

# 镍基高温合金 Al-Si 涂层 1000 °C 抗高温氧化性能和退化机制研究

马德政<sup>1</sup>, 范其香<sup>1</sup>, 王铁钢<sup>1</sup>, 张超<sup>3</sup>, 于昊君<sup>2</sup>

(1. 天津职业技术师范大学 天津市高速切削与精密加工重点实验室, 天津 300222)

(2. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110061)

(3. 中国船舶集团有限公司 七〇三研究所, 黑龙江 哈尔滨 150078)

**摘要:** 为研究 Si 对简单 NiAl 涂层抗高温氧化性能的影响规律, 改变料浆中 Si/(Si+Al) 比值 (8%、17% 和 30%, 质量分数), 制备了 3 种不同 Si 含量的改性 NiAl 涂层。采用 XRD、SEM、EPMA 等表征方法分析了简单 NiAl 涂层和 3 种 Si 改性 NiAl 涂层氧化前后的相结构和显微组织。结果表明: 4 种铝化物涂层主要相均为  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 和  $\beta$ -NiAl 相。Si 以 CrSi<sub>2</sub>、Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 Ni<sub>2</sub>Si 硅化物的形式存在于涂层表层。在 1000 °C 氧化 500 h 后, 简单 NiAl 涂层具有最大的氧化增重为 1.93 mg·cm<sup>-2</sup>, 而 Si/(Si+Al) 比值为 8% 的 Si 改性 NiAl 涂层具有最小的氧化增重。在 NiAl 涂层中掺杂 Si 可促进  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的形成, 通过形成硅化物减少难熔金属元素向涂层表面扩散, 改善氧化膜表面质量, 降低氧化速率。但是掺杂过量的 Si 会降低涂层表层 Al 含量, 使涂层在氧化后期出现  $\beta$  相不足的问题, 无法维持表面 Al 的选择性氧化。因此, 当料浆中 Si/(Si+Al) 为 8%, 涂层表面 Si 含量为 9.6% 时, 具有最高的抗高温氧化性能。

**关键词:** 料浆法; Al-Si 涂层; 高温氧化; 组织结构

中图分类号: TG174.445

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)02-0509-11

当今社会, 能源问题日益突出, 提高能源的利用效率尤为重要。提高航空发动机和燃气轮机涡轮叶片的进气口温度, 能有效提高发动机的工作效率, 进而提高能源利用率<sup>[1]</sup>。不仅符合国家倡导的低碳战略, 还能节省成本。但进气口温度的提升使叶片的工作环境更加恶劣, 这对叶片材料的高温力学性能和抗高温氧化性能有了更高的要求<sup>[2]</sup>。而在同一种材料中, 这两种性能往往难以兼顾。因而, 在具有优异高温力学性能的基体材料表面涂覆一层抗高温氧化性能优异的涂层是解决这一矛盾的有效途径<sup>[3]</sup>。

目前, 高温防护涂层主要依靠涂层内 Al 元素在高温下形成连续、致密的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, 阻挡 O 元素入侵, 降低氧化速率, 达到保护基体材料的作用。最常用的高温防护涂层为铝化物涂层、包覆 MCrAlY 涂层和热障涂层。其中, 铝化物涂层制备方法简单, 成本低廉, 至今仍被广泛应用。

铝化物涂层可分为简单铝化物涂层和改性铝化物涂层。简单铝化物具有良好的抗高温氧化性能, 但其

服役过程中氧化膜与涂层结合力不高, 在长时间循环氧化过程中氧化膜内出现较大的热应力, 容易产生开裂和剥落现象。改性铝化物涂层在简单铝化物涂层中加入有益元素如: Pt<sup>[4]</sup>、Si<sup>[5]</sup>、Zr<sup>[6]</sup>、Hf<sup>[7]</sup>等, 能极大地提高涂层的抗高温氧化性能和抗热腐蚀性能。其中, Si 能促进  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的选择性生长, 抑制基体与涂层之间的元素互扩散, 提高氧化膜与基体的结合力; 且 Si 与 O 反应可形成抗酸性溶解能力优于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 SiO<sub>2</sub> 相<sup>[8]</sup>。因而, Si 改性铝化物涂层比简单 NiAl 涂层具有更优的抗高温氧化和抗热腐蚀性能。Firouzi 等<sup>[9]</sup>采用 Al、Si 共渗料浆法在 GTD-111 镍基高温合金上制备出一种 Si 改性铝化物涂层, 其抗高温氧化性能比简单铝化物涂层提高了 1.7 倍。Shirvani 等<sup>[10]</sup>通过在 NiAl 涂层中掺杂 Si 提高了涂层的抗高温氧化性能和热冲击性能。目前, 对 Si 改性铝化物涂层的研究主要集中于其与简单 NiAl 涂层的组织结构和性能对比, 而 Si 含量对涂层微观组织结构与抗高温氧化性能的影响规律还鲜有研究报道。因此, 本实验采用料浆法, 改变料浆中 Si/(Si+Al) 质量

收稿日期: 2023-04-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51501130); 天津市教委科研计划 (2022ZD033, 2022ZD020); 天津市研究生创新基金 (2021YJSS228); 天津市科技计划项目 (22YDTPJC00450); 国家重点研发计划 (2020YFB2010400)

作者简介: 马德政, 男, 1996 年生, 硕士, 天津职业技术师范大学, 天津 300222, E-mail: 1908187337@qq.com

比值, 制备出不同 Si 含量的 Si 改性铝化物涂层, 分析涂层在 1000 °C 氧化前后的微观组织形貌和成分变化规律, 探讨 Si 含量对涂层抗高温氧化性能的影响, 研究涂层的高温退化机制。

## 1 实验

实验基材为镍基高温合金 (10.0Co-14.3Cr-3.4Al-5.2Ti-4.1W-3.1Ta-1.7Mo-0.12C-0.02B-Ni, at%)。采用线切割将高温合金基材加工成 20 mm×20 mm×2 mm 的试样片, 对试样依次采用 150#, 400#, 800# 砂纸研磨, 并倒圆角。将试样片放入喷砂机中, 使用 106~180 μm 白刚玉对样片进行喷砂, 提高表面粗糙度。随后, 将样片放入丙酮、乙醇、蒸馏水中依次超声清洗 15 min 后烘干。制备简单铝化物的料浆由 Al 粉和磷酸盐粘结剂组成, 而制备 Si 改性铝化物涂层的料浆由 Al 粉、Si 粉和磷酸盐粘结剂组成。含 Si 粉料浆中, Si/(Si+Al) 的质量比选为 8%、17% 和 30%, 以制备出 3 种具有不同 Si 含量的 Si 改性铝化物涂层。将料浆喷涂到样品表面后放入烘箱中, 在 180 °C 烘 20 min 使其固化, 再放入真空退火炉中, 通入氩气保护, 氩气流量为 5~20 L/min, 加热至 870 °C 保温 2 h。最后将样品取出, 采用浸入水中去除固化浆料方法保护涂层。将简单铝化物涂层和 3 种 Si 改性铝化物涂层依据料浆中 Si/(Si+Al) 比值分别简称为 NiAl、NiAl-8Si、NiAl-17Si 和 NiAl-30Si 涂层。

采用高温马弗炉对 4 种涂层进行 1000 °C 恒温氧化实验, 氧化环境为静态空气。实验前将刚玉坩埚放入 1200 °C 高温中烘烤 48 h 直至恒重。采用不连续称量法, 每隔一段时间把刚玉坩埚从马弗炉中取出, 连同坩埚一起称重。称重后将样品和坩埚重新放回马弗炉内继续氧化实验。每种涂层至少采用 3 个平行试样, 每个试样至少称量 3 次, 称重结果取平均值, 称重天平感量为 10<sup>-5</sup> g。

采用日本理学 D/MAX-RA 转靶式 X 射线衍射仪测定涂层氧化前后的物相结构, 加速电压为 50 kV, 扫描速度 20°/min。采用场发射扫描电镜 (SEM) 观察涂层的表面和截面形貌。利用 INCA 软件和能谱仪 (EDS) 分析涂层的元素分布及组成。利用电子探针 (EPMA) 分析涂层氧化后的元素分布。采用激光显微拉曼光谱对氧化膜的相结构进行鉴定。

## 2 实验结果

### 2.1 氧化前的相结构与微观组织

图 1 为 NiAl、NiAl-8Si、NiAl-17Si 和 NiAl-30Si 涂层氧化前的 XRD 图谱。通过 XRD 图谱可以看出 4 种涂层的主要相均为富 Al 的 δ-Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 相和 β-NiAl 相。

在简单 NiAl 和 NiAl-8Si 涂层中检测到了 Cr<sub>2</sub>Ti 和 CrCo 金属间化合物。3 种含 Si 涂层中均检测到了 Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、CrSi<sub>2</sub> 和 TiSi<sub>2</sub> 相。随着 Si 含量增加, 这些硅化物的衍射峰增强。当 Si/(Si+Al) 比值为 17% 和 30% 时, 涂层中检测到 Ni<sub>2</sub>Si 相。

NiAl、NiAl-8Si、NiAl-17Si 和 NiAl-30Si 涂层氧化前的表面形貌如图 2 所示。Ni-Al 涂层表面凹凸不平, 晶粒粗大, 存在较大的孔洞。而涂层中添加 Si 后, 表面孔洞有所减少, 表面颗粒尺寸降低, 这说明添加 Si 元素能够减小铝化物涂层的表面粗糙度。有研究表明<sup>[11]</sup>, 掺杂 Si 元素可以使凝固过程中形核率增加, 晶粒长大速度降低, 因而涂层中晶粒随着 Si 含量的增加而逐渐细化。

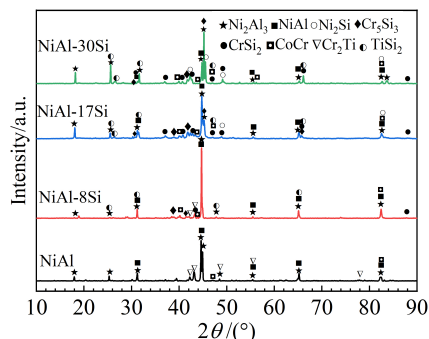


图 1 NiAl、NiAl-8Si、NiAl-17Si 和 NiAl-30Si 涂层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of NiAl, NiAl-8Si, NiAl-17Si, and NiAl-30Si coatings

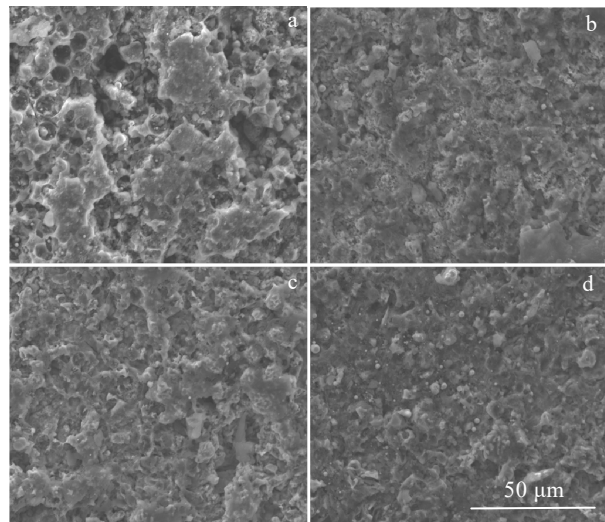


图 2 NiAl、NiAl-8Si、NiAl-17Si 和 NiAl-30Si 涂层的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of NiAl (a), NiAl-8Si (b), NiAl-17Si (c), and NiAl-30Si (d) coatings



图3为NiAl、NiAl-8Si、NiAl-17Si和NiAl-30Si涂层氧化前的截面SEM形貌和EDS元素线扫描,4种涂层均由外层(深灰色)和互扩散区组成。结合XRD和EDS结果可知,简单NiAl涂层外层深灰色区域由 $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>和 $\beta$ -NiAl相组成,其间弥散分布着少量的Cr<sub>2</sub>Ti和CoCr等难熔金属沉淀相(灰白析出相)。这些析出相产生是因为Cr、Ti等元素在 $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>和 $\beta$ -NiAl相中的固溶度小于其在 $\gamma$ -Ni和 $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al中的固溶度。NiAl-8Si、NiAl-17Si和NiAl-30Si3种涂层外层可分为2个区,A区有条状析出相。EDS能谱显示该条状析出相富含Cr、Ti和Si,结合XRD结果推测该条状物为Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、CrSi<sub>2</sub>和TiSi<sub>2</sub>。B区与NiAl涂层外层形貌相似,由 $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>和 $\beta$ -NiAl相组成。随着料浆中Si/(Al+Si)比例增加,A区厚度增大,Si的条状析出相增多,这与XRD结果一致。

从涂层的线分布曲线(图3)可以看到:简单NiAl涂层中Al含量从涂层近表层a点到d点缓慢下降,而到互扩散区e点时急剧下降。Cr和Ti含量在涂层外层变化不大,在互扩散区达到最大值,这与一般铝化物涂层中重金属元素的变化曲线一致。对于3种Si改性NiAl涂层,Si含量由表及里逐渐降低,符合扩散型涂层元素的变化规律。但NiAl-8Si和NiAl-17Si涂层在互扩散区Si含量有轻微的增加,这可能是因为Si与互扩散区Cr或Ti形成硅化物,而此点恰好打在硅化物上。值得注意的是,3种Si改性NiAl涂层中,近涂层表面A区的Al含量低于B区的Al含量,这可能

是因为Al-Si共渗时,Al的活性原子[Al]的扩散速度高于Si的活性原子[Si]的扩散速度,因而Al可以扩散到涂层深处,而Si主要在涂层表层富集并与Cr、Ti等元素结合形成硅化物。Cr和Ti含量随涂层深度变化与简单NiAl涂层中结果一致。

NiAl、NiAl-8Si、NiAl-17Si和NiAl-30Si4种涂层表面Si含量分别为0.0at%、9.6at%、16.6at%和29.7at%,Al含量分别为56.0at%、45.5at%、39.0at%和30.1at%;互扩散区中Al含量分别为22.7at%、20.6at%、20.7at%和12.5at%;Si含量分别为0.0at%、4.2at%、5.4at%和8.2at%。由此可见,随着料浆中Si/(Si+Al)值增加,涂层表层和互扩散区中Si含量逐渐升高,Al含量逐渐降低。这可能是因为随着料浆中Si的比例增加,Si的活化原子数量增加,Al的活化原子数量减少,使更多的Si原子能扩散进入高温合金中,增加涂层中的Si含量<sup>[12]</sup>。

## 2.2 1000 °C抗高温氧化性能

### 2.2.1 氧化动力学曲线

图4a为涂层在1000 °C恒温氧化500 h的氧化动力学曲线和氧化增重平方与时间关系。氧化前60 h,简单NiAl涂层有最小的氧化增重,低于3种Si改性NiAl涂层,但随后其质量快速增加,并在130 h左右超过Si改性NiAl涂层,具有最大的氧化增重。3种Si改性NiAl涂层的增重曲线较为一致,在氧化前20 h涂层先快速增重,随后进入平缓氧化阶段;当氧化380 h后,出现轻微的失重,这可能是由于涂层内形成了挥发性的氧化物。氧化时间达到500 h时,简单

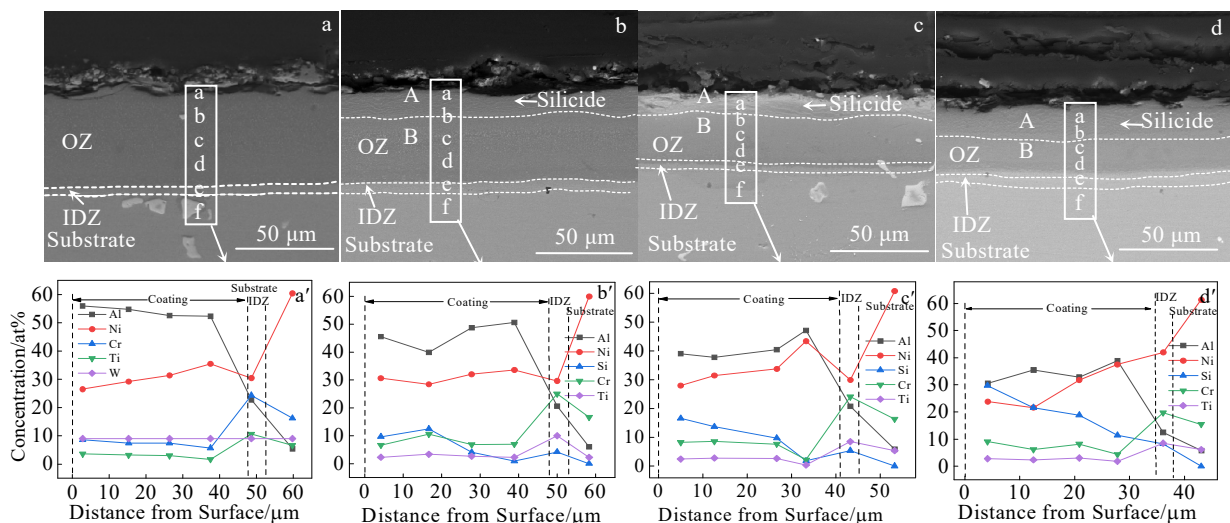


图3 NiAl、NiAl-8Si、NiAl-17Si和NiAl-30Si涂层的截面SEM形貌及EDS元素线扫描

Fig.3 Cross-sectional SEM morphologies (a-d) and EDS element line scanning (a'-d') of NiAl (a, a'), NiAl-8Si (b, b'), NiAl-17Si (c, c'), and NiAl-30Si (d, d') coatings

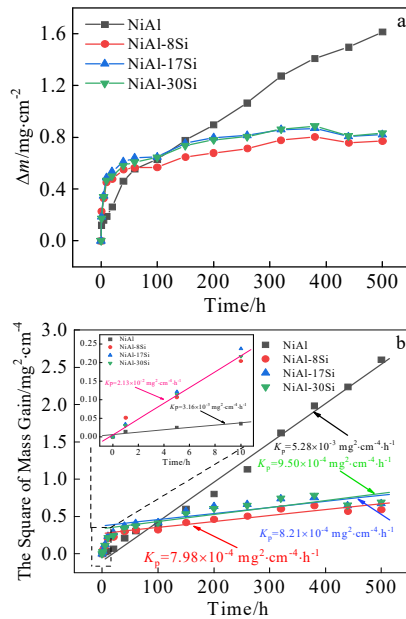


图 4 NiAl、NiAl-8Si、NiAl-17Si 和 NiAl-30Si 涂层在 1000 °C 恒温氧化 500 h 的质量增重、质量增重平方与时间曲线

Fig.4 Mass gain curves vs time for NiAl, NiAl-8Si, NiAl-17Si, and NiAl-30Si coatings oxidized at 1000 °C for 500 h: (a) mass gain vs time and (b) square of mass gain vs time

NiAl 涂层具有最大的氧化增重为  $1.93 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ；而 NiAl-8Si 涂层具有最小的氧化增重为  $0.93 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，简单 NiAl 涂层的增重是 NiAl-8Si 涂层增重的 2 倍左右。

在氧化初期，3 种 Si 改性 NiAl 涂层的增重高于简单 NiAl 涂层的增重，这可能是因为 Si 能促进 Al 的选择性氧化，加快涂层表面形成完整的保护性氧化膜。这有利于阻止空气中的 O 向涂层内扩散，降低涂层的氧化速率，并使涂层更快进入氧化平缓阶段。采用 Origin 软件线性拟合得到 4 种涂层在氧化初期和中后期的氧化速率，如图 4b 所示。在氧化初期，简单 NiAl 涂层氧化增重速率  $K_p$  为  $3.16 \times 10^{-3} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ ；3 种 Si 改性 NiAl 涂层的氧化速率基本一致， $K_p$  值为  $2.13 \times 10^{-2} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ ，高于简单 NiAl 涂层的初期氧化速率。而在氧化中后期，简单 NiAl 涂层的氧化速率  $K_p$  为  $5.28 \times 10^{-3} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ ，高于 3 种 Si 改性 NiAl 涂层的氧化速率。4 种铝化物涂层的氧化速率从高到低依次为 NiAl>NiAl-30Si>NiAl-17Si>NiAl-8Si。其中 NiAl-8Si 具有最小的氧化速率  $7.98 \times 10^{-4} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

### 2.2.2 氧化后的物相分析

4 种涂层在 1000 °C 恒温氧化 1 h，100 h 以及 500 h 后的 XRD 图如图 5 所示。在 1000 °C 氧化 1 h 后，4 种涂层中均检测到了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰，但主要相依然

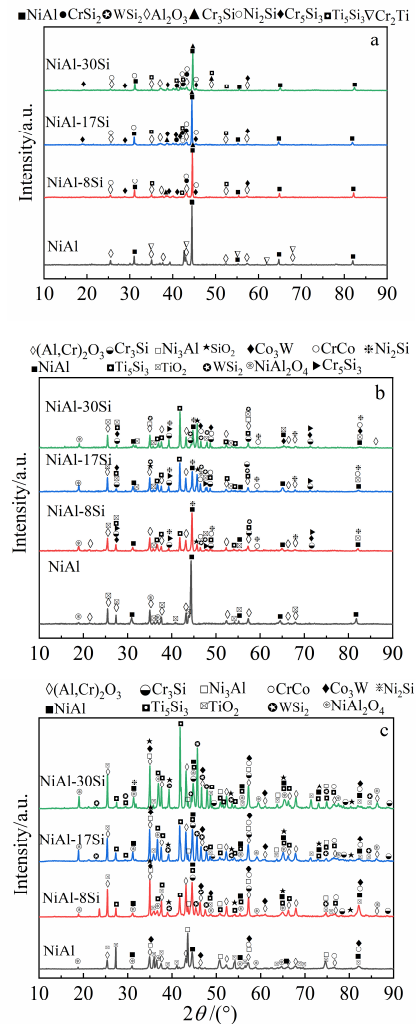


图 5 NiAl、NiAl-8Si、NiAl-17Si 和 NiAl-30Si 涂层在 1000 °C 恒温氧化后的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of NiAl, NiAl-8Si, NiAl-17Si and NiAl-30Si coatings after oxidation at 1000 °C: (a) 1 h, (b) 100 h, and (c) 500 h

为  $\beta$ -NiAl 相，没有检测到  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  的衍射峰，说明氧化过程中  $\delta$ - $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  相全转变为  $\beta$ -NiAl 相。在氧化过程中一方面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的形成消耗了涂层中的 Al，另一方面 Al 继续向涂层内扩散和 Ni 向涂层外扩散，可促进  $\delta$ - $\text{Ni}_2\text{Al}_3 \rightarrow \beta$ -NiAl 相转变。在简单 NiAl 涂层中除了  $\text{Cr}_2\text{Ti}$  相，还出现了  $\text{Co}_3\text{W}$  相。而在 3 种 Si 改性 NiAl 涂层中除了  $\text{Ni}_2\text{Si}$ 、 $\text{Cr}_x\text{Si}_y$ 、 $\text{Ti}_x\text{Si}_y$  相，还检测到了  $\text{WSi}_2$  相。

在 1000 °C 氧化 100 h 后， $\beta$ -NiAl 相仍为 4 种涂层的主要相结构，但随着涂层中 Si 含量的增加， $\beta$  相的衍射峰逐渐变弱。在 NiAl-30Si 涂层中检测到了微弱的  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$  相的衍射峰，这可能是由于涂层局部区域 Al 消耗过度，致使部分  $\beta$ -NiAl 相转化成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  相。4 种涂层的主要氧化物依然为  $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$  相，但 XRD

均检测到了微弱的  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  尖晶石氧化物的衍射峰,这是因为涂层表面氧化膜在生长应力和热应力作用下产生裂纹、剥落,使涂层暴露在大气环境中,由于 Ti、Cr、Si 的氧化物比 NiO 具有更低的吉布斯自由能,因而这些元素在表面发生氧化生成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$ 。这些氧化物的 PBR 值均大于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 PBR 值,生成这些氧化物将在氧化膜内产生更大的生长应力,加快氧化膜的开裂、剥落。当氧化膜剥落位置的 Al 含量低于维持其选择性生长的临界值时,就会生成  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  尖晶石。此外,与氧化 1 h 的 XRD 衍射峰相比,3 种 Si 改性 NiAl 涂层中  $\text{Cr}_3\text{Si}$ 、 $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  和  $\text{WSi}_2$  相的衍射峰逐渐变强。

在 1000 °C 氧化 500 h 后,4 种铝化物涂层表面氧化物依然主要由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成,但与氧化 100 h 时的衍射峰相比, $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  尖晶石、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的衍射峰均有明显增强, $\beta$ -NiAl 相衍射峰逐渐减弱,说明经过 500 h 长时间氧化,涂层内消耗了大量的 Al 元素,发生了  $\beta \rightarrow \gamma'$  相转变。此外,NiAl 涂层中的  $\text{Co}_3\text{W}$ 、CrCo 相与 Si 改性 NiAl 涂层中的  $\text{Cr}_3\text{Si}$ 、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  和  $\text{WSi}_2$  等高熔点化合物相的衍射峰增强。

值得注意的是,随着氧化的进行,Cr 与 Si 的化合物由  $\text{Cr}_3\text{Si}$ 、 $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  的混合态逐渐转变为单一的  $\text{Cr}_3\text{Si}$  相,这可能因为随着基体中 Cr 元素向外扩散,涂层外层发生了  $\text{Cr}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{Si}$  相转变。有文献也报道了类似的结果<sup>[13]</sup>。

### 2.2.3 氧化后的微观形貌和成分分析

图 6 为 4 种铝化物涂层在 1000 °C 恒温氧化 1 h 后的表面形貌。4 种涂层表面都生成了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜。简单 NiAl 涂层氧化膜存在分层现象,在放大图中可以看到明显的“针刺团簇”,并且氧化膜中出现了裂纹,这可能是氧化初期生成的  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  向  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相转变过程中,体积产生 5%~13% 收缩导致裂纹的产生<sup>[14]</sup>。随着 Si 含量增加,涂层表面针状氧化物逐渐减少,但是 NiAl-17Si 和 NiAl-30Si 涂层表面的起伏明显大于 NiAl-8Si 涂层,这可能是由于 Si 能促进 Al 的选择性氧化,在氧化初期 NiAl-17Si 和 NiAl-30Si 涂层表面短时间快速生成大量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,产生较大的生长应力, $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜发生微变形,释放一部分应力。

采用拉曼光谱对 4 种涂层在 1000 °C 氧化 1 h 后的氧化膜进行分析,如图 7 所示。4 种涂层氧化 1 h 后表面氧化膜主要由  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  构成,从局部放大图中可以发现简单 NiAl 涂层有微弱的  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  峰。说明 Si 能促进  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  向  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相转化。有研究表明:Si 可以减少暂态  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  向稳态  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  转变的时间,减缓涂层的氧化<sup>[15]</sup>。

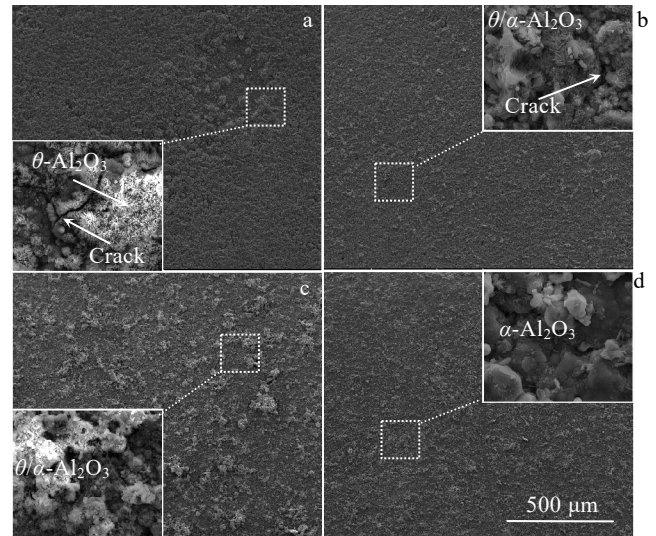


图 6 4 种铝化物涂层在 1000 °C 恒温氧化 1 h 后的表面形貌  
Fig.6 Surface morphologies of the four kinds of aluminide coatings after oxidation at 1000 °C for 1 h: (a) NiAl, (b) NiAl-8Si, (c) NiAl-17Si, and (d) NiAl-30Si

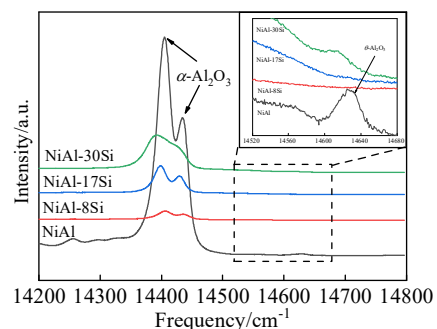


图 7 4 种铝化物涂层在 1000 °C 恒温氧化 1 h 后表面氧化膜的 Raman 图谱

Fig.7 Raman spectra of the oxide films on the four kinds of aluminide coatings after oxidation at 1000 °C for 1 h

4 种铝化物涂层在 1000 °C 恒温氧化 1 h 后的截面形貌和元素线扫如图 8 所示。成分含量如表 1 所示在 1000 °C 氧化 1 h 后,涂层表面均生成一层连续、薄的氧化膜。从对应的线扫图可以看到表面 Al 和 O 含量最高,说明该氧化膜由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成。简单 NiAl 涂层的氧化膜/涂层界面较为粗糙,并产生了内氧化现象,而 Si 改性 NiAl 涂层的氧化膜/涂层界面相对光滑,没有发生明显的内氧化现象,这一方面因为 Si 能促进涂层表面快速生成保护性的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜,减少了针状  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在氧化膜中的存在时间<sup>[16]</sup>,可更有效地阻挡氧元素入侵;另一方面 Si 减少了涂层的颗粒尺寸和孔隙,增强了涂层表面的致密性(如图 2 所示)。与氧化



前相比, 4 种涂层的互扩散区厚度均有所增大, 这是因为高温下涂层与基体发生互扩散, 使更多的重金属元素在互扩散区析出。从线扫图中还可以发现, 简单 NiAl 涂层中 Cr 和 Ti 元素的富集位置高度重合, 说明涂层中生成了 Cr-Ti 化合物; 在 3 种 Si 改性铝化物涂层中, Cr, Ti 与 Si 富集位置较为一致, 证明涂层中形成了  $\text{Cr}_x\text{Si}_y$  和  $\text{Ti}_x\text{Si}_y$  相, 这些硅化物主要分布于互扩散区和氧化膜下方, 能起到固定 Cr 和 Ti 元素的作用。

图 8 中 A、B、C 和 D 4 个区域的 EDS 结果如表 1 所示, 简单 NiAl 涂层氧化膜中 Cr 含量比较低, Si 改性 NiAl 涂层中 Si 与 Cr 含量较高。有研究表明: Cr 元素能降低形成连续氧化铝膜的临界 Al 含量<sup>[17]</sup>, 适量的 Si 会促进  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的选择性生长<sup>[18]</sup>, Si、Cr 2 种元素的共同作用使得涂层在短时间快速生成完整的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜。

图 9 为 4 种涂层在 1000 °C 氧化 100 h 后的表面形貌。简单 NiAl 涂层氧化膜起伏较大, 剥落较为严重, 且有大量的针状和短棒状氧化物; 而 Si 改性 NiAl 涂层氧化膜表面相对平整, 且随着 Si 含量增加, 涂层表面起伏逐渐变小, 孔洞减少, 表面更致密。EDS 能谱

表明: 简单 NiAl 涂层表面短棒状氧化物 (A 区) 成分为 73.6O-10.9Al-13.6Ti-1.4Cr-0.5Ni (at%), NiAl-8Si 涂层表面氧化膜也出现了少量的短棒状氧化物, (B 区) 成分为 74.4O-13.8Al-10.7Ti-0.7Cr-0.4Ni (at%)。在 EBSD 模式下其衬度明显高于周边氧化物的衬度, 说明短棒状氧化物极可能为  $\text{TiO}_2$ 。有研究表明<sup>[19]</sup>:  $\text{TiO}_2$  形状通常为短棒状。Ti 在高温下具有较高的活性, 容易向涂层外扩散与氧反应生成保护性能差的  $\text{TiO}_2$ , 由  $\text{TiO}_2$  组成的氧化膜疏松多孔, 为原子快速扩散提供通道, 加速了氧与基体的界面反应, 降低了涂层抗氧化性能<sup>[20-21]</sup>。NiAl-17Si 和 NiAl-30Si 涂层表面比较致密, 没有明显的针状和短棒状氧化物。由此可见: 在简单 NiAl 涂层中添加 Si 可以减缓 Ti 和 Cr 等元素向外扩散, 改善涂层表面氧化膜的质量<sup>[18]</sup>。

4 种涂层在 1000 °C 氧化 100 h 后的截面形貌如图 10 所示。简单 NiAl 涂层氧化膜起伏较大, 形成明显的“山脊山谷”现象, 这是因为在长时间氧化过程,  $\beta \rightarrow \gamma'$  相转变导致体积发生收缩, 产生凹陷使周围位置呈凸起状态<sup>[22]</sup>。简单 NiAl 涂层外层出现轻微的内氧化现

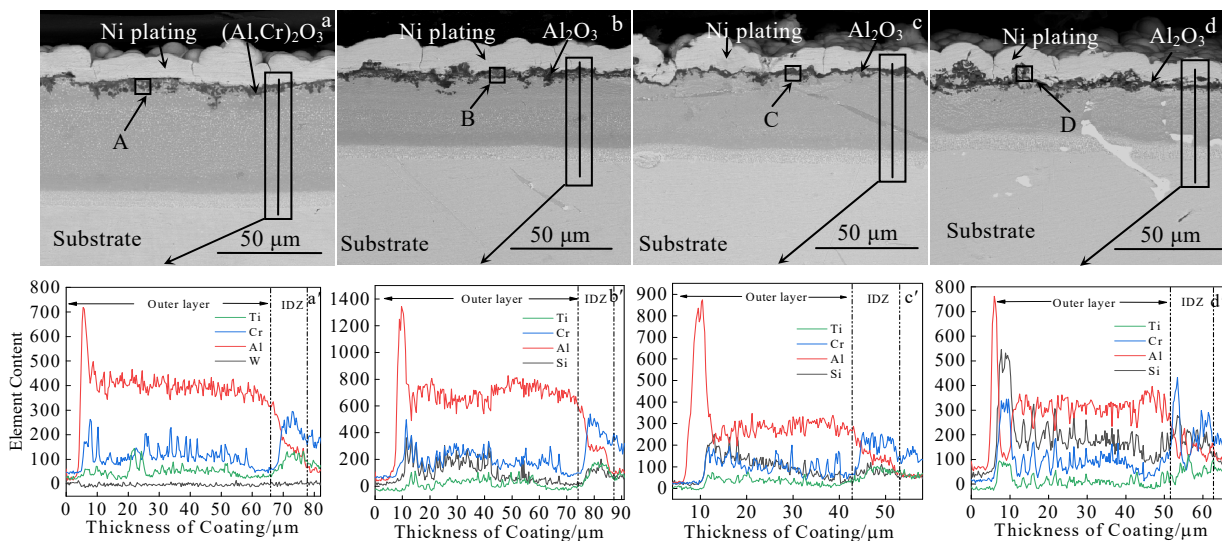


图 8 4 种铝化物涂层在 1000 °C 恒温氧化 1 h 后的截面 SEM 形貌和 EDS 元素线扫描

Fig.8 Cross-sectional SEM morphologies (a-d) and element line scanning (a'-d') of the four kinds of aluminide coatings after oxidation at 1000 °C for 1 h: (a, a') NiAl, (b, b') NiAl-8Si, (c, c') NiAl-17Si, and (d, d') NiAl-30Si

表 1 图 8 中氧化膜 (A、B、C 和 D) 的元素含量

Table 1 Elemental content of the oxide films (A, B, C and D) in Fig.8 (at%)

Spot	O	Al	Si	Ni	Ti	Cr	Co	W
A	52.33	36.24	-	2.44	2.14	3.89	0.35	0.6
B	46.11	29.11	8.95	1.63	0.71	11.65	0.30	1.54
C	47.88	28.92	8.38	3.08	1.53	9.14	0.46	0.61
D	54.11	33.18	5.35	3.19	0.31	2.67	0.16	0.12

象。3 种 Si 改性铝化物涂层氧化膜起伏较小, 氧化膜与涂层外层界面处比较光滑, 没有发生内氧化。但氧化膜下方出现了 Si 化物的析出带, 且随着 Si 含量增加, 析出带体积逐渐变大, 如图 10b、10c 和 10d 中 A、B 和 C 区。这 3 个区的 EDS 能谱结果如表 2 所示, 其中 Ni-Al-8Si 和 NiAl-17Si 中 A 和 B 区元素成分较为接近, 结合 XRD 分析推测该处析出物主要为 Cr 或 Ti 与 Si 的化合物, 而 NiAl-30Si 中 C 区 Ni 含量较高,



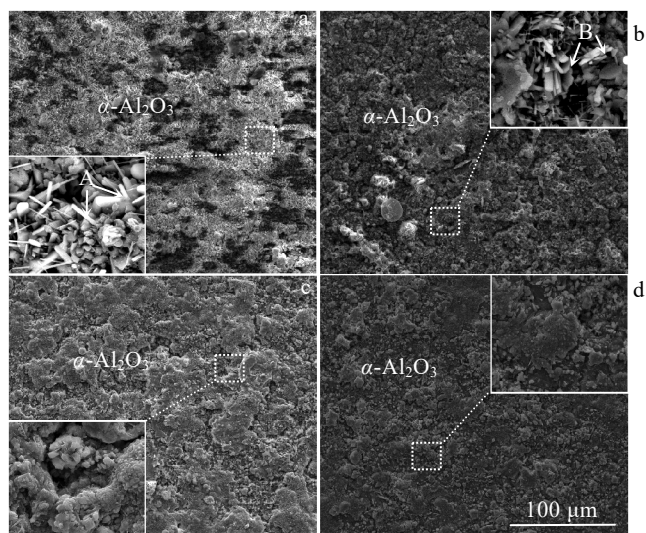


图 9 涂层在 1000 °C 恒温氧化 100 h 后的表面形貌

Fig.9 Surface morphologies of the coating after constant oxidation at 1000 °C for 100 h: (a) NiAl, (b) NiAl-8Si, (c) NiAl-17Si, and (d) NiAl-30Si

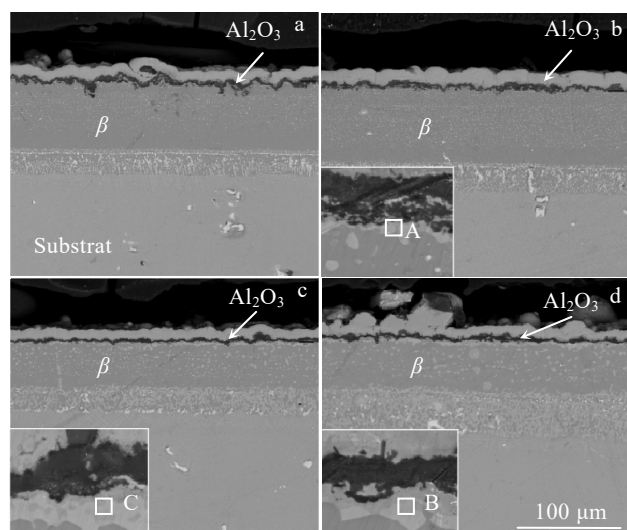


图 10 涂层在 1000 °C 恒温氧化 100 h 后的截面形貌

Fig.10 Cross-sectional morphologies of the coating after oxidation at 1000 °C for 100 h: (a) NiAl, (b) NiAl-8Si, (c) NiAl-17Si, and (d) NiAl-30Si

表 2 图 10 中 A、B 和 C 区的成分

Spot	Al	Si	Ti	Cr	Ni	Co	W
A	3.27	13.82	4.72	37.33	25.91	11.48	3.46
B	7.17	13.59	8.16	31.67	25.60	10.37	3.43
C	-	28.42	15.54	3.04	45.58	7.19	0.23

说明该处形成了  $\text{Ni}_2\text{Si}$  相。4 种涂层外层中均残留有大量的  $\beta$  相, 说明涂层还能维持表面保护性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的选择性生长。

4 种涂层在 1000 °C 恒温氧化 500 h 后的表面形貌, 如图 11 所示。4 种涂层表面均以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相为主, 但氧化膜内都出现了裂纹和剥落。图 11 中涂层不同位置 (A-H) 的元素成分, 如表 3 所示。简单 NiAl 涂层 A 和 B 区均为剥落区, Ni 含量较高, 该区域可能形成了  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  尖晶石, C 区 Al、Ti 和 O 含量较高, 由短棒状的  $\text{TiO}_2$  和颗粒状的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成。在 NiAl-8Si 涂层表面白亮色 D 区 Ni, Si, Cr, Ti 元素含量均较高, 推测该区域为氧化膜脱落后裸露出的硅化物析出相。E 区 Al、Ti 和 O 含量较高, 说明该区域由  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成。NiAl-17Si 涂层表面 F 区由短棒状的  $\text{TiO}_2$  和颗粒状的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成, G 区由  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  尖晶石组成。NiAl-30Si 涂层表面以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  为主, H 区域 Ni、Al 和 O 含量较高, 推测由  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  尖晶石组成。由此可见, 在 1000 °C 恒温氧化 500 h 后, 4 种涂层表面氧化膜由  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  等氧化物组成。由于  $\text{TiO}_2$  和  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  的 PBR 值比  $\text{Al}_2\text{O}_3$  大, 将产生更大的生长应力, 这些氧化物的形成将促进氧化膜的裂纹的形成和剥落, 加速涂层退化。

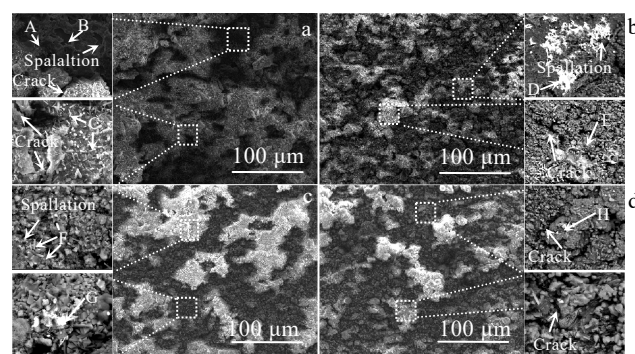


图 11 涂层在 1000 °C 恒温氧化 500 h 后的表面形貌

Fig.11 Surface morphologies of the coating after oxidation at 1000 °C for 500 h: (a) NiAl, (b) NiAl-8Si, (c) NiAl-17Si, and (d) NiAl-30Si

表 3 图 11 中 A~H 区的成分

Spot	O	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Si	W
A	14.40	20.62	2.83	6.06	6.99	49.11	-	-
B	17.11	9.09	5.10	16.87	8.79	42.21	-	1.82
C	73.03	15.99	8.71	1.54	-	0.27	-	0.45
D	-	3.41	9.20	17.61	9.20	34.68	23.95	1.96
E	57.54	13.02	23.73	2.24	0.38	1.84	1.24	-
F	72.46	16.01	8.88	2.20	-	0.22	-	0.23
G	16.19	19.31	4.31	11.06	5.73	35.25	8.15	-
H	41.32	19.19	2.20	6.76	3.96	24.20	1.77	0.61

图 12 和 13 分别为 4 种涂层在 1000 °C 恒温氧化 500 h 后的 SEM 截面形貌和 EPMA 元素分布。4 种涂层表面均有连续完整的氧化膜，氧化膜下方依然残留大量的  $\beta$  相。随着 Si 含量增加，涂层外层残留的  $\beta$  相减少，这可能是由于氧化前涂层表面 Al 含量随着 Si 含量增加而降低，即 Si 减少了涂层表层的  $\beta$  相。简单 NiAl 涂层外层  $\beta$  相中有点状的  $\text{Co}_3\text{W}$  相析出；而 Si 改性 NiAl 涂层随着氧化膜下方 Al 的消耗，富 Si 相化合物在氧化膜下方富集，形成一条连续的析出带。从 EPMA 元素分布图中可以看到该析出带有 Cr, Si, Ti, W 元素富集，因而结合 XRD 分析判定氧化膜下方的硅化物主要为  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Cr}_3\text{Si}$  和  $\text{WSi}_2$ ，其中  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  更靠近氧化膜。Si 改性 NiAl 涂层外层中也出现了少量的点状 CrW 相。涂层氧化后出现 W 的化合物  $\text{Co}_3\text{W}$ 、 $\text{WSi}_2$  和 CrW 相，是因为在高温下涂层中的重金属元素 W、Cr 不断向涂层外扩散，当超过其溶解度时在涂层外层析出<sup>[23]</sup>。由于基体与涂层之间的元素互扩散，互扩散区也将发生  $\beta \rightarrow \gamma'/\gamma$  相转变，由于 Cr、W 等重

金属元素在  $\gamma'/\gamma$  相中的固溶度高于其在  $\beta$  相中的固溶度，互扩散区的 Cr(W) 等相先后发生长大、溶解，互扩散区下方形成二次互扩散区，有针状的 Cr(W) 相析出，如图 13 所示，互扩散区下方形成了富 Cr、W 的针状相。有研究表明：富 Cr 相可以减少涂层与基体的互扩散<sup>[24]</sup>。

### 3 分析讨论

#### 3.1 Si 改性铝化物的退化机制

图 14a 和 14b 分别是简单 NiAl 涂层和 Si 改性 NiAl 涂层的高温退化过程示意图。在氧化初期，由于简单 NiAl 涂层和 Si 改性 NiAl 涂层表面 Al 含量分别为 56.0 at%、45.5 at%、39.0 at% 和 30.6 at%，高于维持 Al 选择性氧化的临界值，因而涂层表面快速生成致密的保护性氧化膜<sup>[25]</sup>。该氧化膜能降低 O 向涂层内扩散，极大地降低氧化速率。但随着氧化的进行，表面氧化膜依然缓慢生长，在生长应力和热应力作用下氧化膜发生褶皱，甚至可能产生裂纹或孔洞。另外，由

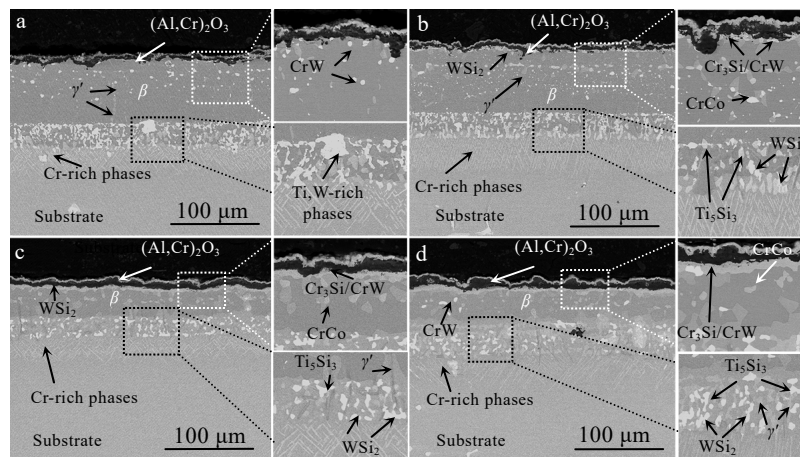


图 12 涂层在 1000 °C 恒温氧化 500 h 后的截面形貌

Fig.12 Cross-sectional morphologies of the coatings after oxidation at 1000 °C for 500 h: (a) NiAl, (b) NiAl-8Si, (c) NiAl-17Si, and (d) NiAl-30Si

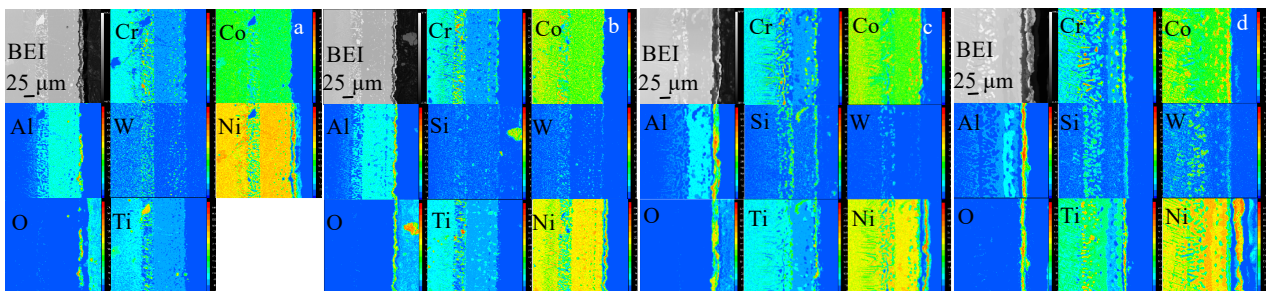


图 13 涂层在 1000 °C 恒温氧化 500 h 后的 EPMA 元素面分布

Fig.13 EPMA element mappings of the coatings after oxidation at 1000 °C for 500 h: (a) NiAl, (b) NiAl-8Si, (c) NiAl-17Si, and (d) NiAl-30Si

于氧化膜与涂层具有不同的热膨胀系数,在热应力作用下氧化膜/涂层界面可能产生裂纹。O 通过氧化膜内部的缺陷以及氧化膜/涂层界面的微裂纹扩散进入涂层内部,使涂层继续发生氧化,导致 Al 元素不断消耗,发生  $\delta \rightarrow \beta \rightarrow \gamma'/\gamma$  相转变。

另一方面,在化学浓度梯度作用下,Al 元素不断向基体扩散,进一步加快 Al 的消耗,加速贫 Al 的  $\gamma'/\gamma$  相的形成。与此同时,涂层互扩散区及基体中的 Cr、Ti、W、Ni、Co 等重金属元素也不断向涂层外层扩散。由于这些元素在  $\beta$  相中的固溶度低于其在  $\gamma'/\gamma$  相中的固溶度,这些元素在简单 NiAl 涂层中以  $\text{Cr}_2\text{Ti}$ 、CoW 金属间化合物的形式在涂层外层析出;而在 Si 改性 NiAl 涂层中,这些元素与 Si 或硅化物(如  $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ )结合形成  $\text{Cr}_3\text{Si}$ 、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{WSi}_2$  等硅化物相,并聚集长大形成硅化物带,如图 10 和 12 所示。

随着涂层表面保护性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的生长与剥落,及涂层内 Al 不断向基体扩散,Al 元素不断消耗,当氧化膜下方 Al 含量低于其维持其选择性生长的临界值时,Cr、Ti 等元素发生氧化。在 1200 K 时, $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  的吉布斯自由能低于  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$  等氧化物,因此,Cr 和 Ti 元素优先氧化形成  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,破坏  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的完整性,加速涂层退化。当涂层退化到一定程度时,Ni、Co、Si 等元素也将发生氧化。随着氧化的进行,简单 NiAl 涂层中的  $\text{Cr}_2\text{Ti}$  等析出相及 Si 改性 NiAl 涂层中硅化物逐渐溶解于  $\gamma'/\gamma$  相中。

另外,由于涂层与基体之间的元素互扩散,互扩散区也会发生  $\beta \rightarrow \gamma'/\gamma$  相转变,该区域 Cr(W)等重金属析出相同时发生长大和溶解,并在其下方形成二次反应区(SRZ),以针状和颗粒状的 Cr(W)相为主。Liu<sup>[26]</sup>等通过 TEM 研究表明:二次反应中颗粒状的富 Cr(W)相为  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ,而针状的富 Cr(W)相为  $\mu$  相。当互扩散区  $\beta$  完全转化为  $\gamma'/\gamma$  相时,互扩散区和二次反应区析出相将逐渐溶解直至消失。

### 3.2 Si 对铝化物涂层组织结构与性能的影响

在料浆中添加 Si 元素,其与 Al 可形成低熔点的 Al-Si 共晶相(577 °C),有助于提高 Al 向涂层内扩散的

速度。由于 Al 的扩散速度高于 Si 的扩散速度<sup>[27]</sup>,因而 Si 主要存在于涂层的表层,以条状的  $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Ni}_2\text{Si}$  的形式在  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  和  $\text{NiAl}$  相中析出,如图 3 所示。随着料浆中 Si/(Si+Al)比例增大,Si 的活性原子比例增大,表层硅化物析出相增多,涂层表面 Al 含量逐渐降低。

从涂层的氧化动力学曲线(图 4)可以看到,Si 元素增大了涂层氧化初期的氧化速率,这是因为 Si 促进  $\theta \rightarrow \alpha$  相转变<sup>[28]</sup>,使涂层表面快速形成完整、致密的保护性氧化膜,更早进入氧化稳定期。当涂层进入稳定期后,3 种 Si 改性 NiAl 涂层的氧化速率均低于简单 NiAl 涂层,在 1000 °C 氧化 500 h 后简单 NiAl 涂层具有最大的氧化增重为  $1.93 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,而 NiAl-8Si 涂层具有最小的氧化增重为  $0.93 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。从涂层氧化后的表面形貌可以看到,Si 改性 NiAl 涂层氧化初期表面氧化膜比简单 NiAl 涂层更平整,氧化后期氧化膜剥落更轻,这一方面因为 Si 能提高涂层与氧化膜的粘附性<sup>[29]</sup>;另一方面,可能因为 Si 能与重金属元素结合形成硅化物,减小 Ti、Cr、W 等元素向氧化膜扩散发生氧化。有研究表明:Si 能阻挡难熔金属元素向涂层外扩散,起到固定难熔金属的作用<sup>[30]</sup>。观察氧化后的截面形貌可以发现:简单 NiAl 涂层氧化膜起伏明显,而 Si 改性 NiAl 涂层氧化膜起伏较小,内侧比较光滑。这是因为 Si 改性 NiAl 涂层在氧化膜下方聚集一层由  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Cr}_3\text{Si}$  以及  $\text{WSi}_2$  相组成的析出带,可以阻碍涂层内 Al 元素向涂层外扩散,从而减少涂层发生  $\beta \rightarrow \gamma'/\gamma$  相转变,降低由该相转变引起的拉应力。

值得注意的是,在 Si 改性 NiAl 涂层中虽然 XRD 检测到微弱的  $\text{SiO}_2$  相,但通过 SEM 和 EPMA 分析,仅极少的 Si 参与了氧化反应,大部分 Si 以析出相  $\text{Cr}_3\text{Si}$ 、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  的形式存在于氧化膜下方。由于基体和互扩散区中 Cr、W 元素不断向涂层外扩散,涂层外层硅化物也发生了相转变,氧化前主要由  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{CrSi}_2$  相组成,而氧化后则主要以  $\text{Cr}_3\text{Si}$  和  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{WSi}_2$  相形式存在涂层中。这些硅化物的形成减少了 Ti 和 Cr 等元素的氧化,有助于提高涂层表面氧化膜的完整性,如图 9 和图 11 所示。

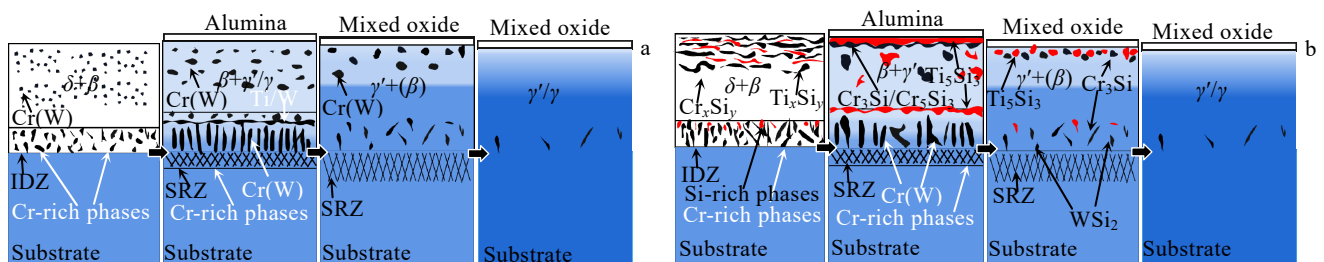


图 14 涂层的高温退化过程示意图

Fig.14 Schematic diagrams of the high temperature degradation process of the coatings: (a) NiAl and (b) Si-modified NiAl coating



综上所述,在简单 NiAl 涂层中掺杂 Si 可以促进  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的形成,改善涂层的表面质量,减少难熔金属元素向涂层表面扩散,有助于降低氧化速率。但是 Si 降低涂层表层的 Al 含量,经长时间氧化后可能会使涂层表层  $\beta$  相不足,无法维持表面 Al 元素的选择性氧化,加速涂层失效。因此, Si 含量适中的 NiAl-8Si 涂层具有最优的抗高温氧化性能。

## 4 结 论

1) 简单 NiAl 涂层和 Si 改性 NiAl 涂层的主要相结构均为 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 和 NiAl。在 Si 改性 NiAl 涂层表层形成了条状的硅化物,以 Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、CrSi<sub>2</sub>、TiSi<sub>2</sub> 和 Ni<sub>2</sub>Si 相为主。随着料浆中 Si/(Si+Al) 比值增加,涂层表层 Si 含量增多,Al 含量降低。

2) 在 1000 °C 恒温氧化 500 h 后,简单 NiAl 涂层具有最大的氧化增重,而 NiAl-8Si 涂层具有最小的氧化增重,这是因为 Si 能促进氧化初期暂态氧化膜  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向稳态氧化膜  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的转变,使涂层快速进入氧化稳定期,降低氧化后期的氧化速率。

3) 4 种涂层表面氧化膜均出现了不同程度的裂纹和剥落,涂层表面检测到 TiO<sub>2</sub> 和 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石等氧化产物。简单 NiAl 涂层氧化膜出现了大量的裂纹、剥落,剥落数量多且深;而 Si 改性 NiAl 涂层裂纹数量和剥落面积相较于简单 NiAl 涂层要少很多,且氧化膜平整。说明 Si 能改善涂层表面氧化膜的质量。

4) 随着涂层中 Si 含量增加,涂层外层残留的  $\beta$  相减少,这可能是因为氧化前涂层表面 Al 含量随着 Si 含量增加而降低,即 Si 减少了涂层表层的  $\beta$  相。因而,添加过量的 Si 可能会导致涂层在氧化后期  $\beta$  相不足以维持 Al 的选择性氧化,而添加适量的 Si 将有助于提高涂层的抗高温氧化性能。

## 参考文献 References

- [1] Nicholls J R, Simms N J, Chan W Y *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2002, 149(2): 236
- [2] Liu F, Cai Y, Guo X F *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 291(1): 9
- [3] Basuki E, Crosky A, Gleeson B. *Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 224(1): 27
- [4] Azarmehr S A, Shirvani K, Solimani A *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 362: 252
- [5] Tu L X, Peng H, Zheng L *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2015, 325: 20
- [6] Fan Q X, Yu H J, Wang T G *et al.* *Coatings*[J], 2018, 8(1): 1
- [7] Yang Y F, Jiang C Y, Yao H R *et al.* *Corrosion Science*[J], 2016, 113: 17
- [8] He H Y, Liu Z J, Wang W *et al.* *Corrosion Science*[J], 2015, 100: 466
- [9] Firouzi A, Shirvani K. *Corrosion Science*[J], 2010, 52(11): 3579
- [10] Shirvani K, Mastali S, Rashidghamat A *et al.* *Corrosion Science*[J], 2013, 75: 142
- [11] Liu Hao(刘昊), Gao Qiang(高强), Hao Jingbin(郝敬宾) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(6): 2199
- [12] Yu H J, Fan Q X, Li J Y N *et al.* *Corrosion Science*[J], 2023, 212: 110937
- [13] Zhao Z Y, Lu J T, Huang J Y *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 189: 109605
- [14] Cadoret Y, Monceau D, Bacos M P *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 2005, 64(3): 185
- [15] Peng X, Li T, Pan W P. *Scripta Materialia*[J], 2001, 44(7): 1033
- [16] Tolpygo V K, Clarke D R. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(13): 3283
- [17] Rosado C, Schütze M. *Materials and Corrosion*[J], 2003, 54(11): 831
- [18] Dai P C, Wu Q, Ma Y *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 271: 311
- [19] Liu P S, Ling K M, Gu S R. *Corrosion Science*[J], 2001, 43(7): 1217
- [20] Rosado C, Schütze M. *Corrosion by Carbon and Nitrogen*[J], 2007, 54(11): 103
- [21] Liu Yanming(刘艳明), Zhao Xingxing(赵兴兴), Wang Xin(汪欣) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(4): 1332
- [22] Yang Yingfei(阳颖飞). *Preparation and Performance Investigation of Pt-Modified Aluminide Coatings*(铂改性铝化物涂层的制备及性能研究)[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017
- [23] Zhang Lina(张丽娜). *Preparation and Oxidation Properties of the Si-Modified Aluminized Coating on Ni-Based Superalloy K438*(K438 镍基高温合金 Al-Si 涂层的制备及抗氧化性研究)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014
- [24] Ma J, Jiang S M, Gong J *et al.* *Corrosion Science*[J], 2011, 53(9): 2894
- [25] Donachie M J, Donachie S J. *Superalloys: A Technical Guide, 2nd Edition*[M]. Phoenix: ASM International, 2002



- [26] Liu R D, Jiang S M, Guo C Q *et al.* *Corrosion Science*[J], 2016, 120: 121
- [27] Montero X, Galetz M C, Schütze M. *Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 222: 9
- [28] Deng Dunyong(邓敦勇). *Study on High Temperature Oxidation and Thermal Corrosion Behavior of Silica-Modified Aluminide Coatings*(硅改性铝化物涂层的高温氧化及热腐蚀行为研究)[D]. Hefei: University of Chinese Academy of Sciences, 2015
- [29] Shirvani K, Saremi M, Arsushi N *et al.* *Materials Science Forum*[J], 2004, 495: 461
- [30] Wu Q, Yang R B, Wu Y X *et al.* *Progress in Natural Science*[J], 2011, 21(6): 496

## High Temperature Oxidation Resistance and Degradation Mechanism of Al-Si Coatings on Nickel-Based Superalloy at 1000 °C

Ma Dezheng<sup>1</sup>, Fan Qixiang<sup>1</sup>, Wang Tiegang<sup>1</sup>, Zhang Chao<sup>3</sup>, Yu Haojun<sup>2</sup>

(1. Tianjin Key Laboratory of High Speed Cutting and Precision Machining, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China)

(2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(3. No.703 Research Institute of CSSC, Harbin 150078, China)

**Abstract:** Si-modified NiAl coating has been studied by researchers due to its good performance in high temperature corrosive environment, but the effect of Si content on the high temperature oxidation resistance of the aluminide coatings has been seldom studied. To figure out this issue, three modified NiAl coatings with different Si contents were prepared by varying the Si contents 8wt%, 17wt% and 30 wt% in the slurry. Phase structures and microstructures of the simple NiAl coatings and three Si-modified NiAl coatings before and after oxidation were analyzed by XRD, SEM and EPMA, etc. The results show that the  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> and  $\beta$ -NiAl are the primary phases of the four aluminide coatings. Si mainly locates in the upper zone of the Si-modified NiAl coatings in the form of silicides as CrSi<sub>2</sub>, Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and Ni<sub>2</sub>Si. After oxidation at 1000 °C for 500 h, the simple NiAl coating has the maximum mass gain of 1.93 mg/cm<sup>2</sup>, while the Si-modified NiAl coating with Si content of 8wt% has the smallest mass gain. The dopant of Si into NiAl coatings can promote the formation of protective  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film, retard the outward diffusion of refractory metal elements and improve the surface quality of the oxide film, resulting in reduced oxidation rate. However, the addition of Si reduces the Al content on the surface layer of the coating and may make the coating insufficient of  $\beta$  phase to maintain the selective oxidation of Al in the later period of long-time oxidation. Therefore, when the Si content is 8wt%, the Si-modified NiAl coating possesses the best oxidation resistance.

**Key words:** slurry method; Al-Si coating; high temperature oxidation; structure

Corresponding author: Fan Qixiang, Associate Professor, Tianjin Key Laboratory of High Speed Cutting and Precision Machining, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, P. R. China, E-mail: qxfan@tute.edu.cn