GH907 高温合金表面电弧离子镀 NiCoCrAlY/AlSiY 复合涂层的高温抗氧化性能研究

朱荣涛 丁晓理 陶浩天 关紫匀 燕峰^{*} 解志文 (辽宁科技大学 机械工程与自动化学院 鞍山 114051)

High-Temperature Antioxidant Property of NiCoCrAIY/AlSiY Composite Coating on the Surface of GH907 High-Temperature Alloy by Arc Ion Plating

ZHU Rongtao, DING Xiaoli, TAO Haotian, GUAN Ziyun, YAN Feng^{*}, Xie Zhiwen

(School of Mechanical Engineering and Automation, Liaoning Science and Technology University, Anshan 114051, China)

Abstract To improve the high-temperature oxidation resistance of GH907 high-temperature alloy at 750°C, NiCoCrAIY/AlSiY composite coatings were prepared on the surface of GH907 alloy by arc ion plating (AIP) technique. We systematically studied the high-temperature antioxidant behaviors and mechanisms of composite coatings. Micro-scale analytical characterization methods such as XRD, SEM and EDS were used to comprehensively analyze the physical phase structural characteristics, oxidation product compositions, and surface/cross-section topographic features during the oxidation process. Tests showed that after oxidation at 750°C for 500 h, the oxide layer (FeO, Fe₂O₃) of GH907 high-temperature alloy sprouted a large number of cracks, and the oxide layer occurred a large area of spalling. The substrate showed a tendency to rapidly oxidize and gain weight, with a mass gain value of 22.38 mg/cm² for 500 h. In contrast, NiCoCrAIY/AlSiY composite coating in the oxidation experiment, due to the formation of continuous and dense Al₂O₃ barrier layer, the internal diffusion of oxygen was effectively inhibited, reducing the oxidation reaction impact of GH907 high-temperature alloy. The mass gain of oxidation 80 h was 6.37 mg/cm², then the mass gain rate tended to stabilize, and the mass gain of 500 h composite coating was only 7.68 mg/cm². In conclusion, it showed that the NiCoCrAIY/AlSiY composite coating can significantly improve the high-temperature oxidation resistance of GH907 high-temperature alloy.

Keywords GH907 high-temperature alloy, NiCoCrAlY/AlSiY composite coatings, High-temperature antioxidant mechanism

摘要 为提高 GH907 高温合金在 750℃ 下高温抗氧化性能。在 GH907 合金表面采用电弧离子镀技术 (AIP) 制备 NiCoCrAIY/AISiY 复合涂层。系统开展复合涂层的高温抗氧化行为和机理研究,利用 XRD、SEM 和 EDS 等微尺度分析表征 方法,全面解析氧化过程中物相的结构特征、氧化产物成分及表/截面形貌特征。结果试验表明,750℃ 氧化 500 h 后,GH907 高温合金氧化层 (FeO,Fe₂O₃) 萌生大量裂纹,氧化层发生大面积剥落。基体呈迅速氧化增重趋势,500 h 质量增重值为 22.38 mg/cm²。相比之下,NiCoCrAIY/AISiY 复合涂层在氧化实验中,由于形成连续且致密的 Al₂O₃ 屏障层,有效抑制氧气内 扩散,延缓 GH907 高温合金发生氧化反应的影响。氧化 80 h 质量增重为 6.37 mg/cm²,随后质量增重率趋于稳定,500 h 复合 涂层质量增重值仅有 7.68 mg/cm²。结论由此表明,NiCoCrAIY/AISiY 复合涂层可以显著提高 GH907 高温合金高温抗氧化 性能。

关键词 GH907 高温合金 NiCoCrAlY/AlSiY 复合涂层 高温抗氧化机理 中图分类号: TG174.4 文献标识码: A doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202308023

收稿日期:2023-09-04

^{*}联系人: E-mail: yf65@sina.com

航空发动机作为航空飞行器的关键部件,其热 端零部件面临着极端苛刻的高温服役环境[1-2]。在 满足航空发动机推重比逐渐增进的前提下,提高发 动机热端零部件的抗高温氧化性能成为当下主要 研究重点之一^[3]。目前,航空发动机在高温环境下 的服役材料主要包括镍基、铁基和钛基高温合金 等^[4]。镍基高温合金作为航空工业必备材料,其在 航空发动机中用量高达40%~60%,因此,镍基高 温合金的设计和制造一直在航空制造领域备受关 注^[5-6]。GH907 是在铁-镍-钴合金基础上添加 Nb、Ti、 Si 等元素研发而成的一种低膨胀高温合金, 是使用 范围最广泛的镍基高温合金之一^[7]。GH907合金在 低于 650℃ 服役时,其具有良好的抗拉强度,低膨胀 系数,抗冷热疲劳性能和焊接性能^[8-10]。但随着服役 温度升高,合金容易发生相变和降解,导致合金高 温抗氧化性能下降,使其难以满足服役需求[11-12]。

为解决上述问题,高温防护涂层成为提高 GH907 高温合金高温抗氧化性能的有效手段之一, 主要包括 MCrAlY 涂层和复合涂层^[13]。复合涂层因 可以解决 MCrAlY 涂层脆性增强、熔点降低等问题 而被广泛使用^[14]。近年来,国内外学者相继开展了 复合涂层在高温环境下抗氧化性能的研究。Zhou 等[15] 发现复合涂层的分层结构可以改善涂层在高 温服役条件下物理兼容性较差等问题,从而提高航 空发动机的服役温度和服役周期。Cao 等^[16] 采用超 音速火焰喷涂工艺制备了 NiCoCrAlY/Al₂O₃ 复合涂 层,并研究涂层性能,发现涂层与基体结合良好,同 时具备优异的抗氧化性能。Jia 等^[17]利用等离子喷 涂和电弧喷涂技术在钛合金表面形成 Al/NiCr 复合 涂层,经研究后发现,在高温氧化过程中,形成的 NiAl 化合物有效的提升了涂层抗高温氧化性能。 截至目前,复合涂层在提高基体高温抗氧化方面取 得了优异进展,然而对提高 GH907 高温合金的高温 抗氧化性能却少有文献报道。

因此,本文采用电弧离子镀技术 (AIP) 技术在 GH907 高温合金基体上沉积 NiCoCrAlY/AlSiY 复 合涂层,随后将沉积样品进行真空退火处理。并系 统开展 GH907 高温合金和 NiCoCrAlY/AlSiY 复合 涂层物相成分、表面组织形貌与截面元素分布的研 究,重点解析富 Al 层在氧化过程中对氧气的抑制效 果。全面论证在 GH907 高温合金上沉积 NiCoCrAlY/ AlSiY 复合涂层的技术可行性与匹配性。 1 试验方法

1.1 基体材料

试验以高温镍基合金 GH907 作为基体材料,基体尺寸为 15 mm×15 mm×5 mm,镀膜前将试样表面进行打磨、清洗、喷砂,超声清洗,最后烘干处理。GH907 高温合金成分如表1 所示。

表1 GH907 高温合金成分(质量分数)

Tab. 1 GH907 high-temperature alloy composition (mass fraction %)

元素	С	Ni	Со	Ti	Fe	Nb+Ta	Si
质量分数	0.06	40	16	1.8	余量	5.2	0.35
元素	Al	В	Mn	Cu	Cr	S	Р
质量分数	0.2	0.012	1.0	0.5	1	0.015	0.015

1.2 NiCoCrAlY/AlSiY 复合涂层制备

采用电弧离子镀 (AIP) 技术, 在基体上制备 NiCoCrAlY/AlSiY 复合涂层,详细成分如表2所示。 制备工艺主要包括:(1)将试样放入无水乙醇(溶液)中 进行超声波清洗 15 min, 吹干后待用; (2)NiCoCrAlY 粘结层的主要制备工艺参数包括:沉积前调整靶基 距为130mm, 通入氩气并将真空室气压控制为1.0Pa, 偏压-150 V, 电弧电流 80 A, 电压 18 V, 温度 200℃, 进行辉光放电离子清洗 50 min。沉积涂层时通入氩 气确保真空室气压为 1.0 Pa, 电压 20 V, 偏压-100 V, 电弧电流 100 A, 启动靶材沉积 130 min 后, 降温至 100℃时停炉;(3)AlSiY 涂层的主要制备工艺参数 包括:沉积前调整靶基距为130mm,通入氯气并将 真空室气压控制为 1.0 Pa,, 偏压-150 V, 电弧电流 80 A, 电压 19 V, 温度 280℃, 进行辉光放电离子清 洗 50 min。沉积涂层时通入氩气确保真空室气压 为 1.0 Pa, 电压 18 V, 偏压-100 V, 占空比 60%, 电弧 电流 80 A, 启动靶材沉积 60 min 后, 降温至 120℃ 时停炉。(4)制备完成后对涂层进行 650℃ 真空退 火4h处理。实验样品编号见表3。

表 2 NiCoCrAlY/AlSiY 复合涂层的化学成分(质量分数)

Tab. 2 Chemical composition of NiCoCrAlY/AlSiY composite coatings (mass fraction %)

材料	Ni	Со	Cr	Al	Y	Si
NiCoCrAY	31	余量	24.5	6.5	0.4	_
AlSiY	—	—	—	89	1	10

	表 3	高温氧化试样编号
Tab. 3	High temp	perature oxidation sample number

	•
Samples	Coatings
M1	Substrate
M2	NiCoCrAlY/AlSiY

1.3 性能测试方法

利用高温马弗炉,考核样品 M1 与 M2 的抗氧 化性能。实验过程包括:

(1)将 M1 与 M2 试样放入高温马弗炉中,以
10℃/min 的加热速率加热至 750℃,分别静态氧化
200 h 和 500 h 后取出,进行表征检测;

(2)M1和M2试样分别取三个固定的称重试样 放入高温马弗炉中,以10℃/min的加热速率加热至 750℃,每隔40h,用精度为10⁻⁴g的天平称重,根据 高温氧化过程中试样重量变化的平均值绘制氧化 动力学曲线。单位面积的氧化增重 (ΔM)按照式 (1)计算:

$$\Delta M = \frac{m_1 - m_2}{S} \tag{1}$$

式(1)中: *m*₁表示实验后试样的重量,单位 mg; *m*₂表示实验前试样的重量,单位 mg; *S*表示试样表 面的面积,单位 cm²。基于实验数据绘制氧化增重 动力学曲线。

1.4 表征方法

检测采用荷兰公司生产的 X' Pert Powder 型 X-射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD), 精确分析实验 样品的表面物相成分, 设定扫描角度为 10°~90°, 扫 描速度为 10°/min。采用蔡司公司的扫描电子显微 镜 (SEM, Zeiss ∑IGMA HD) 进行观测样品表面和断 面在实验前后微观形貌变化规律, 同时利用扫描电 镜配套的能量色散光谱仪 (EDS), 对样品元素组成 和元素分布情况进行测量,加速电压为15kV,使用 SE2 探测器观察表面形貌;使用 HDBSD 探测器观 察截面形貌。

2 结果与讨论

2.1 涂层制备态组织结构

图 1 为样品 M2 经 650℃ 真空退火后的 XRD 图谱。NiCoCrAlY 层和 AlSiY 层中元素经真空退 火后发生相互扩散。如图 1 所示,涂层的表面主要 由β-(Ni、Co)Al 相和少量 Si 相和氧化物组成,表明 在 GH907 高温合金表面成功制备了 NiCoCrAlY/ AlSiY 复合涂层。



图 2 为样品 M2 经 650℃ 真空退火后的表面和 截面扫描电镜图像与 EDS 区域分析图。图 2(a) 为 M2 表面 EDS 区域分析图,表面元素分布与图 1 中 XRD 分析结果一致。图 2(b) 为 M2 的表面形貌,在 高温氧化试验前,退火处理促进了不同元素在不同 速率下在涂层中扩散,导致涂层表面上有许多"柯 肯德尔"孔。铝在此过程中迅速发展为结构致密的



图2 M2 样品原始表面和横断面的扫描电镜图像与 EDS 区域分析。(a) EDS 区域分析,(b)原始表面,(c)原始横断面

Fig. 2 Scanning electron microscope images of the original surface and cross-section of the M2 sample with EDS regional analysis. (a) EDS regional analysis, (b) original surface, (c) original cross-section

氧化铝,这已被证明可以进一步提高涂层的综合性能^[18]。图 2(c) 所示,其截面形貌可清晰的看到 NiCoCrAlY 层与顶部 AlSiY 层结合良好。

2.2 氧化动力学分析

图 3 为样品 M1 与 M2 在 750℃氧化 500 h 的 氧化动力学曲线。如图所示,随着氧化时间的增加, M1 样品呈迅速增重趋势。试样 M1 在初始 200 h 时质量增重迅速达到 13.24 mg/cm²,随后曲线呈现 出稳定趋势约 80 h,表明此时样品 M1 氧化层有 效阻止基体的进一步氧化。随后曲线再次讯速 增长,表明此时基体再次遭受严重氧化。氧化 500 h 后,质量增重达到 22.38 mg/cm²。与试样 M1 相比,试样 M2 在初始 80 h 时的质量增重迅速达到 6.37 mg/cm²,这与 M2 样品中 Al 元素发生氧化反应 有关^[19]。在 100 h~ 500 h 氧化期间,试样 M2 呈 现出持续稳定的趋势,在氧化试验结束后,其质量 增重值仅为 7.68 mg/cm²。显然, M2 样品的增重速 率远远小于 M1 样品,证明 NiCoCrAlY/AlSiY 复合涂 层极大地提高 GH907 高温合金的抗高温氧化性能。



图3 M1 与 M2 样品的氧化动力学曲线

Fig. 3 Oxidation kinetic curves of M1 and M2 samples

2.3 表面宏观形貌分析

图 4 为所有样品的表面宏观形貌图。如图 4(a)所示,原始样品 M1 经砂纸打磨处理后表面有着明显划痕和金属光泽。原始样品 M2 表面平整 且表面呈现灰白色(图 4(b))。图 4(c)为样品 M1 氧化 500 h 后的表面形貌,表明氧化试验 500 h 后样品 M1 遭受严重氧化侵蚀,表面萌生出大量裂纹,甚至局部发生脱落。相比之下,样品 M2 表面并未发生严重氧化侵蚀,经 500 h 后,表面依然平整,并未观测到明显裂纹和脱落现象(图 4(d))。



图4 M1 与 M2 样品原始和氧化 500 h 后宏观形貌。(a) M1
 原始宏观形貌,(b) M2 原始宏观形貌,(c) M1 500 h 宏
 观形貌,(d) M2 500 h 宏观形貌

Fig. 4 Macroscopic morphology of M1 and M2 samples after 500 h of pristine and oxidisation. (a) M1 original macroscopic morphology, (b) M2 macroscopic morphology, (c) M1 500 h macroscopic morphology, (d) M2 500 h macroscopic morphology

2.4 XRD 物相分析

图 5 为所有样品经 750℃ 氧化 200 h 和 500 h 后的 XRD 谱图。如图 5(a) 所示,样品 M1 氧化 200 h 后相组成以 FeO, Fe₂O₃ 和 CoFe₂O₄ 相为主。氧化试 验时间 500 h 后, 仅检测到 FeO, Fe₂O₃ 相, 证明氧化 物 CoFe₂O₄ 发生脱落, 且随着氧化时间的增加不会 生成新的 CoFe₂O₄ 氧化物。图 5(b) 所示, 样品 M2 氧化 200 h 后相组成以β-(Ni,Co)Al 和 Al₂O₃ 相为主, 证明表面氧化层主要为 Al₂O₃, 且在氧化 500 h 后表 面依 旧可以检测到较高含量的 Al₂O₃ 相。证明 NiCoCrAlY/AlSiY 在氧化过程中会持续生成连续且 致密的 Al₂O₃ 扩散屏障来防护基体。

2.5 表面微观组织形貌与 EDS 元素分析

图 6 所示为经 750℃ 氧化 200 h 后所有样品表 面 SEM 形貌和相应 EDS 图谱。如图 6(a) 和图 6(b) 所示,基体氧化过程中,GH907 合金表面出现白色 条形物质。通过 EDS 图谱分析,条形状物质为 CoFe₂O₄ 尖晶石相, 与图 5 中 XRD 的分析结果一致^[20]。如 图 6(c) 所示,经 200 h 氧化试验后,区域 c 中 O、Fe、





图5 M1 与 M2 样品 750°C 氧化试验后涂层的 XRD 图谱。(a) 200 h, (b) 500 h Fig. 5 XRD patterns of coatings on M1 and M2 samples after oxidation test at 750°C. (a) 200 h, (b) 500 h



图6 M1 与 M2 样品氧化试验 200 h 后表面 SEM 形貌和相应的 EDS 图谱。(a)-(c) M1, (d)-(f) M2 Fig. 6 SEM morphology and corresponding EDS patterns of the surfaces of M1 and M2 after oxidation test for 200 h. (a)-(c) M1, (d)-(f) M2

Co、Ni含量分别为47.13%, 34.70%, 16.05%, 2.12%。 如图 6(a) 所示, 样品 M1 在高温氧化过程中表面形 成的 CoFe₂O₄ 尖晶石具备隔绝氧气作用。但其会因 热应力等因素萌生出裂纹,在裂纹处基体进一步发 生氧化导致表层发生剥落。如图 6(d) 和 (e) 所示, 氧化过程中, NiCoCrAlY/AlSiY 涂层表面生成黑灰 色的氧化层,表面被密集切连续粒状物质所覆盖, 经 EDS 图谱分析表面粒状物质为 Al₂O₃^[21]。如图 6(f) 所示,经 200h 氧化试验后,区域 f中O、Al、Si、Co、 Ni、Y的含量分别为 57.68%, 24.88%, 5.88%, 1.15%, 20.54% 和 8.78%, 如图 6(d) 所示样品 M2 表面生成 连续且致密的 Al₂O₃ 层对基体起到很好的保护作用, 在基体表面形成致密扩散屏障,降低氧气向氧化膜 内部扩散速率[22]。

图 7 所示, 经 750℃ 氧化 500 h 后所有样品表 面的 SEM 形貌和相应 EDS 图谱。如图 7(a) 和 (b) 所示,高温氧化后期,样品 M1 表面呈现出大量裂纹, 表层发生大面积脱落, 与图 4 观测到的表面宏观形 貌一致。EDS图谱分析结果如图7(c)所示,区域 c 中 O、Fe、Co、Ni 的含量为 50.11%, 33.39%, 14.21%, 2.29%。如图 7(b) 所示, 表面检测到大量的颗粒状 氧化物,主要成分是氧化物 FeO 和 Fe₂O₃, 而未检测 到条形状 CoFe₂O₄ 的氧化物。样品 M1 表面 FeO 与Fe₂O₃颗粒之间独立存在,导致表面氧化层致密 性不足,氧气由颗粒间空隙扩散到基体,进而导致 基体发生氧化反应被侵蚀^[23-24]。如图 7(d) 和 (e) 所 示,氧化过程中,NiCoCrAlY/AlSiY涂层表面仅会生 成微量的裂纹,且在裂纹区域会生成新的 Al₂O₃屏



图7 M1 与 M2 样品氧化试验 500 h 后表面的 SEM 形貌和相应的 EDS 图谱。(a)-(c) M1, (d)-(f) M2

Fig. 7 SEM morphology and corresponding EDS patterns of the surfaces of M1 and M2 samples after oxidation test for 500 h. (a)-(c) M1, (d)-(f) M2

障层。如图 7(f) 所示, 经 500 h 氧化试验后, 区域 f 中 O、Al、Si、Co、Ni、Y 的含量分别为 57.68%, 24.88%, 5.88%, 1.15%, 8.10% 和 2.32%。如图 7(d) 所示, 表面裂纹是基于涂层和基体的热膨胀系数差 异而导致界面应力生成。并且氧化物形成过程中 会产生生长应力, 因此在两种应力叠加作用下诱发 Al₂O₃ 层裂纹萌生。因涂层中含有大量 Al 元素, 且 生成 Al₂O₃ 的吉布斯自由能较低^[25], 当表面产生裂 纹时, 会优先与氧气反应在涂层表面再次形成 Al₂O₃ 来修复破损的氧化层, 进一步阻止氧气向内进 行扩散。进而对基体继续起到防护作用。

2.6 截面微观组织形貌与 EDS 元素分析

图 8 为样品 M1 高温氧化试验后截面的微观组 织形貌与 EDS 元素分析。如图 8(a) 所示,样品 M1 氧化 200 h 后氧化层萌生纵向裂纹,且表层部分发 生脱落,同时观察到基体产生内部扩散区。结合 图 8(b) 中的元素映射显示, Fe 元素向上扩散在表层 出现明显的扩散富集,同时 Co 元素向下进行扩散, 导致内部扩散区形成。经分析后样品表面主要为 Fe、Co 的对应氧化物。进一步证明了氧化前期会 产生 CoFe₂O₄ 的氧化物,在氧化前期对基体起到防 护作用。如图 8(c) 所示,样品 M1 氧化 500 h 后氧 化层的纵向裂纹向下扩展,同时表层严重脱落,此 时内部的扩散区较比前期明显更深。结合图 8(d) 中的元素映射显示,氧化层中可以检测出高量 Fe, O 元素, Co 元素仅在未氧化的基体中观测到。说明 在氧化实验后期,基体表面仅能生成不具抗氧化性能的 FeO 与 Fe₂O₃氧化物^[26]。进而证实,GH907 高温合金在高温环境下不具备长期抗氧化能力。



图8 M1氧化试验 200 h 与 500 h 后截面的 SEM 形貌和相应的 EDS 图谱。(a)-(b)200 h, (c)-(d) 500 h

Fig. 8 SEM morphology and corresponding EDS patterns of cross sections after 200 h and 500 h of M1 oxidation tests. (a)-(b) 200 h, (c)-(d) 500 h

图 9 为样品 M2 高温氧化试验截面微观组织形 貌与 EDS 元素分析。如图 9(a) 所示,试验 200 h 后 样品 M2 涂层仅观察到微量的纵向裂纹,基体内部 未检测到扩散区,涂层对 Fe 元素扩散起到明显的抑 制作用。结合图 9(b) 中的元素映射显示, M2 样品 表面涂层中含有高量 Al 元素,表明此时样品表面主 要为 Al₂O₃ 氧化膜,因 Al₂O₃ 拥有连续且致密的特性 可以作为氧化屏障隔绝外部氧气,对基体起到防护 作用。如图 9(c) 所示, 试验 500 h 后样品 M2 涂层 观察到少量裂纹和孔洞, 但基体内部仍未检测到扩 散区。如图 9(d) 中的元素映射显示, 当氧化层出现 裂纹与孔洞处时, 在损伤区域仍可以检测到高量 Al 与 O 元素。说明, 在裂纹与孔洞区域 Al 元素会与 氧气接触形成新的 Al₂O₃ 层对损伤区域进行修复。 通过 EDS 能谱分析, 涂层表面具有较高 O 元素富 集, 证明仅在涂层表面生成氧化物, 内部并未发生 明显扩散造成侵蚀。结合氧化动力学曲线, SEM 表 面形貌和 EDS 能谱分析, 证明 NiCoCrAlY/AlSiY 复 合涂层可以长期作为氧化屏障隔绝氧气, 延缓基体 因氧化反应而遭到的侵蚀。

图 10 显示了样品 M1 与 M2 在高温氧化实验 中的氧化腐蚀机理。图 10(a)-(b)为样品 M1 在 750℃ 高温条件下的腐蚀损伤机理图。在 750℃ 高温环境 中, GH907 高温合金发生了典型的氧化反应, 合金 中元素反应形成对应氧化物的标准吉布斯自由能 排序为: Δ GCoFe₂O₄ (-58701 J/mol)< Δ GFe₂O₃ (-32032 J/mol) < Δ G_{co0} (-26668 J/mol)< Δ G_{Fe0} (-4556 J/mol); 由于 Fe₂O₃ 生长活化能较低, 使得 Fe₂O₃ 的生长速率 远高于 CoO。因此如图 10(a) 所示, GH907 高温合 金氧化反应首先生成 Fe₂O₃, 之后反应生成 CoO, 互 相进一步反应生成 CoFe₂O₄^[27]。具体反应为:

$$4Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3$$
 (2)

$$2Co + O_2 = CoO \qquad (3)$$



- 图9 M2氧化试验 200 h 与 500 h 后截面的 SEM 形貌和相应的 EDS 图谱。(a)-(b)200 h, (c)-(d) 500 h
- Fig. 9 SEM morphology and corresponding EDS patterns of cross sections after 200 h and 500 h of M2 oxidation tests. (a)-(b) 200 h, (c)-(d) 500 h

$$Fe_2O_3 + CoO = CoFe_2O_4 \qquad (4)$$

随着氧化时间延长,同样发生反应式(1)所示 的氧化反应。但基体中的 Fe,Co 发生严重扩散。导 致氧化层处出现贫 Co 现象,同时使得该处 Fe 浓度 相对提高,产生富 Fe 层。在氧化实验后期随着表 面 CoFe₂O₄ 层完全脱落,氧气渗透进入样品内部,与 富 Fe 层发生反应:

$$Fe + O = FeO$$
 (5)

图 10(c)-(d)为样品 M2 在 750℃ 高温条件下 的腐蚀损伤机理图。NiCoCrAlY/AlSiY 复合涂层经 真空退火后,表层聚集富量 Al 元素。同时 Al₂O₃ 因



图10 样品 M1 与 M2 氧化试验的反应机理图 Fig. 10 Reaction mechanism diagram of the oxidation test of samples M1 and M2 其吉布斯低,在氧化实验前期会首先与氧气反应生成 Al₂O₃。随后 Si 元素与氧气结合生成 SiO₂^[28]。具体反应为:

$$4\mathrm{Al} + 3\mathrm{O}_2 = 2\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3 \tag{6}$$

$$\mathrm{Si} + \mathrm{O}_2 = \mathrm{SiO}_2 \tag{7}$$

随着氧化时间的延长,由于涂层表面与基体热 膨胀系数存在差异,最终导致涂层开裂,但因涂层 表面存在的富 Al 层,反应式 (6) 会持续生成 Al₂O₃, 修复表层所产生的裂纹,以此来确保表层的致密性 与连续性^[29]。

3 结论

系统的研究 NiCoCrAlY/AlSiY 复合涂层对 GH907高温合金在高温环境下氧化行为和结构稳 定性的影响,主要结论如下:

(1)在 750℃ 环境下, GH907 高温合金不具备 长期抗氧化性, 而 NiCoCrAIY/AlSiY 复合涂层可以 有效地提升 GH907 高温合金的高温抗氧化性能。

(2)GH907 高温合金在氧化试验前期,表面生成 CoFe₂O₄氧化层保护基体。随着氧化试验的进行, Fe 元素向外扩散及 Co 元素向内扩散,导致氧化层发生破裂与脱落后,因表面 Co 元素降低,表面仅生成不具保护作用的 FeO 与 Fe₂O₃。

(3)NiCoCrAlY/AlSiY 复合涂层在高温氧化过 程中表面形成致密且连续的 Al₂O₃ 屏障层。氧化试 验后期,由于热应力等因素导致氧化层萌生出裂纹 与孔洞,但涂层中富 Al 层会在破损区域形成新的 Al₂O₃ 进一步抑制氧气向内扩散。

参考文献

- Sun X, Yang Z, Wang X. Effect of fan outlet guide vane on the acoustic treatment design in aeroengine nacelle[J]. Journal of Sound & Vibration, 2007, 302(1-2): 287–312
- [2] Tian H, Huang Z, Wang C, et al. Optimal design of aeroengine turbine disc based on kriging surrogate models[J]. Computers & structures, 2011
- [3] Zhao Chuandong, Li Jinyan, Zhang Huan. Research on application of high temperature materials in aero-engine[J]. Internal Combustion Engine & Parts, 2021(18): 55-56 (赵传东,李金燕,张欢. 耐高温材料在航空发动机上的应用研究[J]. 内燃机与配件, 2021(18): 55-56(in chinese))
- [4] Liu P S, Liang K M, Gu S R. High-temperature oxidation behavior of aluminide coatings on a new cobalt-base su-

peralloy in air[J]. Corrosion Science, 2001, 43(7): 1217–1226

- [5] Xu Fang, Yue Peiwen, Li Hansong, et al. Study on the high temperature oxidation behaviour and mechanism of second-generation nickel-based single-crystal high-temperature alloys[J]. CHINESE JOURNAL OF RARE METALS, 2023, 47(04): 493-501 (徐芳, 乐沛雯, 李寒 松, 等. 第二代镍基单晶高温合金高温氧化行为及机制 研究 [J]. 稀有金属, 2023, 47(04): 493-501(in chinese))
- [6] Yang Lianghui, Lu Yi, Wu Yongan, et al. Study on forging process of GH907 ring forgings[J]. Forging& Metalforming, 2019(23): 60-63 (杨良会, 卢熠, 吴永安, 等. GH907 环形锻件锻造工艺研究 [J]. 锻造与冲压, 2019(23): 60-63(in chinese))
- [7] Han Guangwei, Deng Bo, Yang Yujun, et al. Comparison and research on corrosion resistance behavior of various low thermal expansion superalloys under simulated marine environment[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2011, 23(S2): 21-24 (韩光炜, 邓波, 杨玉军, 等. 海洋环 境下不同低膨胀高温合金腐蚀抗力的比较研究 [J]. 钢 铁研究学报, 2011, 23(S2): 21-24(in chinese))
- [8] Liu Jin, Zhao Zhiyi. Residual stress distribution of electron beam welded dissimilar superalloy sheet joints afterheat treatment[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2016, 37(02): 245–248 (刘谨,赵志毅.异种高温合金板材电子束焊接及热处理后残余应力特征[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(02): 245–248(in chinese))
- [9] Pervaiz S, Rashid A, Deiab I, et al. Influence of tool materials on machinability of titanium- and nickel-based alloys: a review[J]. Advanced Manufacturing Processes, 2014, 29(3): 219–252
- [10] Dong Zemin, Chen Wei, Liu Lulu, et al. Dynamic constitutive relationship and failure relationship of GH907 superalloy based on J-C model[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2021, 45(10): 43-49 (董泽民, 陈伟, 刘璐 璐, 等. 基于 J-C 模型的 GH907 高温合金动态本构关系 及失效关系 [J]. 机械工程材料, 2021, 45(10): 43-49(in chinese))
- [11] Tang Xiaohui, Yang Shulin, Zang Dechang, et al. Analysis and improvement of mixed crystal microstructure of GH907 alloy free forging ring parts[J]. Hot Working Technology, 2015, 44(07): 141–144 (唐晓辉, 杨树林, 藏德昌,等. GH907 合金自由锻环形件混晶组织的分析 及改进 [J]. 热加工工艺, 2015, 44(07): 141–144(in chinese))

- [12] Zhao Honglu, Wang Li, Han Zhenyu, et al. Study on corrosion resistance performance of protective coatings for GH907 alloy[J]. Aeroengine, 2011, 37(02): 43-46 (赵宏 璐, 王理, 韩振宇, 等. GH907 合金防护涂层耐腐蚀性能 研究 [J]. 航空发动机, 2011, 37(02): 43-46(in chinese))
- [13] Li Min, Cheng Yuxian. Progress in research on high temperature protective coatings for aero-engines[J]. China Surface Engineering, 2012, 25(01): 16-21 (李民, 程玉 贤. 航空发动机用高温防护涂层研究进展 [J]. 中国表面 工程, 2012, 25(01): 16-21(in chinese))
- [14] Li C J, Li W Y. Effect of sprayed powder particle size on the oxidation behavior of MCrAIY materials during high velocity oxygen-fuel deposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 162(1): 31–41
- [15] Zhou Huihui. Study on oxidation resistance of Al/AlSi/AlSiY diffused DZ125 coatings for high temperature Ni-base superalloy[J]. Paint & Coatings Industry, 2020, 50(11): 16-20 (周会会. 镍基高温合金用 AlSi/AlSiY 涂层抗高温氧化性能研究 [J]. 涂料工业, 2020, 50(11): 16-20(in chinese))
- [16] Cao Yuxiao. Oxidation resistance of high velocity oxygen fuel sprayed NiCoCrAlY/Al₂O₃ composite coating[J]. Heat Treatment of Metals, 2015, 40(08): 88-91 (曹玉霞. 超音速火焰喷涂 NiCoCrAlY/Al₂O₃ 复合涂层的抗氧化 性能 [J]. 金属热处理, 2015, 40(08): 88-91(in chinese))
- [17] Jia Qianqian, Li Deyuan, Li Bo, et al. Reaction mechanism and oxidation resistance of modified Al/NiCr composite coating on Ti[J]. Surface Technology, 2020, 49(12): 311-318+329 (贾倩倩, 李德元, 李斌, 等. 钛表面 Al/NiCr 复合涂层改性反应机理及抗氧化性能 [J]. 表面技术, 2020, 49(12): 311-318+329(in chinese))
- [18] Seyring M, Wanierke F, Kaaden T, et al. Influence of natural oxide layers at Ni/NiAl interfaceson Ni₃Al phase formation[J]. Materials Characterization, 2021, 174: 111032
- [19] Schmidt J, Merkle A, Brendel R, et al. Surface passivation of high - efficiency silicon solar cellsby atomic - layer - deposited Al₂O₃[J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2008, 16(6)
- [20] Wang Z, Liu X, Lv M, et al. Preparation of one-dimensional CoFe₂O₄ nanostructures and their magnetic properties[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(39)

[21] Zhang K, Ning S, Ren C, et al. Improvement of oxidation resistance of spatial-network Al₂O₃/YSZ composite coatings by chemical densification[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 266: 105–112

175

- [22] Dillon A C, Ott A W, Way J D, et al. Surface chemistry of Al₂O₃ deposition using Al(CH₃)₃ and H₂O in a binary reaction sequence[J]. SurfaceScience, 2016, 322(1-3): 230–242
- [23] Zhou Lixun, Zhu Jun, Huang Wen, et al. Growth and interfacial strain of BaTiO₃/CoFe₂O₄/BaTiO₃ magnetoelectric multilayers[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2007(05): 386–390 (周立勋, 朱俊, 黄文, 等. BaTiO₃/CoFe₂O₄/BaTiO₃ 复合磁电薄膜生长及应力研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2007(05): 386–390(in chinese))
- [24] Zhu Fulong, Yu Qingchun, Yang Bin, et al. Behavior of Fe₂O₃ in Al extraction by alumina carbothermic reductionchlorination in vacuums[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2011, 31(04): 485–489 (朱富 龙, 郁青春, 杨斌, 等. Fe₂O₃ 在氧化铝碳热还原-氯化法 炼铝过程中的行为分析 [J]. 真空科学与技术学报, 2011, 31(04): 485–489(inchinese))
- [25] Renusch D, Schorr M, M. Schütze. The role that bond coat depletion of aluminum has on the lifetime of APS -TBC under oxidizing conditions[J]. Materials and Corrosion, 2008, 59(7)
- [26] Berman R G. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂[J]. Journal of Petrology, 1988(2): 445–522
- [27] Liu G Y, Liu J, Liu B, et al. Ketjen black carbon supported NC nanochains as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(51): 22942–22948
- [28] Ozkan W U S. Preparation of nanostructured nitrogencontaining carbon catalysts for the oxygen reduction reaction from SiO²⁻ and MgO-supported metal particles[J]. Journal of Catalysis, 2006
- [29] Tang F, Ajdelsztajn L, Kim G E, et al. Effects of surface oxidation during HVOF processing on the primary stage oxidation of a CoNiCrAIY coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 185(2-3): 228–233