

2003-08-28

Comparison of Thermal Cyclic Oxidation of the PVD Ni-Al and HVOF-MCrAlY Coatings

Chang J.T.

H. Yeh C.

He J.L.

Chen K.C.

Recommended Citation

Chang J.T., H. Yeh C., He J.L., Chen K.C.. Comparison of Thermal Cyclic Oxidation of the PVD Ni-Al and HVOF-MCrAlY Coatings[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(3): 272-279.

DOI: 10.61558/2993-074X.1515

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss3/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2003)03-0272-08

物理蒸镀 Ni-Al 镀膜与高速融射 MCrAlY 涂层之抗热循环氧化性比较

张景棠,叶建弦*,何主亮,陈克昌

(逢甲大学材料科学系 电浆工程研究室,台湾 台中)

摘要: 本研究乃以阴极电弧放电离子被覆技术在 Inconel 600 超合金上被覆 Ni-Al 镀层,与目前常用的高速融射 CoCrAlY 涂层同时进行 1100 °C 高温循环氧化试验,比较二者的抗高温循环氧化性。研究结果显示:使用 Ni₅₂Al₄₈,Ni₆₀Al₄₀ 及 Ni₇₀Al₃₀ 3 种靶材分别得到富铝成份的 Ni₃₅Al₆₅,Ni₄₀-Al₆₀ 以及 Ni₅₃Al₄₇ 的镀膜。在 1100 °C 热循环氧化测试下,由于富铝的 Ni-Al 镀膜表面能快速生成 Al₂O₃ 层以阻止内部持续氧化,因而有较 CoCrAlY 涂层为低的氧化重量增加率。

关键词: 镍铝介金属镀膜;高温循环氧化;介层

中图分类号: TG 171

文献标识码: A

由于 Ni-Al 介金属含有高量铝元素能在表面生成致密的氧化铝表层,使其具有抗高温氧化特性,因此被视为未来取代超合金的材料,是以其机械性质与高温氧化特性被广泛的研究与改良^[1~4]。然而,Ni-Al 合金块材的制造与加工十分困难且昂贵,限制了其应用发展。

若能藉由表面工程将 Ni-Al 介金属材料被覆在适当的基材上,就能使基材在保有原机械性能的情况下,同时具备抗高温氧化性。目前尝试 Ni-Al 镀膜制备方式有化学气相沉积方式的扩散铝化法(Aluminizing)^[5],物理气相沉积方式的溅镀法(Sputtering)^[6],热融射制程(Thermal spraying)^[7],以及本研究室之前所尝试的阴极电弧放电离子被覆法(Cathodic arc plasma ion plating)^[8,9]。

自电子束物理气相沉积(Electron beam vapor deposition, EB-PVD)绝热 YSZ 层技术被开发,并证实能大幅提高发动机叶片使用寿命后^[10~12],各界竞相研究改良 PVD-YSZ 绝热层制程,同时不断研发适合与 PVD-YSZ 绝热层相配合的介层材料与制程,以进一步提升整体绝热层寿命^[10~13],并建立 PVD-MCrAlY 介层技术,以简化整体绝热层制程于单一炉次中^[14]。然 Ni-Al 介金属的抗高温氧化温度上限高于 MCrAlY,故以介金属介层取代 MCrAlY 更能提升绝热层的寿命。本研究即以阴极电弧放电离子被覆技术在 Inconel 600 基材上被覆 Ni-Al 镀层,并与商业化的高速融射 CoCrAlY 涂层同时进行 1100 °C 高温循环氧化试验,以比较二者的高温

收稿日期:2002-11-21

* 通讯联系人, Tel: 886-4 24510014, E-mail: p8913558@knight.fcu.edu.tw

循环氧化行为.

1 实验方法

以 Inconel 600 镍基超合金为基材,尺寸为 2 cm ×2 cm ×0.3 cm. 分别在其表面以 PVD 制程被覆 Ni-Al 镀层,并使用高速融射技术 (High velocity oxy-fuel spraying, HVOF) 融射 CoCrAlY 涂层.

PVD 沉积 Ni-Al 镀膜所使用的阴极电弧放电离子被覆技术,是倚靠电弧放电原理,将靶材表面蒸发并离子化,借着对基材施以负偏压,吸引靶材离子沉积在基材表面形成镀膜. 基材试片表面先以 0.3 μm Al₂O₃ 粉末抛光后洗净,再进行 Ni-Al 镀膜披覆. 镀膜各项被覆参数列于表 1. 研究中采用三种合金靶材来制备不同的 Ni-Al 镀膜. 阴极采用电流脉冲式电弧电源供应器,以使阴极靶面的弧点运动更稳定^[15].

表 1 被覆 NiAl 镀膜的各项参数
Tab. 1 NiAl deposition parameters used in this study

Deposition parameters	Value
Substrate material	AISI 1045 medium carbon steel
Cathode voltage	22 V
Pulsed cathode current	200 A-20 %-Min. 50 A-80 %, 80 A in average
Cathode pulse frequency	500 Hz
Deposition time	60 min
Working pressure	1 Pa
Substrate bias voltage	- 100 V
Target composition (at %)	Ni ₅₂ Al ₄₈ , Ni ₆₀ Al ₄₀ , Ni ₇₀ Al ₃₀

HVOF-CoCrAlY 涂层则是委托工业技术研究院工业材料研究所制作,试片表面经过喷砂粗化,以增加涂层附着性,涂层厚度约为 120 ~ 130 μm.

热循环氧化测试则在开放的大气中进行. 热循环氧化试验条件分别如图 1 所示. 测量试片单位面积的重量变化,并观察其表面形态,鉴定热循环前后镀膜结构的变化及氧化层晶体结构,分析热循环前后试片表面元素组成及其纵深分布状况.

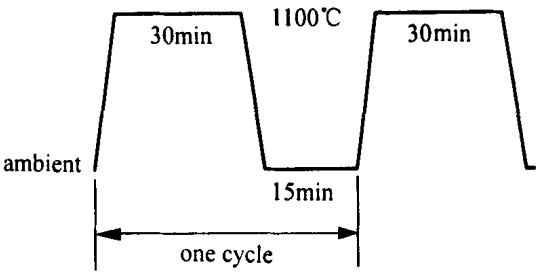


图 1 热循环氧化条件示意图
Fig. 1 Cyclic thermal oxidation test conditions

2 结果与讨论

2.1 Ni-Al 镀膜成分组织随靶材成分的变化

据图 2,对 3 种 Ni-Al 镀膜之组成纵深分析可知,使用 $\text{Ni}_{52}\text{Al}_{48}$ 、 $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}$ 及 $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$ 3 种靶材分别得到成分为 $\text{Ni}_{35}\text{Al}_{65}$ 、 $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$ 及 $\text{Ni}_{53}\text{Al}_{47}$ 的镀膜,在以下的叙述中依次以试片 A、B、C 标记,所得镀膜厚度分别为 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 及 $2.2\text{ }\mu\text{m}$ 。

图 3 为 XRD 衍射分析结果,表明使用 $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$ 靶材所得镀膜具有 NiAl 相,而低镍含量的 $\text{Ni}_{52}\text{Al}_{48}$ 及 $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}$ 靶材则额外多出 Ni_2Al_3 相,此与成分分析结果相符。

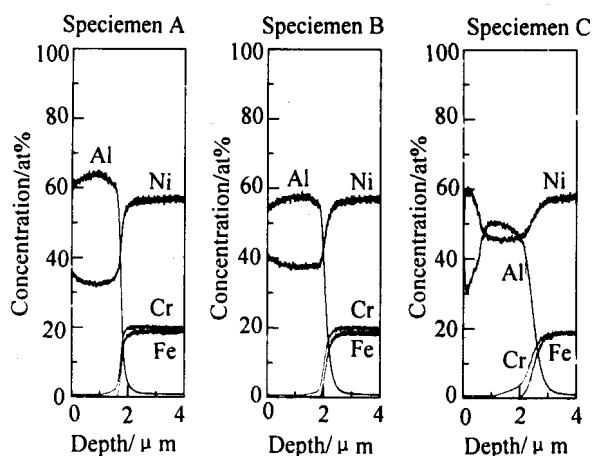


图 2 于 Inconel 600 基材上初沉积 Ni-Al 镀膜的元素纵深成分分析

Fig. 2 GDOES compositional depth profile of the Ni-Al coating on Inconel 600

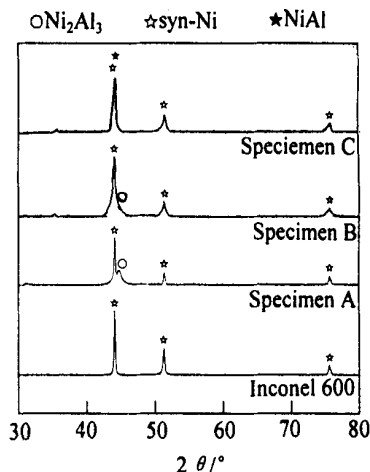


图 3 3 种靶材所得镀膜之 XRD 衍射图谱

Fig. 3 XRD patterns of the films deposited by using different target composition

2.2 热循环氧化行为

图 4 为施镀 Ni-Al 镀膜与被覆 CoCrAlY 涂层试片经热循环氧化测试的重量变化。未经被覆的 Inconel 600 基材试片在开始热循环后快速氧化,经过 50 次热循环后,表面氧化层开始脱落重量减少。被覆 CoCrAlY 的试片,由于涂层表面粗糙,具有较大的表面积,因此初期氧化重量增加快速,但增加速率随着热循环时间的延长而逐渐减缓。发生这种现象一是因为表面氧化层增厚阻止涂层持续氧化,另一方面则是由于涂层乃颗粒堆叠而成,当氧原子扩散进入颗粒界面造成界面氧化后,就像图 5 中的这些圆球状颗粒与米粒状氧化物就会脱落,当其脱落的重量损失与氧化的重量增加逐渐达到平衡后,重量变化率自然趋缓,氧化层厚度维持在 $16\text{ }\mu\text{m}$ 左右。而被覆 Ni-Al 的试片具有最低的重量增加量,并且在初期氧化层形成后,重量就不再增加,达到氧化保护的效果。但是大约在 80 次循环前,使用 $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$ 与 $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}$ 靶材所镀试片已经有重量减少的情况,这表示可能发生部分镀膜氧化层脱落与穿孔的情形。使用 $\text{Ni}_{52}\text{Al}_{48}$ 靶材所镀

试片则持续至 100 次热循环后开始出现重量减少的情形。

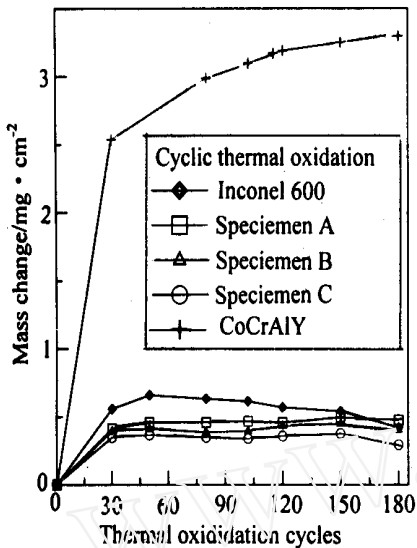


图4 被覆不同镀膜的试片与未镀 Inconel 600 基材在 1100 °C 下热循环氧化的重量变化

Fig. 4 Mass change of coated and uncoated specimen as a function of oxidation cycles tested at 1100 °C

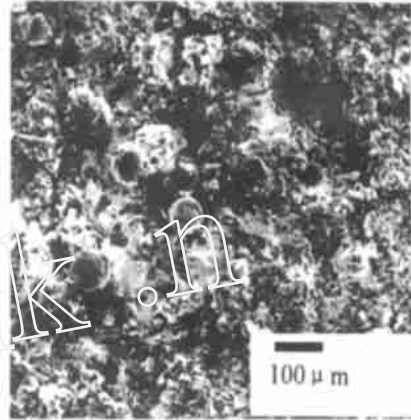


图5 CoCrAlY 涂层经过 100 次热循环后的表面形态

Fig. 5 Surface morphologies of HVOF-CoCrAlY coated specimens after 100 cycles thermal oxidation test

图 6 示出 3 种镍铝镀膜与 CoCrAlY 涂层经不同次数热循环后的 XRD 衍射图形,如图可见,含铝量较高的试片 A,在热循环后有较强的 Al_2O_3 峰值。随着镀膜铝含量的减少,试片 C 镀膜出现部分 NiAl_2O_4 尖晶石相。而 CoCrAlY 涂层的氧化物相主要为钴、铬与铝之氧化物共存相。

为了解 Ni-Al 镀膜失效的原因,进一步对 Ni-Al 镀膜经过不同次数热循环后的纵深成分变化作分析比较,其结果如图 7 所示。由于 Ni-Al 镀膜远薄于 CoCrAlY,故经 50 次热循环后,镀膜中的铝原子已经扩散进入基材,镀膜已失去持续生成致密 Al_2O_3 层以保护基材的功能。例如试片 C 经过热循环后,由于铝元素扩散进入基材,以致生成的 Al_2O_3 层厚度太薄,使覆盖不全的富镍表面发生氧化,是以在图 6 的 XRD 衍射图形会出现 NiAl_2O_4 相的衍射峰。试片 A 由于铝含量高,生成的 Al_2O_3 层较致密完整,比其它两种 Ni-Al 镀膜有较佳的保护效果。在这 3 种 Ni-Al 镀膜试片中,其氧化重量增加量随着镀膜铝含量增加而增加,显见 Ni-Al 镀膜中的铝含量越高,则氧化层生成速率越快,有较佳的保护效果。

从图 8 热循环后的试片表面观察亦可证实 XRD 衍射图谱结果。使用 $\text{Ni}_{52}\text{Al}_{48}$ 与 $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}$ 靶材所得镀膜在经过 100 次的热循环氧化后,表面完全被针状的氧化铝覆盖,使用 $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$ 靶材所得镀膜的氧化物则呈现点状与块状分布的 NiAl_2O_4 相。根据以上结果可以论定,富铝成分的 Ni-Al 镀膜有利于 Al_2O_3 层的生成,具有较佳的抗氧化效果。

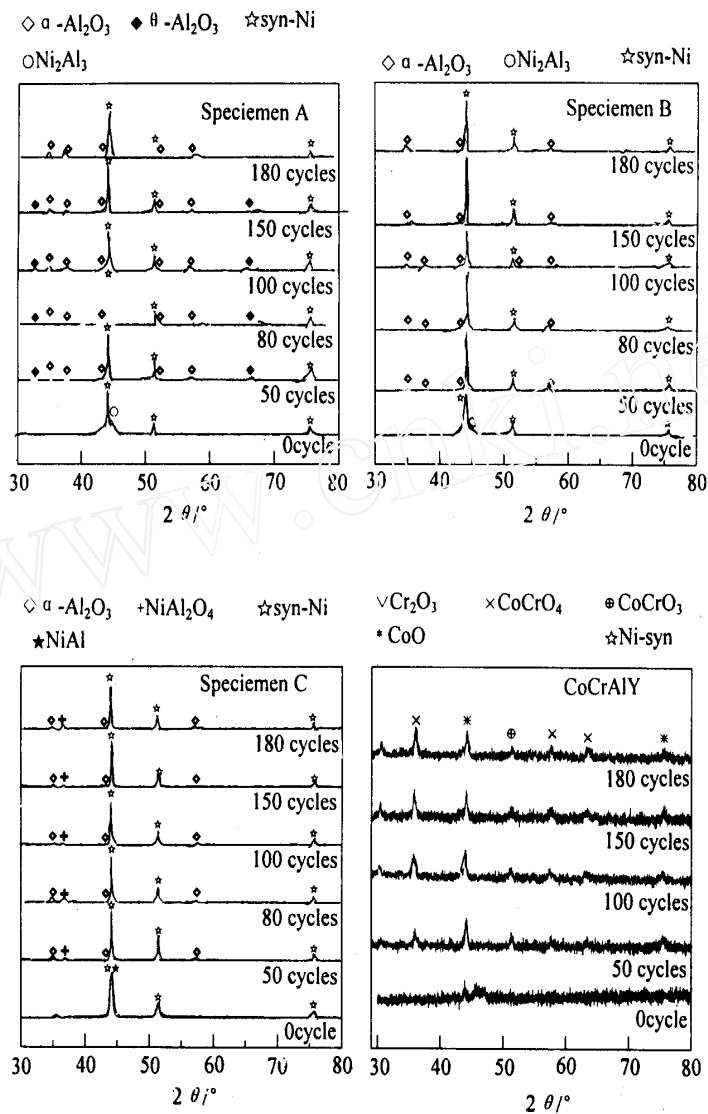


图 6 3 种 Ni-Al 镀膜试片及 CoCrAlY 试片经过不同次数循环氧化后的 XRD 衍射图形

Fig. 6 XRD patterns of Ni-Al coated specimens after different cycles thermal oxidation test

高速融射 CoCrAlY 与基材成分比例相近,扩散的情形并不明显,仅限于钴与镍的相互扩散,并不影响氧化层,同时因为涂层十分厚,即使在内层发生扩散,表面又不断的持续氧化脱落的情况下,也能维持相当长的保护效果。

因此若能改善 Ni-Al 镀膜的制程,藉由多弧源或延长沉积时间等方式来提高镀膜速率或增加镀膜厚度,相信 PVD Ni-Al 镀膜能提供较热融射 MCrAlY 涂层更良好的抗高温氧化保护。

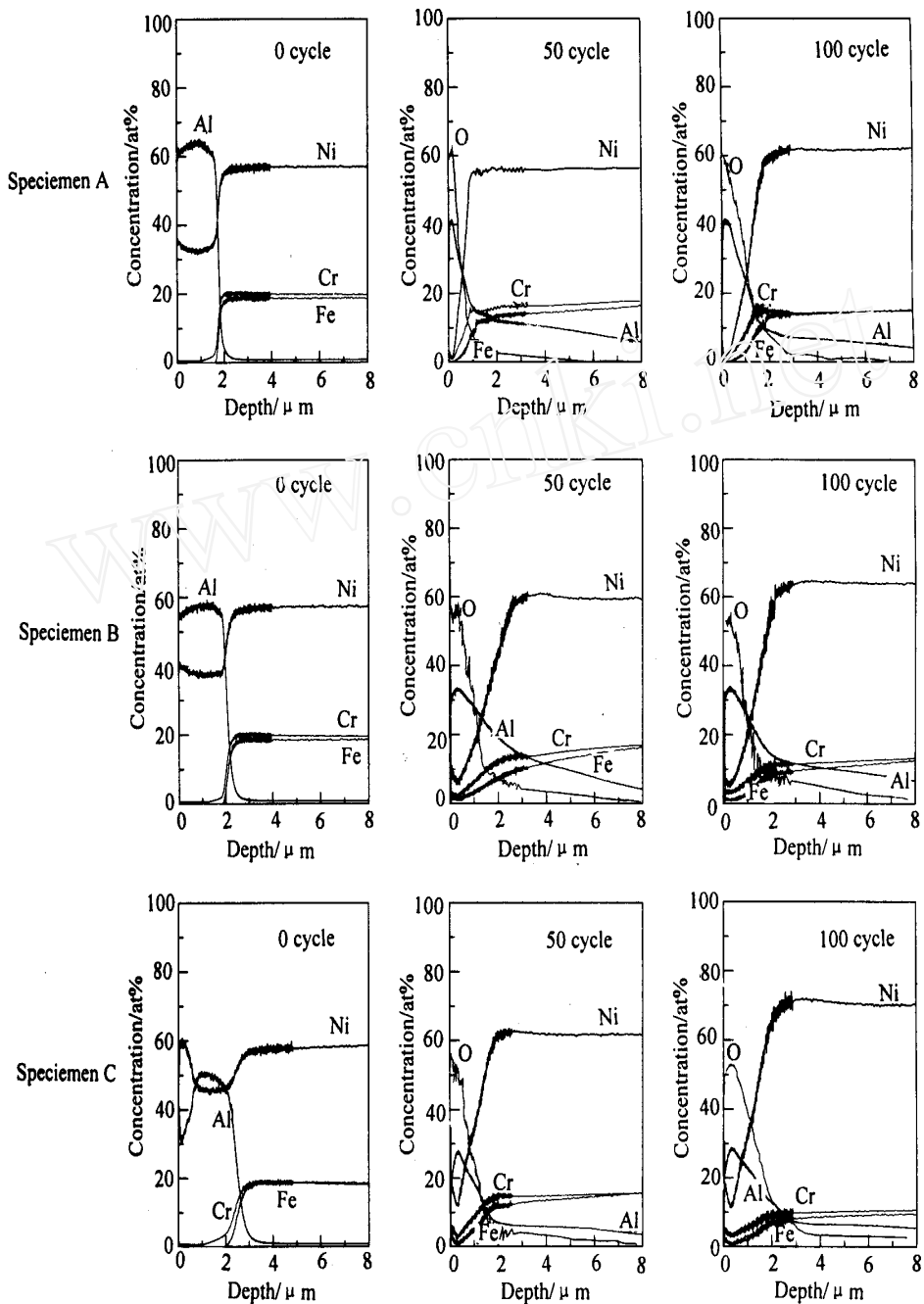


图 7 使用 3 种靶材所得镀膜经过不同次数循环氧化后的 GDOES 纵深成分分析

Fig. 7 GDOES compositional depth profiles of specimens A, B and C after different cycles thermal oxidation test

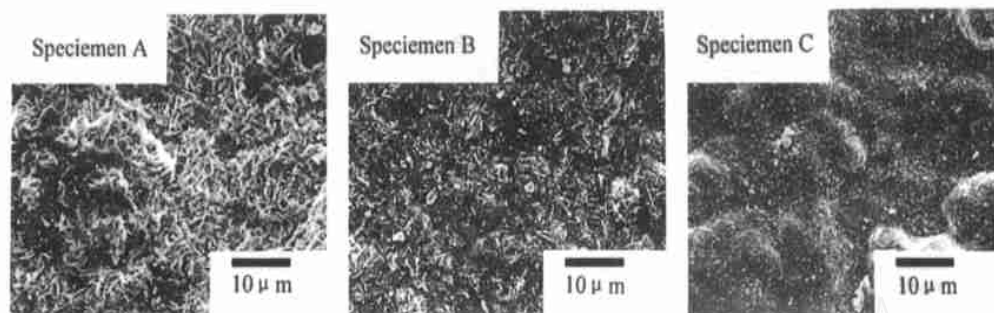


图 8 3 种 Ni-Al 镀膜试片经过 100 次热循环后的表面形态

Fig. 8 Surface morphologies of Ni-Al coated specimens after 100 cycles thermal oxidation test

3 结 论

本研究以阴极电弧放电离子被覆技术在 Inconel 600 基材上被覆 Ni-Al 镀层,与高速熔融 CoCrAlY 涂层同时进行 1100 °C 高温循环氧化试验的观察与比较后发现:使用 $\text{Ni}_{52}\text{Al}_{48}$, $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}$ 及 $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$ 3 种靶材分别得到富铝成分的 $\text{Ni}_{35}\text{Al}_{65}$, $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$ 镀膜以及 $\text{Ni}_{53}\text{Al}_{47}$ 的镀膜. 在 1100 °C 热循环氧化测试下,由于富铝的 Ni-Al 镀膜表面能快速生成 Al_2O_3 层以阻止内部持续氧化,有较佳的保护效果. Ni-Al 镀膜虽然有较 CoCrAlY 涂层为低的重量增加速率,有较佳的氧化阻止效果,在未来应用上极具潜力,但由于本研究中沉积的 Ni-Al 镀膜过薄,镀膜中的铝元素因在热循环过程中流失扩散进入 Inconel 600 基材,导致镀膜失效. 相对地,由于 CoCrAlY 涂层十分厚,虽然表层不断地氧化脱落,仍能维持较 Ni-Al 镀膜为长的抗氧化寿命. 所以改善 Ni-Al 镀膜的制程参数加强沉积速率是未来主要研究目标.

致谢

本文作者感谢工业技术研究院工业材料研究所协助制作 HVOF 绝热涂层与科学委员会第 38 届出国研究人员研究报告书补助编号 38237F 经费支持.

Comparison of Thermal Cyclic Oxidation of the PVD Ni-Al and HVOF-MCrAlY Coatings

J. T. Chang, C. H. Yeh*, J. L. He, K. C. Chen
(Plasma Engineering Lab, Department of Materials Science,
Feng Chia University, Taiwan, China)

Abstract: A PVD process-cathodic arc plasma ion plating was used to deposit Ni-Al films on

Inconel 600 superalloy. The oxidation behaviors of PVD Ni-Al coating and the thermal sprayed CoCrAlY coatings were revealed and compared by performing cyclic thermal oxidation test at 1100 °C to evaluate its feasibility. Experimental results showed that the films with different compositions of $\text{Ni}_{62}\text{Al}_{38}$, $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$ and $\text{Ni}_{69}\text{Al}_{31}$ could be obtained when using $\text{Ni}_{52}\text{Al}_{48}$, $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}$ and $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$ as targets, respectively. During the cyclic thermal oxidation test, the aluminum-rich Ni-Al films were beneficial to form an Al_2O_3 layer on the surface, which terminates oxidation rapidly to give a consequent oxidation mass change lower than that of thermal sprayed CoCrAlY coatings.

Key words: Ni-Al intermetallic coatings, Thermal cycle oxidation, Bondcoat

References:

- [1] Noebe R D, Bowman R R, Nathal M V. Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl[J]. Int. Mater. Rev., 1993 (38):193~232.
- [2] Miracle D B. The physical and mechanical properties of NiAl[J]. Acta Metal. Mater., 1993 (41):649~684.
- [3] Smialek J L. Oxide morphology and spalling model for NiAl[J]. Met. Trans. A, 1978 (9A):309~320.
- [4] Grabke H J. Oxidation of NiAl and FeAl[J]. Intermetallics, 1999 (7):1153~1158.
- [5] Goward G W, Boone D H. Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys[J]. Oxid. Met., 1971 (3):475~495.
- [6] Ding Y, Zhang Y, Northwood D O, et al. PVD NiAl intermetallic coatings: microstructure and mechanical properties[J]. Surf. Coat. Technol. 1997 (94~95):483~489.
- [7] Hsu S E, Hsu I C. Study on VPS-cladding of NiAl intermetallics on the TiAl-based intermetallics[J]. Corr. Sci., 1999, 41:1431~1445.
- [8] He J L, Chen K C, Chen C C, et al. Cyclic oxidation resistance of Ni-Al alloy coatings deposited on steel by a cathodic arc plasma process[J]. Surf. Coat. Technol. 2001, 135:158~165.
- [9] He J L, Yu C H, Leyland A, et al. A comparative study of the cyclic thermal oxidation of PVD nickel aluminide coatings[J]. Surf. Coat. Technol. 2002, 155:67~79.
- [10] Toriz F C, Thakker A B, Gupta S K. Flight service evaluation of thermal barrier coatings by physical vapor deposition at 5200H[J]. Surf. Coat. Technol., 1989, 39~40:161~172.
- [11] Beele W, Marijnissen G, A. van Lieshout. The evolution of thermal barrier coatings-status and upcoming solutions for today's key issues[J]. Surf. Coat. Technol., 1999, 120~121:61~67.
- [12] Nicholls J R, Deakin M J, Rickerby D S. A comparison between the erosion behaviour of thermal spray and electron beam physical vapour deposition thermal barrier coatings[J]. Wear, 1999, 233~235:352~361.
- [13] Gell M, Jordan E, Vaidyanathan K, et al. Bond strength, bond stress and spallation mechanisms of thermal barrier coatings[J]. Surf. Coat. Technol. 1999, 120~121:53~60.
- [14] Matthews A, Young S J, Joseph M, et al. Partially yttria-stabilized zirconia coatings produced under plasma-assisted EB-PVD with bipolar pulsed bias and under electron bombardment-assisted positive bias conditions[J]. Surf. Coat. Technol., 1997, 94~95:123~130.
- [15] Ellrodt M, Mecke H. Possibilities of influencing vacuum arc evaporation by time-dependent arc current[J]. Surf. Coat. Technol., 1995, 74~75:241~245.