

# Super304H 钢表面铝扩散涂层的组织结构 和抗蒸汽氧化性能

杨珍, 鲁金涛, 张鹏, 周永莉, 黄锦阳, 党莹樱, 袁勇, 谷月峰

(西安热工研究院有限公司 电站清洁燃烧国家工程研究中心, 西安 710032)

**摘要:** **目的** 以 Super304H 钢为基体制备铝扩散涂层, 提高其抗蒸汽氧化性能。**方法** 通过料浆渗铝的方法在 Super304H 表面制备铝扩散涂层, 采用不连续称重法对渗铝 Super304H 在 650 °C 纯水蒸气中的氧化动力学进行研究, 并使用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和透射电子显微镜对铝扩散涂层以及氧化膜的物相组成和微观组织结构进行表征和分析。**结果** 渗铝过程中, 料浆层中的 Al 向 Super304H 基体内扩散, 而基体中的 Fe 向外扩散, 形成接近化学平衡配比的 FeAl 外层和贫 Al 的 FeAl 中间层。Al 不断通过 FeAl 层向奥氏体 ( $\gamma$ ) 基体中扩散, 使得基体中 Al 的浓度升高, 当 Al 的浓度增加至临界值时, 导致局部区域析出 NiAl, 后者的形核和长大进一步加剧其周围基体中 Ni 的贫化。随着  $\gamma$  基体中 Ni 元素含量的持续降低及 Al 含量持续升高,  $\gamma$  基体将变得不稳定, 并逐步转变为铁素体 ( $\alpha$ -Fe), 最终形成由  $\alpha$ -Fe 和弥散分布其中的 NiAl 相组成的互扩散层。在 FeAl 中 Cr 元素和水蒸气分子的共同作用下, 铝扩散涂层在 650 °C 纯水蒸气中形成连续致密且与基体结合紧密的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, 显著地降低了 Super304H 的氧化速率。**结论** 采用料浆渗铝法, 可在 Super304H 钢表面制备出三层结构的铝扩散涂层, 由外到内依次为 FeAl 外层、贫 Al 的 FeAl 中间层、由  $\alpha$ -Fe 和弥散分布其中的 NiAl 组成的互扩散层。这种结构的铝扩散涂层在 650 °C 纯水蒸气中可形成  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, 降低 Super304H 的氧化速率, 提高其抗蒸汽氧化性能。

**关键词:** 燃煤电站; 奥氏体耐热钢; 蒸汽氧化; 料浆渗铝; 组织结构; 铁素体化

**中图分类号:** TG156.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)01-0064-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.01.008

## Microstructure and Steam Oxidation Performance of the Aluminium Diffusion Coating on Super304H Steel

YANG Zhen, LU Jin-tao, ZHANG Peng, ZHOU Yong-li, HUANG Jin-yang,  
DANG Ying-ying, YUAN Yong, GU Yue-feng

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

**ABSTRACT:** The work aims to improve the steam oxidation resistance of Super304H by preparing an aluminum diffusion coating on it. The aluminum diffusion coating was deposited onto the Super304H steel through a conventional slurry

收稿日期: 2019-10-16; 修订日期: 2019-12-14

Received: 2019-10-16; Revised: 2019-12-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51401163); 华能集团重点科技项目 (HNKJ18-H15)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51401163), the Key Technology Project of Huaneng Power International, Inc. (HNKL18-H15)

作者简介: 杨珍 (1985—), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为电站金属材料的腐蚀与防护。邮箱: yangzhena@tpri.com.cn

Biography: YANG Zhen (1985—), Female, Doctor, Senior engineer, Research focus: materials corrosion and protection. E-mail: yangzhena@tpri.com.cn

aluminizing method. Its oxidation kinetics at 650 °C in pure steam was studied by discontinuous weighing method. The phase composition and microstructure of the aluminum diffusion coating and the oxide scale were characterized and analyzed by means of X-ray diffraction, scanning electron microscope and transmission electron microscope. During aluminizing, Al in the slurry was diffused into the substrate steel while Fe in the steel diffused outwards, forming an outer layer of FeAl close to the stoichiometric ratio followed by an intermediate layer of Al-depleted FeAl. Through the FeAl layers, Al was constantly diffused into the austenitic ( $\gamma$ ) substrate, which induced the increased concentration of Al in the substrate. When the concentration of Al increased to a critical one, NiAl precipitate occurred locally. The nucleation and growth of NiAl precipitate further enhanced the depletion of Ni in its surrounding substrates. With both the depletion of Ni and the enrichment of Al intensifying in the  $\gamma$  substrate, the  $\gamma$  substrate became unstable and then gradually transformed into ferrite ( $\alpha$ -Fe). Finally, an interdiffusion layer consisting of  $\alpha$ -Fe dispersed with NiAl precipitates developed. Because of the combined action of the dissolved Cr in FeAl as well as the water steam molecule, a continuous and compact oxide scale of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> closely bonded to the substrate was formed on the aluminum diffusion coating in pure steam at 650 °C, significantly slowing down the oxidation rate of the Super304H steel. Triple-layered aluminum diffusion coating on Super304H steel can be prepared by slurry aluminizing method, composed of a FeAl layer, an Al-depleted FeAl layer, and an interdiffusion layer of  $\alpha$ -Fe dispersed with NiAl precipitates from outer to inner. The aluminum diffusion coating of such structure can decrease the oxidation rate of Super304H steel and therefore increase the steam oxidation resistance of the steel by forming the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale in the pure steam at 650 °C.

**KEY WORDS:** fossil power plants; austenitic steels; steam oxidation; slurry aluminizing; microstructure; ferritization

随着我国国民经济快速发展,电力需求越来越大的同时,对环保的要求也越来越高,发展高效、节能、环保的高参数超超临界火电机组势在必行。火电机组蒸汽参数的提高,对机组高温段用材,尤其是锅炉高温受热面用材,提出了更苛刻的要求。由于具有优异的高温持久强度、良好的抗氧化/腐蚀性能和加工性能,18Cr-8Ni 系奥氏体耐热钢(如 Super304H、TP347HFG 等)被广泛地应用于现役 600 °C 超超临界电站锅炉关键高温部件(如过热器和再热器)<sup>[1]</sup>。然而,在更高的蒸汽温度下,这些钢因形成保护性差的 Fe-Cr 氧化物,抗蒸汽氧化能力不足,限制了它们在更高蒸汽参数火电机组中的应用。为提高 18Cr-8Ni 系奥氏体耐热钢的抗蒸汽氧化性能,有研究者提出可在其表面施加铝扩散涂层,后者在高温环境中能够氧化形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜,从而起到保护金属基体的作用。与奥氏体耐热钢表面通常形成的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜相比,在蒸汽环境中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的保护性更佳。这是因为:一方面,在同样温度条件下,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生长速度远低于 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;另一方面,在含水蒸气环境中,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 易与水蒸气发生反应,形成挥发性物质 CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>,而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的热力学稳定性高,不会与水蒸气反应生成挥发性物质<sup>[2-4]</sup>。

铝扩散涂层的制备方法有多种,包括包埋渗铝<sup>[5-7]</sup>、热浸渗铝<sup>[8-9]</sup>、化学气相沉积渗铝<sup>[10-11]</sup>和料浆渗铝<sup>[12-13]</sup>。其中,料浆渗铝是一种成熟的渗铝工艺,用于提高燃气涡轮机部件的耐蚀性已有多年历史。由于具有良好的重复性、可修复性,且工艺简单,经济性适中,料浆渗铝法制备铝扩散涂层重新引起了人们的关注,研究人员近来尝试采用这一技术在具有长径比的锅炉管内壁制备铝扩散涂层<sup>[14-16]</sup>。Agüero 等人<sup>[17]</sup>采用料浆渗铝的方法,分别在 P91、P92 铁素体耐热

钢基体上制备了由 Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> 外层和 FeAl 内层组成的铝扩散涂层。Shen 等人<sup>[18]</sup>采用电迁移辅助加热与料浆渗铝相结合的方式,在 304 不锈钢基体上制备了两种铝扩散涂层,一种由 Fe<sub>4</sub>Al<sub>13</sub>、Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>、FeAl 和  $\alpha$ -Fe 组成,一种由 FeAl 和 AlN 弥散分布的  $\alpha$ -Fe 组成。他们同时研究了上述铝扩散涂层在较低温度下的蒸汽氧化行为。结果表明,即使在低于 700 °C 的水蒸气或氧气和水蒸气的混合气氛中,这些铝扩散涂层表面也能够形成保护性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜,且随氧化时间的延长,亚稳态的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向稳态的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转变<sup>[4,19]</sup>。

本试验中,通过传统料浆渗铝的方法在 Super304H 表面制备铝扩散涂层,并采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和透射电子显微镜对渗铝涂层的物相组成和微观组织结构进行表征,分析和探讨了 Super304H 表面铝扩散层的形成机制。同时对渗铝前后 Super304H 在 650 °C 纯水蒸气中的氧化行为进行了研究,讨论了铝扩散涂层提高钢的抗氧化性能的原因,为铝扩散涂层应用于改善电站金属材料抗蒸汽氧化性能提供了理论依据。

## 1 试验

### 1.1 涂层制备

所用 Super304H 的化学成分(以质量分数计)为: C 0.09%, N 0.10%, Si 0.24%, Cr 18.38%, Ni 9.31%, Cu 2.75%, Mn 0.10%, Nb 0.54%, S 0.001%, P 0.02%, Fe 余量。采用线切割将 Super304H 钢管切成尺寸为 20 mm×15 mm×4 mm 的片状试样,经 1200# SiC 砂纸打磨后丙酮清洗,干燥备用。

采用传统的料浆渗铝方法制备铝扩散涂层<sup>[15]</sup>。

首先,将35%的Al粉(3000目)、5%的Si粉(3000目)、2%的 $\text{CrO}_3$ (催化剂)和58%的 $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ (有机粘结剂)混合制备成料浆,并均匀地涂抹在Super304H试片表面,料浆层的厚度约为0.05 mm;然后将涂抹料浆层的试片先于100℃保温5 h进行干燥,再于300℃保温30 min,使料浆层固化;最后在950℃氩气保护气氛中进行扩散退火1 h。

## 1.2 性能测试及组织观察

采用SHMAZDU XRD-7000型X射线衍射仪(XRD, Cu靶)对铝扩散涂层的物相组成进行定性分析和表征,使用附带能谱分析仪(EDS)的Zeiss-Sigma HD型扫描电子显微镜(SEM)对铝扩散涂层的组织结构进行观察,对其成分进行定量分析。为深入分析铝扩散涂层的形成机理和氧化膜的物相组成,使用聚焦离子束制备透射薄区试样,并用JEOL-2100Plus型透射电子显微镜(TEM)分别对铝扩散涂层和氧化膜的微观组织结构进行观察。

## 2 结果及分析

### 2.1 铝扩散层的微观组织结构及形成机理

图1为渗铝后Super304H的截面形貌及相应的元素线扫描图。由图可知,大量的Al扩散进入基体

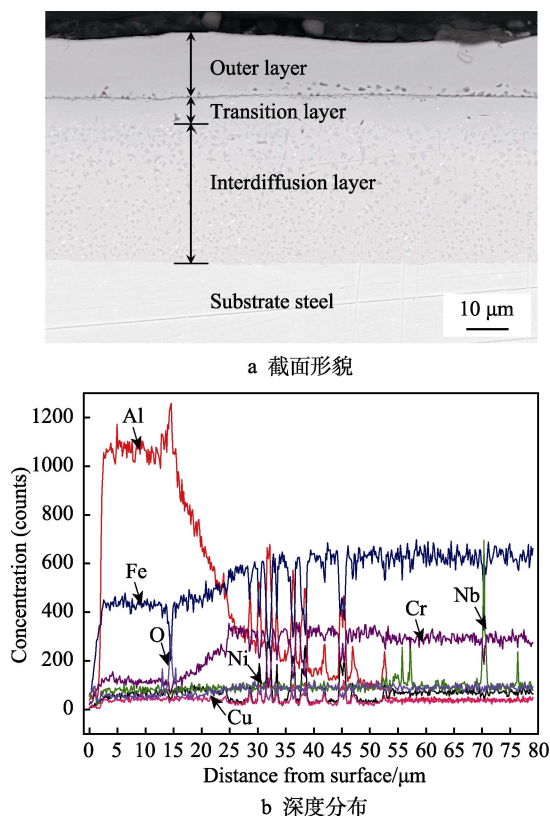


图1 渗铝Super304H的截面形貌及相应的元素线扫描图  
Fig.1 (a) Cross-sectional morphology of the aluminized Super304H and (b) X-ray elemental profiles of the aluminum diffusion coating

中形成了铝扩散涂层。铝扩散涂层分为外层、中间层和内层,其厚度分别为 $(12.4 \pm 1.5)$ 、 $(7.1 \pm 0.8)$ 、 $(28.0 \pm 1.1)$  μm。在外层和中间层之间,存在少量黑色衬度的颗粒状物质。EDS分析表明,外层中Al、Fe、Ni和Cr的含量(原子数分数,下同)分别约为45%、35%、7.0%和5.0%。此外,外层中还有约6.2%的氧。

结合XRD图谱(图2)可知,涂层外层由B2结构的FeAl相构成,氧以固溶单质的形式存在于FeAl相中。随着铝扩散涂层的深度增加,Al含量减少,而Fe含量升高,如图1b所示。在中间层的底部,Al的含量降低至约20%,而Fe的含量增至约45%。尽管这一化学组分远偏离FeAl相的化学平衡计量,但X射线衍射结果表明该层仍由FeAl相构成。考虑到FeAl中存在大量的晶格缺陷,如空位、反位缺陷等,该物相在大的成分范围内偏离化学平衡计量是可理解的<sup>[20-22]</sup>。随着铝扩散涂层的深度继续增加至内层,Al含量进一步降低,内层和基体界面处Al的含量降低至不足5%,这暗示内层的物相组成可能不同于外层和中间层。而去掉FeAl外层后的XRD图谱中出现了 $\alpha$ -Fe的衍射峰,表明Al的向内扩散导致基体的物相结构( $\gamma$ -Fe)发生了根本改变。

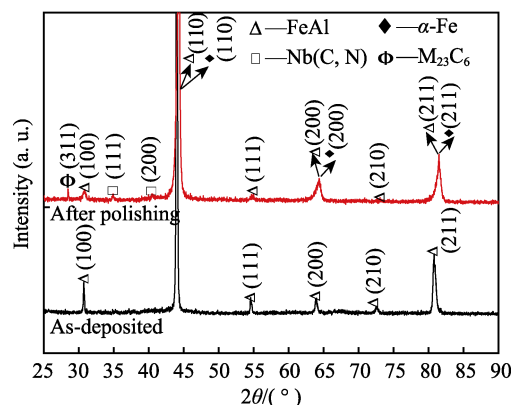


图2 除去FeAl外层前后铝扩散涂层的XRD图谱  
Fig.2 XRD patterns of the aluminum diffusion coating before and after polishing off the outer FeAl layer

为深入探究铝扩散涂层的形成机理,采用TEM对其微观组织结构进行了表征。图3给出了靠近基体处内层铝扩散层的TEM明场像和相应的选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)图谱。根据晶面间距计算结果并结合成分分析可知,内层由体心立方(body centered cubic, bcc)结构的 $\alpha$ -Fe构成,Al、Cr和少量的Ni固溶于其中,这与XRD结果一致。值得注意的是,在沿[001]衍射方向所成的SAED图谱上出现了类似于超点阵的微弱的衍射斑点,如图3b所示。用这些衍射斑点成中心暗场像(图4a),发现在 $\alpha$ -Fe基体中存在着不同形貌和尺寸的颗粒:微米级的“蝴蝶状”颗粒(在SEM下亦可观察到,见图1a)、尺寸在100 nm以下近立方颗粒和小于50 nm的球状颗粒。显然,这些不同形状的颗粒具有

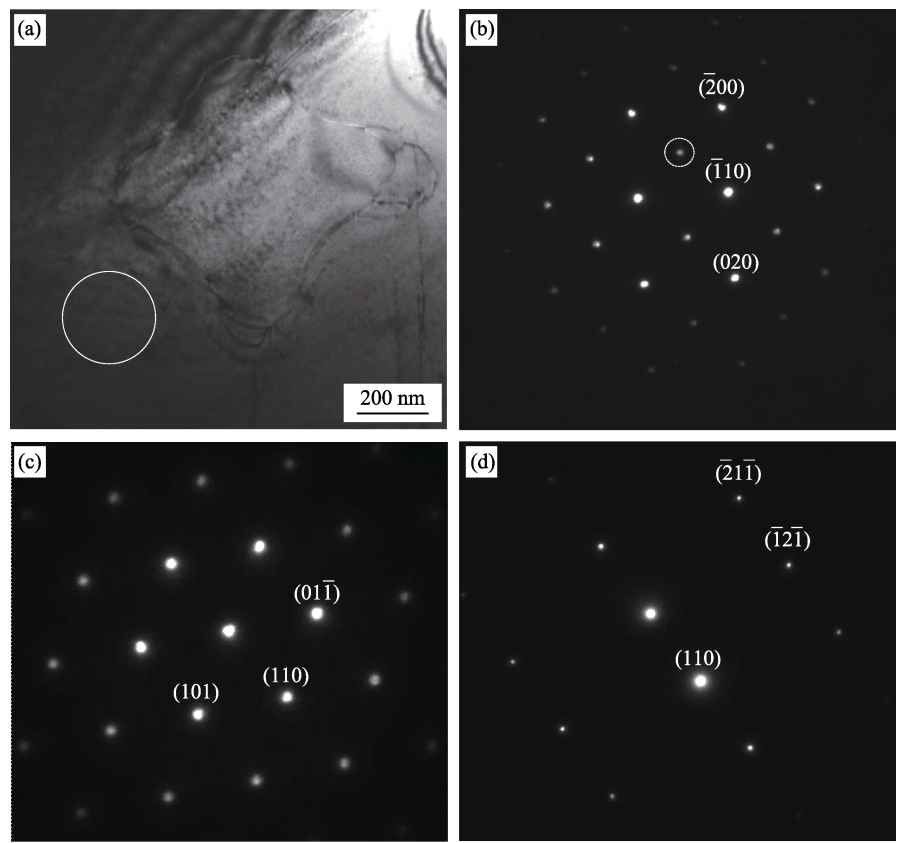


图 3 内层铝扩散层的 TEM 明场像  
Fig.3 TEM bright field image of the inner layer of the aluminum diffusion coating

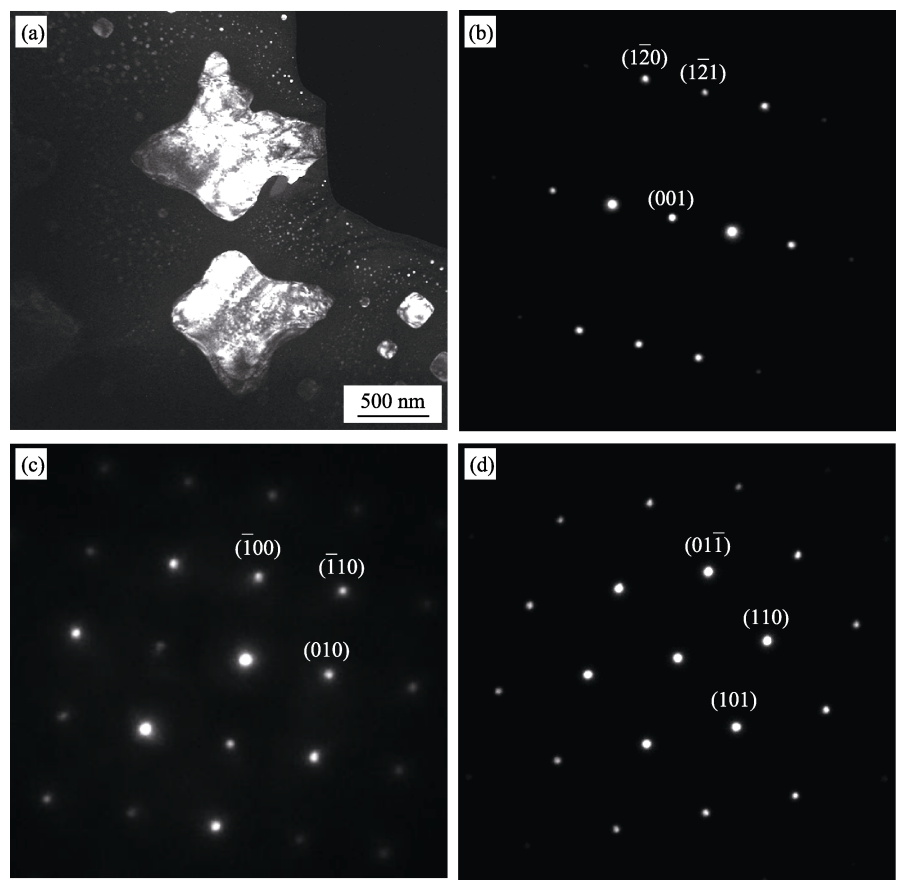


图 4 内层铝扩散层的 TEM 暗场像  
Fig.4 TEM dark field image of the inner layer of the aluminum diffusion coating

相同的晶体结构。图 4b—d 给出了这些颗粒沿不同衍射方向的 SAED 图谱, 结果表明这些颗粒亦为 bcc 结构的晶体, 但图谱上却出现了本应消失的 $\langle 001 \rangle$ 晶面族的衍射斑点。EDS 分析表明颗粒的成分为: Al 34.2%, Fe 13.9%, Ni 46.8%, Cr 1.7%。结合进一步的晶面间距计算结果可知, 这些不同形貌的颗粒均由  $\beta$ -NiAl 相构成, 且 Fe 和 Cr 固溶于该金属间化合物中。从而,  $\langle 001 \rangle$ 晶面族衍射斑点的出现就可以归因为 B2 型晶体结构中 Fe 原子、Al 原子的短程有序化<sup>[23-24]</sup>。由于  $\beta$ -NiAl 和  $\alpha$ -Fe 皆为 bcc 结构, 且二者的晶格参数相近 ( $\beta$ -NiAl 的晶格常数为 0.288 64 nm,  $\alpha$ -Fe 的晶格常数为 0.286 65 nm)<sup>[25-26]</sup>, 因此  $\beta$ -NiAl 颗粒优先沿  $\alpha$ -Fe 的 $\langle 100 \rangle$ 晶面析出, 二者之间存在如下位向关系:  $[100]_{\alpha}/[100]_{\beta}$ 、 $[010]_{\alpha}/[010]_{\beta}$ 。这些  $\beta$ -NiAl 颗粒的形状和尺寸之所以相差较大, 是因为它们形成于不同的阶段: 微米级颗粒为初生析出相, 形成于时效阶段; 尺寸较小的颗粒在冷却过程中析出, 是次生析出相<sup>[27]</sup>。综上, 内层由  $\alpha$ -Fe 和弥散分布其中的 NiAl 相构成, 它的形成是涂层与基体之间元素互扩散的结果, 因而为互扩散层。

由图 1a 还可观察到中间层及内层中存在微米级、衬度为白色的颗粒。成分分析表明这些颗粒富 Nb。结合参考文献<sup>[28-29]</sup>和 XRD 表征结果可知, 这些富 Nb 的颗粒为 C 或 N 的化合物, 应为 Nb(C, N)。Nb(C, N)颗粒并未在 FeAl 外层中出现, 相反, 在 FeAl 外层和贫 Al 的 FeAl 内层之间出现了衬度为黑色的颗粒状物质, 它们近乎连续, 且平行于表面析出。EDS 分析表明, 这些黑色颗粒富 Al 和 O, 应为 Al 的氧化物。其形成原因可能在于 950 °C 扩散退火时, 料浆涂覆层中 Al 氧化生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 后者在铝扩散涂层向外生长的过程中被包裹进入涂层。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒存在于外层和中间层之间, 说明二层之间的界面为试样的原始表面。关于铝扩散涂层的形成和生长机制将在下面进行讨论。

综上, 通过料浆渗铝的方法, 在奥氏体耐热钢 Super304H 基体上制备了由接近化学计量比的 FeAl 外层、贫 Al 的 FeAl 中间层和  $\beta$ -NiAl 弥散分布于其中的  $\alpha$ -Fe 内层组成的三层结构的铝扩散涂层。研究表明, 不论是采用传统的粉末包埋渗铝方法, 还是最新的电迁移辅助渗铝法, 均可在奥氏体耐热钢 (如 310 不锈钢、TP347H、304 不锈钢) 基体上得到结构相似的铝扩散涂层<sup>[18,30-31]</sup>。铝扩散涂层的形成和生长受 Al 的向内扩散和 Fe 的向外扩散共同控制<sup>[32]</sup>。在本试验研究温度范围内, Al 在 FeAl 中的自扩散系数约为 Fe 在 FeAl 中的自扩散系数的 0.6 倍, 因此 FeAl 层以向外生长为主。FeAl 外层的厚度明显大于 FeAl 中间层的厚度直接佐证了这一结论。因此, Super304H 中原有的 Nb(C, N)析出相不会在 FeAl 外层中出现。在向外生长的同时, 铝扩散涂层也向内生长。由于涂层和基体之间元素的互扩散, 基体中析出  $\beta$ -NiAl 颗

粒, 同时原始的基体相  $\gamma$ -Fe 转变为  $\alpha$ -Fe, 形成互扩散层。关于互扩散层的生长机理已有许多报道, 可总结如下<sup>[32]</sup>: 时效过程中 FeAl 层中的 Al 不断向奥氏体 ( $\gamma$ -Fe) 基体中扩散, 当基体中局部的 Al 浓度达到形成 NiAl 所需的临界浓度时, 该处形成 NiAl 晶核。随着 NiAl 晶核的长大以及新的 NiAl 晶核的形成, 其周围基体中 Ni 逐渐贫化。众所周知, Ni 是一种强奥氏体形成元素, 而 Al 是铁素体形成元素。因此, 当基体中 Ni 的浓度降低而 Al 的浓度升高至临界浓度时,  $\gamma$ -Fe 将不再稳定, 并最终转变为铁素体 ( $\alpha$ -Fe)。值得提及的是, Al 在  $\alpha$ -Fe 中的扩散速率比它在  $\gamma$ -Fe 中的扩散速率高约两个数量级, 因此新形成的  $\alpha$ -Fe 反过来又为 Al 的向内扩散提供了快速扩散通道, 这就意味着由于 Al 的向内扩散导致  $\gamma$ -Fe 转变为  $\alpha$ -Fe 这一过程是自催化的。

## 2.2 铝扩散层的抗蒸汽氧化性能

为评估铝扩散涂层在高温蒸汽环境中的抗氧化性能, 对渗铝前后的 Super304H 在 650 °C 纯水蒸气中的氧化行为进行了对比研究。图 5 给出了渗铝前后的 Super304H 的氧化动力学曲线。由图可知, Super304H 裸基体在 650 °C 纯水蒸气中 300 h 前增重迅速, 随后显著失重; 而在同样条件下, 渗铝态的 Super304H 仅有微量的增重, 氧化速率大幅降低。渗铝 Super304H 的氧化速率降低, 其原因在于渗铝钢的氧化机制发生了根本改变。

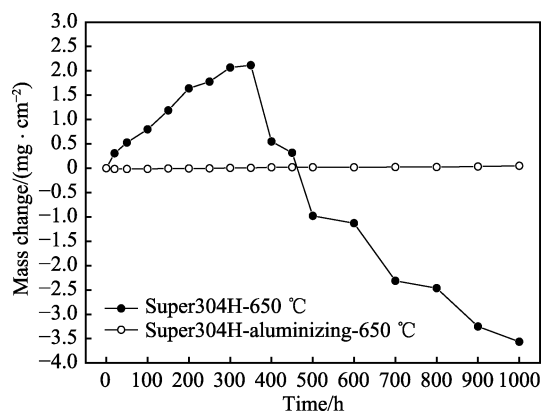


图 5 Super304H 渗铝前后在 650 °C 纯水蒸气中的氧化动力学曲线

Fig.5 Oxidation kinetics curve of the blank and aluminized Super304H at 650 °C in pure steam

图 6 为 Super304H 裸基体在 650 °C 纯水蒸气中分别氧化 50 h 和 1000 h 后的截面形貌。结合成分分析和 XRD 结果可知, Super304H 裸基体在 650 °C 纯水蒸气中形成了双层结构的氧化膜, 其中外层为不连续的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 内层为连续的  $(\text{Cr, Mn})_2\text{O}_3$ 。在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  瘤状物下方的基体中, 晶粒内的 Fe 和 Cr 内氧化生成  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , 晶界处的 Cr 内氧化形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。这是 18Cr-8Ni 型奥氏体耐热钢在高温含水蒸汽环境中暴



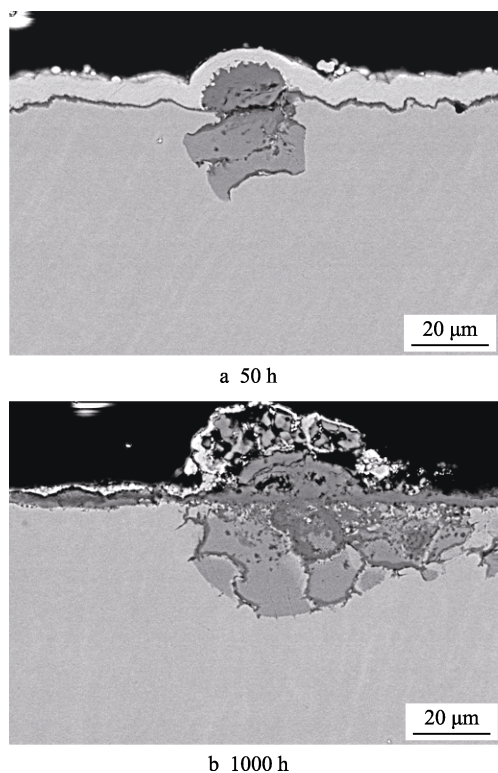


图 6 Super304H 在 650 °C 纯水蒸气中氧化不同时间后的截面形貌

Fig.6 Cross-sectional morphologies of Super304H oxidized in pure steam at 650 °C for different time

露时的典型氧化膜结构,已被广泛报道<sup>[33-34]</sup>。随着氧化时间的延长,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  瘤状物变得疏松多孔,并在冷却过程中发生剥落。显然,这将导致氧化失重,表现在氧化动力学曲线上就是试样质量变化为负值(见图 5)。在同样的条件下,渗铝态的 Super304H 表面形成了致密连续的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜,如图 7 所示。本课题组在研究铁素体耐热钢 P92 表面渗铝层(FeAl)在 650 °C 纯水蒸气中的氧化行为时获得了相似的结果,并通过红外光谱分析确定为稳态的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[35]</sup>。由图 7 可知,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜的平均厚度仅约为 200 nm,与涂层基体之间无空洞及裂纹,表明其与涂层结合紧密。这种热生长的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜完整、结构致密且粘附性好,因此能够有效阻碍氧化性气氛与基体的进一步接触,从而显著降低钢的氧化速率。

大量的研究表明,在低于 900 °C 的干空气或氧气中,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜形成合金或涂层的表面主要生长亚稳态的  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  或  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 温度高于 1000 °C 时,主要生长稳态的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[36-38]</sup>。  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  通常由氧化初期形成的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  转变而来,在这一过程中,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶格中的氧原子层发生切变位移,而位于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  八面体间隙的  $\text{Al}^{3+}$  沿  $[12\bar{1}]$  或  $[2\bar{1}\bar{1}]$  方向跃迁至相邻的八面体间隙位置,同时位于四面体间隙位置的  $\text{Al}^{3+}$  也与氧离子一起移动<sup>[39]</sup>。也就是说,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  从亚稳态向稳态转变必须通过  $\text{Al}^{3+}$  的短程扩散实现。近来,有研究发

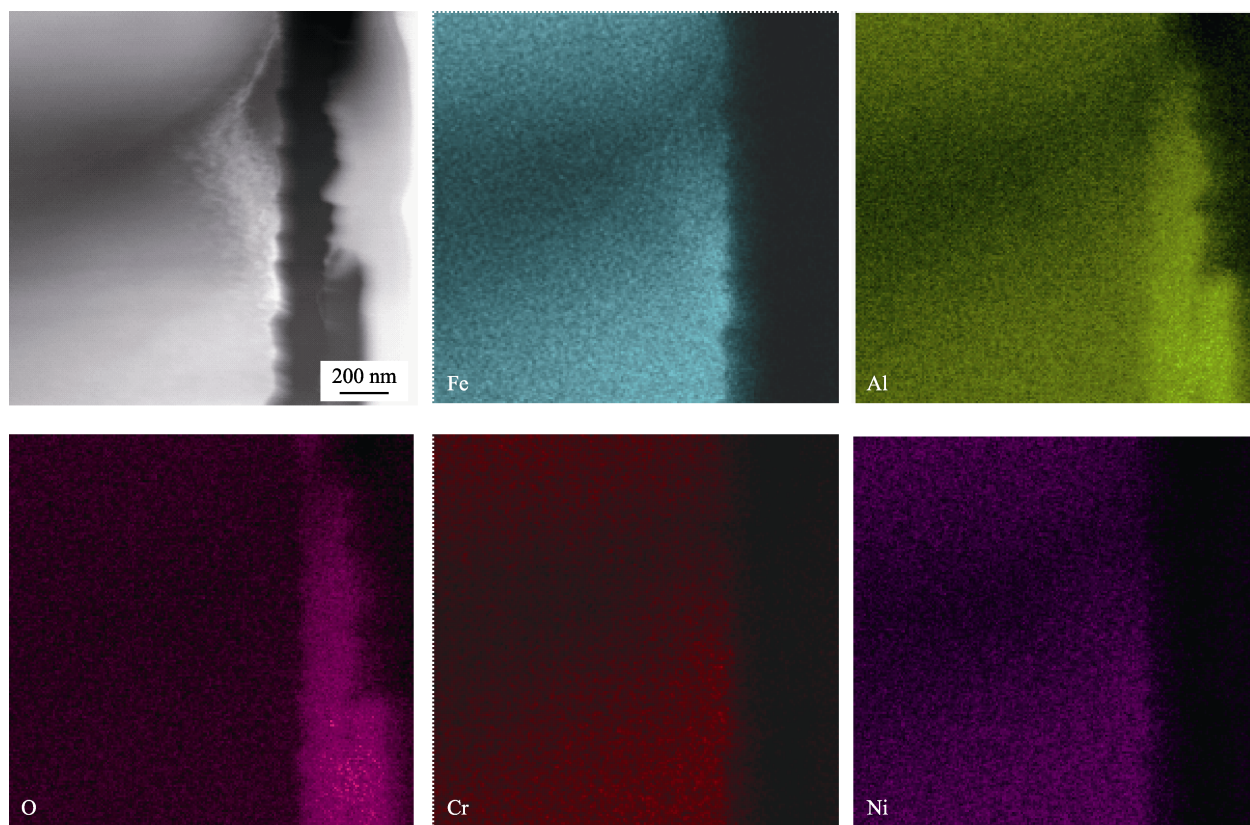


图 7 渗铝 Super304H 在 650 °C 纯水蒸气中氧化 1000 h 的 STEM 截面形貌及相应的元素面分布图

Fig.7 STEM cross-sectional morphology of the aluminized Super304H after oxidation in pure steam for 1000 h at 650 °C and corresponding elemental X-ray maps

现,在湿空气或水蒸气环境中,于较低温度下(低于 900 °C)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  即可形成<sup>[40-41]</sup>。研究者指出,这是因为水蒸气本身可通过改变  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的界面能或/和增大  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶格中缺陷的浓度,加速  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的扩散过程,最终促进亚稳态的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  向  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  转变<sup>[42]</sup>。在前一种理论模型中,水蒸气分子吸附在亚稳态  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的表面,降低了其界面能,从而降低了  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  形核所需的能量壁垒,增大了 Al 离子的扩散速率,加速了暂态的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  向  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的转变<sup>[43-45]</sup>。在后一种假设模型中,大量的水分子吸附在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体表面,并离化为多种结构的羟基离子,后者在晶格中具有高的迁移性。当羟基离子在晶格中由一个间隙位置跳跃至另一个间隙位置时,会导致它所到之处带正电荷,为维持电中性,晶格中将产生带同等电量、负电荷的 Al 空位。毫无疑问,Al 空位浓度的增大将提高 Al 的自扩散系数<sup>[46-47]</sup>,而 Al 离子的扩散速率增大,会加速暂态  $\text{Al}_2\text{O}_3$  向  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的转变。另一方面,Renusch 等人发现<sup>[48]</sup>,即使在 750 °C 空气中氧化,Fe28Al5Cr 合金表面也可生成  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜。他们认为这是由于 Cr 的存在加速了  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  向  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的转变。具体地讲,合金中的 Cr 优先氧化生成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,后者与  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有相似的菱方结构,因而为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  提供了外延形核模板,并促进了它的生长<sup>[49-51]</sup>。在本工作中,考虑到最外层的 FeAl 中固溶有 4%左右的 Cr,笔者认为 Cr 可能发挥第三组元效应,与水蒸气共同作用促进稳态  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在较低的温度(650 °C)下形成。

### 3 结论

1) 采用料浆渗铝方法在 Super304H 表面制备铝扩散涂层,涂层为三层结构,由外到内依次为:接近化学平衡计量的 FeAl 层、贫 Al 的 FeAl 层和 NiAl 颗粒弥散分布其中的  $\alpha$ -Fe 层。其中,FeAl 层以向外生长为主,而  $\alpha$ -Fe 层是由于 Al 向内扩散,导致奥氏体基体转变为铁素体所形成的。

2) 在 650 °C 纯水蒸气中氧化 1000 h 后,铝扩散涂层表面形成厚度仅为 200 nm 的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜,大幅降低了 Super304H 钢的氧化速率,提高了其抗蒸汽氧化性能。

#### 参考文献:

- [1] VISWANATHAN R, HENRY J, TANZOSH J, et al. US program on materials technology for ultra-supercritical coal power plants[J]. *Journal of materials engineering and performance*, 2005, 14(3): 281-292.
- [2] GRAHAM H C, DAVIS H. Oxidation/vaporization kinetics of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1971, 54(2): 89-93.
- [3] SAUNDERS S, MONTERIO M, RIZZO F. The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review[J]. *Progress in materials science*, 2008, 53: 775-837.
- [4] 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: 1219-1224.
- [5] HU T L, HUANG H L, GAN D, et al. The microstructure of aluminized type 310 stainless steel[J]. *Surface and coatings technology*, 2006, 201: 3502-3509.
- [6] CALA J A S, RODRÍGUEZ G R C, BALLESTEROS D Y P, et al. Characterization of films formed by the aluminizing of T91 steel[J]. *Journal of physics: Conference series*, 2017, 935: 012041.
- [7] ZANDRAHIMI M, VATANDOOST J, EBRAHIMIFAR H. Pack cementation coatings for high-temperature oxidation resistance of AISI 304 stainless steel[J]. *Journal of materials engineering and performance*, 2012, 21(10): 2074-2079.
- [8] FRUTOS E, ADEVA P, GONZÁLEZ-CARRASCO J L, et al. Oxidation behavior of AISI 316 steel coated by hot dipping in an Al-Si alloy[J]. *Surface and coatings technology*, 2013, 236: 188-199.
- [9] 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: 1200-1205.
- [10] XU Z, WANG Z, NIU J, et al. Effects of deposition temperature on the kinetics growth and protective properties of aluminide coatings[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2015, 632: 238-245.
- [11] SMITH A B, KEMPSTER A, SMITH J. Vapour aluminide coating of internal cooling channels, in turbine blades and vanes[J]. *Surface and coatings technology*, 1999, 120-121: 112-117.
- [12] BERMEJO SANZ J, ROUSSEL GARCÍA 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): 179-190.
- [13] MONTERO X, GALETZ M C, SCHÜTZE M. Low-activity aluminide coatings for superalloys using a slurry process free of halide activators and chromates[J]. *Surface and coatings technology*, 2013, 222: 9-14.
- [14] MONTERO X, GALETZ M C, SCHÜTZE M. A novel type of environmentally friendly slurry coatings[J]. *JOM*, 2015, 67(1): 77-86.
- [15] HUANG Jin-yang, LU Jin-tao, ZHANG Xing-xing, et al. Preparation and characterization of slurry aluminide coating on TP347H FG stainless steel[J]. *Metallurgical and materials transactions A*, 2019, 50(8): 3376-3784.
- [16] 鲁金涛, 杨珍, 谷月峰, 等. 一种锅炉过/再热器用奥氏体不锈钢管表面合金化方法: 中国, 201410616318. 2[P]. 2017-02-15.
- [17] AGÜERO A, MUELAS R. Steam oxidation of slurry aluminide coatings on ferritic steels for advanced coal-fired steam power plants[J]. *Materials science forum*, 2004, 461-464: 957-964.
- [18] SHEN Ming-li, ZHU Sheng-long, WANG Fu-hui. A gen-

- eral strategy for the ultrafast surface modification of metals[J]. *Nature communications*, 2016, 7: 13797.
- [19] AGÜERO A, SPIRADEK K, HÖFINGER S, et al. Microstructural evolution of slurry Fe aluminide coatings during high temperature steam oxidation[J]. *Materials science forum*, 2008, 595-598: 251-259.
- [20] PIKE L M, ANDERSON I M, LIU C T, et al. Site occupancies, point defect concentrations, and solid solution hardening in B2 (Ni,Fe)Al[J]. *Acta materialia*, 2002, 50(15): 3859-3879.
- [21] ELENO L, FRISK K, SCHNEIDER A. Assessment of the Fe-Ni-Al system[J]. *Intermetallics*, 2006, 14(10): 1276-1290.
- [22] ZAMANZADE M, BARNOUSH A, MOTZ C. A review on the properties of iron aluminide intermetallics[J]. *Crystals*, 2016, 6(1): 10.
- [23] FU C L. Origin of ordering in B2-type transition-metal aluminides: Comparative study of the defect properties of PdAl, NiAl, and FeAl[J]. *Physical review B*, 1995, 52(5): 3151-3158.
- [24] WITTMANN R, SPINDLER S, FISCHER B, et al. Transmission electron microscopic investigation of the microstructure of Fe-Cr-Al alloys[J]. *Journal of materials science*, 1999, 34(8): 1791-1798.
- [25] GERNOT K. Phase transformations in materials[M]. Weinheim: WILEY-VCH, 2001.
- [26] VILLARS P, CALVERT L. Pearson's handbook of crystallographic data for intermediate phases[M]. Cleveland, OH: American Society of Metals, 1985.
- [27] STALLYBRASS C, SCHNEIDER A, SAUTHOFF G. The strengthening effect of (Ni,Fe)Al precipitates on the mechanical properties at high temperatures of ferritic Fe-Al-Ni-Cr alloys[J]. *Intermetallics*, 2005, 13(12): 1263-1268.
- [28] ZIELINSKI A. Structure and properties of super 304H steel for pressure elements of boilers with ultra-supercritical parameters[J]. *Parameters*, 2012, 55(2): 403-409.
- [29] LI Xin mei, ZOU Yong, ZHANG Zhong-wen, et al. Microstructure evolution of a novel Super 304H steel aged at high temperatures[J]. *Materials transactions*, 2010, 51(2): 305-309.
- [30] TSAI W T, HUANG K E. Microstructural aspect and oxidation resistance of an aluminide coating on 310 stainless steel[J]. *Thin solid films*, 2000, 366(1): 164-168.
- [31] LUO Hong, YU Lan-ying, LI Xin-yue, et al. Corrosion resistance of stainless steel TP347H with aluminized layer[J]. *Metal science and heat treatment*, 2010, 52(1/2): 32-35.
- [32] BANGARU N V, KRUTENAT R C. Diffusion coatings of steels: Formation mechanism and microstructure of aluminized heatresistant stainless steels[J]. *Journal of vacuum science & technology B*, 1984, 2(4): 806-815.
- [33] ROSSER J, BASS M, COOPER C, et al. Steam oxidation of super 304H and shot-peened super 304H[J]. *Materials at high temperatures*, 2012, 29(2): 95-106.
- [34] 袁军涛, 王文, 朱圣龙, 等. Super304H 钢在 700~900 °C 纯水蒸汽中的氧化行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2014, 34(3): 218-224.
- YUAN Jun-tao, WANG Wen, ZHU Sheng-long, et al. Oxidation behavior of Super 304H steel in steam at 700~900 °C[J]. *Journal of chinese society for corrosion and protection*, 2014, 34(3): 218-224.
- [35] ZHOU Yong-li, LU Jin-tao, SHEN Ming-li, et al. Low-temperature formation and steam oxidation of  $\beta$ -FeAl coating on P92 steel[J/OL]. [2019-09-14]. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108227>.
- [36] ZHOU R S, SNYDER R L. Structures and transformation mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\theta$  transition aluminas[J]. *Acta crystallographica section B: structural science*, 1991, 47(5): 617-630.
- [37] DE S S H, WAGNER C T, DE S S P, et al. Thermal phase sequences in gibbsite/kaolinite clay: Electron microscopy studies[J]. *Ceramics international*, 2005, 31(8): 1077-1084.
- [38] CHEVALIER S, GALERIE A, HEINTZ O, et al. Thermal alumina scales on FeCrAl: Characterization and growth mechanism[J]. *Materials science forum*, 2008, 595-598: 915-922.
- [39] LEVIN I, BRANDON D. Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81(8): 1995-2012.
- [40] 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.
- [41] YAMAMOTO Y, BRADY M P, LU Z P, et al. Creep-resistant,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -forming austenitic stainless steels[J]. *Science*, 2007, 316(5823): 433-436.
- [42] BAGWELL R B, MESSING G L. Effect of seeding and water vapor on the nucleation and growth of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  from  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(4): 825-832.
- [43] HARDIE D, PETCH N J. Lowering of surface energy by adsorption on alumina[J]. *Proceedings of British Ceramic Society*, 1965, 5: 85-96.
- [44] HRABÉ Z, SPALDON O M, PACH L, et al. Thermal transformations of boehmite gel in controlled furnace atmospheres[J]. *Materials research bulletin*, 1992, 27(4): 397-404.
- [45] CASTRO R H R, QUACH D V. Analysis of anhydrous and hydrated surface energies of gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$  by water adsorption microcalorimetry[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2012, 116(46): 24726-24733.
- [46] LEFEVRE G, DUC M, LEPEUT P, et al. Hydration of  $\gamma$ -alumina in water and its effects on surface reactivity[J]. *Langmuir*, 2002, 18(20): 7530-7537.
- [47] LUO Lang-li, SU Mao, YAN Peng-fei, et al. Atomic origins of water-vapour-promoted alloy oxidation[J]. *Nature materials*, 2018, 17(6): 514-518.
- [48] RENUSCH D, GRIMSDITCH M, KOSHELEV I, et al. Strain determination in thermally-grown alumina scales using fluorescence spectroscopy[J]. *Oxidation of metals*, 1997, 48(5): 471-495.
- [49] BRUMM M W, GRABKE H J. The oxidation behaviour of NiAl-I. phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys[J]. *Corrosion science*, 1992, 33(11): 1677-1690.
- [50] PENG Xiao, CLARKE D R, WANG Fu-hui. Transient-alumina transformations during the oxidation of magnetron-sputtered CoCrAl nanocrystalline coatings[J]. *Oxidation of metals*, 2003, 60(3): 225-240.
- [51] HUANG Y, PENG X. The promoted formation of an  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  scale on a nickel aluminide with surface  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  particles[J]. *Corrosion science*, 2016, 112: 226-232.