧化条件下,层片状结构的 LPPS 涂层的抗高温 性能优于颗粒堆积结构的 HVOF 涂层,并且随着保温时间的增加,氧化增重呈现抛物线形式增长。在1200℃和1300℃ 变温氧化过程中,颗粒堆积结构的 HVOF 涂层的抗高温氧化性能高于 LPPS 涂层。

关键词:低压等离子喷涂;超音速火焰喷涂;NiCrAlY;抗高温氧化

中图分类号: TG174.442

文献标志码:A

文章编号:1007-9289(2017)05-0119-07

Effects of Microstructure on High Temperature Oxidation Resistance of NiCrAlY Coatings

YANG De-ming, GAO Yang, ZHOU Qi-fan, CAI Lin

(Center of Thermal Spray, Dalian Maritime University, Dalian 116026, Liaoning)

Abstract: Two types of NiCrAIY coatings with lamellar and particle accumulated microstructure were deposited by low pressure plasma spraying (LPPS) and high velocity oxy fuel spraying (HVOF), respectively. Oxidation of as-sprayed coatings of each type was carried out in air at 1 100 $^{\circ}$ C for 5, 10, 20 h, as well as 1 200 $^{\circ}$ C and 1 300 $^{\circ}$ C for 10 h. The results show that the LPPS coating with lamellar microstructure shows better oxidation resistance in the isothermal oxidation condition at 1 100 $^{\circ}$ C. With the increase of the holding time, the oxidation weight gain gradually decreases, which is similar to a parabola type. In the oxidation process at 1 200 $^{\circ}$ C and 1 300 $^{\circ}$ C, the high temperature oxidation resistance of the HVOF coating with particle accumulated microstructure is much better than that of the LPPS coating.

Keywords: low pressure plasma spraying (LPPS); high velocity oxy fuel spraying (HVOF); NiCrAlY; high temperature oxidation resistance

0 引 言

热障涂层 (TBCs) 由抗高温氧化的金属粘接 层 (MCrAlY) 与耐高温的陶瓷顶层 (YSZ) 涂层组 成^[1],陶瓷层主要起降低温度保护基体的作用^[2-3], 而粘接层可以改善陶瓷层与高温合金基体的结合 能力、热匹配等等^[3-5],更重要的是,在较高的温 度下 (900~1 300 ℃), MCrAIY 涂层与环境氧气发 生反应,在表面会形成一层 Al₂O₃ 保护层,阻止 氧气的进一步进入^[6]。因此, MCrAIY 涂层的抗高 温氧化能力直接影响到热障涂层的隔热性能,而 MCrAIY 涂层的抗高温氧化性能主要依赖于涂层 的组织、成分、制备过程以及氧化条件等等。

收稿日期: 2017-04-04; 修回日期: 2017-06-02

网络出版日期: 2017-09-11 17:07; 网络出版地址: http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170911.1707.030.html

通讯作者: 高阳 (1958—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 表面工程与热喷涂; E-mail: gaoyang@dlmu.edu.cn

基金项目: 辽宁省自然科学基金 (20170540084); 中央高校基本科研业务费专项资金 (3132017024)

引文格式:杨德明,高阳,周起帆,等. 微观组织结构对 NiCrAlY 涂层抗高温氧化性能的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(5): 119-125. YANG D M, GAO Y, ZHOU Q F, et al. Effects of microstructure on high temperature oxidation resistance of NiCrAlY coatings[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(5): 119-125.

Fund: Supported by Natural Science Foundation of Liaoning Province (20170540084) and Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (3132017024)

目前, 制备 MCrAlY 涂层的方法主要有低压 等离子喷涂[2,7-8]和超音速火焰喷涂[1,9-11]。对于热喷 涂来说,射流的状态直接影响着粉末颗粒的加热 与加速,而低压等离子喷涂与超音速火焰喷涂的 射流特性有着明显的差异。对于低压等离子喷涂, 等离子射流在低压条件下发生拉长和膨胀,相比 大气等离子喷涂,即保证了射流具有较高的温 度,又使其具有较高的速度和均匀性,更重要的 是在真空条件下喷涂,可以有效降低熔化金属粉 末颗粒的氧化。而超音速火焰喷涂的射流速度同 样比较高,但其射流的温度远远低于低压等离子 喷涂,导致粉末颗粒熔化不充分,大部分为半熔 化或表面熔化的状态,有的甚至未熔化状态。因 此两种喷涂方法制备涂层的组织会发生明显差异。 文中通过低压等离子喷涂和超音速火焰喷涂获得 两种不同组织的 NiCrAlY 涂层,比较两种涂层的 抗高温氧化性能,分析造成性能差异的原因。

1 试 验

1.1 粉体材料

试验所用 NiCrAlY 粉末为 H. C. Stark 公司生 产,型号为 AMPERIT 413,粉末的成分如表1 所 示。粉末的 SEM 形貌如图 1 所示,粉末为球形, 粒度范围为 15~45 μm,平均粒度为 22 μm。粉末 的 X 射线衍射分析结果如图 2 所示,粉末主要为 γ-NiCr 相,并且有少量的 β-NiAl 相。

表1 粉末的成分

Table 1	Chemical composi	(w/%)		
Eleme	nt Ni	Cr	Al	Y
Conte	nt 67	22	10	1



图 1 粉末的 SEM 形貌 Fig.1 SEM image of feedstock powder





1.2 涂层制备

喷涂试验所用基体为耐高温的 Fe-21Cr-5.6Al, 尺寸为 40 mm×4 mm,喷涂前进行喷砂处理。超 音速火焰喷涂采用 Sulzer Metco 的 DJ2700,低压 等离子喷涂采用自行设计研发设备^[12-13],表 2 和 表 3 为试验所采用的喷涂参数,为提高涂层与基 体之间的结合强度,在喷涂之前,使用火焰/等离 子射流对基体进行预热,利用红外测温仪测温, 达到 300 ℃ 左右后开始喷涂。试样在喷涂前后进 行平面磨削,以获得精确的基体与涂层厚度,便 于计算涂层与基体的表面积。对无涂层基体和两 种涂层试样进行线切割,获得 15 mm×15 mm 的方 块若干,将试样的各个面使用 38 μm (400 目)砂纸 进行打磨,为后续试验备用。

表 2 超音速火焰喷涂参数

T 11 0	D .	01.1		0 1	
Table 7	Daramatare e	st high	valocity	AVV TUAL	coroving
1 a D C Z	I arameters c	л шеп	VCIOCIUV	UAV IUCI	SDIAVINE
		4.2		- /	

Parameters	Values		
Flow of $O_2 / (L \cdot min^{-1})$	240		
Flow of $C_3H_8 / (L \cdot min^{-1})$	58		
Air / Mpa	0.69		
Spray distance / mm	230		
Powder feeding rate / ($g \cdot min^{-1}$)	35		

表 3 低压等离子喷涂参数

Table 3Parameters of low pressure pl	Table 3 Parameters of low pressure plasma spraying			
Parameters	Values			
Flow of main gas, Ar / (L·min ⁻¹)	40			
Flow of second gas, $H_2 / (L \cdot min^{-1})$	8			
Flow of carrier gas, Ar / $(L \cdot min^{-1})$	5			
Spray distance / mm	250			
Powder feeding rate / (g·min ⁻¹)	35			

1.3 高温氧化试验

高温氧化试验按照标准 HB5258-2000 进行。 将经过超声清洗的试样,使用分析天平 (精度 0.1 mg)进行称重,并记录试样的几何尺寸,用以 获得试样的表面积。利用箱式电阻炉 (XY-1700) 进行高温氧化试验,每次试验放入 3 种试样,分 别是无涂层基体、HVOF 涂层试样和 LPPS 涂层试 样,在1100℃分别保温 5、10 和 20h,以及在1200℃ 和1300℃ 的条件下各保温 10 h。冷却后的试样 进行称重,首先通过计算获得无涂层基体材料的 单位面积氧化增重,进而获得涂层试样基体部分 的氧化称重,将涂层试样的氧化增重减去基体的 增重量,可以得到涂层的单位面积氧化增重,并 且根据增重量绘制氧化动力学曲线。

1.4 涂层微观结构表征

涂层的截面经过镶嵌、研磨、抛光,利用光 学显微镜 (Olympus GX51F) 分析涂层的截面抛光 组织形貌,用 X 射线衍射仪 (Ricoh D/Max III A, Cu 靶) 分析涂层表面的相结构。



(a) Low magnification of LPPS coating

2 结果与讨论

2.1 涂层的显微组织

图 3 为低压等离子喷涂 (LPPS) 和超高速火焰 喷涂 (HVOF) 制备 NiCrAlY 涂层的金相显微组织, 可以看出两种方法制备的涂层均较为致密,利用 金相分析得到,两种涂层的孔隙率均低于1%。另 外涂层的氧化程度也较低。对于 LPPS, 粉末颗粒 在等离子射流中完全熔化, 粒子撞击基体表面扁 平化,形成的涂层为典型的层片状结构,此外由 于在低压条件下,环境氧含量低,因此涂层中未 发生氧化现象。而超音速火焰喷涂涂层的结构为 粉末颗粒堆积结构,这主要是由于超音速火焰喷 涂的射流温度较低,大多数粉末并未完全熔化, 或表面部分熔化, 而芯部未熔化, 撞击基体颗粒 不能充分的扁平化,大部分颗粒保持着原始粉末 颗粒的形态,并且较高的射流温度也导致了颗粒 在射流中的飞行时间降低,从而也降低了颗粒的 氧化,因此两种涂层的氧化程度均较低。



(b) High magnification of LPPS coating



(c) Low magnification of HVOF coating

(d) High magnification of HVOF coating

图 3 原始涂层的截面金相组织

Fig.3 Cross section microstructure of as-sprayed coatings

为了研究涂层的等温氧化过程中的氧化行 为,分别在1100 ℃ 的条件下保温5、10 和20 h, 图 4 为两种涂层在经过20 h 热处理以后的涂层截 面金相组织,可以看到经过空气条件下热处理以 后 LPPS 涂层和 HVOF 涂层内部组织依然保持层 片状结构和颗粒堆积结构,但层与层之间以及未 熔颗粒的周围均出现了更加明显的氧化物界线, 说明氧通过扩散由表面进入到涂层的内部。而在 不同保温时间的条件下,涂层的组织并未观察到 有明显的变化。

图 5 分别为 LPPS 涂层和 HVOF 涂层,在经过1100、1200 和1300 ℃,10 h 热处理涂层顶部



(a) LPPS coating

(b) HVOF coating

图 4 经 1 100 ℃、20 h 高温氧化后涂层的截面金相组织 Fig.4 Cross section microstructure of the coatings after high temperature oxidation at 1 100 ℃ for 20 h



(a) LPPS coating at 1 100 °C





(c) LPPS coating at 1 200 $^\circ\!\!\mathbb{C}$

(d) HVOF coating at 1 200 $^\circ\!\!\mathbb{C}$



(e) LPPS coating at 1 300 °C

(f) HVOF coating at 1 300 °C

图 5 经 1 100、1 200 和 1 300 ℃, 10 h 高温氧化后涂层顶部的截面金相组织 Fig.5 Cross section microstructure of the top coatings after hight temperature oxidation at 1 100, 1 200 and 1 300 ℃ for 10 h 的截面组织,可以看到两种涂层的表面均形成了 一层热生长氧化物层(TGO),并且随着温度的升 高,TGO层逐渐增厚,在1100℃和1200℃时, TGO层的厚度约为2μm和4μm,并且LPPS涂 层和HVOF涂层的TGO层厚度差别并不明显,当 温度达到1300℃时,对于LPPS涂层,TGO的厚 度达到10μm左右,HVOF涂层的厚度也达到8μm, 说明在1300℃条件下,涂层发生了明显的氧化, 原始涂层较为平滑的表面经过1300℃氧化以后 变得凹凸不平,但涂层对基体的包裹性良好,涂 层与基体之间未发生剥离现象。薄而致密的TGO 层可以阻止氧的进一步扩散,随着TGO层的增 厚,将导致TGO内部应力增加,甚至断裂^[3],但 试验过程中未发现氧化物层与涂层剥离的现象。

2.2 氧化增重

两种涂层在 1 100 ℃ 条件下 5、10 和 20 h 的 等温氧化增重曲线如图 6 所示,可以看到两种涂 层的氧化增重曲线均为抛物线形式,在氧化的初 期,氧化增重急剧增加,随着氧化时间的增加, 氧化增重逐渐变得平缓,这主要是由于 TGO 层的形 成隔绝了氧的进一步扩散,因此氧化的速率降低。 LPPS 制备的层片状结构涂层与 HVOF 涂层制备的 颗粒堆积结构涂层相比,层片状结构涂层在 1 100 ℃ 条件下展现了更为优异的抗高温氧化能力。





图 7 为两种涂层在 1 100、1 200 和1 300 ℃ 分 别保温 10 h 的氧化增重曲线,与 1 100 ℃ 的氧化 增重结果相反,在 1 200 ℃ 和 1 300 ℃ 条件下, HVOF 涂层的氧化增重要低于 LPPS 涂层,可以 看出,在不同的温度条件下,两种涂层的抗高温 氧化性能出现了明显的差异,在 1 100 ℃ 时 LPPS 涂层的抗高温氧化性能高于 HVOF 涂层, 而在 1 200 ℃ 以上时 HVOF 涂层的抗高温氧化性 能高于 LPPS 涂层。



图 7 在 1 100、1 200 和 1 300 ℃ 保温 10 h 涂层的氧化增重 Fig.7 Weight gain of coatings at 1 100, 1 200 and 1 300 ℃ for 10 h

从图 5 中看到,在1100 ℃时两种涂层的 TGO 层厚度相差不明显,说明氧化层的增厚并不是造 成两者差异的主要原因;根据图 4 金相照片图像 分析可知,HVOF 制备的颗粒堆积结构涂层的氧 化物比率要明显多于 LPPS 制备的层片状组织, 这也许是造成前者氧化增重高的重要原因。由于 HVOF 颗粒堆积结构涂层的颗粒之间结合较弱, 氧更加容易沿着界线扩散到涂层当中,导致了在 1100 ℃时 HVOF 颗粒堆积结构涂层的抗高温氧 化性能低于 LPPS 层片状结构涂层。而对于 1200 ℃ 和 1 300 ℃,TGO 层开始增厚,LPPS 涂层的 TGO 层厚度要高于 HVOF 涂层,在 1 300 ℃ 时尤 为明显,如图 5(e)(f)所示,因此 TGO 层的厚度对 于涂层的增重影响较大。

2.3 涂层表面的相结构

为研究 TGO 层相结构,对试样表面进行了相 分析。图 8 为两种涂层在 1 100、1 200 和 1 300 ℃ 变温氧化以后,涂层表面的 X 射线衍射分析。可 以看到原始粉末主要为 γ-NiCr 和 β-NiAl 两相组 成; LPPS 制备的原始涂层,除了粉末中的两相以 外,还出现了少量的 α-Al₂O₃ 相;而 HVOF 制备 的原始涂层,其相结构基本与原始粉末相同。经 过 1 100 ℃氧化以后,两种涂层的表面均出现了 α-Al₂O₃ 相,涂层内部的相结构依然由 γ-NiCr 和 β-NiAl 两相组成,并且两相的含量也与原始粉末 大致相近。由于 LPPS 原始涂层的内部预先形成 了 Al₂O₃, 对于原始涂层具有一定的保护作用, 因 此在1100 ℃ 的氧化过程中, LPPS 涂层比 HVOF 涂层具有更高的抗高温氧化能力。而当氧化温度 提高至1200 ℃时,LPPS 涂层表面的相组成为发 生改变, α -Al₂O₃相的含量增加, 而 γ-NiCr 和 β-NiAl 两相的比例并未发生明显改变,氧化温度提 高以后,TGO 层的厚度增加。而 HVOF涂层,氧 化温度由 1 100 ℃ 提高至 1 200 ℃ 后,从 XRD 图 谱中可以看出,除了涂层表面α-Al₂O₃的含量增加 以外, γ -NiCr 和 β-NiAl 两相的比例也发生了明显 的变化,由1100 ℃ 涂层中 γ-NiCr 含量较多变为 1 200 ℃ 涂层 β-NiAl 相含量较多。当氧化温度提 高至1300 ℃时,LPPS 涂层表面出现了大量的氧 化相 (氧化铝、氧化铬等),涂层表面的 γ-NiCr 基 本上已经消失,而少量的β-NiAl 相在涂层表面被 保留下来。对于 HVOF 涂层, 在经1 300 ℃ 高温 氧化后,与LPPS 涂层相似,涂层表面一定范围 内的 γ-NiCr 相消失,但 HVOF 涂层的主相依然







20



为β-NiAl相,涂层表面的氧化物主要为α-Al₂O₃ 相,并含有少量的Cr₂O₃相,而未发现NiO相, 说明在1300℃条件下,LPPS涂层和HVOF涂 层的表面均发生了较为剧烈的氧化现象,相比 LPPS涂层,HVOF涂层表面含有更多量β-NiAl相, TGO 层较薄,氧化物含量较少,造成了HVOF涂 层具有更强的抗高温氧化能力。而LPPS涂层表 面中Cr₂O₃相的含量较高,这也正说明了LPPS涂 层发生的氧化相比HVOF涂层更为剧烈。

2.4 讨论与分析

当氧化温度为1100 ℃时,对于 LPPS 涂层, 由于颗粒的完全熔化形成层片状的涂层组织,在 扁平粒子的表面即层与层之间形成了少量的 Al₂O₃,可以起到阻止氧进一步扩散的作用^[7],而 对于 HVOF 涂层,粉末颗粒未完全熔化,涂层中 含有大量的未熔颗粒,这种组织内部的结合并不 十分牢固^[14],在氧化过程中,氧沿着颗粒与颗粒 之间的界限进入到涂层内部,颗粒周围发生明显 氧化,形成如图 4(b)的涂层组织,随着氧化时间 的增加,在涂层表面形成致密的 TGO 层,氧化增 重变得缓慢,因此得到了如图 6 所示的结果,在 1100 ℃时,LPPS 层片状结构涂层的抗高温氧化 性能优于 HVOF 颗粒堆积结构涂层。

当氧化温度为 1 200 $\mbox{ ℃}$ 时,由 XRD 结果看 出,经过氧化以后,HVOF 涂层表面一定厚度范 围内的 β -NiAl 相含量要明显高于 LPPS 涂层,这 可能是由于在 HVOF 颗粒堆积结构涂层中 Al 元素 更容易扩散到表面,在接近涂层表面位置形成了 更多的 β -NiAl 相,有利于表面形成致密的 TGO 层,因此 HVOF 涂层的抗高温氧化性能优 于 LPPS 涂层。由于 1 200 $\mbox{ ℂ}$ 时 LPPS 涂层表面附 近的 γ -NiCr 相含量高于 HVOF 涂层,随着氧化温 度的提高, γ -NiCr 相发生了氧化,形成了 Cr₂O₃ 相,由图 8 看出,在 1 300 $\mbox{ ℂ}$ 时,LPPS 涂层表面 的 Cr₂O₃ 相高于 HVOF 涂层,导致了氧化增重的 提高。因此,不同涂层组织导致了氧化过程中在 表面形成了不同的相,从而影响了涂层的抗高温 氧化性能。

3 结 论

NiCrAlY 粉末在低压等离子喷涂和超音速火 焰喷涂过程中经历了不同的受热状态,分别得到 了层片状结构组织涂层和颗粒堆积结构组织涂 层,在不同条件下进行了高温氧化试验,结果表明:

(1)在高温氧化过程中,层片状结构和颗粒堆 积结构涂层对于氧以及涂层成分的扩散具有较大 的影响,造成了表面相结构的不同,从而导致两 种涂层的抗高温氧化性能出现明显的差异。

(2) 在 1 100 ℃ 等温氧化条件下,对于 HVOF 涂层,氧沿着颗粒的界面进入涂层内部,导致涂 层的氧化增重增加,因此层片状结构的 LPPS 涂 层的抗高温性能优于颗粒堆积结构的 HVOF 涂 层,并且随着保温时间的增加,氧化增重呈现抛 物线形式增长,氧化速率降低。

(3) 在 1 200 ℃ 和 1 300 ℃ 氧化过程中, 涂层 氧化增重的结果与 1 100 ℃ 相反, HVOF 涂层的 抗高温氧化性能高于 LPPS 涂层, HVOF 涂层表 面的 β -NiAl 相含量较多, 有利于 TGO 层的形成, 而在 1 300 ℃ 时, LPPS 涂层表面形成大量的 Cr₂O₃ 相,导致抗高温氧化性能降低。

参考文献

- [1] RAJASEKARAN B, MAUER G, VA EN R. Enhanced characteristics of HVOF-sprayed MCrAIY bond coats for TBC applications[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20(6): 1209-1216.
- [2] RABIEI A, EVANS A G. Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. Acta Materialia, 2000, 48(15): 3963-3976.
- [3] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296(5566): 280-284.
- [4] UMAR V, BALASUBRAMANIAN K. Progress update on failure mechanisms of advanced thermal barrier coatings: A review[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 90: 54-82.
- [5] LIMA R S, NAGY D, MARPLE B R. Bond coat engineering influence on the evolution of the microstructure, bond

strength, and failure of TBCs subjected to thermal cycling[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2015, 24(1-2): 152-159.

- [6] BRANDL W, GRABKE H J, TOMA D, et al. The oxidation behaviour of sprayed MCrAIY coatings[J]. 1996, 86-87: 41-47.
- [7] SAEIDI S, VOISEY K T, MCCARTNEY D G. The effect of heat treatment on the oxidation behavior of HVOF and VPS CoNiCrAIY coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2009, 18(2): 209-216.
- [8] ZHANG B Y, SHI J, YANG G J, et al. Healing of the interface between splashed particles and underlying bulk coating and its influence on isothermal oxidation behavior of LPPS MCrAIY bond coat[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2015, 24(4): 611-621.
- [9] RICHER P, YANDOUZI M, BEAUVAIS L, et al. Oxidation behaviour of CoNiCrAlY bond coats produced by plasma, HVOF and cold gas dynamic spraying[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(24): 3962-3974.
- [10] RANA N, JAYAGANTHAN R, PRAKASH S. Stepwise oxidation mechanism of HVOF sprayed NiCrAIY coatings in Air[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2013, 67(3): 393-400.
- [11] NI L Y, LIU C, HUANG H, et al. Thermal cycling behavior of thermal barrier coatings with HVOF NiCrAIY bond coat[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20(5): 1133-1138.
- [12] GAO Y, YANG D M, GAO J. Characteristics of a plasma torch designed for very low pressure plasma spraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2012, 21(3-4): 740-744.
- [13] 杨德明,高阳,傅迎庆,等.低压条件下的等离子射流特性 分析[J].焊接学报,2016,37(10):64-68.
 YANG D M, GAO Y, FU Y Q, et al. Characterization of the plasma jet at reduced pressure[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2016, 37(10): 64-68 (in Chinese).
- [14] LI C J, OHMOLORI A. Relationship between the structure and properties of thermal sprayed deposits[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2002, 11: 365-374.

(责任编辑:王文宇)