

活性元素改性高温防护涂层的研究现状

宋涛, 谭晓晓, 谭志俊, 韩正强

(上海工程技术大学, 上海 201620)

摘 要: 活性元素 (RE) 可以显著降低合金的氧化速率和提高氧化膜的抗剥落性能, 在高温合金及高温防护涂层上已经得到了大量商业应用, 但至今对其微观作用机制尚无统一认识, 相关理论体系也不完整。从 RE 改性高温防护涂层的制备、RE 效应及作用模型、过掺杂和共掺杂效应等方面, 概述了活性元素在高温防护涂层领域应用的最新进展。重点分析了 RE 添加对高温过程中氧化膜生长机制、微观结构和氧化膜粘附性能的影响, 过量掺杂对抗氧化性能的危害以及多种 RE 掺杂对合金基体的改善作用。RE 改性要在高温防护涂层上体现最佳效果, 除需关注 RE 掺杂对氧化膜生长和氧化膜/涂层基体界面结合状态的影响外, 还必须考虑涂层和合金基体的互扩散、涂层中的氧含量、涂层厚度等因素对 RE 添加种类和添加量的影响。针对目前的研究结果, 提出 RE 改性高温防护涂层在应用上最亟待解决的问题, 是确定不同合金体系中 RE 掺杂的最佳种类和含量。最后, 对未来的研究方向进行了展望。

关键词: 高温防护涂层; 高温氧化; 活性元素效应; 氧化膜; 过掺杂; 共掺杂

中图分类号: TG335.86 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)08-0201-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.08.033

High Temperature Protective Coatings with Reactive Element

SONG Tao, TAN Xiao-xiao, TAN Zhi-jun, HAN Zheng-qiang

(Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

ABSTRACT: Reactive element (RE) additions in superalloys can significantly reduce alloy oxidation rate and improve scale adherence, hence RE dopants have been widely applied to commercial superalloys and high temperature coatings for modification. However, unified understanding of RE effect mechanism and complete corresponding theoretical system were still unavailable. Recent progress of RE in high temperature protective coatings was introduced from the aspects including RE modified high temperature protective coatings' manufacture methods, RE effect and mechanism models, over-doping and co-doping effects. Effects of RE addition on oxide film growth mechanism, microstructure and oxide film adhesion, harmful effect of over-doping on oxidation resistance as well as improving effects of multiple REs doping on alloy substrate were analyzed emphatically. In addition to focusing on effects of RE doping on oxide film growth and bonding state of oxide film/coating substrate, effects of such factors as interdiffusion between the coating and substrate, oxygen content of the coatings and coating thickness

收稿日期: 2017-01-24; 修订日期: 2017-07-10

Received: 2017-01-24; Revised: 2017-07-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51501109); 上海高校青年教师培养资助计划 (ZZGCD15059); 上海工程技术大学重点科研平台大学生创新训练计划 (cz1605014)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China(51501109), the Young Teachers Training Project for Colleges and Universities of Shanghai (ZZGCD15059), the Key Scientific Research Platform College Students Innovation Training Program of Shanghai University of Engineering Science (cz1605014)

作者简介: 宋涛 (1995—), 男, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

Biography: SONG Tao (1995—), Male, Research focus: corrosion and protection.

通讯作者: 谭晓晓 (1988—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为金属材料的高温腐蚀与防护。

Corresponding author: TAN Xiao-xiao (1988—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: high temperature corrosion and protection of metals.

on RE addition category and amount must be considered to optimize effects of RE modification on high temperature protective coating. In view of current research results, it was pointed out that the most urgent problem regarding application of RE modified high temperature coatings was to determine optimal category and content of RE dopants in different alloy systems. Finally, future research orientations were proposed.

KEY WORDS: high temperature protective coatings; high temperature oxidation; reactive element effect; oxide film; overdoping; co-doping

在高温环境服役的金属材料会因为苛刻的环境条件（例如高温、腐蚀性气体）失效^[1]，因此在金属材料表面施加适当的高温防护涂层十分必要。高温防护涂层可以在高温下生成保护性的氧化膜，减弱高温腐蚀对基体的影响，目前已广泛应用于航空航天、能源、石油化工等领域的高温部件上，尤其是飞机、舰船和地面发电用的各种燃气涡轮发动机^[2-3]。

为进一步推动大推力、高效率 and 长寿命涡轮发动机的应用，对高温涂层的保护性能也提出了更高要求。研究发现，在合金涂层内添加微量活性元素（Reactive Element，简称 RE）及其氧化物，包括稀土、钛、锆、钎等，可以显著降低合金的氧化速率和提高氧化膜的抗剥落性能，即“活性元素效应”^[4-5]。目前，RE 在高温合金及高温防护涂层上已经得到了大量商业应用，但由于微量 RE 检测困难，不同合金体系上所表现出的氧化特征不同以及复杂合金体系元素间的相互作用，至今对其微观作用机制尚无统一认识，相关理论体系也不完整。本文概述了 RE 在高温防护涂层领域应用的最新进展，包括 RE 改性涂层的制备、RE 效应及作用机理、过掺杂和共掺杂效应，最后对未来的研究方向进行了展望。

1 RE 改性高温防护涂层的制备

根据高温涂层的发展历史，可将其分为三类：扩散涂层、包覆涂层和热障涂层。下面分别介绍以上三类 RE 改性高温防护涂层的制备。

1.1 RE 改性扩散涂层的制备

扩散涂层是经扩散渗透过程使一些抗氧化性元素进入基体表面，和基体元素反应生成金属间化合物来提高合金的抗氧化性能。常见的扩散元素有 Al、Cr、Si 等。扩散涂层的典型代表是铝化物涂层，具体成分和合金基体有关。

1.1.1 固体粉末包埋法

采用固体粉末包埋方法渗铝最早在 1911 年由 Van Aller 提出^[6]，该工艺发展至今，仍是研究最多、使用最广、最成熟的渗铝工艺。采用混合稀土粉末的渗铝剂，在保护性气氛下保温一段时间，即可一步实

现 Al-RE 共渗。20 世纪 70 年代，Stephens 采用 25%Y+75%Al₂O₃（质量分数）作渗剂，得到了 RE 改性渗层^[7]。但 Tu 等认为 Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂ 等氧化物作填料时，渗 Y 是无法实现的^[8]。原因在于 Y₂O₃ 在热力学上比以上氧化物更稳定，在共渗过程中，Y 可以和这些氧化物发生置换反应生成 Y₂O₃。Rappo 等人通过使用 RECl 作为活性剂，提高了涂层中 RE 的含量^[9]。Xiang 等人通过对卤化物（AlCl₃、HfCl₄、HfCl₃ 等）蒸汽压的计算，推断出使用 20Hf-4CrCl₃·6H₂O-76Al₂O₃（质量分数）作渗剂时可以实现 Al-Hf 共渗，并用实验证明了其推断^[10]。他们发现无论渗剂中是否包含 Al 粉，都可以实现渗铝，原因是 Hf 可以和 Al₂O₃ 反应置换 Al。高温低活度渗铝时，铝化物涂层向外生长，部分惰性填料 Al₂O₃ 会镶嵌到涂层最外层。考虑到这种现象，众多研究者利用 CeO₂、Y₂O₃ 颗粒部分替代 Al₂O₃ 粉末作填充剂，成功制备了 CeO₂、Y₂O₃ 改性的渗铝和渗铬涂层^[11-12]。

有研究者使用其他方法配合粉末包埋渗铝，采用两步法成功制备了 RE 改性的铝化物涂层。例如，Takei 等先在合金基体上离子镀沉积一层 Y，而后用粉末包埋法渗 Al，制备了 RE 改性的涂层。Tu 等^[8]采用先渗 Al 而后用 Y₂O₃ 作填充剂渗 Y 的方法，制备了一种 Y 改性铝化物涂层，Y 主要分布在铝化物涂层的外层。Peng 等人先通过复合电镀在合金基体上沉积了纳米级 CeO₂ 和 La₂O₃ 颗粒掺杂的 Ni 基复合镀层，而后低温高活度渗 Al，制备了 CeO₂ 和 La₂O₃ 改性的铝化物涂层^[13-14]。

1.1.2 料浆涂敷法

料浆法是将渗铝剂和粘结剂配成浆状混合物，室温下涂在工件表面，烘干后在真空或惰性气体保护下进行高温扩散处理。扩散处理温度一般在 1000~1200℃。王福会等用含 Y 的料浆作底层，CrAl 料浆作保护层，氩气保护下保温获得含 Y 的涂层，而后二次渗铝获得 Y 改性的铝化物涂层^[15]。Lee Young-Ki 等使用 Al-Ti 混合料浆做铝源，制备了 Ti 改性的铝化物涂层^[16]。

1.1.3 化学气相沉积法（CVD）

CVD 渗铝是一种非接触扩散渗铝技术，其渗铝

原理和固体粉末包埋渗铝相似。相比固体粉末包埋法, CVD 渗铝气体形成过程与气体和金属反应的过程是完全分开的, 便于调整气体成分。同时, 渗剂和样品表面不直接接触, 可避免渗剂颗粒嵌入涂层表面。众多研究者使用 CVD 渗铝获得了稀土改性的铝化物涂层。美国 Howmet 公司对 CVD 渗铝进行了多年研究, 成功制备了 Si、Zr、Hf、Y 等改性的铝化物涂层^[17]。Góral 等使用 AlCl_3 和 ZrCl_3 作活性剂, 低活度 CVD 渗铝制备了 Zr 改性的铝化物涂层^[18]。

为进一步提高涂层的抗高温氧化和热腐蚀性能, 研究者们将稀土元素和其他有益元素一起掺杂到铝化物涂层中, 即多元改性铝化物涂层。如: Si-Hf 改性 NiAl 涂层^[19]、Hf-Co 改性 NiAl 涂层^[20]、Hf-Pt 改性 NiAl 涂层^[21]等。

1.2 RE 改性包覆涂层的制备

包覆涂层是指利用物理和化学手段使涂层材料在合金表面直接沉积而形成的涂层。按沉积材料的属性, 包覆涂层可分成金属涂层和陶瓷涂层, 最典型的代表是 MCrAlY ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Co 或 Ni) 涂层, 其中 RE 含量一般为合金基体中的 3~100 倍^[5]。制备包覆涂层的主要方法有: 喷涂法(等离子喷涂、高速氧焰喷涂、爆炸喷涂等)和物理气相沉积法(电子束物理气相沉积、电弧离子镀、磁控溅射等)。目前, 技术较成熟且应用比较广泛的是等离子喷涂和电子束物理气相沉积。

MCrAlY 涂层早期用大气等离子喷涂 (APS) 制备, 该方法工艺简单, 成本低, 成分易控制, 但采用该方法制备的涂层与基体结合力较差, 孔隙率高, 氧化物夹杂较多, 不能喷涂一些化学活性较高的材料。为避免喷涂过程中的氧化现象, 发展了低压等离子喷涂 (LPPS) 和真空等离子喷涂 (VPS)。此外, 还可以对空气等离子喷涂制得的涂层进行激光重熔, 重熔后可有效降低涂层的孔隙率和氧化物夹杂, 提高耐磨、耐腐蚀性^[22]。

利用电子束物理气相沉积 (EB-PVD) 方法制备的 MCrAlY , 具有涂层致密、涂层与基体之间结合力较高、可得到柱状晶组织、无污染以及热效率高等优点。但电子束物理气相沉积设备复杂, 成本较高。此外, 由于各个沉积元素的平衡蒸汽压不一致, 蒸汽压低的合金元素较难沉积, 导致涂层成分不易控制^[23]。

以上制备工艺在形状复杂的构件(如连体叶片或存在腔体的部件)上沉积涂层时, 由于“视线”效应, 很难保证涂层的均匀性。为解决此问题, 刘光明等通过“Ni+CrAl 粉末”复合电沉积, 制备了 Ni/CrAl 高温涂层^[24]。鲁金涛等采用料浆法 Y-Cr 共渗, 而后粉末包埋渗铝在 K417G 和 K438 高温合金基体上制备 NiCrAlY 涂层^[25]。

1.3 RE 改性热障涂层的制备

热障涂层 (Thermal Barrier Coating, TBC) 是由陶瓷隔热面层和金属粘结层组成的涂层体系。陶瓷涂层的导热性差, 可以阻碍热量向基体内部传输, 降低热端部件的使用温度。研究发现, 6%~8% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ) 具有最佳性能, 是目前最常用的陶瓷隔热面层^[26]。制备 YSZ 涂层的方法很多, 最常用的是 APS 和 EB-PVD。为改善陶瓷和合金基体二者之间热膨胀系数不匹配, 及提高基体的抗氧化性能, 在合金基体和陶瓷层之间施加一层金属粘结层, 常用的金属粘结层有 MCrAlY 和改性的铝化物涂层^[27], 其制备方法在 1.2 节已介绍。高温条件下, 金属粘结层与陶瓷层间会生成一层热生长氧化膜 (Thermally Grown Oxide, TGO), 而陶瓷层/TGO/金属粘结层界面是 TBC 发生失效的主要区域^[28-29], 由此金属粘结层的抗氧化性能对于 TBC 的使用寿命具有重要影响, 活性元素改性有非常明显的改善作用。

2 RE 效应及作用机理

无论是高温合金, 还是涂层, RE 添加都对其氧化性能表现出相似的效应, 主要体现在对氧化膜 (Al_2O_3 或 Cr_2O_3) 的结构、生长和粘附性能的影响, 具体可总结为^[30]: (1) 促进氧化膜形成元素 Al 或 Cr 的选择性氧化; (2) 降低氧化膜生长速率; (3) 改变氧化膜的生长机制; (4) 抑制氧化膜/基体界面空洞的形成; (5) 提高氧化膜的粘附性能。以下针对 RE 效应的典型表现进行具体介绍。

2.1 RE 对氧化膜生长机制和微观结构的影响

众多研究者用场发射扫描透射电子显微镜、二次离子质谱仪等手段, 在多种合金体系中检测到不同 RE 在氧化膜晶界和界面的偏聚^[31]。理论计算结果也表明, 在热力学上, RE 可自发偏聚在部分 Al_2O_3 晶界处^[32]。RE 在氧化膜晶界内的偏聚, 直接改变了氧化膜内元素的传输机制, 进而影响了氧化膜的生长机制和生长速度。氧同位素法对氧化过程的研究结果表明, RE 的存在可以显著降低阳离子的向外扩散速率, 而对氧离子的向内扩散影响不大。 Cr_2O_3 膜在 900 °C 以上生长以阳离子向外扩散为主, 添加 RE 及其氧化物后, Cr^{3+} 向外扩散受到阻碍, Cr_2O_3 的生长变为氧离子向内扩散控制^[30]。而对于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜, RE 的存在使其生长机制由阳离子向外和氧离子向内扩散共同控制转变为氧离子向内扩散占优, 进而使氧化膜的微观结构发生了从等轴晶向柱状晶的转变^[33]。

有研究结果表明, RE 偏聚可以影响 Al_2O_3 的晶界结构^[32,34]。高分辨透射电镜和第一性原理计算的结

果显示,活性元素偏聚在 Al 而非 O 晶界位置^[35]。有研究者认为,这或许是活性元素离子仅阻碍 Al^{3+} 向外扩散而对 O^{2-} 向内扩散影响不大的原因。但以上均以 Al_2O_3 晶体的简单倾斜晶界为研究对象,例如 $\Sigma 31$ 、 $\Sigma 11$ 、 $\Sigma 17$ 、 $\Sigma 37$ ^[36]。至于高温热生长 Al_2O_3 膜的晶界是否与其一致,还需进行深入探索。可见,RE 可以通过影响氧化膜晶界结构来影响元素在晶界处的传输行为,进而影响元素在氧化膜中的扩散。

2.2 RE 对氧化膜粘附性能的影响

目前的研究认为,致使 Al_2O_3 氧化膜粘附性能差的原因有两个:(1)氧化过程中,氧化膜和金属界面处大尺寸空洞的形成;(2)氧化时,S 等杂质元素在基体和氧化膜界面偏聚,对界面结合力产生有害影响,即“S 效应”。而 RE 在界面偏聚可以抑制界面处大空洞尺寸的形成,还能去除 S 等杂质元素对界面结合力的负效应,故 RE 在氧化膜/基体偏聚是提高热生长氧化膜粘附性的关键原因^[37-38]。由于难以测定界面能以及确定氧化膜断裂/剥落的临界氧化膜厚度,定量研究 RE 对氧化膜粘附性能的影响较困难,目前一般通过循环氧化实验测定氧化膜的粘附性。

高温条件下,因氧化形成的阳离子空位和柯肯达尔空位可以在氧化膜/合金界面沉积,形成空洞等大尺寸缺陷,降低氧化膜/金属的结合力。“空位沉积模型”提出,界面附近 RE 氧化物的存在,可以增加空位的沉积位置,降低界面处空洞的生长速率,从而提高氧化膜的抗剥落性能。此外,研究发现 RE 在界面偏聚可以改变空洞的表面能,降低空洞生长的驱动力,从而抑制界面处空洞的生长,达到提高氧化膜粘附性能的目的^[40]。2.1 节提到,RE 在氧化膜晶界的偏聚可以抑制阳离子向外扩散,同样可以降低因氧化造成的阳离子空位,减少因空位沉积形成的空洞缺陷,但很难确定其对氧化膜粘附性的改善有多大贡献。

俄歇能谱的结果表明,S 不仅在完整的氧化膜/基体界面偏聚,还在界面空洞表面偏聚。研究认为,S 的偏聚不仅可以弱化界面,还可以促进界面空洞的生长^[39]。“S 效应模型”认为,稀土可以降低合金中 S 等杂质元素在界面偏聚,提高界面结合强度。部分实验结果也证实,添加稀土元素后,S 在界面的偏聚大大降低。但稀土通过何种方式将杂质束缚住,仍有争议^[40]。有研究认为 RE 可以通过和 S 反应生成稳定的化合物来捕获 S 等杂质元素,从而降低杂质元素在界面的偏聚,但这很难解释稀土氧化物添加的结果。因为在热力学上,稀土氧化物(如 Y_2O_3)的稳定性要高于稀土硫化物和稀土硫氧化物^[41],而且 RE-S 化合物的形成并不是氧化膜具有较好抗剥落性能的必要条件^[42]。另外一些研究认为,活性元素优先在界面处偏聚,因位置竞争降低了 S 等杂质元素的偏聚^[43]。

2.3 高温防护涂层中的 RE 效应

除以上 RE 效应在合金和涂层中的典型表现,RE 在高温防护涂层中的应用还需考虑其特性,如涂层与合金基体的互扩散、涂层中的 O 含量、涂层厚度等。

由于涂层和基体成分的差异,高温下会发生涂层与基体互扩散,这是导致涂层失效的原因之一。研究发现,RE 及其氧化物添加进高温防护涂层中,可与涂层基体中的元素反应,生成一些新相或自发形成扩散阻挡层,阻碍基体和涂层互扩散。例如,Haynes 等采用先磁控溅射一层 Hf 后 CVD 渗铝的方法,在 Ni 基高温合金上制备了 Hf 改性的 NiAl 涂层^[44]。研究发现,Hf 可以和基体中的 Ni 反应生成 Ni_3Hf ,在高温氧化过程中延缓 β -NiAl 的退化。但这个中间层并不稳定,随着时间的延长,其会逐步丧失功能。谭晓晓等通过对 Ni-CeO₂ 复合镀层进行低温渗铝,制备了纳米 CeO₂ 掺杂的铝化物涂层体系^[13]。研究该涂层体系的真空退火行为发现,掺杂的纳米 CeO₂ 颗粒可以自发在铝化物涂层退化前沿形成一层 CeO₂ 扩散障,阻碍涂层和基体的互扩散。

对于 MCrAlY 涂层,不同的制备方法及工艺会导致氧含量的明显区别,而氧含量不同会直接影响到所添加 RE 在涂层中的存在形式,关系到 RE 在涂层中的最佳含量。Song 等研究了粘结层 LPPS NiCoCrAlY 中氧含量对 TBC 体系使用寿命的影响^[45],研究发现,EB-PVD TBC 体系中,氧含量为 0.05% (质量分数) 的涂层的使用寿命是氧含量为 0.2% 的 5 倍。Song 等认为,高氧含量涂层会以铝酸钇的形式将 Y 束缚在涂层基体中,抑制 Y 在氧化膜晶界和界面的偏聚,进而降低了其改善氧化膜粘附性的积极效应。相较而言,APSTBC 体系中,氧含量并没有对涂层寿命产生明显影响。这是因为该方法制备的 TBC 涂层失效机制与前者不同,TGO 的抗氧化性能并非 TBC 失效的控制因素。除氧含量外,涂层厚度也会影响 RE 在涂层中的最佳添加量。显然,涂层越厚,RE 总含量越多,涂层厚度较厚时可能导致过掺杂。

3 过掺杂和共掺杂效应

合金或涂层内 RE 及其氧化物的添加量一般不超过 0.5% (原子数分数),过量掺杂会导致合金氧化动力学增加及氧化膜粘附性下降,对合金的抗氧化性能产生有害影响^[46]。研究表明,过量的 RE 可以和涂层基体内的 Al 反应生成化合物或导致 RE 氧化物颗粒的粗化^[46-47],这些存在于基体内部或析出于氧化膜内部的第二相会成为氧的快速扩散通道,导致氧化膜厚度的增加。而且,它们的存在可以促进内氧化的发生,形成的大针状内氧化物可以作为裂纹萌生源,进一步

降低氧化膜的粘附性^[47]。

目前的研究结果表明, 多种 RE 掺杂的效果要远远好于单一 RE 对合金基体的改善作用, 体现出“共掺杂效应”。Pint 对 RE 掺杂 Al_2O_3 形成合金的高温氧化性能的研究表明^[48-49], 和单一 RE 掺杂合金相比, 多种 RE 共掺杂合金并没有改变 RE 离子在热生长 Al_2O_3 膜晶界的偏聚量和氧化膜的晶粒结构。但在保持 RE 掺杂有较好改善效果的前提下, 共掺杂合金内 RE 的总掺杂量较低, 从而降低了 RE 的内氧化和氧化膜内富 RE 氧化物的体积, 表现出更加优异的抗氧化性能^[49]。但 Wessel 等对 0.05%Y 和 0.05%Y+0.03%Zr 掺杂 Fe-20Cr-5Al (质量分数) 合金的研究结果表明^[50], Zr 的添加会抑制 Y 在晶界处的偏聚, 同时使 FeCrAlY 合金氧化膜的微观结构发生由柱状晶到等轴晶的转变。以上实验结果的差别可能和 RE 含量有关, 且 RE 在氧化膜晶界的偏聚量通过现有技术手段很难精确测量。Hou 总结共掺杂效应出现的原因可能有^[4]: (1) 共掺杂提高了 RE 在合金中的最高掺杂量, 因为每种 RE 在合金中的溶解度有限, 添加多种 RE 可以提高 RE 在合金中的总掺杂量而不用考虑“过掺杂”的负效应。(2) 共掺杂可以更全面地净化合金基体, 去除杂质元素。不同的 RE 具有不同的化学性质, 对不同杂质元素的去除效果不同。例如, Y 去除 S 的效果较好, 而 Hf 更易与 C 反应。(3) 共掺杂允许 RE 在多种类型的晶界偏聚。不同 RE 离子具有不一样的离子半径, 其可能在氧化膜内不同类型的晶界偏聚, 更好地体现“活性元素效应”。但以上理论只是推测, 仍需大量实验证实和进一步的研究。

4 结语

RE 改性要在高温防护涂层上体现最佳效果, 除需关注 RE 掺杂对氧化膜生长和氧化膜/涂层基体界面结合状态的影响, 还必须考虑涂层和合金基体的互扩散、涂层中的氧含量、涂层厚度等因素对 RE 添加种类和添加量的影响。在应用方面, RE 改性高温防护涂层最亟待解决的问题是确定不同合金体系中 RE 掺杂的最佳种类和含量。除种类和含量外, RE 及其氧化物的形态、尺寸、分布等因素, 均会影响涂层的抗氧化性能, 目前对此研究不够系统和细致。

虽然对 RE 效应的研究已有多多年, 但目前所建立的模型均无法全面解释 RE 的作用机理, 为充分理解和应用 RE 效应, 仍需在以下方面进行深入而细致的研究: (1) 进一步在原子尺度上研究 RE 在晶界和界面的偏聚现象; (2) 进一步研究 RE 与合金基体元素相互作用的机制; (3) 进一步揭示共掺杂作用机理以及确定不同涂层基体共掺杂的最优组合; (4) 建立高温防护涂层寿命预测模型, 优化涂层制备工艺。

参考文献:

- [1] BIRKS N, MEIER G H, PETTIT F S. Introduction to the High-temperature Oxidation of Metals[M]. 2nd Edition. Cambridge University Press, 2006: 101-162.
- [2] 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.
- [3] 郭洪波, 宫声凯, 徐惠彬. 先进航空发动机热障涂层技术研究进展[J]. 中国材料进展, 2009, 28(9/10): 18-26.
GUO Hong-bo, GONG Sheng-kai, XU Hui-bin. Progress in Thermal Barrier Coatings for Advanced Aeroengines[J]. Materials China, 2009, 28(9/10): 18-26.
- [4] HOU P Y. The Reactive Element Effect—Past, Present and Future[J]. Materials Science Forum, 2011, 686: 39-44.
- [5] NAUMENKO D, PINT B A, QUADAKKERS W J. Current Thoughts on Reactive Element Effects in Alumina-forming Systems: In Memory of John Stringer[J]. Oxidation of Metals, 2016, 86: 1-43.
- [6] ALLER V T. Treatment of Metals: United States, 1155974[P]. 1915-10-5.
- [7] STEPHENS J R. Exploratory Investigation of Y, La, and Hf Coatings for Nitridation Protection of Chromium alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1972, 3(8): 2075-2086.
- [8] TU D C, LIN C C, LIAO S J, et al. A Study of Yttrium-modified Aluminide Coatings on IN 738 Alloy [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1986, 4(6): 2601-2608.
- [9] BIANCO R, RAPP R A. Pack Cementation Aluminide Coatings on Cr and Reactive Elements[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 4(140): 1181-1190.
- [10] XIANG Z D, DATTA P K. Formation of Hf- and W-modified Aluminide Coatings on Nickel-base Superalloys by the Pack Cementation Process[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 1-2(363): 185-192.
- [11] SUN J, ZHOU Y, ZHANG H. Preparation and Oxidation Behavior of a Novel CeO_2 -modified Chromizing Coating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 5(23): 1375-1381.
- [12] ZHAO X, ZHOU C. Effect of Y_2O_3 Content in the Pack on Microstructure and Hot Corrosion Resistance of Y-Co-modified Aluminide Coating[J]. Corrosion Science, 2014, 86: 223-230.
- [13] TAN X, PENG X, WANG F. The Mechanism for Self-formation of a CeO_2 Diffusion Barrier Layer in an Aluminide Coating at High Temperature[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 224: 62-70.
- [14] PENG X, LI T, PAN W P. Oxidation of a La_2O_3 -modified Aluminide Coating[J]. Scripta Materialia, 2001, 7(44): 1033-1038.
- [15] WANG F H, HAN H Y, BAI L X. High Temperature Performance of Yttrium-containing Aluminide Coatings[J].

- Chinese Journal of Material Science and Technology, 1991, 7: 122-126.
- [16] LEE Y K, KIM J Y. Convenient Aluminizing Process of Steel by Using Al-Ti Mixed Powder Slurry[J]. Korean Journal of Materials Research, 2009, 19(4): 207-211.
- [17] WARNES B M, PURVIS A L, NEAR D L. Chemical Vapor Deposition Apparatus and Method: United States, 6793966B2[P]. 2004-09-21.
- [18] GÓRAL M, PYTEL M, FILIP R, et al. The Influence of Turbine Blade Geometry and Process Parameters on the Structure of Zr Modified Aluminide Coatings Deposited by CVD Method on the ZS6K Nickel Superalloy[J]. Solid State Phenomena, 2013, 197: 58-63.
- [19] WARNES B M. Reactive Element Modified Chemical Vapor Deposition Low Activity Platinum Aluminide Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146/147: 7-12.
- [20] LI H, QIAO M, ZHOU C. Formation and Cyclic Oxidation Resistance of Hf-Co-modified Aluminide Coatings on Nickel Base Superalloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 143(3): 915-920.
- [21] WANG Y Q, MARC S. Oxidation Behavior of Hf-modified Aluminide Coatings on Haynes-188 at 1050 °C[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 215: 7-15.
- [22] 王梦雨, 王辉, 张康, 等. 耐高温 MCrAlYX 合金涂层研究进展[J]. 热喷涂技术, 2015, 7(2): 12-15.
- WANG Meng-yu, WANG Hui, ZHANG Kang, et al. Research Progress on High Temperature Resistance of MCrAlYX Alloy Coating[J]. Thermal Spray Technology, 2015, 7(2): 12-15.
- [23] 郑蕾, 郭洪波, 郭磊, 等. 新一代超高温热障涂层研究[J]. 航空材料学报, 2012, 32(6): 14-24.
- ZHENG Lei, GUO Hong-bo, GUO Lei, et al. New Generation Thermal Barrier Coatings for Ultrahigh Temperature Applications[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(6): 14-24.
- [24] 刘光明, 刘德强, 汪元奎, 等. T91 钢表面复合电沉积 Ni/CrAl 镀层的工艺研究[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 68-70.
- LIU Guang-ming, LIU De-qiang, WANG Yuan-kui, et al. Preparation of Ni/CrAl Coatings on T91 Steel by Composite Electrodeposition[J]. Surface Technology, 2012, 41(1): 68-70.
- [25] LU J, ZHU S, WANG F. Cyclic Oxidation and Hot Corrosion Behavior of Y/Cr-Modified Aluminide Coatings Prepared by a Hybrid Slurry/Pack Cementation Process[J]. Oxidation of Metals, 2011, 76(1): 67-82.
- [26] VABEN R, JARLIGO M O, STEINKE T, et al. Overview on Advanced Thermal Barrier Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(205): 938-942.
- [27] NICHOLLS J R. Advances in Coating Design for High Performance Gas Turbines[J]. MRS Bulletin, 2003, 28: 659-670.
- [28] 朱晨, 丁建海, 郭亚飞, 等. 航空发动机热障涂层存在的问题及其发展方向[J]. 表面技术, 2016, 45(1): 13-19.
- ZHU Chen, YU Jian-hai, GUO Ya-fei, et al. Problems of Aircraft Engine Thermal Barrier Coating and Its Developing Direction[J]. Surface Technology, 2016, 45(1): 13-19.
- [29] 王皓, 王全胜. MCrAlY 材料成分改性研究进展[J]. 表面技术, 2014, 43(3): 152-174.
- WANG Hao, WANG Quan-sheng. Research Progress on Modification in Compositions of MCrAlY Coatings[J]. Surface Technology, 2014, 43(3): 152-174.
- [30] WHITTLE D P, STRINGER J. Improvements in High-temperature Oxidation Resistance by Additions of Reactive Elements or Oxide Dispersions[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, 1980, 295 (1413): 309-329.
- [31] PENG X, GUAN Y, DONG Z, et al. A Fundamental Aspect of the Growth Process of Alumina Scale on a Metal with Dispersion of CeO₂ Nanoparticles[J]. Corrosion Science, 2011, 53(5): 1954-1959.
- [32] SCHUMANN E, YANG J C, RIIHLE M, et al. High-resolution SIMS and Analytical TEM Evaluation of Alumina Scales on β -NiAl Containing Zr or Y[J]. Oxidation of Metals, 1996, 46 (1): 37-49.
- [33] GALMARINI S, ASCHAUER U, BOWEN P, et al. Atomistic Simulation of Y-doped α -alumina Interfaces[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(11): 3643-3651.
- [34] PINT B A, HOBBS L W. The Oxidation Behavior of Y₂O₃-dispersed Beta-NiAl[J]. Oxidation of Metals, 2004, 61 (3-4): 273-292.
- [35] BUBAN J P, MATSUNAGA K, CHEN J. Grain Boundary Strengthening in Alumina by Rare Earth Impurities[J]. Science, 2006, 311: 212-215.
- [36] GEMMING T, STEFAN N, WOLFANG K, et al. Structure and Chemistry of Symmetrical Tilt Grain Boundaries in α -Al₂O₃: I, Bicrystals with "Clean" Interface[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86(4): 581-589.
- [37] HOU P Y, PRIIMA K K. Interfacial Segregation, Pore Formation, and Scale Adhesion on NiAl Alloys[J]. Oxidation of Metals, 2005(63): 113-130.
- [38] GUO H, ZHANG T, WANG S, et al. Effect of Dy on Oxide Scale Adhesion of NiAl Coatings at 1200 °C[J]. Corrosion Science, 2011, 6(53): 2228-2232.
- [39] PINT B A. On the Formation of Interfacial and Internal Voids in Alpha-Al₂O₃ Scales[J]. Oxidation of Metals, 1997(48): 303-328.
- [40] PINT B A. Experimental Observations in Support of the Dynamic-segregation Theory to Explain the Reactive-element Effect[J]. Oxidation of Metals, 1996(45): 1-37.
- [41] DU T, WANG L. Thermodynamics of FeYS, FeYO and FeYSO Metallic Solutions[J]. Journal of the Less Common Metals, 1985, 110 (1/2): 179-185.
- [42] FUNKENBUSCH A W, SMEGGIL J G, BORNSTEIN N S. Reactive Element-sulfur Interaction and Oxide Scale Adherence[J]. Metallurgical and Materials Transactions

- A, 1985, 16(6): 1164-1166.
- [43] ZHANG T, GUO H, GONG S, et al. Effects of Dy on the Adherence of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$ Interface: A Combined First-principles and Experimental Studies[J]. Corrosion Science, 2013, 66: 59-66.
- [44] HAYNES J A, ZHANG Y, COOLEY K M, et al. High-temperature Diffusion Barriers for Protective Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 188-189: 153-157.
- [45] SONG P, NAUMENKO D, VASSEN R, et al. Effect of Oxygen Content in NiCoCrAlY Bondcoat on the Lifetimes of EB-PVD and APS Thermal Barrier Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 221: 207-213.
- [46] KLÖWER J. Factors Affecting the Oxidation Behaviour of Thin Fe-Cr-Al Foils Part II—The Effect of Alloying Elements: Overdoping[J]. Materials and Corrosion, 2000, 51(5): 373-385.
- [47] GIL A, NAUMENKO D, VASSEN R, et al. Y-rich Oxide Distribution in Plasma Sprayed MCrAlY-coatings Studied by SEM with a Cathodolumine Scence Detector and Raman Spectroscopy[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(4): 531-538.
- [48] PINT B A. Optimization of Reactive-element Additions to Improve Oxidation Performance of Alumina-forming Alloys[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 4(86): 686-695.
- [49] PINT B A, MORE K L, WRIGHT I G. The Use of Two Reactive Elements to Optimize Oxidation Performance of Alumina-forming Alloys[J]. Materials at High Temperatures, 2003, 20(3): 375-386.
- [50] WESSEL E, KOCHUBEY V, NAUMENKO D, et al. Effect of Zr Addition on the Microstructure of the Alumina Scales on FeCrAlY-alloys[J]. Scripta Materialia, 2004, 51(10): 987-992.