

引文格式: 王伟, 武姣姣, 沈明礼, 等. 氧掺杂对 NiCrAlYN 纳米金属陶瓷涂层抗氧化性能的影响[J]. 航空制造技术, 2023, 66(1/2): 46-52.

WANG Wei, WU Jiaojiao, SHEN Mingli, et al. Effect of oxygen doping on high-temperature oxidation resistance of NiCrAlYN coatings[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2023, 66(1/2): 46-52.

氧掺杂对 NiCrAlYN 纳米金属陶瓷涂层抗氧化性能的影响

王伟^{1,2}, 武姣姣^{1,2}, 沈明礼², 朱圣龙²

(1. 中国科学技术大学, 沈阳 110016;

2. 中国科学院金属研究所师昌绪先进材料创新中心, 沈阳 110016)

[摘要] 研究了不同 O 含量掺杂对 NiCrAlYN 纳米金属陶瓷涂层在 1100 °C 下抗氧化性能的影响。采用多弧离子镀设备, 分别在 0、10 sccm、20 sccm O₂ 流量下制备得到 3 种不同 O 含量的涂层。经 1100 °C、300 h 的高温测试后, 3 组样品表面均生成了 α -Al₂O₃ 和 NiAl₂O₄, 氧化膜厚度分别为 8.78 μ m、7.9 μ m 和 5.7 μ m。O₂ 流量为 0 和 10 sccm 涂层的氧化膜产生明显分层, 其中上层为 NiAl₂O₄, 下层为 α -Al₂O₃; 而流量为 20 sccm 涂层的氧化膜并没有发生明显分层。O 掺杂量的增加能够抑制氧化膜中大颗粒状 Y-Al 氧化物夹杂的形成, 降低氧化膜的生长速率。此外, 氧化后未掺杂氧的涂层较含氧涂层退化严重, 主要归因于氧掺杂涂层中弥散分布的氧化物颗粒抑制了涂层的退化。

关键词: 多弧离子镀; NiCrAlYN; NiCrAlYNO; 纳米金属陶瓷涂层; NiAl₂O₄

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2023.01/02.046



王伟

博士研究生, 研究方向为新型高温防护涂层。

MCrAlY (M 为 Ni、Co 或 NiCo) 涂层是 20 世纪 80 年代发展起来的

第三代高温防护涂层, 不仅具有良好的抗高温氧化和热腐蚀性能, 同时兼具良好的抗热疲劳性能和韧性, 是一种较为理想的高温防护涂层。MCrAlY 涂层的制备方法主要有磁控溅射 (Magnetron sputtering, MS)^[1]、电弧离子镀 (Arc ion plating, AIP)^[2-3]、电子束物理气相沉积 (Electron beam physical vapor deposition, EB-PVD)^[4]、超音速火焰喷涂 (High velocity oxy-fuel spraying, HVOF)^[5]、低压等离子喷涂 (Low pressure plasma spraying, LPPS)^[6-7] 等。MCrAlY 涂层具有良好的综合性能, 既可以单独作为高温防护涂层使用, 也可以作为热障涂层体系中的粘结层来使用。然而, 在更高温度下 (≥ 1100 °C), 由于涂层中 Al 含量不足, 传统 MCrAlY

涂层抗氧化性能较差, 为提高其服役寿命, 研究人员对 MCrAlY 的成分和结构进行改性。Lu 等^[8] 在 NiCoCrAlY 涂层表面进行渗铝处理, 得到了外层富 Al 的梯度涂层, 由于 Al 含量的大幅提升, 该涂层表现出更好的抗高温氧化性能。此外, 研究人员还在涂层中引入了 Pt、Ta 等元素进行成分改性, 使得涂层的抗氧化性能及氧化膜的抗剥落性能均得到有效提高^[9-10]。典型的结构改性是通过工艺来优化涂层的组织结构, 如 MS 制备的涂层, 其结构为柱状纳米晶, 其内部存在大量的晶界能够显著降低 Al 选择性氧化所需的临界浓度; AIP 在较低偏压制备的涂层具有柱状结构, 高偏压下涂层则会呈现层状生长^[11-12]。理想的

高温防护涂层应满足:(1)与基体之间的互扩散较小;(2)维持热生长氧化物(Thermally grown oxide, TGO)具有较低的生长速率;(3)生成的TGO应具有良好的抗剥落性能和耐磨性^[13]。金属陶瓷综合了金属与陶瓷的优点,既具有金属良好的热稳定性和韧性,同时又具备陶瓷材料的耐高温及耐磨损的特性,展现出巨大的应用潜力。电镀和喷涂技术是金属陶瓷涂层常用的制备工艺。Tan等^[14]通过电镀在铝化物涂层中掺杂了CeO₂颗粒,CeO₂掺杂对铝化物涂层的氧化动力学具有两方面的协同作用:(1)CeO₂颗粒抑制了 θ -Al₂O₃向 α -Al₂O₃的转变;(2)溶解在氧化膜中的Ce⁴⁺偏聚在氧化膜晶界处,抑制了Al³⁺的扩散,从而降低了氧化膜的生长速率。Bolelli等^[15]使用等离子喷涂技术在NiCrAlY涂层中掺入Al₂O₃颗粒,有效提高了NiCrAlY涂层常温下的耐磨性。相较于电镀和喷涂技术,MS和AIP技术制备金属陶瓷涂层具有显著的优势。这是因为MS和AIP在涂层制备过程中可通过对反应气体的压强和流量的调整有效控制涂层中陶瓷相的含量。此外,MS和AIP制备的涂层陶瓷颗粒分布更加均匀、弥散。Zhu等^[16-21]通过物理气相沉积的方法,在涂层沉积的过程中通入反应气体N₂或O₂制备的金属陶瓷涂层,具有热膨胀系数小、晶粒尺寸小等特点,且抗氧化性能和力学性能上均得到了一定提升。如通过AIP在NiCrAlYSi涂层中引入了氮化物颗粒,可有效降低涂层的热膨胀系数,且具有更好的抗循环氧化性能^[13]。虽然研究人员对NiCrAlY基纳米金属陶瓷涂层进行了大量研究,但纳米金属陶瓷涂层的高温氧化测试温度始终局限于传统MCrAlY涂层的服役温度(≤ 1050 °C^[22-23]),关于纳米金属陶瓷涂层在更高温度下的氧化特点却鲜有报道。本文将对不同

O掺杂含量的纳米金属陶瓷涂层在更高温度下(1100 °C)的氧化性能进行研究。

1 试验及方法

1.1 样品制备

试验采用二代单晶N5作为基体材料,使用多弧离子镀(DH-4,辽宁北宇真空科技有限公司)制备NiCrAlYN和NiCrAlYN+O纳米金属陶瓷涂层。基体N5和涂层制备所使用靶材的名义成分如表1所示。在制备涂层前,使用线切割将单晶试棒切成尺寸为 $\phi 15$ mm \times 2 mm的试片,使用SiC砂纸打磨至2000#后,再用丙酮和酒精混合溶液超声清洗10 min,吹干待用。将试片悬挂在样品架上并以10 r/min的速度自转,靶材与样品间距为200 mm。制备涂层前,先将真空室内背底真空度抽至 6.0×10^{-3} Pa以下。随后通入高纯Ar气至真空度为2.0~3.0 Pa,在偏压为-900 V,20%占空比的情况下进行Ar⁺溅射清洗3 min,去除样品表面的污染。样品清洗完成后,关闭Ar气,通入高纯N₂和O₂作为反应气体制备纳米金属陶瓷涂层。详细试验参数如表2所示,将O₂通入量为0的涂层命名为C(N),通入量为

10 sccm的涂层命名为C(N+100),通入量为20 sccm的涂层命名为C(N+200)。制备完成后的样品在真空退火炉中进行真空退火,退火处理能够促进涂层中的元素扩散,使涂层的组织、成分均匀化,愈合制备过程中涂层产生的孔洞、裂纹等缺陷。退火时当真空度低于 6.0×10^{-3} Pa时开始加热,升温速率为7 °C/min,在1000 °C下保温6 h后随炉冷却至室温。恒温氧化测试在1100 °C的马弗炉中进行,氧化时间为300 h。

1.2 表征方法

采用X射线衍射仪(X'Pert PRO, PANalytical Co.,加速电压为40 kV时,Cu-K α 辐射)对涂层的制备态、退火态和氧化态进行物相分析。使用扫描电子显微镜(InspectF 50, FEI Co.)和能谱仪(INCA X-MAX, Oxford Instruments Co.)对样品的表面、截面形貌和成分进行分析。

2 结果与讨论

2.1 涂层的制备态、退火态组织结构

图1(a)~(c)分别是3种涂层沉积态的表面形貌,可知3种涂层表面均呈现出典型的菜花状形貌,存在明显的大溶滴。图1(d)~(f)分别是3种涂层沉积态的截面图,涂层

表1 第二代镍基单晶高温合金N5和靶材NiCrAlY的名义成分(质量分数)
Table 1 Nominal compositions of N5 single crystal superalloy and NiCrAlY target (mass fraction) %

材料	Ni	Co	Cr	Ta	Al	W	Re	Mo	Y
N5	余量	7.5	7.0	6.5	6.2	5.0	3.0	1.5	—
NiCrAlY	余量	—	27	—	11	—	—	—	0.5

表2 纳米金属陶瓷涂层的制备参数
Table 2 Preparation parameters of nano-cermet coatings

材料	N ₂ 流量 / sccm	O ₂ 流量 / sccm	工作压力 / 10 ⁻² Pa	偏压 / V	弧流 / A	沉积时间 / h	沉积温度 / °C
NiCrAlYN	50	0	1.7~1.8	-100	200	1	180~200
NiCrAlYNO	50	10	1.8~2.0	-100	200	1	180~200
	50	20	3.0~3.5	-100	200	1	180~200

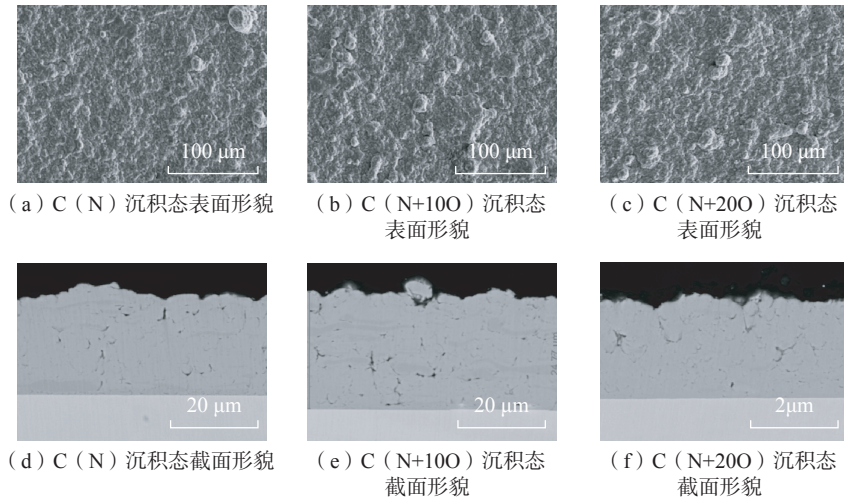


图1 3种沉积态涂层的表面形貌及截面形貌

Fig.1 Surface morphology and cross-sectional morphology of three as-deposited coatings

的平均厚度约为 22 μm,可以看出,涂层中存在大量纵向和横向裂纹,这主要是由于 AIP 在沉积过程中靶面蒸发出大量的大溶滴沉积在样品表面所造成的,这种缺陷经真空退火可以完全消除,涂层与基体之间结合紧密,未见明显的局部分离区(Local detachment regions, LDR)。图 2 为 3 种沉积态涂层的 XRD 衍射图谱,衍射峰明显宽化,表明涂层晶粒尺寸的细化。可以看出,涂层主要的相组成为 γ/γ' 相,没有检测到明显的氮化物或氧化物的衍射峰。本研究前期工作表明 N、O 元素的掺杂会在涂层中形成 3 种亚稳的氮化物 fcc-AlN、fcc-CrN 和 Cr₂N 以及一种刚玉结构的氧化物(Al, Cr)₂O₃,可能伴随少

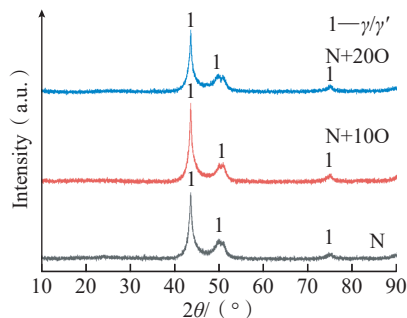


图2 3种沉积态涂层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of three as-deposited coatings

量的 Y₂O₃ 和 NiO^[24]。由于 N、O 元素掺杂量少,生成的陶瓷颗粒含量较少,因此 XRD 难以检测。

图 3 为 1000 °C 真空退火 6 h 的样品表面及截面形貌图。从图 3 (a)~(c) 3 种样品的表面形貌可以看出,表面依旧存在大量的溶滴颗粒,与退火前的样品表面形貌相似。但是从图 3 (d)~(f) 3 种样品退火截面图可以看出,原本沉积态涂层中存在的大量裂纹孔洞在退火之后明显愈合,涂层内部变得完整致密。退火后涂层内部析出大量细小弥散的陶

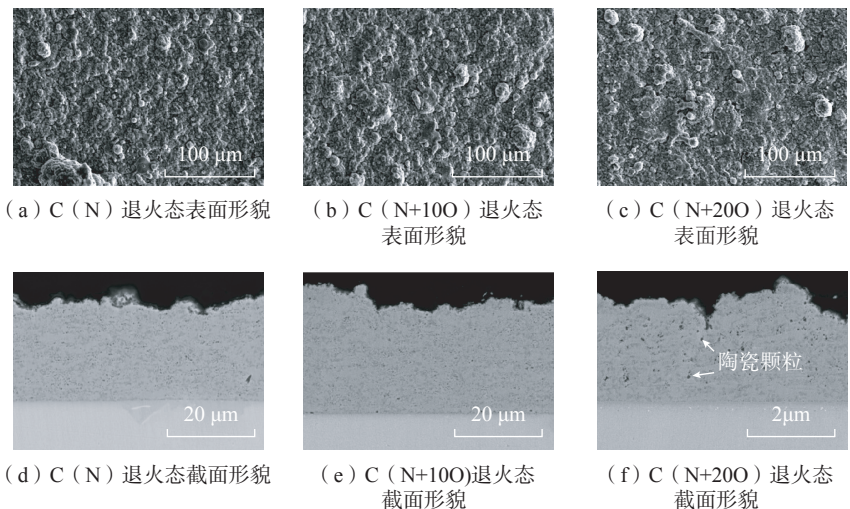
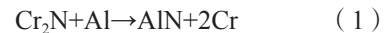


图3 3种退火态涂层的表面形貌及截面形貌

Fig.3 Surface and cross-sectional morphology of three annealed coatings

瓷颗粒,且随着沉积过程中 O 含量的增多,涂层中出现了陶瓷颗粒聚集的现象,如 C(N+20O) 涂层中出现了大颗粒陶瓷相的析出,如图 3 (f) 中箭头所指,其成分为 Ni-40.48Cr-18.75Al-5.39N (质量分数,%)。图 4 为 3 种涂层退火态的 XRD 衍射图谱,衍射峰明显变窄,说明退火过程中晶粒迅速长大。分析发现,原本沉积态涂层的 γ/γ' 主相转变为 γ/γ'、α-Cr 相以及极少含量的 β-NiAl 相(衍射峰十分微弱,未在图 4 中标出),同时在 3 种涂层的衍射图谱中均检测到微弱的 AlN 衍射峰。经计算沉积态涂层中可能含有物相在 1000 °C 下标准摩尔吉布斯自由能: AlN 为 -179.649 kJ/mol, CrN 为 -20.694 kJ/mol, Cr₂N 为 -31.315 kJ/mol, NiO 为 -124.976 kJ/mol, Cr₂O₃ 为 -803.042 kJ/mol, Al₂O₃ 为 -1270.513 kJ/mol。因此在 1000 °C 退火过程中可能会发生以下反应。



所以,在退火过程中 CrN 和 Cr₂N 颗粒会转变为 AlN 颗粒,析出 α-Cr 相,使 AlN 含量增加,因此在图

4 退火态 XRD 图谱中能够检测到 α -Cr 峰和微量的 AlN 峰。同时亚稳的 NiO 和 Cr_2O_3 颗粒将转变为 Al_2O_3 颗粒。

2.2 高温氧化测试

图 5 (a)~(c) 是 3 种样品在 1100 °C 下恒温氧化 300 h 的表面形貌。可以看出样品表面氧化膜均发生了一定程度的剥落,相较于 C(N) 和 C(N+10O) 涂层, C(N+20O) 涂层表面氧化膜剥落较轻微。C(N+20O) 剥落坑形貌与未剥落区相似。C(N) 和 C(N+10O) 涂层表面剥落区则呈现明显的疏松结构。对三者的剥落坑进行元素分析,具体成分如表 3 所示。可以看出,随着掺杂 O 元素的增多,剥落区域的 Ni、Cr 元素的含量在逐渐减少,同时在剥落坑区域检测到了基体元素 Co。结合图 6 的 3 种涂层氧化后的掠入射 X 射线衍射 (Grazing incidence X-ray fraction, GI-XRD) 图谱可以推测在 1100 °C 氧化 300 h 后样品表面均生成了 NiAl_2O_4 相。除尖晶石外,还在 3 种样品表面检测到 α - Al_2O_3 和 γ/γ' 的衍射峰,仅在 C(N+20O) 的样品表面检测到微弱的 AlN 信号。在样品表面并没有观察到 AlN 颗粒,推测 AlN 颗粒可能位于氧化膜的内部或下方。使用 MDI Jade 6 软件对氧化产物的相对含量进行计算,表面生成的 Al_2O_3 与 NiAl_2O_4 的体积比 C(N)

为 69:31, C(N+10O) 为 59.8:40.2, C(N+20O) 为 87.7:12.3。尖晶石相的生成会随着掺杂 O 含量的增加呈现先增加后减少的趋势。图 5 (d)~(f) 是 3 种涂层在 1100 °C 氧化 300 h 后的截面图,3 种涂层的氧化膜平均厚度分别为 8.78 μm 、7.9 μm 和 5.7 μm 。可以看出 C(N) 和 C(N+10O) 涂层均存在较为严重的剥落,虽然 C(N+20O) 涂层样品表面同样存在一些剥落区域,但是截面上并不存在涂层和空气界面直接接触的情况。通过对氧化膜局部放大(图 7 (a)~(c)) 的观察发现, C(N) 和 C(N+10O) 涂层的氧化膜发生了明显的分层,结合 EDS 和图 6 的 XRD 数据可判断上层浅灰色氧化物为 NiAl_2O_4 相。两者尖晶石层的厚度分别为 1.77 μm 和 2.32 μm 。而 C(N+20O) 并没有观察到明显的氧化膜分层,可能是尖晶石颗粒弥散分布在氧化膜中,这与

MDI Jade 6 软件计算 NiAl_2O_4 相含量的结果符合。掺杂了 O 元素的涂层在真空退火过程中,涂层中的亚稳态氧化物颗粒 Cr_2O_3 和 NiO 等可与涂层中的金属 Al 发生式 (3) 和 (4) 的反应,在样品表面生成稳定的 Al_2O_3 颗粒。但由于 C(N+10O) 涂层中掺杂 O 含量较少,样品表面形成的 Al_2O_3 颗粒呈孤岛状分布,造成 Al_2O_3 孤岛附近局部贫 Al,因此在氧化初期促进了尖晶石相的形成。相反 C(N+20O) 涂层氧化膜表面并没有生成明显的尖晶石相,可能是由于掺杂 O 含量较多,在真空退火后样品表面形成了较为完整的 Al_2O_3 薄膜,有效地隔绝了涂层与空气的接触,从而抑制了尖晶石相的生成。由于尖晶石结构的物质具有较大的生成氧化物分子体积与所消耗金属原子的体积比 (Pilling-bedworth ratio, PBR) 值,因此在生长过程中会产生较大的内

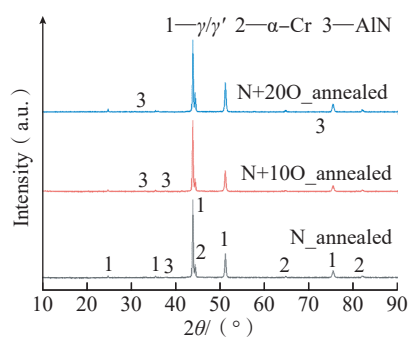


图 4 3 种退火态涂层的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of three annealed coatings

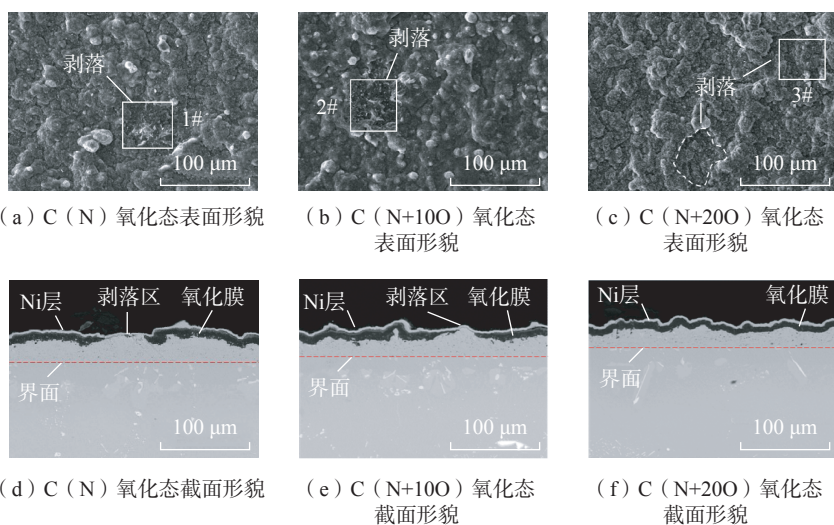


图 5 经 1100 °C 氧化 300 h 后 3 种涂层表面和截面形貌
Fig.5 Surface and cross-sectional morphology of three coatings after isothermal oxidation at 1100 °C for 300 h

表 3 氧化膜剥落区域化学成分 (质量分数)

Table 3 Chemical composition of oxide film peeling area (mass fraction) %

区域编号	O	Al	Ni	Cr	Y	Co
1#	41.96	39.99	12.23	3.89	1.21	0.72
2#	42.57	42.83	9.7	2.84	1.41	0.65
3#	49.47	45.02	2.85	1.44	1.21	—

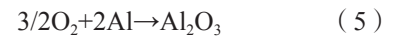
应力,氧化膜将会通过变形、形成裂纹或是剥落来释放应力,因此 C(N) 和 C(N+10O) 出现了大量的氧化膜剥落,而 C(N+20O) 仅发生了轻微的剥落。

除此之外,三者的氧化膜中均含有大量的亮白色颗粒,经能谱分析可知氧化膜中的亮色颗粒为富 Y 颗粒,其主要成分如表 4 所示。图 7(d)~(f) 为涂层和氧化膜中的 Y 元素分布图,C(N) 涂层中富 Y 大颗粒较少,但氧化膜中存在明显的大颗粒夹杂。C(N+10O) 和 C(N+20O) 涂层中随着掺杂 O 含量的提高能够显著减少涂层和氧化膜中富 Y 颗粒的团聚。Jia 等^[24] 研究表明,涂层中的 O 元素对 Y 具有拖拽作用,当 O 含量较低时, Y 会在涂层中形成团聚,并在氧化膜中形成大颗粒的 $Y_3Al_5O_{12}$ 氧化物夹杂, $Y_3Al_5O_{12}$ 夹杂在氧化膜中会为 O^{2-} 向内扩散提供快速扩散通道,因此会提高氧化膜的生长速率;但当 O 含量较高时, O 对 Y 的拖拽作用增强, Y 将以细小弥散的 $Y_3Al_5O_{12}$ 颗粒分布在涂层中,抑制大颗粒的 Y-Al 氧化物夹杂在氧化膜中形成,从而降低了氧化膜的生长速率。

图 7(d)~(f) 展示了 3 种涂层在 1100 °C 氧化 300 h 后的样品截面图,3 种涂层在长时间的高温热暴露过程中发生了明显的退化,原本弥散分布在退火态涂层中的黑色陶瓷颗

粒相(图 3(d)~(f))明显长大,在氧化后的涂层中形成了大量的陶瓷颗粒的团聚,经 EDS 检测这些黑色陶瓷颗粒相主要组成为 Ni、Al 和 N 元素以及少量的 Cr 和 Co 元素。通过对氧化后的涂层进行元素分析发现,在 1100 °C 氧化 300 h 后涂层中的剩余 Al 质量分数分别为 4.75%、5.10% 和 5.97%。从图 7(d)~(f) 中 Al 元素的分布图同样可以发现,随着 O 含量掺杂的增多,氧化后的涂层中残余富 Al 区域增多。产生这种现象的原因一方面可能是随着掺杂 O 含量提高,涂层中的陶瓷颗粒逐渐变多,细小的氧化物颗粒弥散分布在晶界与相界面处抑制了涂层退化^[24];另一方面,由于在 1100 °C 下 AlN 的标准摩尔吉布斯自由能为 -167.900

kJ/mol、 Al_2O_3 为 -1237.552 kJ/mol。因此在氧化过程中 Al_2O_3 将通过以下方式在样品表面生成。



AlN 与 O_2 反应后释放的 N 原子会与附近的金属 Al 反应再次生成 AlN 或以气体的形式向外释放^[16]。由于 N 原子与 Al 有较高的亲和性,从而能促进涂层内部 Al 元素的上坡扩散^[21],同时由于 C(N+20O) 生成的氧化膜较为致密完整,对 Al 元素的消耗较少,使得残余的富 Al 区域增多,从而提高涂层的抗氧化性能。但是掺入过多的 O 元素会造成涂层中大量的金属 Al 以 Al_2O_3 陶瓷颗粒的形式被固定在涂层中,对涂层的长期抗氧化性能造成不利影响,因此后期

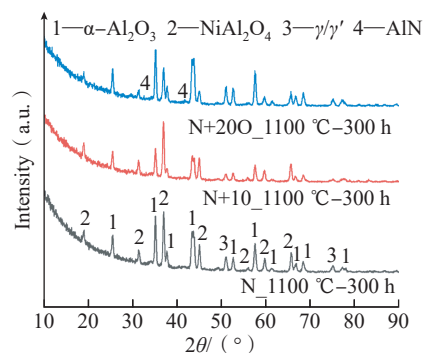


图 6 3 种涂层经 1100 °C 氧化 300 h 后 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of three coatings after isothermal oxidation at 1100 °C for 300 h

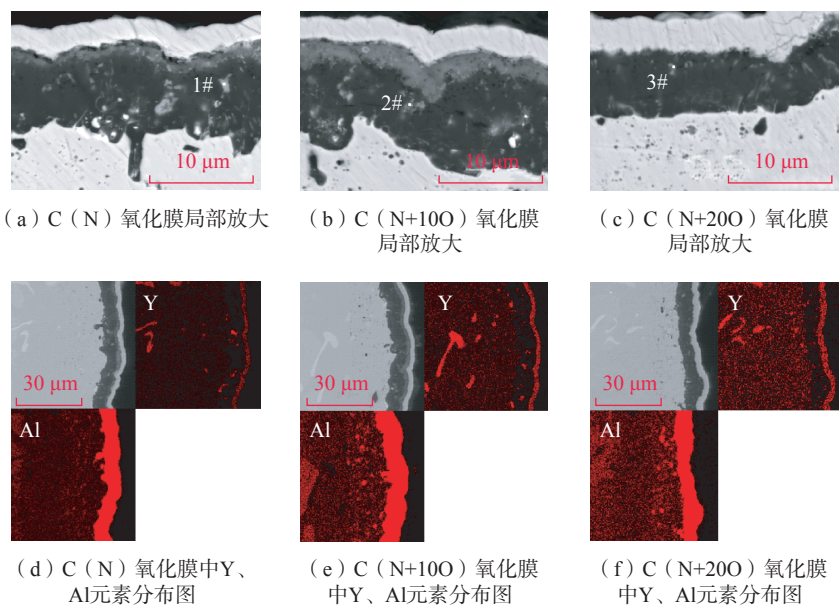


图 7 3 种涂层氧化膜局部放大图以及 Y、Al 元素分布图

Fig.7 Partial enlarged view of three kinds of coating oxide film and element mapping of Y and Al

表 4 氧化膜中亮白色颗粒的化学成分(质量分数)

Table 4 Chemical composition of bright particles in oxide film (mass fraction) %

区域编号	Al	O	Y	Ni	Cr
1#	43.80	43.38	11.92	0.90	—
2#	40.48	39.03	18.43	1.33	0.73
3#	42.42	42.52	13.41	1.65	—

需要对涂层中掺入的 O 元素含量以及靶材中的 Al 含量进一步优化,使涂层获得更优异的抗氧化性能。

3 结论

使用多弧离子镀设备在二代单晶 N5 上沉积了具有不同 O 含量的纳米金属陶瓷涂层,研究其在 1100 °C 下高温氧化性能,结论如下。

(1) C(N)、C(N+100) 和 C(N+200) 制备态涂层中无明显的陶瓷颗粒析出,其主要的相组成为 γ -Ni。当涂层在 1000 °C 真空退火 6 h 后,涂层中析出大量的陶瓷颗粒,且随着涂层中掺杂 O 含量的提升,涂层中出现了大颗粒的陶瓷相。

(2) 经 1100 °C 的氧化测试 300 h 后, C(N) 和 C(N+100) 均生成了上层为 NiAl_2O_4 和下层为 Al_2O_3 的双层氧化膜,但 C(N+200) 氧化膜并没有发生明显的分层。尖晶石相的生成会随着 O 含量的增加呈现先增加后减少的趋势。由于 O 对 Y 的拖拽作用,氧化膜中的富 Y 颗粒会随着掺杂 O 含量的增多而逐渐减少。

(3) 氧化后, C(N) 涂层几乎退化为金属涂层, C(N+100) 和 C(N+200) 涂层中依旧残余较多的陶瓷颗粒。

参考文献

[1] LI M H, ZHANG Z Y, SUN X F, et al. Oxidation behavior of sputter-deposited NiCrAlY coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 165(3): 241-247.

[2] ZHAO P P, SHEN M L, GU Y, et al. High vacuum arc ion plating NiCrAlY coatings: Bias effect and approach to preparation of functional gradient coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 281: 44-50.

[3] SHEN M L, ZHAO P P, GU Y, et al. High vacuum arc ion plating NiCrAlY coatings: Microstructure and oxidation behavior[J]. Corrosion Science, 2015, 94: 294-304.

[4] HOSSEINI S H, MIRDAMADI S, RASTEGARI S. Investigating efficiency of α - Al_2O_3 diffusion barrier layer in oxidation of EB-

PVD NiCrAlY coatings[J]. Surface Engineering, 2015, 31(2): 146-155.

[5] GOTI R, BÉTAILLE-FRANCOUAL M, HOURCASTAGNÉ E, et al. Isothermal oxidation behaviour of NiCoCrAlYTa coatings produced by HVOF spraying and tribometTM process[J]. Oxidation of Metals, 2014, 81(1-2): 105-113.

[6] ZHANG B Y, YANG G J, LI C X, et al. Non-parabolic isothermal oxidation kinetics of low pressure plasma sprayed MCrAlY bond coat[J]. Applied Surface Science, 2017, 406: 99-109.

[7] GIL A, NAUMENKO D, VASSEN R, et al. Y-rich oxide distribution in plasma sprayed MCrAlY-coatings studied by SEM with a cathodoluminescence detector and Raman spectroscopy[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(4): 531-538.

[8] LU J T, ZHU S L, WANG F H. High temperature corrosion behavior of an AlP NiCoCrAlY coating modified by aluminizing[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(21-22): 5053-5058.

[9] VANDE PUT A, LAFONT M C, OQUAB D, et al. Effect of modification by Pt and manufacturing processes on the microstructure of two NiCoCrAlYTa bond coatings intended for thermal barrier system applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(3): 717-727.

[10] YIN B, XIE G, LOU L H, et al. Effect of Ta on microstructural evolution of NiCrAlYSi coated Ni-base single crystal superalloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 829: 154440.

[11] CHEN Y, ZHAO X F, XIAO P. Effect of microstructure on early oxidation of MCrAlY coatings[J]. Acta Materialia, 2018, 159: 150-162.

[12] XIE S M, LIN S S, SHI Q, et al. A study on the mechanical and thermal shock properties of MCrAlY coating prepared by arc ion plating[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 413: 127092.

[13] ZHU L J, ZHU S L, WANG F H, et al. Comparison of the cyclic oxidation behavior of a low expansion Ni + CrAlYSiN nanocomposite and a NiCrAlYSi coating[J]. Corrosion Science, 2014, 80: 393-401.

[14] TAN X, PENG X, WANG F. The mechanism for self-formation of a CeO_2 diffusion barrier layer in an aluminide coating at high temperature[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 224: 62-70.

[15] BOLELLI G, CANDELI A, LUSVARGHI L, et al. Tribology of NiCrAlY+ Al_2O_3 composite coatings by plasma spraying with hybrid feeding of dry powder+suspension[J]. Wear, 2015, 344-345: 69-85.

[16] REN P, ZHU S L, WANG F H. Characterization and oxidation behavior of a sputtered nanocomposite Ni + CrAlYSiHfN coating[J]. Corrosion, 2015, 71(4): 523-535.

[17] REN P, YANG Y F, ZHU S L, et al. Effect of Ti on the microstructure change and oxidation behavior of Ni + CrAlYHfSiN composite coatings[J]. Corrosion Science, 2019, 150: 54-63.

[18] REN P, ZHU S L, WANG F H. Microstructural stability of AlN diffusion barrier for nanocomposite Ni + CrAlYSiHfN coating on single crystal superalloy at high temperatures[J]. Applied Surface Science, 2015, 359: 420-425.

[19] LIU Z L, SHEN M L, ZHU S L, et al. Oxidation mechanism of a nanocrystalline NiCrAlYSiHfN/AlN multilayer coating[J]. Corrosion Science, 2019, 156: 71-83.

[20] REN P, ZHU S L, WANG F H. TEM study of the evolution of sputtered Ni + CrAlYSiHfN nanocomposite coating with an AlN diffusion barrier at high temperature[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 286: 262-267.

[21] JIA Y X, ZHU S L, LIU Z L, et al. Oxidation mechanism of Ni + CrAlYNO nanocomposite coating enhanced by a NiCrAlY buffer layer[J]. Corrosion Science, 2021, 180: 109184.

[22] CHEN W R, WU X, MARPLE B R, et al. The growth and influence of thermally grown oxide in a thermal barrier coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3-4): 1074-1079.

[23] YAO H R, BAO Z B, SHEN M L, et al. A magnetron sputtered microcrystalline β -NiAl coating for SC superalloys. Part II. Effects of a NiCrO diffusion barrier on oxidation behavior at 1100 °C[J]. Applied Surface Science, 2017, 407: 485-494.

[24] JIA Y X, ZHU S L, LIU Z L, et al. Effects of oxygen incorporation in low expansion Ni + CrAlYN nanocomposite coatings on the oxidation behavior[J]. Corrosion Science, 2020, 167: 108550.

通讯作者: 沈明礼, 副研究员, 博士, 研究方向为新型高温防护涂层。

Effect of Oxygen Doping on High-Temperature Oxidation Resistance of NiCrAlYN Coatings

WANG Wei^{1,2}, WU Jiaojiao^{1,2}, SHEN Mingli², ZHU Shenglong²

(1. University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China;

2. Shi-Changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

[ABSTRACT] The effect of oxygen doping content on the oxidation resistance of NiCrAlYN nano-cermet coatings at 1100 °C was investigated. Three coatings with different oxygen doping were prepared by multi-arc ion plating with O₂ flow rates at 0, 10 sccm, and 20 sccm, respectively. After high-temperature at 1100 °C for 300 h, α -Al₂O₃ and NiAl₂O₄ were formed on the surface of three coatings. The thickness of the oxide scales was 8.78 μ m, 7.9 μ m, and 5.7 μ m, respectively. The oxide scales of the coatings deposited at 0 and 10 sccm showed significant delamination with the upper layer of NiAl₂O₄ and the inner layer of α -Al₂O₃, while this was not observed on the coating deposited at 20 sccm. The increase of oxygen doping content in nano cermets could effectively inhibit the formation of large particles of Y-Al oxide contaminant in the oxide scales and thus decrease the growth rate of the oxide scales. After oxidation, the oxygen containing coatings degraded more slowly than that without oxygen doping, which is mainly attributed to the beneficial effect of dispersed oxide particles in oxygen containing coatings on inhibiting the degradation of the coatings.

Keywords: Multi-arc ion plating; NiCrAlYN; NiCrAlYNO; Nano-cermet coatings; NiAl₂O₄

(责编 古京)

(上接第 45 页)

Investigation on Improvement of Process Stability of Thermal Barrier Coatings on Blades Prepared by Electron Beam Physical Vapour Deposition

TENG Xiaodan¹, PENG Hui^{2,3}, LI Liuhe^{1,4}, GUO Hongbo^{2,3,5}, GONG Shengkai^{1,2,3}

(1. Research Institute of Aero-Engine, Beihang University, Beijing 100191, China;

2. Research Institute for Frontier Science, Beihang University, Beijing 100191, China;

3. Key Laboratory of High-Temperature Structural Materials & Coatings Technology (Ministry of Industry and Information Technology), Beijing 100191, China;

4. School of Mechanical Engineering and Automation, Beihang University, Beijing 100191, China;

5. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

[ABSTRACT] Electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) is widely used in fabricating thermal barrier coatings (TBCs) onto aero-engine turbine blades. The process stability of EB-PVD determines the quality of TBCs and batch-to-batch consistency. In this work, two technologies including automatic evaporation of ceramic targets and multi-degree-of-freedom motion of blades were developed, in order to improve the EB-PVD coating performance. The results show that the ceramic targets can be automatically evaporated, yielding an even and smooth top surface. Coatings are obtained with a well-developed columnar structure. Two-layer coating system for ultra-high temperature applications can be further realized by the two-crucible configuration, which allows the deposition of two different targets within one coating process. The multi-degree-of-freedom motion enables the blades to rotate and tilt simultaneously, benefiting the tailoring of microstructure and thickness distribution of parts with complex geometries. Burner rig tests conducted for coating properties validation demonstrate that coatings deposited at the top surface of the platform exhibit excellent thermal cycling life compared with that at the outer surface of the blades.

Keywords: Electron beam physical vapour deposition (EB-PVD); Thermal barrier coatings (TBCs); Process stability; Microstructure; Thickness distribution; Burner rig tests

(责编 古京)