

# 激光喷丸强化 CoCrAlY 防护涂层的抗高温氧化性能

李国君<sup>1</sup>, 蔡 杰<sup>1,2</sup>, 高承钻<sup>1</sup>, 李 晨<sup>1</sup>, 关庆丰<sup>1</sup>

(1. 江苏大学, 江苏 镇江 212013)

(2. 大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘 要:** 利用大气等离子喷涂(air plasma spraying, APS)技术在镍基高温合金表面制备 CoCrAlY 涂层, 在此基础上采用电子束真空蒸镀(electric beam vacuum deposition, EBVD)方法在涂层表面进一步沉积铝膜, 以提高涂层表面 Al 元素含量。采用激光喷丸(laser peening, LP)工艺分别对以上 2 种涂层进行强化处理。采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对比分析 LP 强化前后 CoCrAlY 涂层表面相结构、微观形貌及成分变化。微观结构分析表明, LP 处理后 APS-CoCrAlY 涂层表面粗糙度降低, 组织致密性增加; 镀铝 CoCrAlY 涂层经 LP 处理后, 表面 Al 含量明显增加,  $\beta$ -CoAl 相含量提高, 且涂层表面晶粒得到细化。1050 °C 抗高温氧化实验结果表明, LP 处理涂层表面形成的氧化膜较原始涂层更加平整、致密, 且氧化膜厚度明显变薄; 此外, 镀铝 CoCrAlY 涂层经 LP 处理后的抗高温氧化性能最优。

**关键词:** 激光喷丸; 大气等离子喷涂; 电子束蒸发镀膜; CoCrAlY 涂层; 抗高温氧化性能

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)06-2132-07

近年来, MCrAlY(M=Ni, Co, Ni+Co)高温防护涂层因其优良的抗高温氧化性能、抗热腐蚀性能、韧性等得到了广泛研究。MCrAlY 涂层的成分高度可控, 既可单独使用, 起高温防护作用, 又可作为热障涂层(thermal barrier coatings, TBCs)的金属粘结层, 降低陶瓷层与高温合金基体之间的热膨胀不匹配, 已广泛应用于航空、舰船及地面燃气轮机<sup>[1-4]</sup>。

MCrAlY 涂层的高温防护性能主要受到服役期间表面形成的热生长氧化物层(thermally grown oxide, TGO)影响<sup>[5]</sup>。通常情况下,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护性能最佳, 其形成与 MCrAlY 涂层表面粗糙度、组织形貌、相结构、晶粒大小、成分分布等因素密切相关。目前应用较为广泛的 MCrAlY 涂层制备工艺主要有大气等离子喷涂(APS)<sup>[6]</sup>、低压等离子喷涂(low pressure plasma spraying, LPPS)<sup>[7]</sup>及电子束物理气相沉积(electron beam physical vapor deposition, EB-PVD)<sup>[8]</sup>。其中, APS 凭借其喷涂范围广、效率高、成本低廉、隔热性好、设备简单等优点已成为该类涂层制备技术的主流。但是, APS 制备的涂层存在表面粗糙度大、孔隙率高、致密性差、氧化物夹杂多等热喷涂缺陷, 使得保护性氧化膜 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在高温服役环境中易发生局部破坏, 进而降低涂层的高温防护性能。研究表明, 高温氧化过程中 TGO 的成

分及形态变化是导致涂层失效的主要原因<sup>[9-11]</sup>。通常情况下成分的变化主要由元素扩散机制所主导, 氧化初期由于 Al 的活性强于 Ni、Co、Cr 等元素, 会发生 Al 的选择性氧化并形成以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主的 TGO 层。但不均匀的涂层表面成分会导致氧化膜成分不均, 不利于氧化膜的连续生成。此外, 随着 Al 的大量消耗, 氧化后期 Ni、Co、Cr 等元素开始竞争氧化, 形成以混合氧化物及尖晶石类氧化物为主的 TGO 层。因此, 涂层表面具有充足的 Al 含量, 且表面晶粒细化有利于 Al 元素的选择性扩散, 加速反应初期 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 快速且均匀的形成。连续、致密的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护性氧化膜可以阻止外界氧向涂层内部扩散, 同时  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相对体积最小, 可以获得较小厚度的 TGO 层<sup>[12]</sup>。形态变化主要受热机械作用机制主导, MCrAlY 涂层的粗糙表面会导致 TGO 凹凸不平, 在尖角及沟壑处易造成局部应力集中, 导致微裂纹产生; 此外, 尖晶石类氧化物脆性较大, 生长速度过快, 极易萌生裂纹而加速涂层剥落。因此, 改善 APS-MCrAlY 涂层的表面微观结构及其成分分布, 对提高 MCrAlY 涂层高温服役寿命具有重要意义。

长期以来, MCrAlY 涂层的改性工作多是从制备工艺改进、涂层结构控制、表面处理等单一方面进行, 如采用梯度涂层<sup>[13]</sup>、纳米颗粒植入<sup>[14]</sup>、高能束表面改性<sup>[15]</sup>

收稿日期: 2019-06-13

基金项目: 国家自然科学基金-青年基金(51601072); 江苏省自然科学基金-青年基金(BK20160530); 教育部三束材料改性重点实验室开放基金(KF1805); 江苏省研究生实践创新计划(SJCX18\_0740)

作者简介: 李国君, 男, 1995 年生, 硕士生, 江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013, 电话: 0511-88797906, E-mail: wangyiliguojun@163.com

等方式。何利民等<sup>[16,17]</sup>使用喷丸技术对 EB-PVD 制备的 CoCrAlY 涂层进行改性,发现一定强度的喷丸处理后涂层表面粗糙度降低,致密度提高,表面物相结构得到改善,涂层的抗高温氧化性能得到显著提高。Cai 等<sup>[18]</sup>利用脉冲电子束技术对 APS 制备的 CoCrAlY 涂层进行改性,发现脉冲电子束处理后,涂层表面变得十分致密,且晶粒明显细化,涂层的抗高温氧化性能也得到显著提高。以上改性手段虽然已取得一些不错的改性效果,但多集中在涂层微结构调控方面,而针对涂层组织结构及相成分的双重控制方面尚鲜有报道。

激光喷丸(LP)<sup>[19]</sup>技术作为一种新型的表面改性工艺,具有高能(GW 量级)、高压(GPa 量级)、高应变率( $>10^6 \text{ s}^{-1}$ )等特点,广泛应用于航空航天、国防军工等领域。LP 技术通过光致冲击波作用在金属材料表面,使材料表面发生强烈的塑性变形,继而在材料表层诱导位错增殖和晶粒细化效应,并形成一定深度的残余压应力层,从而提高金属材料的抗疲劳、抗腐蚀等各项性能<sup>[20~22]</sup>。此外,有研究表明,通过 LP 技术可以把预置在材料表面的物质(纳米颗粒)植入到材料表层,进而改善材料表层成分<sup>[23]</sup>。

鉴于此,本工作以 APS-CoCrAlY 涂层为研究对象,利用 LP 技术对涂层表面进行强化处理。此外,为进一步改善涂层表层微观结构及其成分分布,通过电子束真空蒸镀(EBVD)方法在涂层表面蒸镀纳米级铝膜,再结合 LP 工艺,将铝膜植入到涂层表面一定深度范围内。对比分析 LP 强化前后 CoCrAlY 涂层和镀 Al 后的 CoCrAlY 涂层组织和成分的变化,重点考察不同类型涂层的抗高温氧化行为。

## 1 实验

选用 GH4169 镍基高温合金(10 mm×10 mm×10 mm)为基体材料,Co-23Cr-13Al-0.5Y(质量分数,%,下同)粉末为涂层材料。在喷涂之前,利用砂纸对基体表面进行逐级打磨,清洗及喷砂处理。采用美国 Praxair3710 型 APS 系统在基体表面沉积 CoCrAlY 涂层,喷涂工艺参数为:电压 38 V,电流 750 A,送粉速度 2.5 r/min,喷涂速率 450 mm/s,喷涂距离 85 mm。采用 EBVD 技术在部分涂层表面蒸镀纳米级 Al 薄膜,镀膜参数为:灯丝电压 120 V,灯丝电流 0.6 A,束流 200 mA,蒸镀时间 60 min,铝膜厚度 1200 nm。最后,采用 GAIA Nd:YAG 大功率激光器对涂层进行 LP 处理,经过实验参数优化,选择激光参数为:脉冲能量 3 J,脉宽 15 ns,光斑直径 3 mm,搭接率 50%;采用厚度约 1 mm 的流水为约束层,厚度约 0.1 mm 的铝箔为吸收层。为了便于对比和分析,将涂层分为 3 种类型样品,具体样品分类为:1#APS-

CoCrAlY, 2# APS-CoCrAlY+LP, 3#APS-CoCrAlY+EBVD 镀 Al+LP。

等温氧化实验在普通马弗炉中进行,氧化温度为 1050 °C,共氧化 100 h,分别对氧化前期 25 h 后及氧化后期 100 h 后的样品进行观察。采用 Rigaku D/max-2500/pc X 型 X 射线衍射仪(XRD)对涂层表面进行物相分析,试验参数为:Cu K $\alpha$  辐射,扫描速度 7°/min,工作电压 40 kV,工作电流 200 mA。采用带有能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)的 JSM- 7800F 型扫描电子显微镜(SEM)对涂层表面微观形貌(二次电子 SE 及背散射 BSE 形貌)和微区成分进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD 分析

对 3 种样品进行 XRD 分析,得到如图 1 所示的 XRD 图谱。CoCrAlY 原始涂层(1#)主要由  $\gamma$ -Co 和  $\beta$ -CoAl 相组成,此外还有少量的氧化物夹杂。经过 LP 处理后,2#样品中衍射峰明显发生宽化,且  $\gamma$ -Co 衍射峰强度降低, $\beta$ -CoAl 衍射峰强度有所增加。针对 3#样品,镀 Al 涂层经 LP 处理后,衍射峰进一步宽化,并没有检测到单相 Al 的衍射峰,而  $\beta$ -CoAl 相含量明显增加,说明此时表面蒸镀的 Al 薄膜已完全植入到涂层表面,且转变为  $\beta$ -CoAl 相。此外,LP 处理后 2 种样品中夹杂的氧化物含量均有所降低。LP 诱导的机械作用在理论上不能实现物相的转换,即诱发新的化学反应。但是,在十分强烈的机械力作用下,固体材料表层会发生强烈的塑性变形,并诱导产生高密度晶体缺陷,可为原子扩散提供大量的通道;同时这些点阵缺陷结构包括晶界可提供巨大的表面能和晶格畸变能,可为  $\beta$ -CoAl 相的形成提供驱动力,且高能态材料表面原子活性很强,降低了反应的温度和活化能,进而可以诱导引发化学反应,即产生所谓的“机械力化学反应”。这也是为什么 LP 处理后,涂层表面

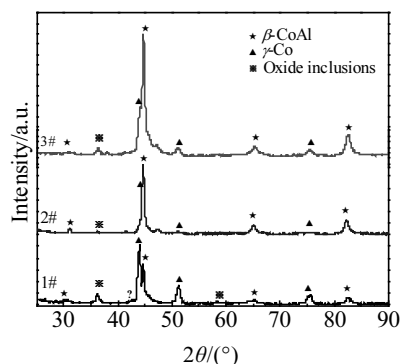


图1 3种样品的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of three samples

$\beta$ -CoAl 相逐渐增强的原因所在。此外, LP 处理后衍射峰逐渐宽化,这主要是由晶粒细化所导致,此外材料内部高密度晶体缺陷及高幅值微观应力也会导致衍射峰发生宽化<sup>[24]</sup>。

## 2.2 微观形貌分析

图 2 为 CoCrAlY 涂层经 LP 处理前后的表面 SEM

形貌。图 2a 为 1#样品的表面形貌。框选区域为热喷涂涂层典型的浪花状特征,这是在喷涂过程中熔融粒子撞击基体表面后,部分粒子发生飞溅,随后迅速冷却导致的,在一定程度上增加了涂层的表面粗糙度。对此区域进行放大,如图 2b 所示,涂层表面疏松、多孔,内部多镶嵌球状未熔或半熔化颗粒。图 2c 为 2#样品表面形貌。

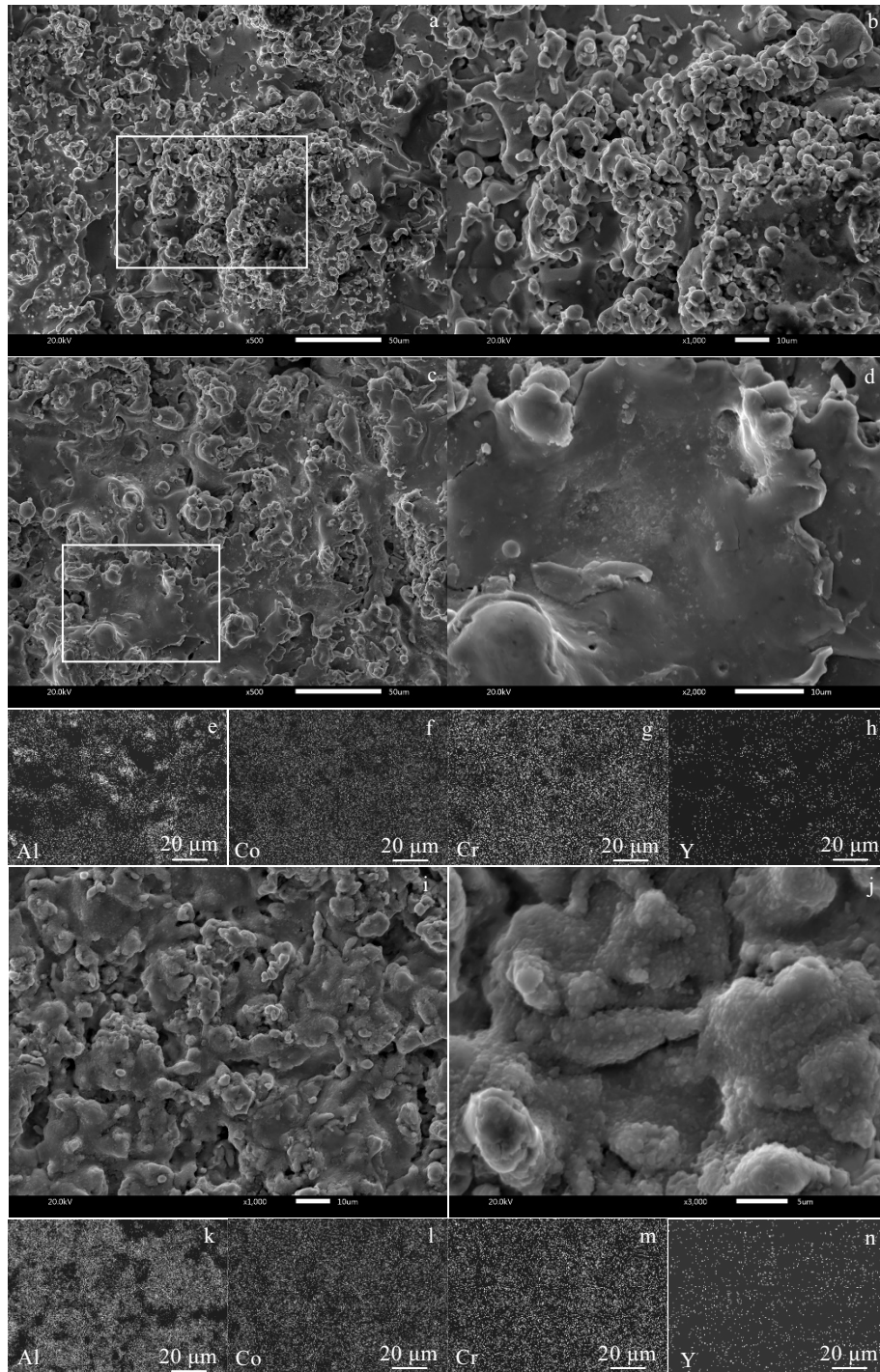


图 2 3 种样品表面 SEM 形貌及成分分析

Fig.2 SEM images of surface and composition analysis of the three samples: (a, b) surface morphology of 1#; (c, d) surface morphology of 2#; (e~h) element distribution of 2#; (i, j) surface morphology of 3#; (k~n) element distribution of 3#

与 1#样品相比, LP 处理后, 浪花状形貌明显减少, 出现大面积扁平状形貌。显然, 在 LP 作用下部分凸起区域表面被压实, 涂层变得更加平整, 但是表面凹陷以及微裂纹并未完全改善。对框选区域进行放大(图 2d), 涂层片层结构表面明显致密, 孔隙率降低。对图 2d 进行 EDS 面扫描分析, 结果如图 2e~2h 所示。测得该区域成分为: Al-23%, Cr-30%, Co-44%及 Y-3%。与原始成分相比, CoCrAlY 涂层经 LP 处理后表面 Al 含量有所增加。图 2i 为 3#样品表面形貌。可以看出, LP 处理后的镀 Al 涂层表面变得更加均匀、致密, 表面蒸镀的 Al 薄膜可以有效地填充原始涂层的表面凹陷以及微裂纹, 进而在很大程度上提高涂层的表面完整性。此外, 放大观察(图 2j)后发现, 涂层表面均匀分布着纳米级颗粒, 晶粒明显细化。对图 2i 进行 EDS 面扫分析, 结果如图 2k~2n 所示。测得该区域成分为: Al-54%, Cr-16%, Co-28%及 Y-2%。显然, 镀 Al 涂层经过 LP 处理后, 涂层表面 Al 含量大幅度提升。结合 XRD 结果分析可知, 此时涂层表面 Al 已全部转换成纳米 CoAl 相。CoAl 相的形成有助于提高 MCrAlY 型涂层的抗高温氧化性能。

图 3 为 3 种样品的截面 SEM 形貌。图 3a 为 1#样品截面形貌。涂层截面存在大量孔洞及裂纹, 界面处呈波浪状形态, 高低起伏不平。图 3b 和 3c 分别为 2#及 3#样品截面形貌。涂层经过 LP 处理后界面变得愈加平整, 3#样品界面平整度最佳。此外, LP 处理后, 涂层致密性有所增加。

### 2.3 抗高温氧化实验

图 4 为 3 种样品 1050 °C 高温下氧化前期 25 h 后的截面 BSE 形貌及 EDS 线扫描结果。图 4a 为 1#样品经氧化 25 h 后, 涂层表面已经形成氧化膜, 但厚度十分不均, 局部区域氧化物较厚, 且包裹涂层即将发生剥落。对该区域进行 EDS 线扫描分析(图 4b), TGO 主要以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主, 且内部掺杂较多含量的 Co/Cr-O 混合氧化物; 此外, 局部区域出现明显的内氧化现象。相比之下, CoCrAlY 经过 LP 处理后 (2#样品), 界面处 TGO 明显平

缓得多(图 4c), 且厚度较薄, 约 2.75  $\mu\text{m}$ 。对其局部区域进行放大(图 4d), 结合 EDS 线扫描结果分析可知, 该处 TGO 分为 2 层, 底层黑色  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 表层灰色 Co/Cr-O 混合氧化物, 根据成分分布初步判定其主要为  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  尖晶石类氧化物; 此外, 涂层内部出现轻微的内氧化现象。图 4e 为 3#样品经高温氧化 25 h 后, 界面处相对平整, 且 TGO 厚度进一步减小。对其进行放大观察(图 4f), 此时 TGO 主要由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  构成, 厚度仅为 1.11  $\mu\text{m}$ , 且涂层内部并未见明显内氧化现象, 由此可见, 镀 Al 涂层经过 LP 处理后在高温氧化初期, 抗氧化性能最佳。

图 5 为 3 种样品 1050 °C 高温下氧化后期 100 h 后的截面 BSE 形貌及 EDS 线扫描结果。图 5a 为 1#样品氧化 100 h 后截面形貌。此时 TGO 明显增厚, 平均厚度约为 11.12  $\mu\text{m}$ , TGO 内部出现明显的孔洞及微裂纹, 且局部区域已经发生剥落。通过衬度分析发现, TGO 成分较为复杂, 对其局部区域进行放大(图 5b), 由 EDS 线扫描结果看出, TGO 主要由双层构成, 氧化膜/涂层界面处极薄的衬度较暗的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层及表面灰色衬度混合氧化物层, 混合氧化物中检测到 Ni、Fe 等元素, 说明此时基体中 Fe、Ni 等元素已经扩散到涂层表面并参与氧化, 进而进一步降低涂层抗高温氧化性能。图 5c 为 2#样品高温氧化 100 h 后的截面形貌。界面处 TGO 相对较为完整, TGO 厚度有所增加, 但较原始涂层相比其厚度明显变薄, 约为 7.54  $\mu\text{m}$ 。对其局部区域进行放大(图 5d), 结合 EDS 分析可知, 此时涂层依旧由双层构成, 表层灰色混合氧化物层和底层黑色  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层。图 5e 为 3#样品经高温氧化 100 h 后 TGO 截面形貌。此时 TGO 厚度进一步减小, 仅为 4.53  $\mu\text{m}$ 。对其局部区域进行放大, 如图 5f 所示, 结合 EDS 分析可知, 此时 TGO 发展为双层结构, 即底层  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +表层  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ 。

## 3 讨论

CoCrAlY 涂层在高温服役过程中, 由于 Al 氧化形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  所需的吉布斯生成自由能及氧分压最低, 其具

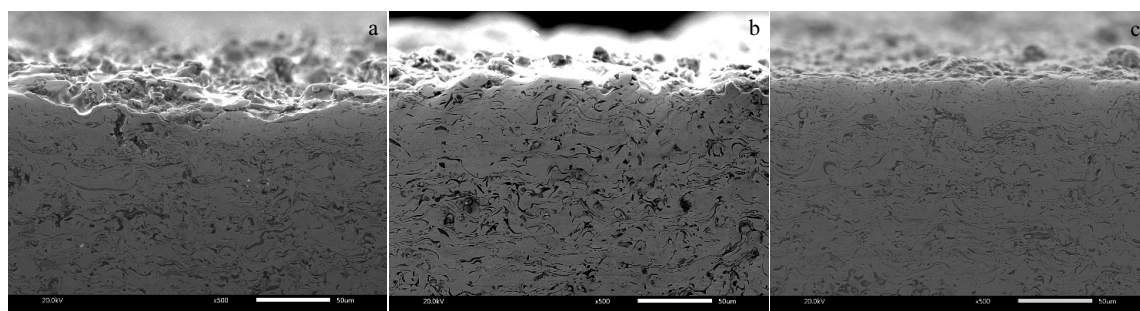


图 3 3 种样品截面的 SEM 形貌

Fig.3 SEM images of cross-section of three samples: (a) 1#, (b) 2#, and (c) 3#

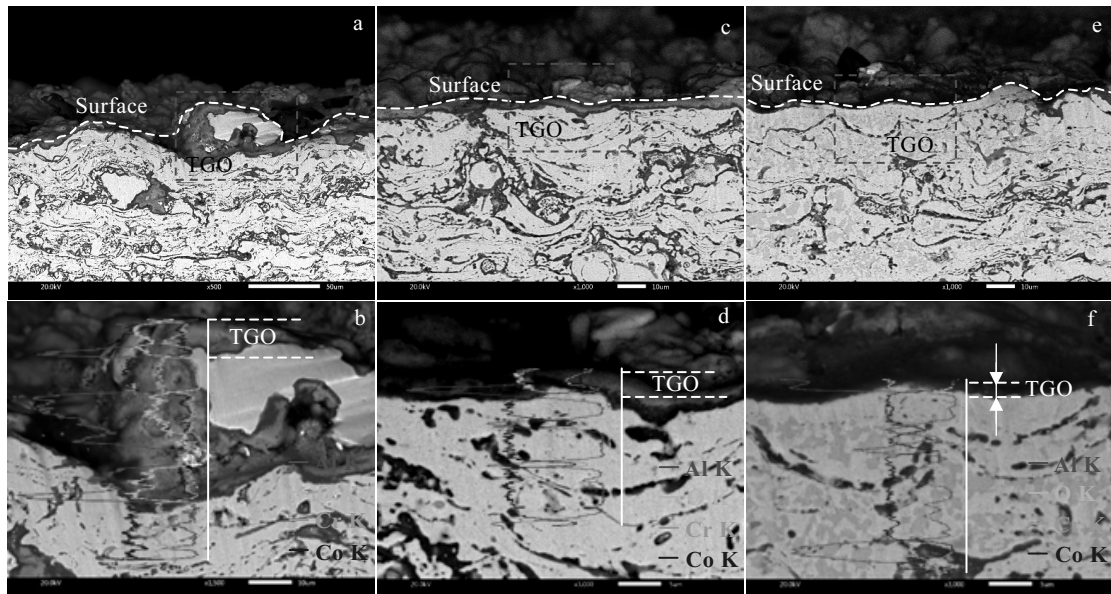


图 4 3 种样品氧化 25 h 后截面的 BSE 图像及 EDS 线扫描结果

Fig.4 BSE images cross-section and EDS line scanning results for the three samples after 25 h oxidation: (a, b) 1#; (c, d) 2#; (e, f) 3#

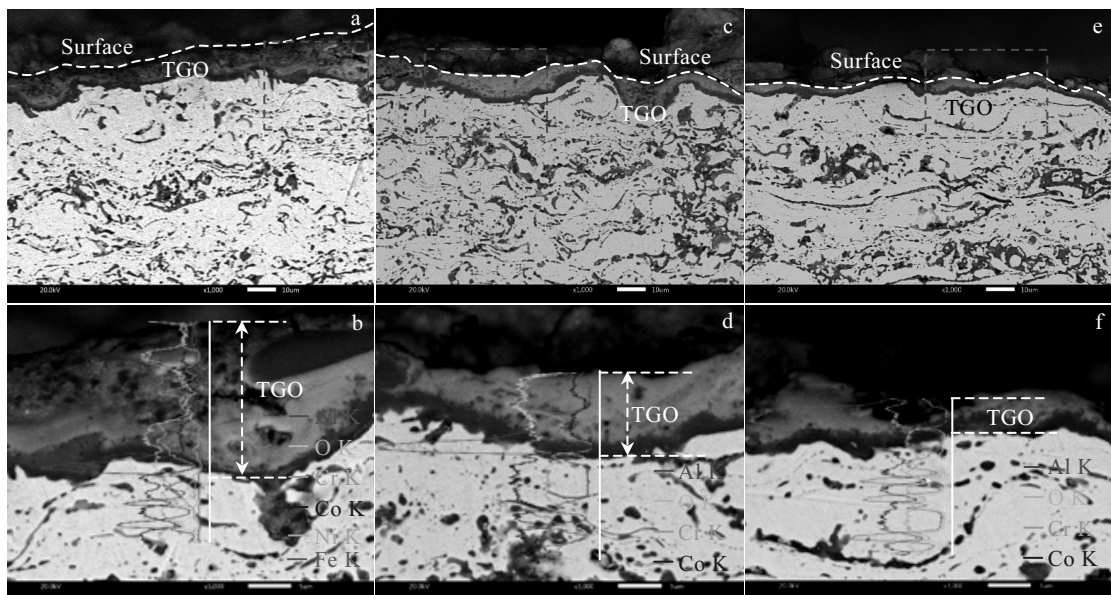


图 5 3 种样品氧化 100 h 后截面的 BSE 图像及 EDS 线扫描结果

Fig.5 BSE images cross-section and EDS line scanning results for the three samples after 100 h oxidation: (a, b) 1#; (c, d) 2#; (e, f) 3#

有优先氧化的趋势<sup>[25,26]</sup>。因此,在氧化初期涂层表面会形成以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主的 TGO 层。但是,由于 APS 技术制备的涂层表面存在较多的热喷涂缺陷,且表面 Al 元素分布不均,导致涂层表面很难形成连续且致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层,而这种疏松的氧化物不能阻挡外界氧的渗入,并为其他元素的竞相氧化提供了路径,进而导致在氧化前期 1#样

品表面会形成以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主并掺杂其他混合氧化物的成分不均的 TGO 层。随着氧化的持续进行,Al 元素被大量消耗,且先前形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  会不断被 Cr、Co 等元素消耗,即发生如下化学反应:



一旦  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层被破坏,Co/Cr 氧化物会大量生成并形



成尖晶石类氧化物。研究表明<sup>[27]</sup>, 其生长速率比  $\text{Al}_2\text{O}_3$  高 3 个数量级, 因此外层混合氧化物的厚度要远大于内层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的厚度。该类混合氧化物疏松、多孔、脆性大, 内部积聚较大的生长应力, 且 TGO 生长应力易于在表面突起处集中, 进而导致突起区域氧化膜大面积剥落。此外, 由于原始涂层在氧化前期 TGO 层不具备良好的保护作用, 这便加速了 Al 元素的快速消耗及涂层内氧化现象。直到氧化后期, 由于基体中 Ni、Fe 等元素扩散能力相对较强, 会向界面处发生外扩散, 进而在涂层表面形成 Ni-Fe 等氧化物, 由此也说明此时涂层已经失效。

相比之下, CoCrAlY 涂层经过 LP 处理后, 在高幅值压应力作用下涂层表面凸起处受到挤压, 表面粗糙度有所降低, 孔洞得以闭合, 致密度有所提高, 同时表层发生塑性变形, 晶粒也进一步得到细化, 且表层维持较高的残余压应力状态。以上改性效应对 CoCrAlY 涂层的抗高温氧化性能的提高起到积极的作用。首先, 优良的涂层表面状态可以为高温氧化前期保护性氧化膜  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的形成提供一定的先行条件, 减小因局部凸起而引起的应力集中现象。其次, LP 处理后涂层表面晶粒细化, 细化的晶粒将大幅度增加晶界数量, 可以作为 Al 元素选择性扩散的短路通道, 进而促进氧化初期  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的快速形成。此外, 激光喷丸强化在涂层内部会引入高密度位错等晶体缺陷, 同样可以提高 Al 元素的选择性扩散行为<sup>[28]</sup>。但由于 LP 技术并不能完全消除 1#涂层表面热喷涂缺陷, 在一定程度上会阻碍  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的连续性, 因此在氧化前期会形成相对较薄的双层 TGO 层。在此基础上, 利用激光喷丸技术冲击镀 Al 涂层, 高幅值激光冲击波压力能够使预覆在涂层表面的 Al 纳米颗粒获得较大的初始动能而压入到涂层表面。由于 Al 本身活性很强, 在高能冲击载荷作用下产生“机械力化学反应”, 进而形成如图 1 所示 CoAl 纳米颗粒增强涂层。CoCrAlY 涂层抗高温氧化性能主要取决于保护性氧化膜  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的形成, 而 Al 元素则主要来源于 CoAl 相的转变(即:  $4\text{CoAl}+3\text{O}_2\rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3+4\text{Co}$ )<sup>[29]</sup>。显然, 涂层表面  $\beta\text{-CoAl}$  相的增加无疑可以促进  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的快速形核与相互连接, 进而确保在氧化初期保护性氧化膜  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的快速形成。一旦反应初期涂层表面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜形成, 便可使得后期氧化过程中形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  均以此为基底生长, 进而使其生长速率大幅度降低, 且能有效抑制或阻挡氧、金属及腐蚀离子在界面处的扩散<sup>[30]</sup>。此外, 表面 Al 含量的增加还增加了涂层的自修复能力, 即使氧化膜在局部区域出现孔洞, Al 元素也可以通过快速扩散的方式补充孔洞区域, 进而使得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜快速愈合; 直至氧化后期, Al 元素才出现贫化现象, 此时双层混合氧化膜开始形成。因此, 在高温氧化后期, 1#涂层发生失效; 2#涂层由于热喷涂缺陷减少,

涂层致密度增加, 氧化膜厚度减小, 但依旧以双层 TGO 为主, 抗高温氧化性能有所提高; 3#涂层由于微结构及表层成分的双重调控作用使得氧化前期保护性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  快速形成, 对涂层后期氧化起到一定的防护作用, 故其 TGO 厚度最小, 抗高温氧化性能最佳。

## 4 结 论

1) 与原始涂层成分相比, 经 LP 处理后的 APS-CoCrAlY 涂层表面粗糙度降低, 涂层致密性增加, 涂层表面 Al 元素含量也有所提升。LP 处理的镀 Al 涂层, 表面变得更加均匀、完整, 晶粒明显细化, 表面 Al 元素含量大幅度提升; Al 薄膜被植入到涂层表层并转化为  $\beta\text{-CoAl}$  相。

2) 高温氧化 25 h 后, 原始涂层 TGO 以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主且夹杂着较多的 Co/Cr-O 混合氧化物, 其厚度十分不均; LP 处理后, 涂层界面处 TGO 厚度相对均匀且明显变薄, 此时 TGO 主要为底层  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +表层尖晶石类氧化物所构成的双层结构。镀 Al 涂层经 LP 处理后, TGO 主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  构成, 厚度进一步变薄, 且无明显内氧化现象。

3) 高温氧化 100 h 后, 原始涂层的 TGO 厚度明显增加, 内部存在明显孔洞及微裂纹, 且局部区域已发生剥落; LP 处理后, TGO 依旧为双层结构, 但厚度明显变薄; 镀 Al 涂层经 LP 处理后, TGO 演变为双层结构, 其厚度最薄。镀 Al 涂层经 LP 处理后其抗高温氧化性能最佳。

## 参考文献 References

- [1] Pomeroy M J. *Materials & Design*[J], 2005, 26(3): 223
- [2] Padture N P, Cell M, Jordan E H. *Science*[J], 2002, 296(5566): 280
- [3] Schulz U, Leyens C, Fritscher K *et al.* *Aerospace Science and Technology*[J], 2003, 7(1): 73
- [4] Liang Jingjing(梁静静), Wei Hua(韦 华), Hou Guichen(侯桂臣) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(7): 1134
- [5] Evans A G, He M Y, Hutchinson J W. *Progress in Materials Science*[J], 2001, 46(3-4): 249
- [6] Yuan K, Yu Y, Wen J F. *Vacuum*[J], 2017, 137: 72
- [7] Zhou Kesong(周克崧), Liang Xinghua(梁兴华), Liu Min(刘敏) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2009, 19(3): 490
- [8] Zhou Z H, Gong S K, He Fei L I *et al.* *Chinese Journal of Aeronautics*[J], 2007, 20(2): 145
- [9] Trunova O, Beck T, Herzog R *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2008, 202(20): 5027
- [10] Daroonparvar M, Yajid M A M, Yusof N M *et al.* *Journal of*

- Alloys and Compounds*[J], 2013, 571: 205
- [11] Hua Jiajie(华佳捷), Zhang Lipeng(张丽鹏), Liu Ziwei(刘紫薇) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2012, 27(7): 680
- [12] Deng S J, Wang P, He Y *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(9): 1055
- [13] Guo M H, Wang Q M, Ke P L *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2006, 200(12-13): 3942
- [14] Wu Y N, Qin M, Feng Z C *et al. Materials Letters*[J], 2003, 57(16): 2404
- [15] Wu Y N, Zhang G, Feng Z C *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2001, 138(1): 56
- [16] He Limin(何利民), Deng Zhonghua(邓仲华), Huang Guanghong(黄光宏) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2018, 32(7): 525
- [17] Deng Zhonghua(邓仲华), Liu Qibin(刘其斌), He Limin(何利民) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 2840
- [18] Cai J, Yang S Z, Ji L *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2014, 251: 217
- [19] Wu Jiajun(吴嘉俊), Zhao Jibin(赵吉宾), Qiao Hongchao(乔红超) *et al. Opto-Electronic Engineering*(光电工程)[J], 2018, 45(2): 6
- [20] Yang Yinqiu(杨颖秋). *Research on Hot Corrosion Resistance of Inconel X-750 Nickel-Based Alloy Treated by Laser Peening*(激光喷丸强化镍基高温合金 Inconel X-750 抗热腐蚀性性能研究)[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017
- [21] Huang Shu(黄舒), Sheng Jie(盛杰), Zhou Jianzhong(周建忠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(12): 3284
- [22] Yong X G, Xue S M, Kedian W *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2018, 27(9): 4703
- [23] Cheng Y C, Xi G C, Xiao D L *et al. International Journal of Plasticity*[J], 2018, 102: 83
- [24] Cai Jie(蔡杰), Ji Le(季乐), Yang Shengzhi(杨盛志) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2013, 62(15): 156 106
- [25] Yamano H, Tani K, Harada Y *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2008, 17(2): 275
- [26] Tang F, Ajdelsztajn L, Schoenung J M. *Oxidation of Metals*[J], 2004, 61(3-4): 219
- [27] Cai Jie(蔡杰). *Growth Behavior and Stress Characteristics of Thermally Grown Oxide in Thermal Barrier Coatings Irradiated by High Current Pulsed Electron Beam*(强流脉冲电子束作用下热障涂层热生长氧化物生长行为与应力状态)[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2015
- [28] Hua Y Q, Rong Z, Ye Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 330: 439
- [29] Cai J, Guan Q F, Hou X *et al. Applied Surface Science*[J], 2014, 317: 360
- [30] Zhu C, Javed A, Li P *et al. Surface and Interface Analysis*[J], 2013, 45(11-12): 1680

## High-Temperature Oxidation Resistance of CoCrAlY Protective Coating Strengthened by Laser Peening

Li Guojun<sup>1</sup>, Cai Jie<sup>1,2</sup>, Gao Chengzuan<sup>1</sup>, Li Chen<sup>1</sup>, Guan Qingfeng<sup>1</sup>

(1. Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(2. Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** The CoCrAlY coating was deposited on the surface of the nickel-based superalloy by air plasma spraying (APS). And on this basis, electron beam vacuum deposition (EBVD) method was used to deposit aluminum film on the coating surface in order to increase the Al content. The above two coatings were reinforced by laser peening (LP) technique. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were used to compare the phase structure, morphology and composition of the CoCrAlY coating before and after LP treatment. The microstructural analyses show that the surface roughness of APS-CoCrAlY coating decreases, and the microstructure becomes more compact after LP treatment. The surface Al content of CoCrAlY coating deposited with Al film after LP impact increases significantly, and the content of  $\beta$ -CoAl phase increases. The grain size is refined concurrently. The results of high-temperature oxidation experiments at 1050 °C show that the oxide film formed on the surface of LP treated coating becomes smoother and denser than the original one, and the oxide film is significantly thinner. In addition, the aluminized CoCrAlY coating after LP treatment achieves optimal performance of high-temperature oxidation resistance.

**Key words:** laser peening; air plasma spraying; electric beam vacuum deposition; CoCrAlY coating; high temperature oxidation resistance

Corresponding author: Cai Jie, Ph. D., Associate Researcher, Engineering Institute of Advanced Manufacturing and Modern Equipment Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, Tel: 0086-511-88797906, E-mail: caijie@ujs.edu.cn