火电机组过/再热器锅炉管内壁铝化物涂层研究(Ⅰ)：涂层制备及组织结构

黄锦阳[1]，鲁金涛[1]，张醒兴[2]，杨珍[1]，谷月峰[1]

（1.西安热工研究院有限公司 电站锅炉煤清洁燃烧国家工程中心，西安 710032；
2.西安益通热工技术服务有限责任公司，西安 710032）

摘 要：目的 在奥氏体不锈钢锅炉管内壁制备抗高温蒸汽氧化涂层。**方法** 采用料浆法在锅炉过/再热器用小口径 Super304H 不锈钢锅炉管内壁制备铝化物涂层，研究了钢管热处理制度范围内制备工艺（时间、温度）对涂层结构、成分和相组成的影响规律，同时基于扩散定律建立了涂层结构的预测模型。**结果** 铝化物涂层厚度约为 30~150 μm，与基体冶金结合良好。涂层为双层结构，外层由(Fe,Ni)Al(Cr)相、Cr_xSi_y 相以及少量 Fe_3Al 相组成，互扩散层（IDZ）由(Fe,Ni)Al 相、Cr_xSi_y 相、点状 M_6C 碳化物相和针状 TCP 相组成。涂层的制备温度和保温时间对互扩散层厚度变化影响显著，其随时间和温度的变化曲线近似满足抛物线规律。管材热处理制度范围内的温度过高，易减小涂层外层厚度。**结论** 在匹配 Super304H 锅炉管热处理工艺的基础上，采用料浆法在小口径 Super304H 锅炉管内壁获得了双层结构的铝化物涂层。基于 Fick 第二扩散定律建立了涂层结构控制的预测模型，拟合结果与实验实测数据吻合较好，可为获得不同结构的涂层提供参考。

关键词：锅炉管；Super304H；铝化物涂层；料浆法；扩散；工艺参数

中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2020)07-0272-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.034

Slurry Aluminide Coatings on Boiler Tubes for Overheater/Reheater (I): Preparation and Microstructure

HUANG Jin-yang[1], *LU Jin-tao*[1], *ZHANG Xing-xing*[2], *YANG Zhen*[1], *GU Yue-feng*[1]

(1.National Engineering Research Center of Clean Coal Combustion for Utility Boilers, Xi'an Thermal Power Research Institute Co. Ltd, Xi'an 710032, China; 2.Xi'an Yitong Thermal Power Technology Service Co. Ltd, Xi'an 710032, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare the high-temperature resistant steam oxidation coating on the inner surface of austenitic

收稿日期：2020-02-21；**修订日期：**2020-05-14

Received：2020-02-21；**Revised：**2020-05-14

基金项目：陕西省自然科学基础研究计划资助项目（2020JM-716）；中国华能集团有限公司科技项目（HNKJ20-H43）；陕西省特支计划青年拔尖项目（ZD18SST05）

Fund：Supported by the Natural Science Basic Research Program of Shaanxi (2020JM-716), the Science and Technology Project of China Huaneng Group (HNKJ20-H43) and the Youth Special Support Program of Shaanxi Province (ZD18SST05)

作者简介：黄锦阳（1988—），男，硕士，工程师，主要研究方向为金属材料的腐蚀与防护。

Biography：HUANG Jin-yang (1988—), Male, Master, Engineer, Research focus: metal material corrosion and protection.

通讯作者：鲁金涛（1984—），男，博士，教授级高级工程师，主要研究方向为电站材料高温腐蚀。邮箱：lujintao@tpri.com.cn

Corresponding author：LU Jin-tao (1984—), Male, Doctor, Professor of Engineering, Research focus: high temperature corrosion of power plant materials. E-mail: lujintao@tpri.com.cn

引文格式：黄锦阳，鲁金涛，张醒兴，等. 火电机组过/再热器锅炉管内壁铝化物涂层研究(Ⅰ)：涂层制备及组织结构[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 272-279.

HUANG Jin-yang, LU Jin-tao, ZHANG Xing-xing, et al. Slurry aluminide coatings on boiler tubes for overheater/reheater (I): Preparation and microstructure[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 272-279.

stainless steel boiler tube. Al-Si slurry deposition process was employed to prepare aluminide coatings on the inner surface of Super304H boiler tubes used on overheater and reheater. The effects of process parameters (time and temperature) on the structure, composition, phase composition and atomic diffusion of the coatings were studied within the scope of the heat-treatment on steel tube. Meanwhile, a prediction model of coating microstructure was established based on the Fick's diffusion law. The aluminide coating had a thickness of about 30~150 μm and showed good metallurgical bonding properties with the substrate. The coating had a two-layer structure, with an outer layer of (Fe,Ni)Al(Cr) phase, Cr_xSi_y phases and a little Fe_3Al and IDZ of (Fe,Ni)Al phase, Cr_xSi_y phase, spotted M_6C phase and needle-like TCP phase. The thickness of IDZ was significantly affected by the temperature and holding time. The thickness variation of this layer followed parabolic law with the holding time and the temperature. Besides, an excessive temperature within the heat treatment regime of tubes could easily reduce the thickness of outer layer. Aluminized coatings are successfully prepared on the inner surface of Super304H austenitic stainless steel boiler tube depending Al-Si slurry deposition process on the basis of matching Super304H boiler tube heat treatment process. A prediction model of coating microstructure control is established based on the Fick's second diffusion law. The prediction results are in good accordance with the experimentation results and can provide a reference for preparing the coatings with different microstructures.

KEY WORDS: boiler tube; Super304H; aluminide coating; slurry method; diffusion; process parameters

燃煤机组过/再热器部件是超超临界机组锅炉中，负责回收燃煤烟气能量，加热蒸汽，实现能量转化的关键部件，是锅炉中承受压力最大、温度最高、服役环境最苛刻的部分[1]。由于国内外尚无可供超 620 ℃超超临界机组选用的专用合金，细晶强化的 Super304H 合金仍是机组末级过/再热器的首选材料之一，但合金在更高温度下的氧化行为、服役特性及失效特征尚缺乏系统研究。相比 HR6W、Sanicro25、NF709 等合金，Super304H 具有广泛的使用基础与稳定的生产条件，且具有巨大的价格优势[2]。650 ℃下，Super304H 合金 10^5 h 的持久强度约为 117 MPa（GB 5310—2008），力学性能满足 650 ℃级超超临界机组高温过/再热器的服役需求，但是由于 18Cr 系列合金抗氧化性能比较差，因而限制了 Super304H 等合金在高于 620 ℃的应用[3-4]。在防止奥氏体钢内壁水蒸气氧化技术方面，国内外主要采用内壁喷丸+特殊热处理、晶粒超细化等处理技术[5-8]。这些技术仅通过改变表面结构，增加服役初期的氧化膜生成速率，提高合金抗水蒸气氧化性能，但作用效果随服役时间会明显降低。由于这些技术无法改变氧化膜构成，并不能从根本上解决氧化皮剥落的问题[9]。

高温涂层技术是解决蒸汽氧化问题的有效途径，近年来，国外正在研发的技术主要包括高/低温粉末合金化渗铝技术、腔道喷涂技术等[10]。欧洲的“Coatings for Supercritical Steam Cycles”（SUPERCOAT）研究项目，主要采取了在耐热钢表面进行 700 ℃传统热扩散渗铝的方法[11]。然而传统热扩散渗铝方法存在制备效率低、能耗高等诸多问题，难以在锅炉管道等大型构件上实现经济性的实施。另外，传统热扩散渗铝通常需保温数个小时才能实现，增加了热加工步骤和成本。根据 SUPERCOAT 项目研究结果显示，耐热钢在 700 ℃渗铝 10 h，仅得到厚度为 50 μm 的 η-Fe_2Al_5 层。虽然提高温度可加快渗层生长，减少保温时间，但同时会改变基体组织，恶化其力学性能，因而不适于对锅炉耐热钢进行高温渗铝[12]。现有低温渗铝工艺的渗层主要由力学性能较差的 η-Fe_2Al_5 组成，生长速率低，强度低脆性高（抗压强度 240 MPa，断裂韧性 KIC=2.3 MPa·$m^{1/2}$），渗层与基体的热匹配性不良，受拉应力（热膨胀系数：η-Fe_2Al_5>20×10^{-6}/℃，高于铁素体 11×10^{-6}/℃和奥氏体钢 18×10^{-6}/℃）作用，渗层内会存在大量贯穿性裂纹。纳米技术的发展带动了表面合金化的进展，以纯铁氮化为对象的研究表明[13-14]：金属表面纳米化能够加速其表面合金化进程。进一步研究[15]发现，低碳钢表面纳米化后，600 ℃时，渗铝层 η-Fe_2Al_5 的生长速率是原来的 3 倍，这一结果为解决耐热钢低温渗铝效率低的问题提供了方案。但必须注意的是，渗层仍为 η-Fe_2Al_5 相，因而其存在的力学性能问题仍未能由表面纳米化的方法解决。

国内研究人员对锅炉过/再热器管道表面合金化技术也有一定程度的研究。西安热工院[16]早期采用热浸渗铝技术，在锅炉管道表面形成了以 FeAl 为主相的合金化层，显著提高了管道抗烟气腐蚀能力，并在马头电厂得到了示范应用。但是，受热浸渗铝工艺所限，能处理的管子比较短，因而未能得到推广。也有研究人员尝试采用布置对电极的方法，通过在渗铝粉末包埋中的碳钢试片和对电极间通以直流电流，使渗铝层生长速率大幅提升[17]，然而该方法因无法布置对电极，而无法应用于料浆法渗铝工艺。与国外技术相似，国内也有针对化工、石化管道的粉末渗铝技术，但是热扩散渗铝通常需保温数个小时，对合金基体组织的改变限制了其在电力行业的推广应用[18]。中国科学院金属研究所[19]报道了一种大气条件下无保护气氛或保护层的料浆高速渗铝方法，该法在工件表面沉积渗铝料浆，在无保护气氛和保护层下直接对工件加

热，于工件表层获得一定厚度的富铝层。但对锅炉使用的超长管内壁实施的工艺性和可行性尚待确认。

本研究采用由粘结剂、酸性抑制剂、固化剂及渗剂等组成的合金化浆料，结合 Super304H 锅炉管的热处理工艺，在奥氏体耐热钢锅炉管内壁制备铝化物涂层，并进行了组织结构研究。与现有报道的渗铝方案相比，本料浆渗铝工艺可对大长径比锅炉管道内壁开展铝化物涂层的制备，且该工艺保温时间短、经济效益高、污染小，弥补了现有渗铝工艺无法在小口径、大长度的管道内表面制备渗铝涂层的不足。

1　实验

1.1　涂层制备

实验材料为燃煤机组过/再热器用供货态 Super304H 锅炉管，管材规格为：外径 44.5 mm、壁厚 9 mm、长度 2000 mm。成分为：C 0.09%，N 0.1%，Si 0.24%，Mn 0.1%，Cr 18.38%，Ni 9.31%，Nb 0.54%，Cu 2.75%，余量为 Fe。锅炉管的热处理工艺、管壁状态及综合性能符合 GB 5310—2008《高压锅炉用无缝钢管》标准要求。

采用料浆法在 Super304H 锅炉管内壁制备铝化物涂层，涂层制备方法按照如下步骤进行：

1）料浆的制备。首先将铝粉、硅粉、镍粉和 Al_2O_3 粉按照一定质量比混合 24 h，然后将添加有活性剂的磷酸酐粘结剂在 60 ℃水浴下加入混合粉末中，不断搅拌 2 h，冷却后获得制备铝化物涂层的金属料浆。

2）管道内壁喷涂。将制备的料浆均匀喷涂在供货态 Super304H 锅炉管内壁，喷涂压力约 0.8 MPa，厚度约 0.1~0.2 mm。

3）喷涂层烘干固化。在 60 ℃下对内壁喷涂料浆的 Super304H 锅炉管进行 24 h 干燥处理，之后在 300 ℃下固化处理 2 h。

4）涂层的烧结制备。对料浆固化后的锅炉管进行高温热扩散处理，热扩散温度在 Super304H 锅炉管的固溶热处理和稳定化热处理范围内（870~1050 ℃），热扩散时间约 1~4 h，并采用氩气保护，以防止料浆因过度氧化而造成涂层制备有效成分的消耗。涂层制备工艺流程见图 1，热扩散温度及保温时间见表 1。

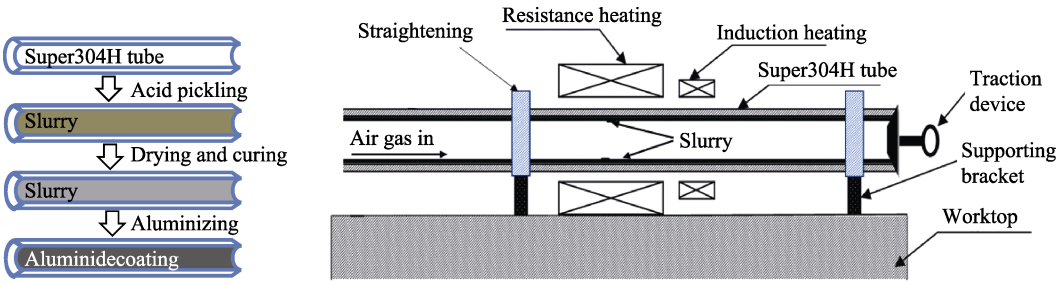


图 1　涂层制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of the coating preparation: a) preparation flow; b) preparation device

表 1　涂层制备工艺参数

Tab.1 Coating preparation parameters

Samples	Temperature/℃	Time/h
N1	1050	1
N2	1000	1
N3	950	1
N4	950	2
N5	950	4
N6	910	1
N7	910	2
N8	910	4
N9	870	4

1.2　涂层结构分析

从内壁涂层 Super304H 锅炉管上切割瓦片状样品，对涂层进行结构分析。首先将瓦片样品沿涂层截面方向进行热镶；然后用 280#、800#、1000#和 1200# 砂纸垂直于涂层截面进行磨制；最后选用金刚石抛光膏，在抛光机上将涂层截面磨抛至无明显粗大划痕为止，并用丙酮或酒精对样品进行超声清洗，吹干，备用。

采用带能谱仪（EDS，Oxford）的扫描电子显微镜（SEM，Zeiss-Sigma HD）以及背散射仪（HDBSD，Zeiss-Sigma HD）对涂层的成分变化和微观形貌进行了观察分析。利用 X 射线衍射仪（XRD，SHIMAZDU-7000）分析涂层的物相结构。

2　结果与讨论

2.1　料浆渗铝涂层结构

在料浆法制备铝化物涂层过程中，制备工艺参数的变化显著影响了涂层整体厚度及铝原子含量，但涂层的组织、结构及形成过程差异不大。以 N5 样品涂层截面为例，分析料浆法渗铝涂层的微观结构和成分组成。图 2 所示即为采用料浆法，在 950 ℃下烧结 4 h

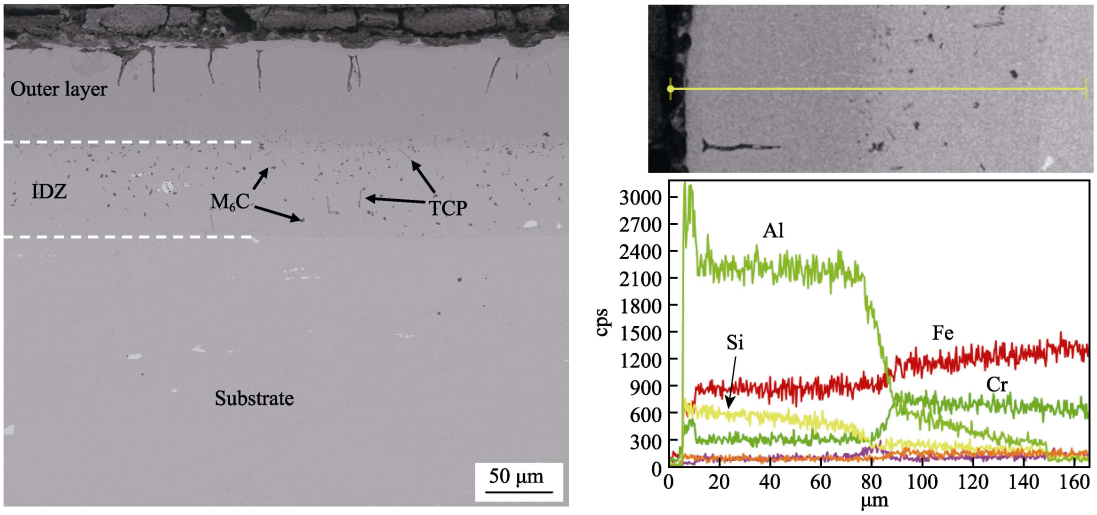


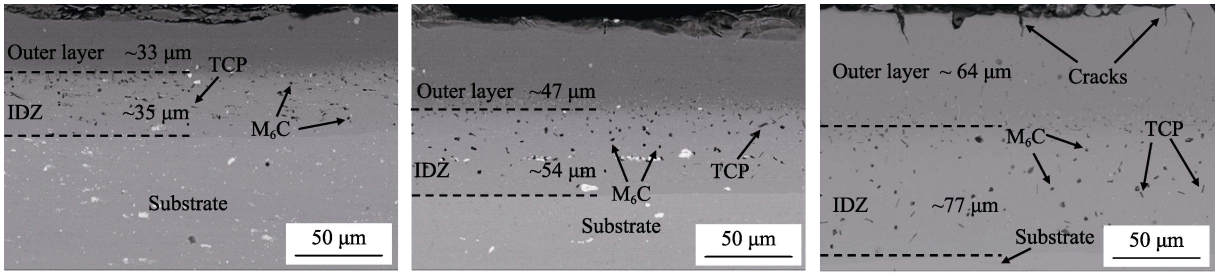
图 2　铝化物涂层截面背散射形貌及线扫描结果

Fig.2 Cross-sectional morphologies and line scanning of the aluminide coating

后，Super304H 锅炉管内壁形成的涂层截面形貌及线扫描结果。由图可知，涂层由内、外两层结构组成，涂层组织致密，厚度均匀，与基体冶金结合良好。内层为互扩散层（IDZ），层内析出大量点状碳化物相和针状的 TCP 相（拓扑密堆相，Topologically Close-packed Phases）。线扫描结果可以看出，双层结构的涂层层次感分明，随着涂层向基体方向的不断深入，Al 原子含量呈梯度依次降低，直至合金基体内部。同时，涂层中发现了一定浓度的 Fe、Cr 等基体合金中的原子，且 Fe、Cr 原子浓度由外向内逐渐增加。由此可见，在涂层形成过程中，出现了料浆中的 Al 原子向合金基体的扩散以及基体原子 Fe、Cr 向涂层外层扩散的原子相互迁移行为，该过程将在外层涂层和基体之间形成明显的互扩散区，且互扩散区的厚度及 Al 原子含量随着工艺参数的变化而变化。

2.2　烧结工艺对铝化物涂层形成的影响规律

图 3 为 950 ℃下分别烧结 1、2、4 h 后，不锈钢管内表面形成的铝化物涂层 HDBSD 截面形貌。由图可知，与图 2 涂层结构类似，涂层均为双层结构，随着烧结时间的延长，涂层厚度明显增加，且合金表面互扩散层（IDZ 区）的碳化物和 TCP 相数量增多、尺寸增大。X 射线（图 4）和 EDS（表 2）结果表明，涂层外层主要由(Fe,Ni)Al(Cr)相和少量的 Cr_xSi_y 相组



a N3　　b N4　　c N5

图 3　不同烧结时间下所得 N3、N4、N5 样品的截面形貌

Fig.3 Cross-sectional morphologies of N3 (a), N4 (b) and N5 (c) samples for different holding time

表 2　N3、N4 和 N5 样品铝化物涂层 EDS 成分分析

Tab.2 EDS results for aluminide coatings of N3, N4 and N5 samples

Specimen	Coating	Element content/wt.%					Main phases
		Fe	Al	Si	Cr	Ni	
N3	Outer layer	51.55	25.44	6.53	9.81	6.67	(Fe,Ni)Al(Cr)+Cr_xSi_y
	IDZ	64.04	5.11	1.65	22.44	6.76	(Fe,Ni)Al+Fe+Cr_xSi_y+AlN+M_6C
N4	Outer layer	50.99	24.80	6.74	9.69	7.78	(Fe,Ni)Al(Cr)+Cr_xSi_y
	IDZ	64.13	5.35	1.42	22.02	7.08	(Fe,Ni)Al+Fe+Cr_xSi_y+AlN+M_6C
N5	Outer layer	52.90	21.97	6.31	9.92	8.90	(Fe,Ni)Al(Cr)+Fe_3Al+Cr_xSi_y
	IDZ	62.13	6.84	1.68	22.22	7.13	(Fe,Ni)Al+Fe+Cr_xSi_y+AlN+M_6C

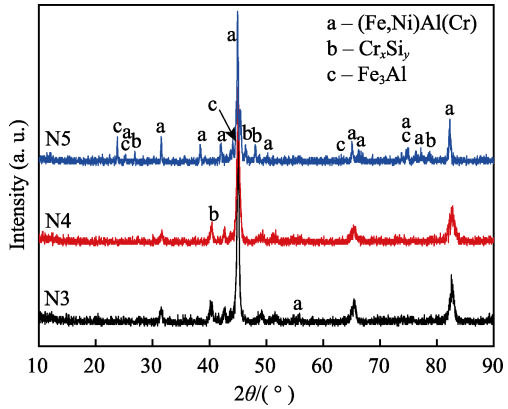


图 4　不同烧结时间下所得 N3、N4、N5 样品铝化物涂层 XRD 物相分析

Fig.4 XRD patterns for aluminide coatings of N3, N4 and N5 samples for different holding time

成，内层主要由(Fe,Ni)Al+Fe 和少量的 Cr_xSi_y 相，以及针状 AlN 相和点状析 M_6C 碳化物相组成。另外，当烧结温度达到 4 h 后，涂层外层出现了 Fe_3Al 相。

针对上述结果，涂层的形成过程可能包括熔融 Al 液与基体表面的溶解反应以及活性 Al 原子在基体中的扩散两个阶段。在 950 ℃的烧结条件下，管材表面料浆中的 Al 颗粒完全熔融为液态，并与合金基体在极短的时间内发生溶解反应，形成一层很薄的 Fe-Al 金属间化合物层。该化合物层阻碍了 Al 液对基体的进一步溶解，Al 液中的活性 Al 原子在浓度梯度的驱动力下，穿过金属间化合物层，向基体扩散，同时基体中的 Fe、Cr、Ni 等原子也不断向外扩散。随着烧结的进行，IDZ 区逐渐形成，且厚度快速增加，烧结时间越长，IDZ 区厚度越大。当原子的互扩散足够充分时，浓度梯度的推动作用减小，涂层厚度增长减慢，原子互扩散最终趋于动态平衡。因此，Al、Fe、Cr、Ni 等活性原子的互扩散过程随烧结时间的长短而有所不同，这决定了涂层厚度的大小。

另外，随着烧结时间的延长，涂层厚度在增加的同时，也出现了明显的纵向裂纹及微小孔洞等缺陷（图 3c），造成这些缺陷的可能原因有以下两个方面。一是由涂层与基体的热膨胀系数不同造成的。有研究表明[20]，随涂层厚度的增加，涂层热膨胀系数较基体小数个量级，导致涂层内的残余切应力和轴向应力增大，最终涂层出现明显的微裂纹以及内、外层间的开裂等缺陷。二是由于 Kirkendall 效应导致涂层出现微小孔洞。Al、Fe 等原子在扩散过程中，由于各自在对方中的扩散速率不同，导致 Fe 在 Al 中的扩散通量大于 Al 在 Fe 中的通量，从而造成外层出现微小的 Kirkendall 孔洞。这些孔洞及裂纹极大地影响了涂层的性能。Jorge[21]的研究结果也证实了这一点，因此涂层厚度控制显得尤为必要。根据本文研究结果，1 h 的保温时间较为合适，既控制了涂层厚度不至于过大，又保证了服役过程中充足的 Al 源供应。

图 5 为试验钢管在不同温度下烧结 1 h 后，形成的铝化物涂层的 HDBSD 截面形貌，其中 a、b、c、d 烧结温度分别为 910、950、1000、1050 ℃。由图可知，不同温度下所得铝化物涂层仍为双层结构，且随着温度的升高，IDZ 区的厚度与析出相变化规律也与图 3 结果类似。当温度升高至 1050 ℃后，涂层外层发生退化（图 5d），仅剩下很薄的一层与 IDZ

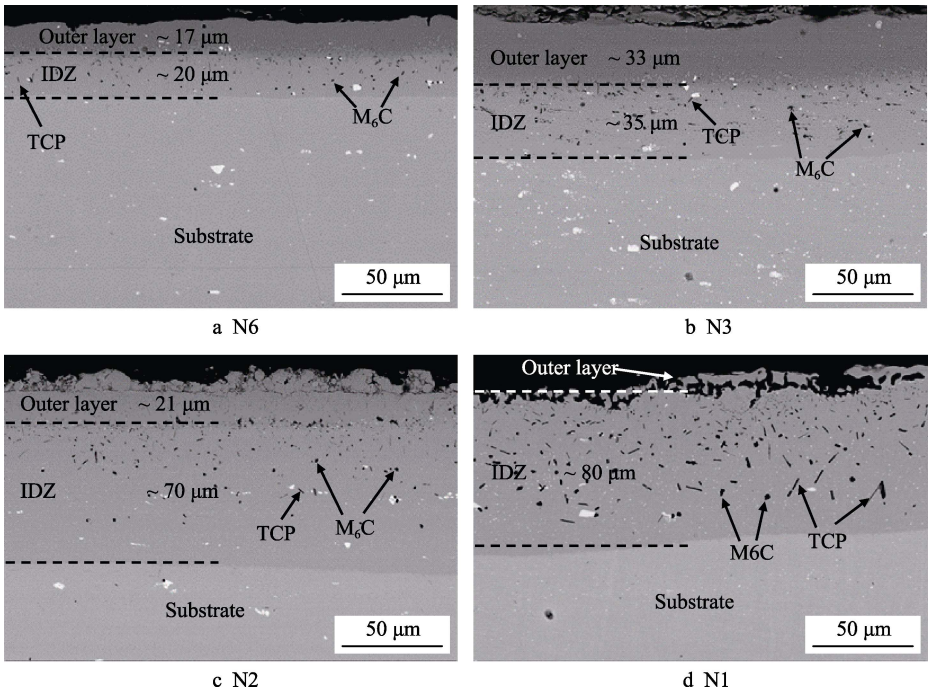


图 5　不同烧结温度下所得 N6、N3、N2、N1 样品铝化物涂层截面形貌

Fig.5 Cross-sectional morphologies of N6, N3, N2 and N1 samples at different deposition temperature

区相连，且结构疏松、孔洞较多。EDS 能谱（表 3）和 XRD 图谱（图 6）表明，涂层外层主要物相仍为(Fe,Ni)Al(Cr)相和少量的 Cr_xSi_y 相，且随着温度的升高，(Fe,Ni)Al(Cr)相的含量也相应增加；内层 IDZ 区的物相种类也基本与表 2 一致，但含量有所区别。

表 3　N6、N3、N2 和 N1 样品铝化物涂层 EDS 成分分析

Tab.3 EDS results for aluminide coatings of N6, N3, N2 and N1 samples

Specimen	Coating	Element content/wt.%					Main phases
		Fe	Al	Si	Cr	Ni	
N6	Outer layer	47.59	30.76	7.42	8.43	5.89	(Fe,Ni)Al(Cr)+Cr_xSi_y
	IDZ	63.97	6.47	1.82	21.76	5.98	(Fe,Ni)Al+Fe+Cr_xSi_y+AlN+M_6C
N3	Outer layer	51.55	25.44	6.53	9.81	6.67	(Fe,Ni)Al(Cr)+Cr_xSi_y
	IDZ	64.04	5.11	1.65	22.44	6.76	(Fe,Ni)Al+Fe+Cr_xSi_y+AlN+M_6C
N2	Outer layer	55.47	14.01	4.56	11.38	14.58	(Fe,Ni)Al(Cr)+Cr_xSi_y
	IDZ	66.36	4.04	1.57	21.22	6.81	(Fe,Ni)Al+Fe+Cr_xSi_y+AlN+M_6C
N1	Outer layer	45.44	20.13	1.28	9.76	23.39	(Fe,Ni)Al(Cr)+Fe_3Al+Cr_xSi_y
	IDZ	63.83	6.76	2.34	20.61	6.46	(Fe,Ni)Al+Fe+Cr_xSi_y+AlN+M_6C

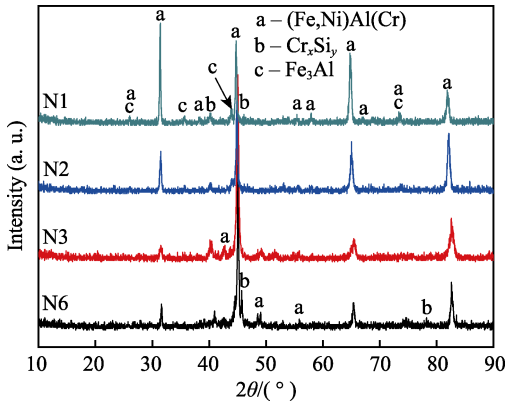


图 6　不同烧结温度下所得 N6、N3、N2、N1 管材铝化物涂层 XRD 物相分析

Fig.6 XRD patterns for aluminide coatings of N6, N3, N2 and N1 tubes at different deposition temperature

升高温度能有效加快铝化物涂层的形成进程。随温度升高，基体中 Fe、Cr、Ni 等原子在同一时间获得更多能量而被激发，成为活性原子，与熔融 Al 液发生剧烈和充分的反应。一方面，更多的活性 Al 原子加快向基体扩散，形成 IDZ 区；另一方面，由于 Fe 在 Al 中的扩散速率大于 Al 在 Fe 中的扩散速率，且 Fe 原子扩散对温度变化更敏感，因此 Fe 原子会更多更快地向外扩散，为扩散进入基体的 Al 原子留下更多空位和空间，这些因素的共同作用促进了涂层厚度的增加[22]。除此之外，温度升高也会增加 Al 在合金基体的溶解度，进一步促进 Al 在基体中扩散，这也是导致 IDZ 区厚度增加的原因之一。在这个扩散过程中，随着 Fe、Cr、Ni 等原子向外扩散，合金表层（内层）中碳含量相对上升，导致碳化物数量和尺寸增加，而 Al 原子不断向内扩散导致 TCP 相含量和尺寸增加。另外，烧结温度过高（1050 ℃）造成的涂层外层退化，也意味着涂层扩散所需的 Al 源得不到充分补充。管材在后期服役过程中，随着 Al 含量的不断扩散和消耗，将加快涂层失效进程，缩短涂层服役寿命。因此，合理控制涂层制备温度，保证涂层结构完整和 Al 源充足十分关键。

2.3　互扩散层厚度的数值模拟与实验结果对比

基于以上研究，奥氏体钢表面铝化物涂层的形成主要是以料浆中的 Al 原子与基体中的 Fe、Cr、Ni 等原子进行的互扩散过程为主，而合金表面互扩散层（IDZ）的形成主要取决于 Al 原子向合金表面的扩散能力。为了方便建模及数值计算，将该扩散过程简化为 Al 原子在 Fe 中的一维扩散问题，其满足 Fick 扩散定律。经计算、化简后得到 Al 原子在 Fe 中的扩散关系如式(1)所示。详细的计算过程见文献[22]，此处不再赘述。

$$1=\mathrm{erf}\left(\frac{x}{0.08\sqrt{0.1\exp(-3.68\times10^4/T)^t}}\right) \tag{1}$$

式中：x 为扩散层厚度（mm）；T 为温度（K）；t 为时间（h）。由式(1)可以看出，在给定任意一条件下，即可得到另两个条件下的相关变化关系。通过求解该误差函数关系，得到如图 7 所示的 IDZ 层厚度随时间、温度变化的理论计算曲线与实验实测曲线对比图。由图可知，简化后的 Fick 第二定律计算所得扩散层厚度变化规律与实验实测结果趋势吻合较好。经拟合计算，IDZ 厚度随时间和温度的变化均满足抛物线规律，具体如下：

随时间变化规律：

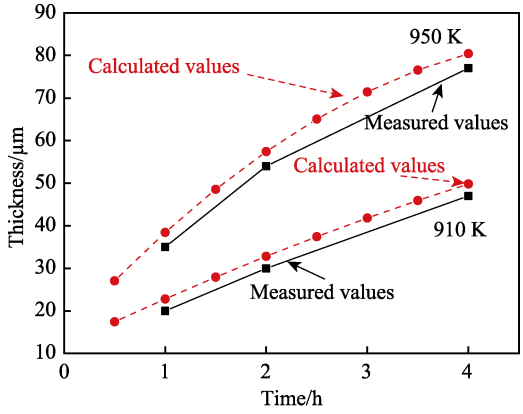
$$x=-0.5t^2+11.5t+11.81 \quad (T=910\ \mathrm{K}) \tag{2}$$

$$x=-2.5t^2+26.5t+14.43 \quad (T=950\ \mathrm{K}) \tag{3}$$

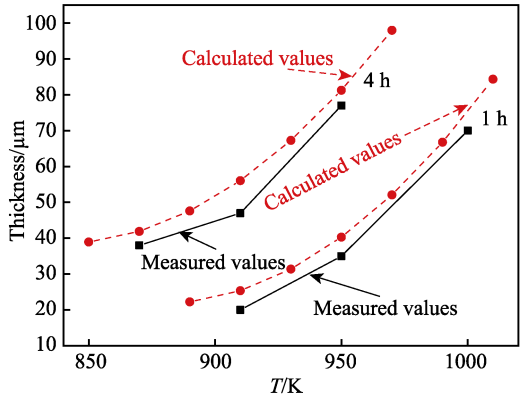
随温度变化规律：

$$x=0.003\,61T^2-6.341\,35T+2806.555\,56 \quad (t=1\ \mathrm{h}) \tag{4}$$

$$x=0.003\,44T^2-5.768\,75T+2456.968\,75 \quad (t=4\ \mathrm{h}) \tag{5}$$



a 910 K和950 K下IDZ厚度-时间变化曲线



b 1 h和4 h下IDZ厚度-温度变化曲线

图 7　不同时间、温度下的理论计算与实验实测的 IDZ 层厚度对比

Fig.7 Comparison between calculated values and experimental measured values of diffusion layer thicknesses for different holding time at deposition temperature: a) curves of *x*-*t* at 910 K and 950 K; b) curves of *x*-*T* for 1 h and 4 h

该规律可在本研究范围内准确预测不同温度、时间下互扩散层的形成情况，对扩散层厚度进行有效、合理地控制。

3　结论

1）采用料浆法在小口径 Super304H 锅炉管内表面制备铝化物涂层，涂层制备工艺匹配 Super304H 锅炉管热处理工艺，可获得 20~70 μm 的双层铝化物涂层。

2）涂层外层主要由(Fe,Ni)Al(Cr)和 Cr_xSi_y 相以及少量 Fe_3Al 相组成，互扩散层（IDZ）主要由(Fe,Ni)Al 相、Cr_xSi_y 相、点状 M_6C 碳化物相和针状 TCP 相组成。

3）互扩散层厚度随保温时间和烧结温度的变化近似满足抛物线规律。管材热处理范围内，过高的温度会加速涂层沉积与扩散过程，从而导致涂层外层厚度减小。

4）基于 Fick 第二扩散定律，建立了涂层结构控制的预测模型，所得互扩散层厚度变化规律与实验实测结果趋势吻合较好，可为获得不同结构的涂层提供参考。

参考文献：

[1] 袁益超, 刘聿拯, 陈之航. 大型电站锅炉烟温与汽温分布理论分析与试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(12): 56-61.
YUAN Yi-chao, LIU Yu-zheng, CHEN Zhi-hang. Theoretical analysis and experimental research on temperature distribution of flue gas and steam in large capacity utility boilers[J]. Proceedings of the CSEE, 2002, 22(12): 56-61.

[2] VISWANATHAN R, COLEMAN K, RAO U. Materials for ultra-supercritical coal-fired power plant boilers[J]. International journal of pressure vessels & piping, 2006, 83(11): 778-783.

[3] HUSSAIN T, SYED A U, SIMMS N J. Fireside corrosion of superheater materials in coal/biomass co-fired advanced power plants[J]. Oxidation of metals, 2013, 80(5-6): 529-540.

[4] 乐明, 王弘喆, 于在松, 等. 表面改性对 Super304H 钢在 650 ℃饱和蒸汽中氧化行为的影响[J]. 热力发电, 2016, 45(11): 42-47.
LE Ming, WANG Hong-zhe, YU Zai-song, et al. Influence of surface modification on steam oxidation of Super-304H at 650 ℃[J]. Thermal power generation, 2016, 45(11): 42-47.

[5] 郭岩, 唐丽英, 周荣灿, 等. 晶粒尺寸和表面状态对 S30432 钢蒸汽氧化行为的影响[J]. 动力工程学报, 2011, 31(8): 644-648.
GUO Yan, TANG Li-ying, ZHOU Rong-can, et al. Effect of grain size and surface state on steam oxidation behaviour of S30432 steel[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2011, 31(8): 644-648.

[6] TRINDADE V B, KRUPP U, HANJARI B Z, et al. Effect of alloy grain size on the high-temperature oxidation behavior of the austenitic steel TP 347[J]. Materials research, 2005, 8(4): 371-375.

[7] 傅敏, 王学刚, 李辛庚. 喷丸对 Fe-Cr 合金的高温水蒸气氧化行为影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(3): 166-169.
FU Min, WANG Xue-gang, LI Xin-geng. Effect of shot blasting on oxidation behavior of Fe-Cr alloy in water vapor[J]. Corrosion science and protection technology, 2008, 20(3): 166-169.

[8] 袁军涛, 吴细毛, 王文, 等. 晶粒尺寸对耐热钢在高温水蒸汽中的氧化行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(4): 257-264.
YUAN Jun-tao, WU Xi-mao, WANG Wen, et al. Effect of grain size on oxidation of heat-resistant steels in high temperature water steam[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2013, 33(4): 257-264.

[9] HUANG J L, ZHOU K Y, XU J Q, et al. On the failure of steam-side oxide scales in high temperature components of boilers during unsteady thermal processes[J]. Journal of loss prevention in the process industries, 2013, 26(1): 22-31.

[10] 周永莉, 鲁金涛, 谷月峰. 火电机组锅炉管表面改性技术研究现状[J]. 中国电机工程学报, 2017, 37(1): 149-160.
ZHOU Yong-li, LU Jin-tao, GU Yue-feng. Research progress of surface modification on coal-fired power plant

boiler tubes[J]. Proceedings of the CSEE, 2017, 37(1): 149-160.
[11] AGÜERO A, MUELAS R, GUTIÉRREZ M, et al. Cyclic oxidation and mechanical behaviour of slurry aluminide coatings for steam turbine components[J]. Surface & coatings technology, 2007, 201(14): 6253-6260.
[12] 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 & coatings technology, 2005, 200(5-6): 1219-1224.
[13] 孙建春, 盛光敏, 王越田, 等. 工业纯铁表面不锈钢化改性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011(S2): 379-383.
SUN Jian-chun, SHENG Guang-min, WANG Yue-tian, et al. Study on the surface stainless-steel-like alloying of commercial iron[J]. Rare metal materials and engineering, 2011(S2): 379-383.
[14] 彭振军, 徐惠, 齐玉明, 等. 金属表面自纳米化及其复合改性技术研究进展[J]. 表面技术, 2019(8): 122-128.
PENG Zhen-jun, XU Hui, QI Yu-ming, et al. Research progress of metal surface self-nanocrystallization and composite modification technology[J]. Surface technology, 2019(8): 122-128.
[15] 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.
[16] 蔡志刚, 谢涛. 锅炉管的高温腐蚀及渗铝防护[J]. 热力发电, 1996(1): 3-13.
CAI Zhi-gang, XIE Tao. High temperature corrosion of boiler tubes and their protection by aluminizing[J]. Thermal power generation, 1996(1): 3-13.
[17] ZHOU Z H, XIE F, HU J. A novel powder aluminizing technology assisted by direct current field at low temperatures[J]. Surface & coatings technology, 2008, 203 (1-2): 23-27.
[18] 王心悦, 辛丽, 韦华, 等. 高温防护涂层研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(3): 175-183.
WANG Xin-yue, XIN Li, WEI Hua, et al. Progress of high-temperature protective coatings[J]. Corrosion science and protection technology, 2013, 25(3): 175-183.
[19] SHEN M L, ZHU S L, WANG F H. A general strategy for the ultrafast surface modification of metals[J]. Nature communications, 2016, 7: 13797.
[20] YAN P, DENG J X, CUI H B, et al. Finite element analysis of thermal stress in multi-arc ion plated ZrTiN hard coatings[J]. Advanced materials research, 2010, 139: 369-373.
[21] SANZ J B, GARCÍA R R, KOLARIK V, et al. Influence of the slurry thickness and heat treatment parameters on the formation of aluminium diffusion coating[J]. Oxidation of metals, 2017, 88(1-2): 179-190.
[22] HUANG J Y, LU J T, ZHANG X X, et al. Preparation and characterization of slurry aluminide coating on TP347H FG stainless steel[J]. Metallurgical and materials transactions A, 2019, 50(8): 3776-3784.

（上接第 271 页）

[11] CHENG Y T, JEN S L, PEI L C, et al. A roll coating tungstate passivation treatment for hot-dip galvanized sheet steel[J]. Surface and coatings technology, 2011, 205: 5124-5129.
[12] 陈晓鸣, 陈又清, 张弘, 等. 紫胶虫培育与紫胶加工[M]. 北京: 中国林业出版社, 2008: 205.
CHEN Xiao-ming, CHEN You-qing, ZHANG Hong, et al. Lactobacillus cultivation and shellac processing[M]. Beijing: Chinese Forestry Publisher, 2008: 205.
[13] 王胜民, 赵晓军, 党建伟, 等. 批量热浸镀锌工艺机理的研究现状[J]. 表面技术, 2016, 45(5): 19-25.
WANG Sheng-min, ZHAO Xiao-jun, DANG Jian-wei, et al. Research status of the process mechanism of batch hot-dip galvanizing[J]. Surface technology, 2016, 45(5): 19-25.
[14] 卢锦堂, 许乔瑜, 孔纲, 等. 热浸镀技术与应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005: 91-95.
LU Jin-tang, XU Qiao-yu, KONG Gang, et al. Hot dip coating technology and application[M]. Beijing: China Machine Press, 2005: 91-95.
[15] 刘明磊. 正交试验设计中的方差分析[D]. 黑龙江: 东北林业大学, 2011.
LIU Ming-lei. Variance analysis of orthogonal experimental design[D]. Heilongjiang: Northeast Forestry University, 2011.
[16] 李异. 金属表面转化膜技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 316.
LI Yi. Metal surface conversion film technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 316.
[17] 申丹华, 刘向. 中性盐雾试验浅析[C]// 第十一届河南省汽车工程科技学术研讨会. 洛阳: 河南省汽车工程学会, 2014.
SHEN Dan-hua, LIU Xiang. Analysis of neutral salt spray test[C]. 11th Henan auto engineering science and technology symposium. Luoyang: Society of Automotive Engineers of Henan, 2014.
[18] 潘琦, 伍林, 易德莲, 等. 镀锌钢板表面无机有机复合无铬钝化膜[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(10): 37-42.
PAN Qi, WU Lin, YI De-lian, et al. Chromium-free inorganic /organic composite passivation film on surface of galvanized steel[J]. Electroplaing and finishing, 2013, 32(10): 37-42.
[19] 高波, 董立洋, 朱广林, 等. 热镀锌板双硅烷无铬钝化膜性能的研究[J]. 表面技术, 2017, 46(6): 202-206.
GAO Bo, DONG Li-yang, ZHU Guang-lin, et al. Properties of bis-silane chromium-free passive film on hot-dip galvanized steel[J]. Surface technology, 2017, 46(6): 202-206.
[20] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 156-160.
CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. Introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2015: 156-160.
[21] 王雷. 镀锌板表面硅烷复合钝化膜的制备、性能和成膜机理[D]. 辽宁: 东北大学, 2012.
WANG Lei. The mechanism of formation, preparation and performance of silanes composite passive film on galvanized steel[D]. Liaoning: Northeastern University, 2012.