

等离子喷涂制备 $\text{MoSi}_2\text{-CoNiCrAlY}$ 复合涂层的高温氧化行为

焦东玲¹, 钟喜春¹, 许文勇², 邱万奇¹, 刘名涛¹, 刘仲武¹, 李周², 张国庆²

(1. 华南理工大学, 广东 广州 510640)

(2. 中国航发北京航空材料研究院 先进高温结构材料国家重点实验室, 北京 100095)

摘要: 以高能球磨法制备的纳米 $\text{MoSi}_2\text{-CoNiCrAlY}$ 复合粉末为喷涂材料, 利用等离子喷涂技术在 GH4169 合金表面沉积了 $\text{MoSi}_2\text{-CoNiCrAlY}$ 复合涂层, 并研究了 GH4169 基体和复合涂层合金试样在 900 °C 静态大气环境下的循环氧化行为。结果表明: 复合涂层表现出较好的抗高温氧化性能, 其氧化速率仅为 $1.23 \times 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, 这归因于 MoSi_2 在氧化早期形成了 SiO_2 相, 可以自封氧化膜。氧化后期 SiO_2 的脱落, Mo_5Si_3 相的再次氧化生成 MoO_3 和 MoO_2 气相, 以及 MoSi_2 的内氧化直接气化, 会降低涂层的抗氧化性能。

关键词: 等离子喷涂; $\text{MoSi}_2\text{-CoNiCrAlY}$; GH4169 合金; 纳米复合涂层; 循环氧化

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)04-1135-07

随着科学技术的发展, 航空燃气涡轮发动机朝大推力、高效率、低油耗的方向发展已成必然趋势。研究表明^[1], 发动机的工作温度提高 170 °C, 其推力可提升 50%。因此, 一般采用提高发动机工作温度的方法来增强其动力及效率。但高温下各高温合金仍会氧化, 导致其物理性能和化学性能降低, 制约其在高温条件下的应用潜力, 为充分发挥高温合金的应用潜力, 需对其进行抗氧化保护。在高温合金表面制备抗氧化涂层, 隔离基体与外界之间的有氧氛围, 是目前认为最有效的抗氧化保护方法之一。

MCrAlY ($M=\text{Co}, \text{Ni}$ 等) 合金是常见的应用在高温合金表面的抗氧化防护涂层或热障涂层的粘结层, 具有较好的塑性及抗氧化性^[1-4]。涂层表面经高温氧化后, 会形成由 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 和尖晶石相 $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 等氧化物组成的抗氧化保护层^[5]。但抗氧化保护层通常分为两层, 外氧化层存在颗粒粗大、较多空洞等缺陷, 内层氧化相对致密, 与基体结合牢固^[5,6]。为改善和提高外氧化层的致密性和抗氧化性能, 需降低或阻止内氧化的发生。有研究者采用向 MCrAlY 合金中添加不同的元素或化合物^[7-12]的方式来提高它的抗高温氧化性。 MoSi_2 具有较高的熔点 (2030 °C), 适中的密度 (6.24 g/cm^3) 以及优异的抗高温氧化性能, MoSi_2 作为难熔金属、C/C 复合材料等的抗高温氧化涂层

材料, 其制备工艺及高温氧化机理已进行相当多的研究^[13-16]。 SiO_2 作为 MoSi_2 高温氧化生成物之一, 在高温下具有流动性, 可以填封氧化层的裂纹和孔洞, 并且有极低的氧扩散系数, 可有效阻止氧向基体扩散。

基于 MoSi_2 的高温抗氧化性及氧化产物 SiO_2 的特性, 本研究拟采用高能球磨的方式将 MoSi_2 与 CoNiCrAlY 复合, 制备纳米 $\text{MoSi}_2\text{-CoNiCrAlY}$ 复合喷涂粉体, 采用等离子喷涂方法在 GH4169 合金表面制备 $\text{MoSi}_2\text{-CoNiCrAlY}$ 复合涂层, 以提高镍基高温合金的抗高温氧化性。在前期对复合涂层的结构及性能研究^[17]的基础上, 研究复合涂层在 900 °C 下的循环氧化行为, 并探讨其氧化机理。

1 实验

表 1 为实验材料 GH4169 合金、 MoSi_2 和 CoNiCrAlY 的化学成分。将 CoNiCrAlY 和 MoSi_2 粉末按质量比 1:1 配料预混后, 在 QM-3SP2 型行星式球磨机上进行球磨复合, 采用高 Cr 不锈钢磨球, 过程控制剂为硬脂酸, 转速 300 r/min, 球料比 15:1, 时间 30 h, 高纯氩气保护。经球磨后的复合粉末的粒度分布范围为 10~40 μm 。

基体材料为 GH4169 合金 (20 mm×10 mm×1 mm), 喷涂前进行净化、喷砂处理。等离子喷焰对基

收稿日期: 2018-08-09

基金项目: 广东省自然科学基金 (2016A030313450)

作者简介: 焦东玲, 女, 1976 年生, 博士, 副教授, 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640, 电话: 020-87111312, E-mail: dljiao@scut.edu.cn

材预热后立即进行热喷涂。涂层制备在 Praxair 7700 大气型等离子喷涂设备上, 喷涂参数列于表 2。

循环氧化试验根据 HB 5258-2000 航空工业标准, 在静态、常压、大气气氛中进行, 试验设备采用箱式电阻炉, 温度为 900 °C。作为对比, 同时对 GH4169 基材试样的氧化行为进行测试。在氧化试验中, 试样在炉中保温一定时间(保温时间见氧化动力学曲线所标时间)后出炉空冷 5 min, 用精度为 0.01 mg 的天平对其称重后继续入炉氧化, 再依次循环至不同的时间。

利用 Philips X' Pert 型 X 射线衍射仪, 测试球磨前后粉末喷涂材料以及氧化后涂层和基材表面的相组成, 采用带能谱 (EDS) 的 Quanta-200 型扫描电镜观察了粉末喷涂材料及氧化物后样品的截面组织、表面形貌, 用 EDS 检测了粉末喷涂材料不同区域的成分, 以及氧化层的成分组成。

2 结果与讨论

2.1 喷涂材料相结构及截面组织

图 1 所示为球磨前后喷涂粉末的 XRD 图谱。球磨前机械混合粉末主要由 *t*-MoSi₂、 γ -(Co, Ni)、 β -(Co, Ni)Al 及少量 Mo₅Si₃ 相组成。球磨 30 h 后, 没有新的

物相出现, 但各衍射峰发生宽化, 强度显著降低, 球磨前较弱的 Mo₅Si₃ 相衍射峰消失。由谢乐公式算得球磨后 MoSi₂ 相晶粒尺寸约为 25 nm。

图 2 所示为球磨后粉末颗粒的横截面图, 由浅灰色的基体区域和深灰色颗粒组成, 结合 XRD 图谱及图 2 中的能谱结果可知, 浅色基体为 CoNiCrAlY 合金, 深色颗粒为 MoSi₂。与图 2 中球磨 30 h 后粉末的截面组织相比, 谢乐公式计算所得的 MoSi₂ 晶粒尺寸明显小于图 2 中所观察到的 MoSi₂ 相尺寸。图 2 所示的深灰 MoSi₂ 相区, 可能是多个细晶粒团聚到一起所致, 但 MoSi₂ 颗粒仍十分细小, 均小于 1 μ m。大量深灰色 MoSi₂ 颗粒均匀弥散分布在浅色 CoNiCrAlY 合金基体中, 表明高能球磨法可以实现 MoSi₂ 与 CoNiCrAlY 合金的复合, 获得纳米 MoSi₂-CoNiCrAlY 复合结构喷涂粉末。

2.2 涂层组成与结构

图 3 为采用表 2 工艺参数等离子喷涂制备的复合涂层截面图, 涂层分布整体均匀连续, 有少量的微孔存在, 涂层与基体间呈“锯齿”状咬合。XRD 结果表明, 喷涂层主要由 *t*-MoSi₂、 γ -(Co, Ni)、 β -(Co, Ni)Al 相和少量的 SiO₂ 和 Mo₅Si₃ 相组成。与喷涂粉末 XRD

表 1 GH4169 合金、MoSi₂ 和 CoNiCrAlY 的化学成分

Table 1 Chemical composition of GH4169 alloy, MoSi₂ and CoNiCrAlY powder (ω %)

Material	Si	Mo	C	Fe	Al	Co	Ni	Cr	Y	Ti	Nb
GH4169	0.14	2.35	-	18.32	0.31	-	55.00	18.67	-	0.90	4.32
MoSi ₂	35.5	Bal.	0.032	0.015	0.01	-	-	-	-	-	-
CoNiCrAlY	-	-	-	-	8	Bal.	32	21	0.5	-	-

表 2 等离子喷涂工艺参数

Table 2 Parameters of plasma spraying

Power/kW	Voltage/V	Spray distance/mm	Powder feeding rate/g·min ⁻¹	Ar flow rate/L·min ⁻¹	H ₂ flow rate/L·min ⁻¹
30	30	70	5	45	5

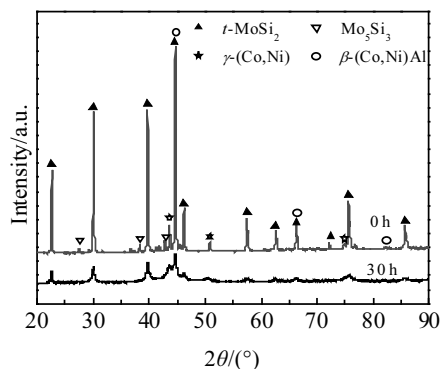


图 1 球磨前后粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of powders before and after ball milling

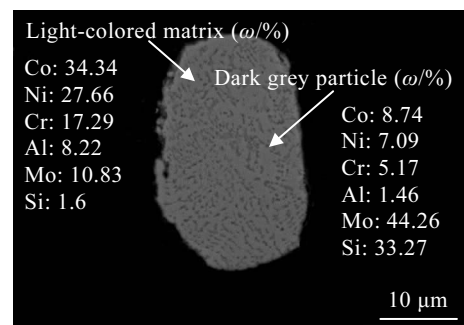


图 2 球磨 30 h 后粉末的截面组织

Fig.2 Cross-sectional morphology of powders milled for 30 h

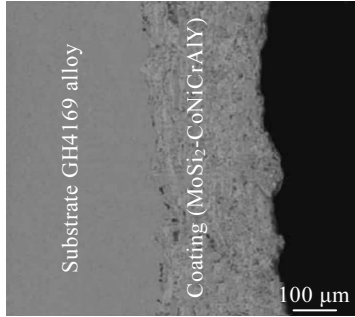


图 3 MoSi₂-CoNiCrAlY 复合涂层截面形貌

Fig.3 Cross section morphology of MoSi₂-CoNiCrAlY composite coating

结果比较，喷涂层中出现了少量的 SiO₂ 和 Mo₅Si₃ 相，由此表明，该喷涂层在制备过程中出现了微弱的氧化行为。

2.3 涂层的抗氧化性及热力学分析

为研究喷涂前后材料的抗氧化性，对基材和涂层试样分别进行抗高温氧化性实验。图 4 为基材和涂层试样在 900 °C 时的氧化动力学曲线。由图 4 可知，两者的氧化增重趋势基本一致，即增重速率在氧化初期均非常迅速，而随着时间的延长，增重逐渐放缓，进入“稳态阶段”。根据 Wagner 理论，对满足抛物线规律的氧化动力学曲线进行拟合，其结果如表 3 所示。两者的拟合相关系数 *r* 较高，拟合效果较好。根据拟合结果的氧化指数 *n* 值和氧化速率常数 *K* 值，表明两者表面均形成了较致密的氧化膜。涂层试样的抗氧化性明显优于基材。但涂层试样在氧化 140 h 后，氧化增重出现异常下降现象。

为进一步分析复合涂层的高温抗氧化行为及氧化

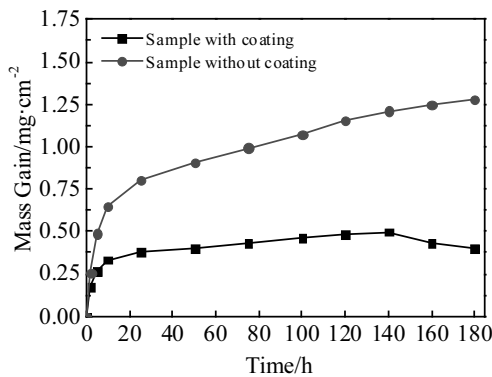


图 4 基材材料和复合涂层试样的循环氧化动力学曲线

Fig.4 Cycle oxidation kinetic curves of matrix material and composite coating

表 3 基材合金和复合涂层试样的氧化动力学拟合结果
Table 3 Fitting results of cycle oxidation kinetics for matrix material and composite coating

Sample	Correlative coefficient, <i>r</i>	Oxidation exponent, <i>n</i>	Oxidation rate constant, <i>K</i> /× 10 ⁻⁷ mg ² ·cm ⁻⁴ ·s ⁻¹
Uncoated alloy	0.943	3.03	39.9
Coated alloy	0.926	4.28	1.23

140 h 后出现氧化增重异常下降的原因，对氧化后的涂层表面进行 XRD 分析，见图 5。从图 5 可知，虽然经 140 和 180 h 氧化后的涂层试样表面氧化膜的相种类相同，均由 Al₂O₃、Cr₂O₃、(Co, Ni)Cr₂O₄ 和 SiO₂、Mo₅Si₃ 相组成(Y 的主要作用是降低氧化速度)，但峰强存在明显差异，表现在：后者 SiO₂ 相和 Mo₅Si₃ 相的峰强明显减弱，而(Co, Ni)Cr₂O₄ 相的峰强则有所增强，说明氧化时间的增加导致其表面氧化膜的组成发生了变化。

由图 1、2 可知，复合涂层的组元主要为喷粉材料的 MoSi₂ 相和 CoNiCrAlY 合金。由于各组元在高温下的抗氧化性和热稳定性不同，故复合涂层的氧化行为由各组元的综合性能决定。

相关研究表明^[5,6,18]，CoNiCrAlY 的氧化主要产物为 Al₂O₃、Cr₂O₃ 以及尖晶石(Co, Ni)(Cr, Al)₂O₄ 相，当复合涂层中 Ni 含量高时，会形成过量的 NiO，NiO 与

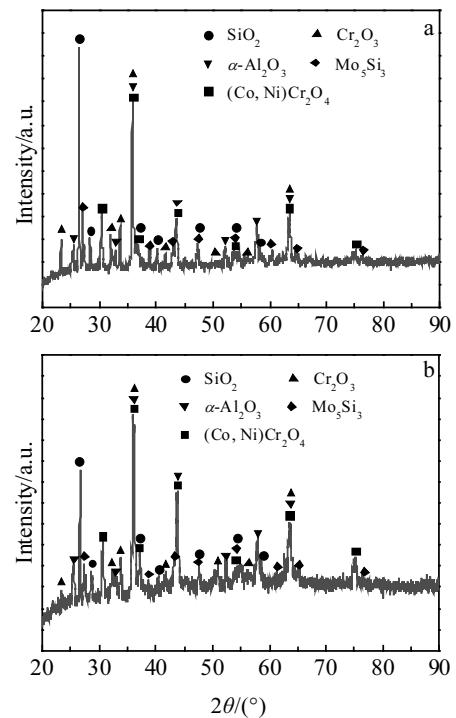
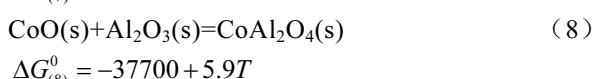
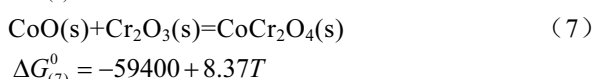
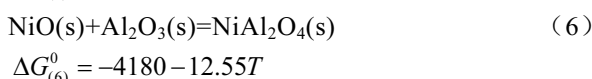
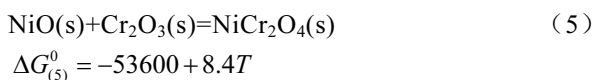
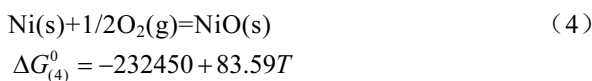
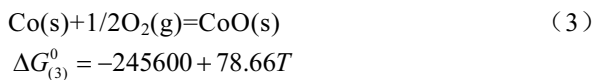
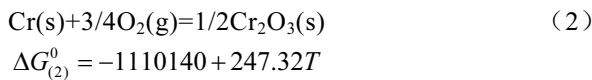
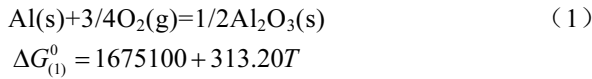


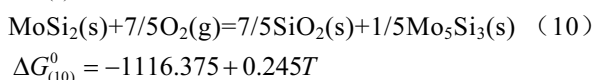
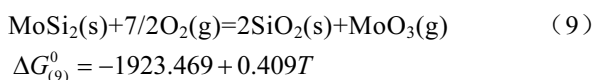
图 5 复合涂层试样 900 °C 氧化不同时间的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of composite coatings after oxidizing at 900 °C for different time: (a) 140 h and (b) 180 h

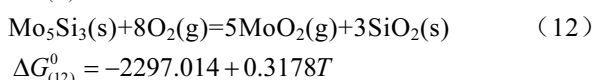
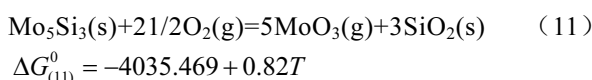
尖晶石结合力较差，易导致起脊和剥落。高温氧化过程中，涂层 CoNiCrAlY 合金中的部分元素会向表层扩散，与空气中的氧发生氧化反应，同时有部分氧原子向内扩散与合金反应生成内氧化层。氧化过程中，CoNiCrAlY 涂层可能发生氧化反应的化学式及吉布斯自由能关系式如下：



而对于 MoSi₂，一般认为其氧化分为 2 个方面，包括选择氧化和全面氧化^[19]，氧分压低时，发生选择性氧化，反之，全面氧化。MoSi₂ 氧化过程中对应的吉布斯自由能和相关反应分别为：



与式(1)~(8)反应生成相对稳定的氧化物和尖晶石相不同，由式(9)和(10)反应生成的 Mo₅Si₃ 相，抗氧化性相对较差，在高温氧化条件下会继续被氧化。根据文献[20,21]，在较低和较高氧分压时，Mo₅Si₃ 相最终的氧化产物分别为气相的 MoO₂ 和 MoO₃ 相，氧化反应方程式和吉布斯自由能的变化为：



根据文献[22]中的热力学数据，对涂层中可能的反应进行热力学计算和作图，见图 6。由图 6 可知，温度为 500~1200 °C 时，氧化过程的反应趋势为：(1)>(2)>(3)>(4)>(7)>(5)>(8)>(6)>(11)>(12)>(9)>(10)。

对 MoSi₂-CoNiCrAlY 复合涂层而言，涂层主要由

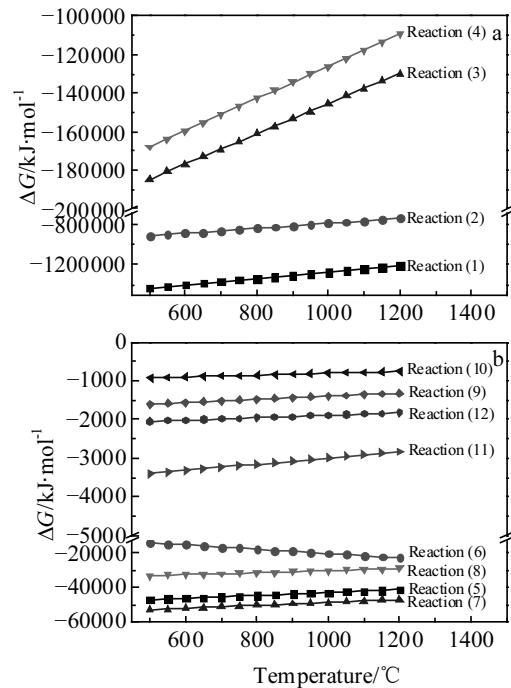


图 6 涂层氧化过程中各反应自由能变化与温度关系曲线
Fig.6 Plots of Gibbs free energy for oxidation reactions of the composite coating as a function of temperature

合金元素 Co、Ni、Cr、Al、Y 及 MoSi₂ 相组成。根据图 6a 所示的氧化过程中自由能与温度变化关系曲线，Al、Cr 最容易被氧化生成 Al₂O₃、Cr₂O₃ 相，具有更低的自由能，Y 的存在起到活性元素效应，可显著降低 Cr 和 Al 发生外氧化的临界反应浓度。氧化初期形成的氧化膜较薄且不连续，氧原子仍可穿过氧化膜继续发生上述反应。虽然涂层中 Co、Ni 的氧化性比 Al、Cr 弱，但涂层中 Co 和 Ni 的含量高，Co 和 Ni 仍会被部分氧化形成 CoO 和 NiO，并且随着氧化过程的进行，CoO、NiO 和 Al₂O₃、Cr₂O₃ 相发生式(5)~(8)的反应，生成尖晶石(Co, Ni)(Cr, Al)₂O₄ 相，本研究结果与 Yuan 等^[18]研究结果一致，900 °C 氧化形成的(Co, Ni)(Cr, Al)₂O₄ 相，主要以(Co, Ni)Cr₂O₄ 结构存在。与 Al、Cr 等单质元素氧化不同，在该复合涂层中，MoSi₂ 的氧化则相对比较难进行，并且需要较高的氧分压，但复合喷涂材料经球磨后，MoSi₂ 的纳米化可增加溶质原子在氧化过程中的扩散系数，所以在氧化过程中形成了大量的 SiO₂ 和 Mo₅Si₃ 相。同时，SiO₂ 在高温下具有较好的流动性，通过流动覆盖在氧化膜最外层，可以自封氧化过程中形成的氧化物颗粒边界，提高涂层的抗氧化性。图 7a 和 7b 为氧化 140 h 后涂层表面及横截面图。由图可见，涂层与基体结合良好，涂层表面形成的氧化膜均匀、致密，但非常薄，且氧化膜

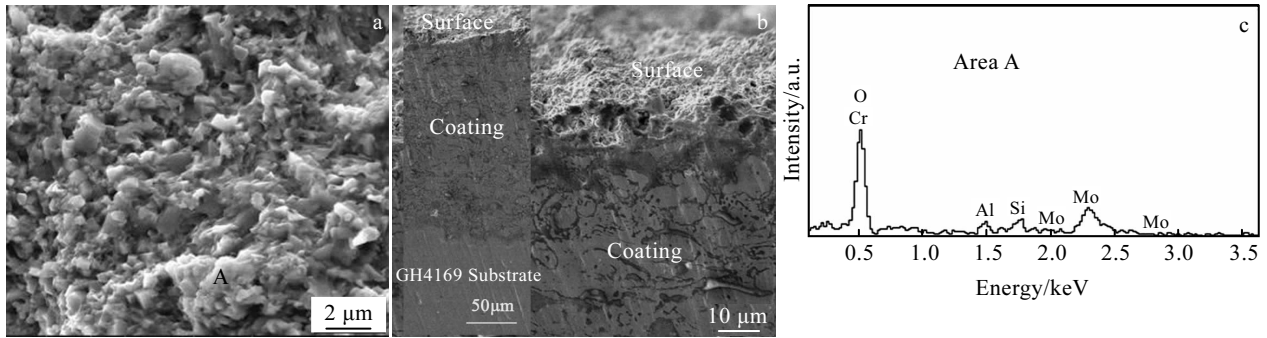


图 7 氧化 140 h 后涂层的表面、横截面形貌及其相应的 EDS 能谱

Fig.7 Surface morphology (a), cross-section morphology (b) of composite coating after cycle oxidation for 140 h at 900 °C and EDS spectrum of area A in Fig.7a (c)

表面由大量的 SiO_2 填充由 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 $(\text{Co}, \text{Ni})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 以及 Mo_5Si_3 形成的混合物氧化层。结合 XRD (图 5a) 及 EDS 分析(图 7c), 以及侯党社等^[19]的研究结果可知, 该物质为 SiO_2 。 SiO_2 具有极低的氧渗透率, 且在高温下黏性较好, 能够通过流动填封涂层及氧化膜表面的缺陷, 因而它对提高涂层的抗高温氧化性能十分有利, 图 4 的循环氧化动力学计算也表明, 复合涂层的氧化速率常数 K 仅为 $1.23 \times 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

由此表明, 涂层表面经 140 h 循环氧化后, 表面最终形成的氧化膜是由 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 $(\text{Co},$

$\text{Ni})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 以及 Mo_5Si_3 组成的混合物, 该氧化层有较好的抗高温氧化性。由图 7b 中的低倍插图可知, 涂层在氧化 140 h 后, 仍与基体有较好的结合。

2.4 涂层的失重分析

经过 140 h 的氧化后, 复合涂层表面形成了一层薄的氧化膜, 阻碍了涂层内层元素与氧原子的直接接触。涂层的进一步氧化, 其氧化膜的生长速度将取决于离子通过氧化膜的扩散速度, 即合金元素离子的外扩散和氧离子的向内扩散。随着时间的延长, 在氧化 180 h 时, 氧化膜厚度及致密度已明显增加(见图 8a), 致

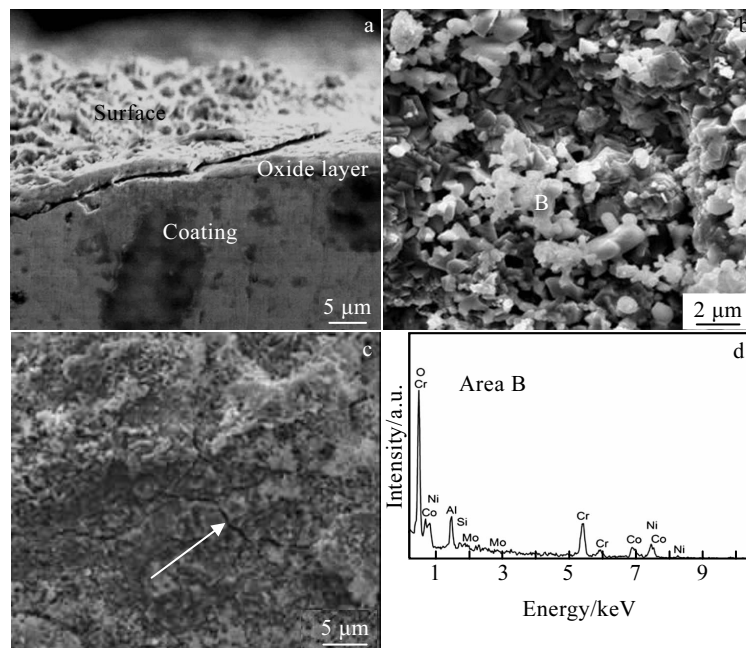


图 8 900 °C 氧化 180 h 后涂层的横截面、表面形貌及其相应的 EDS 能谱

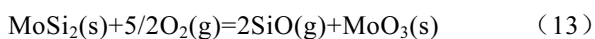
Fig.8 Cross-section morphology (a), surface morphologies (b, c) of composite coating after cycle oxidation for 180 h at 900 °C and EDS spectrum of area B in Fig.8b (d)

密氧化膜的厚度达到 2 μm ，但出现了氧化层的撕裂。并且，氧化 180 h 时，出现了明显的氧化失重现象。

涂层出现明显的失重现象，考虑两方面原因：一是涂层表层脱落，二是氧化反应生成气相逸出。

关于涂层脱落：对比图 7a 氧化 140 h 和图 8b 氧化 180 h 后的表层形貌，氧化 180 h 后，涂层试样表面形貌发生了较大变化，氧化膜表面覆盖的玻璃相物质明显减少，氧化产物分布也很不均匀，甚至在局部区域出现了明显的微裂纹（图 8c 箭头所示）。此外，与氧化 140 h 相比，氧化 180 h 后涂层氧化膜的 EDS 中检测到了一定量的 Ni 和 Co（图 8d），且 Si 和 Mo 的含量显著降低，说明氧化膜中 SiO_2 和 Mo_5Si_3 相的含量减少，这也与 XRD 结果相符。由此表明，涂层在氧化 140 h 后出现了氧化物的脱落现象，特别是最表层 SiO_2 的脱落。王杨等^[23]研究 SiO_2 的涂层热循环时发现，即使在较低温度(500 $^\circ\text{C}$)进行热循环试验，也会出现 SiO_2 层的脱落。最初形成的氧化层在加速老化的循环氧化过程中，涂层中氧化层部分和次表层中应力的释放和重新分布使得氧化层与涂层的次表层之间产生相对应变，导致界面脱层，图 8b 中 SiO_2 的明显减少及图 8c 中出现微裂纹均由此引起。

氧化反应气相的逸出：当氧化反应超过 140 h 后，随氧化的进行，氧化膜有了一定的厚度；当氧化 180 h 时，致密的氧化膜厚仍约为 2 μm 。 O_2 分子通过氧化膜向内扩散的路径变长，导致内侧氧分压低。当氧分压低于 10^{-2} Pa 时， MoSi_2 会发生高温活化氧化^[24]：



生成挥发性氧化物 MoO_3 和 SiO 。并且， Mo_5Si_3 作为 MoSi_2 的氧化产物，也会发生再次氧化^[24,25]，发生式(11)和(12)反应，形成气相的 MoO_3 和 MoO_2 相。 Mo_5Si_3 相的分解，一定程度上使复合涂层失重，也破坏了 SiO_2 膜的连续性，造成脱落。反应(11)~(13)气相物的生成，一方面会造成氧化失重，另一方面会在氧化层内侧形成应力，使致密氧化层与涂层内层之间开裂(图 8c)。这也与 XRD 结果相符， Mo_5Si_3 相和 SiO_2 相的相对含量明显减少。

3 结 论

1) 高能球磨法可以制备获得 MoSi_2 -CoNiCrAlY 纳米复合结构喷涂材料， MoSi_2 相弥散均匀分布在 CoNiCrAlY 合金中，且 MoSi_2 相具有纳米尺寸。球磨过程中只有晶粒细化，并无其它相变的发生。

2) 在 900 $^\circ\text{C}$ 静态大气环境下， MoSi_2 -CoNiCrAlY 复合涂层的氧化增重曲线均较好地满足抛物线规律，复合涂层的氧化增重与氧化速率均明显低于 GH4169

合金，氧化速率仅为 $1.23 \times 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ，表现出更好的抗高温氧化性能，这归因于 MoSi_2 晶粒纳米化，使涂层在氧化早期形成了 SiO_2 相，可以自封氧化膜。

3) MoSi_2 -CoNiCrAlY 复合涂层氧化 140 h 后，氧化增重不升反降(失重)的原因是由于氧化后期发生 SiO_2 的脱落， Mo_5Si_3 相再次氧化生成气相的 MoO_3 和 MoO_2 相，以及 MoSi_2 相在氧化膜内层的直接氧化气化。同时，内氧化气化和循环氧化冷却过程的共同作用，使得表层氧化膜在氧化后期出现开裂和撕裂现象。

参考文献 References

- [1] Khanna A S, Rathod W S. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 49: 374
- [2] Doolabi D S, Rahimpour M R, Alizadeh M *et al. Vacuum*[J], 2017, 135: 22
- [3] Chen H. *Materials Characterization*[J], 2018, 136: 444
- [4] Zhang Bangyan, Yang Guanjun, Li Chengxin *et al. Applied Surface Science*[J], 2017, 406: 99
- [5] Duan Jialin(段佳林). *Thesis for Master(硕士学位论文)*[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011
- [6] Cai Jie, Guan Qingfeng, Hou Xiuli *et al. Applied Surface Science* [J], 2014, 317: 360
- [7] Guo Qi(郭 麒), Meng Tianxu(孟天旭), Xi Wen(席 雯) *et al. China Surface Engineering(中国表面工程)*[J], 2018, 31(2): 29
- [8] Mikula M, Plašienka D, Roch T *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2016, 288: 203
- [9] Yang Jiaoxi(杨胶溪), Zuo Tiechuan(左铁钊), Xiao Rongshi(肖荣诗). *Heat Treatment of Metals(金属热处理)*[J], 2006, 31(7): 37
- [10] Lan H, Yang Z G, Xia Z X *et al. Corrosion Science*[J], 2011, 53: 1476
- [11] Lan H, Hou P Y, Yang Z G *et al. Oxidation of Metals*[J], 2011, 75(1): 77
- [12] Lan Hao, Yang Zhigang, Zhang Yuduo *et al. Rare metal Materials and Engineering*[J], 2012, 41(2): 194
- [13] Wang Lu, Fu Qiangang, Zhao Fengling *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 347: 257
- [14] Kulczyk-Malecka J, Zhang X, Carr J *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38(12): 4268
- [15] Nozahic F, Monceau D, Estournès C. *Materials & Design*[J], 2016, 94: 444
- [16] Yang Xin(杨 鑫), Zou Yanhong(邹艳红), Huang Qizhong(黄启忠) *et al. Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报)*[J], 2009, 26(4): 119

- [17] Liu Mingtao(刘名涛), Zhong Xichun(钟喜春), Liu Zhongwu(刘仲武) *et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)*[J], 2014(5): 17
- [18] Yuan Kang, Peng Rulin, Li Xinhai *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 261: 86
- [19] Hou Dangshe(侯党社), Li Kezhi(李克智), Li Hejun(李贺军) *et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2008, 23(2): 213
- [20] Paswan S, Mitra R, Roy S K. *Intermetallics*[J], 2007, 15(9): 1217
- [21] Mandal P, Thom A J, Kramer M J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 371(1-2): 335
- [22] Ye Dalun(叶大伦), Hu Jianhua(胡建华). *Handbook of Practicality Inorganic Thermodynamics(实用无机物热力学数据手册)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002
- [23] Wang Yang(王杨), Zhu Jiaqi(朱嘉琦), Dai Bing(代兵) *et al. China Surface Engineering(中国表面工程)*[J], 2015, 28(3): 42
- [24] Xi Junjie(席俊杰), Amina·Aibai(阿米娜·艾拜), Wang Liqiu(王利秋). *Materials Review(材料导报)*[J], 2010, 24(1): 56
- [25] Zhu Y T, Stan M, Conzone S D *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 1999, 82(10): 2785

High Temperature Oxidation Behavior of MoSi₂-CoNiCrAlY Composite Coating Prepared by Plasma Spraying

Jiao Dongling¹, Zhong Xichun¹, Xu Wenyong², Qiu Wanqi¹, Liu Mingtao¹, Liu Zhongwu¹, Li Zhou², Zhang Guoqing²
(1. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Science and Technology on Advance High Temperature Structure Materials Laboratory,
Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: With the ball milled nanocrystalline powders as spraying materials, MoSi₂-CoNiCrAlY composite coatings were deposited on GH4169 alloy by plasma spraying technology. The cycle oxidation behavior of coated and uncoated GH4169 alloy at 900 °C in static air was investigated. The results show that the composite coating exhibits good oxidation resistance at high temperature, and the oxidation rate is only $1.23 \times 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, which is attributed to a self-sealing oxide film SiO₂ with excellent protective properties formed at the early stage by oxidation of MoSi₂. The oxidation resistance of the coating would be reduced by the peeling of SiO₂ in the later period of oxidation and the reoxidation of Mo₅Si₃ phase to generate MoO₃ and MoO₂ gas phase as well as the internal oxidation of MoSi₂.

Key words: plasma spraying; MoSi₂-CoNiCrAlY; GH4169 alloy; nanocomposite coating; cycle oxidation

Corresponding author: Jiao Dongling, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China, Tel: 0086-20-22236906, E-mail: dljiao@scut.edu.cn