

简单/改性铝化物涂层的研究现状

蒋成洋, 丰敏, 陈明辉, 耿树江, 王福会

(东北大学 沈阳材料科学国家研究中心, 沈阳 110819)

摘要: 航空发动机各部件高温结构材料在苛刻环境下服役时, 会遭受严重的高温氧化和热腐蚀。在合金表面施加铝化物涂层后, 高温下表面能够生成一层致密且生长缓慢的 Al_2O_3 氧化膜, 从而隔绝腐蚀介质, 以防止合金被快速氧化腐蚀。概述了铝化物涂层的优点, 包括制备简单、成本低廉。重点综述了以 Ni、Fe、Ti/TiAl 为合金基体的铝化物涂层微观结构。涂层的微观结构主要由渗铝工艺、基材成分及后处理工艺等因素决定, 渗铝工艺包括渗剂成分、渗铝温度和渗铝时间。在高温下渗铝, Al 的活度较低, 涂层主要以基体元素向外扩散形成外扩散型涂层为主; 在低温下渗铝, Al 的活度较高, 涂层主要以 Al 向内扩散形成内扩散型涂层为主。还归纳了不同渗铝涂层在干燥空气和水蒸气环境中的高温氧化行为, 阐述了水蒸气对铝化物涂层高温氧化行为的影响, 比较了 Ni-Al 系和 Fe-Al 系涂层的抗高温氧化性能。同时介绍了 Cr-Al、Si-Al 和 Pt-Al 3 种改性铝化物涂层的研究进展, 包括制备方法、微观结构及抗高温氧化和腐蚀性能。最后, 展望并总结了高温防护涂层的发展趋势。

关键词: 镍基合金; 铁基合金; 钛合金; 铝化物涂层; 抗高温氧化; 改性

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)09-0033-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.09.003

Current Research Status of Simple/Modified Aluminide Coatings

JIANG Cheng-yang, FENG Min, CHEN Ming-hui, GENG Shu-jiang, WANG Fu-hui

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

ABSTRACT: The high temperature structural materials of various parts of aero-engine will suffer from serious oxidation and hot corrosion when they are in service under harsh environment. A dense and slow-growing Al_2O_3 scale, which can segregate the corrosive medium and prevent the matrix alloy from rapid oxidation and corrosion, is formed on the surface of aluminide coatings at high temperature when aluminide coatings are applied on alloys. The advantages of aluminide coating, including simple preparation and cost-effective, are summarized. The microstructures of aluminide coatings formed on Ni-based, Fe-based and Ti/TiAl-based alloys are mainly reviewed. The microstructure of the coating mainly depends on the aluminisation process, the composition of the substrate and the post-treatment process. Among them, the aluminisation process includes the

收稿日期: 2021-03-30; 修订日期: 2021-06-02

Received: 2021-03-30; Revised: 2021-06-02

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0306100); 辽宁省优秀青年基金(2019-YQ-03); 工业和信息化部项目(MJ-2017-J-99); 中国博士后科学基金(2021M690561)

Fund: Supported by the National Key R&D Program of China (2017YFB0306100), the Excellent Youth Foundation of Liaoning Province (2019-YQ-03), the Ministry of Industry and Information Technology Project (MJ-2017-J-99); China Postdoctoral Science Foundation (2021M690561)

作者简介: 蒋成洋(1991—), 男, 博士, 主要研究方向为高温腐蚀与防护。

Biography: JIANG Cheng-yang (1991—), Male, Doctor, Research focus: high temperature corrosion and protection.

通讯作者: 陈明辉(1984—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高温防护涂层。

Corresponding author: CHEN Ming-hui (1984—), Male, Doctor, Professor, Research focus: high-temperature protective coatings.

引文格式: 蒋成洋, 丰敏, 陈明辉, 等. 简单/改性铝化物涂层的研究现状[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 33-42.

JIANG Cheng-yang, FENG Min, CHEN Ming-hui, et al. Current research status of simple/modified aluminide coatings[J]. Surface technology, 2021, 50(9): 33-42.

composition of aluminisation agent, aluminisation temperature and aluminisation duration. Aluminisation temperature plays an important role in the structure of coatings. At high temperature, the activity of Al is low, and the coating is formed mainly by outward-diffusion of the matrix elements. But at low temperature aluminizing, the activity of Al is higher, and coating is formed mainly by Al inward-diffusion. The oxidation behaviour of different aluminide coatings in dry and steam atmosphere at high temperature is also concluded, and the effect of water vapour on the oxidation behaviour of aluminide coatings is described. The high-temperature oxidation resistance of Ni-Al and Fe-Al coatings are compared. The research progress of three kinds of modified aluminide coatings, i.e. Cr-Al, Si-Al and Pt-Al coatings is introduced meanwhile, including preparation method, the microstructure and high-temperature oxidation resistance. Finally, the development trend of high temperature protective coating is prospected and summarized.

KEY WORDS: Ni-based alloy; Fe-based alloy; titanium alloy; aluminide coating; high temperature oxidation resistance; modification

航空发动机系统设计复杂、研制难度和成本极高,因而被称为现代工业皇冠上的明珠,现已成为衡量一个国家科技和工业水平的指标。航空发动机所用的高温结构材料种类繁多,因服役的环境以及所起的作用不同,各个部位所用材料也不同:镍基单晶高温合金因为有大量的 γ' 增强相,具有优良的高温力学和蠕变性能,主要用于先进航空发动机的涡轮叶片^[1-2];钛基/钛铝基合金具有密度低、比强度高优点,是一类新型的高温轻量化航空材料,常用于航空发动机的压气机叶片,大幅降低发动机质量,从而提高了发动机性能^[3-4];钢虽然耐高温性能较差,但是具有较好的韧性和抗拉强度,且成本较低,常用于航天发动机中承温较低的部件,如壳体和传动齿轮等使用的就是超高强度钢^[5]。但是,随着先进航空发动机的推重比越来越高,其进气口温度也越来越高,各部位的结构材料在高温下虽然能保证较优异的力学性能,但是因为抗高温腐蚀元素(Al、Cr和Si)含量都较低,服役时难以形成具有保护性能的氧化膜(Al_2O_3 、 Cr_2O_3 和 SiO_2),所以抗高温氧化和腐蚀性能较差^[6-7],服役前需施加高温防护涂层进行保护。

目前高温防护涂层主要包括:简单/改性铝化物涂层、MCrAlY涂层和热障涂层^[8-9]。在工业上应用最广泛的是铝化物涂层,因为其制备工艺简单、成本低廉。主要的渗铝方法有:固体粉末渗铝、热浸料浆法、化学气相沉积等多种。铝化物涂层适用于不同合金基体,如镍基合金、钛合金、钢等。但是因基体不同,扩散形成的涂层微观结构也不同^[10-13]。目前为止,关于不同渗铝涂层的微观结构和抗高温氧化性能缺乏系统地总结,因此本文将系统地阐述渗铝涂层在不同合金基体上的微观结构及其抗高温氧化性能,同时简单介绍几种改性铝化物涂层的研究现状。

1 铝化物涂层的微观结构

1.1 镍基合金

镍基合金为基体的渗铝涂层,在Ni-Al二元体系

中,随Al含量的升高,可形成4种化合物相: γ' - Ni_3Al 、 β - NiAl 、 δ - Ni_2Al_3 以及 NiAl_3 。采用不同渗铝方法、渗铝温度、渗剂以及后续的热处理工艺,得到的渗铝涂层的微观结构和相不同。

Zhou等^[14]在镍基合金上使用 $\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$ 粉末在 700°C 下包埋渗铝8h,得到如图1a所示的涂层。涂层由两层组成,外层由 Ni_2Al_3 相和 NiAl_3 相以及少量Al-Cr金属间化合物组成,内层为 Ni_2Al_3 相,涂层总厚度为 $50\mu\text{m}$ 左右。研究还发现,涂层的生长厚度和渗铝时间符合抛物线规律,说明渗铝的过程是由扩散控制的。Peng等^[15]在纯镍上使用 $\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$ 粉末在 600°C 下包埋渗铝5h,得到 Ni_2Al_3 单

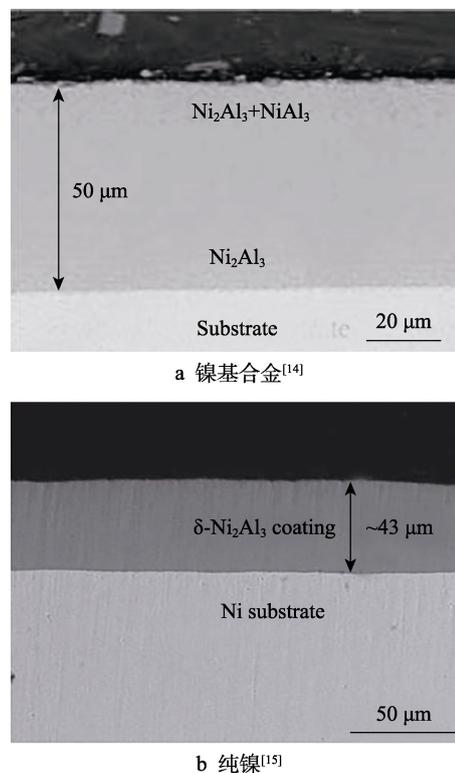


图1 镍基合金和纯镍低温渗铝后的截面形貌
Fig.1 Cross-sectional morphologies of aluminide coatings at low temperatures on: a) Ni-based alloy^[14]; b) pure nickel^[15]

相涂层, 如图 1b 所示, 涂层厚度大约为 43 μm 。上述得到的两种涂层都是在较低的温度 ($<900\text{ }^\circ\text{C}$) 下包埋渗铝得到, 主要形成了 Ni_2Al_3 相, 此时因渗铝中 Al 的活度比基体中 Ni 的活度高, 涂层主要以向内生长为主, 所以此类方法称为低温高活度渗铝法。但由于 Ni_2Al_3 相的脆性较大, 通常在低温渗铝后, 还需进行热处理, 才得到性能更优的 NiAl 相。

Liu 等^[16]以 FeAl 粉为 Al 源, 将 M38G 合金在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下包埋渗铝 2 h, 然后再在 $1080\text{ }^\circ\text{C}$ 下扩散退火 4 h, 得到的涂层如图 2a 所示, 外层为 $\beta\text{-NiAl}$ 相, 内层为互扩散区。退火过程中, Ni_2Al_3 相中的 Al 向内扩散, 合金中的 Ni 向外扩散, 反应首先在 Ni_2Al_3 /基体界面附近发生, 由于 Al 扩散离开该相区, Ni_2Al_3 相逐渐变成了 NiAl 相。Romanowska^[17]利用气相沉积法将纯镍在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下渗铝 4 h, 得到典型的外扩散型渗铝涂层, 如图 2b 所示。涂层由外层 $\beta\text{-NiAl}$ 单相组成, 中间层由 $\gamma\text{-Ni}_3\text{Al}$ 相组成, 内层由 $\gamma\text{-Ni}$ 组成。可以看出, 在镍基合金和纯镍上渗铝得到的涂层不同, 以镍基合金为基体渗铝得到的涂层中往往包含有白色的拓扑密排 (Topological Close-Packed Phase, TCP) 析出相。这是因为镍基合金本身含有许多难熔元素, 如 W、Mo、Ta, 这些难熔元素最初固溶在 $\gamma\text{-Ni}$ 相中, 在渗铝过程中, Ni 和 Al 在高温下发生互扩散, γ/γ' 共格结构被破坏, 难熔元素在 γ' 相和 β 相中的溶解度都比较低, 所以析出成为 TCP 相。相较于低温渗铝, 在较高温度 ($>900\text{ }^\circ\text{C}$) 下渗铝时, 主要形成了 NiAl 相, 此时渗剂中 Al 的活度比合金基体中 Ni

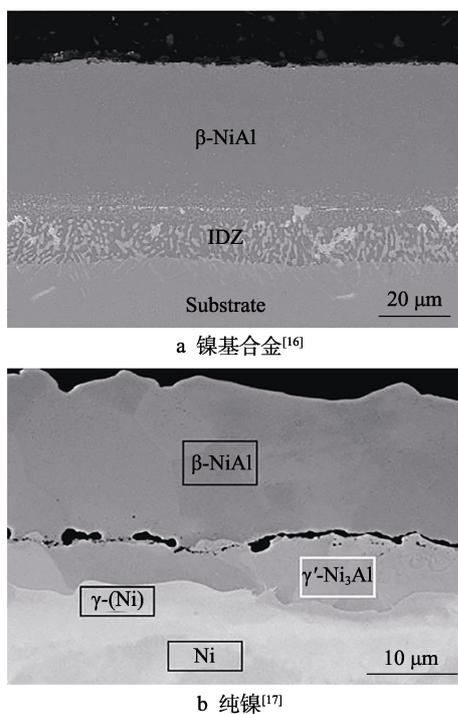


图 2 镍基合金和纯镍高温渗铝后的截面形貌

Fig.2 Cross-sectional morphologies of aluminide coating at high temperatures on: a) Ni-based alloy^[16]; b) pure nickel^[17]

的活度低, 涂层主要以向外生长为主, 所以此类方法称为高温低活度渗铝法。

1.2 铁基合金

对基体进行渗铝后, 在 Fe-Al 二元体系中, 随铝含量的升高, 铁基合金可形成 3 种化合物相: Fe_3Al 、 $\beta\text{-FeAl}$ 、 $\delta\text{-Fe}_2\text{Al}_5$ 。这些铝化物的形成同样取决于渗剂成分、渗铝温度和渗铝时间。一般来说, 对于低温高活度渗铝, $\delta\text{-Fe}_2\text{Al}_5$ 脆性相通常会在合金的表层形成。 $\beta\text{-FeAl}$ 通常通过高温低活度渗铝得到, 或者通过二次热处理将 $\delta\text{-Fe}_2\text{Al}_5$ 转变为 $\beta\text{-FeAl}$ 。

Majumdar 等^[18]使用 Al 粉作为 Al 源, Al_2O_3 作为填充剂, NH_4Cl 作为反应催化剂, 研究了 $450\sim 1050\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内 316 不锈钢渗铝后的微观结构和相组成。研究发现, 在较低温度 ($450\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$) 下, 渗铝层主要由 Fe_2Al_5 单层组成, 如图 3a 所示。当渗铝温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 渗铝层形成了 $\text{Fe}_2\text{Al}_5/\text{FeAl}/\text{Fe}(\text{Al})$ 三层结构 (从外到内), 如图 3b 所示。从图 3b 中可以看出, Fe_2Al_5 层仍然要比 FeAl 层和 Fe(Al) 层厚得多。另外, 他们还发现, 渗铝后的样品在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行真空退火, 可以使 Fe_2Al_5 相完全转变为低铝含量的铝化物 (FeAl 和 Fe(Al) 相)。这些研究表明, 可以通过控制热处理和包埋渗铝工艺参数, 来达到实现外层仅由 FeAl 相组成的目的。

Boulesteix 等^[19]用 43%Al 粉和 57%粘合剂配成料

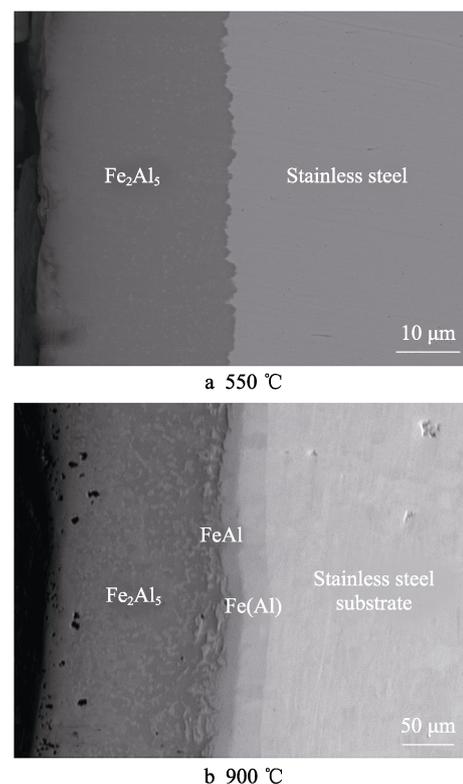
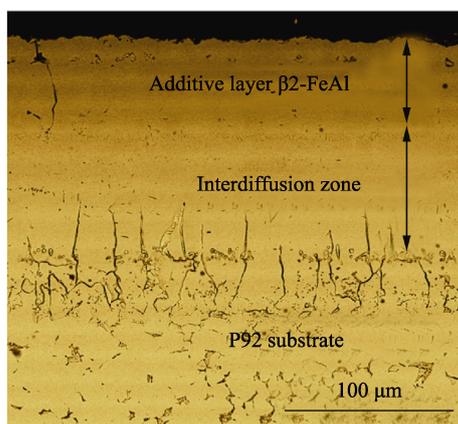


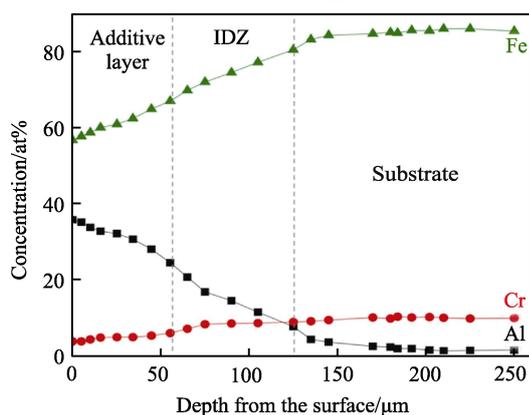
图 3 316 不锈钢在不同温度下渗铝后的截面形貌^[18]

Fig.3 Cross-sectional morphology of iron aluminide coating on 316 stainless steel at different temperatures^[18]

浆,利用料浆法在马氏体钢 P92 上渗铝,首先将料浆均匀地喷涂在试样表面,然后把喷涂好的样品放入充满氩气的炉子内进行热处理,热处理的参数为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}/3\text{ h}+650\text{ }^{\circ}\text{C}/3\text{ h}+1050\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$,渗铝后的截面形貌如图 4a 所示。结合线扫结果可以看出(图 4b),涂层有两层结构:外层由 $\beta\text{-FeAl}$ 相组成,厚度大约为 $60\text{ }\mu\text{m}$;内层是互扩散区,厚度大约为 $67\text{ }\mu\text{m}$ 。



a 截面形貌



b 线扫结果

图 4 P92 钢渗铝后的截面形貌和线扫结果^[19]Fig.4 Cross-sectional morphology (a) and line scan profile (b) of iron aluminide coating on P92 steel^[19]

在铁基合金上不仅能得到 FeAl 相,还可以得到 NiAl 相。Kourtidou 等^[20]在碳钢 St 37-2 上通过两步法得到 NiAl 涂层:先在碳钢上预镀 Ni ,再包埋渗铝 ($10\%\text{Al}+3\%\text{NH}_4\text{Cl}+\text{Al}_2\text{O}_3$) 得到 NiAl 涂层。他们具体研究了渗铝时间和温度对于 NiAl 涂层微观组织结构和相成分的影响,结果显示,涂层主要由 Ni_2Al_3 相和 Ni_3Al 相组成,涂层的厚度随着渗铝时间和温度的升高而增加。在涂层和基体之间形成了一层 Ni-Fe 互扩散区,这层互扩散区有利于提高涂层与基体之间的结合力。

1.3 钛/钛铝基合金

Chaia 等^[21]在 Ti 基合金 Beta-21S 上用包埋渗铝法在 $760\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下渗铝 9 h,渗铝粉末以 Al 粉为 Al 源, Al_2O_3 为填充剂, CrCl_3 为催化剂,得到了如图 5 所示

的涂层。从图 5 中可以看到,涂层厚度大约为 $150\text{ }\mu\text{m}$ 。涂层由一层均匀致密的 TiAl_3 相组成,没有裂纹和孔洞。Szkliniarz 等^[22]在 TiAl 基合金上用气相渗铝法在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下渗铝 5 h,得到的涂层由一层均匀致密的 TiAl_3 相组成,厚度大约为 $8\text{ }\mu\text{m}$ 。与 Chaia 等制备的涂层不同, Szkliniarz 等制备的 TiAl_3 涂层晶粒较小,另外有大量白色相在涂层的晶界处析出。

图 5 钛基合金渗铝后的截面形貌^[21]Fig.5 Cross-sectional morphology of aluminide coating on Ti-based alloy^[21]

2 渗铝涂层的抗氧化性能

不同的渗铝涂层的抗高温氧化和热腐蚀性能不同。如前所述, Boulesteix 等^[19]在 P92 钢上制备得到铝化物涂层后,研究了其在高压水蒸气环境下的腐蚀行为。结果显示,渗铝涂层在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 0.1 MPa 的水蒸气环境中腐蚀 5000 h 后,涂层表面形成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜非常稳定。但是在 30 MPa 静态水蒸气环境中, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形貌发生了明显的变化。腐蚀 5000 h 后,氧化铁团簇开始出现并持续生长至 10 000 h。压力的提高增加了 Fe 通过涂层和氧化膜向外扩散的速度,并加速了涂层中裂纹的扩展。Zhou 等^[23]在 P92 钢表面利用 $99\%\text{FeAl}+1\%\text{NH}_4\text{Cl}$ 粉末在 $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下包埋渗铝,得到铝化物涂层,然后进行扩散退火,最终涂层由 $\beta\text{-FeAl}$ 相组成。将未渗铝和渗铝后的 P92 钢在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水蒸气环境中腐蚀 500 h,结果显示,没有渗铝的 P92 钢表层出现了无保护性的 Fe 的氧化物,厚度达到 $100\text{ }\mu\text{m}$;而渗铝后的 P92 钢表面生长出一层极薄的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($<0.2\text{ }\mu\text{m}$),抗氧化性能明显好于没有渗铝的 P92 钢。Agüero 等^[24]的研究得到了类似的结果,他们在 P92 钢上利用料浆法制备得到渗铝涂层,涂层由外层 Fe_2Al_3 相和内层 FeAl 相组成。将渗铝的和不渗铝的 P92 钢在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水蒸气环境中进行腐蚀,渗铝后的样品腐蚀 32 000 h 后,仍表现出较好的抗氧化性能,虽然热处理后的涂层出现了少量裂纹,但是这些裂纹没有扩展,也没有发展成为新的裂纹。

研究者发现,在铁基合金上先预镀一层 Ni ,然后再渗铝得到 NiAl 涂层,其抗高温氧化性能要比直接渗铝得到的 FeAl 涂层更好。Peng 等^[25]通过在不锈钢

钢上预镀一层镍，然后包埋渗铝，在铁基合金上制备得到 Ni-Al 相渗铝涂层，该涂层外层由 Ni_2Al_3 相组成，内层为 Ni 层，如图 6a 所示。直接渗铝得到的 Fe_2Al_5 相涂层结构如图 6b 所示。将两种涂层在 900 °C 下的有水蒸气气氛中进行氧化实验，结果表明，Ni-Al 涂层拥有更好的抗氧化性能。氧化一定时间后， Fe_2Al_5 涂层在氧化膜/涂层界面处产生大量大尺寸 (>1 μm) 的孔洞，但是在 Ni-Al 涂层氧化膜/涂层界面处只有少量小尺寸的孔洞出现，如图 7 所示，表明 Ni-Al 涂层具有更好的氧化膜/涂层结合力。另一方面，氧化 48 h

后， Fe_2Al_5 涂层在两种气氛中都退化得很严重，这主要是因为高温下涂层和基体之间发生了严重的互扩散。但是在 Ni-Al 涂层中，涂层和基体间的互扩散并不是很严重， Ni_2Al_3 相仍然保持初始的状态。在无水蒸气的气氛中， Fe_2Al_5 涂层的氧化膜并不连续致密， Al_2O_3 膜发生开裂，这主要是由于在氧化过程中， $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 快速转变。在水蒸气的气氛中， Al_2O_3 膜没有发生开裂，可能是因为水蒸气抑制了 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 快速转变。但是 Ni-Al 在两种气氛中都没有发生 Al_2O_3 膜开裂。

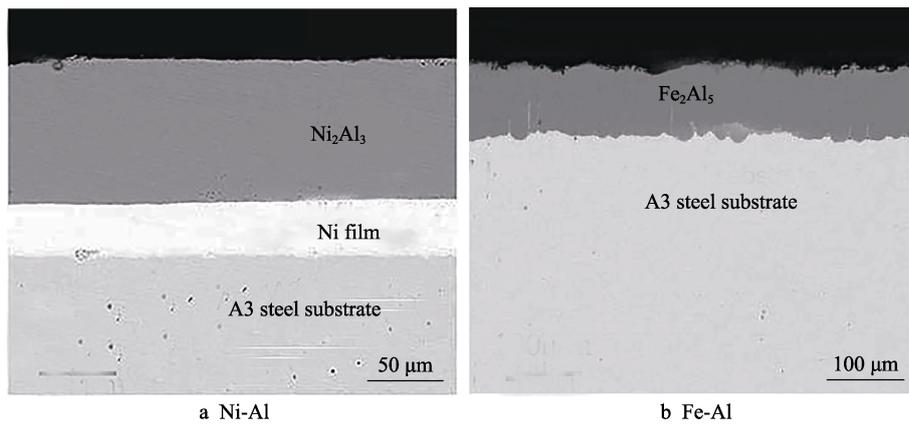


图 6 Ni-Al 和 Fe-Al 涂层的截面形貌^[25]
Fig.6 Cross-sectional morphologies of the aluminized coatings^[25]

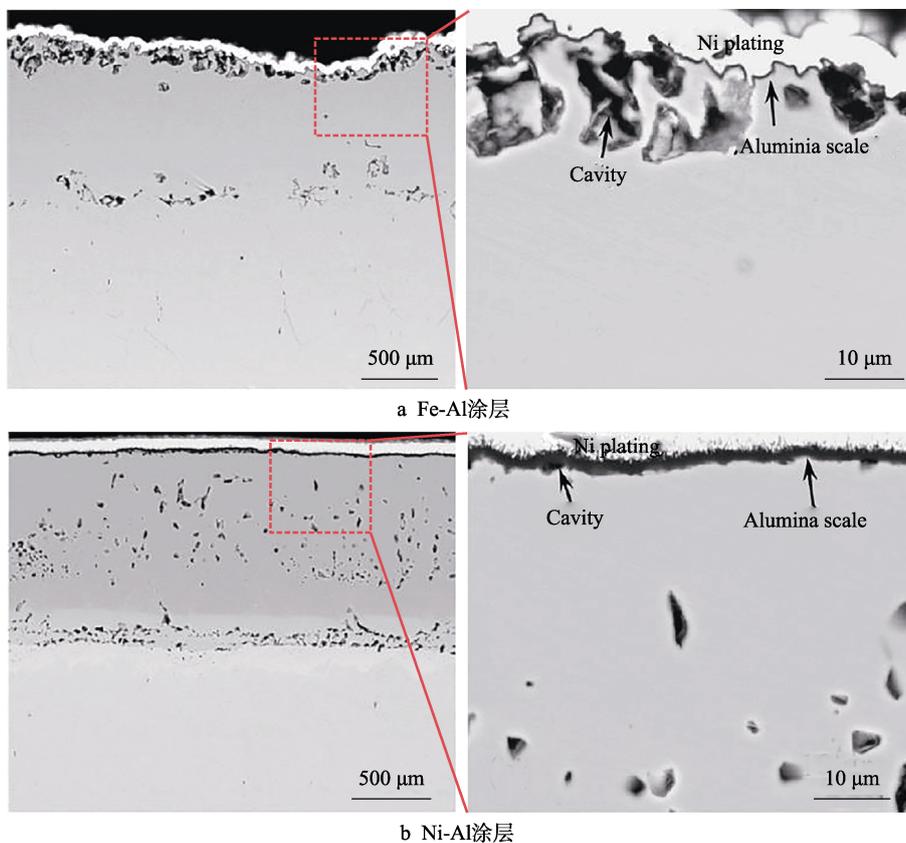


图 7 Ni-Al 和 Fe-Al 涂层在 900 °C 下干燥空气中氧化 48 h 后的截面形貌^[25]

Fig.7 Cross-sectional morphologies of the (a) Ni-Al coatings and the (b) Fe-Al coatings after 48 h oxidation at 900 °C in the dry air^[25]

对于镍基合金, 渗铝得到的 NiAl 相的抗高温氧化和腐蚀性能更加优异, 研究者们进行了大量的研究。An 等^[26]利用气相渗铝在镍基高温合金上制备了单相 β -NiAl 合金, 将有/无涂层的合金在 800~1100 °C 范围内进行恒温氧化。研究发现, 1050 °C 下, 初期氧化时 θ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 的转变可以导致氧化速率常数下降约 1 个数量级。同时, 在氧化膜转变阶段, 表面氧化膜形貌发生了很大的变化, 带涂层的高温合金的抗高温氧化性能明显好于无涂层的合金。

Chaia 等^[21]在 Ti 基合金 Beta-21S 上制备得到 TiAl₃ 涂层后, 将有/无涂层的合金分别在 750、850 °C 下氧化 300 h。结果显示, 有涂层的合金的氧化速率常数要比无涂层的低约 3 个数量级, 这是因为在有涂层的合金表面发生了选择性氧化, 形成了致密连续的 Al₂O₃ 保护膜, 而在无涂层的合金表面形成的是 TiO₂ 膜, 保护性能较差。Szkliniarz 等^[22]也得出了类似的结论, 将有涂层和无涂层的 TiAl 基合金在 900 °C 下进行循环氧化, 发现有涂层的合金的抗循环氧化性能更好。在涂层表面形成了致密的 Al₂O₃ 保护膜, 涂层与氧化膜之间的结合力高, 循环氧化过程中没有出现裂纹和剥落。而在无涂层的合金表面形成的是 Al₂O₃+TiO₂, 导致氧化增重更大, 氧化膜更厚, 因此更容易发生剥落。

3 改性铝化物涂层

虽然普通铝化物涂层工艺简单, 成本低廉, 但是不能在高温下长期服役, 其生成的氧化膜容易发生开裂和剥落, 而且普通铝化物涂层的抗热腐蚀性能较差^[27-28]。因此, 通常采用各种不同的元素进行改性, 来提高铝化物涂层的各项综合性能。

3.1 Cr-Al 涂层

Cr-Al 涂层因为具有更加优异的抗高温腐蚀性能, 引起了研究者们广泛的关注。Cr-Al 涂层的微观结构与简单铝化物涂层大致相同, 如图 8 所示, 外层由 NiAl 相组成, 但是随着 Cr 在涂层中扩散, 涂层内部会形成富 Cr 层, 形成扩散障, 阻止 Al 向基体内部扩散^[29]。Al-Cr 涂层的制备方法分为一步法和两步法。Heoh 和 Kim 等^[30]采用氯化物作为活化剂, Al₂O₃ 粉作为填料, 采用一步法在 304 不锈钢上得到了具有较好抗高温氧化和热腐蚀性能的 Al-Cr 涂层。Zhu 等^[31]采用浆料法对镍基高温合金 K38G 进行先渗铬, 再渗铝, 通过两步法制备了 Al-Cr 涂层, 并对比研究了 Cr-Al 涂层和简单铝化物涂层的高温氧化和耐腐蚀性能, 发现 Cr-Al 涂层具有更好的抗高温腐蚀性能。Cr-Al 涂层相较于简单铝化物涂层具有更加优异的抗高温氧化和热腐蚀性能的主要原因是: (1) Cr 可以有效提高涂层与基体之间的界面结合力, 从而延长涂

层的服役寿命; (2) Cr 的添加可以降低涂层发生选择性氧化的临界 Al 含量; (3) Cr 固溶在 β -Al 中, 可以有效抑制 β 相在快速冷却过程中转变为马氏体, 从而减缓涂层的退化。

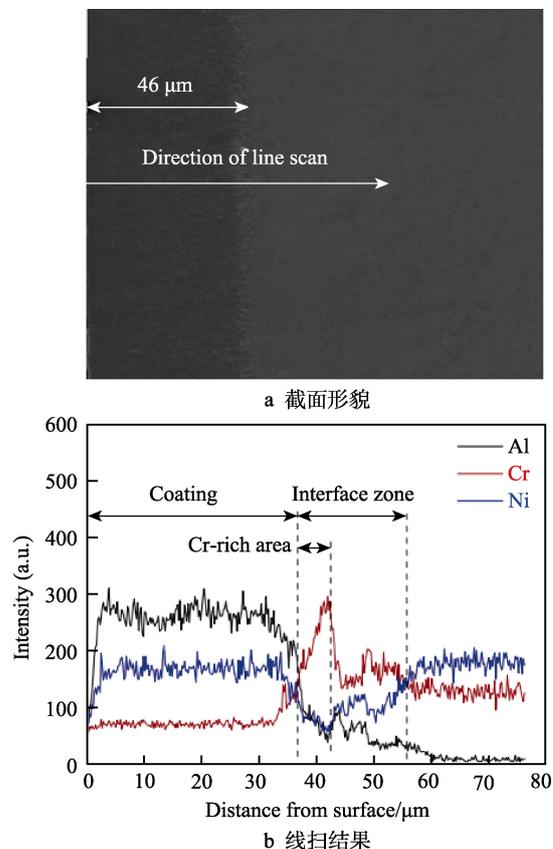


图 8 镍基合金 GH625 上 Cr-Al 涂层的截面形貌和线扫结果^[29]

Fig.8 Cross-sectional morphology (a) and line scan profile (b) of Cr-Al coating on Ni-based alloy GH625^[29]

3.2 Si-Al 涂层

除了元素 Cr, Si 也可以提高铝化物涂层的抗高温腐蚀性能, 而且相较于简单铝化物涂层, Si 的添加可以提高涂层的韧性, 防止涂层开裂和剥落。Badaruddin 等^[32]在商业用钢 AISI 1005 上用浆料法制备了 Si-Al 涂层, 如图 9 所示, 涂层的外层由 τ_5 -Fe₂Al₈Si、FeAl₃ 和 Fe₂Al₅ 相组成, 内层由 Fe₂Al₅ 相组成。将渗铝后的样品在 700~800 °C 不同气氛条件下进行腐蚀, 研究发现, 在含有水蒸气的气氛中, 涂层表面形成的 Al₂O₃ 膜的保护性能比在干燥的空气中差。水蒸气的存在加速了 Fe 离子在 Al₂O₃ 中的传输, Fe 离子的快速向外扩散、水蒸气的高压氢气离解、裂纹在 Al₂O₃ 膜中的形成, 共同导致涂层表面迅速生长出零星的瘤状氧化铁。因此, 氧化膜生长速度明显增加, 导致随着温度和时间的增加, 氧化增重快速增加。另外, 相比于高氧分压的水蒸气环境中, Al 在低氧分压的水蒸气环境中更容易发生内氧化。

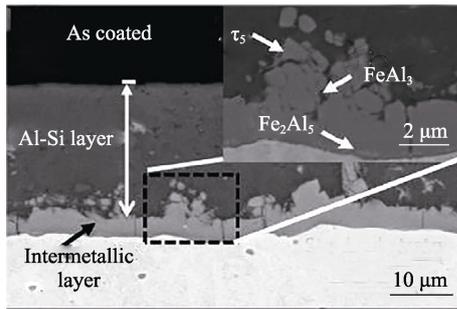


图 9 AISI 1005 钢 Al-Si 共渗后的截面形貌^[31]

Fig.9 Cross-sectional morphology of Al-Si aluminide coating on AISI 1005 steel^[31]

3.3 Pt-Al 涂层

在众多改性铝化物涂层中 (Si^[32]、Ce^[33]、Y^[34]、Co^[35]、Pd^[36]、Pt^[37]、Rh^[38]、Hf^[39]和 Ir^[40]), Pt 的改性最有效。许多研究结果表明^[41-43], Pt 改性铝化物涂层比不加 Pt 的铝化物涂层的抗高温氧化和热腐蚀性能好得多。Pt 改性铝化物涂层不仅可以作为热障涂层的粘接层,被广泛应用于航空发动机叶片,还可以在燃气轮机的叶片上单独使用^[44-47]。在过去的几十年里,人们对铂铝涂层的不同方面进行了研究,其中最突出的是对铂铝涂层的微观结构和氧化性能进行了表征。发现 Pt 的有益作用主要有:(1)减少 S 的侵害;(2)减少界面孔洞;(3)促进 α -Al₂O₃ 形成;(4) Pt 与 Al 亲和力强,促进上坡扩散;(5)减缓 $\beta \rightarrow \gamma'$ 相的转变。Pt 的这些有益作用使得铂铝涂层兼具良好的抗热腐蚀和抗氧化综合性能^[48-51]。

改性铂铝涂层的制备通常分为 4 个步骤:首先,在高温合金基体上沉积一层厚度为 5~10 μm 的纯 Pt,通常采用电镀技术、物理气相沉积 (PVD) 方法和熔盐电解法。第二步,镀完的样品进行真空扩散退火处理,也被称为“预扩散”处理,有助于提高镀层与基体的结合力。这种处理也会使合金与镀 Pt 之间产生一定程度的互扩散。第三步,对扩散处理后的试样进行渗铝,形成铝化物涂层。最后,对渗铝样品进行适当的热处理。

根据 Ni-Pt-Al 三元相图^[52] (图 10),不同的 Ni、Pt、Al 含量会导致涂层的微观结构和相组成不同。Ni 含量一般由基体决定,不能改变;Pt 含量由初始 Pt 层厚度和热处理工艺决定,若保持初始 Pt 层厚度和退火工艺不变,则涂层中的 Pt 含量可以基本确定;Al 含量由渗铝工艺进行控制,包括渗剂成分、渗铝温度、渗铝时间等^[53]。

本课题组前期的研究^[12,54-56]采用了不同的渗铝工艺,得到了 ζ -PtAl₂+ β -(Ni,Pt)Al 双相和 β -(Ni,Pt)Al 单相涂层,如图 11 所示。从图 11a 可以看到,双相涂层由 3 层结构组成:外层由 ζ -PtAl₂+ β -(Ni,Pt)Al 两相组成,亮白色的 ζ -PtAl₂ 相弥散分布在 β -(Ni,Pt)Al 相中;中间层由 β -(Ni,Pt)Al 单相组成;内层为互扩散

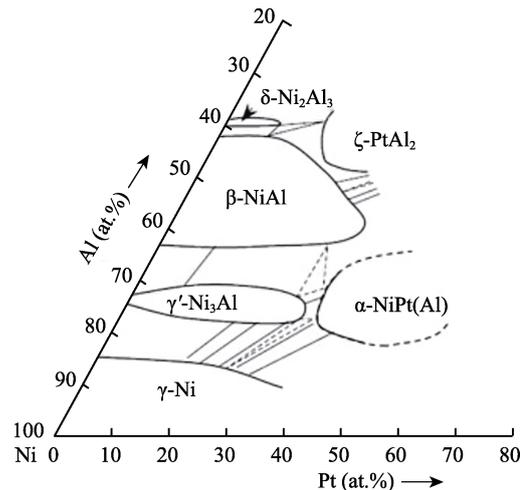


图 10 Ni-Al-Pt 在 1100 °C 的三元相图^[51]
Fig.10 Ternary diagram of Ni-Al-Pt at 1100 °C^[51]

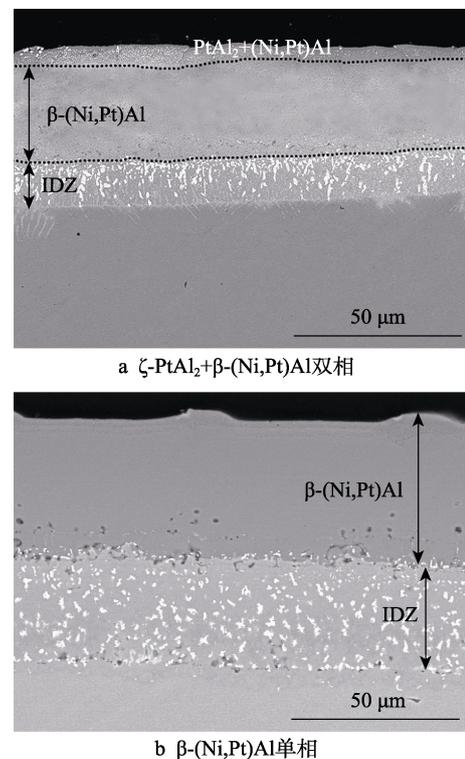


图 11 镍基单晶高温合金上 Pt 改性铝化物涂层的截面形貌
Fig.11 Cross-sectional morphologies of Pt-modified aluminide coatings on Ni-based single crystal superalloy

区,亮白色的 TCP 相分布在互扩散区中。从图 11b 可以看到,单相涂层由双层结构组成:外层由 β -(Ni,Pt)Al 单相组成,Pt 固溶在 B2 结构的 NiAl 晶格中,取代 Ni 原子位置;内层为互扩散区,亮白色的 TCP 相同样分布在互扩散区中。相比于 β -(Ni,Pt)Al 单相涂层,虽然 ζ -PtAl₂+ β -(Ni,Pt)Al 双相涂层中的 Pt 含量和 Al 含量更高,但是 ζ -PtAl₂ 相的脆性较大,涂层易发生开裂,所以在实际应用中更倾向于得到 β -(Ni,Pt)Al 单相涂层。将 β -(Ni,Pt)Al 单相涂层和普通铝化物涂层进行高温氧化和腐蚀实验,发现 Pt 的添

加可以显著提高涂层的抗高温氧化和腐蚀性能,且5 μm的Pt层厚度效果最好。虽然β-(Ni,Pt)Al单相涂层已兼具优良的抗高温氧化和热腐蚀综合性能,但是氧化过程中表面容易发生起伏。很多学者对β-(Ni,Pt)Al单相涂层中的表面起伏现象进行了研究,发现起伏是由多种因素共同造成的:如涂层与合金基体间由于热膨胀系数差异而产生的热应力、冷热循环过程中由于发生马氏体相变而产生的应力以及涂层中β相退化为γ'相产生的体积变化等。在实际服役过程中,由于β-(Ni,Pt)Al单相涂层在氧化过程中会产生表面起伏,容易使得热生长氧化膜与陶瓷热障层发生剥离,导致热障涂层体系整体失效,所以这一问题一直是困扰科研工作者的难题,亟需进一步优化。

4 展望

本文综述了不同合金基体上的铝化物微观结构和抗高温氧化性能,同时简单介绍了几种改性铝化物涂层的微观结构和抗氧化性能。渗铝涂层的微观结构由渗铝工艺、基材成分及后处理工艺等因素决定。镍基合金为基体的渗铝涂层,在低温下,合金渗铝主要形成了Ni₂Al₃相;在高温下,合金渗铝形成了NiAl单相。铁基合金在较低温度下渗铝,涂层主要由Fe₂Al₃单层组成。当渗铝温度较高时,渗铝层形成了Fe₂Al₃/FeAl/Fe(Al)₃层结构(从外到内)。铁基合金也可通过两步法得到NiAl涂层:先在合金上预镀Ni,再渗铝得到单相NiAl涂层。在Ti基或者TiAl基合金上渗铝,一般得到TiAl₃单相涂层。渗铝涂层在不同气氛中可以形成连续致密的α-Al₂O₃,抗高温氧化性能较好。但是,相比于Fe-Al涂层,Ni-Al涂层的抗高温氧化性能更加优异。相较于简单铝化物涂层,Cr-Al和Si-Al涂层具有更加优异的抗热腐蚀性能,而铂铝涂层拥有极低的氧化速率,表面热生长氧化膜的粘附性好,所以具有更为优异的抗高温氧化和抗热腐蚀综合性能。

高温防护涂层作为合金基体的“外衣”,要做到既能隔绝苛刻服役环境中的腐蚀介质,又不能损害合金基体的力学性能。归根结底就是要解决两个界面问题:(1)在空气/涂层界面形成保护性的氧化膜;(2)在涂层/基体界面抑制或者减缓互扩散区和二次反应区的形成。相信不久的将来,高温防护涂层的改进会朝着两个目标日趋完美。

参考文献:

[1] 孙晓峰,金涛,周亦胄,等.镍基单晶高温合金研究进展[J].中国材料进展,2012,31(12):1-11.
SUN Xiao-feng, JIN Tao, ZHOU Yi-zhou, et al. Research progress of nickel-base single crystal superalloys[J]. Ma-

terials China, 2012, 31(12): 1-11.
[2] 胡壮麒,刘丽荣,金涛,等.镍基单晶高温合金的发展[J].航空发动机,2005,31(3):1-7.
HU Zhuang-qi, LIU Li-rong, JIN Tao, et al. Development of the Ni-base single crystal superalloys[J]. Aeroengine, 2005, 31(3): 1-7.
[3] 蔡建明,曹春晓.新一代600℃高温钛合金材料的合金设计及应用展望[J].航空材料学报,2014,34(4):27-36.
CAI Jian-ming, CAO Chun-xiao. Alloy design and application expectation of A new generation 600℃ high temperature titanium alloy[J]. Journal of aeronautical materials, 2014, 34(4): 27-36.
[4] 毛小南,赵永庆,杨冠军.国外航空发动机用钛合金的发展现状[J].稀有金属快报,2007,26(5):1-7.
MAO Xiao-nan, ZHAO Yong-qing, YANG Guan-jun. Development situation of the overseas titanium alloys used for aircraft engine[J]. Rare metals letters, 2007, 26(5): 1-7.
[5] 薄鑫涛.航空航天等工业用超高强度钢的相关知识[J].热处理,2019,34(5):55-57.
BO Xin-tao. The relevant knowledge of ultra high strength steels used in aerospace industry[J]. Heat treatment, 2019, 34(5): 55-57.
[6] CARON P, KHAN T. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications[J]. Aerospace science and technology, 1999, 3(8): 513-523.
[7] CHENG K Y, JO C Y, KIM D H, et al. Influence of local chemical segregation on the γ' directional coarsening behavior in single crystal superalloy CMSX-4[J]. Materials characterization, 2009, 60(3): 210-218.
[8] DEMASI-MARCIN J T, GUPTA D K. Protective coatings in the gas turbine engine[J]. Surface and coatings technology, 1994, 68-69: 1-9.
[9] 阳颖飞,任盼,鲍泽斌,等.四种典型高温防护涂层的抗氧化性能[J].表面技术,2020,49(1):49-55.
YANG Ying-fei, REN Pan, BAO Ze-bin, et al. Isothermal oxidation of four typical high-temperature protective coatings[J]. Surface technology, 2020, 49(1): 49-55.
[10] BOZZA F, BOLELLI G, GIOLLI C, et al. Diffusion mechanisms and microstructure development in pack aluminizing of Ni-based alloys[J]. Surface and coatings technology, 2014, 239: 147-159.
[11] RAFIEE H, ARABI H, RASTEGARI S. Effects of temperature and Al-concentration on formation mechanism of an aluminide coating applied on superalloy IN738LC through a single step low activity gas diffusion process[J]. Journal of alloys and compounds, 2010, 505(1): 206-212.
[12] YANG Y F, JIANG C Y, BAO Z B, et al. Effect of aluminisation characteristics on the microstructure of single phase β-(Ni,Pt)Al coating and the isothermal oxidation behaviour[J]. Corrosion science, 2016, 106: 43-54.

- [13] MASSET P J, BOGUSZ A, SIENIAWSKI J, et al. Optimisation of nickel aluminising by CVD[J]. Defect and diffusion forum, 2012, 323-325: 367-372.
- [14] LU Tong, YAO Deng-zun, ZHOU Chun-gen. Low-temperature formation of aluminide coatings on Ni-base superalloys by pack cementation process[J]. Chinese journal of aeronautics, 2010, 23(3): 381-385.
- [15] TAN X, PENG X, WANG F. The effect of grain refinement on the adhesion of an alumina scale on an aluminide coating[J]. Corrosion science, 2014, 85: 280-286.
- [16] LIU Guang-ming, LI Mei-shuan, ZHU Ming, et al. Transient of alumina oxide scale on β -NiAl coated on M38G alloy at 950 °C[J]. Intermetallics, 2007, 15(10): 1285-1290.
- [17] ROMANOWSKA J. Aluminum diffusion in aluminide coatings deposited by the CVD method on pure nickel[J]. Calphad, 2014, 44: 114-118.
- [18] MAJUMDAR S, PAUL B, KAIN V, et al. Formation of $Al_2O_3/Fe-Al$ layers on SS 316 surface by pack aluminizing and heat treatment[J]. Materials chemistry and physics, 2017, 190: 31-37.
- [19] BOULESTEIX C, KOLARIK V, PEDRAZA F. Steam oxidation of aluminide coatings under high pressure and for long exposures[J]. Corrosion science, 2018, 144: 328-338.
- [20] KOURTIDOU D, CHALIAMPALIAS D, VOGIATZIS C, et al. Deposition of Ni-Al coatings by pack cementation and corrosion resistance in high temperature and marine environments[J]. Corrosion science, 2019, 148: 12-23.
- [21] CHAIA N, COSSU C M F A, FERREIRA L M, et al. Protective aluminide coating by pack cementation for Beta 21-S titanium alloy[J]. Corrosion science, 2019, 160: 108165.
- [22] SZKLINIARZ W, MOSKAL G, SZKLINIARZ A, et al. The influence of aluminizing process on the surface condition and oxidation resistance of Ti-45Al-8Nb-0.5(B, C) alloy[J]. Coatings, 2018, 8(3): 113.
- [23] ZHOU Yong-li, LU Jin-tao, SHEN Ming-li, et al. Low-temperature formation and steam oxidation of β -FeAl coating on P92 steel[J]. Corrosion science, 2020, 163: 108227.
- [24] AGÜERO A, MUELAS R, PASTOR A, et al. Long exposure steam oxidation testing and mechanical properties of slurry aluminide coatings for steam turbine components[J]. Surface and coatings technology, 2005, 200(5-6): 1219-1224.
- [25] ZHENG L, PENG X, WANG F. Comparison of the dry and wet oxidation at 900 °C of η - Fe_2Al_5 and δ - Ni_2Al_3 coatings[J]. Corrosion science, 2011, 53(2): 597-603.
- [26] AN T F, GUAN H R, SUN X F, et al. Effect of the theta- α - Al_2O_3 transformation in scales on the oxidation behavior of a nickel-base superalloy with an aluminide diffusion coating[J]. Oxidation of metals, 2000, 54(3): 301-316.
- [27] KOHLSCHEEN J, STOCK H R. Deposition of silicon enriched nickel aluminide coatings on internally cooled airfoils[J]. Surface and coatings technology, 2008, 203(5-7): 476-479.
- [28] SHIRVANI K, RASHIDGHAMAT A. Evolution of oxide scale on aluminide and Pt-aluminide coatings exposed to type I (870 °C) hot corrosion[J]. Oxidation of metals, 2016, 85(1-2): 75-85.
- [29] LI Chong, XU Xiao-jing, WANG Sai-fu, et al. Microstructure and properties of Al and Al-Cr coatings on nickel-based superalloy GH625 by a thermal diffusion process[J]. Materials research express, 2019, 6(4): 046426.
- [30] HEO N H, KIM M T, SHIN J H, et al. Simultaneous chromizing and aluminizing using chromium oxide and aluminum: (II) on austenitic stainless steel[J]. Surface and coatings technology, 2000, 124(1): 39-43.
- [31] 朱明, 王明静, 杨超. K38G 合金表面铬铝涂层的抗高温氧化性能[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(3): 172-176. ZHU Ming, WANG Ming-jing, YANG Chao. High temperature oxidation resistance of Cr-Al thermal diffusion coatings on K38G superalloy[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2014, 35(3): 172-176.
- [32] WANG C J, BADARUDDIN M. The dependence of high temperature resistance of aluminized steel exposed to water-vapour oxidation[J]. Surface and coatings technology, 2010, 205(5): 1200-1205.
- [33] BOUCHAUD B, PEDRAZA F. Oxidation behaviour of new electrolytically synthesized ceria modified platinum γ/γ' coatings[J]. Surface and coatings technology, 2014, 248: 74-80.
- [34] CHO J, HARMER M P, CHAN H M, et al. Effect of yttrium and lanthanum on the tensile creep behavior of aluminum oxide[J]. Journal of the American ceramic society, 1997, 80(4): 1013-1017.
- [35] QIAO Min, ZHOU Chun-gen. Hot corrosion behavior of Co modified NiAl coating on nickel base superalloys[J]. Corrosion science, 2012, 63: 239-245.
- [36] ZAGULA-YAVORSKA M. Oxidation behavior of non-modified and rhodium- or palladium-modified aluminide coatings deposited on CMSX-4 superalloy[J]. Metals, 2018, 8(8): 613.
- [37] HOU P Y, TOLPYGO V K. Examination of the platinum effect on the oxidation behavior of nickel-aluminide coatings[J]. Surface and coatings technology, 2007, 202(4-7): 623-627.
- [38] ZAGULA-YAVORSKA M, MORGIEL J, ROMANOWSKA J, et al. Microstructure and oxidation behaviour investigation of rhodium modified aluminide coating deposited on CMSX 4 superalloy[J]. Journal of microscopy, 2016, 261(3): 320-325.

- [39] YANG Y F, JIANG C Y, YAO H R, et al. Preparation and enhanced oxidation performance of a Hf-doped single-phase Pt-modified aluminide coating[J]. Corrosion science, 2016, 113: 17-25.
- [40] OSKAY C, GALETZ M C, MURAKAMI H. Mechanical behaviour of conventional, Pt- and Pt/Ir-modified NiAl diffusion coatings after thermocyclic exposure at 1100 °C [J]. Materials at high temperatures, 2019, 36(5): 404-416.
- [41] DAS D K, ROY M, SINGH V, et al. Microstructural degradation of plain and platinum aluminide coatings on superalloy CM247 during isothermal oxidation[J]. Materials science and technology, 1999, 15(10): 1199-1208.
- [42] YANG Y F, JIANG C Y, ZHANG Z Y, et al. Hot corrosion behaviour of single-phase platinum-modified aluminide coatings: Effect of Pt content and pre-oxidation[J]. Corrosion science, 2017, 127: 82-90.
- [43] PENG Ju-bo, HUANG Tai-hong, SONG Peng, et al. Effect of platinum and pre-oxidation on the hot corrosion behavior of aluminide coating with NaCl at 1050 °C[J]. Materials research express, 2020, 7(11): 116402.
- [44] GELL M, VAIDYANATHAN K, BARBER B, et al. Mechanism of spallation in platinum aluminide/electron beam physical vapor-deposited thermal barrier coatings[J]. Metallurgical and materials transactions A, 1999, 30(2): 427-435.
- [45] MUMM D R, EVANS A G. Mechanisms controlling the performance and durability of thermal barrier coatings[J]. Key engineering materials, 2001, 197: 199-.
- [46] YANAR N M, STIGER M J, MARIS-SIDA M, et al. The effects of high temperature exposure on the durability of thermal barrier coatings[J]. Key engineering materials, 2001, 197: 145-164.
- [47] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296(5566): 280-284.
- [48] TOLPYGO V K, CLARKE D R. Rumpling of CVD (Ni, Pt)Al diffusion coatings under intermediate temperature cycling[J]. Surface and coatings technology, 2009, 203(20-21): 3278-3285.
- [49] VIALAS N, MONCEAU D. Effect of Pt and Al content on the long-term, high temperature oxidation behavior and interdiffusion of a Pt-modified aluminide coating deposited on Ni-base superalloys[J]. Surface and coatings technology, 2006, 201(7): 3846-3851.
- [50] WEN Mei, JORDAN E H, GELL M. Effect of temperature on rumpling and thermally grown oxide stress in an EB-PVD thermal barrier coating[J]. Surface and coatings technology, 2006, 201(6): 3289-3298.
- [51] BAI Bo, GUO Hong-bo, PENG Hui, et al. Cyclic oxidation and interdiffusion behavior of a NiAlDy/RuNiAl coating on a Ni-based single crystal superalloy[J]. Corrosion science, 2011, 53(9): 2721-2727.
- [52] HAYASHI S, FORD S I, YOUNG D J, et al. A-NiPt(Al) and phase equilibria in the Ni-Al-Pt system at 1150 °C[J]. Acta materialia, 2005, 53(11): 3319-3328.
- [53] DAS D K. Microstructure and high temperature oxidation behavior of Pt-modified aluminide bond coats on Ni-base superalloys[J]. Progress in materials science, 2013, 58(2): 151-182.
- [54] JIANG C Y, YANG Y F, ZHANG Z Y, et al. A Zr-doped single-phase Pt-modified aluminide coating and the enhanced hot corrosion resistance[J]. Corrosion science, 2018, 133: 406-416.
- [55] YANG Y F, JIANG C Y, YAO H R, et al. Cyclic oxidation and rumpling behaviour of single phase β -(Ni,Pt)Al coatings with different thickness of initial Pt plating[J]. Corrosion science, 2016, 111: 162-174.
- [56] 蒋成洋, 阳颖飞, 张正义, 等. 一种 Zr 改性双相 PtAl₂+(Ni,Pt)Al 涂层的制备及热腐蚀行为研究[J]. 金属学报, 2018, 54(4): 581-590.
- JIANG Cheng-yang, YANG Ying-fei, ZHANG Zheng-yi, et al. Preparation and enhanced hot corrosion resistance of a Zr-doped PtAl₂+(Ni,Pt)Al dual-phase coating[J]. Acta metallurgica sinica, 2018, 54(4): 581-590.