

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190402001

Ti-6Al-4V 合金表面 NiCrAlY/Al 复合涂层的 抗高温腐蚀性能

任雪茹^{1,2}, 石磊², 毛金明³, 李金龙¹

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 宁波 315201; 2. 中国科学技术大学 纳米科学技术学院, 苏州 215123; 3. 浙江纺织服装职业技术学院, 宁波 315201)

摘要: 采用多弧离子镀技术在 Ti-6Al-4V 合金基底表面依次沉积 Al 层和 NiCrAlY 涂层, 对比研究 Ti-6Al-4V 合金和 NiCrAlY/Al 复合涂层在高温腐蚀 (500 °C, 30 h) 过程中微观组织结构变化及其抗高温腐蚀性能。经测定, NiCrAlY/Al 复合涂层中 Al 层的厚度约为 270 nm, NiCrAlY 涂层的厚度约为 3.8 μm。高温腐蚀测试结果显示, Ti-6Al-4V 合金表面出现点蚀, 腐蚀区域出现大量裂纹, 表明合金发生严重的高温腐蚀。表面沉积 NiCrAlY/Al 复合涂层的 Ti-6Al-4V 合金经高温腐蚀后表面依然完整, 未产生明显裂纹和涂层脱落。经分析, NiCrAlY/Al 复合涂层在高温腐蚀过程中表面可自形成厚度约为 43 nm 的 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃, 连续且致密的薄氧化膜可在高温下阻隔氧气向钛合金内部的侵蚀, 从而显著提高基底合金的抗高温腐蚀性能。

关键词: 多弧离子镀; NiCrAlY/Al 复合涂层; 微结构; 抗热腐蚀性能

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)04-0045-08

High Temperature Corrosion Resistance of NiCrAlY/Al Composite Coatings on Surface of Ti-6Al-4V Alloy

REN Xueru^{1,2}, SHI Lei², MAO Jinming³, LI Jinlong¹

(1. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, China; 3. Zhejiang Fashion Institute of Technology, Ningbo 315201, China)

Abstract: Al layer and NiCrAlY coating were sequentially deposited on the surface of Ti-6Al-4V alloy substrate by multi-arc ion plating. The microstructure variation and high temperature corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy and NiCrAlY/Al composite coating were also comparatively investigated during the high temperature corrosion (500 °C, 30 h). NiCrAlY/Al composite coating was composed of the inner layer of Al and the NiCrAlY with the thickness of about 270 nm and 3.8 μm, respectively. Results of high temperature corrosion test show that the surface of the Ti-6Al-4V alloy exhibits cracks around pitting corrosion areas, exhibiting the severe high temperature corrosion. Conversely, NiCrAlY/Al composite coating is intact and no obvious cracks and coating peeling are observed. In the process of high temperature corrosion, NiCrAlY/Al composite coating can self-form Al₂O₃ and Cr₂O₃ film with thickness of about 43 nm, which can inhibit the penetration of oxygen and thereby avoid substrate corrosion. Thus, the high temperature corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy is significantly improved by NiCrAlY/Al composite coating.

Keywords: multi-arc ion plating; NiCrAlY/Al composite coating; microstructure; hot corrosion resistance

收稿日期: 2019-04-02; 修回日期: 2019-05-17

通信作者: 李金龙 (1974—), 男 (汉), 研究员, 博士; 研究方向: 金属腐蚀与防护; E-mail: lij@nimte.ac.cn

基金项目: 国家重大科技专项 (2017-VII-0012-0107); 宁波市科技创新重大专项 (2018B10019, 2015B11055)

Fund: Supported by National Science and Technology Major Project (2017-VII-0012-0107) and Ningbo Major Special Projects of Plan "Science and Technology Innovation" (2018B10019, 2015B11055)

引用格式: 任雪茹, 石磊, 毛金明, 等. Ti-6Al-4V 合金表面 NiCrAlY/Al 复合涂层的抗高温腐蚀性能[J]. 中国表面工程, 2019, 32(4): 45-52.

REN X R, SHI L, MAO J M, et al. High temperature corrosion resistance of NiCrAlY/Al composite coatings on surface of Ti-6Al-4V alloy[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(4): 45-52.

0 引言

Ti-6Al-4V 合金因其比强度高、力学性能稳定和具有良好的耐腐蚀等性能在航天航空、船舰及其它领域有着广泛的应用^[1]。在临海航天装备领域,受高温、高湿热、高盐雾等苛刻条件耦合损伤,传统 Ti-6Al-4V 合金由于自身有限的抗高温腐蚀能力已无法满足高温服役要求^[2],通过有效强化手段提升 Ti-6Al-4V 合金材料的抗高温腐蚀性能具有重要意义。

通过合金化、预氧化处理钛合金来改善抗高温腐蚀性能有限^[3],且氧化和高温腐蚀反应主要发生在材料界面,因此通过在钛合金表面沉积防护涂层是延长钛合金高温服役寿命的有效途径^[4-5]。MCrAlY(M=Ni, Co 或 Ni+Co)作为保护基材在高温下免受氧化和腐蚀的合金涂层,一直以来被广泛应用于高温防护部件端^[6-8]。其中, NiCrAlY 合金层作为一种典型的金属防护涂层,不仅抗高温腐蚀能力优异,而且已有较为成熟的制备方法,工艺现实可行^[9-10]。其中物理气相沉积(PVD)与传统镀膜方法相比,工艺环保且灵活,涂层粘附性好、致密度高,膜厚均匀^[11]。

NiCrAlY 涂层起到抗高温腐蚀性作用的关键是表面生成很薄的氧化层,连续且致密的氧化层可在高温下阻止钛合金表面的深入氧化,从而提高钛合金的抗高温腐蚀性能^[12-13]。NiCrAlY 涂层中的 Cr 和 Al 是提高抗氧化和抗腐蚀的主要元素,但是高温下涂层表面贫 Al 和 Cr 元素向基底扩散皆可导致空位、空洞等缺陷,加速涂层的失效,在 NiCrAlY 涂层和基底之间引入扩散阻挡层是解决该问题的有效办法^[14-15]。

文中针对 Ti-6Al-4V 钛合金的高温服役环境,采用多弧离子镀技术在 Ti-6Al-4V 合金表面沉积 NiCrAlY 涂层,设计在基底和涂层之间引入 Al 层作为扩散阻挡层,解决了涂层和基底在界面易扩散的问题。同时通过后续热处理调控复合涂层的微结构,在涂层表面自形成氧化物层,对复合涂层的微观结构以及涂层的抗高温腐蚀性能进行深入研究。

1 试验

1.1 样品制备

使用基底材料为商用 Ti-6Al-4V 钛合金片,

试样尺寸为 20 mm×30 mm×3 mm,其化学成分见表 1。镀膜前基底试样先在预磨机上利用水磨砂纸逐级打磨至 1.25 μm,抛光后的基底分别利用超声清洗机使用丙酮、乙醇等溶剂对工件进行超声除油、清洗处理 15 min。样品清洗 2 次以上,直到洗净为止,干燥后置于沉积设备中。

表 1 NiCrAlY 涂层的沉积参数

Table 1 Deposition parameters of the NiCrAlY coating	
Parameters	Valus
Bias voltage / V	-50
Flow of Ar / (L·min ⁻¹)	400
Arc current / A	60
Deposition time / min	60
Background pressure / MPa	6×10 ⁻⁵
Chamber temperature / °C	200

采用多弧离子镀技术在 Hauzer Flexicoat 850 多功能气相沉积设备中制备 NiCrAlY/Al 复合涂层。真空室抽背底真空至 6×10⁻³ Pa, 通入高纯氩气(纯度 99.99%)。镀膜前对 Ti-6Al-4V 合金进行离子刻蚀处理,目的去除基底表面氧化层及其他夹杂物以提高膜基结合力,刻蚀负偏压依次为 900 V、1100 V 和 1200 V,每次刻蚀时间为 2 min。随后在 Ti-6Al-4V 合金表面依次沉积 Al 层和 NiCrAlY 涂层。沉积 Al 层选用的 Al 靶纯度为 99.99%, 270 nm 的 Al 层以 0.45 nm/s 的速率沉积在基底合金表面。

使用的 NiCrAlY 合金靶材名义成分(质量分数)为 57%Ni、30 %Cr、12%Al 和 1%Y,沉积 NiCrAlY 涂层的工艺参数如表 2 所示。

表 2 Ti-6Al-4V 钛合金的化学成分

Table 2 Chemical composition of Ti-6Al-4V alloy		(w%)					
Element	Fe	C	N	O	H	Al	V
Content	≤0.30	≤0.10	≤0.05	≤0.2	≤0.015	5.5-6.8	3.5-4.5

沉积结束后,真空腔体自然降温,温度降至 100 °C 以下开炉取样。将纯基底 Ti-6Al-4V 合金和 NiCrAlY/Al 复合涂层在 500 °C 进行高温腐蚀实验。热腐蚀实验在马弗炉腔体中进行,试验环境为静态大气,样品在马弗炉腔体中以 5 °C/min 速率升温至 500 °C,保温 30 h。NiCrAlY/Al 复合涂层制备及高温腐蚀实验示意图如图 1 所示。

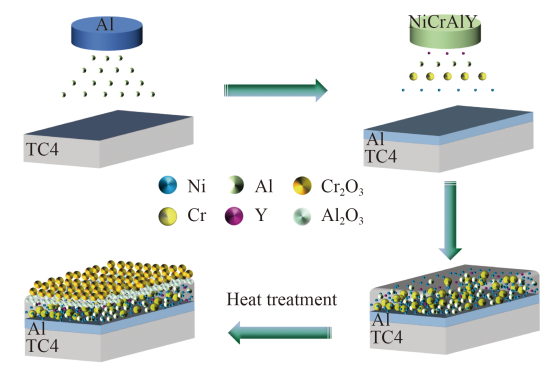


图 1 NiCrAlY/Al 复合涂层制备及高温腐蚀实验示意图

Fig.1 Schematic illustration of preparation and high temperature hot corrosion test of NiCrAlY/Al composite coating

1.2 试验方法

将恒温保温不同时间的试样取出自然冷却, 采用 DM2500 M 型金相显微镜观察 Ti-6Al-4V 和 NiCrAlY/Al 复合涂层的腐蚀形貌; 利用 TFI Quanta FEG 250 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 分析 NiCrAlY/Al 复合涂层高温腐蚀前后的表面形貌和截面特征, 并利用 SEM 附带的 EDS 能谱仪分析涂层表面成分变化。

采用 D8 advance davinci 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 分析高温腐蚀前后的 NiCrAlY/Al 复合涂层的物相组成进行; 进一步利用 Axis Ultra DLD 型 X 射线光子能谱仪 (XPS) 鉴定高温腐蚀

后的 NiCrAlY/Al 复合涂层中的少量 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 。

通过 Auriga 型双束扫描电镜 (FIB) 切割、离子减薄 NiCrAlY/Al 涂层, 制备透射电子显微镜试样。通过 Talos F200X 型透射电子显微镜 (TEM) 及其附带的能谱仪分析高温腐蚀后 NiCrAlY/Al 复合涂层的截面形貌以及微观组织结构, 分析高温腐蚀后涂层微观组织结构形成机制以及该结构与涂层抗高温腐蚀性能的关系。

2 结果与讨论

2.1 涂层形貌与成分分析

图 2 为 NiCrAlY/Al 复合涂层的表面 SEM 形貌图及其能谱分析。图 2(a) 为 NiCrAlY/Al 复合涂层的表面低倍形貌, 可见涂层表面比较均匀、致密, 少量颗粒物呈现团聚状态, 其原因是一方面是多弧离子镀制备涂层过程中产生的熔滴引起, 另一方面是由于小的颗粒黏附到大颗粒表面所致。选取蓝色实线框内区域观测表面高倍微观形貌, 如图 2(b) 所示, 可见涂层表面由光滑椭圆形小球覆盖, 粒径差异较小, 粒度分布范围在 $1\sim3\text{ }\mu\text{m}$ 之间。图 2(a) 虚线框内区域涂层内 EDS 图谱显示, 涂层含有较多 Cr、Al 元素,可在后续热处理形成刚玉结构的 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 氧化膜, 从而提高涂层的抗高温腐蚀性能。

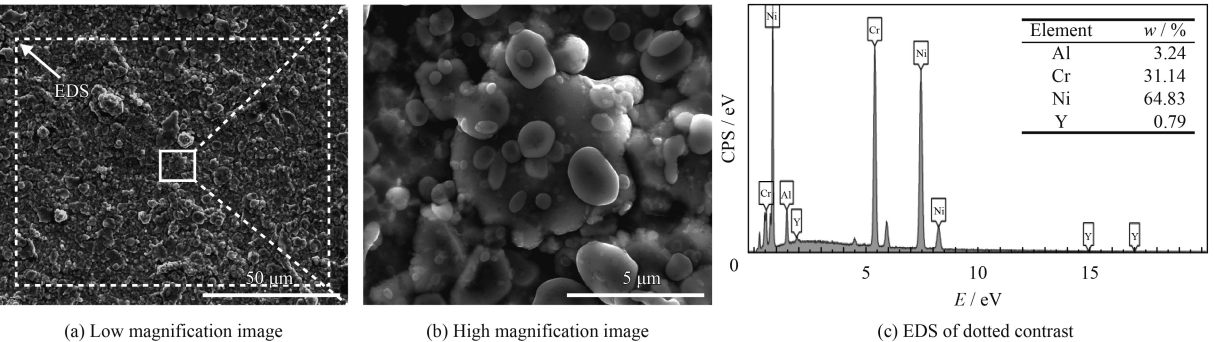


图 2 NiCrAlY/Al 复合涂层的表面 SEM 形貌图及 EDS 图谱

Fig.2 Surface SEM images and EDS spectrum of NiCrAlY/Al composite coating

图 3 给出 NiCrAlY/Al 复合涂层的截面形貌。涂层截面经镶嵌、抛光、离子切割, 利用 SEM 观测可见涂层组织均匀、较为致密, 微量呈不规则形状的微裂纹分布在涂层内部。NiCrAlY/Al 复合涂层的总厚度约为 $4.07\text{ }\mu\text{m}$ 。基体和 NiCrAlY 涂层中间成功引入约为 270 nm Al 层, Ti-6Al-4V

基体、Al 层、NiCrAlY 涂层分布界面的轮廓清晰。Al 层沉积一方面可以抑制 NiCrAlY 涂层中的合金元素渗入 Ti-6Al-4V 基体, 另一方面 Al 元素可以向 NiCrAlY 涂层扩散, 补充合金涂层在高温下 Al 元素的消耗和在外表面自形成氧化铝防护涂层^[16]。

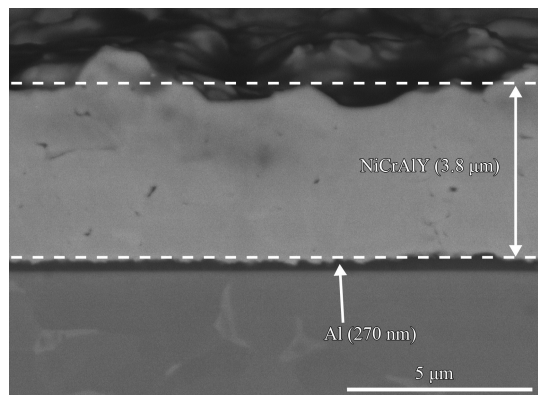


图3 NiCrAlY/Al复合涂层的截面SEM形貌

Fig.3 Cross-sectional SEM images of NiCrAlY/Al composite coating

2.2 涂层高温腐蚀行为

高温腐蚀实验在马弗炉腔体中进行, 试验环境为静态大气, 以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 30 h 。在不同的时间间隔内将样品从炉子中取出, 对比研究不同氧化时间对抗高温腐蚀性能的影响。在每次测试中, 对3个平行样品进行测试, 以确保试验的准确性和重现性。

图4显示了Ti-6Al-4V合金和NiCrAlY/Al复合涂层经 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温腐蚀实验演变过程中的光学图像。由图中可看出, Ti-6Al-4V合金经抛光后表面光洁平整, 高温腐蚀 2 h 后表面即出现点蚀, 且随着高温腐蚀时间的延长, 点蚀区域增大、程度加深。经 30 h 高温腐蚀后, Ti-6Al-4V合金表

面发生严重高温腐蚀。NiCrAlY/Al复合涂层表面光滑致密, 呈银白色金属光泽。经 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温腐蚀实验后, 合金表面由于防护涂层的保护, 氧化皮直至试验结束整个过程中涂层并未出现开裂、起皮、脱落现象。

图5示出了未经防护涂层保护的Ti-6Al-4V合金和NiCrAlY/Al复合涂层经 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温腐蚀 30 h 后的SEM图。如图5(a)所示, Ti-6Al-4V合金经高温腐蚀后表面腐蚀区域出现大量裂纹, 表明合金不能承受持续高温侵袭, 抗高温腐蚀性能差。图5(b)为NiCrAlY/Al复合涂层表面SEM形貌图, 与退火前原始形貌(图2(b))相比, 涂层表面由光滑颗粒变为鱼鳞状覆膜, 经分析细小且紧密堆积的颗粒为氧化铝颗粒^[17], 在涂层表面发现小面积氧化铝鳞片的剥落行为, 但整体涂层并无裂纹、脱落现象。结合高温热腐蚀实验后Ti-6Al-4V合金和涂层的光学形貌图(图4)分析, 其原因可能是: 在高温过程中涂层表面形成连续且致密的鱼鳞状氧化物可阻止氧和腐蚀性元素的侵袭, 涂层对Ti-6Al-4V合金的抗热腐蚀性能得到有效提高。

图6给出NiCrAlY/Al复合涂层经 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温腐蚀 30 h 后的表面形貌图以及对应的EDS面扫图。不难看出, 涂层经过高温腐蚀后表面氧元素的分布规律和Al元素的分布规律最为相似。

NiCrAlY/Al复合涂层经 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温腐蚀 30 h

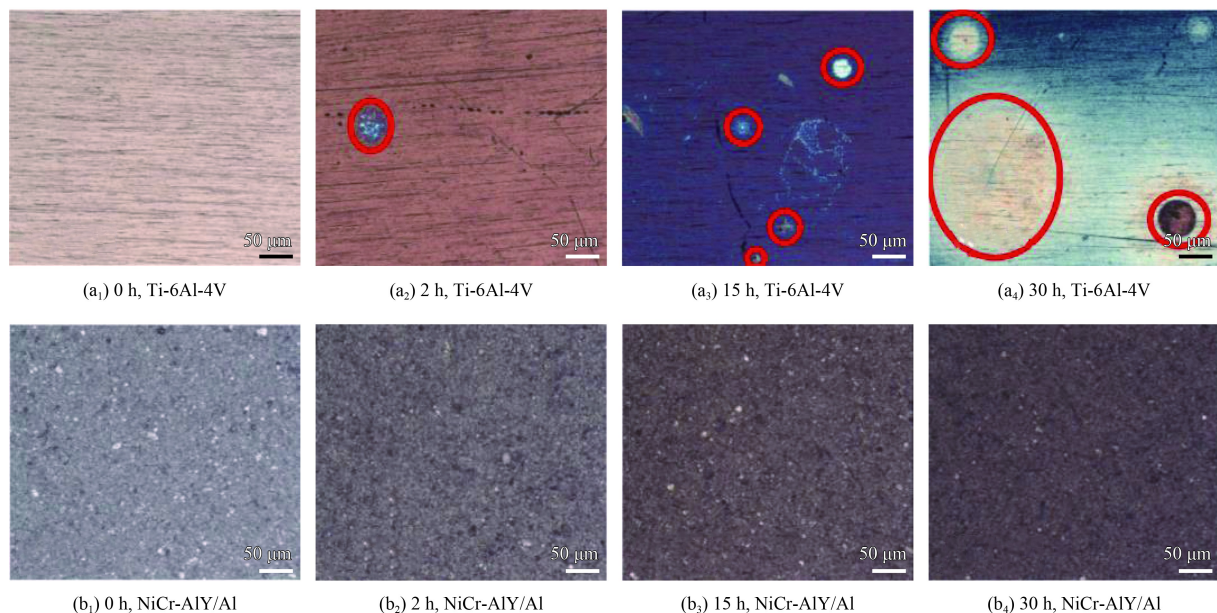
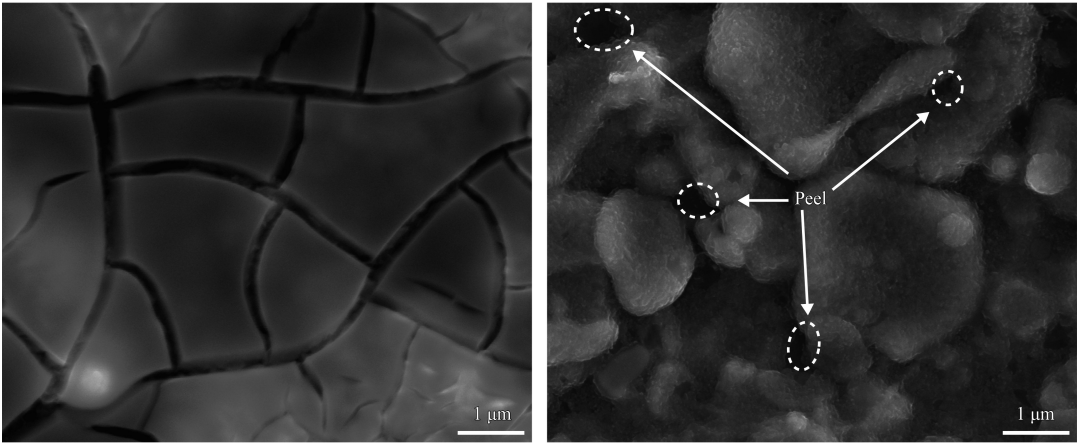


图4 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温腐蚀过程中Ti-6Al-4V合金和NiCrAlY/Al复合涂层的光学图像

Fig.4 Optical photographs of Ti-6Al-4V alloy and NiCrAlY/Al composite coating during high temperature corrosion at $500\text{ }^{\circ}\text{C}$



(a) Surface image of Ti-6Al-4V alloy

(b) Surface image of NiCrAlY/Al coating

图 5 500 °C 高温腐蚀 30 h 后 Ti-6Al-4V 合金和 NiCrAlY/Al 复合涂层的表面 SEM 形貌

Fig.5 Surface SEM images of the Ti-6Al-4V alloy and NiCrAlY/Al composite coating after high temperature corrosion for 30 h at 500 °C

前后的 XRD 图谱如图 7 所示。制备态 NiCrAlY/Al 复合涂层主要由 γ' -Ni₃Al 强化相, γ -Ni 相, α -Cr 固溶体和少量 Al 相组成。由于 NiCrAlY/Al 复合涂层的厚度仅有 4.07 μm , X 射线会穿透复合涂层显示出 Ti-6Al-4V 钛合金基底峰。涂层经历 500 °C 高温腐蚀 30 h 后 XRD 结果呈现锐利且清晰的峰值, 这表明复合涂层中物相组成发生转变, 出现了多个优选取向。相鉴定结果表明表面新生成防护性能较佳的富铝相 NiAl 和 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 等新相, γ'/γ 相的衍射峰加强、基底峰减小或消失。表

明在高温过程中涂层表面发生较为剧烈的氧化反应, 且新生相抑制了基底合金元素的扩散。新生相中 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 结构致密, 是抗高温性能优异的氧化膜。

为了进一步鉴定高温腐蚀实验后涂层中少量的 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃, 利用 XPS 对涂层进行表征。图 8 为 NiCrAlY/Al 复合涂层经 500 °C 高温腐蚀 30 h 后的 Cr-2p、Al-2p 和 O-1s XPS 峰。Cr-2p 精细谱中在 576.8 和 586.3 eV 处分别对应 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 峰。Cr 2p_{3/2} 谱可在 576.8 eV 处拟合 2 个峰,

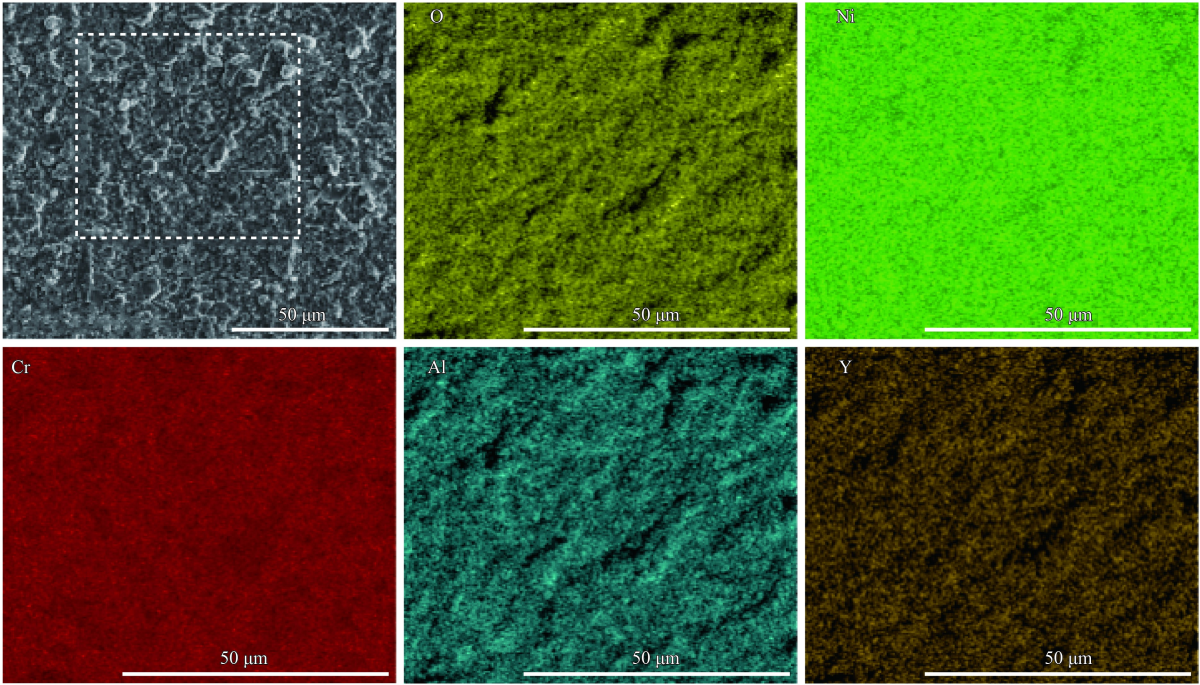


图 6 500 °C 高温腐蚀 30 h 后 NiCrAlY/Al 涂层的表面 SEM 形貌及 EDS 面扫图

Fig.6 Surface SEM images and corresponding EDS mapping of NiCrAlY/Al coating after high temperature corrosion for 30 h at 500 °C

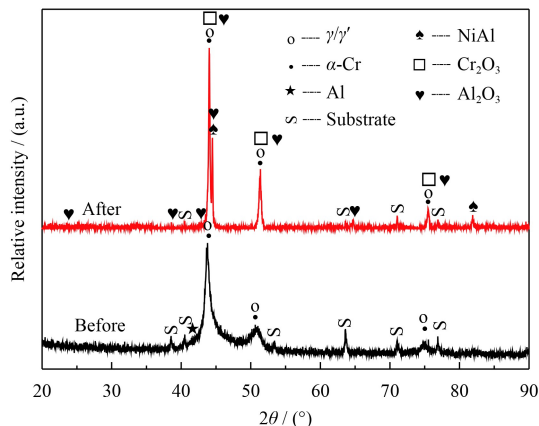


图7 500 °C 高温腐蚀 30 h 后 NiCrAlY/Al 涂层 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of NiCrAlY/Al composite coating after high temperature corrosion for 30 h at 500 °C

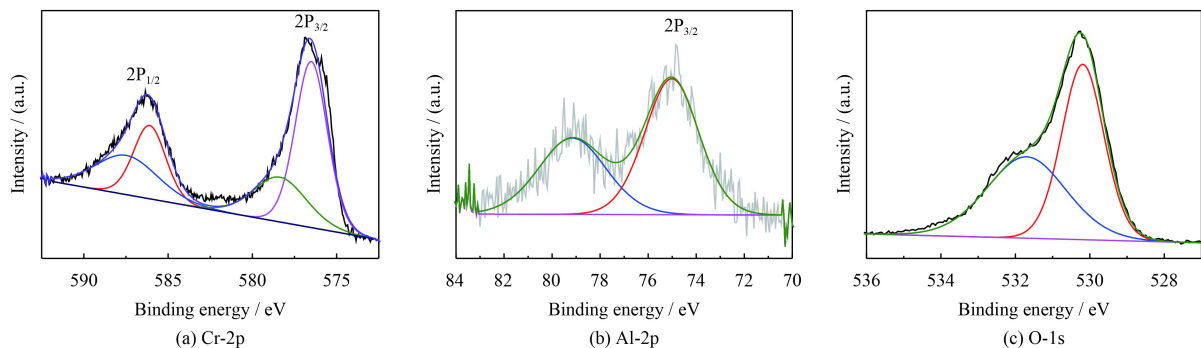


图8 500 °C 高温腐蚀 30 h 后 NiCrAlY/Al 复合涂层的 XPS 图谱

Fig.8 XPS spectra of NiCrAlY/Al composite coatings after high temperature corrosion for 30 h at 500 °C

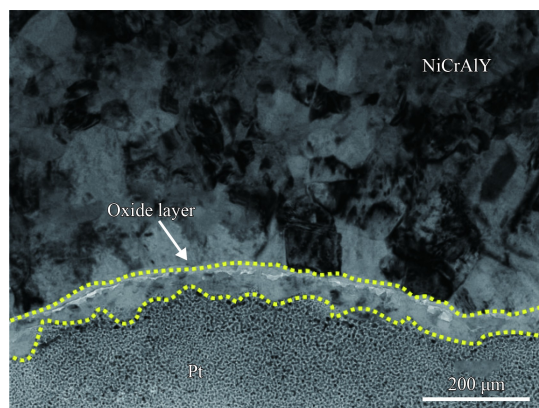


图9 500 °C 高温腐蚀 30 h 后 NiCrAlY/Al 复合涂层的截面 TEM 形貌

Fig.9 Cross-sectional TEM images of NiCrAlY/Al composite coating after high temperature corrosion for 30 h at 500 °C

图10为500 °C 高温腐蚀 30 h 后涂层表面的EDS面扫图。从图10面扫图中明显看出Cr元素会聚集于Cr颗粒中,与XRD结果中Cr相以固溶态存在结果一致,涂层表面氧化层为光亮的富

表明体系中576.5 eV处存在 Cr^{3+} 和578.3 eV处存在更高的Cr氧化态。此外,在Cr 2p_{3/2}和2p_{1/2}峰之间的9.5 eV能量差和O-1s精细谱中在530.2 eV处的峰可表明存在 Cr_2O_3 ^[18-20]。Al-2p精细谱中74.8 eV处出现的峰和在530.2 eV出现的O-1s峰相对应证明出现 Al_2O_3 晶格氧^[21]。

图9为500 °C 高温腐蚀 30 h 后涂层截面TEM图。图9中涂层表面的Pt层为FIB切割TEM试样时镀在涂层表面的保护层。高倍TEM图谱可观察到涂层经500 °C 高温腐蚀 30 h 后形成了连续且致密的氧化层,氧化层由于和涂层热膨胀不匹配表面出现轻微褶皱行为,这与图5(b)中的氧化表面形态结果一致,但涂层表面并无裂纹。

Al和富Cr氧化层。结合以上XRD、EDS以及XPS/SEM分析表明,NiCrAlY/Al复合涂层经高温腐蚀后表面生长出连续且致密的氧化膜,氧化膜由内层极薄约为10 nm的 Al_2O_3 和外层约为33 nm左右的 Cr_2O_3 组成^[4]。其原因一方面是Cr、Al元素在800 K的吉布斯自由能分别为:Cr是-26.3 kJ/mol,Al是-30.2 kJ/mol,所以在500 °C时,Cr相对更活泼些(自由能更高)。且NiCrAlY/Al复合涂层的Cr含量较高(质量分数为31%),Cr的化学势就比Al高,首先形成氧化铬,当Cr消耗一部分,含量降低至与铝相当时,再生成氧化铝。另外涂层中Cr元素含量大、高合金相互扩散系数保证了补给 Cr_2O_3 形成时的Cr。Al层在高温环境中向表层扩散,为 Al_2O_3 的形成提供了Al源。因此高温腐蚀过程中,观察到由于氧化层中Cr、Al的消耗,使得涂层中的Cr、Al金属相浓度降低,涂层中的Cr、Al会向外扩散,形成这种双层氧化物结构。

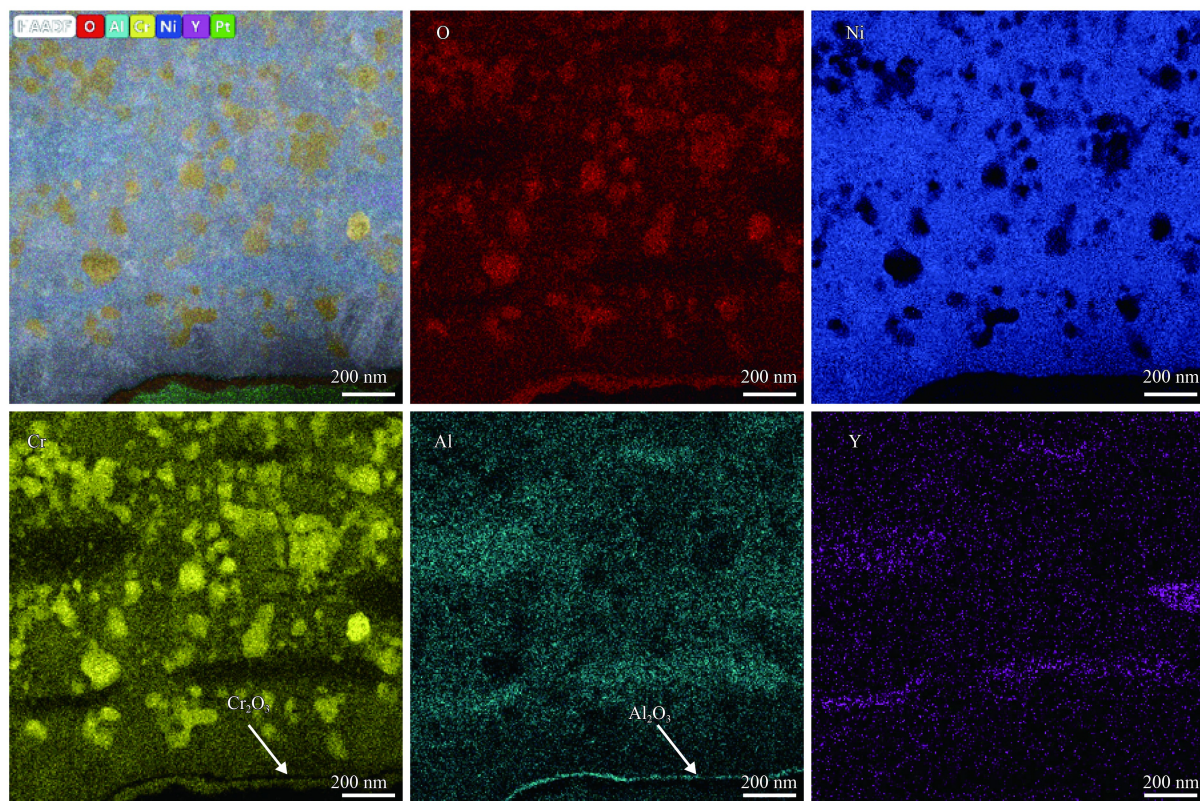


图 10 500 °C 高温腐蚀 30 h 后 NiCrAlY/Al 复合涂层的截面 TEM 形貌及 EDS 面扫图

Fig.10 Cross-sectional TEM images and corresponding EDS mapping of NiCrAlY/Al composite coating after high temperature corrosion for 30 h at 500 °C

3 结 论

(1) 采用多弧离子镀技术制备厚度约为 4.07 μm 的 NiCrAlY/Al 复合涂层, 所沉积涂层表面较为均匀、致密, 相结构以 γ'/γ 相为主。基体和 NiCrAlY 镀层中间的 Al 层为表面持续生成 Al_2O_3 提供了 Al 源。

(2) 经 500 °C 高温腐蚀 30 h, 纯基底 Ti-6Al-4V 合金表面出现点蚀, 腐蚀区域出现大量裂纹, 表明其发生了严重的高温腐蚀。NiCrAlY/Al 复合涂层由于表面生成防护作用的氧化膜, 经高温侵袭后涂层表面依然完整, 未产生明显裂纹和涂层脱落现象。

(3) NiCrAlY/Al 复合涂层经高温腐蚀后表面形成双层氧化膜结构, 氧化膜由内层极薄约为 10 nm 的 Al_2O_3 和外层约为 33 nm 左右的 Cr_2O_3 组成。连续且致密氧化膜有效阻隔氧气与 Ti-6Al-4V 合金基底的接触, 从而有效提高了涂层对基底的抗高温腐蚀性能。

参考文献

- [1] CUI C, HU B M, ZHAO L, et al. Titanium alloy production technology, market prospects and industry development[J]. *Materials & Design*, 2011, 32(3): 1684-1691.
- [2] WEI D B, ZHANG P Z, YAO Z J, et al. Cyclic oxidation behavior of plasma surface chromising coating on titanium alloy Ti-6Al-4V[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 261: 800-806.
- [3] 赵晖, 王宝婷, 杜春燕, 等. TC4 钛合金表面改性技术研究进展[J]. *沈阳理工大学学报*, 2017, 36(2): 74-77.
ZHAO H, WANG B T, DU C Y. Research progress of surface modification technology of TC4 titanium alloy[J]. *Transactions of Shenyang Ligong University*, 2017, 36(2): 74-77 (in Chinese).
- [4] ZHU C, LI P, WU X Y. A study of the diffusion and pre-oxidation treatment on the formation of Al_2O_3 ceramic scale on NiCrAlY bond-coat during initial oxidation process[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(6): 7708-7716.
- [5] CHEN M, LI W, SHEN M, et al. Glass-ceramic coatings on titanium alloys for high temperature oxidation protection: oxidation kinetics and microstructure[J]. *Corrosion Science*,

- 2013, 74: 178-186.
- [6] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. *Science*, 2002, 296(5566): 280-284.
- [7] BOLELLI G, RIGHI M G, MUGHAL M Z, et al. Damage progression in thermal barrier coating systems during thermal cycling: A nano-mechanical assessment[J]. *Materials & Design*, 2019, 166: 107615.
- [8] 贾近, 刘赛月, 孟君晟, 等. 面向高端装备零部件的稀土改性 MCrAlY 涂层[J]. *中国表面工程*, 2018, 31(5): 54-62.
JIA J, LIU S Y, MENG J S, et al. MCrAlY coating modified by rare earth for high-end equipment parts[J]. *China Surface Engineering*, 2018, 31(5): 54-62.
- [9] PENG X M, WU A R, DONG L J, et al. Stability of NiCrAlY coating/titanium alloy system under pure thermal exposure[J]. *Rare Metals*, 2017, 36(8): 659-665.
- [10] 丰敏, 陈明辉, 余中狄, 等. 多弧离子镀 NiCrAlY 涂层与搪瓷基复合涂层的抗热震行为对比研究[J]. *金属学报*, 2017, 53(12): 1636-1644.
FENG M, CHEN M H, YU Z Q, et al. Comparative study of thermal shock behavior of the arc ion plating NiCrAlY and the enamel based composite coatings[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 53(12): 1636-1644 (in Chinese).
- [11] NIU R, LI J, WANG Y, et al. Structure and high temperature tribological behavior of TiAlN/nitride duplex treated coatings on Ti6Al4V[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 309: 232-241.
- [12] LIU Z, YANG H, JIA Y, et al. Heat protective properties of NiCrAlY/Al₂O₃ gradient ceramic coating fabricated by plasma spraying and slurry spraying[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 327: 1-8.
- [13] 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 micro-structure on high temperature oxidation resistance of NiCrAlY coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2017, 30(5): 119-125 (in Chinese).
- [14] LI H Q, WANG Q M, JIANG S M, et al. Ion-plated Al-Al₂O₃ films as diffusion barriers between NiCrAlY coating and orthorhombic-Ti₂AlNb alloy[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(5): 1668-1674.
- [15] DAROONPARVAR M, YAJID M A M, KAY C M, et al. Effects of Al₂O₃ diffusion barrier layer (including Y-containing small oxide precipitates) and nanostructured YSZ top coat on the oxidation behavior of HVOF NiCoCrAlTaY/APS YSZ coatings at 1100° C[J]. *Corrosion Science*, 2018, 144: 13-34.
- [16] 徐一, 缪强, 梁文萍, 等. γ -TiAl 表面 NiCrAlY/Al 复合涂层的高温氧化行为[J]. *稀有金属材料与工程*, 2014, 43(6): 1407-1411.
XU Y, MIU Q, LIANG W P, et al. Oxidation behavior of γ -TiAl alloy with NiCrAlY/Al duplex coating at 950 °C[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(6): 1407-1411 (in Chinese).
- [17] SUN J, JIANG S M, YU H J, et al. Oxidation behaviour of Pt modified aluminized NiCrAlYSi coating on a Ni-based single crystal superalloy[J]. *Corrosion Science*, 2018, 139: 172-184.
- [18] HASSEL M, HEMMERICH I, KUHNENBECK H, et al. High resolution XPS study of a thin Cr₂O₃ (111) film grown on Cr (110)[J]. *Surface Science Spectra*, 1996, 4(3): 246-252.
- [19] BALOURIA V, KUMAR A, SINGH A, Et al. Temperature dependent H₂S and Cl₂ sensing selectivity of Cr₂O₃ thin films[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 157(2): 466-472.
- [20] KERKAR R D, FAL DESAI M S, SALKER A V. Complete detoxification reaction by NO reduction with CO over nano - sized copper - substituted Cr₂O₃[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2018, 50(12-13): 1343-1348.
- [21] LI H Q, WANG Q M, JIANG S M, ET al. Oxidation and interfacial fracture behaviour of NiCrAlY/Al₂O₃ coatings on an orthorhombic-Ti₂AlNb alloy[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(3): 1097-1106.