

异质双丝超音速电弧喷涂涂层的高温氧化行为和机理研究

任当精¹, 唐旭¹, 李雷¹, 张一凡¹, 江旭东¹, 许征兵^{1,2,3*}, 曾建民^{1,2,3}

(1. 省部共建特色金属材料与组合结构全寿命安全国家重点实验室, 南宁 530004;

2. 广西高校高性能结构材料及热表加工重点实验室, 南宁 530004;

3. 广西生态型铝协同创新中心, 南宁 530004)

摘要: 目的 采用异质双丝和同质双丝制备 3 种超音速电弧喷涂铁基涂层, 对比研究 3 种防护涂层在 700 °C 下的抗高温氧化性能。方法 采用光学显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对在 700 °C 高温氧化前后涂层的微观结构、表面形貌和化学成分以及物相组成进行表征和分析。采用 Matlab 软件对涂层的孔隙率进行测定, 采用显微硬度计测量涂层的显微硬度。结果 制备得到的 3 种涂层的孔隙率均低于 10%, 满足电弧喷涂的要求。3 种涂层的显微硬度均达到了 400HV 以上, 其中 FeAlCrMoVC/FeAlNiMoCrC 涂层的孔隙率最低、显微硬度最高, 分别为 5.00% 和 456.91HV。在 700 °C 循环氧化下, FeAlCrMoVC、FeAlNiMoCrC 和 FeAlCrMoVC/FeAlNiMoCrC 涂层的单位面积氧化增重分别为 10.67、3.32 和 2.02 mg/cm²。它们的氧化动力学符合经典的抛物线规律, 抛物线速率常数 (k_p) 分别为 3.08×10^{-10} 、 2.20×10^{-11} 和 5.60×10^{-12} g²·cm⁻⁴·s⁻¹。从高温氧化后涂层的扫描电镜图观察到, 异质双丝法制备的涂层表面氧化膜主要由 3 种致密形貌组成, 结合 EDS 和 XRD 分析, 推断它们主要由 Fe₃O₄、Fe₂O₃、Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 以及尖晶石结构的 NiCr₂O₄ 组成。截面分析发现, 异质双丝制备的 FeAlCrMoVC/FeAlNiMoCrC 涂层的内氧化和表面氧化膜厚度最小, 分别约为 5.3、24.7 和 118.2 μm。结论 涂层的内氧化从孔隙和氧化夹杂物等缺陷开始, 而生成的致密氧化物能够提高涂层的抗氧化性。超音速电弧喷涂制备的 3 种涂层都具有良好的抗高温氧化性能, 而异质双丝法制备的 FeAlMoCrC/FeAlNiMoCrVC 涂层的抗高温氧化性能更好。

关键词: 异质双丝; 超音速电弧喷涂; 铁基涂层; 动力学分析; 抗高温氧化性能

中图分类号: TG174.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)04-0077-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.04.007

High-temperature Oxidation Behavior and Mechanism of Hybrid Twin-wire Supersonic Arc Sprayed Coatings

REN Dangjing¹, TANG Xu¹, LI Lei¹, ZHANG Yifan¹, JIANG Xudong¹,
XU Zhengbing^{1,2,3*}, ZENG Jianmin^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Featured Metal Materials and Life-cycle Safety for Composite Structures, Nanning 530004, China;

2. Key Laboratory of High-Performance Structural Materials and Thermo-Surface Processing, Education Department

收稿日期: 2022-12-27; 修订日期: 2023-03-09

Received: 2022-12-27; Revised: 2023-03-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51961008); 广西自然科学基金 (2020GXNSFAA297269)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51961008); Guangxi Natural Science Foundation (2020GXNSFAA297269)

引文格式: 任当精, 唐旭, 李雷, 等. 异质双丝超音速电弧喷涂涂层的高温氧化行为和机理研究[J]. 表面技术, 2024, 53(4): 77-88.

REN Dangjing, TANG Xu, LI Lei, et al. High-temperature Oxidation Behavior and Mechanism of Hybrid Twin-wire Supersonic Arc Sprayed Coatings[J]. Surface Technology, 2024, 53(4): 77-88.

*通信作者 (Corresponding author)

of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning 530004, China; 3. Centre of Ecological Collaborative Innovation for Aluminum Industry in Guangxi, Nanning 530004, China)

ABSTRACT: Because of its low cost, easy operation, and high deposition efficiency, supersonic arc spraying technology is extensively used in the field of preparation and repair of protective coatings. Hybrid twin-wire arc spraying technology is a process that employs two kinds of metal wires with distinct compositions to prepare composite coatings. Nonetheless, little research has been conducted on the high-temperature oxidation resistance of iron-based coatings made with the hybrid twin-wire method. The work aims to adopt two kinds of wire materials with similar but different components to solve the problem of the large difference in melting point of hybrid twin-wire arc spraying. Three kinds of ultrasonic arc-sprayed iron-based coatings were prepared on 45 steel substrates by hybrid and homogeneous twin-wires. The microstructure, surface morphology, chemical composition and phase composition of the coatings before and after high-temperature oxidation at 700 °C were characterized by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), and X-ray diffraction (XRD). The porosity of the coatings was measured by Matlab software, and the microhardness of the coatings was measured by a microhardness tester. The porosity of the three coatings was all lower than 10%, which could meet the requirements of arc spraying. The microhardness of the three coatings reached above 400HV, among which the hybrid FeAlCrMoVC/FeAlNiMoCrC composite coating had the lowest porosity of 5.00% and the highest microhardness of 456.91HV. The high-temperature oxidation results showed that the mass gain/area of FeAlCrMoVC, FeAlNiMoCrC, and FeAlCrMoVC/FeAlNiMoCrC coatings reached 10.67, 3.32 and 2.02 mg/cm², respectively. Notably, the oxidation kinetics of the three coatings conformed to the classical parabolic law, and the parabolic rate constants (k_p) were 3.08×10^{-10} , 2.20×10^{-11} and 5.60×10^{-12} g²·cm⁻⁴·s⁻¹, respectively. According to the scanning electron microscopy (SEM) images after high-temperature oxidation, compared with the coating prepared by homogeneous twin-wires, the coating prepared through hybrid twin-wire was mainly composed of three dense morphologies. Combined with EDS and XRD analysis, it was inferred that they were primarily composed of Fe₃O₄, Fe₂O₃, Cr₂O₃, and Al₂O₃, and spinel NiCr₂O₄. Cross-section analysis demonstrated that the FeAlCrMoVC/FeAlNiMoCrC composite coating made by homogeneous twin-wires showed the thinnest internal oxidation and surface oxidation films of 5.3 μm, 24.7 μm and 118.2 μm. EDS element mapping results showed that oxygen and aluminum in the coating aggregated and overlapped with each other in the pores, which indicated that the internal oxidation mainly generated dense aluminum oxides. In addition, the internal oxidation of the coating started from defects including pores and oxidation inclusions, and the dense oxides generated could enhance the oxidation resistance of the coating. Three kinds of coatings prepared by supersonic arc spraying have good high-temperature oxidation resistance, while the FeAlMoCrC/FeAlNiMoCrVC composite coatings prepared by hybrid twin-wire method exhibit much better high-temperature oxidation resistance. This indicates that the supersonic arc spraying coating prepared by hybrid twin-wire method is the alternative way to improve the oxidation resistance in high temperature.

KEY WORDS: hybrid twin-wires; supersonic arc spraying; Fe-based coatings; kinetics analysis; high-temperature oxidation resistance

金属的高温防护一直是金属腐蚀与防护领域受关注的热点,热喷涂制备保护涂层是目前工业上应用较广泛的防护技术之一。其中的超音速电弧喷涂,因其成本低、易操作、沉积效率高,而深受工业用户的喜爱^[1]。为了解决采用电弧喷涂工艺制备涂层的高温氧化的问题,人们采用添加元素的方式进行了大量的研究。在涂层中添加 V、Mo、Nb 等金属元素能够提高耐磨性和耐热性, Nb 的加入能够起到细化晶粒的作用,促进一些硬质相的生成,进而提高涂层的硬度^[2]。在涂层中添加的 Mo 元素能促进 Cr、Al 和 Ni 3 种元素与氧结合,生成 Cr₂O₃、Al₂O₃ 和 NiCrO₄ 的复合型氧化膜。添加 V、Nb、C 可以有效提高抗氧化性,适当的 M/C 比可以抑制 Cr₂₃C₆ 和 Fe₂M 这些危害物相的

生成^[3-6]。

在涂层氧化机理方面, Li 等^[7]和 Cheng 等^[8]发现,铁基合金涂层在不同温度梯度和不同 Cr 含量的情况下,氧化膜的结构具有明显的区别。在一定条件下,随着温度或者 Cr 含量的增大,氧化膜中 Cr₂O₃ 物相强度增大,之后会在 Cr₂O₃ 氧化膜上逐渐生成越来越多更致密的尖晶石结构 FeCr₂O₄。当铬含量较少时,高温氧化产物由外层的 Fe₂O₃ (主要成分)、FeCr₂O₄ 和一些内部氧化物 Cr₂O₃ 组成^[9]。当 Cr 的质量分数在 30%~40% 时,抗氧化性能的提升不再显著,并且 Cr 在高含量中具有选择性氧化的特点。显然,在铁基合金中, Cr 含量的提升能够提高涂层抗氧化性能,且其存在一个最优值^[10]。Ni 具有良好的抗高温氧化性

能, 在镍铬合金涂层中, 随着铬的增加, 抗氧化性能越好, 并且大量的致密富铬氧化物能够限制 NiO 晶体生长^[11]。Leblond 等^[12]通过热模拟和有限元计算, 推导出了扩散屏障作用下的氧化沉积物更加精确的公式, 深化了内氧化向外氧化的过渡条件。

异质双丝电弧喷涂技术是利用 2 种不同成分的金属丝材来制备复合涂层的一种工艺, 但有关研究异质双丝法制备铁基涂层的抗高温氧化性能的文献很少^[13]。异质双丝能够将不同特性的涂层结合在一起, 在一定程度上满足了不同使用性能的需要, 可以降低成本^[14]。但异质双丝法对丝材的熔点、导电性等要求较高, 相差太大会出现熔化不全等现象。陈永雄等^[15]通过装配异步送丝机来解决这个问题, 能够在一定程度上解决该问题, 但是会导致设备费用有所增加和操作有所不便等问题。

本文的主要目的是研究课题组开发的粉芯丝材专利产品^[16-17], 采用 2 种成分相近但又不完全相同的丝材, 力图解决异质双丝电弧喷涂时熔点差异较大等问题, 并为异质双丝电弧喷涂制备质量优异的涂层提供新的思路。同时, 为了解决某型号 45 钢钛白粉酸解搅拌叶片在高温环境下服役寿命仅有 3~5 个月的问题, 通过采用超音速电弧喷涂 FeAlCrMoVC 和 FeAlNiMoCrC 同质双丝/异质双丝 2 种策略, 在 45 钢表面制备了 3 种涂层, 对比研究了 3 种涂层在 700 ℃循环氧化环境下的高温氧化行为及其机理, 探

索异质双丝电弧喷涂涂层的抗氧化性能特点, 为解决搅拌叶片早期高温氧化失效提供解决方案。

1 试验

1.1 涂层制备

论文采用 45 钢作为喷涂试验的基体材料, 为了防止喷涂后涂层出现应力集中并减少残余应力, 将基体的边缘切出半径为 1 mm 的倒角。喷涂前对基体表面的预处理流程为: 丙酮中清洗 (除油、除锈) → 喷砂处理。喷砂材料采用的是 24 目的 SiC, 工艺参数为气压 0.7 MPa, 角度 70°~90°, 距离约为 150 mm, 喷砂后基体表面的粗糙度为 5.0~8.0 μm。为了方便, 将自行设计的 2 种粉芯丝材制备的 FeAlMoCrVC 和 FeAlNiMoCrC 陶瓷涂层分别命名为 WCR-1、WCR-2, 通过这 2 种丝材采用异质双丝法制备得到的涂层命名为 WCR-3。电弧喷涂粉芯丝材直径为 2 mm, 粉末填充率约为 30%, 以 304 不锈钢为包覆皮, 填充的粉末具体成分如表 1 所示。本文使用超音速电弧喷涂 SX-600 型设备来制备涂层, 通过正交试验优化后的工艺参数如下: 电压 30 V, 电流 220 A, 雾化压力 0.65 MPa, 喷涂距离 180~200 mm。由于在喷涂过程中会出现氧化和烧损等情况^[18], 为了更好地研究涂层的抗氧化性能, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 检测 3 种涂层的成分, 检测结果如表 2 所示。

表 1 粉芯丝材的粉末成分配比
Tab.1 Powder composition of experimental cored-wire

Coatings	Steel strip	wt. %								
		Cr	Al	Ni	Mo	Nb	V	C	W	Fe
FeAlMoCrVC	304 stainless	18	13	—	14	6	7.5	17	5	19.5
FeAlNiMoCrC	steel	21	8	16	8	3	3	10	2	19

表 2 涂层的主要成分
Tab.2 Main chemical composition of the coatings

Coatings	wt. %									
	O	Cr	Al	Ni	Mo	Nb	V	C	W	Fe
WCR-1	11.26	13.30	3.75	0.81	3.08	1.80	1.91	7.71	1.41	54.97
WCR-2	10.61	16.74	2.47	10.21	2.10	0.84	0.57	6.45	0.39	49.62
WCR-3	10.09	15.01	3.22	7.55	2.86	0.96	0.83	7.56	1.45	50.47

1.2 表征方法

涂层物相分析采用 Rigaku D/MAX 2500V 型 X 射线衍射仪, 管电压为 40 kV, 管电流为 150 mA, 采用 Cu-K_α (λ=0.154 18 nm) 辐射, 衍射角 2θ 范围为 20°~80°, 扫描速度为 6 (°)/min, 最后使用 MDI 公司研发的软件 Jade6 中自带的标准 PDF 卡片进行衍射峰比对。使用光学显微镜 (OM) 和蔡司 (Sigma 300) 扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层氧化前后的表面和

截面形貌, 并用 (EDS) 能谱分析仪对显微组织进行成分分析。采用拉伸法来测试涂层的抗拉强度, 具体参照 GB/T 8642—2002 《热喷涂抗拉结合强度的测定》。参考 ASTM E2109-01 标准的方法 A, 使用 Matlab 软件测量涂层的孔隙率。采用 HVS-1000 显微硬度计测试涂层的显微硬度, 实验参照国标 GB/T 4340.2—2009 《金属材料维氏硬度试验》。因加入大量的硬质颗粒, 涂层的硬度分布不均匀, 所以选取不同区域内的 5 个点进行测量, 最后取平均值作为涂层硬度。

1.3 高温氧化测试

高温氧化测试采用循环氧化增重法,具体参考 GB/T 29037—2012《热喷涂抗高温腐蚀和氧化行为的保护涂层》。根据涂层的应用环境和参考的标准,本实验选用的是在马弗炉内大气氛围下的 700 °C 的高温环境。氧化试验前,将所有样品在丙酮中进行超声脱油脱脂,之后放入曾在 700 °C 下焙烧过的陶瓷坩埚中,样品连同坩埚在恒温干燥箱(Q/BKYY31-2000)中 85 °C 干燥 15 min,以保证循环氧化的称重量仅为实验样品的增重量。之后将每个装有样品的坩埚放入烧舟,烧舟再置入马弗炉内。样品质量采用灵敏度为 0.1 mg 的电子天平测定,称量放入马弗炉前试样在坩埚中的总质量作为基准质量,之后测量不同循环氧化时间后试样的质量变化并予以记录。实验前 3 个周期分别为 1、4、5 h,后 9 个周期均为 10 h,循环氧化试验总时间为 100 h。通过拟合和分析氧化增重数据绘制的氧化动力学曲线来探讨氧化动力学。通过氧化前后涂层的表面、截面形貌、成分和显微结构的变化,研究涂层的抗氧化机理。

2 结果及分析

2.1 喷涂涂层的分析

图 1 为 3 种涂层的 XRD 图谱。如图 1a 所示, WCR-1 涂层的相组成主要为 α -Fe 和 FeAl 金属间化

合物。此外,还存在微弱的 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 氧化物衍射峰,这主要是高速飞行的熔滴不可避免地与空气中的氧发生短暂接触而导致的^[19]。WCR-2 和 WCR-3 的物相组成相似,除了主相 α -Fe 和 γ -Fe 外,均含 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 氧化相,以及 AlNi 和 AlCr_2 金属间化合物相。3 种涂层均没有检测到明显的 Cr_2O_3 ,这可能与涂层中的成分有关。 α -Fe 和 γ -Fe 相的形成是由于涂层中 Ni 和 Cr 含量高导致的,其中 Ni 元素可以以任意比例溶于 γ -Fe 中,从而扩大 γ -Fe 区,而 Cr 元素则能够促进 α -Fe 的形成,减少 γ -Fe 区,是铁素体的组成元素^[20]。

图 2 是 3 种涂层的 SEM 截面形貌,表 3 是图 2c 中 WCR-3 涂层 A、B 区域的 EDS 分析结果。从图 2 中可以看出,3 种涂层呈典型的波浪态层状结构分布,涂层截面主要包含灰色、深灰色和黑色 3 个区域。结合表 3 的 EDS 分析可知,截面形貌 A 区域的氧含量为零,此处主要为金属相,B 区域的氧含量达到了 51.49%,此处主要为氧化物相,而黑色区域的景深较大,推断为孔隙。因此,整个截面主要以金属相为主,少量的氧化物相和孔隙随机分布在金属相间。氧化物相的存在是由于部分熔滴表面在喷涂过程中不可避免地与大气的氧气接触发生反应所致,而这些反应形成的氧化物相在一定程度上会影响熔滴的铺展性,进而影响涂层连续性,形成孔隙或孔洞^[21]。未熔相与涂层的扁平或波浪的形态不同,因其未熔化所以形态较为规整,呈颗粒状存在。对比 3 种涂层的截面形貌,

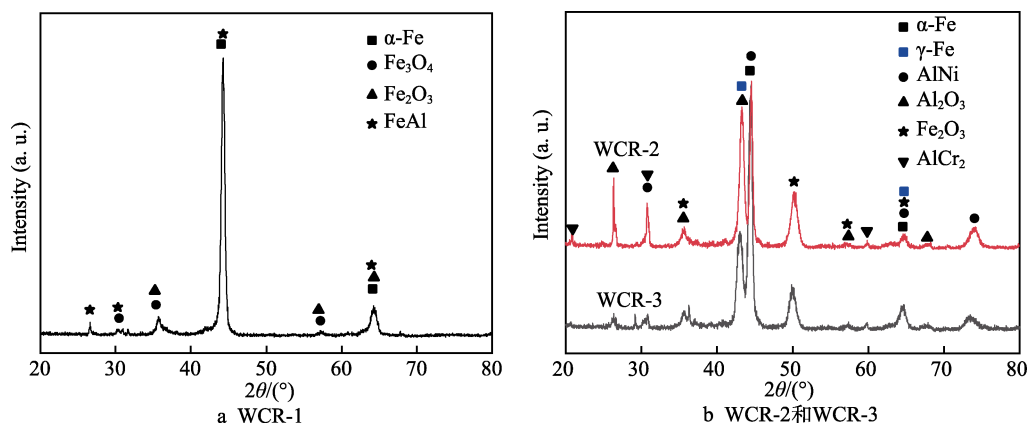


图 1 3 种涂层的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of the three coatings: a) WCR-1; b) WCR-2 and WCR-3

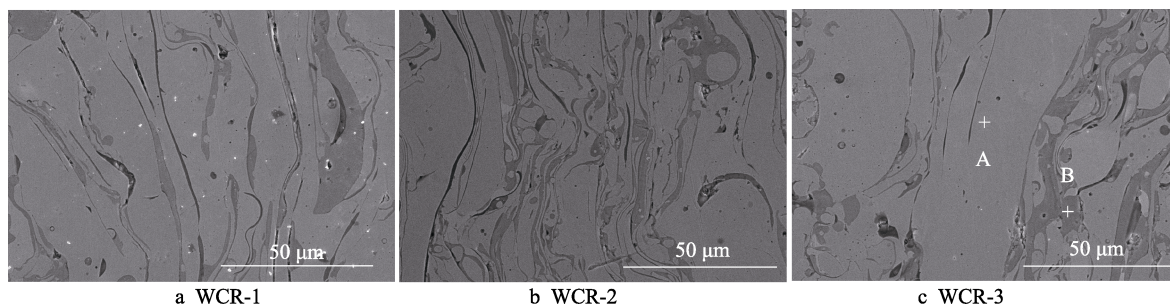


图 2 3 种涂层的截面形貌
Fig.2 Cross-section morphology of the three coatings

表 3 图 2c 中 A、B 区域的 EDS 分析
Tab.3 EDS analysis of A and B regions in Fig.2c

Regions	at. %								
	O	Al	W	V	Cr	Nb	Mo	Ni	Fe
A	0.00	3.31	0.17	2.04	29.58	0.28	1.02	7.37	56.23
B	51.49	8.86	0.09	2.49	9.68	0.18	0.77	0.04	26.40

WCR-1 的孔洞和未熔颗粒较多, 推断这与该涂层成分中硬质颗粒最多有关。

表 4 在一定程度上反映了 3 种涂层结构和密度大小的孔隙率和显微硬度值。从表 4 中可知, 3 种涂层的孔隙率均小于 10%, 满足电弧喷涂涂层的基本要求。其中 WCR-1 的孔隙率最大, WCR-2 次之, WCR-3 最小。对图 2 的截面分析可知, 孔隙率受涂层的氧化相和硬质颗粒影响, 因此推断 WCR-3 氧化相和硬质颗粒最少。3 种涂层的显微硬度均达 400HV 以上, WCR-3 的最大。推断与 WCR-3 涂层的成分和熔滴的铺展性有关, 因为熔滴的铺展性越好一般意味着涂层的结构更紧密^[21]。由以上分析可知, 推断 WCR-3 涂层的结构和密度相对较好。图 3 为 3 种涂层在高温氧化测试前的表面形貌。从图 3 中可以看出, 3 种涂层

表面均无明显的裂纹、未熔颗粒等缺陷。在涂层表面, 可分为平坦区和飞溅区。光滑平坦区是由最先撞击基体的熔滴铺展冷却形成的, 而飞溅区是由熔滴撞击后反弹冷却凝固形成的。从表面形貌来看, WCR-3 涂层的平坦区相对较多, 说明它的铺展性相对更好。这意味着涂层的结构更紧密, 气孔更少, 这与孔隙率和显微硬度的分析基本吻合。

表 4 3 种涂层的孔隙率和显微硬度的平均值
Tab.4 Average values of porosity and microhardness of the three coatings

Coatings	Porosity value/%	Microhardness (HV)
WCR-1	6.75	416.66
WCR-2	5.66	402.25
WCR-3	5	456.91

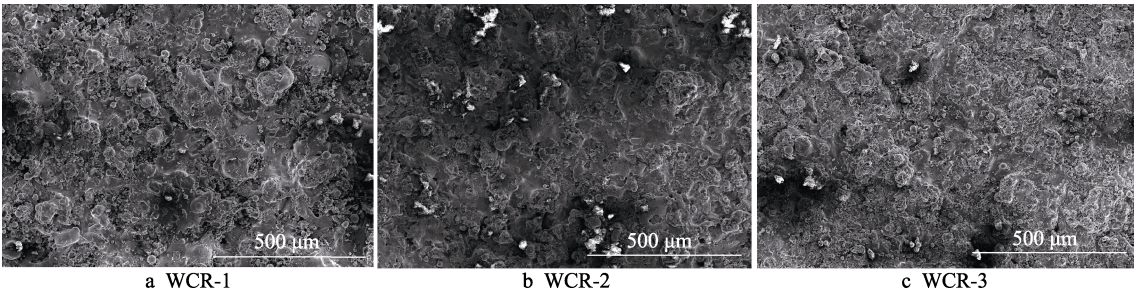


图 3 3 种涂层的 SEM 形貌
Fig.3 SEM morphology of three coatings

2.2 涂层氧化动力学分析

图 4 绘制了 3 种涂层试样在 700 °C 空气中循环氧化 100 h 的氧化动力学曲线和拟合曲线。从图 4a 中不难发现, 所有涂层的氧化动力学曲线可以分为 2 个阶段。分别为前 10 h 氧化增重量快速增加的第一阶段, 以及氧化增重量随着氧化时间的增加变得缓慢的第二阶段。第一阶段, WCR-1 的氧化动力学曲线的斜率最大, 呈线性关系, WCR-3 的最小。这推断是由于 WCR-3 形成致密的氧化膜速率远高于其他 2 种涂层, 且在第二阶段时, WCR-3 的氧化动力学曲线最为平缓。经过 700 °C 的 100 h 循环氧化试验后, 3 种涂层的累计增重量最大的是 WCR-1, 最小的是 WCR-3。WCR-1、WCR-2 和 WCR-3 的累积质量增重分别为 10.67、3.32 和 2.02 mg/cm², WCR-3 的质量增益仅为 WCR-1 的 18.93% 和 WCR-2 的 63.13%。氧化增重结果表明, 异质双丝法制备的 WCR-3 的抗高温氧化性高于 WCR-2, 且远高于 WCR-1。

通过回归分析, 3 种涂层的氧化动力学曲线均符合幂函数定律, 见式 (1)。

$$(\Delta w)^n = kt \tag{1}$$

式中: Δw 为单位面积的氧化增重量; k 为氧化速率常数; n 为氧化指数; t 为氧化时间。

通过对数据的拟合, 发现第二阶段的动力学曲线符合经典的抛物线定律。图 4b 给出了在第二阶段中经高温循环氧化的涂层试样的 $(\Delta w)^2$ 与 t 的曲线图, 抛物线反应速率常数 k_p 的计算值如图 4b 所示^[22]。WCR-1 的抛物线反应速率常数 (k_p) 最大, WCR-2 的次之, WCR-3 涂层的最小, 分别为 3.08×10^{-10} 、 2.2×10^{-11} 和 $5.6 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 。而抛物线速率常数越大, 涂层的氧化速率越快。

$$\ln \Delta w = 1/n \ln t + 1/n \ln k \tag{2}$$

对式 (1) 两边取对数, 得到式 (2), 并根据式 (2), 在图 4c 中显示了氧化增重的对数 $\ln \Delta w$ 与时间对数 $\ln t$ 之间的关系, 将数据代入便得到 Wagner 理论中的氧化指数 n ^[23]。当氧化指数 n 为 2 时, 氧化动力

学符合抛物线规律,此时氧化膜中离子的扩散速率控制着氧化速率。在氧化过程中氧化指数 n 越大,氧化膜的保护和扩散阻碍作用更大,氧化速率越慢^[24]。由关系图可求得 $n_1=1/0.49=2.04$, $n_2=1/0.25=4$, $n_3=1/0.22=4.55$ 。因此,3种涂层的幂函数方程分别为式(3)~(5)。

$$(\Delta w_{\text{WCR-1}})^{2.04} = 3.08 \times 10^{-10} t \quad (3)$$

$$(\Delta w_{\text{WCR-2}})^{4.00} = 2.20 \times 10^{-11} t \quad (4)$$

$$(\Delta w_{\text{WCR-3}})^{4.55} = 5.60 \times 10^{-12} t \quad (5)$$

综合分析可知,在3种涂层第二阶段的氧化反应过程中主要由扩散机制控制,氧化速率较慢。结合氧化速率和3种涂层的 Δw 可知,异质双丝复合涂层的抗高温氧化性能更胜于它的2种同质双丝涂层,且高于高Cr含量的铁基、镍基涂层的抗氧化性能,具有很高的研究价值^[8,11]。

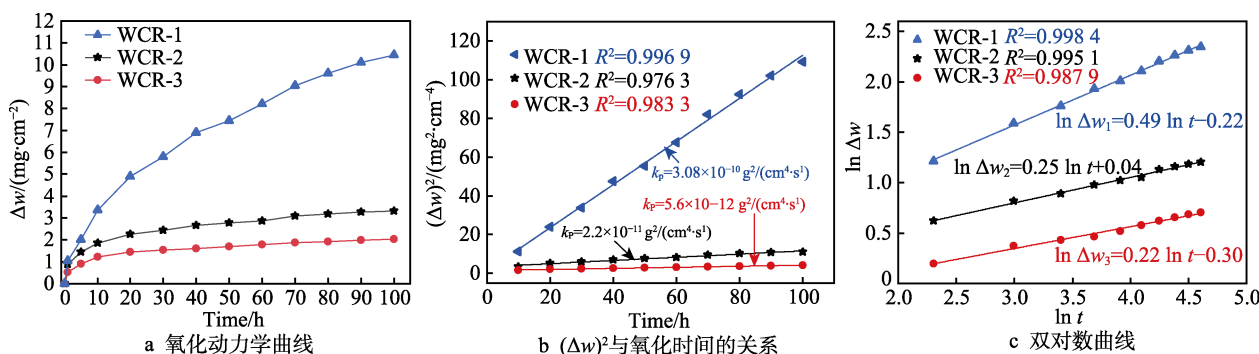


图4 涂层在 700 °C 的静态氧化动力学

Fig.4 Constant temperature oxidation kinetics of the sample at 700 °C: a) Oxidation kinetic curve; b) relationship between $(\Delta w)^2$ and oxidation time(t); c) double logarithmic curve

2.3 氧化产物的物相分析

在经过 700 °C 的高温氧化循环测试后,3种涂层的 XRD 图谱如图 5 所示。从表 5 对应氧化物物相的 EDS 知,WCR-1 涂层的 Fe 和 O 元素含量均远高于其他元素,结合图 5a 的物相标定,推断其被氧化后的氧化物主要为 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 ,以及少量 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 等氧化物。结合 EDS 分析和图 5a 物相标定,可知高温氧化后 WCR-3 复合涂层和 WCR-2 涂层的物相组成基本一致,除了形成相应金属氧化物外,还形成了具有尖晶石结构的致密氧化物 NiCr_2O_4 ,能够阻止试样被进一步氧化。它们之间的区别在于 WCR-3 复合涂层的氧化物衍射峰比较均匀,而 WCR-2 只在一些氧化物衍射峰上表现强烈。与氧化前相比,3种涂层中的 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 等氧化物相的衍射峰强

度明显增加。结合表 5 中对表面形貌的 EDS 分析,推断在高温氧化的过程中,由于高温存在时间较电炉喷涂的时间大大延长,增加了涂层的氧化通道,因此生成了更多的物相,使这些氧化相对应的衍射峰增强。

2.4 高温氧化后涂层的表面分析

图 6 为 3 种涂层 700 °C 氧化后的表面形貌,表 5 是图 6 中涂层表面不同形貌的化学成分。与图 3 相比,氧化后涂层表面形成了致密的氧化膜,但不同涂层的氧化膜形貌不同。对比图 6a、b、c 中 3 种涂层的整体形貌,可以发现 700 °C 高温氧化后的 WCR-2 表面最为平整连续。WCR-1 涂层表面整体上具有明显的沟痕,氧化层呈岛屿状分布。WCR-3 氧化后的表面形貌也有岛屿状,但更加致密且几乎无沟壑。

在图 6d、e 中发现,WCR-1 和 WCR-2 涂层表面

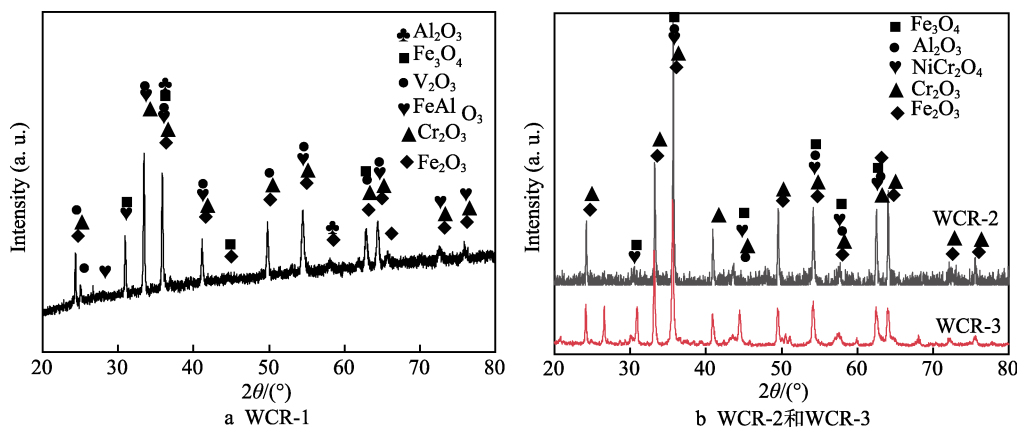


图5 高温氧化测试后涂层的 XRD 谱图

Fig.5 XRD pattern of the coatings after the high temperature test: a) WCR-1; b) WCR-2 and WCR-3

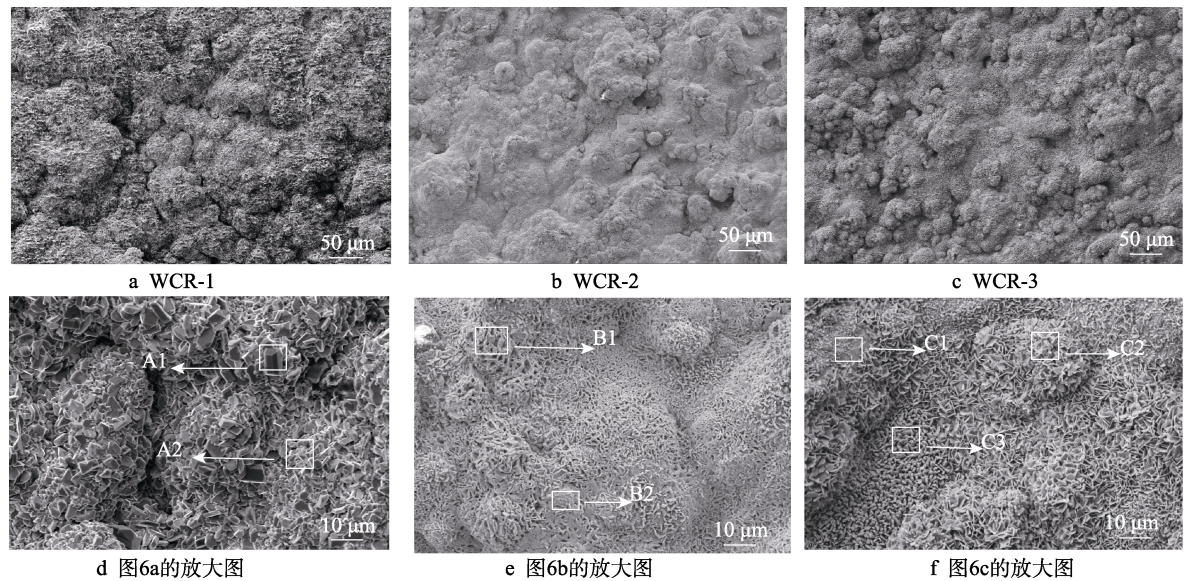


图 6 700 °C 循环氧化试验 100 h 后涂层的表面形貌

Fig.6 Surface morphology of the coatings after the cyclic oxidation test at 700 °C for 100 h: a) WCR-1; b) WCR-2; c) WCR-3; d) enlarged image of Fig.6a; e) enlarged image of Fig.6b; f) enlarged image of Fig.6c

的氧化产物主要由 2 种形貌组成。WCR-1 的氧化产物呈堆叠态分布,是由大小不一的块状无规则地紧密排列构成的。结合 A1、A2 位置的 EDS 分析结果中的氧含量差异,推测是由于前期致密的氧化膜不能连续生长,导致氧向里扩散并在原氧化物下形成新的氧化膜。根据 EDS 元素分析并结合 XRD 组分分析,综合推断 WCR-1 表面主要由 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 和少量 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 等氧化物组成。WCR-2 涂层的氧化膜主要为:连续致密网状 B1,以及填补在网格中的致密化合物 B2。从表 5 的 EDS 发现,B2 比 B1 的氧含量更大并且含有 2.45% 的 Ni 元素,结合 XRD 的分析,推断连续的致密网状 B1 主要由 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 和少量 Al_2O_3 组成,致密的化合物 B2 可能主要由 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 和少量的 NiCr_2O_4 、 Al_2O_3 组成。从形貌上看,致密的氧化物填充在网格状中形成更致密更稳定的氧化膜,能更有效地阻止进一步氧化。但是,从图 6b、e 中发现致密化合物并没有填充所有网格,对氧起到的屏障作用有所不足。

由图 6f 发现,WRC-3 的致密氧化层主要由 3 种

形貌组成;平滑致密区域 C1 和无规律方向紧密排布的细小片状 C2,以及主要分布在低谷处紧密排布的不规则颗粒物 C3。通过对这 3 种形貌的氧化物进行的 EDS 分析发现,含有 Ni 元素或 Ni 含量更高,氧化物更致密。结合 EDS 和 XRD 的组分分析,推断致密的氧化物 C1 主要由 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 和 NiCr_2O_4 以及少量的 Al_2O_3 组成;EDS 结果显示 C2 的片状结构主要由 Fe、Cr 和 O 以及少量的 Al 元素组成,推断形成 C2 这种结构是由于在没有 Ni 且 Al 和 Cr 含量较低的情况下,使该区域的氧化物结构根据化学成分而形成^[21]。结合 XRD 分析,推断区域 C2 主要由 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 和少量 Al_2O_3 组成;根据对 3 种形貌和 EDS 的分析,推断 C3 是由于 Ni 元素含量较少不足以形成连续致密的氧化物,从而形成了致密的颗粒状。结合 EDS 和 XRD 分析,推断不规则颗粒物 C3 主要由 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 和少量的 NiCr_2O_4 组成。

抗高温氧化性不仅取决于化学成分,还取决于表面形貌和表面氧化层的稳定性等特征。对比 3 种涂层

表 5 不同区域氧化产物的 EDS 分析
Tab.5 EDS analysis of oxidation products in different regions

Location	wt. %								
	Fe	Cr	Ni	Al	V	Mo	Nb	W	O
A1	57.67	7.32	—	2.08	0.95	0.53	3.97	3.12	24.35
A2	39.52	3.90	—	3.46	15.48	3.85	0.28	1.82	31.70
B1	70.79	17.16	—	0.21	0.28	—	—	0.19	11.37
B2	57.86	15.71	2.45	0.99	0.42	—	—	—	22.57
C1	26.78	8.61	16.10	1.17	13.93	0.16	0.09	0.45	32.71
C2	49.20	15.95	—	2.49	—	0.10	1.03	1.33	29.90
C3	46.83	14.77	0.78	2.15	0.67	—	1.24	1.42	32.14

表面的氧化膜,其中 WCR-1 表层的氧化物微观结构的连续性、稳定致密最差。相比之下,异质双丝法制备的 WCR-3 的氧化膜形貌呈多样性且足够致密,具有良好的抗氧化性能。然而,顶部的氧化结构分析并不能完全揭示涂层氧化性能差异的实际原因,截面分析为氧化机理的建立提供了更多的依据。

2.5 高温氧化后涂层截面分析

图 7~9 是循环氧化测试后的 3 种涂层的截面形貌和 EDS 元素面分布图。在单位面积下,3 种涂层与氧化前的截面形貌(见图 2)对比发现,氧化后涂层内的氧化相更大,尤其是靠近涂层表面的地方。对比氧化前后涂层截面中的暗灰色大小,发现越往涂层中部变化也越小。此外,对比 3 种涂层,从 WCR-3 到 WCR-2 再到 WCR-1,涂层内的氧化物相面积逐渐增大,由此推断 WCR-3 涂层在高温下氧化相对较轻。

根据图 7~9 的元素面分布结果可知,在 3 种涂层中的主要元素 Fe、Cr、Ni 分布比较均匀,而 O 元素和 Al 元素出现了富集现象。O 元素的富集区域主要为涂层表面、内氧化相和孔隙。最为严重的是涂层表面,其次是孔隙,最后才是内氧化相,结合氧化前后的氧化相变化,推断涂层在高温环境下发生了一定的内氧化。Al 则是在氧化相和孔隙周围出现了富集现象,尤其是涂层孔隙附近富集最为严重。3 种涂层中 WCR-3 的 Al 的富集现象最轻,这与 Al 的含量和分布有着直接的关系。因为 Al 在喷涂过程由于熔点低会优先与表面的氧反应,从而生成难熔氧化物,而难熔氧化铝膜阻止了它与其他成分和其他熔滴的合金化,同时也容易出现孔隙^[21]。通过 Al 与 O 元素在内

部孔隙和氧化物相区域的重叠分布,推测孔隙处内氧化的产物主要是铝的氧化物。根据图 7b 中孔隙处形貌和 EDS 结果,证实了致密的内氧化产物主要是 Al 的氧化物,它能够起到填充孔隙和微裂纹的作用,进一步提高了涂层的高温抗氧化性。

图 10 显示了循环氧化测试后从涂层中间到表面的截面线扫描结果。结果表明,从内部到涂层表面, WCR-1 和 WCR-2 氧化膜中的 Fe 和 Cr 的浓度由高到低分布,涂层内部则分布较均匀,没有很突出的变化。WCR-3 的 Fe 浓度分布较均匀,但 Cr 的浓度呈现逐渐升高的趋势。3 种涂层的 O 浓度值从涂层内部到表面均呈现出一个缓慢增加的现象,经过氧化膜时 O 浓度值急剧升高。在经过孔隙和氧化相时, O 与 Al 元素线谱的浓度峰值均明显增大,而在其他区域均较平缓。在 WCR-3 和 WCR-2 中,通过线扫描结果推断 WCR-3 中的 Ni 比 WCR-2 分布均匀,并且 Ni 的浓度在 2 种涂层的氧化膜中与内部相比存在一个较高的值。推断出这 2 种涂层表面的氧化膜存在一定厚度的 Ni 的氧化物。

图 11 是 700 °C 循环氧化 100 h 后涂层的光学显微镜截面形貌。从图 11 可观察到,涂层表面在氧化过程中形成了一定厚度的深灰色氧化膜。经过测量 3 种涂层的氧化膜的平均厚度从大到小为 WCR-1>WCR-2>WCR-3,分别约为 118.2、24.7 和 5.3 μm。从图 11a 中不难发现, WCR-1 氧化膜的微观结构疏松多孔。结合 3 种涂层的氧化膜截面形貌、表面形貌以及 EDS 和 XRD 分析,不难发现 WCR-3 具有更强的抗氧化性能,图 4a 的氧化动力学曲线和总增重量也证明了这一点。

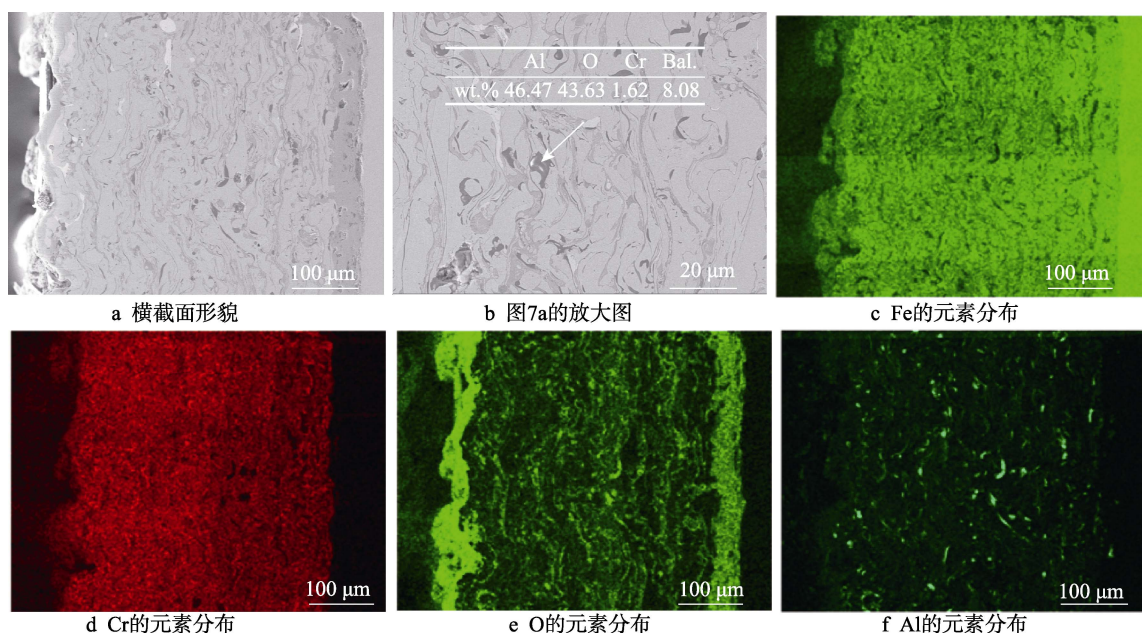


图 7 700 °C 氧化后 WCR-1 涂层的横截面

Fig.7 Cross section of WCR-1 after oxidation at 700 °C: a) cross-sectional morphology; b) enlarged image of Fig.7a; c-f) element mapping of Fe, Cr, O and Al

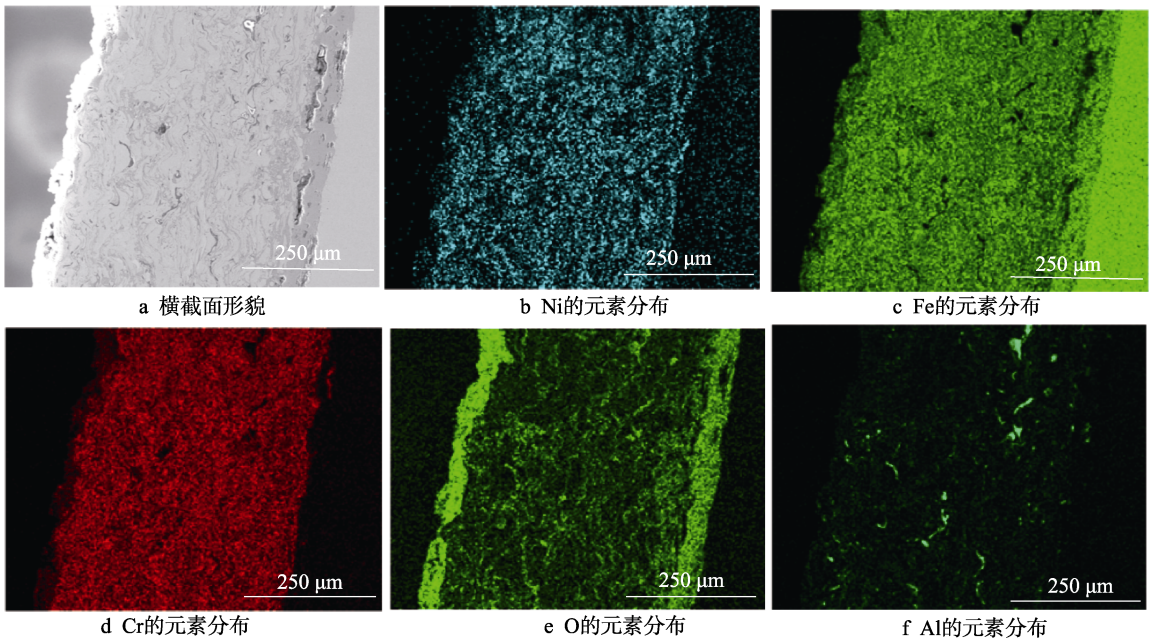


图 8 700 °C 氧化后 WCR-2 涂层的横截面
Fig.8 Cross section of WCR-2 after oxidation at 700 °C: a) cross-sectional morphology;
b-f) element mapping of Ni, Fe, Cr, O and Al

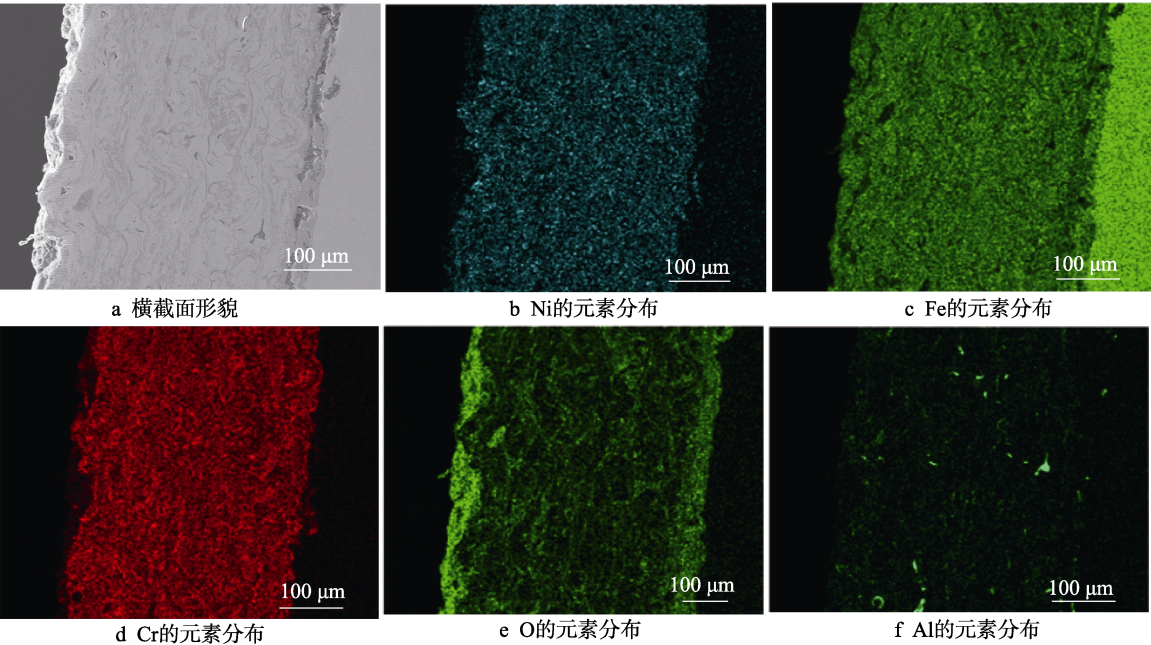


图 9 700 °C 氧化后 WCR-3 涂层的横截面
Fig.9 Cross section of WCR-3 after oxidation at 700 °C: a) cross-sectional morphology;
b-f) element mapping of Ni, Fe, Cr, O and Al

2.6 涂层氧化机理分析

根据以上分析可知,涂层的氧化动力学曲线符合 Wagner 理论,即金属的高温氧化增重可分为快速和慢速 2 个阶段^[25]。涂层在表面生成的 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 和少量的 NiCr_2O_4 等氧化物,以及在孔隙处内氧化生成的 Al_2O_3 产物具有很好的抗氧化性能,其中以 WCR-3 涂层的最为优异。图 12 显示了高温循环氧化

下涂层的氧化机理示意图。根据图 12a 的涂层氧化模型,在高温下,层状的氧化物相边界和相连的孔隙为氧的扩散提供了途径^[26]。在扩散的过程中,不断增加的氧化生长应力的分布对氧化行为具有较大影响。对于未熔颗粒和孔隙位置,由于应力的分布容易存在集中现象,使这些位置优先被氧化,导致可能产生剥落。对此,通过优化工艺、降低孔隙率和减少未熔融颗粒量,甚至是封孔处理将会大大提高涂层的保护作用^[27]。

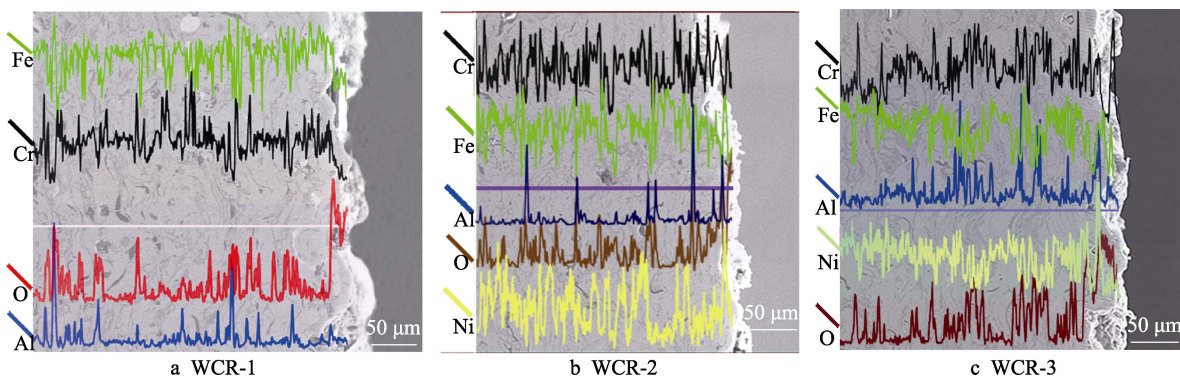


图 10 700 °C 氧化后的涂层截面线扫描结果

Fig.10 Linear scan of the cross section of coatings after oxidation at 700 °C

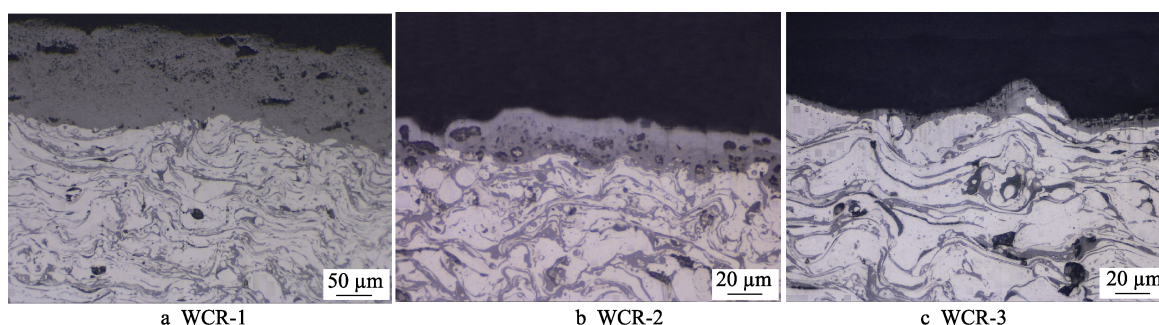


图 11 3 种涂层在 700 °C 氧化后的截面形貌

Fig.11 Cross-sectional morphology of the three coatings after oxidation at 700 °C

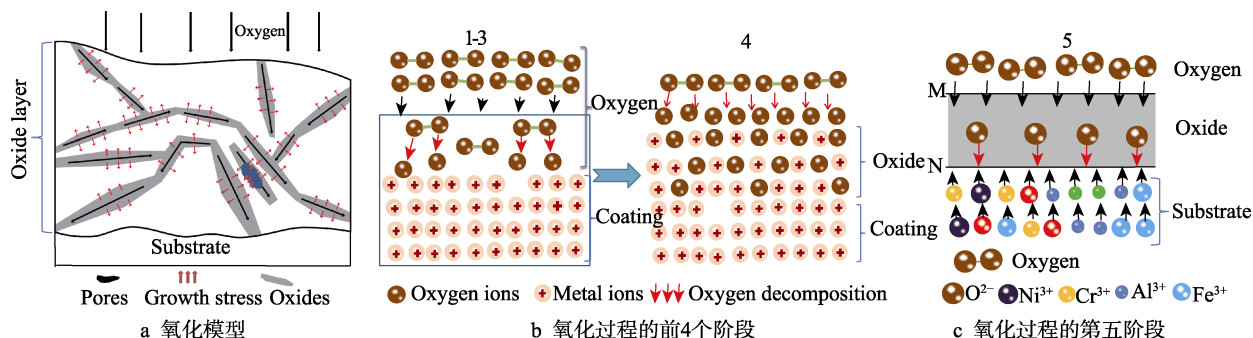


图 12 高温循环氧化下涂层可能发生的氧化过程模型示意图

Fig.12 Schematic diagram of possible oxidation process model of coating under high-temperature cyclic oxidation: a) oxidation model; b) first four oxidation stages; c) fifth oxidation stage

金属材料的高温氧化过程是一个非常复杂的过程,可分为5个阶段^[28]。如图12b所示的1~3阶段为气-固反应,从模型示意图可知,首先是氧分子撞击到金属涂层表面,通过分子间作用力形成物理吸附,之后电子分解为 O^{2-} 并与表面的金属阳离子、自由电子相互作用形成化学吸附。第四阶段则为氧化膜形成的初始阶段,如图12b的4所示。由于不同金属间不同的特性,以及温度、氧分压的不同,金属与氧的相互反应过程也不同。在这个阶段,表面氧原子与金属原子在二维排列上有序重建,金属原子离子化向外移动产生空位,表面氧离子向内移动与金属原子间初始换位。在金属的过饱和区形成晶体界面,氧化物核沉淀,氧化物晶核横向生长形成连续氧化物膜层。第五

阶段为氧化膜形成后的生长阶段,此时金属基体与氧分子被氧化膜隔离,导致后续的氧化反应需要反应物以不同形式经过氧化膜,最终形成保护性和非保护性2类氧化膜。具有保护性的氧化膜能够有效阻止氧以气态的形式进入涂层内部,使其只能以如图12c所示的离子形式通过氧化膜进行交换,并且氧化速率的大小以及后续反应的进行取决于图12c中M、N界面上的物质反应以及传输过程^[29]。

金属在氧化过程中,体系多处于热力学平衡状态,由热力学第二定律可知,在氧化过程中的自由能变化 ΔG 可表示为式(6)。

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_f \quad (6)$$

式中: ΔG 为自由能; ΔG_s 生成物自由能; ΔG_f

反应物自由能。当 $\Delta G < 0$ 时, 反应趋向于自发进行。而且负值越负, 对氧的亲合力越大, 发生氧化反应的倾向就越大。通过前面的分析可知, 3 种涂层经高温氧化后生成了 Al、Cr、Fe 和 Ni 的混合氧化物。在江旭东等^[30]的研究中发现, Al、Cr 具有更低的自由能, 能优先与氧发生反应。

从以上分析可知, 涂层的氧化行为受热力学和动力学相互作用的控制。反应的驱动力本质上是金属和氧形成相关氧化物的自由能变化, 假设热力学平衡在某处保持, 最短的路径将是离子获得最高扩散通量的有利扩散方式。根据 Wagner 的氧化理论, 合金元素在合金中的扩散能力比基元素强^[31]。涂层中的 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 和 V^{3+} 的离子半径分别为 0.064 5、0.061 5、0.069 0、0.053 5 和 0.074 0 nm。其中 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 的半径相对较小, 具有优异的扩散性能, 且 Cr 和 Al 共存于涂层中时, Al 会优先被氧化, 这也是氧化后 3 种涂层中的 Al 在涂层中严重偏析的主要原因之一^[32]。又因为 Cr^{3+} 的半径比 Fe^{3+} 小, 且活性高于 Fe^{3+} , 说明在铁基涂层中 Cr^{3+} 的扩散能力比 Fe^{3+} 强, 优先迁移到涂层表面并与氧结合生成 Cr_2O_3 。另一方面, Ni 元素具有极高的热稳定性和抗氧化性, 能够与 Cr 生成尖晶石结构的 NiCr_2O_4 薄膜。而尖晶石通常有比主体氧化物更低的正离子和阴离子扩散系数, 能够进一步提高涂层的耐高温氧化性能^[33-36]。这解释了涂层的 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 和 NiCr_2O_4 薄膜的形成, 但由于涂层中 Al 的含量和喷涂过程生成的难熔氧化物夹杂在金属相间, 导致氧化过程中致密 Al_2O_3 优先在孔隙处生成, 并能够填充孔隙, 起到阻碍氧以气态和分子态的形式向涂层内部扩散。随着氧化的继续, 涂层表面和所有通往内部的通道形成了致密、稳定、连续的氧化膜。这有效地阻止了氧的扩散, 使氧化行为进入相对稳定期。

3 结论

1) 高温氧化后 FeAlCrMoVC、FeAlNiMoCrC、FeAlCrMoVC/FeAlNiMoCrC 涂层的单位面积的氧化增重量分别达到 10.45、3.32 和 2.02 mg/cm^2 。它们的氧化动力学曲线分为 2 个阶段, 第二阶段符合经典的抛物线定律, 其氧化速率常数 k_p 分别为 3.08×10^{-10} 、 2.20×10^{-11} 和 $5.60 \times 10^{-12} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ 。

2) 3 种涂层的氧化膜都能起到抗高温氧化作用, 采用异质双丝法制备的 FeAlMoCrC/FeAlNiMoCrVC 涂层的抗高温氧化性最好。这归结于它的氧化膜致密均匀, 主要原因是它由较多的致密氧化相组成, 例如 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 和尖晶石 NiCr_2O_4 相等。

3) 涂层的高温氧化行为主要发生在表面, 而内氧化主要从孔隙和氧化夹杂物等缺陷开始, 在整个内氧化过程中主要生成致密的 Al_2O_3 , 能够对氧起到屏障作用, 提高涂层的抗氧化性。在整个高温氧化过程

中, 涂层中的 Cr、Al、Fe 和 Ni 等主要元素的扩散能力及活性受热力学与动力学相互作用的控制, 从而影响着氧化物的生成。

参考文献:

- [1] 查柏林, 袁晓静, 乔素磊, 等. 超音速电弧喷涂 Monel 合金涂层的电化学腐蚀特性[J]. 材料科学与工艺, 2015, 23(5): 87-93.
ZHA B L, YUAN X J, QIAO S L, et al. Electrochemical Corrosion Behavior of Monel Alloy Coating Produced by Supersonic Arc Spraying[J]. Materials Science and Technology, 2015, 23(5): 87-93.
- [2] WEN D H, LI Z, JIANG B B, et al. Effects of Nb/Ti/V/Ta on Phase Precipitation and Oxidation Resistance at 1 073 K in Alumina-Forming Austenitic Stainless Steels[J]. Materials Characterization, 2018, 144: 86-98.
- [3] YEOM H, MAIER B, JOHNSON G, et al. Development of Cold Spray Process for Oxidation-Resistant FeCrAl and Mo Diffusion Barrier Coatings on Optimized ZIRLO™[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 507: 306-315.
- [4] LASZCZYŃSKA A, TYLUS W, SZCZYGIEL B, et al. Influence of Post-Deposition Heat Treatment on the Properties of Electrodeposited Ni-Mo Alloy Coatings[J]. Applied Surface Science, 2018, 462: 432-443.
- [5] KLIMASHIN F F, MAYRHOFFER P H. Ab Initio-Guided Development of Super-Hard Mo-Al-Cr-N Coatings[J]. Scripta Materialia, 2017, 140: 27-30.
- [6] FENG T, LI H J, FU Q G, et al. Erosion Resistance of Mo-Si-Cr Coating-Modified C/C Composites in a Wind Tunnel at 1 873 K[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 622: 1049-1054.
- [7] LI R, ZHOU Z, HE D Y, et al. Microstructure and High-Temperature Oxidation Behavior of Wire-Arc Sprayed Fe-Based Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 251: 186-190.
- [8] CHENG J, WU Y P, QIAN L, et al. High Temperature Oxidation Behavior and Mechanism of High-Velocity Arc Sprayed FeCrNiAlBSi/Cr₃C₂ Coating[J]. Materials Research Express, 2019, 6(11): 116598.
- [9] WOOD G C, WHITTLE D P. The Mechanism of Breakthrough of Protective Chromium Oxide Scales on Fe-Cr Alloys[J]. Corrosion Science, 1967, 7(11): 763-782.
- [10] QUAN C, HE Y D, ZHANG J. High Temperature Oxidation Behavior of a Novel Ni-Cr Binary Alloy Coating Prepared by Cathode Plasma Electrolytic Deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 292: 11-19.
- [11] LONG W Y, LI J H, WU Y P, et al. Influence of Cr Content on High-Temperature Oxidation Behaviour of Arc Sprayed Ni-Cr Coatings[J]. Materials at High Temperatures, 2019, 36(3): 187-194.
- [12] LEBLOND J B, PIGNOL M, HUIN D. Predicting the Transition from Internal to External Oxidation of Alloys Using an Extended Wagner Model[J]. Comptes Rendus

- Mécanique, 2013, 341(3): 314-322.
- [13] W. Tillmann, M. Abdulgader, 肖立新. 粉芯丝材电弧喷涂的不稳定性分析[J]. 热喷涂技术, 2013, 5(1): 61-68. TILLMANN W, ABDULGADER M, XIAO L X. Instability of the Arc Spraying Using Cored Wires[J]. Thermal Spray Technology, 2013, 5(1): 61-68.
- [14] CHEN Y X, LIANG X B, WEI S C, et al. Heat Treatment Induced Intermetallic Phase Transition of Arc-Sprayed Coating Prepared by the Wires Combination of Aluminum-Cathode and Steel-Anode[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(19): 8299-8304.
- [15] 陈永雄, 梁秀兵, 程江波, 等. 异质双丝电弧喷涂制备复合涂层的工艺优化[J]. 焊接学报, 2019, 40(2): 38-41. CHEN Y X, LIANG X B, CHENG J B, et al. Process Optimization of a Hybrid Twin-Wire Arc Sprayed Composite Coating[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2019, 40(2): 38-41.
- [16] 许征兵, 唐旭, 江旭东, 等. 一种耐腐蚀电弧喷涂粉芯丝材及涂层制备方法: CN110699627A[P]. 2020-01-17. XU Z, TANG X, JIANG X, et al. Anti-Corrosion Electric Arc Spraying Powder-Core Wire Material and Coating Preparing Method: CN110699627A[P]. 2020-01-17.
- [17] 许征兵, 江旭东, 唐旭, 等. 一种耐磨电弧喷涂粉芯丝材及涂层制备方法: CN110684942A[P]. 2020-01-14. XU Z, JIANG X, TANG X, et al. Wear-Resistant Electric Arc Spraying Powder Core Wire and Coating Preparation Method: CN110684942A[P]. 2020-01-14.
- [18] 周辰, 孙会来, 侯保振, 等. 电流及电压对电弧喷涂 NiAl/3Cr₁₈Mo 复合涂层组织与性能影响[J]. 机械制造文摘(焊接分册), 2021(2): 6-10. ZHOU C, SUN H L, HOU B Z, et al. Influence of Current and Voltage on NiAl/3Cr₁₈Mo Arc Spraying Composite Coating Organization and Performance[J]. Welding Digest of Machinery Manufacturing, 2021(2): 6-10.
- [19] 田浩亮, 魏世丞, 陈永雄, 等. 高速电弧喷涂 FeAlCr 涂层的组织与耐磨性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(1): 135-139. TIAN H L, WEI S C, CHEN Y X, et al. Microstructure and Wear Resistance Property of the FeAlCr Coating Prepared by High Velocity Arc Spraying[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(1): 135-139.
- [20] TIAN H L, WANG C L, GUO M Q, et al. Influence of Ni and Cr on the High-Temperature Wear Resistance of FeNiCrAl Coatings[J]. Results in Physics, 2019, 12: 959-969.
- [21] WIELAGE B, POKHMURSKA H, STUDENT M, et al. Iron-Based Coatings Arc-Sprayed with Cored Wires for Applications at Elevated Temperatures[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 220: 27-35.
- [22] 易春龙. 钢桥梁高效电弧喷涂系统及纳米改性封闭涂层研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2009. YI C L. Study on the Efficient Arc Spraying System and Nano-Modified Sealing Coating for Steel Bridge[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2009.
- [23] DAI J J, ZHANG N L, WANG A M, et al. Microstructure and High Temperature Oxidation Behavior of Ti-Al-Nb-Si Coatings on Ti-6Al-4V Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 765: 46-57.
- [24] SREEDHAR V, DAS J, MITRA R, et al. Influence of Superficial CeO₂ Coating on High Temperature Oxidation Behavior of Ti-6Al-4V[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 519: 106-111.
- [25] BIRKS N, MEIER G H, PETTIT F S. Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals[M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [26] WANG Y, LIU J N, WANG Z P, et al. Oxygenated Treatment on Saturated Vapour Oxidation Behaviors of GH2984 Alloys for 700 °C Ultra-Supercritical Boilers[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(12): 3672-3677.
- [27] STUDENT M M, POKHMURS'KA H V, ZADOROZHNA K R, et al. Corrosion Resistance of VC-FeCr and VC-FeCrCo Coatings Obtained by Supersonic Gas-Flame Spraying[J]. Materials Science, 2019, 54(4): 535-541.
- [28] FROMHOLD J A T. Theory of Metal Oxidation. Vol. I. Fundamentals[M]. New York: North Holland Publishing, 1976: 547.
- [29] 何业东, 齐慧滨. 材料腐蚀与防护概论[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005. HE Y D, QI H B. Introduction to Material Corrosion and Protection[M]. Beijing: China Machine Press, 2005.
- [30] 江旭东, 周治文, 许征兵, 等. FeAlMoCrC 和 FeAlNiMoCrC 涂层在 700 °C 氧化行为研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(9): 3225-3234. JIANG X D, ZHOU Z W, XU Z B, et al. Oxidation Behavior of FeAlMoCrC and FeAlNiMoCrC Coatings at 700 °C[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(9): 3225-3234.
- [31] KOSAKU Y. Electron Correlation in Metals[M]. New York: Cambridge University Press, 2008.
- [32] LI Y J, LIANG T Q, AO R, et al. Oxidation Resistance of Iron-Based Coatings by Supersonic Arc Spraying at High Temperature[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 347: 99-112.
- [33] VEITH B, WERNER F, ZIELKE D, et al. Comparison of the Thermal Stability of Single Al₂O₃ Layers and Al₂O₃/SiN_x Stacks for the Surface Passivation of Silicon[J]. Energy Procedia, 2011, 8: 307-312.
- [34] ZHOU F, WANG X L, ADACHI K, et al. Influence of Normal Load and Sliding Speed on the Tribological Property of Amorphous Carbon Nitride Coatings Sliding Against Si₃N₄ Balls in Water[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(15): 3519-3528.
- [35] AIRISKALLIO E, NURMI E, HEINONEN M H, et al. High Temperature Oxidation of Fe-Al and Fe-Cr-Al Alloys: The Role of Cr as a Chemically Active Element[J]. Corrosion Science, 2010, 52(10): 3394-3404.
- [36] KAMAL S, JAYAGANTHAN R, PRAKASH S. Evaluation of Cyclic Hot Corrosion Behaviour of Detonation Gun Sprayed Cr₃C₂-25%NiCr Coatings on Nickel- and Iron-Based Superalloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(8): 1004-1013.