

电沉积新型纳米复合 MCrAl(Y)涂层的研究进展

田礼熙^{1,2}, 彭晓^{1,2}

(1.南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063;
2.江西省航空材料表面技术工程中心, 南昌 330063)

摘要: 热生长保护性 Cr_2O_3 膜或 Al_2O_3 膜的 MCrAlY 涂层, 因其与高温金属结构材料的物理相容性好, 被广泛用于航空航天等领域的热端结构件的高温防护。目前主要采用电子束物理气相沉积、磁控溅射、离子镀、热喷涂等物理方法制备。系统总结了采用纳米复合电沉积技术制备新型纳米复合 MCrAlY 涂层的相关研究工作, 对其中涉及的纳米复合电沉积和“电泳+电沉积”2 种不同的制备方法进行了介绍, 概述了基于 MCrAl(Y)纳米复合涂层结构特征的选择性氧化模型, 阐明了这类涂层相较于传统 MCrAlY 涂层具有更加优异的抗高温腐蚀性能的“纳米尺寸效应”, 重点评述了涂层的组成结构与其高温腐蚀行为之间的关联, 以及在此基础上构建的代表涂层成分与表面氧化膜类型关系的涂层氧化图, 最后提出了该技术后续可拓展应用于涂层/金属-陶瓷扩散障体系的一体化制备, 并对这种新型的纳米复合 MCrAlY 涂层的未来研究方向与应用前景进行了展望。

关键词: NiCrAlY 涂层; 电沉积; 电泳; 纳米颗粒; 高温腐蚀

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)09-0074-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.09.007

Research Progress of a Novel Nano-composited MCrAl(Y) Coating Prepared by Electrodeposition

TIAN Li-xi^{1,2}, PENG Xiao^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;
2. Jiangxi Provincial Engineering Research Center for Surface Technology of Aeronautical Materials, Nanchang 330063, China)

ABSTRACT: Owing to a good physical compatibility with high-temperature metallic structural materials, Cr_2O_3 - or Al_2O_3 -forming MCrAlY coatings have been extensively applied to hot section parts used in aerospace and other fields against high temperature corrosion. Currently, MCrAlY coatings are manufactured by means of physical methods, including electron beam-physical vapor deposition, magnetron sputtering, ion plating, thermal spray, etc. This review paper introduces a novel nanocomposite-type MCrAl(Y) coating prepared by an electrochemical method of nanocomposite electrodeposition. The microstructure features and high temperature corrosion behaviors of the coatings are discussed.

收稿日期: 2022-08-04; 修订日期: 2022-09-13

Received: 2022-08-04; Revised: 2022-09-13

基金项目: 江西省自然科学基金重点项目 (20181ACB20009)

Fund: Jiangxi Provincial Natural Science Foundation (20181ACB20009)

作者简介: 田礼熙 (1983—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为金属的腐蚀与防护。

Biography: TIAN Li-xi (1983-), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: Corrosion and protection of metals.

通讯作者: 彭晓 (1967—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属的腐蚀与防护。

Corresponding author: PENG Xiao (1967-), Male, Doctor, Professor, Research focus: Corrosion and protection of metals.

引文格式: 田礼熙, 彭晓. 电沉积新型纳米复合 MCrAl(Y)涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(9): 74-82.

TIAN Li-xi, PENG Xiao. Research Progress of a Novel Nano-composited MCrAl(Y) Coating Prepared by Electrodeposition[J]. Surface Technology, 2022, 51(9): 74-82.

In order to apply CrAl-containing nanoparticles to manufacturing MCrAl(Y) coatings, a nanocomposite electrodeposition method and the further modified "electrophoretic deposition + electrodeposition" method are adopted. The novel MCrAl(Y) coatings exhibit much stronger ability in selected oxidation of Cr or Al compared with the coatings prepared by traditional methods, which can be attributed to the "nanoscale effect" of the dispersed CrAl nanoparticles as well as the "nanocrystal effect" of the nickel matrix. Based on the understanding of the nucleation and growth of Cr_2O_3 or Al_2O_3 , a selective oxidation model on a basis of the microstructural characteristics of the nanocomposite coatings is outlined, which illustrates the composition determined oxidation processes resulting in formation of different types of oxide scales. By summarizing a large amount of oxidation data of the nanocomposite-type NiCrAl coatings under different oxidation conditions, the oxidation maps are constructed, clearly showing the relationship between the coatings' composition and the type of the oxides. Moreover, the new "electrophoretic deposition+electrodeposition" method can be further applied to conveniently integrating a metallic-ceramic diffusion barrier into a MCrAl(Y) coatings/Ni-based superalloy system, which can significantly block the interdiffusion between the coating and the matrix, in order to mitigate both the formation of detrimental second reaction zone (SRZ) in the matrix and the excess loss of Cr and Al in the coatings. It has been proved that the cermet-type NiRe- Al_2O_3 diffusion barrier can not only significantly block the interdiffusion between the NiAl coating and the DD6 single crystal Ni-base superalloy, but also keep well bonded with the matrix during oxidation for 50 hours at 1 050 °C in air.

The novel nanocomposite electrodeposition method offers a new route to smartly manufacture Cr_2O_3 - or Al_2O_3 - forming MCrAlY coatings. In future, the reactive element effect of rare earth element Y on the corrosion behavior of MCrAl system should be investigated. Then the "electrophoretic deposition+electrodeposition" process used for assembling metallic-ceramic diffusion barrier needs to be further optimized. Moreover, the high temperature corrosion behavior of the integrally prepared coating/diffusion barrier system still requires systematic study, in order to realize engineering application of the new nanocomposite-type MCrAl(Y) coatings.

KEY WORDS: NiCrAlY coating; electrodeposition; electrophoretic deposition; nanoparticle; high-temperature corrosion

MCrAlY 型包覆涂层 (M=Ni、Co 或 NiCo) 是第二代高温抗氧化涂层, 它不仅可以用作高温防护涂层, 还可以用作第三代热障涂层下面的黏结层^[1-3]。与第一代扩散型涂层相比, 可以针对服役环境及基体材料进行成分设计, 提高与基体之间的物化相容性。MCrAlY 型涂层一般热生长 Al_2O_3 膜, 它通常采用物理方法制备, 包括各种类型的等离子热喷涂 (PS)^[4-5]、超音速火焰喷涂 (HVOF)^[6-7]、激光熔覆 (LC)^[8-9]、磁控溅射 (MS)^[10-11]、电子束物理气相沉积 (EB-PVD)^[12]等。其中, EB-PVD 方法制备的 MCrAlY 涂层是类非平衡态的合金化涂层, 因致密度高、成分均匀性好、夹杂缺陷少而具有最佳的抗高温氧化性能^[12], 但 EB-PVD 的设备成本投入大, 样品室工作环境要求苛刻, 难以在复杂构件上实施。

20 世纪 80 年代中期, 国外学者报道了采用合金化的微米尺度的 CrAlY 颗粒与 Ni 等金属复合电沉积制备 MCrAlY 涂层^[13-14], 但其后有关这种方法制备的 MCrAlY 涂层的高温腐蚀性能罕有报道。直到近些年, 美国田纳西技术大学学者采用改进的方法电沉积 MCrAlY 涂层^[15-16], 以制备 NiCrAlY 涂层为例, 待镀样品作为阴极水平放置在镀槽底部, 而 Ni 板作为阳极水平安置在镀槽上部, 电沉积过程中悬浮槽液中的 CrAlY 颗粒通过重力沉降在样品的上表面, 当颗粒被同时在样品表面还原的 Ni 包裹即形成两者复合的

NiCrAlY 涂层。此方法只能在样品的一个主要面获得 CrAl 含量较高的涂层, 且涂层中颗粒分布不均匀, 因而沉积态涂层还需要经过扩散退火处理使涂层成分分布均匀化后才能使用。电沉积具有工艺简单、设备投入小、易于在外形复杂的样件表面实施等特点, 因而采用电沉积制备抗高温腐蚀性能优良的 MCrAlY 涂层具有重要的实际应用意义。

21 世纪初以来, 彭晓团队采用 Cr、Al 纳米颗粒与 Ni 等金属电沉积, 制备了 Al_2O_3 或 Cr_2O_3 生长型的 M-Al 或 M-Cr 二元纳米复合涂层^[17-20]。这类纳米涂层具有以下特点: (1) 涂层具有纳米复合结构; (2) 沉积态可以直接使用, 无需扩散后处理; (3) 涂层不需要高的 Cr 或 Al 量就能形成保护性 Cr_2O_3 或 Al_2O_3 膜。在此基础上, 采用 Cr 与 Al 纳米颗粒同时与 Ni 复合电沉积, 制备了抗氧化的 NiCrAl(Y)涂层^[21]。最近, 进一步通过电沉积复合电泳技术, 制备了 Cr 与 Al 含量高达 30% 的 MCrAl(Y)涂层^[22-24]。本文就有关 MCrAl(Y)涂层的电沉积制备及高温腐蚀性能研究进行评述, 并对这种新型纳米复合涂层发展和应用前景进行展望。

1 纳米复合涂层的选择性氧化模型

彭晓等曾以 Ni-Cr 二元纳米复合涂层为例, 提出

了基于纳米结构设计的涂层的选择性氧化模型^[25-26]。这种纳米结构表现为涂层由电沉积的纳米晶 Ni 基体与弥散分布 Cr 纳米颗粒组成,通过与弥散微米级 Cr 颗粒的 Ni-Cr 复合涂层以及普通粗晶 Ni-Cr 合金的高温氧化行为相比,纳米复合涂层在低的 Cr 含量下能够发生选择性氧化的原因在于弥散颗粒“纳米尺寸效应”与 Ni 基体的“纳米晶化效应”。由此,彭晓等进一步提出了 Ni-Cr-Al 三元纳米复合涂层分别发生 Cr 和 Al 的选择性氧化的模型。

在此基础上,彭晓等以弥散 CrAl 纳米颗粒的 NiCrAl 纳米复合涂层为例,提出了这种特殊纳米结构的 MCrAl(Y)涂层的选择性氧化模型(图 1)^[27]。氧化开始时,表层的 Ni 基体本身氧化成 NiO 而弥散其中的 CrAl 纳米颗粒原位氧化形成 2 种元素的混合氧化物颗粒,从形核能考虑,它们易氧化成具有密排六方结构(hcp)的 Cr_2O_3 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的混合氧化膜。因两者可以形成完全混溶的混合氧化物^[28-29],因此涂层氧化初期形成弥散 $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})\text{O}_3$ 细小颗粒的 NiO 复合氧化膜(图 1b)。随着表面氧化层厚度的增加,更多的 CrAl 纳米颗粒被氧化,涂层氧化前沿的氧分压将降低,在氧化膜/涂层界面形成的 $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})\text{O}_3$ 颗粒

进一步长大(图 1c)。其后,氧化膜沿 2 种途径演化,当涂层 $(\text{Cr}+\text{Al})$ 总量低时, NiO 向内生长速度大于界面的 $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})\text{O}_3$ 颗粒横向连接所需的速度,氧化膜最后发展成稳态的 NiO; 当涂层 $(\text{Cr}+\text{Al})$ 总量大于一临界值时,涂层因初期氧化膜中 $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})\text{O}_3$ 的含量较高而使得氧化膜/涂层界面的氧分压降低速度快。一旦氧分压低于 Ni/NiO 的平衡氧分压,则 NiO 生长被抑制,界面 $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})\text{O}_3$ 颗粒通过横向生长能够连接成膜(图 1d)。在这种情况下,氧化膜可能发生 2 种演化,当 Cr 和 Al 的含量之比超过某一临界值, $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})\text{O}_3$ 将转化为稳定生长的 Cr_2O_3 膜(图 1e),反之则转化为稳定生长的 Al_2O_3 膜(图 1f)。

由上述模型可知,通过调控 $(\text{Cr}+\text{Al})$ 总量和 Cr/Al 比例,可以使得这种纳米复合涂层按照需要分别生长 Cr_2O_3 膜或 Al_2O_3 膜。众所周知, Cr_2O_3 膜在 1 000 °C 以下的氧化气氛中以及 700~800 °C 的热腐蚀环境(Ⅱ型热腐蚀)中具有理想的抗高温腐蚀性能,而 Al_2O_3 膜在 1 000 °C 以上的氧化气氛中以及 800~950 °C 的热腐蚀环境(Ⅰ型热腐蚀)中具有理想的抗高温腐蚀性能^[30-31]。由此若在这种涂层的制备过程中能方便地调控 $(\text{Cr}+\text{Al})$ 和 Cr/Al, 将有重要的应用意义。

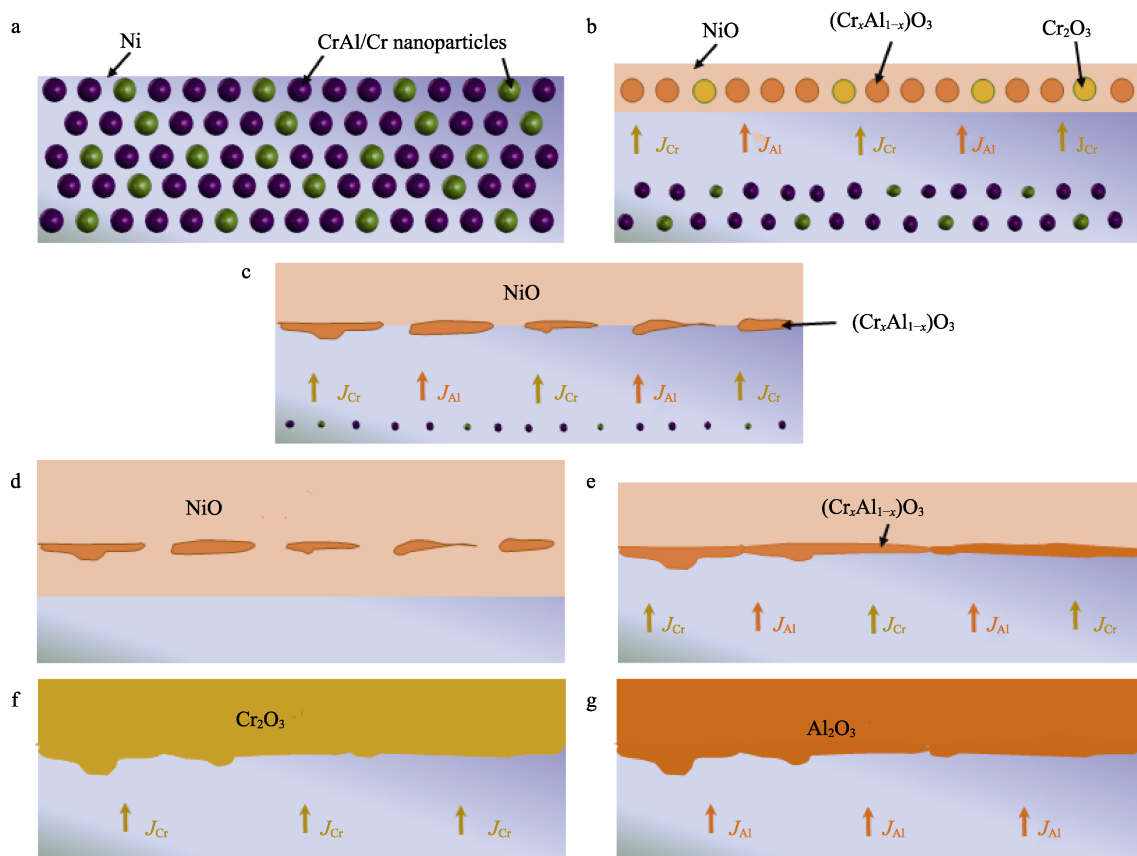


图 1 NiCrAl 纳米复合涂层的选择性氧化模型 (CrAl 纳米颗粒中混合一定量 Cr 纳米颗粒,用以调控涂层的 $(\text{Cr}+\text{Al})$ 量以及 Cr/Al 含量比)^[27]

Fig.1 The selective oxidation model of the nanocomposite-type NiCrAl coating (A certain amount of Cr nanoparticles mixed with CrAl nanoparticles to adjust and control the $(\text{Cr}+\text{Al})$ content and the Cr/Al content ratio in the coating)^[27]

2 涂层纳米复合的电沉积制备与结构特征

杨秀英等^[21]曾通过 Cr 和 Al 纳米颗粒与 Ni 复合电沉积制备了 NiCrAl 型纳米复合涂层, 通过控制槽液中 2 种纳米颗粒的总量以及相对含量, 可以实现使

涂层分别生长 Cr_2O_3 膜或 Al_2O_3 膜, 但采用这种方法, 目前尚难以使纳米颗粒的复合量超过 15%。虽然 NiCrAl 纳米复合涂层在 Cr 和 Al 纳米颗粒的复合量达到 10% 左右就能够热生长 Cr_2O_3 膜和 Al_2O_3 膜, 但如此低的复合量会影响涂层的长寿命使役稳定性。近来, 笔者通过电沉积复合电泳的方法, 获得了高 (Cr+Al) 量的 MCrAl 纳米复合涂层。这种方法如图 2

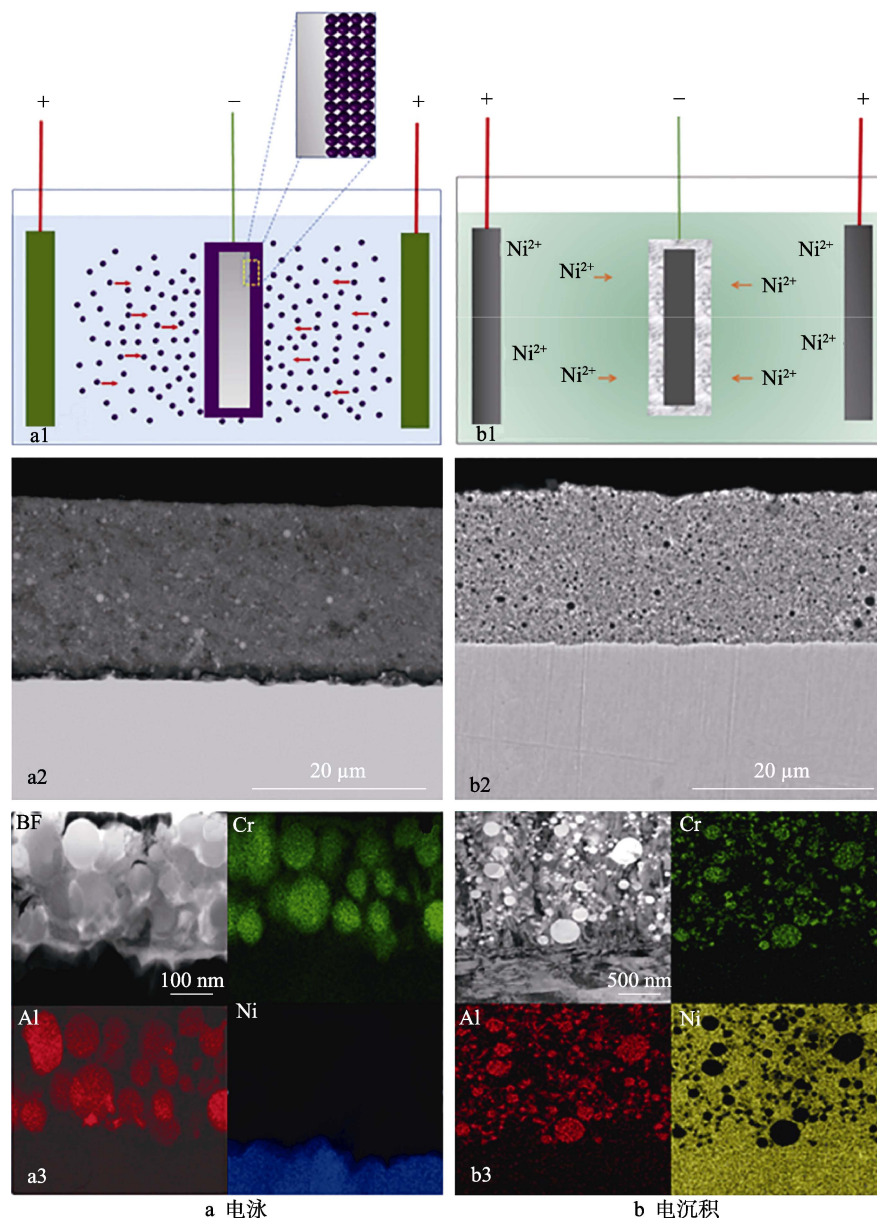


图 2 NiCrAl 纳米复合涂层的电泳 (a) + 电沉积 (b) “两步法”制备示意图以及结构特征 (a1、a2、a3 分别为电泳示意图、电泳层截面扫描电镜形貌以及截面透射电镜形貌像与相应 Cr、Al、Ni 元素分布图, b1、b2、b3 分别为电泳层进一步电沉积 Ni 示意图及其完成后所形成的 NiCrAl 纳米复合涂层的截面扫描电镜 (SEM) 形貌以及截面透射电镜 (TEM) 形貌像与相应 Cr、Al、Ni 元素分布图)^[22]

Fig.2 The schematic diagrams and microstructures of the nanocomposite-type NiCrAl coatings prepared by a "two-step" method of (a) electrophoretic deposition (EPD) of CrAl nanoparticles plus (b) electrodeposition of Ni (a1, a2, a3 showing the schematic process of EPD, SEM sectional morphology of the EPD coating, and its TEM cross-sectional image and elemental mappings, respectively; b1, b2, b3 showing the schematic process of Ni electrodeposition, SEM sectional morphology of a NiCrAl nanocomposite coating, and its TEM cross-sectional image and elemental mappings, respectively)^[22]

所示。首先,在乙酰丙酮溶液中加入 CrAl 纳米颗粒并配比一定量的 Cr 纳米颗粒(用以调控 Cr/Al),采用电泳的方法制备 CrAl 电泳层(图 2a1),在数秒内即可形成厚度为 20~30 μm 的电泳层(图 2a2),其中纳米颗粒之间存在一定间隙(图 2a3)。在随后采用 Watt 液电沉积 Ni 的过程中(图 2b1),Ni 从 CrAl 电泳层/金属基体界面向电泳层表面沉积,完全填满界面之间以及电泳层颗粒之间的间隙,形成 NiCrAl 纳米复合涂层(图 2b2)。在高倍数下进一步分析,可知这种方法制备的纳米复合涂层与金属基体之间、Ni 与纳米颗粒之间紧密结合,无界面裂纹出现(图 2b3)。

这种“两步法”制备的 NiCrAl 纳米复合涂层的结构与单一纳米复合电沉积相似,具有典型的纳米结构特征——在电沉积的纳米晶 Ni 基体上弥散分布富 Cr 和 Al 的纳米颗粒。不同之处在于,采用“两步法”可以大幅度提高纳米颗粒的复合量,目前最高 (Cr+Al) 含量可高达 35%^[27]。另外,Cr/Al 比值可以在较大范围内进行调控,这如前所述为涂层通过成分调控生长 Cr_2O_3 膜或 Al_2O_3 膜奠定了技术基础。

3 涂层高温腐蚀性能

3.1 弥散颗粒的“纳米尺寸效应”

前文指出,具有这种独特纳米结构的 NiCrAl 纳米复合涂层在高温氧化时具有颗粒的“纳米尺寸效应”——促进 Cr 和 Al 的选择性氧化。为验证之,将采用 Cr(平均粒径 62 nm)与 Al(平均粒径 85 nm)纳米颗粒所制备的 NiCrAl 纳米复合涂层同采用平均粒径均为 3 μm 的 Cr 与 Al 颗粒所制备的 NiCrAl 微米复合涂层的抗氧化性能进行比较,发现在 900 $^{\circ}\text{C}$ 大气条件下,Ni-11Cr-2.9Al 和 Ni-3.3Cr-10.1Al 纳米复合涂层的氧化速率要显著低于 Ni-11.3Cr-6.9Al 和 Ni-2.9Cr-16.2Al 微米复合涂层^[21],结果如图 3 所示。原因在于这些微米复合涂层尽管 (Cr+Al) 总量更高,

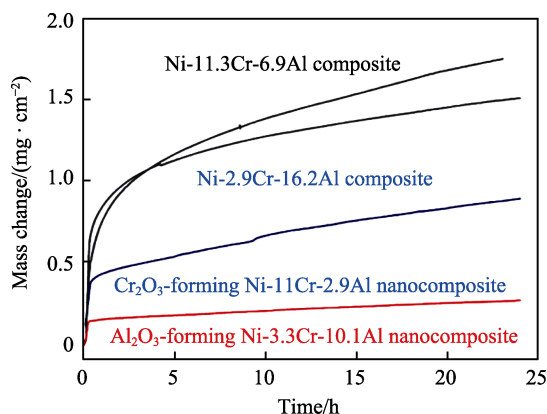


图3 NiCrAl 纳米复合涂层与微米复合涂层在 900 $^{\circ}\text{C}$ 空气中的氧化动力学比较^[21]
Fig.3 Comparison of the oxidation curves of the nanocomposite-type and microcomposite-type NiCrAl coatings at 900 $^{\circ}\text{C}$ in air^[21]

但尚不能热生长保护性氧化膜,而 Ni-11Cr-2.9Al 和 Ni-3.3Cr-10.1Al 纳米复合涂层则分别能形成保护性的 Cr_2O_3 膜或 Al_2O_3 膜。所形成的保护性氧化膜种类不同,也是 Ni-3.3Cr-10.1Al 纳米复合涂层氧化速度更低的原因。由此可见,正是因为 NiCrAl 纳米复合涂层采用 Cr 和 Al 纳米颗粒,使得其 (Cr+Al) 含量比微米复合涂层低得多的条件下就能形成保护性氧化膜。进一步研究发现,当采用平均粒径为 17 nm 的 Cr 纳米颗粒取代上述所用的平均粒径为 85 nm 的 Cr 纳米颗粒,形成保护性氧化膜所需的临界 (Cr+Al) 含量可从 10% 降至 8%^[21]。

3.2 金属基体的“纳米晶化效应”

NiCrAl 纳米复合涂层的基体是电沉积 Ni,它具有纳米晶结构,因此涂层在氧化环境下具有“纳米晶化效应”——促进 Cr_2O_3 膜或 Al_2O_3 膜的形成。图 4 为 Ni-6.4Cr-7Al 纳米复合涂层(Ni 基体平均晶粒度为 40 nm)与成分相似的普通粗晶 Ni-6Cr-7Al 熔炼合金(平均晶粒度为 480 μm)在 900 $^{\circ}\text{C}$ 空气中的氧化动力学曲线,纳米复合涂层的氧化速度明显降低,这是由于它能快速形成 Al_2O_3 膜,而粗晶合金则生长 NiO 膜^[21]。近期 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 空气中的氧化研究表明, Al_2O_3 膜生长型的 Ni15Cr9Al 纳米复合涂层的氧化速度低于磁控溅射制备的 Cr、Al 含量更高的 Ni-30Cr-12Al 涂层^[22],也好于文献报道的添加有稀土元素的磁控溅射 Ni-30Cr-12Al-0.3Y^[32]、电弧离子镀 Ni-(30-35)Cr-(7-9)Al(0.5-1)-Y^[33]以及热喷涂 Ni-22Cr-10Al-1Y^[34]等涂层的氧化速度。采用电泳与电沉积 Co 两步法制备的 CoCrAl 纳米复合涂层同样显示了优越的抗高温氧化性能^[23]。

3.3 热腐蚀行为

上述双重的“纳米效应”不仅使 NiCrAl 纳米复

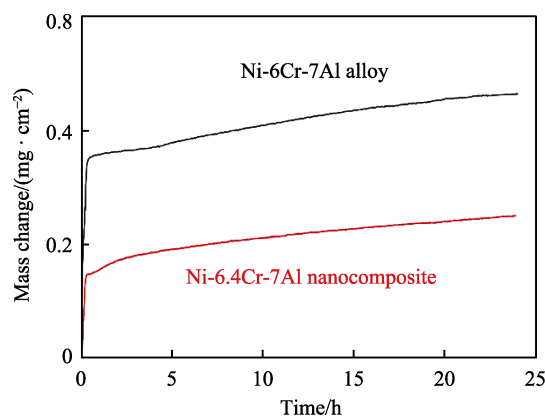


图4 NiCrAl 纳米复合涂层与普通粗晶 NiCrAl 合金在 900 $^{\circ}\text{C}$ 空气中的氧化动力学比较^[21]
Fig.4 Comparison of the oxidation curves of the nanocomposite-type coating and coarse grained alloy of NiCrAl with a similar composition during the exposure to air at 900 $^{\circ}\text{C}$ ^[21]

合涂层具有优异的抗高温氧化性能,而且还促使它具有理想的抗热腐蚀性能。笔者将 Ni-6Cr7Al 粗晶合金与成分相同的纳米复合涂层在 900 °C、(0.9Na, 0.1K)₂SO₄ 硫酸熔盐中的热腐蚀行为进行比较,发现纳米复合涂层在 30 h 的热腐蚀过程中氧化增重速率

比粗晶合金的要低 1 个数量级^[35]。这是由于纳米复合涂层能够快速形成保护性 Al₂O₃ 膜而有效阻止了熔盐对基体的腐蚀(图 5a),而粗晶合金因只能形成 NiO 为主的氧化膜,导致合金内部发生严重的内硫化(图 5b)。

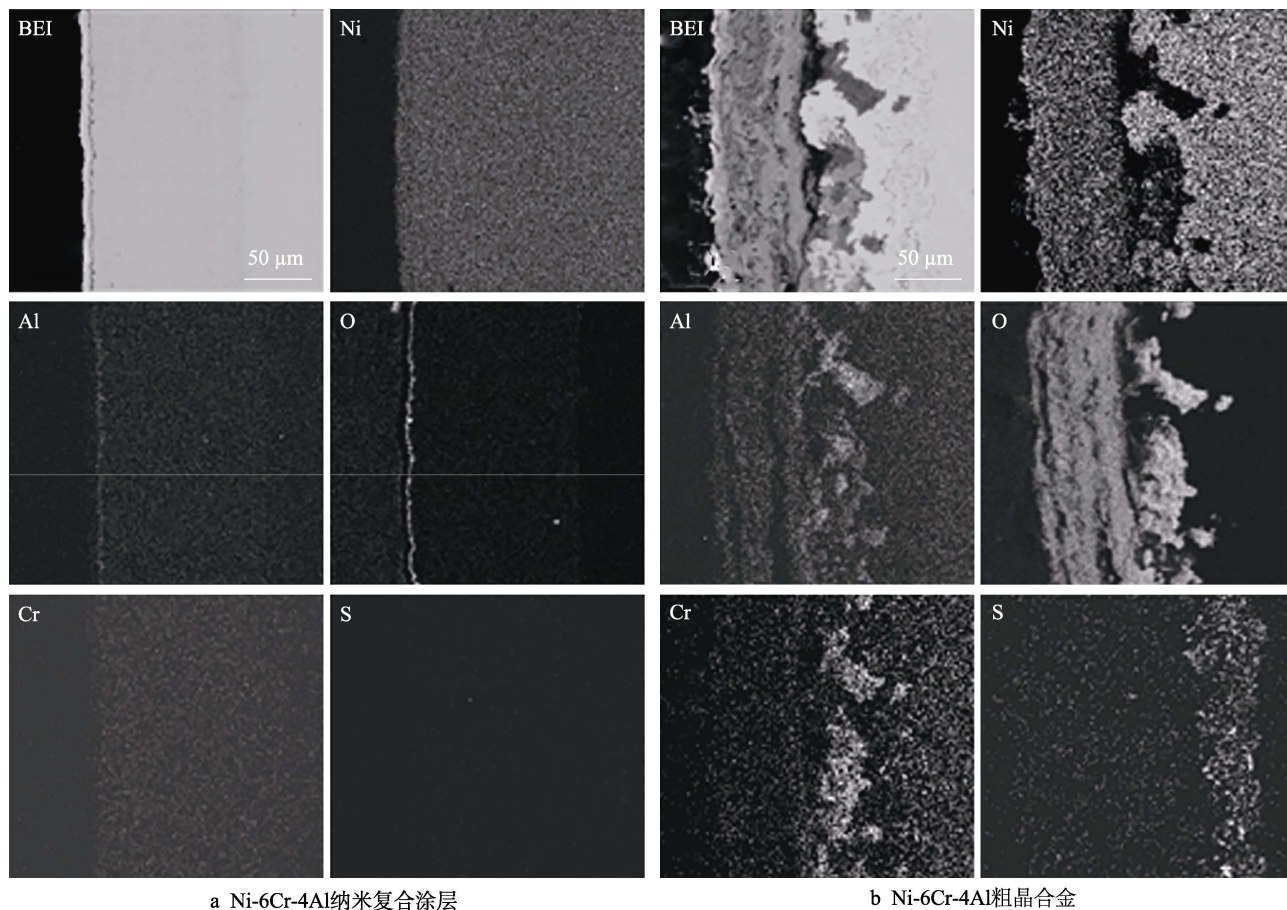


图 5 Ni-6Cr-4Al 纳米复合涂层 (a) 与 Ni-6Cr-4Al 粗晶合金 (b) 在 900 °C 下 (0.9Na, 0.1K)₂SO₄ 硫酸熔盐中腐蚀 30 h 后的截面形貌及相应的元素面分布图^[35]

Fig.5 Sectional morphology and the corresponding elemental distribution maps of the (a) nanocomposite-type Ni-6Cr-4Al coating and (b) coarse-grained Ni-6Cr-4Al alloy under the molten (0.9Na, 0.1K)₂SO₄ at 900 °C for 30 h^[35]

4 基于涂层成分与氧化膜类型关系的涂层氧化图构建

笔者通过对大量的具有不同 Cr、Al 含量的 NiCrAl 纳米复合涂层在 900 °C 与 1 000 °C 空气中进行氧化动力学试验,建立了涂层成分与所形成的氧化膜类型关系的氧化图,结果如图 6 所示。其中图 6a 为 NiCrAl 纳米复合涂层在 900 °C 的氧化图,图中的“Δ”符号为不同成分的涂层及其所生长的氧化膜类型,由大量的试验点构建了 NiO、Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 3 种类型氧化膜的生长区域及其 Cr、Al 含量变化的边界条件^[21]。由此可以看出,当纳米颗粒的 (Cr+Al) 含量达到 10% 左右时,涂层即可生长保护性氧化膜 Cr₂O₃ 或 Al₂O₃,而涂层究竟生长 Cr₂O₃ 还是 Al₂O₃,取决于 Cr/Al 量

之比,当 Cr/Al > 1.5,涂层生长 Cr₂O₃ 膜,反之,涂层生长 Al₂O₃ 膜。氧化图中“*”位置是采用平均粒径为 17 nm 的 Cr 纳米颗粒取代平均粒径为 85 nm 的 Cr 纳米颗粒获得的 Al₂O₃ 膜生长型的 Ni-4.3Cr-4.2Al 纳米复合涂层,进一步表明,若 NiCrAl 纳米复合涂层中采用尺寸更细小的 Cr 或 Al 纳米颗粒, Cr₂O₃/NiO 和 Al₂O₃/NiO 边界均向 NiO 一侧移动,说明采用更小的纳米颗粒,可以降低纳米复合涂层形成 Cr₂O₃ 或 Al₂O₃ 膜的临界含量,拓宽这 2 种氧化膜在氧化图中的区域。图 6b 为采用“两步法”制备的 NiCrAl 纳米复合涂层在 1 000 °C 中的氧化图^[27],与 900 °C 相比, Cr₂O₃/NiO 和 Al₂O₃/NiO 边界变化不大,但 Cr₂O₃/Al₂O₃ 边界变化明显,这是由于形成的氧化膜由 Cr₂O₃ 向 Al₂O₃ 转化的 Cr/Al 量之比由 1.5 增至 2.1,这种变化与采用颗粒的纳米尺寸有差别以及氧化温度不同有关。

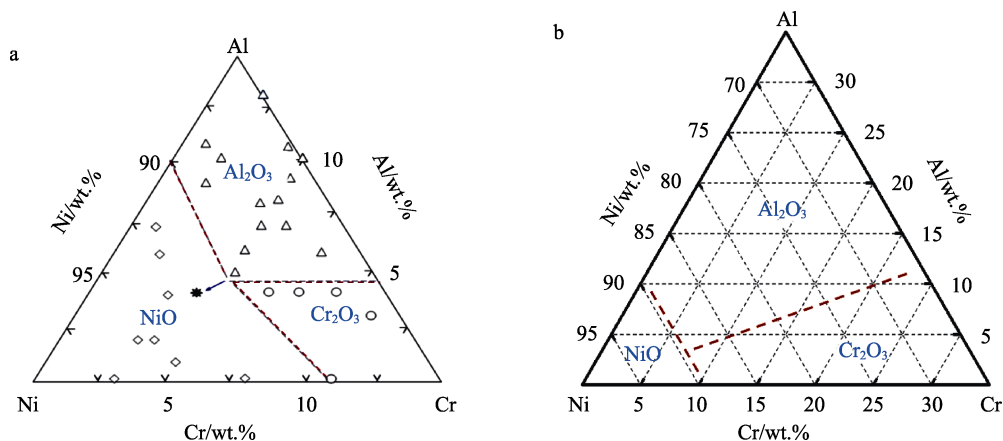


图6 NiCrAl 纳米复合涂层分别在 900 °C (a) 与 1 000 °C (b) 空气中的氧化图
Fig.6 Oxidation maps of the nanocomposite-type NiCrAl coatings at 900 °C (a) and 1 000 °C (b) in air

5 NiCrAl(Y)涂层/扩散障的一体化电沉积制备

Al_2O_3 膜生长型的 MCrAlY 涂层因 Al 含量较高, 当它用于 Ni 基单晶高温合金, 尤其是 Ni 基高温单晶合金时, Al 的内扩散会引起合金表层形成二次反应区 (SRZ), 其中析出大量脆性含 Al 的 TCP 相, 造成合金高温蠕变性能大幅下降^[36-37]。为此, 研究者们考虑在合金与涂层之间设置一层扩散阻挡层 (扩散障)^[38-39]。目前典型的扩散障主要有金属型和陶瓷型两大类。前者涂层和基体之间的界面强韧性好, 但自身组成结构在高温下的长期稳定差, 阻扩散效能也相对较弱。而陶瓷型扩散障具有很强的热稳定性和阻扩散能力, 但陶瓷的本征脆性以及金属之间热膨胀系数之间的差异, 造成界面强韧性不足。为此, 作者通过“电泳 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒+NiRe 共电沉积”两步电沉积法在 DD6 镍基单晶高温合金表面制备了一种 NiRe- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 金属纳米陶瓷扩散障^[40]。该扩散障在 1 050 °C 空气中氧化 50 h 时不仅显著抑制了 DD6 合金与表面 NiAl 涂层的互扩散, 并且还与涂层和合金基体之间始终保持良好的界面结合, 体现出该金属陶瓷纳米复合扩散障层在使役过程中能够结合金属与陶瓷的优点。在此基础上, 笔者进一步采用“电泳+电沉积”两步法在高温合金表面一体化制备了 NiCrAl 涂层/NiRe- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 扩散障体系, 结果如图 7 所示。

MCrAlY 涂层中, 少量添加的 Y 具有降低 Al_2O_3 膜生长速度、提高其对基体的黏附性的作用, 这就是所谓的“活性元素效应 (REE)”^[41]。在电泳过程中, 用 CrAlY 纳米颗粒取代 CrAl 纳米颗粒, 同时在后续的电沉积过程中沉积 Ni、Co 或 CoNi 等, 就可方便地制备 MCrAlY 涂层^[27]。另外, 稀土氧化物如 Y_2O_3 在涂层氧化过程中可起到与 Y 相似的 REE 作用^[42]。因此, 在电泳的 CrAl 纳米颗粒中掺杂少量的 Y_2O_3 纳米颗粒, 也可采用上述两步法方便地制备 MCrAl- Y_2O_3 型纳米复合涂层。

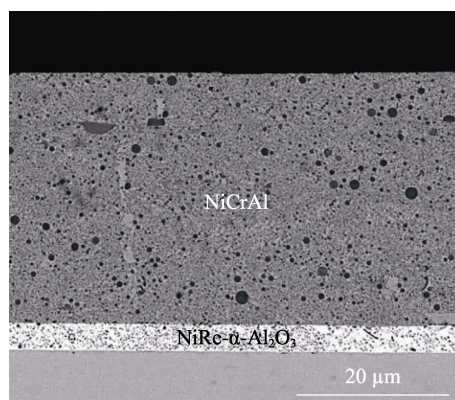


图7 高温合金上采用“电泳+电沉积”法在高温合金表面一体化制备的 NiCrAl 涂层/NiRe- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 扩散障体系的截面形貌
Fig.7 Sectional morphology of the NiCrAl coating/NiRe- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ diffusion barrier on the superalloy fabricated by the "electrophoretic deposition and electrodeposition"

6 研究总结与展望

采用纳米颗粒与金属 M (M=Ni、Co 或 NiCo) 复合电沉积可获得纳米复合型 MCrAl(Y)涂层, 它因特有的“纳米效应”可在 (Cr+Al) 总量不高 (10%) 的情况下, 能在高温环境中形成保护性 Cr_2O_3 膜或 Al_2O_3 膜, 通过调控纳米颗粒中的 Cr/Al 含量之比, 可以使涂层分别生长 Cr_2O_3 或 Al_2O_3 。所制备的 MCrAl 涂层在不添加 Y 的情况下, 与物理法制备的 MCrAlY 涂层具有相近或更优的抗氧化性能。采用“纳米颗粒电泳+电沉积 M”可获得 (Cr+Al) 含量高 (35%) 的 MCrAl(Y)纳米复合涂层。这种方法也便于在高温合金表面一体化制备 MCrAl(Y)/金属陶瓷型扩散障涂层体系。不同温度下的氧化图建立, 为针对不同服役环境制备“智能”热生长 Cr_2O_3 膜或 Al_2O_3 膜的 MCrAl(Y) 纳米复合涂层提供了理论和试验依据。MCrAl(Y) 纳米复合涂层的上述制备方法简单, 设备投入更少, 沉积效率更高, 易于在大型复杂结构件表面实施, 十分

适合在尺寸大、外形复杂的部构件及其内腔实施, 利于工业领域推广应用。

未来通过进一步分析 MCrAl 纳米复合涂层高温腐蚀规律及 Y 在其中的作用, 优化金属陶瓷纳米复合扩散障的“电泳+电沉积”工艺, 系统研究这种新方法一体化所制备 MCrAl(Y)涂层/扩散障体系的高温腐蚀性能, 为实现这种纳米复合涂层的工程化应用奠定理论和技术基础。

参考文献:

- [1] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications[J]. Science, 2002, 296(5566): 280-284.
- [2] POMEROY M J. Coatings for Gas Turbine Materials and Long Term Stability Issues[J]. Materials & Design, 2005, 26(3): 223-231.
- [3] NAUMENKO D, SHEMET V, SINGHEISER L, et al. Failure Mechanisms of Thermal Barrier Coatings on MCrAlY-Type Bondcoats Associated with the Formation of the Thermally Grown Oxide[J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(7): 1687-1703.
- [4] SEO D, OGAWA K, SHOJI T, et al. Effect of Particle Size Distribution on Isothermal Oxidation Characteristics of Plasma Sprayed CoNi- and CoCrAlY Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 16(5): 954-966.
- [5] BORNSTEIN N S, WALLACE F J, DE CRESCENTE M A. Plasma Sprayed MCrAlY Coating: US4246323[P]. 1981-01-20.
- [6] HUANG T S. Effect of Mn on the Formation of Oxide Buildups Upon HVOF-Sprayed MCrAlY-Ceramic-Type Cermet Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20(3): 447-455.
- [7] ZHANG Shu-ting, DU Kai-ping, REN Xian-jing, et al. Effect of Si on Hot Corrosion Resistance of CoCrAlY Coating[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(10): 2807-2811.
- [8] 李明喜, 何宜柱, 孙国雄. 镍基合金表面激光熔覆 CoNiCrAlY 合金的组织与性能[J]. 稀有金属, 2004, 28(2): 365-369.
LI Ming-xi, HE Yi-zhu, SUN Guo-xiong. Microstructure and Properties of Laser Cladded CoNiCrAlY Alloy on Ni-Based Alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2004, 28(2): 365-369.
- [9] MENG Qing-wu, GENG Lin, NI Ding-rui. Laser Cladding NiCoCrAlY Coating on Ti-6Al-4V[J]. Materials Letters, 2005, 59(22): 2774-2777.
- [10] LIU Zhen-yu, GAO Wei, DAHM K L, et al. Oxidation Behaviour of Sputter-deposited Ni-Cr-Al Micro-Crystalline Coatings[J]. Acta Materialia, 1998, 46(5): 1691-1700.
- [11] PENG X, WANG F. Morphologic Investigation and Growth of the Alumina Scale on Magnetron-Sputtered CoCrAl NCs with and without Yttrium[J]. Corrosion Science, 2003, 45(10): 2293-2306.
- [12] HESNAWI A, LI He-fei, ZHOU Zhao-hui, et al. Isothermal Oxidation Behaviour of EB-PVD MCrAlY Bond Coat[J]. Vacuum, 2007, 81(8): 947-952.
- [13] FOSTER J, CAMERON B P, CAREW J A. The Production of Multi-Component Alloy Coatings by Particle Codeposition[J]. Trans. Inst. Met. Finish., 1985, 63(3-4): 115-119.
- [14] HONEY F J, KEDWARD E C, WRIDE V. The Development of Electrodeposits for High Temperature Oxidation/Corrosion Resistance[J]. J Vac Sci Technol, 1986, A4(6): 2593-2597.
- [15] BATES B L, WITMAN J C, ZHANG Y. Electrolytic Co-Deposition of Ni-CrAlY Coatings Using Different Deposition Configurations[J]. Materials and Manufacturing Process, 2016, 31:1232-1237.
- [16] BATES B L, ZHANG L Z, ZHANG Y. Electrodeposition of Ni Matrix Composite Coatings with Embedded CrAlY Particles[J]. Surface Engineering, 2015, 31(3): 202-208.
- [17] ZHANG Y, PENG X, WANG F. Development and Oxidation at 800 °C of a Novel Electrodeposited Ni-Cr Nanocomposite Film[J]. Materials Letters, 2004, 58(6): 1134-1138.
- [18] 周月波, 彭晓, 王福会. Ni-28.0 mass%Al 纳米复合镀层的氧化研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(4): 219-222.
ZHOU Yue-bo, PENG Xiao, WANG Fu-hui. Oxidation of a Novel Electrodeposited Ni-28.0 Mass%Al Nanocoating[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005, 17(4): 219-222.
- [19] ZHOU Y, PENG X, WANG F. Size Effect of Al Particles on the Oxidation of Electrodeposited Ni-Al Composite Coatings[J]. Oxidation of Metals, 2005, 64(3): 169-183.
- [20] ZHOU Y, PENG X, WANG F. Cyclic Oxidation of Alumina-Forming Ni-Al Nanocomposites with and without CeO₂ Addition[J]. Scripta Materialia, 2006, 55(11): 1039-1042.
- [21] YANG X, PENG X, XU C, et al. Electrochemical Assembly of Ni-xCr-yAl Nanocomposites with Excellent High-Temperature Oxidation Resistance[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(5): 587.
- [22] ZHEN Hui-juan, PENG Xiao. A New Approach to Manufacture Oxidation-Resistant NiCrAl Overlay Coatings by Electrodeposition[J]. Corrosion Science, 2019, 150: 121-126.
- [23] ZHEN H, PENG X. Oxidation-Resistant CoCrAl Coatings Fabricated by Electrodeposition in Combination with Electrophoretic Deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 352: 541-548.
- [24] 甄会娟, 田礼熙, 董志宏, 等. 高(Cr, Al)含量 NiCrAl(Y)涂层电沉积制备及抗高温氧化性能[J]. 航空材料学报, 2018, 38(2): 52-58.
ZHEN Hui-juan, TIAN Li-xi, DONG Zhi-hong, et al. Electrodeposition of NiCrAl(Y) Coatings with High Contents of Cr and Al and Their Oxidation Resistance[J].

- Journal of Aeronautical Materials, 2018, 38(2): 52-58.
- [25] 彭晓, 王福会. 一种新型的抗高温腐蚀纳米复合膜的制备和性能[J]. 中国材料进展, 2009, 28(S2): 27-34.
- PENG Xiao, WANG Fu-hui. Preparation and Properties of Novel High-Temperature Corrosion-Resistant Nanocomposite Films[J]. Materials China, 2009, 28(S2): 27-34.
- [26] PENG Xiao. Nanoscale Assembly of High-Temperature Oxidation-Resistant Nanocomposites[J]. Nanoscale, 2010, 2(2): 262-268.
- [27] PENG Xiao, ZHEN Hui-juan, TIAN Li-xi, et al. A Novel Strategy to Apply Metallic Nanoparticles to Manufacture NiCrAl Composite Coatings Smartly Growing Chromia and Alumina[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 234: 109721.
- [28] BRUMM M W, GRABKE H J. Oxidation Behaviour of NiAl—II. Cavity Formation beneath the Oxide Scale on NiAl of Different Stoichiometries[J]. Corrosion Science, 1993, 34(4): 547-561.
- [29] HUANG Y, PENG X. The Promoted Formation of an A-Al₂O₃ Scale on a Nickel Aluminide with Surface Cr₂O₃ Particles[J]. Corrosion Science, 2016, 112: 226-232.
- [30] NICHOLLS J R. Advances in Coating Design for High-Performance Gas Turbines[J]. MRS Bulletin, 2003, 28(9): 659-670.
- [31] NICHOLLS J R, SIMMS N J, CHAN W Y, et al. Smart Overlay Coatings—Concept and Practice[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 149(2-3): 236-244.
- [32] 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.
- [33] WANG B, GONG J, WANG A Y, et al. Oxidation Behaviour of NiCrAlY Coatings on Ni-Based Superalloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 149(1): 70-75.
- [34] BRANDL W, GRABKE H J, TOMA D, et al. The Oxidation Behaviour of Sprayed MCrAlY Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86-87: 41-47.
- [35] YANG X, PENG X, WANG F. Hot Corrosion of a Novel Electrodeposited Ni-6Cr-7Al Nanocomposite under Molten (0.9Na, 0.1K)₂SO₄ at 900 °C[J]. Scripta Materialia, 2007, 56(10): 891-894.
- [36] WALSTON W S, SCHAEFFER J C, MURPHY W H. A New Type of Microstructural Instability in Superalloys – SRZ[C]//The Eighth International Symposium on Superalloys—Superalloys 1996. Pennsylvania: The Minerals, Metals & Materials Society, 1996.
- [37] SHUNSUKE, SHIMABAYASHI, KOJI, et al. Effects of Detrimental Diffusion Zone and Heat Treatment on Creep Strength of Aluminized Nickel-Based Single Crystal Superalloys[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 2010, 74(8): 508-514.
- [38] CAVALETTI E, NAVEOS S, MERCIER S, et al. Ni-W Diffusion Barrier: Its Influence on the Oxidation Behaviour of a B-(Ni, Pt)Al Coated Fourth Generation Nickel-Base Superalloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(6-7): 761-765.
- [39] HOSSEINI S H, MIRDAMADI S, RASTEGARI S. Investigating Efficiency of A-Al₂O₃ Diffusion Barrier Layer in Oxidation of EB-PVD NiCrAlY Coatings[J]. Surface Engineering, 2015, 31(2): 146-155.
- [40] TIAN Li-xi, LIU Wen-tao, WANG Kai, et al. A New Method to Develop a Nire-Al₂O₃ Diffusion Barrier between Single Crystal Ni-Base Superalloy and NiAl Coating[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 276: 125350.
- [41] WHITTLE D, STRINGER J. Improvements in High Temperature Oxidation Resistance by Additions of Reactive Elements or Oxide Dispersions[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1980, 295: 309-329.
- [42] WANG X, PENG X, TAN X, et al. The Reactive Element Effect of Ceria Particle Dispersion on Alumina Growth: A Model Based on Microstructural Observations[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 29593.

责任编辑: 万长清

(上接第42页)

- [68] WANG Dan, TAN Hui, CHEN Wen-yuan, et al. Tribological Behavior of Ni₃Al-Ag Based Self-Lubricating Alloy with Ag₂MoO₄ Formed by High Temperature Tribo-Chemical Reaction[J]. Tribology International, 2021, 153: 106659.
- [69] JIANG Xiao-fang, SONG Jun-jie, CHEN Shu-na, et al. In-Situ Fabricated Bulk Metallic Glass/Graphite Composites with a 3D Lubricating Layer: Tribological Properties under Dry Sliding and in Seawater[J]. Tribology International, 2020, 148: 106301.
- [70] JI Xiu-lin, ZHAO Jian-hua, WANG Hui, et al. Sliding Wear of Spark Plasma Sintered CrFeCoNiCu High Entropy Alloy Coatings with MoS₂ and WC Additions[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, 96(5): 1685-1691.
- [71] LUO Da-wei, ZHOU Qing, YE Wen-ting, et al. Design and Characterization of Self-Lubricating Refractory High Entropy Alloy-Based Multilayered Films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(46): 55712-55725.
- [72] TILLMANN W, MOMENI S, HOFFMANN F. A Study of Mechanical and Tribological Properties of Self-Lubricating TiAlVN Coatings at Elevated Temperatures[J]. Tribology International, 2013, 66: 324-329.
- [73] LIU Chang, LI Zhi-ming, LU Wen-jun, et al. Reactive Wear Protection through Strong and Deformable Oxide Nanocomposite Surfaces[J]. Nature Communications, 2021, 12: 5518.

责任编辑: 彭颖