

火电机组过/再热器锅炉管内壁铝化物涂层 研究(Ⅱ): 蒸汽氧化、强度及组织演化

鲁金涛, 党莹樱, 黄锦阳, 周永莉, 杨珍, 袁勇, 谷月峰

(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)

摘 要: **目的** 分析表征锅炉管内壁铝化物涂层的综合性能。**方法** 通过动态高温蒸汽氧化实验、高温拉伸试验、高温持久试验和 650 °C/10 000 h 热暴露实验, 分别评价 Super304H 锅炉管内壁铝化物涂层的抗蒸汽氧化性能、高温强度、高温持久性能和涂层组织时效稳定性, 并通过 X 射线仪、电子显微镜和能谱技术分析涂层结构与物相、氧化产物和断口特征。**结果** 采用料浆法可在 Super304H 锅炉管内壁制备厚度约 40 μm 的铝化物涂层, 涂层以 FeAl 相为主, 且与母材呈冶金结合。在 650 °C、1000 h 饱和蒸汽氧化过程中, 涂层表面生长极薄的 α -Al₂O₃, 氧化膜厚度小于 1 μm, 抗氧化能力优于表面喷丸 Super304H 及更高 Cr 含量的 HR3C 合金。在 650 °C 高温, 涂层 Super304H 合金的强度与断裂韧性、持久寿命与母材持平, 蠕变断裂位置未发生在涂层一侧。650 °C 长时热暴露过程中, 涂层由 FeAl 相向 Fe₃Al 相退化。**结论** 涂层制备过程未对合金母材组织有显著影响, 铝化物涂层显著提高了 Super304H 合金 650 °C 饱和蒸汽氧化性能, 对合金的高温力学性能无显著影响。长时热暴露后, 涂层与基体互扩散造成组织退化。

关键词: 铝化物涂层; 锅炉管; Super304H; 蒸汽氧化; 强度; 组织演化

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)11-0269-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.031

Aluminide Coatings on Inner Wall of Boiler Tubes for Overheater/Reheater of Thermal Power Generating Unit (II): Steam Oxidation, Strength and Microstructure Evolution

LU Jin-tao, DANG Ying-ying, HUANG Jin-yang, ZHOU Yong-li, YANG Zhen, 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 analyze and characterize the overall performance of aluminide coating on the inner wall of boiler tube. Through dynamic steam oxidation experiment, tension test and endurance test at high temperature and heat exposure

收稿日期: 2020-02-21; 修订日期: 2020-06-21

Received: 2020-02-21; Revised: 2020-06-21

基金项目: 陕西省自然科学基金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: 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

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

引文格式: 鲁金涛, 党莹樱, 黄锦阳, 等. 火电机组过/再热器锅炉管内壁铝化物涂层研究(Ⅱ): 蒸汽氧化、强度及组织演化[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 269-276.

LU Jintao, DANG Ying-ying, HUANG Jin-yang, et al. Aluminide Coatings on Inner Wall of Boiler Tubes for Overheater/Reheater of Thermal Power Generating Unit (II): Steam Oxidation, Strength and Microstructure Evolution[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 269-276.

experiment at 650 °C for 10 000 h, the steam oxidation resistance, high-temperature strength, high-temperature endurance property and aging stability of coating microstructure of aluminide coating on the inner wall of boiler tube were evaluated respectively. The structure, phase, oxidation product and fracture characteristics of the coating were analyzed through X-ray, electron microscope and energy spectrum technique. The results showed that the aluminide coating with a thickness of about 40 μm can be prepared on the inner wall of the Super304H boiler tube. The coating was mainly FeAl and metallurgical combined with the base metal. The aluminide coating significantly improved the oxidation performance of the Super304H alloy in the saturated steam at 650 °C for 1000 h. The coatings grew very thin $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ film, the thickness of this film was less than 1 μm . The oxidation resistance of the coating samples was better than that of the Super304H with the surface peening and the HR3C alloy. At 650 °C, the strength and the breaking tenacity of the coating Super304H alloy were equal to the base metal. The creep fracture did not occur on the coating side. During the long time exposure at 650 °C, the coating degenerated from FeAl phase to Fe_3Al phase. The preparation process of coating has significant effect on the base metal of the alloy. The aluminide coating significantly improves the saturated steam oxidation performance of Super304H alloy at 650 °C. It has no significant influence on the high temperature mechanical properties of alloy. After long time exposure, counterdiffusion of coating and substrate would result in microstructure degradation.

KEY WORDS: aluminide coating; boiler tubes; Super304H; steam oxidation; strength; microstructure evolution

截至目前,中国火电容量已超过 10 亿千瓦,火电占比超过 60%。其中,600 °C 级超超临界机组超过 225 台,以 Super304H (0.1C-18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N) 为代表的 18-8 系列奥氏体耐热钢是这些机组过/再热器部件的首选材料。研究表明,由于奥氏体钢与氧化皮热膨胀系数差异大,氧化皮受较大层间力作用,比较容易剥落。流通管道内剥落的氧化膜一方面会堵塞过、再热器管,从而引发爆管事故;另一方面被高流速蒸汽携带出过/再热器,并经调门、喷嘴加速后,会损伤汽轮机高压级和中压级的前几级叶片^[1-2]。解决氧化皮问题已成为近年来超超临界机组建设的重要需求,在防止奥氏体钢内壁水蒸气氧化方面,国内外主要采用内壁喷丸加特殊热处理和晶粒超细化等处理技术^[2-5]。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来提高合金的抗水蒸气氧化性能,但作用效果随服役时间会明显降低。由于这些工艺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^[6]。

施加涂层能够在不影响合金基体性能的前提下,满足服役环境对合金表面功能的特殊要求。近年来,国外正在研发适用于锅炉管内壁的涂层制备技术,如欧洲的“Coatings for Supercritical Steam Cycles”(SUPERCOAT)研究项目主要采取了在耐热钢表面进行 700 °C 传统热扩散渗铝的方法^[7]。研究结果表明,渗铝层能显著提高耐热钢锅炉管的抗蒸汽氧化性能,但涂层与基体热膨胀系数的差异导致了制备的涂层内会存在大量贯穿性裂纹,这些裂纹对涂层抗氧化性能、热冲击性能及高温持久强度的影响还尚无研究报道。

此外,铝化物涂层虽然在高温环境中具有良好的抗氧化性能,但涂层的退化仍是不可忽视的关键问题。与航空工业高温、短时服役需求不同,电站锅炉的设计寿命一般不低于 20 万小时,锅炉受热面材料

在全寿命周期中的组织稳定性是机组安全运行的重要制约因素。现有研究表明,不管是低活度渗铝还是高活度渗铝涂层,涂层的退化路径比较清晰。以 Ni-Al 涂层为例,即沿着铝浓度梯度 $\beta\text{-NiAl}-\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}-\gamma\text{-Ni}$ 退化^[8-9]。在高于 850 °C 下,涂层退化速率很快,Inconel 713LC 基体上的 Ni-Al 涂层在 1100 °C 热暴露 23 h 后就已经出现了大量的 γ' 相,涂层的抗氧化性能大幅降低^[10]。对电站锅炉而言,目前的蒸汽温度一般不超过 650 °C,较低的服役温度会明显降低涂层的退化速度,从而延长涂层的抗氧化寿命^[11]。大量研究表明,由于在蒸汽氧化过程中 Al_2O_3 的生长速率极低^[12-13],因蒸汽氧化而造成的铝源损失几乎可以忽略。因此,服役于电站锅炉的铝化物涂层退化研究重点,应更多集中在涂层-基体的互扩散以及长时间累积的涂层缺陷上,如柯肯达尔效应带来的孔洞、热膨胀系数不匹配造成的微裂纹等。Agüero 等^[14-15]的研究表明,虽然由于 Fe-Al 金属间化合物相的本征脆性使涂层容易产生微裂纹,但是 B2 结构的 FeAl 相涂层同时也保证了足够的铝含量来应对涂层与基体之间的互扩散。目前,尚无研究表明涂层中的微裂纹会对母材的高温强度有直接影响,但是在热暴露过程中,这些微裂纹因氧化而自愈合,裂纹内较薄的 Al_2O_3 并未对裂纹的扩展起促进作用^[16-17],反而是蒸汽压力提高会促进铝化物涂层内的裂纹扩展^[18]。根据 Fe-Al 金属间化合物的物相组成,Fe-Al 涂层的退化方向显然也是朝着低铝含量的物相进行。但是,在低于 650 °C 的蒸汽环境中,涂层在长时热暴露后的退化速率尚无研究报道,而这一退化指标对涂层的工程应用具有重要的意义。

前序研究中,针对大长径比锅炉管内壁制备抗蒸汽氧化涂层的需求,笔者研发团队采用由粘结剂、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,在奥氏体耐热钢管内壁制备铝化物涂层,并探讨了制备工艺参数对涂层

结构的影响。本文重点分析表征铝化物涂层的关键服役性能，包括饱和蒸汽氧化行为、长时热暴露后的组织退化规律以及涂层对耐热钢基体高温力学行为的影响，从服役行为的角度确认涂层技术是否满足工程应用的要求。

1 试验

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，合金成分（以质量分数计）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%，Fe 余量。管壁状态及综合性能符合 GB/T 5310—2008《高压锅炉用无缝钢管》要求。

采用料浆法在 Super304H 锅炉管内壁制备铝化物涂层。首先，将由铝粉、硅粉、镍粉、 Al_2O_3 粉、活性剂、磷酸酐粘结剂组成的料浆均匀地喷涂在供货态锅炉管内壁，厚度约 0.1~0.2 mm。然后，对内壁喷涂料浆的锅炉管先后进行室温干燥和固化处理。最后，对固化后的锅炉管进行高温扩散热处理，热处理

参数为 1050 °C 保温 10 min，涂层制备工艺见参考文献[19]。

1.2 性能测试及组织观察

饱和蒸汽氧化实验在流动的 100% 水蒸汽环境中进行。动态水蒸气将溶解氧含量为 5~7 mg/L 的去离子水（电阻率约为 18.25 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ）泵入预热装置（300 °C），获得连续的水蒸气，进而通入反应炉。反应炉体内的蒸汽参数：温度为 650 °C，压力为 0.1 MPa，蒸汽流速为 100~120 mL/s。饱和蒸汽氧化装置如图 1 所示。试样采用精度为 0.01 mg 的电子天平称量，质量增量曲线为多个平行试样的平均值。

以 GB/T 4338—2006《金属材料高温拉伸实验方法》、GB/T 2039—2012《金属材料单轴拉伸蠕变实验方法》为依据，研究瓦片状涂层试样的拉伸及持久强度。拉伸实验在 CMT5205 型万能试验机上进行，测试温度为 650 °C，应变速度为 $2\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ，每种状态取 3 个试样，结果取平均值。持久实验在 RC 1130A 及 RD 2-3 型持久试验机上进行，分别在试样标距段中心及两侧捆绑 S 型热电偶，用以精确控制炉温，气氛条件为静态空气。拉伸及持久试样尺寸如图 2 所示。

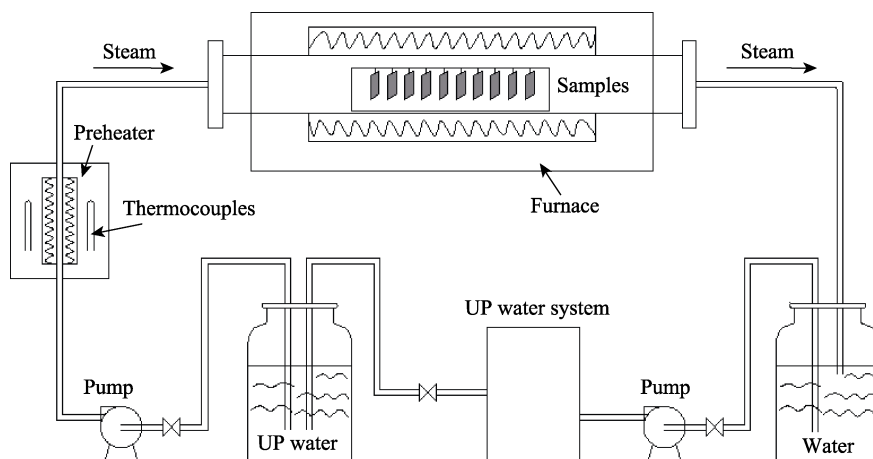


图 1 饱和蒸汽氧化实验装置
Fig.1 Saturated steam oxidation apparatus

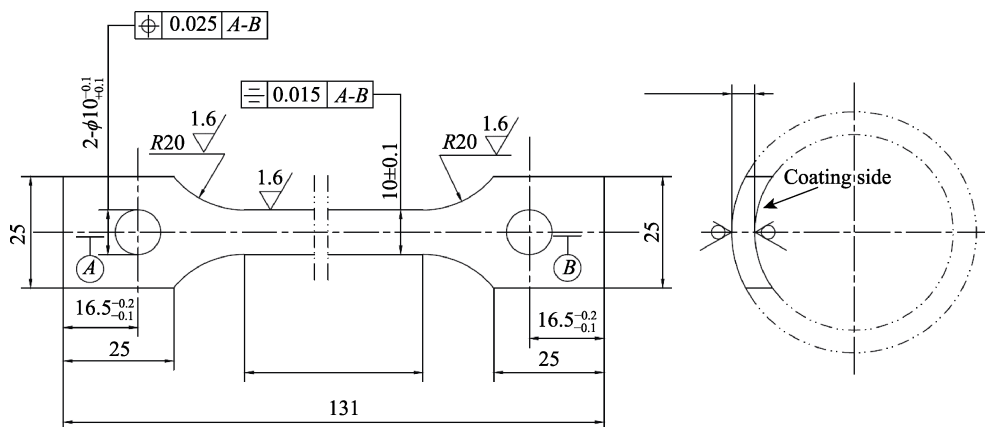


图 2 瓦片状拉伸/持久试样（单位：mm）
Fig.2 Tensile/creep specimens of tiles (unit: mm)

高温时效在 650 °C 静态空气下进行, 分批次取出 0~10 000 h 节点试样进行氧化膜及涂层组织结构分析。采用 ZEISS Sigma HD 扫描电镜 (SEM) 及 Oxford 能谱仪对试样进行成分分析, 观察腐蚀层表面、截面形貌及元素分布, 利用 Shimadzu-7000 SX-XRD 分析相结构和腐蚀产物。为便于观察腐蚀层截面形貌, 试样表面均采用化学镀镍处理。

2 结果及分析

2.1 涂层结构

Super304H 锅炉管内壁涂层的微观组织形貌如

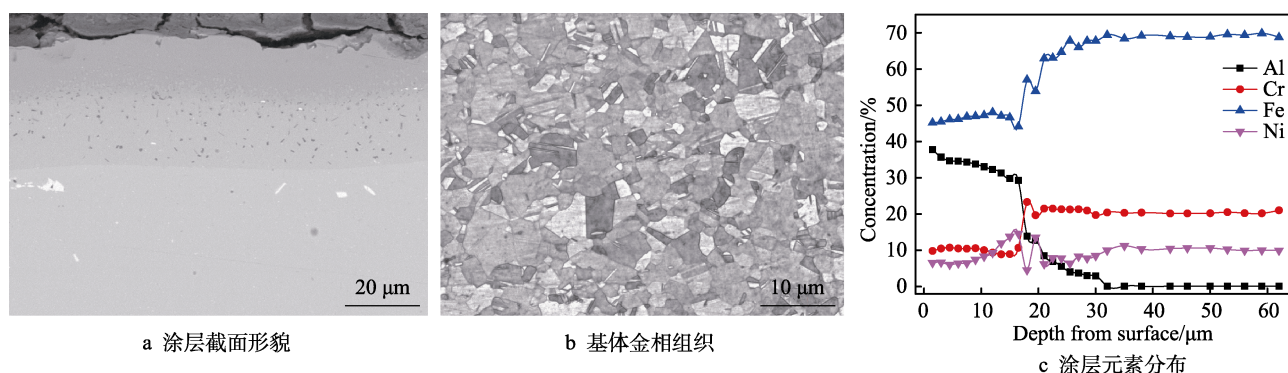


图3 Super304H 锅炉管内壁涂层组织特征

Fig.3 Microstructure of coating on the inner wall of Super304H boiler tube: a) cross-section morphology of coating; b) metallographic structure of matrix; c) element distribution of coating

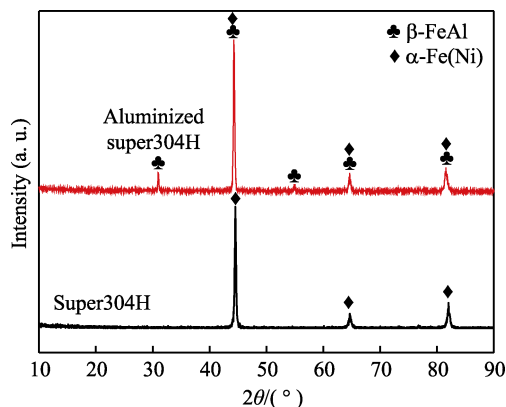


图4 Super304H 锅炉管内壁涂层物相

Fig.4 Phases of coating on the inner wall of Super304H boiler tube

2.2 饱和蒸汽氧化

表面涂层 Super304H 在 650 °C、饱和蒸汽中氧化 1000 h 后, 其氧化膜截面形貌如图 5a 所示, 同时对比研究了 Super304H、喷丸 Super304H 以及 HR3C 钢 (25Cr-20Ni-Nb-N) 的蒸汽氧化行为。结果表明, Super304H、喷丸 Super304H、HR3C 和涂层 Super304H 氧化膜厚度分别为 >100 μm (500 h)、15 μm、5 μm 和 <1 μm, 涂层 Super304H 生长了最小厚度的氧化膜。

图 3 所示。采用料浆法在 Super304H 锅炉管内壁制备了铝化物涂层后并不影响锅炉管的宏观形貌特征, 管内壁涂层均匀, 无漏渗和沾污现象。由图 3 可知, 内壁涂层分布连续、均匀, 与母材呈冶金结合, 涂层厚度约 40 μm (见图 3a), 母材晶粒度、晶界析出相未见异常长大, 组织特征符合 GB/T 5310—2008《高压锅炉用无缝钢管》中对 Super304H 的要求 (见图 3b)。能谱结果表明, Al 的平均质量分数为 28%, Cr 为 10% (见图 3c)。同时, 因互扩散过程, 其他基体元素 Fe、Ni 等也向外扩散进入涂层。Super304H 锅炉管内壁涂层物相如图 4 所示, 由图 4 可知, 涂层的主要物相为 β-FeAl 相, 而母材合金为 α-Fe(Ni)。

Super304H 合金基体的氧化膜特征为典型的双层结构, 内层为 Fe-Cr 尖晶石层, 外层为 Fe₃O₄ 层^[1-2]。由于奥氏体钢与氧化皮热膨胀系数差异大, 氧化皮受较大层间力作用, 氧化膜的内外层之间出现明显的裂纹^[2-4]。HR3C 因具有更高的 Cr 含量, 可在氧化初期快速形成保护性的 Cr₂O₃, 其抗蒸汽氧化性能显著高于 Cr 质量分数为 18% 的 Super304H^[20], 但蒸汽环境中挥发性的 Cr(OH)₂ 对依靠生长保护性 Cr₂O₃ 氧化膜的合金具有严峻的挑战^[21]。表面喷丸和涂层均显著降低了 Super304H 的氧化膜厚度, 区别在于喷丸处理在 Super304H 钢表层形成的大量细晶组织加快了 Cr 的扩散速率, 有利于在氧化初期加速 Cr₂O₃ 形核、生长, 从而降低了基体的氧化速率^[2]。而涂层试样是因为水蒸气与涂层中 Al 元素发生选择性氧化, 形成生长速度极慢且具有保护性的 Al₂O₃ 氧化膜, 拉曼光谱结果 (见图 5b) 进一步证明了氧化膜是由 α-Al₂O₃ 组成。喷丸处理虽然能够在一定程度上提高合金的抗氧化性能, 但是在更高温度或更长时间的热暴露环境下, 会出现相邻亚晶界凸出, 并逐渐吞并变形孪晶的现象。同时孪晶板条也相互合并, 使得变形孪晶板条逐渐减少、扩宽, 最终宽板条的孪晶界面由于位错运动而消失, 导致喷丸变形孪晶在氧化过程中逐渐消退。此外, 虽然研究中发现热暴露后的氧化膜是具有 α 结

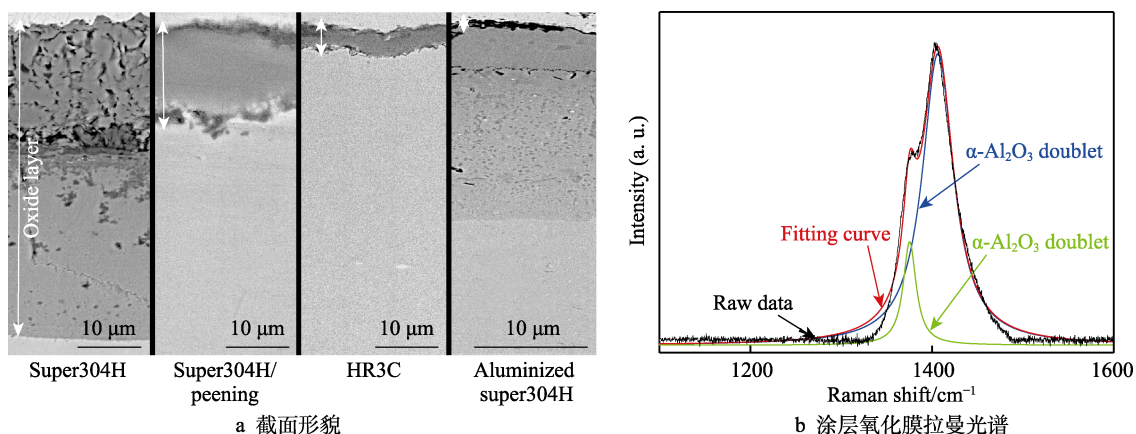


图 5 表面涂层 Super304H 饱和蒸汽氧化性能

Fig.5 Saturated steam oxidation behavior of surface coating Super304H: a) cross-sectional morphology; b) Raman spectra of oxidation film on coating

构的 Al_2O_3 ，但也有研究表明在高温蒸汽环境中，Fe-Al 金属间化合物涂层生长的氧化膜经历了从 $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ 到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构转变^[22]，但该晶型转化的时间及影响因素还需要进一步的研究。

2.3 力学性能

表面涂层对 Super304H 在 650 °C 高温强度的影响如图 6 所示。结果表明，内壁涂层 Super304H 瓦片试样的屈服强度、抗拉强度及断裂塑性与无涂层的母材试样基本持平，涂层试样抗拉强度及屈服强度与基体试样的相对差值最大不超过 3%，表明二者保持在同一水平。

目前，有关金属间化合物涂层对母材高温强度的影响尚无明确的定论。一方面，金属间化合物涂层因

具有更高的高温强度，可在一定程度上提高涂层-基体体系的屈服强度。例如，FeAl 金属间化合物在 650 °C 的屈服强度约为 500 MPa^[23]，而同温度下的 Super304H 约 240 MPa，即使很薄的涂层也可能在一定程度上提高涂层/基体的屈服强度。另一方面，金属间化合物相由于其本征脆性，有限的塑性使其在应力下容易产生裂纹，从而降低抗拉强度。如 FeAl 金属间化合物在 650 °C 的断裂伸长率小于 10%，而同温度下的 Super304H 大于 30%，涂层较低的断裂伸长率反映了试样在屈服阶段易过早到达抗拉强度而断裂^[24]。总体而言，本研究中多次测试的结果表明，施加涂层对 Super304H 高温强度的影响可以忽略，涂层试样的高温强度均在 ASME 标准中对 Super304H 的需用应力要求的范围之内^[25]。

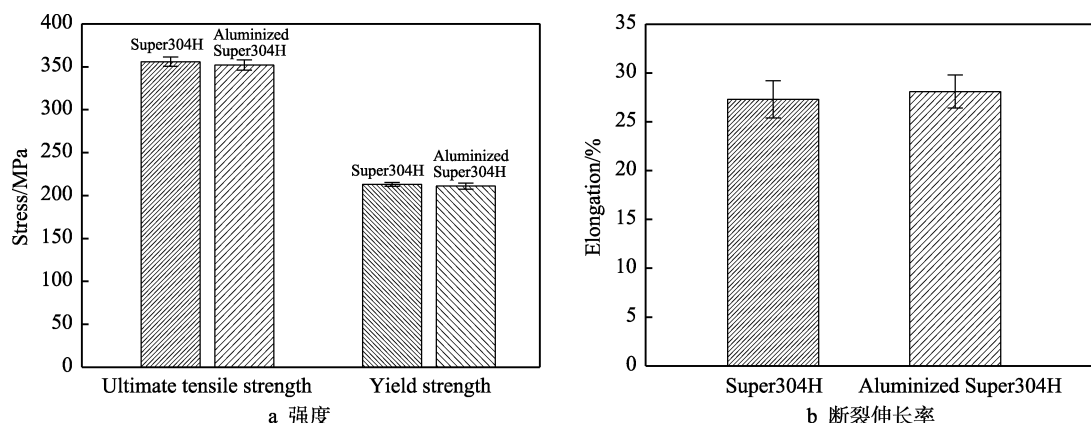


图 6 涂层与母材 650 °C 拉伸性能

Fig.6 Tensile strength of coating and base metal at 650 °C: a) Strength; b) elongation at break

表面涂层对 Super304H 在 650 °C 持久寿命的影响如图 7 所示。由图 7 可知，在高应力状态下，涂层试样的持久寿命略低于基体；在低应力状态下，涂层试样的持久寿命略高于基体；涂层试样抗持久强度与基体试样的相对差值最大不超过 3%。根据图 6 中的持久试验数据，利用等温线法获得 Super304H 应力-

断裂时间之间的关系式为： $t_r = 403.8299\sigma^{-0.1000}$ 。采用外推法可以计算出经表面合金化处理的 Super304H 在 650 °C、10 000 h 的持久强度为 127 MPa，满足 ASME 标准与 GB/T 5310—2008 中高压锅炉无缝钢管对该合金持久性能的要求。

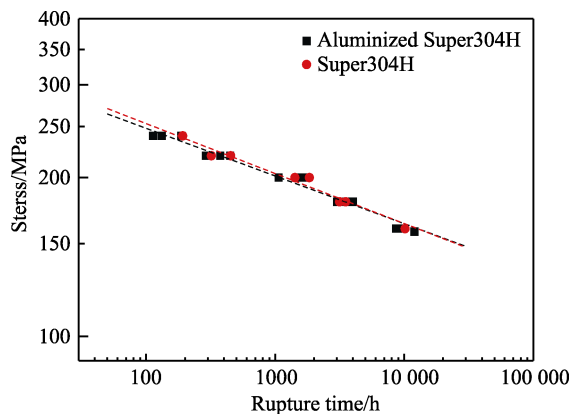


图7 有/无涂层 Super304H 在 650 °C 的持久寿命
Fig.7 Creep rupture time of Super304H with/without coating at 650 °C

180 MPa/3557 h 持久断裂试样有/无涂层侧的断口截面形貌如图 8 所示, 取样位置距离断口约 3 mm。

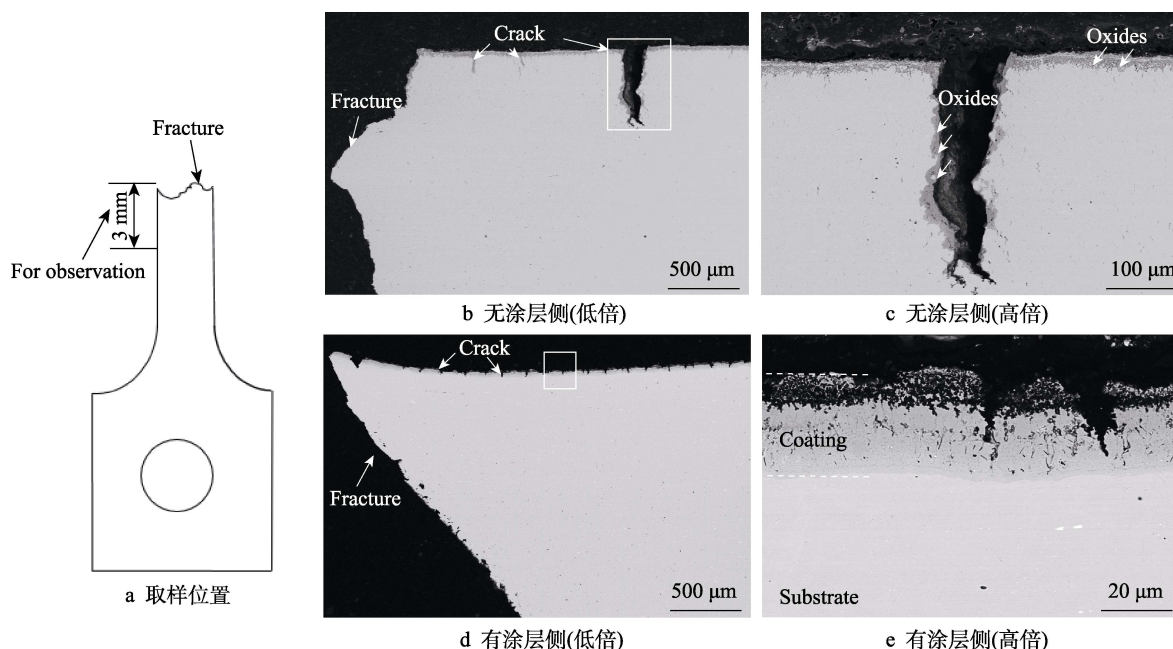


图8 涂层样品断口形貌

Fig.8 Cross-sectional morphologies of the fractured specimen: a) sampling location; b) uncoated side (hypo); c) uncoated side (high fold); d) coated side (hypo); e) coated side (high fold)

2.4 组织演化

涂层在 650 °C、0~10 000 h 热暴露后的铝浓度及对应的截面形貌如图 9 所示。由图 9 可知, 随着时效时间的增加, 涂层中的铝浓度逐渐降低, 涂层的内层厚度逐渐增大。铝的消耗主要来自两个方面: 一是向外扩散生长氧化铝; 二是不断向基体内部扩散^[10]。从热暴露不同时间的截面形貌可以发现, 涂层表面出现了凹凸不平的现象, 可能与长时热暴露过程中氧化膜剥落与再生有关^[28-29]。从涂层外层的厚度来看, 因氧化造成的涂层退化并不显著, 相反, 涂层内层的厚度随时效时间的延长而明显增加, 表明涂层与基体互扩散严重。同时, 在涂层外层与内层之间出现了一条明

对比断口试样两侧的裂纹形貌可以发现, 无涂层侧的表面裂纹较少, 但裂纹深度大, 最大裂纹深度可达 400 μm, 且裂纹内壁已生长了一定厚度的氧化皮, 进一步说明这些裂纹在试样断裂前就已经存在。涂层侧的裂纹数量分布多, 但裂纹深度浅, 最大裂纹深度均未超过涂层厚度。上述结果表明, 导致持久断裂的最大裂纹源自试样的无涂层侧。一般而言, FeAl 金属间化合物虽然具有较高的高温强度和抗氧化性能, 但通常因脆性失效而导致其难以作为结构材料使用。作为涂层材料而言, FeAl 涂层因其本征强度和脆性导致了大量的微裂纹, 而这些微裂纹在一定程度上释放了应力, 并未导致应力集中。同时长期热暴露后, 涂层与基体界面析出的富 Cr 相、扩散孔洞以及氮化物等也会形成裂纹向基体内部扩散的阻碍^[26-27], 从而导致断裂未发生在涂层一侧。

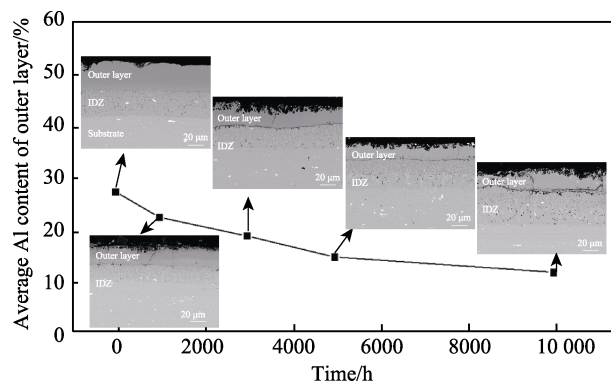


图9 650 °C 热暴露不同时间后的涂层形貌及表面铝浓度
Fig.9 Morphology and surface aluminum concentration of coating after thermal exposure at 650 °C for different time

显的氧化物带，能谱结果表明，这条氧化物带主要是氧化铝。这与更高温度下铝化物涂层的时效组织相似^[13]，其形成主要是涂层成形过程中残留的扩散孔洞进一步氧化造成的。

根据不同热暴露时间测试的样品成分分布及 XRD 结果，表 1 汇总了涂层时效过程中的主要物相，按照含量由多到少排列。结果表明，随着热暴露时间的增加，涂层发生了明显的退化。1000 h 后，涂层外层即有少量 Fe₃Al 出现，互扩散区（内层）出现了富 Cr(Si) 相；3000 h 与 5000 h 之后，物相种类没有明显的变化，但是低 Al 含量的物相分布更多；10 000 h 后，涂层外层的原始物相（FeAl）消耗殆尽，涂层的主要物相退化成 Fe₃Al 和析出的富 Cr(Si) 相。

涂层在 650 ℃ 热暴露 10 000 h 后，截面形貌及区域元素分布如图 10 所示。与涂层热暴露前的原始组织相比，涂层厚度显著增加，涂层/基体截面出现明显的起伏。区域的元素分布表明，涂层外层已经形成了大面积的富 Ni、Al 金属间化合物相，局部出现了富 Cr、Si 相，进一步说明了涂层与基体的互扩散是涂层退化的主要路径。在涂层内层，也同样出现了大量 NiAl 金属间化合物相以及 CrSi 相。在涂层/基体界面处，少量富 Cu 相析出。尽管涂层发生了明显的退化，但是涂层元素仍以 Fe、Al 为主，Al 的质量分数不低于 12%。全寿命周期的涂层组织退化行为仍有待进一步研究。

表 1 650 ℃ 热暴露不同时间后的涂层物相
Tab.1 Coating phases after heat exposure at 650 ℃ for different time

| Aging time/h | Phases in outer layer | Phases in IDZ |
|--------------|---|---|
| 0 | β-FeAl | β-FeAl, γ'-Fe ₃ Al |
| 1000 | β-FeAl, γ'-Fe ₃ Al | γ'-Fe ₃ Al, β-FeAl, α-Cr(Si) |
| 3000 | β-FeAl, β-Ni(Fe)Al, γ'-Fe ₃ Al | γ'-Fe ₃ Al, β-FeAl, β-Ni(Fe)Al, α-Cr(Si) |
| 5000 | γ'-Fe ₃ Al, β-Ni(Fe)Al | γ'-Fe ₃ Al, β-Ni(Fe)Al, α-Cr(Si) |
| 10 000 | γ'-Fe ₃ Al, β-Ni(Fe)Al | γ'-Fe ₃ Al, β-Ni(Fe)Al, α-Cr(Si), γ-Fe(Ni) |

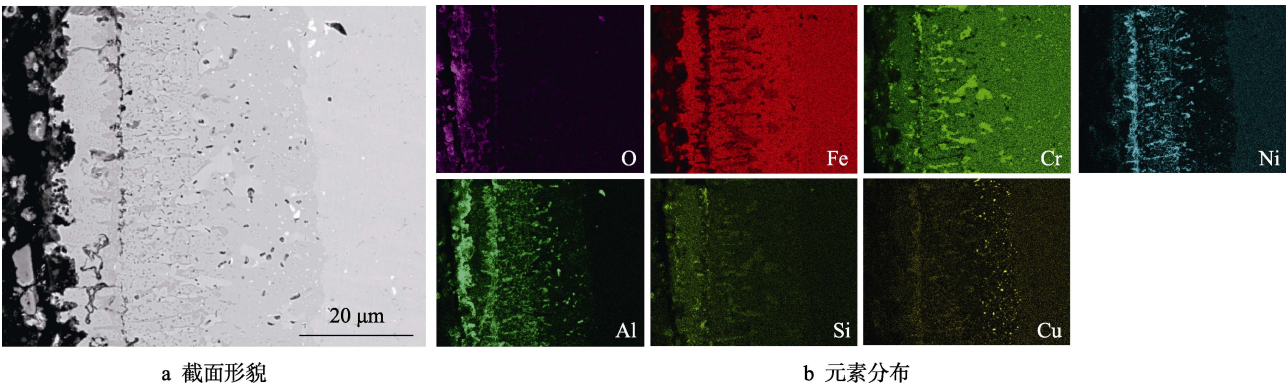


图 10 涂层在 650 ℃、10 000 h 热暴露后截面形貌及元素分布

Fig.10 Cross-sectional morphology and elemental distribution of coating after heat exposure at 650 ℃ for 10000 h: a) cross-sectional morphology; b) Element distribution

3 结论

- 1) 采用料浆法在 Super304H 锅炉管内壁制备了厚度约 40 μm 的铝化物涂层，涂层制备过程未对合金母材组织有显著影响。
- 2) 铝化物涂层在 650 ℃、1000 h 饱和蒸汽氧化后，氧化膜厚度小于 1 μm，氧化产物主要为 α-Al₂O₃，抗氧化能力优于表面喷丸及更高 Cr 含量的 HR3C 合金。
- 3) 铝化物涂层 Super304H 合金在 650 ℃ 高温时，强度与断裂韧性及母材相当，持久寿命与母材持平，蠕变断裂位置未发生在涂层一侧，涂层对合金的高温力学性能无显著影响。

4) 涂层在 650 ℃ 热暴露 10 000 h 后发生显著的退化，涂层外层的原始 FeAl 相消耗殆尽，涂层的主要物相退化成 Fe₃Al 和析出的富 Cr(Si) 相。

参考文献：

[1] ZHANG Nai-qiang, ZHU Zhong-liang, YUE Guo-qiang, et al. The oxidation behaviour of an austenitic steel in deaerated supercritical water at 600~700 ℃ [J]. Materials characterization, 2017, 132: 119-125.
[2] 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 Super304H at 650 °C[J]. Thermal power generation, 2016, 45(11): 42-47.
- [3] 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.
- [4] ZHOU Qing-wen, WANG Rui-kun, ZHENG Zhi-jun, et al. Interpretation for the fast sigma phase precipitation in the high intensity shot peened nanocrystallined Super304H stainless steel[J]. Applied surface science, 2018, 462(31): 804-814.
- [5] WANG Rui-kun, ZHOU Qing-wen, ZHENG Zhi-jun, et al. The negative effect of high-intensity shot-peening on the intergranular corrosion behavior of the Super304H austenitic stainless steel[J]. Corrosion science, 2018, 143: 390-402.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] SMIALEK J L, LOWELL C E. Effects of diffusion on aluminium depletion and degradation of NiAl coatings[J]. Journal of the electrochemical society, 1974, 121: 800-804.
- [9] GALETZ M C, OSKAY C, MADLOCH S. Microstructural degradation and interdiffusion behavior of NiAl and Ge-modified NiAl coatings deposited on Alloy 602 CA [J]. Surface and coatings technology, 2019, 364: 211-217.
- [10] KIANICOVÁ M, KAFRÍK J, TRNÍK J. Degradation of aluminide coatings deposited on nickel superalloys[J]. Procedia engineering, 2016, 136: 346-352.
- [11] XIANG Z D, ROSE S R, DATTA P K. Long term oxidation resistance and thermal stability of Ni-aluminide/Fe-aluminide duplex diffusion coatings formed on ferritic steels at low temperatures[J]. Intermetallics, 2009, 17: 387-393.
- [12] 周永莉, 鲁金涛, 杨珍, 等. Al-Si 涂层改性 TP347H FG 在 650 °C 饱和蒸汽下的氧化行为研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30(3): 273-278.
ZHOU Yong-li, LU Jin-tao, YANG Zhen, et al. Oxidation behavior of Al-Si coating modified TP347H FG in saturated steam at 650 °C[J]. Corrosion science and protection technology, 2018, 30(3): 273-278.
- [13] MEDVEDOVSKI E, DUDZIAK T. Protective coatings for high-temperature steam oxidation in coal-fired power plants[J]. Surface and coatings technology, 2019, 369: 127-141.
- [14] AGÜERO A, GONZÁLEZ V, GUTIÉRREZ M, et al. Comparison between field and laboratory steam oxidation testing on aluminide coatings on P92[J]. Materials and corrosion, 2015, 62: 561-568.
- [15] AGÜERO A, MUELAS R, GUTIÉRREZ M, et al. Cyclic oxidation and mechanical behaviour of slurry aluminide coatings for steam turbine components[J]. Surface and coatings technology, 2007, 201: 6253-6260.
- [16] BOULESTEIX C, GRÉGOIRE B, PEDRAZA F. Oxidation performance of repaired aluminide coatings on austenitic steel substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 326: 224-237.
- [17] BOULESTEIX C, PEDRAZA F, PROY M, et al. Steam oxidation resistance of slurry aluminum and aluminum/silicon coatings on steel for ultrasupercritical steam turbines[J]. Oxidation of metals, 2017, 87: 469-479.
- [18] 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.
- [19] LU Jin-tao, DANG Ying-ying, HUANG Jin-yang, et al. Preparation and characterization of slurry aluminide coating on Super304H boiler tube in combination with heat-treatment process[J]. Surface and coatings technology, 2019, 370: 97-105.
- [20] ZHANG Zhen, HU Zheng-fei, TU Hao-yun, et al. Microstructure evolution in HR3C austenitic steel during long-term creep at 650 °C[J]. Materials science and engineering: A, 2017, 681: 74-84.
- [21] AGÜERO A, GONZÁLEZ V, GUTIÉRREZ M, et al. Oxidation under pure steam: Cr based protective oxides and coatings[J]. Surface and coatings technology, 2013, 237: 30-38.
- [22] AGÜERO A, HERNÁNDEZ M, SANTABALLA A. Effects of a steam pre-treatment on the formation and transformation of alumina phases on Fe aluminide coatings[J]. Oxidation of metals, 2013, 79(5-6): 601-611.
- [23] SUNDAR R S, DEEVI S C. High-temperature strength and creep resistance of FeAl[J]. Materials science and engineering: A, 2003, 357: 124-133.
- [24] PELLEG J. Fracture in B2 intermetallics, Basic compounds for superalloys mechanical properties[M]. Amsterdam: Elsevier, 2018: 517-551.
- [25] ASME-2013, Boilers and pressure vessels code[S].
- [26] TEXIER D, MONCEAU D, HERVIER Z, et al. Effect of interdiffusion on mechanical and thermal expansion properties at high temperature of a MCrAlY coated Ni-based superalloy[J]. Surface and coatings technology, 2016, 30: 81-90.
- [27] GALIULLIN T, CHYRKIN A, PILLAI R, et al. Effect of alloying elements in Ni-base substrate material on interdiffusion processes in MCrAlY-coated systems[J]. Surface and coatings technology, 2018, 350: 359-368.
- [28] STOTT F H, HIRAMATSU N. Breakdown of protective scales during the oxidation of thin foils of Fe-20Cr-5Al alloys at high temperature[J]. Materials at high temperatures, 2000, 17: 93-99.
- [29] CHYRKIN A, PILLAI R, GALIULLIN T, et al. External α -Al₂O₃ scale on Ni-base alloy 602 CA—Part I: Formation and long-term stability[J]. Corrosion science, 2017, 124: 138-149.