

NiCrAlY(YSZ)多层复合涂层高温抗氧化行为研究

刘林涛, 李争显, 王彦峰, 王毅飞

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 采用 EB-PVD 技术在镍基合金 Rene N5 表面沉积 YSZ/NiCrAlY/(NiCrAlY+YSZ)/NiCrAlY/(NiCrAlY+YSZ) 多层复合涂层, 并对试样进行 1000 °C 不同时间的循环氧化处理, 通过 SEM、EDS、XRD 等方法分析了复合涂层微观组织结构的演变规律及界面反应机制。结果表明: 在 1000 °C 条件下, YSZ 先驱层会形成双层“三明治”结构的活性扩散障, 阻挡基体与涂层之间的元素互扩散; 同时, 最外层的 NiCrAlY+YSZ 复合层逐渐转变为以 NiO 为主混合氧化物层。

关键词: 热障涂层; 高温抗氧化; 界面反应; 界面演变

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)11-3657-07

热障涂层是包含金属粘结层和陶瓷隔热层在内的多层涂层体系, 是航空发动机叶片制备的三大关键技术之一^[1,2]。飞机发动机涡轮叶片的热障涂层在服役时, 遭受高温气流的长时间作用, 会在叶片基体与粘结层界面处发生严重的元素互扩散行为^[3], 使基体和粘结层的成分和组织结构发生改变, 从而导致粘结层的失效和基体力学性能的降低^[4]。

为控制基体与粘结层之间的元素互扩散行为, 研究者多采用添加扩散障的方法, 抑制互扩散反应区和二次反应区的形成^[5]。其中 α -Al₂O₃ 扩散障, 不仅具有原子排列致密、无缺陷的 hcp 型晶体结构, 并且从室温到其熔点无相变转变, 被认为是一种理想的扩散障材料^[6,7]。但目前的研究表明^[8,9], 直接添加 α -Al₂O₃ 扩散障的界面结合性能较差, 在循环氧化过程中易发生涂层断裂现象, 导致涂层寿命较低。而间接反应法制备 α -Al₂O₃ 扩散障, 则能使其具有良好的结合强度及优异阻扩散效果。

为此, 王福会等人提出活性扩散障思路^[10,11], 即在基体与粘结层之间先制备一层氧化钇稳定氧化锆 (yttria stabilized zirconia, YSZ) 先驱层, 再通过高温环境的作用, 使基体与粘结层中的 Al 元素分别与先驱层中的 ZrO₂ 反应, 形成两侧为 Al₂O₃ 的“三明治”结构的扩散障。这种由原位反应形成的 Al₂O₃ 层不仅能有效阻挡基体/金属间的互扩散行为, 而且极大的提高了扩散障/基体和扩散障/粘结层之间的结合力。但由于 Al₂O₃ 与基体及粘结层的热膨胀系数差异较大, 活性扩散障在 1000 °C 环境中氧化 250 h 时就会开裂、失效^[12]。

为此, 本研究采用陶瓷/金属层状复合结构对具

有活性扩散障的粘结层体系进行增韧设计, 制备出 NiCrAlY 粘结层与 (NiCrAlY+YSZ) 混合层复合叠加的多层粘结层体系 (mult-NY), 即 N5/YSZ/mult-NY 试样。并通过在 1000 °C/5 h 的真空扩散处理, 以及 1000 °C/200 h 和 1000 °C/500 h 的循环氧化处理, 对 N5/YSZ/mult-NY 试样的界面演变行为及界面反应机制进行研究。

1 实验

本实验采用的基体材料为 Rene N5 镍基高温合金 (Cr 7, Co 7.5, W 5.0, Al 6.2, Ta 6.5, Mo 1.5, Re 3.0, Hf 0.15, C 0.05, 余量为 Ni), 基体材料的试样尺寸为 15 mm×10 mm×2 mm。

电子束物理气相沉积 (electron beam physical vapor deposition, EB-PVD) 设备的靶材材料分别为 8-YSZ (8%Y₂O₃) 和 Ni-30Cr-12Al-0.5Y (质量分数, %) 合金。

对基体材料进行逐级打磨和超声波清洗后, 采用电子束物理气相沉积 (EB-PVD) 的方法在 DD5 镍基高温合金表面依次沉积 YSZ、NiCrAlY、(NiCrAlY+YSZ)、NiCrAlY、(NiCrAlY+YSZ), 制备出 N5/YSZ/mult-NY 涂层体系, 工作室温度 600 °C (红外测温仪测试), 沉积时间为 2 h。

将 N5/YSZ/mult-NY 试样置于真空热处理炉中, 进行 1000 °C/5 h 真空扩散处理, 升降温速度均为 5 °C/min, 真空度为 7×10^{-3} Pa。再将试样放入坩埚置于马弗炉中进行 1000 °C/200 h 和 1000 °C/500 h 大气环境的循环氧化处理 (每 1 h 循环氧化包含 50 min 保温,

收稿日期: 2018-11-15

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (51501155)

作者简介: 刘林涛, 男, 1987 年生, 博士, 西北有色金属研究院腐蚀与防护研究所, 陕西 西安 710016, E-mail: llt_2013@126.com

10 min 空冷)。

采用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察试样的微观组织结构, 并使用其配备的 Oxford INCA X 射线能谱 (EDS) 仪进行元素分析。采用 ADVANCE X 射线衍射 (XRD) 仪确定试样的物相结构。

2 结果与讨论

2.1 制备态试样分析

图 1a 是 N5/YSZ/mult-NY 试样制备态的截面形貌。由图可知, 制备态的 N5/YSZ/mult-NY 试样中各涂层之间层次分明、结合良好。由 N5 基体侧向外, 依次为厚度约 3 μm 的 YSZ 先驱层、厚度约 15 μm 的 NiCrAlY 层、厚度约 17 μm 的 N+Y 混合层、厚度约 11 μm 的 NiCrAlY 层, 以及厚度约 12 μm 的 N+Y 混合层。图 1b 为制备态试样截面的局部放大图。从图中可知, NiCrAlY 粘结层较为致密, N+Y 混合层则出现鱼鳞状的波纹结构 (见图 1b 中箭头区域), 混合层中这些波纹结构的出现是由于 NiCrAlY 与 YSZ 两者材料的气化温度不同以及气化分子团的沉积行为不同而导致的。此外, 从 EDS 元素线扫描结果 (见图 1c) 还

可发现, 混合层中的各元素浓度的变化较大, 其中 Ni 元素和 Cr 元素含量变化相对应, 即 Ni 元素含量的波峰对应 Cr 元素含量的波谷; O 元素的含量在混合层中整体较为平缓, 只在中间区域出现了 1 个波谷; Zr 元素含量也有一定起伏变化。

图 2a 为 N5/YSZ/mult-NY 试样的表面微观形貌。从图 2a 中可知, N+Y 混合层表面由团簇状的颗粒堆积而成, 各颗粒大小较为均匀, 粒径约为 5 μm, 对其局部放大观察 (见图 2b) 还可发现, 混合层的表面结构分为两层, 最表面的是较为粗糙的团簇状结构, 而靠近内部的是较为光滑的颗粒结构。对这 2 个区域 (图 2b 中箭头 A 和 B) 进行 EDS 点扫描分析 (见表 1) 可知, 位置 A 和位置 B 都是由 O、Al、Cr、Ni 和 Zr 5 种元素组成, 相比而言, 位置 A 中 Ni、Al 元素较多, 位置 B 中 Zr、O 元素较多。

图 3 为 N5/YSZ/mult-NY 试样制备态的 XRD 图谱。从图中可知, N+Y 混合层的物相结构为 γ-Ni/γ'-Ni₃Al 相 (对应图谱中 2θ=44°和 2θ=51°位置的衍射峰), ZrO₂ 相 (对应图谱中 2θ=28°, 35°, 60°, 82°位置的衍射峰), β-NiAl 相 (对应图谱中 2θ=64°位置的衍射峰)。

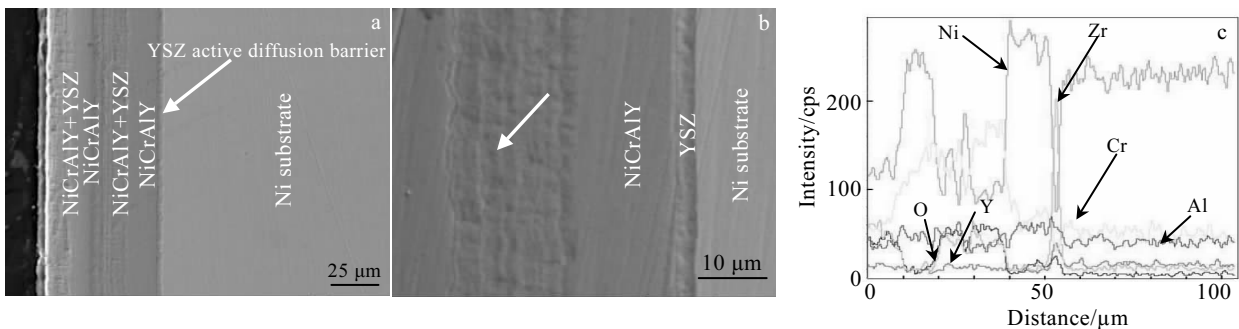


图 1 试样制备态截面形貌及 EDS 元素线扫描

Fig.1 Cross-section SEM images (a, b) and EDS element line scanning (c) of as-deposited sample

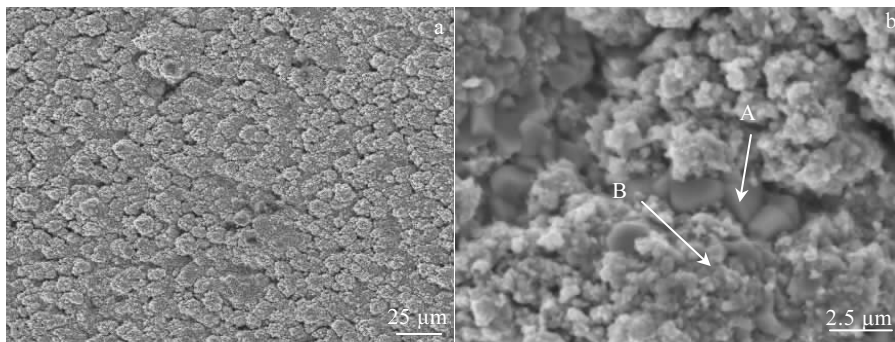


图 2 试样制备态表面形貌

Fig.2 Surface SEM images of as-deposited sample: (a) surface image and (b) partially enlarged image

表 1 图 2b 中位置 A 和 B 的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis of position A and B in Fig.2b (wt%)

Position	O	Al	Cr	Ni	Zr
A	3.87	6.48	17.11	60.98	11.56
B	6.93	3.11	18.33	49.64	21.99

再根据 RIR 方法对混合层中各物相的质量分数进行估算, 计算时将 γ -Ni/ γ' -Ni₃Al 和 β -NiAl 的质量分数视为 NiCrAlY 合金的质量分数, ZrO₂ 的质量分数视为 YSZ 的质量分数, 且对于 NiCrAlY 合金的 RIR 值按照 Ni₃Al 相进行取值。计算可知, N5/YSZ/mult-NY 试样制备态的 N+Y 混合层中 NiCrAlY 与 YSZ 的质量比约为 6:1 (结果见表 2)

2.2 1000 °C/5 h 真空扩散

图 4 为 N5/YSZ/mult-NY 试样经过 1000 °C 真空扩散处理 5 h 后的截面形貌及对应的 EDS 元素线扫描结果。由图 4a 和图 4c 可知, YSZ 先驱层与基体以及 NiCrAlY 粘结层界面都出现了连续致密的深色层状结构, 且各个涂层界面之间过渡平整光滑、结合良好。

通过 EDS 线扫描结果 (见图 4c) 可知, 两界面处的层状结构均为反应形成的 α -Al₂O₃ 扩散障^[10], 即

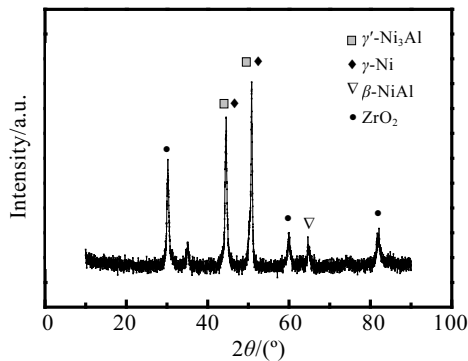


图 3 试样制备态的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of as-deposited sample

表 2 混合层中 NiCrAlY 与 YSZ 相对质量分数计算

Table 2 Consideration on relative mass fraction of NiCrAlY and YSZ in mixed layer

I_N	I_Y	K_N	K_Y	$W_N/\%$	$W_Y/\%$
712	394	6.61	6.24	63.04	36.96

Notes: I_N is Intensity of γ -Ni; I_Y is Intensity of ZrO₂; K_N is RIR of γ -Ni; K_Y is RIR of ZrO₂; W_N is relative mass fraction of γ -Ni; W_Y is relative mass fraction of ZrO₂

N5/YSZ/mult-NY 试样中 YSZ 先驱层在 1000 °C/5 h 的真空扩散处理中, 与 N5 基体以及 NiCrAlY 粘结层之间都发生了 Al 与 ZrO₂ 的界面反应, 形成了双层“三明治”结构的 α -Al₂O₃ 扩散障。

由此可知, 在 N5/YSZ/mult-NY 试样中, 与 YSZ 先驱层直接接触的 NiCrAlY 层能够提高足够的 Al 元素向 YSZ 先驱层方向扩散, 与先驱层中的 ZrO₂ 反应, 生成连续致密的 α -Al₂O₃ 扩散障。同时还可以发现, 在真空扩散处理中, N+Y 混合层中的各元素也会发生扩散行为, 使混合层中的鱼鳞状波纹结构基本消失。

2.3 1000 °C/200 h 循环氧化

图 5 为 N5/YSZ/mult-NY 试样经过 1000 °C/200 h 循环氧化后截面微观形貌及局部 EDS 元素面扫描分析。由图 5a 可知, 经过 200 h 高温循环氧化后, 多层粘结层体系表现出良好的热稳定性, 涂层界面结合良好, 未发现裂纹等缺陷。同时, 双层“三明治”结构的 YSZ 活性扩散障也展现出优异的阻扩散效果, 基体内未出现互扩散反应区和二次反应区。

此外, YSZ 先驱层外侧的 mult-NY 涂层经过 1000 °C/200 h 循环氧化后, 整体保持了原来的四层结构。与经过 1000 °C 真空扩散处理 5 h 后的试样相比 (见图 4), 内侧的 A 层、B 层和 C 层的变化都不大, 但 C 层

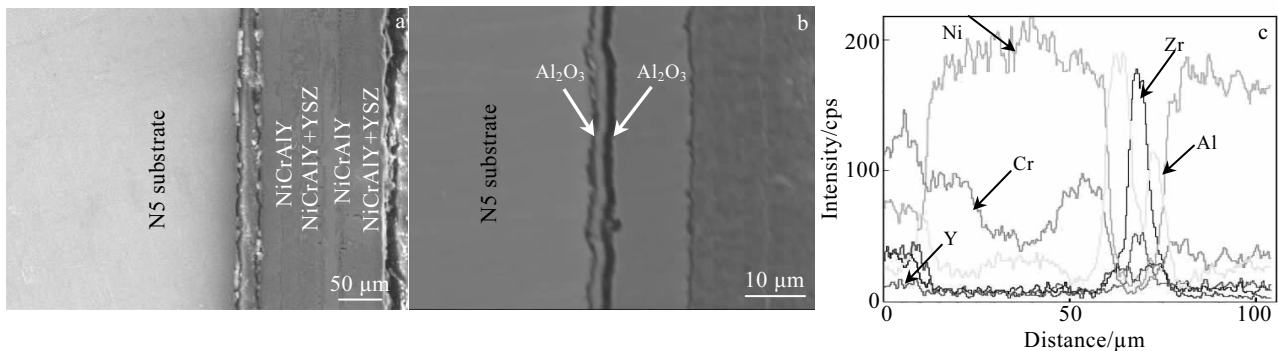


图 4 试样 1000 °C/5 h 真空扩散后的截面形貌及 EDS 元素线扫描分析

Fig.4 Cross-section SEM images (a, b) and EDS element line scanning (c) of N5/YSZ/mult-NY sample after 1000 °C/5 h

与 D 层的界面位置以及最外侧的 D 层内部都会发现显著变化。其中 C 层与 D 层界面处形成了连续黑色带状结构，这说明最外侧的 D 层在热循环过程中没有形成致密的抗氧化保护膜，部分氧透过 D 层向内扩散，并与 C 层发生反应，在 C 层表面形成了连续致密的抗氧化保护膜，该保护膜的形机理与双层结构热障涂层中热生长氧化物 (TGO) 层的形成机理是一致的；而在 D 层内部则出现了显著的分层现象，即亮灰色的 D₁ 区域和暗灰色的 D₂ 区域 (D₂ 区域的边缘出现亮白色条纹是由于导电较差性导致的)。

对 D 层区域的微观形貌进行局部放大(图 5b)，并进行 EDS 面扫描分析，结果见图 5c~5h。由图可知，D 层中的组织结构较为复杂，其中 D₁ 区域内主要是亮白色组织，但该组织并不连续，主要是以片状分布；D₂ 区域主要是由亮白色组织和暗灰色组织构成，主要以层状分布，但 2 种组织的连续性都较差。结合 EDS 元素面扫描可知，亮白色组织的成分以 Ni 元素为主，暗灰色组织的成分以 Al 元素和 O 元素组成。而 Cr 元素在涂层范围内的分布较多，面扫描结果未出现显著特征，Zr 元素和 Y 元素的规律一致，在最外侧集中，内部也有部分层状组织。这说明，在循环氧化过程中，空气中的 O 元素会进入混合层 (D 层)，与之发生氧化反应，逐步形成混合氧化物层 (D₂ 区域)，从而使混合层 (D 层) 发生了分层现象。

图 6a 为 N5/YSZ/mult-NY 试样经过 200 h 循环氧化后的表面微观形貌。由图可知，N+Y 混合层的表面主要由直径约 2 μm 的小颗粒堆积而成，再结合 EDS

分析 (表 3) 可知混合层表面的化学成分主要由 Ni、Cr 和 O 元素组成，由此推测此时表面应存在较多的 Ni 和 Cr 的氧化物。

图 6b 为 N5/YSZ/mult-NY 试样经过 200 h 循环氧化后的 XRD 图谱。由图可知，此时表面 N+Y 混合层的相结构主要由 NiO 相、γ-Ni/γ'-Ni₃Al 相和 NiCr₂O₄ 相，以及少量的 Al₂O₃ 相和 ZrO₂ 相组成。这与 EDS 分析结果一致 (见表 3)，说明在经过 200 h 循环氧化后，混合层中的氧化物主要为 NiO 及 NiCr₂O₄，而 Al₂O₃ 含量较低的原因是由于选择性氧化的作用使 Al 元素已被优先消耗。

2.4 1000 °C/500 h 循环氧化 500 h

图 7 为 N5/YSZ/mult-NY 试样经过 1000 °C 循环氧化 500 h 后的截面及表面形貌。由图 7a 可知，在高温长时间氧化过程中，多层粘结层体系表现出了良好的稳定性，与 N5/YSZ/NiCrAlY 试样相比涂层的寿命得到了显著的延长^[12]。同时，对于 N5/YSZ/mult-NY 体系而言，一方面，YSZ 活性扩散障依然保持着良好的稳定性，与 N5 基体和 NiCrAlY 层界面结合良好，未出现裂纹等缺陷；另一方面，mult-NY 涂层继续保持四层结构。结合 EDS 分析结果 (见表 4) 可知，mult-NY 涂层的四层结构在靠近基体侧的 A 层是 NiCrAlY 层，其化学成分由 Ni、Cr、Al 3 种元素组成，且其成分比例基本与制备态的 NiCrAlY 相同，说明在高温循环氧化过程中，由于 YSZ 活性扩散障的作用，A 层未发生显著的元素扩散行为，仍基本保持原有状态；B 层是 N+Y 的混合层，其化学成分由 Ni、Cr、Al、O、Zr 5 种元素组成，与 200 h 循环氧化的试样相比 (见图 5a)，

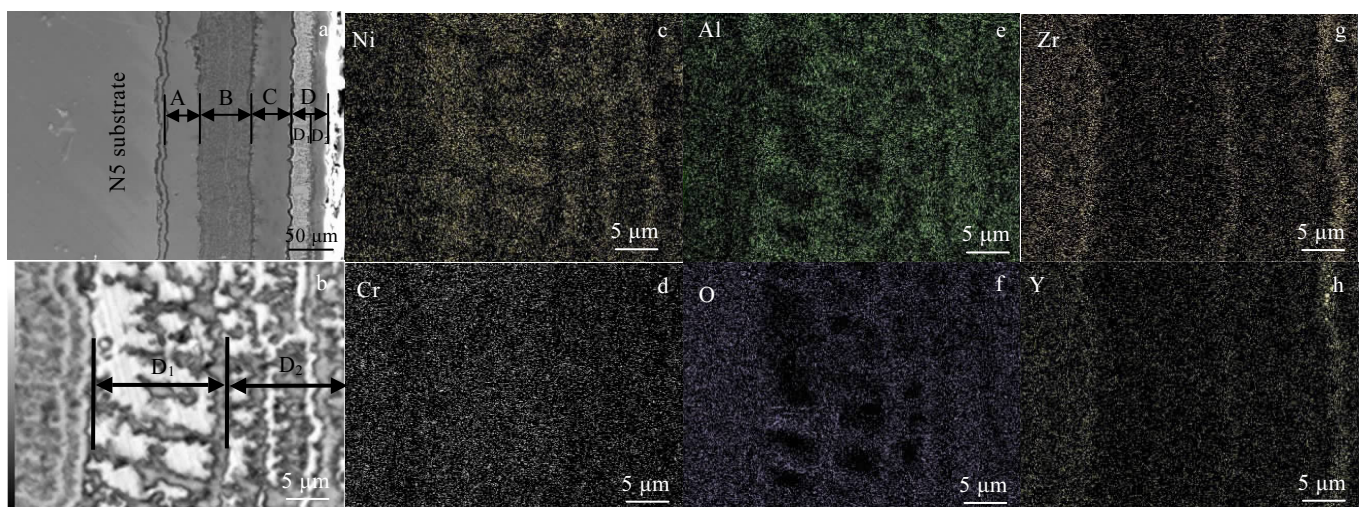


图 5 N5/YSZ/mult-NY 试样 1000 °C/200 h 循环氧化后截面 SEM 形貌及 EDS 元素面扫描

Fig.5 Cross-section SEM images (a, b) and EDS element mapping (c~h) of sample after 1000 °C/200 h oxidation: (c) Ni, (d) Cr, (e) Al, (f) O, (g) Zr, and (h) Y

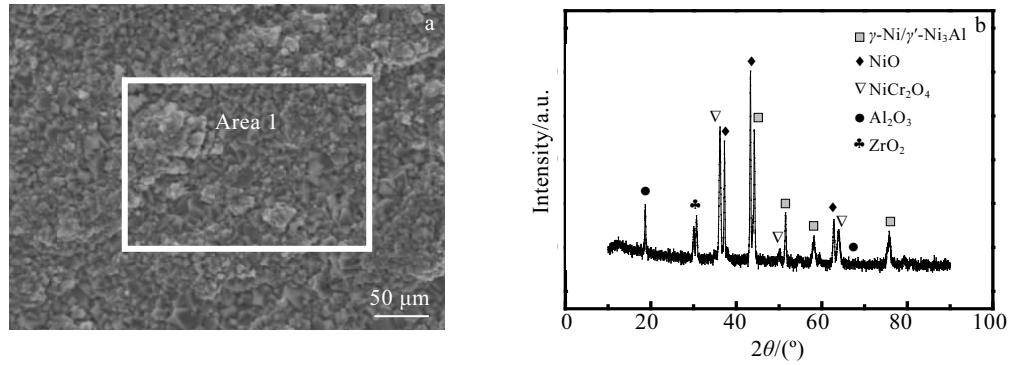


图 6 循环氧化 200 h 后试样的 SEM 结构及 XRD 图谱

Fig.6 Microstructure (a) and XRD pattern (b) of N5/YSZ/mult-NY sample after 200 h oxidation

表 3 图 6a 中区域 1 的 EDS 分析结果

Table 3 EDS result of area 1 in Fig 6a

Element	$\omega/\%$	at%
O	14.80	37.98
Al	2.35	3.57
Cr	9.83	7.76
Ni	71.4	49.99
Zr	1.56	0.70

500 h 循环氧化后,混合层变得较为光滑,其内部的波纹结构基本消失,且在 B 层与 C 层界面出现了少量的微裂纹;C 层也是 NiCrAlY 层,其化学成分由 Ni、Cr、Al、O 4 种元素组成,但与 A 层相比,C 层中 Al 元素的含量较少(A 层中 Al 为 6.66%,C 层中 Al 为 4.24%,质量分数),这是由于在循环氧化中 Al 元素会不断消耗以维持其表面抗氧化膜的稳定,而少量 O 元素的出现,是由于 EDS 检测时受到了氧化膜的影响而导致的;D 层也是 N+Y 的混合层,其化学成分由 Ni、Cr、Al、O、Zr 5 种元素组成,与 200 h 循环氧化的试样相比(见图 5a),500 h 循环氧化后,D 层中的分层现象完全消失,结合化学成分分析可知,此时最外侧的混合层是由 Ni 和 Cr 的氧化物组成的。

图 7b 是 N5/YSZ/mult-NY 试样经过 500 h 循环氧化后的表面形貌。由图可知,循环氧化后,试样表面的混合层是由层片状小颗粒堆积组成的,小颗粒的表面都较为光滑,并且二次电子像(图 7b)中小颗粒边缘处的发亮现象说明这些颗粒的导电性较差,可能是氧化物,同时还发现表面结构中存在较多的小孔隙。结合 EDS 分析结果(见表 4)可知,其表面的化学成分主要由 Ni、Cr、O 3 种元素组成,经过化学计算可知 Ni 元素和 O 元素的原子比 Ni:O=1.39:1,说明试样表面物相结构可能以 Ni 的氧化物为主。同时,试样的化学成分中仅检测到 0.3%(质量分数)的 Al 元素,说明在 500 h 的循环氧化中,外侧混合层中的 Al 已经被消耗完全。

图 8 是 N5/YSZ/mult-NY 试样经过 500 h 循环氧化后的 XRD 图谱。从图中可知,此时试样主要是由 NiO(对应图谱中 $2\theta=36^\circ, 43^\circ$ 和 63° 位置的衍射峰)、 γ -Ni(对应图谱中 $2\theta=44^\circ, 51^\circ, 58^\circ$ 和 75° 位置的衍射峰)以及 NiCrO(对应图谱中 $2\theta=33^\circ, 36^\circ, 64^\circ$ 位置的衍射峰)组成的,并且还含有少量的 ZrO_2 和 Al_2O_3 ,与 EDS 上述分析结果一致。同时还可发现,与 200 h 循环氧化后试样相比(图 6b),500 h 循环氧化后试样

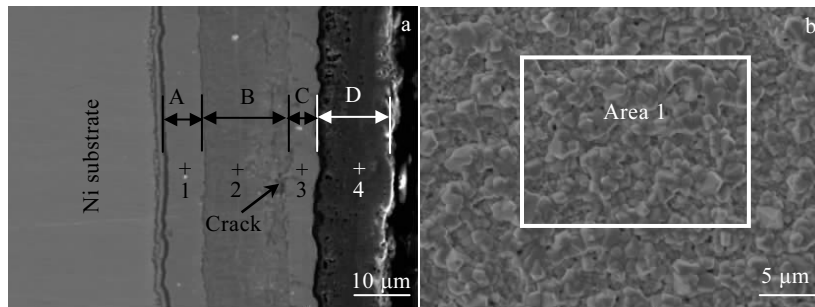


图 7 N5/YSZ/mult-NY 试样 1000 °C/500 h 循环氧化后截面 SEM 形貌

Fig.7 Cross-section (a) and surface (b) SEM image of N5/YSZ/mult-NY sample after 1000 °C/500 h oxidation

在 $2\theta=43^\circ$ 位置 NiO 衍射峰的强度显著增加, 明显高于其他各物相的衍射峰强度, 说明在循环氧化过程中, NiO 的含量在不断增加。另外, 值得注意的是, 虽然 $\gamma\text{-Ni}/\gamma\text{-Ni}_3\text{Al}$ 两相在 $2\theta=44^\circ, 51^\circ, 58^\circ, 75^\circ$ 位置的衍射峰是重合的, 但根据上述 EDS 分析结果 (表 4) 和 Ni-Al 相图可以判断, 由于 Al 元素的消耗, 此时试样表面的混合层中应只存在 $\gamma\text{-Ni}$ 相。

通过上述分析可知, 在 N5/YSZ/mult-NY 试样中, 与 YSZ 先驱层直接接触的 NiCrAlY 粘结层能够提供充足的 Al 元素, 在界面处形成致密的 Al_2O_3 层, 形成双层“三明治”结构的活性扩散障, 并且 mult-NY 涂层还会起到层状增韧的效果, 显著提高 YSZ 活性扩散障的抗循环氧化寿命, 使 N5/YSZ/mult-NY 试样在经过 1000°C 循环氧化 500 h 后, 仍然保持良好的稳定性及优异的阻扩散性能。

3 讨论

通过上述分析可知, N5/YSZ/mult-NY 试样, 在 1000°C 循环氧化过程中微观组织结构的演变主要包括双层“三明治”结构活性扩散障的形成, 以及 mult-NY 涂层的氧化行为。其中, 双层“三明治”结构活性扩散障是由基体及 NiCrAlY 中的 Al 元素与先驱层中 ZrO_2 发生界面反应而形成; 而 mult-NY 涂层中

涉及到被氧化的元素是 Ni、Cr、Al 3 种元素, 形成的稳定氧化物为 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、NiO 以及 NiCr_2O_4 。表 5 为这 4 种氧化物的标准生成自由能。由此可知氧化物反应顺序为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiCr}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NiO}$ 。

综述所述, 在 1000°C 环境中 N5/YSZ/mult-NY 试样的界面演变行为主要有 3 个阶段 (见图 9): (1) 在初始氧化阶段, N5 基体和 NiCrAlY 粘结层 (A 层) 中的 Al 元素向 YSZ 先驱层方向扩散, 在 YSZ 先驱层两侧形成双层的连续致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 扩散障, 同时外界的 O 将 N+Y 混合层氧化, 优先形成 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 为主的混合氧化层, 并且由于 N+Y 混合层中存在一定的孔隙, 为 O 向涂层内部的扩散提供通道, 使 N+Y 混合层内部也会形成一定的混合氧化物 (此时主要为 Al_2O_3); (2) 随着氧化的进行, 越来越多的 O 元素进入最外侧的 N+Y 混合层 (D 层) 中, 使混合氧化物层厚度不断增厚, 混合氧化物的种类也会随着 Al 元素的消耗逐渐的转变成 NiCr_2O_4 和 NiO, 与此同时, 还会有部分 O 到达 NiCrAlY/(N+Y)界面位置(C层与D层界面), 与 NiCrAlY

表 4 图 7 中位置 1~4 及区域 1 的 EDS 分析

Table 4 EDS analysis of point 1~4 and area 1 in Fig.7 (wt%)

Position	O	Al	Cr	Ni	Zr
Point 1		6.66	27.44	65.9	-
Point 2	4.20	9.10	24.89	59.98	1.83
Point 3	1.77	4.24	26.92	67.07	-
Point 4	21.13	1.63	27.35	40.35	5.54
Area 1	15.75	0.30	3.58	80.37	-

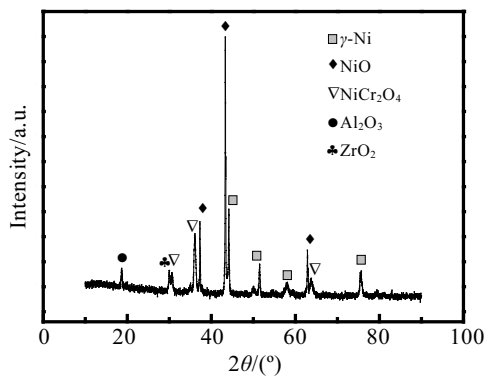


图 8 N5/YSZ/mult-NY 试样 500 h 氧化后 XRD 图谱

Fig.8 XRD pattern of N5/YSZ/mult-NY sample after 500 h oxidation

表 5 标准生成吉布斯自由能数据

Table 5 Standard generated Gibbs free energy (1373 K)^[13]

Compound	Al_2O_3	NiO	Cr_2O_3	NiCr_2O_4
Gibbs free energy, $\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-1239.1	-122.8	-769.6	-506.2

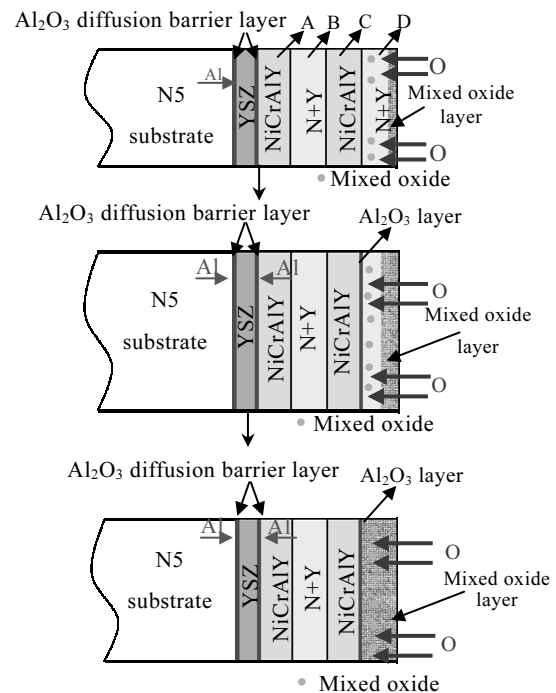


图 9 N5/YSZ/mult-NY 试样 1000°C 环境中的界面结构演变示意图

Fig.9 Schematic diagram of interface evolution of N5/YSZ/mult-NY sample in 1000°C environment

层发生反应形成了 Al_2O_3 抗氧化保护层, 致密的 Al_2O_3 层能够阻挡 O 的进一步扩散, 此外 YSZ 活性扩散障体系各界面保持稳定, 结构不发生改变; (3) 氧化至 500 h 后, 最外侧的 N+Y 混合层 (D 层) 会完全转化为混合氧化物层, 此时混合氧化物的物相结构是以 NiO 为主的, 并且 NiCrAlY/(N+Y)界面(C 层与 D 层界面) 处的 Al_2O_3 层也会有一定的增厚, 但由于混合氧化物层的类扩散障作用, Al_2O_3 层的增厚幅度较小, 此外 YSZ 活性扩散障体系依然保持稳定, 各界面结合良好, 未发现裂纹等缺陷。

4 结论

1) 在 N5/YSZ/mult-NY 试样在经过 1000 °C/5 h 真空扩散处理后, 能够形成双层“三明治”结构活性扩散障。

2) 经过 1000 °C 循环氧化, N5/YSZ/mult-NY 试样中的基体内始终未出现互扩散反应区, 活性扩散障表现出优异的结合性能和良好的阻扩散性能。

3) 在 1000 °C 循环氧化过程中, N5/YSZ/mult-NY 试样中最外侧的 N+Y 混合层逐渐转变为以 NiO 为主的混合氧化物层, 并在 NiCrAlY/(N+Y)层界面处形成致密的 Al_2O_3 层。

参考文献 References

[1] Padture N P, Gell M, Jordan E H. *Science*[J], 2002, 296(5566): 280

- [2] Xu Huibin(徐惠彬), Gong Shengkai(宫声凯), Liu Fushun(刘福顺). *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*(航空学报)[J], 2000, 21(1): 7
- [3] Wang Ruili, Gong Xueyuan, Peng Hui *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2015, 326: 124
- [4] Elash M, Frommherz M, Oechsner M. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2018, 27(3): 379
- [5] Bai Zhiming, Li Dongqing, Peng Hui *et al.* *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2012, 22(2): 146
- [6] Zhang Guikai, Wang Xiaolin, Yang Feilong *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(18): 7550
- [7] Sivakumar G, Dusane R O, Joshi S V. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2013, 33(13-14): 2823
- [8] Muller J, Schierling M, Zimmermann E *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 1999, 120-121(1): 16
- [9] Xu Zhenhua, Mu Rende, He Limin *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 466(1-2): 471
- [10] Guo Cean, Wang Wen, Cheng Yuxian *et al.* *Corrosion Science*[J], 2015, 94: 122
- [11] Cheng Y X, Wang W, Zhu S L *et al.* *Intermetallics*[J], 2010, 18(4): 736
- [12] Liu Lintao, Li Zhengxian, Yang Chenxi *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(5): 76
- [13] Ye Dalun(叶大伦), Hu Jianhua(胡建华). *Shiyong Wujiwu Relixue Shuju Shouce*(实用无机物热力学数据手册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993: 72

Cyclic Oxidation Resistance Behavior of Mult-NiCrAlY(YSZ) Coatings

Liu Lintao, Li Zhengxian, Wang Yanfeng, Wang Yifei

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The YSZ/NiCrAlY/(NiCrAlY+YSZ)/NiCrAlY/(NiCrAlY+YSZ) coatings were prepared on Ni-based single crystal alloy (Rene N5) by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD). And the samples were exposed to isothermal oxidation at 1000 °C for 200 h and 500 h. The microstructural evolution behavior and the mechanism of interface reaction were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The results suggest that the YSZ layer can form an α - Al_2O_3 active diffusion barrier layer with a “sandwich” structure to refuse the interdiffusion between substrate and multi-NY coating. And the multi-NY coating is transformed to mixed oxide layers gradually during the process of cyclic oxidation.

Key words: thermal barrier coating; high temperature oxidation resistance; interface reaction; interface evolution

Corresponding author: Liu Lintao, Ph. D., Department of Corrosion and Protection, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231077, E-mail: llt_2013@126.com