

不同方法制备 K403 镍基高温合金渗铝层的氧化行为研究

杨久峰^{1a}, 舒小勇^{1a}, 董舒赫^{1a}, 汪云程², 彭晓^{1a,1b}

(1.南昌航空大学 a.材料科学与工程学院 b.江西省航空材料表面技术工程研究中心, 南昌 330063; 2.中国航发南方工业有限公司, 湖南 株洲 412002)

摘要: **目的** 研究采用包埋渗 (PCA)、料浆渗 (SA) 和化学气相沉积 (CVD) 3 种方法, 在 Ni 基高温合金 K403 上制备渗 Al 涂层的成分和结构差异及其对氧化行为的影响, 为采用相关方法制备高性能渗 Al 涂层提供理论和实验指导。**方法** 在 K403 上, 采用 3 种方法在 950 °C 下扩散渗 Al, 通过带能谱仪 (EDS) 的扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 和热重分析仪 (TGA) 分析不同方法制备的渗 Al 涂层的成分变化情况, 以及对 Al₂O₃ 生长机制的影响。**结果** 采用 SA、PCA、CVD 3 种方法扩散渗 Al, 均获得了 β-NiAl 涂层, 其中来自 K403 合金基体元素 (尤其是 Ti) 的掺杂情况各不相同, 掺杂浓度按照涂层制备方法排列顺序为 SA>CVD>PCA。在 1 000 °C 空气中恒温氧化, 结果表明, CVD 渗 Al 涂层的氧化速度最慢, PCA 最快, SA 居中。这是由于 Ti 的掺杂水平不同, 导致涂层的氧化行为, 尤其是亚稳态 θ-Al₂O₃ 向稳态 α-Al₂O₃ 的转变过程发生了变化。在氧化时, PCA 渗 Al 涂层快速生长 θ-Al₂O₃ 膜, 适量 Ti 的掺杂致使 CVD 渗层 α-Al₂O₃ 膜快速形成。虽然 SA 渗 Al 涂层在多数地方生长 α-Al₂O₃ 膜, 但过量 Ti 掺杂导致渗层析出较多大尺寸富 Ti 相, 快速外氧化和内氧化使得涂层的总氧化速度居于另 2 种涂层之间。**结论** 在 K403 上采用不同方法渗 Al, 合金元素的掺杂水平不同, 使得制备的 β-NiAl 涂层的氧化机制发生变化。

关键词: K403; 渗 Al 涂层; 包埋渗 Al; 料浆渗 Al; 化学气相沉积渗 Al; 氧化性能

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)06-0319-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.06.028

Oxidation Behaviors of Aluminized Coatings on K403 Ni-based Superalloy Prepared by Various Methods

YANG Jiu-feng^{1a}, SHU Xiao-yong^{1a}, DONG Shu-he^{1a}, WANG Yun-cheng², PENG Xiao^{1a,1b}

(1. a. School of Material Science and Engineering, b. Jiangxi Provincial Engineering Research Center for Surface Technology of Aeronautical Materials, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;
2. China Aviation Development Southern Industry Co., Ltd., Hunan Zhuzhou 412002, China)

ABSTRACT: Diffusion aluminized coating can grow protective Al₂O₃ film with high thermal stability, density and slow growth

收稿日期: 2022-05-26; 修订日期: 2022-10-31

Received: 2022-05-26; Revised: 2022-10-31

作者简介: 杨久峰 (1997—), 男, 硕士生。

Biography: YANG Jiu-feng (1996-), Male, Master.

通讯作者: 舒小勇 (1983—), 男, 博士。

Corresponding author: SHU Xiao-yong (1983-), Male, Doctor.

引文格式: 杨久峰, 舒小勇, 董舒赫, 等. 不同方法制备 K403 镍基高温合金渗铝层的氧化行为研究[J]. 表面技术, 2023, 52(6): 319-326.
YANG Jiu-feng, SHU Xiao-yong, DONG Shu-he, et al. Oxidation Behaviors of Aluminized Coatings on K403 Ni-based Superalloy Prepared by Various Methods[J]. Surface Technology, 2023, 52(6): 319-326.

speed in high temperature environment, which is widely against the high temperature oxidation to increase the life and protect the surface. Slurry aluminizing (SA), packing cementation aluminizing (PCA), and chemical vapor deposition (CVD) are three typical methods for preparing aluminized coating. Different coating structures and compositions can be obtained by different aluminized preparation methods, which may lead to difference in high temperature oxidation properties. To explore this difference, a Ni-based superalloy K403 was subject to diffusional aluminizing by three typical methods, and the oxidation resistance were evaluated.

The K403 alloy was cut into long squares of 20 mm×10 mm×2 mm as the base materials and was smoothed by sandpaper and then cleaned. By employing methods of SA, PCA, and CVD respectively at 950 °C, the diffusional aluminized coatings with about 40-60 μm thickness were prepared. High temperature oxidation tests were performed by the SETSYS evolution thermo-gravimetric analyzer (for in situ recording oxidation curves) in the air at 1 000 °C for 50 h. Then the surface and cross-sectional microstructure of the coating were observed with a scanning electron microscope (FEI Nova Nano SEM450). Then the component was analyzed by a energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) of each selected point taken by an energy spectrometer. The phase composition of the coating was analyzed by an X-ray diffractometer (D8ADVANCE-A25).

The aluminized coatings available at 950 °C by various methods were all composed of β-NiAl phase. However, the concentration of metals particularly Ti diffused into the coating from K403 was method dependent, with variation of the concentration of incorporated metal from high to low in order as follows: slurry aluminization (SA), pack cementation aluminization (PCA) and CVD aluminization. Oxidation in air at 1 000 °C showed that the aluminized coating prepared by PCA had the fastest oxidation rate, the CVD counterpart had the slowest, and the SA one was in the middle. The result was attributed to the difference in the concentration of the incorporated Ti, which could affect the β-NiAl coating's oxidation behavior, in particular, the phase transformation of meta-stable θ-Al₂O₃ to stable α-Al₂O₃. Different from the aluminized coating prepared by PCA which grew a θ-Al₂O₃ scale, the CVD counterpart with an appropriate concentration of incorporated Ti directly formed a more compact α-Al₂O₃ scale during oxidation. The incorporation of too much Ti into the aluminized coating prepared by SA lead to the precipitation of more large-sized Ti-rich phases. Its faster external and internal oxidation caused the coating, although it grew α-Al₂O₃ scale on major area, to have the oxidation rate slower than the aluminized coating prepared by PCA but faster than the CVD one. The dependence of the various aluminizing methods on the mechanisms for the growth of β-NiAl diffusion coatings and the oxide scales on them is discussed.

KEY WORDS: K403; aluminized coating; packing cementation aluminizing; slurry aluminizing; CVD aluminizing; oxidation performance

扩散渗 Al 涂层在高温环境下能够生长热稳定性高、致密、生长速度慢的保护性 Al₂O₃ 膜, 常用作电力、石化等设备热端部构件的高温防护。包埋渗 (PCA)、料浆渗 (SA) 和化学气相沉积 (CVD) 是制备扩散渗 Al 涂层的 3 种典型方法^[1-3]。PCA^[4-6]是将待渗样品埋入固体渗剂中, 渗剂由供铝剂 (如 Al 或 FeAl 粉末)、卤化物活性剂 (如 NH₄Cl) 和惰性填料 (如 Al₂O₃) 组成, 一般在惰性气氛中采用高温扩散渗 Al, 获得铝化物涂层。PCA 的设备和工艺较简单, 渗剂可重复使用。将渗剂混合均匀, 制成料浆, 并均匀喷涂在待渗样品表面, 然后在保护气氛下扩散渗 Al, 即 SA^[7-9]方法, SA 具有操作简便的特点。CVD^[10-12]的设备较复杂, 对气阀的控制要求较高, 通过 Ar 惰性载气向卤化室导入 HCl 或 Cl₂ 气体, 先流经熔融态 Al, 产生 AlCl_x 气体, 并与由另一路气路导入的 H₂ 在样品室发生还原反应, 产生活性 Al 离子, 随后活性 Al 离子沉积于样品表面, 并通过扩散反应形成铝化物涂层。CVD 渗 Al 样品不与固相或液相渗

剂接触, 渗后样品表面比 PCA 和 SA 的样品干净。

Ni 基高温合金应用广泛, 可通过扩散渗 Al 获得 Ni_xAl_y 涂层 (一般为 β-NiAl)。由于铝化物涂层的扩散生长机制可能因为渗 Al 方法的不同发生变化, 导致其抗氧化性能因掺入合金基体元素的水平不一而出现差异。目前, 报道不同方法制备铝化物扩散涂层的氧化行为对比研究还较少。为此, 这里选用一种 Ni 基高温合金 K403 为基体材料, 采用 SA、PCA、CVD 3 种方法在相同温度条件下进行扩散渗 Al, 比较不同方法制备渗 Al 涂层的合金元素掺杂情况及高温氧化行为, 阐明铝化物涂层“制备方法-组成结构-氧化行为”之间的内在关系, 对实际应用具有理论指导意义。

1 试验

1.1 渗 Al 涂层的制备

试验材料选用 K403 合金, 其化学成分如表 1 所

示。将合金切成尺寸为 20 mm×10 mm×2 mm 的小试样, 采用 600#SiC 砂纸打磨, 并在酒精丙酮(1:1)溶液中进行超声清洗, 然后分别采用如下所述的 PCA、SA 和 CVD 法进行渗 Al。

1) PCA 渗 Al。将试样埋入由 Al 粉(质量分数 10%, 平均粒径 40 μm)、Al₂O₃ 颗粒(质量分数 87.5%, 平均粒径 100 μm)、NH₄Cl(质量分数 2.5%) 渗料密实填充的钢筒中, 然后在马弗炉中于 950 °C 下恒温 4 h。

2) SA 渗 Al。将主要由 Al 粉和 NH₄Cl 组成的料浆均匀喷涂在试样表面后, 在烘箱中于 80 °C 下干燥, 然后将试样密封在真空玻璃管内, 并置于马弗炉中, 在 950 °C 下保温 10 h。

3) CVD 渗 Al。将试样悬挂在样品室后, 以流量 1 500 mL/min 的 Ar 气为载气, 将一定浓度的 Cl₂ 传输经过 Al 颗粒备置区, 然后进入含有 H₂ 的样品室中进行渗 Al。将样品室和 Al 颗粒备置区的温度都控制在 950 °C, 并保温 3 h。

表 1 K403 镍基高温合金化学元素组成

Tab.1 Chemical compositions of K403 Ni-based superalloy

Element	Ni	Al	Co	Cr	W	Mo	Ti
Mass fraction/%	Bal.	5.4	5.9	10.7	5.4	3.8	2.2

1.2 氧化实验

3 种渗 Al 涂层的氧化实验都在 Setsys Evo16 高温热重分析天平中进行, 在样品室中保持通入流量为 20 mL/min 的纯净空气。在开始氧化时, 将天平以 10 °C/min 的速度升至 1 000 °C, 并保温 50 h。

1.3 结构表征与氧化性能测试

采用 D8ADVANCE-A25 型 X 射线衍射仪(XRD)表征不同渗 Al 涂层氧化前后的物相, 并用带能谱仪(EDS)的 Nova Nano SEM450 型扫描电子显微镜(SEM)表征不同渗 Al 涂层及其氧化后的表面和截面形貌, 并进行分析。将氧化后的试样先经过化学镀镍, 再观察截面形貌。

2 结果与讨论

2.1 渗层相结构与成分分析

采用 PCA、SA 和 CVD 法在 K403 上制备的 3 种渗 Al 涂层的 XRD 图谱如图 1 所示。通过对比不同物相的标准图谱(ICSD Minerals), 确定各涂层均由 β-NiAl 相组成, 但不同方法获得的 β-NiAl 的不同晶面谱线与标准图谱位置(虚线所示)相比发生了微偏移。该结果与不同渗 Al 过程中涂层与 K403 基体的互扩散情况存在差异有关, 这点在后面有关涂层的成分分析结果中得到印证。K403 基体中的元素在

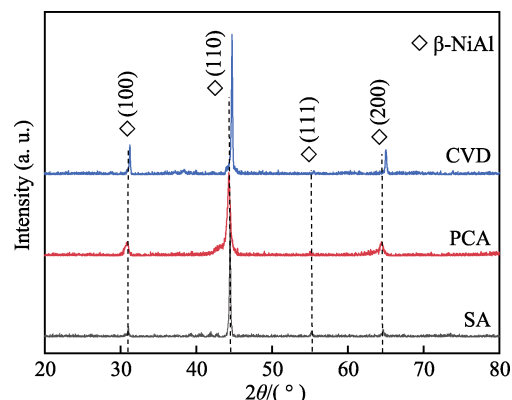


图 1 3 种渗 Al 涂层的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of three aluminized coatings

β-NiAl 相的掺杂水平和析出程度的不同都会导致 β 相的晶格常数发生变化, 由 Bragg 衍射公式可知^[13], 这可使 β 相不同晶面的衍射峰出现偏移。从图 1 可知 2θ 为 38°~43°, 采用 SA 制备的 β-NiAl 涂层出现了几个弱峰, 结合后面的 EDS 分析结果, 确定这些衍射峰为富 Ti 析出相。采用 CVD 和 PCA 制备的 β-NiAl 涂层的这几个弱峰不明显。

对 3 种方法在 950 °C 下渗 Al 制备的 β-NiAl 涂层的截面形貌进行分析, 测得涂层的厚度为 40~60 μm。厚度差异主要在于不同方法渗 Al 时在样品表面单位时间产生的 Al 活度不同, 导致涂层扩散生长的动力学有所不同。

采用 SA 制备渗层的 SEM 截面形貌及其相应的 EDS 元素面分布如图 2 所示。在渗层不同区域, Ni 与 Ti 的原子数分数比见表 2。从截面形貌特征可知, 涂层分为 3 层, 外层和中间层皆由 NiAl 相组成, 不同之处在于中间层较“干净”, 外层析出了许多大小不一的白色颗粒。EDS 点分析结果表明, 尺寸大的白色析出相(如图 2 中箭头所示)主要含 Ti, 细小的析出颗粒主要由 Cr、W、Mo 等元素组成。通过透射电镜分析, 确定内层也由 NiAl 相组成, 其中析出的细小颗粒主要由 Cr、W、Mo 等元素组成^[14]。外层、中间层、内层的 NiAl 相形貌特征差异与各自生长机制的不同有关。经研究发现^[14], 采用 SA 法渗 Al 的升温过程中, 在 690~950 °C 内, 样品表面发生了 Al 沉积及 Al→NiAl₃→Ni₂Al₃ 的扩散反应; 在 950 °C 时, 形成了单一的 δ-Ni₂Al₃ 涂层, 弥散析出了细小的富 Cr、W、Mo 颗粒, 以及一些大尺寸的富 Ti 析出相。随后在恒温过程中, δ-Ni₂Al₃/K403 界面发生了如下 2 个互扩散反应: 合金基体 Ni 元素通过界面向涂层扩散, 从而发生了 Ni₂Al₃→NiAl 退化反应; 同时, Al 通过界面向合金扩散, 促使后者发生 Ni+Al→NiAl 反应, 形成中间层。在合金转化为 NiAl 的过程中, Ti、Cr、W、Mo 等元素因固溶度的降低而析出, 使得随 Ni 外扩散进入中间层的 Ti、Cr、W、Mo 的含量显著降低, 因此该 NiAl 层显得较“干净”, 且随着恒

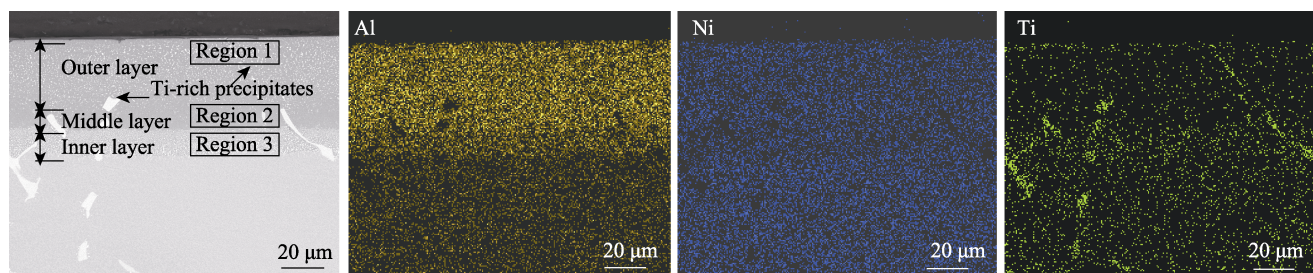


图2 SA法制备渗Al涂层的截面形貌和相应能谱分析

Fig.2 Cross-sectional morphologies and corresponding energy spectrum analysis of aluminized coating prepared by SA

表2 SA法制备的渗Al涂层不同区域
Ni与Ti的原子数分数比

Tab.2 Ni/Ti ratio in different regions of aluminized coating prepared by SA

Region	Region 1	Region 2	Region 3
$x(\text{Ni}):x(\text{Ti})$	51.60:37.54	50.38:40.64	30.83:41.91

温时间的延长而增厚。外层 NiAl 由原来已析出的耐熔金属颗粒的 $\delta\text{-Ni}_2\text{Al}_3$ 退化而来。从 Ni-Al 二元相图可知, $\beta\text{-NiAl}$ 为非化学计量金属间化合物, 在 950 °C 条件下 Al 的原子数分数为 38%~68%, 外层和中间层为 Al 过量 (Al 的原子数分数>50%) 的 $\beta\text{-NiAl}$ 相, 内层为 Al 不足的 $\beta\text{-NiAl}$ 相。当中间层和内层中的 Al、Ni 浓度在界面达到平衡时, 涂层与合金的界面扩散停止, 中间层和内层的 $\beta\text{-NiAl}$ 相均停止生长。

采用 PCA 制备的渗层的 SEM 截面形貌及其相应的 EDS 元素面分布情况如图 3 所示。涂层主要由较厚的外层和较薄的内层 $\beta\text{-NiAl}$ 组成, 两层均析出了少量的大尺寸富 Ti 相, 以及许多细小的富 Cr、W、

Mo 颗粒。PCA 的涂层结构与 SA 的涂层结构不同, 这可能与两者的 $\beta\text{-NiAl}$ 形成过程存在差别相关。如前所述, 在 SA 过程中, Al 在样品表面的沉积和 $\delta\text{-Ni}_2\text{Al}_3$ 的形成只发生在升温段, 在恒温段只发生单一 $\delta\text{-Ni}_2\text{Al}_3$ 相 (升温段所形成的) 在涂层/K403 界面向 $\beta\text{-NiAl}$ 退化的过程。在较高温度下 (950 °C 以上), PCA 涂层的生长主要依靠 Ni 向外扩散, 与表面的活性 Al 原子结合形成 $\beta\text{-NiAl}$ 相, 形成外扩散型涂层, 也称低活度渗铝 (LAHT) [15]。 $\beta\text{-NiAl}$ 涂层的生长主要由合金基体中的 Ni 向外扩散控制 [16], 涂层中 Al 向合金的扩散则占次要地位, 这会导致内层较薄。

采用 CVD 法制备渗层的 SEM 截面形貌及其相应的 EDS 元素面分布情况如图 4 所示, 其形貌特征与 PCA 渗层相似, 即均由较厚的 $\beta\text{-NiAl}$ 外层及较薄的 $\beta\text{-NiAl}$ 内层组成。不同在于 Ti 的掺杂浓度较低, 在外层 β 相中富 Ti 析出相比较少。从 Ti 元素的面分布及 EDS 点的分析统计结果来看, CVD 涂层中 Ti 的总体掺杂量高于 PCA 渗层, 但低于 SA 渗层。

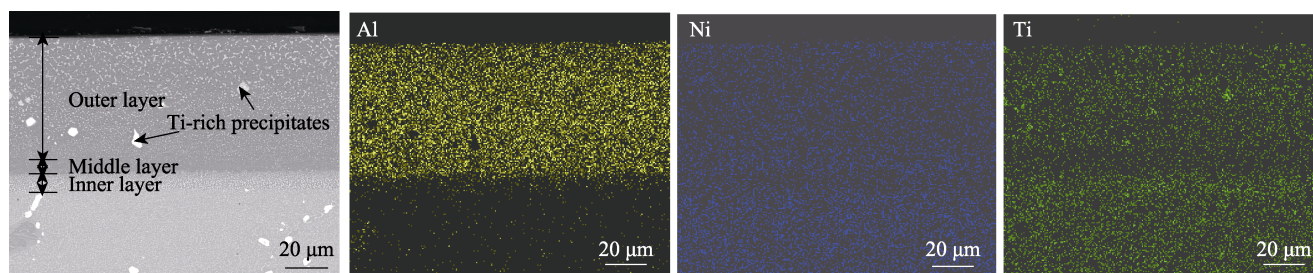


图3 PCA法制备渗Al涂层的截面形貌和相应的元素面分布

Fig.3 Cross-sectional morphologies and corresponding elemental mappings of aluminized coating prepared by PCA

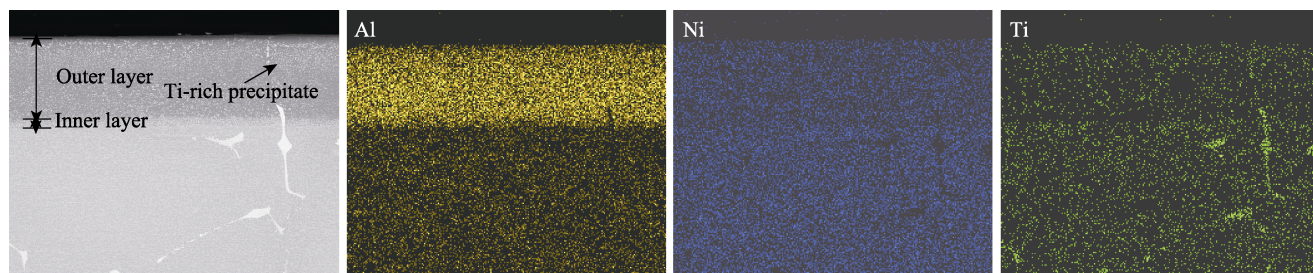


图4 CVD法制备的渗Al涂层的截面形貌和相应的元素面分布

Fig.4 Cross-sectional morphologies and corresponding elemental mappings of aluminized coating prepared by CVD

虽然 SA、PCA 和 CVD 3 种渗层的外层均为 β -NiAl 相, 但来自 K403 掺杂的合金元素 (尤其是 Ti) 的水平不同, 含量从高到低依次为 SA>CVD>PCA。Ti 掺杂浓度的不同, 导致 β -NiAl 富 Ti 相的析出情况存在差异。

2.2 渗层氧化行为

在 K403 表面分别采用 SA、PCA 和 CVD 3 种方法渗 Al 后, 在空气中 1 000 °C 下它的氧化速度均显著降低, 且在氧化 50 h 后未发生氧化膜剥落现象^[14]。采用 3 种方法制备的 β -NiAl 涂层在空气中 1 000 °C 下氧化的动力学曲线如图 5a 所示, 可见 PCA 的 β -NiAl 涂层氧化增重最多, CVD 涂层氧化增重最少, SA 涂层居于两者之间。从图 5b 进一步发现, 3 种涂层均表现为阶段性氧化过程, 符合抛物线规律, 从各涂层第 1 阶段的抛物线常数 (k_{p1}) 来看, SA 涂层 ($8.1 \times 10^{-13} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$) 比 CVD 涂层 ($1.0 \times 10^{-12} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$) 低, 比 PCA 涂层 ($1.3 \times 10^{-12} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$) 低得多。这与涂层中来自基体的合金元素 (尤其是 Ti) 的掺杂水平高低有关, 它导致涂层在氧化初期的亚稳态 θ - Al_2O_3 与稳态致密的 α - Al_2O_3 的生长情况, 以及 θ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 的转变速率均不相同。上述原因也是造成 CVD 涂层后期的氧化速度 ($k_{p4}=6.1 \times 10^{-14} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$) 明显低于 PCA 涂层 ($k_{p4}=1.9 \times 10^{-13} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$), SA 涂层后期的氧化速度 ($k_{p3}=1.5 \times$

$10^{-13} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$) 与 PCA 涂层差别不大, 这与 β -NiAl 中 Ti 浓度过高而析出较多大尺寸富 Ti 相有关, 在后面进一步验证。

经 50 h 氧化后, 对不同 β -NiAl 涂层进行 XRD 分析, 如图 6 所示。3 种涂层均形成了 Al_2O_3 膜, 且其中掺杂了少量 TiO_2 , SA 的 Al_2O_3 膜中的 TiC_2 含量最高。3 种涂层在 1 000 °C 下氧化 50 h 后的表面形貌如图 7 所示。在 PCA 涂层的 Al_2O_3 膜表面长出许多团簇状氧化物, 同时零星分布着白色 TiO_2 颗粒 (图 7a 中箭头所示), 从 “1” 区的高倍放大像可见团簇状氧化物呈晶须状, 大量研究表明 β -NiAl 金属间化合物及其涂层在低于 1 000 °C 下氧化时会优先生长这种晶须状的氧化物—— θ - Al_2O_3 ^[17-20]。SA 涂层表面 Al_2O_3 膜的形貌特征与 PCA 涂层的相比明显不同, 结果如图 7b 所见。除了分布大量 TiO_2 颗粒外, 其他地方的氧化膜平整, 无晶须状 θ - Al_2O_3 , 对这一区域 (如图 7b 中 “2” 区) 进一步放大分析可发现, 氧化膜大多由尺寸为 2 μm 左右的细小晶粒组成, 具有 α - Al_2O_3 的形貌特征。CVD 涂层生长的 Al_2O_3 膜的表面形貌如图 7c 所示, 箭头所示为 TiO_2 颗粒, 其数量显著低于 SA 涂层, 但高于 PCA 涂层, 并且在 TiO_2 生长之外的地方, Al_2O_3 膜的表面平整性低于 SA 涂层, 好于 PCA 涂层。“3” 区的高倍放大图像表明, 生长的 Al_2O_3 呈现短棒状形貌特征, 这是 θ - Al_2O_3 转变为 α - Al_2O_3 的形貌^[21], 原因在后面进一步讨论。

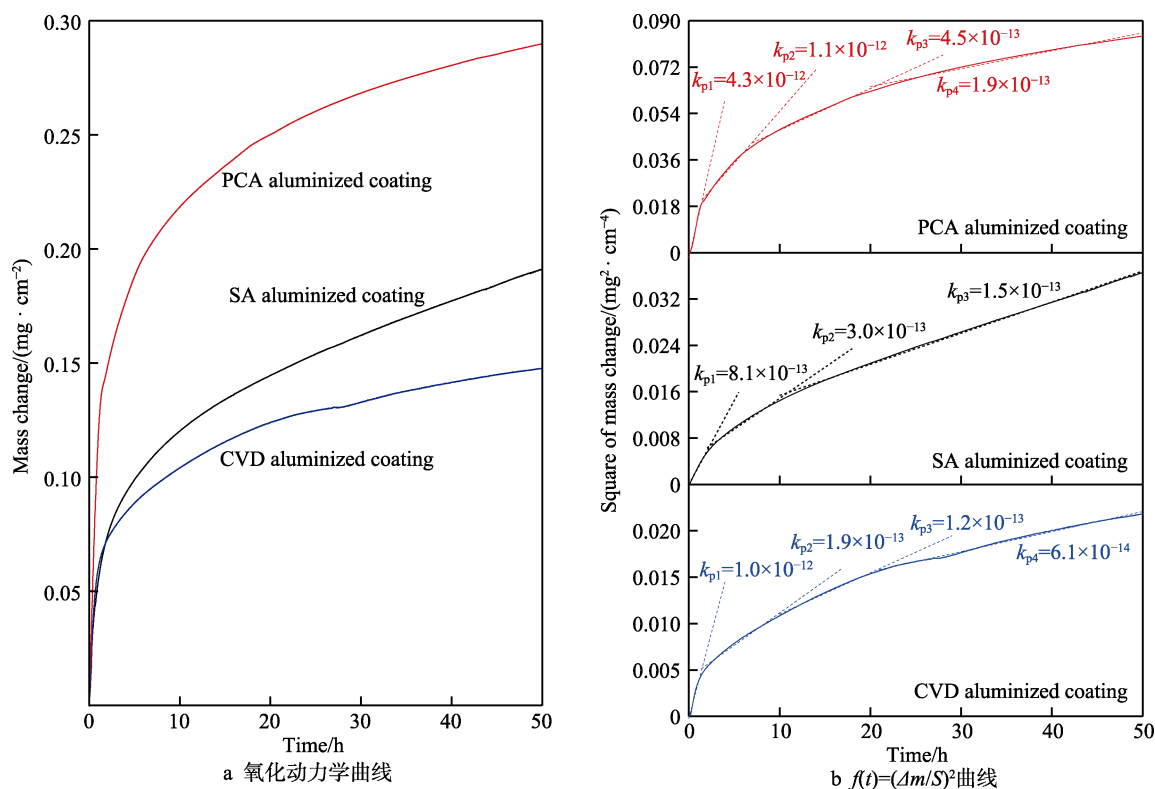


图 5 3 种渗 Al 涂层在空气中 1 000 °C 下氧化 50 h 的动力学曲线
Fig.5 Kinetics curves of three aluminized coatings after 50 h oxidation in air at 1 000 °C: a) oxidation kinetics curve; b) $f(t)=(\Delta m/S)^2$ curve

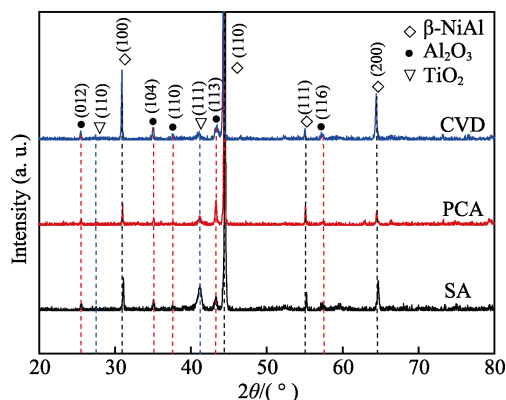


图6 不同渗Al涂层在1000℃下氧化50h的XRD图
Fig.6 XRD patterns of various aluminized coatings after 50 h oxidation in air at 1000 °C

3种涂层在空气中1000℃下氧化50h后的截面形貌如图8所示。从低倍图像可见,PCA涂层形成的 Al_2O_3 膜最厚(图8a),CVD其次(图8c),SA渗层的 Al_2O_3 膜最薄(图8b)。在SA渗层的部分地方长出了较厚的 TiO_2 ,这是它的氧化增重速度比CVD大的原因。从 Al_2O_3 膜的高倍图像进一步发现,CVD涂层(图8c)生长的 Al_2O_3 膜比PCA涂层的薄(图8a),但比SA的厚(图8b)。另外,SA涂层的 Al_2O_3 膜较致密、表面平整,无 θ 相晶须(图8b)。PCA涂层的 Al_2O_3 膜长出了 θ 相晶须,且膜内出现了空洞(图8a)。在CVD涂层的 Al_2O_3 膜内观测到的空洞较小且数量较少,其表面长出的 Al_2O_3 膜呈棒状(图8c),这是由于 θ 相晶须因转变为 α 相而尖端停止生长所致^[21]。

2.3 渗层氧化膜的生长机制

SA、PCA和CVD渗Al获得的均为 β -NiAl涂层,在1000℃下氧化时一般优先生长亚稳态的 θ - Al_2O_3 ^[17-23],经氧化一段时间后在 θ - Al_2O_3 /涂层界面会发生 θ - Al_2O_3 向稳态 α - Al_2O_3 的转变。由于 θ - Al_2O_3 内缺陷(位错、层错)浓度高,其生长受 Al^{3+} 的外扩散控制。其中, Al^{3+} 沿位错或层错面向外快速扩散,这是表面产生 θ - Al_2O_3 晶须的原因。 α - Al_2O_3 的生长速度主要受到 O^{2-} 的内扩散控制,氧化速度比 θ - Al_2O_3 慢1~2个数量级^[22]。当 θ - Al_2O_3 /涂层界面由 θ - α 形成连续的 α - Al_2O_3 层时,氧化速度将显著降低。如图5b所示,3种涂层的氧化速度分为多个阶段,这与氧化开始时各自的 θ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 生长情况及它们之间的相转变速度不同有关,该结果也与笔者以前的报道一致^[17-19]。当连续的 α - Al_2O_3 在涂层直接生长,或通过 $\theta \rightarrow \alpha$ 相转变在 θ - Al_2O_3 /涂层界面形成时,氧化速度显著降低。

综上所述,PCA制备的 β -NiAl涂层表面生长了大量的晶须状 θ - Al_2O_3 ,可推定 θ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 的相转变速度慢的原因是PCA涂层氧化速度较快。 θ - Al_2O_3 的氧化速度较快,在其生长过程中,随着 Al^{3+} 快速向外扩散,产生了离子空位,且由表面向基体扩散,会在氧化膜内缺陷处沉积形成空洞。CVD制备的 β -NiAl涂层表面生长的不是晶须状,而是棒状的 θ - Al_2O_3 。这是由于在氧化后期, Al^{3+} 向氧化膜表面的扩散速度变慢,因此不能维持晶须。这一结果归因于

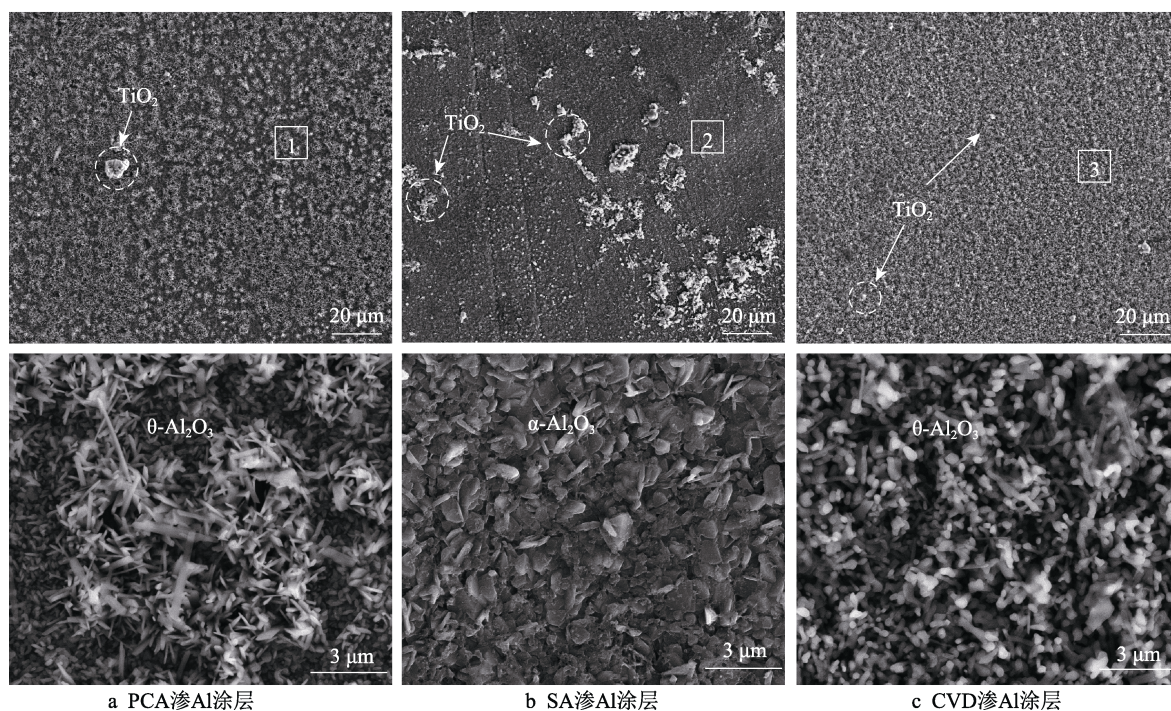


图7 3种渗Al涂层在1000℃下氧化50h后的表面形貌
Fig.7 Surface morphologies of aluminized coatings prepared by PCA (a), SA (b), and CVD (c) method after 50 h oxidation in air at 1000 °C

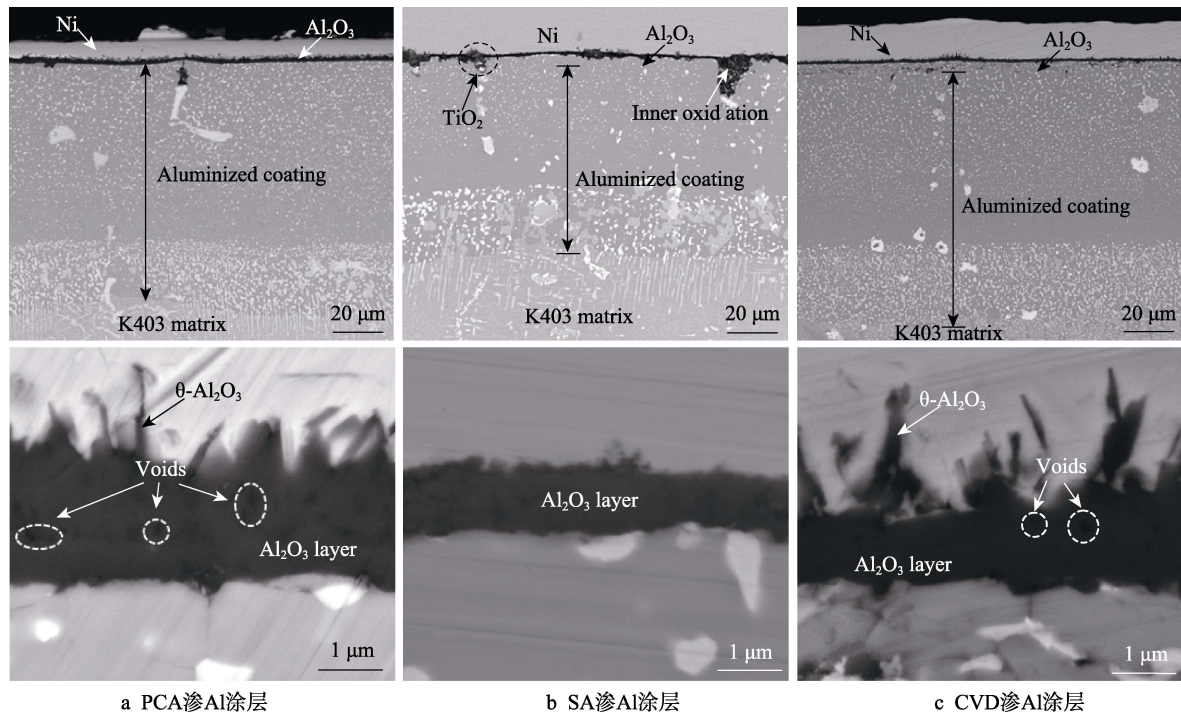


图 8 3 种渗 Al 涂层在 1 000 °C 空气中氧化 50 h 后的截面形貌
Fig.8 Cross-sectional morphologies of aluminized coatings prepared by (a) PCA,
(b) SA, and (c) CVD method after 50 h oxidation in air at 1 000 °C

CVD 涂层在氧化过程中 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相转变速度比 PCA 涂层快, 氧化膜随着内界面形成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 量快速增多, 其生长机制由 Al^{3+} 的外扩散占主导转为 O^{2-} 的内扩散占主导。此时 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶须的生长受到抑制, 晶须前段变钝、变粗 (如图 7c、图 8c 所示), 相似的结果也曾有报道^[21]。这也是 CVD 涂层与 PCA 相比, 所生长的 Al_2O_3 膜生长速度更慢且空洞更少的原因。SA 的 $\beta\text{-NiAl}$ 涂层的形成机制不同, 由 Ni_2Al_3 相转化为 NiAl 相所用的扩散时间较长, 导致涂层中掺进的 K403 合金元素 (尤其是 Ti) 较多, 它易氧化, 形成弥散的 TiO_2 微小颗粒。Huang 等^[24] 的研究表明, TiO_2 中 O 的亚点阵结构具有与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相同的密排六方 (hcp) 结构, 它能够通过降低 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形核能, 促进后者直接生长, 即略过 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相转变过程。由此可见, 较高浓度 Ti 掺杂使得 SA 渗 Al 涂层氧化时更快形成慢生长的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜, 因而看不到 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶须, 只在大多数地方发现了微小的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒 (图 7b), 这也是涂层大多数地方的氧化膜厚度比 PCA 和 CDV 低的原因 (图 8)。将较高浓度的 Ti 掺进 $\beta\text{-NiAl}$, 导致更多大尺寸富 Ti 相的析出, 不仅快速氧化形成了不具保护性的 TiO_2 (图 7b), 而且引起相应区域发生内氧化 (图 8b), 因此 SA 涂层的氧化速度比 CVD 的低, 但比 PCA 的高。

3 结论

分别采用气、固、液 3 种方法——化学气相沉积

(CVD)、固体粉末包埋 (PCA)、料浆 (SA), 于 950 °C 下在 Ni 基高温合金 K403 上渗 Al, 获得 $\beta\text{-NiAl}$ 涂层, 来自合金基体元素 (尤其是 Ti) 的掺杂情况各不相同, 其掺杂浓度依次为 SA 渗 Al 涂层 > CVD 渗 Al 涂层 > PCA 渗 Al 涂层。在 $\beta\text{-NiAl}$ 涂层中, 合金元素掺杂浓度的不同, 导致它们在 1 000 °C 下氧化时, 其亚稳态 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向稳态 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变机制不同。在 CVD 涂层中掺杂适量 Ti, 促进了致密稳态 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜的生长, 氧化速度最低。在 SA 涂层中, 因 Ti 的掺杂浓度过高, 因此析出了较多的大尺寸富 Ti 相, 它们的快速氧化使得涂层的总氧化速度高于 CVD 涂层。与上述 2 种方法相比, PCA 涂层因 Ti 的掺杂量较低, 在氧化时主要生长亚稳态的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜, 因而氧化速度最快。

由此可见, 在 K403 上采用不同方法渗 Al, 合金元素的掺杂水平的不同使得所制备的 $\beta\text{-NiAl}$ 涂层的氧化机制发生变化。研究结果将为选择更佳的扩散渗 Al 方法和工艺在 Ni 基高温合金上制备抗氧化性能优异的渗 Al 涂层提供指导。

参考文献:

- [1] PENG X. Metallic Coatings for High-Temperature Oxidation Resistance[M] Thermal Barrier Coatings, 2011: 53-74.
- [2] GOWARD G W. Progress in Coatings for Gas Turbine Airfoils[J]. Surface and Coatings Technology, 1998,

- 108/109(1/2/3): 73-79.
- [3] NICHOLLS J R. Advances in Coating Design for High-Performance Gas Turbines[J]. MRS Bulletin, 2003, 28(9): 659-670.
- [4] PICHOIR R, HAUSER J M. The Current Status of Coatings for High Temperature Applications[J]. Environmental Degradation of High Temperature Materials, 1980, 1: 6.
- [5] LEVINE S R, CAVES R M. Thermodynamics and Kinetics of Pack Aluminide Coating Formation on IN-100[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1974, 121(8): 1051.
- [6] XIANG Z D, BURNELL-GRAY J S, DATTA P K. Aluminide Coating Formation on Nickel-Base Superalloys by Pack Cementation Process[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36(23): 5673-5682.
- [7] GALETZ M C, MONTERO X, MOLLARD M, et al. The Role of Combustion Synthesis in the Formation of Slurry Aluminization[J]. Intermetallics, 2014, 44: 8-17.
- [8] SOLEIMANI DORCHEH A, GALETZ M C. Slurry Aluminizing: A Solution for Molten Nitrate Salt Corrosion in Concentrated Solar Power Plants[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 146: 8-15.
- [9] PEDRAZA F, PROY M, BOULESTEIX C, et al. Slurry Aluminizing of IN-800HT Austenitic Stainless Steel and Pure Nickel. Correlations between Experimental Results and Modelling of Diffusion[J]. Materials and Corrosion, 2016, 67(10): 1059-1067.
- [10] CHOY K L. Chemical Vapour Deposition of Coatings[J]. Progress in Materials Science, 2003, 48(2): 57-170.
- [11] YAVORSKA M, SIENIAWSKI J, ZIELIŃSKA M. Functional Properties of Aluminide Layer Deposited on Inconel 713 LC Ni-Based Superalloy in the CVD Process[J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2011, 56(1): 187-192.
- [12] ZIELIŃSKA M, ZAGULA-YAVORSKA M, SIENIAWSKI J, et al. Microstructure and Oxidation Resistance of an Aluminide Coating on the Nickel Based Superalloy Mar M247 Deposited by the CVD Aluminizing Process[J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2013, 58(3): 697-701.
- [13] Edward A. Elements of X-ray Diffraction[J]. Physics Bulletin, 1978, 29(12): 572.
- [14] 杨久峰. K403 镍基高温合金料浆渗铝涂层形成过程及抗高温氧化性能研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2022: 31-37.
- YANG Jiu-feng. Research on the Formation Process and High Temperature Oxidation Resistance of Slurry Aluminized Coating on K403 Nickel-Based Superalloy[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2022: 31-37.
- [15] DAS D K, JOSHI S V, SINGH V. Evolution of Aluminide Coating Microstructure on Nickel-base Cast Superalloy CM-247 in a Single-Step High-Activity Aluminizing Process[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29(8): 2173-2188.
- [16] GOWARD G W, BOONE D H. Mechanisms of Formation of Diffusion Aluminide Coatings on Nickel-Base Superalloys[J]. Oxidation of Metals, 1971, 3(5): 475-495.
- [17] KHAN A, HUANG Y, DONG Z, et al. Effect of Cr_2O_3 Nanoparticle Dispersions on Oxidation Kinetics and Phase Transformation of Thermally Grown Alumina on a Nickel Aluminide Coating[J]. Corrosion Science, 2019, 150: 91-99.
- [18] HUANG Y, PENG X. The Promoted Formation of an $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ Scale on a Nickel Aluminide with Surface Cr_2O_3 Particles[J]. Corrosion Science, 2016, 112: 226-232.
- [19] PENG X, GUAN Y, DONG Z, et al. A Fundamental Aspect of the Growth Process of Alumina Scale on a Metal with Dispersion of CeO_2 Nanoparticles[J]. Corrosion Science, 2011, 53(5): 1954-1959.
- [20] PENG X, LI T, PAN W P. Oxidation of a La_2O_3 -Modified Aluminide Coating[J]. Scripta Materialia, 2001, 44(7): 1033-1038.
- [21] PENG X, CLARKE D R, WANG F. Transient-Alumina Transformations during the Oxidation of Magnetron-Sputtered CoCrAl Nanocrystalline Coatings[J]. Oxidation of Metals, 2003, 60(3): 225-240.
- [22] 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.
- [23] ZHAO Wei, LI Zhuo-qun, GLEESON B. A New Kinetics-Based Approach to Quantifying the Extent of Metastable \rightarrow Stable Phase Transformation in Thermally-Grown Al_2O_3 Scales[J]. Oxidation of Metals, 2013, 79(3): 361-381.
- [24] HUANG Yuan-chao, PENG Xiao, CHEN Xing-qiu. TiO_2 Nanoparticles-Assisted $\text{A-Al}_2\text{O}_3$ Direct Thermal Growth on Nickel Aluminide Intermetallics: Template Effect of the Oxide with the Hexagonal Oxygen Sublattice[J]. Corrosion Science, 2019, 153: 109-117.

责任编辑: 彭颖