

# 镍基高温合金上 Co 改性铝化物涂层的组织结构与耐蚀性能<sup>\*</sup>

范其香<sup>1</sup>, 王铁钢<sup>1</sup>, 刘艳梅<sup>1</sup>, 姜肃猛<sup>2</sup>, 宫 骏<sup>2</sup>, 孙 超<sup>2</sup>

(1. 天津职业技术师范大学 a. 机械工程学院, b. 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 表面工程研究部, 沈阳 110061)

**摘 要:** 为研究 Co 改性铝化物涂层在室温环境中的耐蚀性, 利用包埋法渗 Co 和气相沉积渗 Al(两步法)制备出两种不同 Co 含量的 Co 改性铝化物涂层, 采用 XRD、SEM、EDS 分析涂层的组织结构。结果表明: 850 ℃ 和 1 000 ℃ 渗 Co 涂层外层和内层均为  $\gamma$ -(Ni, Co) 相, 内层有氮化物/碳化物相析出。Co 改性铝化物涂层与简单 NiAl 涂层结构一致, 外层为  $\beta$ -(Co, Ni)Al 相, 内层为互扩散区含有大量的富 Cr(W) 相。简单 NiAl 涂层的自腐蚀电流为  $0.04 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 约为 Co 改性铝化物涂层的十分之一。这说明在涂层中添加 Co 降低涂层的耐蚀性, 一方面因为 Co 的腐蚀电位 ( $-0.28 \text{ V}$ ) 低于 Ni 的腐蚀电位 ( $-0.25 \text{ V}$ ), 另一方面因为渗 Co 过程中产生的夹杂物与涂层电位不一致, 容易成为微阴极区, 加速涂层的腐蚀。

**关键词:** 镍基高温合金; 铝化物涂层; 渗 Co; 组织结构; 电化学

**中图分类号:** TG174.44; TG113.23 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2015)05-0116-07

## Microstructure and Corrosion Behavior of Co Modified Aluminide Coatings on Ni-based Superalloy

FAN Qi-xiang<sup>1</sup>, WANG Tie-gang<sup>1</sup>, LIU Yan-mei<sup>1</sup>, JIANG Su-meng<sup>2</sup>, GONG Jun<sup>2</sup>, SUN Chao<sup>2</sup>

(1a. College of Mechanical Engineering, 1b. Tianjin Key Laboratory of High Speed Cutting and Precision Machining, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222; 2. Division of Materials Surface and Engineering, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110061)

**Abstract:** To investigate the corrosion resistance of the Co modified aluminide coatings, two Co modified aluminide coatings with different Co contents were prepared by a two-step process first depositing Co by pack cementation and then aluminizing by chemical vapour deposition. XRD, SEM and EDS were used to analyse the composition and microstructure of the coatings. The results show that both the outer and inner layers of the Co coating deposited at 850 ℃ and 1 000 ℃ are  $\gamma$ -(Ni, Co) phase, with some nitrides/carbides dispersed in the inter layer. The Co modified aluminide coatings have similar structure with the simple aluminide coatings. The outer layer is  $\beta$ -(Co, Ni)Al phase, and the inner layer is the inter-diffusion zone abundant with Cr(W) rich phases. The corrosion current of the simple aluminide coating is  $0.04 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , which is nearly one tenth of the two Co modified aluminide coatings. This demonstrates that the addition of Co decreases the corrosion resistance of the simple aluminide coating. On the one hand, it is because the corrosion potential of Co ( $-0.28 \text{ V}$ ) is lower than that of Ni ( $-0.25 \text{ V}$ ), on the other hand, the corrosion potential of the inclusions produced during the deposition of Co differs from that of the coating, thus tends to be negative polarity micro-area, accelerating the corrosion of coating.

**Keywords:** Ni-based superalloy; aluminide coating; deposition of Co; microstructure; electrochemical

**收稿日期:** 2015-06-11; **修回日期:** 2015-09-06; **基金项目:** \* 国家自然科学基金(51301181); 天津市应用基础与前沿技术研究计划重点项目(15JCZDJC39700); 天津市高等学校创新团队培养计划(TD12-5043)

**通讯作者:** 范其香(1987—), 女(汉), 讲师, 博士; **研究方向:** 高温防护涂层、刀具涂层的制备与表征; **Tel:** (022) 8818 1091; **E-mail:** qxfan2015@163.com

**网络出版日期:** 2015-09-09 15:30; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150909.1530.010.html>

**引文格式:** 范其香, 王铁钢, 刘艳梅, 等. 镍基高温合金上 Co 改性铝化物涂层的组织结构与耐蚀性能 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(5): 116-122. Fan Q X, Wang T G, Liu Y M, et al. Microstructure and corrosion behavior of Co modified aluminide coatings on a Ni-based superalloy [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(5): 116-122.

## 0 引 言

镍基高温合金具有较好的高温力学性能和抗高温氧化性能,广泛应用于涡轮发动机叶片等热端部件<sup>[1-2]</sup>。为提高发动机的工作效率,人们不断提高叶片的进气口温度,使得叶片的工作环境更为苛刻。一般,在同一种合金中,力学性能和抗高温氧化性能往往不可兼得<sup>[3]</sup>。故通常在叶片表面施加高温防护涂层,基体材料承受力学性能而涂层保护基体不受使役环境中有害元素侵蚀<sup>[4]</sup>。传统高温防护涂层主要分为四类:简单铝化物涂层、改性铝化物涂层、MCrAlY 包覆涂层以及热障涂层。其中铝化物涂层性能优良,且制备方法简单、经济,应用最为广泛(世界上 80% 以上的高温防护涂层为铝化物涂层)<sup>[5]</sup>。

简单铝化物涂层具有较好的抗高温氧化性能,但其脆性较大,并且抗热腐蚀性能差,故通常在简单铝化物涂层中添加 Cr、Si、Pt、Pd 等有益元素<sup>[6-9]</sup>。这些有益元素一方面可以增强氧化膜与基体的结合力,另一方面能够降低维持 Al 选择性生长的临界 Al 含量,因而改性铝化物涂层比简单铝化物涂层具有更好的综合性能。

Co 一般作为有益元素添加于镍基高温合金中,以提高合金的拉伸强度、抗高温蠕变等机械性能。研究者尝试在铝化物涂层中添加 Co 元素,也取得较好的效果。Rairden<sup>[10]</sup>等采用 EB-PVD 在 Ni-Cr 合金表面预镀一层薄的纯 Co 层,随后采用包埋法渗 Al 制备出 Co 改性 NiAl 涂层,试验结果表明预渗 Co 层不仅提高了涂层与基体的结合力,同时极大地减少了涂层中的孔洞。Srivastava<sup>[11]</sup>等采用电沉积方法制备出一系列含量(质量分数)不同 Co(0%, 8%, 28% 和 70%)的 Ni/Ni-Co-Al 涂层,并对涂层进行了 800 ℃ 高温热腐蚀和 1 000 ℃ 恒温氧化性能研究,发现随着涂层中 Co 含量的增加,涂层的抗高温热腐蚀性能增强,但抗高温氧化性能降低。我们前期研究中同样发现 Co 元素增强了铝化物涂层的抗高温热腐蚀性能,略微降低抗高温氧化性能<sup>[12-14]</sup>。由此可见,Co 改性铝化物涂层适用于以腐蚀为主要失效形式的中温环境。

铝化物涂层的抗高温氧化和抗热腐蚀性能是影响涂层寿命的关键因素。但对于实际工作在海洋性气氛的舰载机和工业环境气氛的燃气轮机来说,发动机在相当长的时间内会停留在常

温状态,将不可避免地停机时受到室温环境腐蚀(如点蚀等)<sup>[15]</sup>,影响涂层的可靠性和使役寿命。因此研究涂层在室温环境中的耐蚀性具有重要意义。在室温环境,特别是含盐潮湿气氛中的腐蚀,属于电化学范畴<sup>[16]</sup>。文中利用包埋法渗 Co 和化学气相沉积渗 Al 制备了两种不同 Co 含量的 Co 改性 NiAl 涂层,采用电化学方法研究了 Co 元素对铝化物涂层在质量分数为 3.5% NaCl 溶液(与海水盐浓度近似)中耐蚀性能的影响。

## 1 材料与方法

基体为镍基高温合金 K444,其化学成分(质量分数,%)为:10.48 Co, 15.28 Cr, 5.13 W, 3.10 Al, 4.40 Ti, 2.08 Mo, 0.19 Nb, 0.31 Hf, 0.08 B, 余量 Ni。合金经线切割加工成 15 mm×10 mm×2 mm 样片,并在距离试片一端 2 mm 处钻一个直径为 1.5 mm 的小孔用于镀膜时悬挂样片。镀膜前将试样依次采用 150、400 和 800 号砂纸研磨,并将边角倒磨成圆角。随后在丙酮、酒精、蒸馏水中逐步超声清洗样片,并烘干。文中制备了两种 Co 改性 NiAl 涂层(依据涂层中 Co 含量简称为 16Co-Ni-Al、11Co-Ni-Al)和一种简单铝化物涂层(简称为 NiAl 涂层),具体工艺参数如表 1 所示。

表 1 3 种涂层的制备工艺参数

Table 1 Deposition parameters of the three coatings

| Coating    | Deposition of Co |     | Deposition of Al |     |
|------------|------------------|-----|------------------|-----|
|            | T/℃              | t/h | T/℃              | t/h |
| 16Co-Ni-Al | 1 000            | 6   | 1 000            | 6   |
| 11Co-Ni-Al | 850              | 6   | 1 000            | 6   |
| NiAl       |                  |     | 1 000            | 6   |

渗 Co 前,先将渗剂(240 g Co 粉,360 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉和 24 g NH<sub>4</sub>Cl 粉)放入研钵中,研磨搅拌使其混合均匀,随后装入扩散炉托盘中煅烧预处理(1 000 ℃ 保温 6 h)。随炉冷却至室温,取出渗剂放入研钵中,添加 50 g NH<sub>4</sub>Cl,充分研磨使 Co 粉、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉和 NH<sub>4</sub>Cl 粉混合均匀。将混合好的渗剂放在扩散炉托盘上,并将试样埋入粉末中。关闭炉腔,打开机械泵。待炉腔内真空度低于 100 Pa 时,关闭机械泵。随后对炉腔加热,待温度升至设定温度(850 ℃ 或 1 000 ℃)时保温 6 h。最后关闭加热系统,随炉冷却至室温,取出

样品,采用酒精、去离子水清洗并烘干。

渗 Al 前,将渗剂(600 g FeAl 粉和 12 g NH<sub>4</sub>Cl 粉)混合均匀后装入扩散炉托盘上煅烧预处理(1 000 ℃保温 4 h)。随炉冷却至室温后,取出渗剂放入研钵中,添加 24 g NH<sub>4</sub>Cl 粉,再次研磨使粉末混合均匀。随后将粉末放在扩散炉托盘上,并将前面经渗 Co 预处理过的试样悬挂于粉末上方。关闭炉腔,采用机械泵抽真空,待炉腔真空度在 100 Pa 以下时,关闭机械泵。将炉腔加热至 1 000 ℃并保温 6 h 后,关闭加热系统,随炉冷却至室温,取出样品,采用酒精、去离子水清洗。

采用日本理学 D/max-RA 转靶式 X 光衍射仪(XRD)分析了涂层的相结构。利用附带能谱仪(EDS)的场发射扫描电镜 Inspect F 观察了涂层的截面组织形貌,并对涂层进行元素成分分析。采用美国 Gamry 电化学工作站测试了涂层的动态极化曲线,使用三电极方法测试。其中,铂电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,待测样品为工作电极。涂层非工作表面采用硅胶密封,工作面暴露面积约为 1 cm<sup>2</sup>。电化学测试所用溶液为 3.5%的 NaCl 溶液。动态极化曲线测试前首先测试开路电位,待开路电位达到稳定后进行动态极化曲线测试。测试过程中,扫描速度为 0.5 mV/s,扫描范围从开路电位-200 mV 开始。EIS 扫描频率范围为 10<sup>-6</sup>~10<sup>-2</sup> Hz,测试信号为 20 mV。

2 结果与讨论

2.1 渗 Co 涂层的组织形貌

图 1 和图 2 分别为 K444 镍基高温合金在

1 000 ℃和 850 ℃温度下渗 Co 后的 XRD 衍射图谱和截面组织形貌。从图中可以看出,1 000 ℃渗 Co 涂层厚度约为 10 μm,为双层结构。外层和内层主要相均为 γ-(Co,Ni)相。内层为过渡层,有少量的点状和细条状的灰色相析出,已采用 TEM 和 XRD 证实这些析出相主要为 Ti 的氮化物/碳化物 TiN 和 Ti(N<sub>0.3</sub>C<sub>0.7</sub>)<sup>[16-17]</sup>。850 ℃渗 Co 涂层厚度约为 5 μm,外层和内层同样为 γ-(Co,Ni)相,但内层没有明显的氮化物/碳化物生成。两种渗 Co 涂层外层与过渡层交界处均有半连续的氧化铝带生成,这主要由于渗 Co 过程中,Co 元素向基体内扩散,基体元素 Ni、Cr 等同时向基体外扩散,并将渗剂中惰性填充剂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包裹形成夹杂。采用 EDS 能谱分析了 1 000 ℃和 850 ℃渗 Co 涂层外层和内层的元素成分,如表 2 所示。

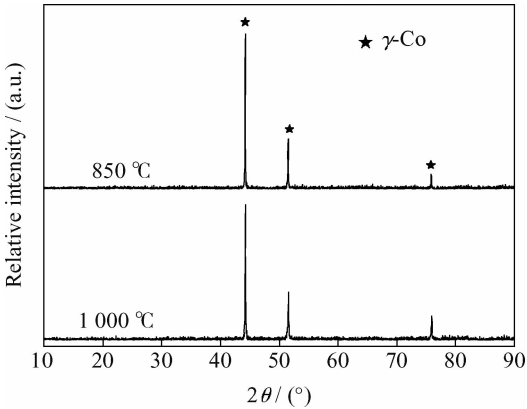
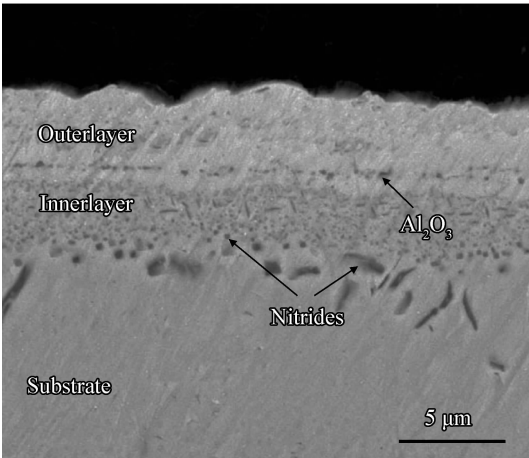
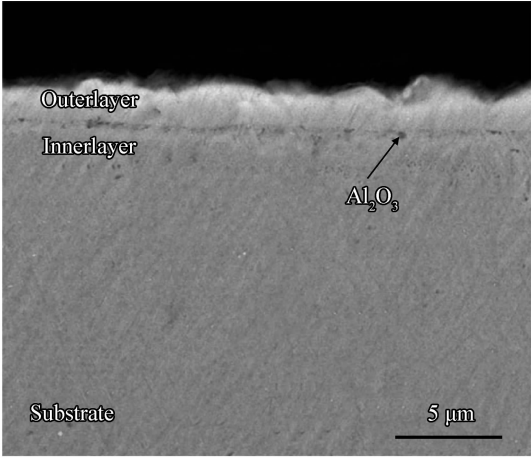


图 1 不同温度下渗 Co 涂层的 XRD 衍射图谱  
Fig. 1 XRD patterns of the Co coatings deposited at different temperatures



(a) 1 000 ℃



(b) 850 ℃

图 2 不同温度下渗 Co 涂层截面组织形貌

Fig. 2 Cross section morphologies of the Co coatings deposited at different temperatures

表 2 1 000 ℃ 和 850 ℃ 渗 Co 涂层外层和内层的元素成分

Table 2 Elemental compositions of the outer layer and inner layer of the Co coatings deposited at 1 000 ℃ and 850 ℃ (a/%)

| Temperature | Outer layer                      | Inner layer                                      |
|-------------|----------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1 000 ℃     | 71.8 Co, 24.1 Ni, 3.1 Cr, 1.0 W  | 45.8 Co, 34.4 Ni, 10.0 Cr, 6.5 Ti, 2.2 Al, 1.0 W |
| 850 ℃       | 77.4 Co, 18.2 Ni, 3.4 Cr, 1.0 Ti | 43.1 Co, 36.9 Ni, 12.3 Cr, 4.0 Ti, 2.1 Al, 1.6 W |

渗 Co 涂层主要通过元素扩散形成,一方面沉积在基体表面的 Co 元素不断向基体内扩散,另一方面基体内的元素 Ni、Cr 等(主要为 Ni)向外扩散。由于 Co 和 Ni 在高温下可以完全固溶,故随着扩散时间的延长,基体表层发生  $\gamma$ -Ni 相向  $\gamma$ -(Co, Ni)相转变。提高渗 Co 温度,同时加快 Co 的内扩散和 Ni 的外扩散,故渗 Co 涂层厚度增加。涂层中有氮化物生成主要因为催化剂  $\text{NH}_4\text{Cl}$  在高温下会分解为  $\text{HCl}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$ 。少量的  $\text{N}_2$  在高温环境下向基体内扩散,并与基体内的合金元素 Ti、Al、Cr 等反应。在这些元素与 N 形成的氮化物中,TiN 具有最低的吉布斯自由能,故在高温下 TiN 会优先生成。而 TiN 与 TiC 具有较为接近的点阵晶格常数,当基体内生成 TiN 时,TiC 易以 TiN 为形核点析出<sup>[17-18]</sup>。提高渗 Co 温度,TiN 和 TiC 的形核速率及生长速率增大,故 1 000 ℃ 渗 Co 涂层中氮化物数量较多,而 850 ℃ 渗 Co 涂层中氮化物不明显。

2.2 渗 Al 后涂层的组织结构

将上面两种渗 Co 涂层与基体 K444 在 1 000 ℃ 渗 Al 后得到 3 种铝化物涂层(16Co-Ni-Al、11Co-Ni-Al 和简单 NiAl),其 XRD 衍射图谱如图 3 所示。

3 种涂层中仅探测到  $\beta$ -(Co, Ni)Al 相的衍

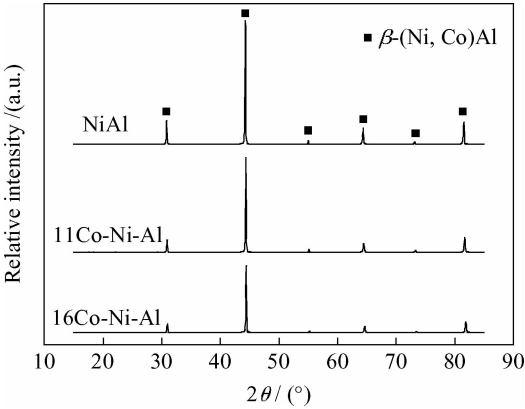


图 3 两种 Co 改性 NiAl 涂层与简单 NiAl 涂层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the two Co modified aluminide coatings and simple NiAl coating

射峰,说明在 Co 改性 NiAl 涂层中,Co 元素主要以固溶(取代 NiAl 相中 Ni 的位置)的形式存在 NiAl 相中。

图 4 为 16Co-Ni-Al、11Co-Ni-Al 和简单 NiAl 涂层的截面形貌。从图中可以看到:3 种涂层均为双层结构:外层比较均匀,为单一的  $\beta$ -(Co, Ni)Al 相;内层主要相仍为  $\beta$ -(Co, Ni)Al,但其间有大量白色相弥散析出。采用 EDS 分析可知:靠近涂层外层呈点状的白色析出相富 W,

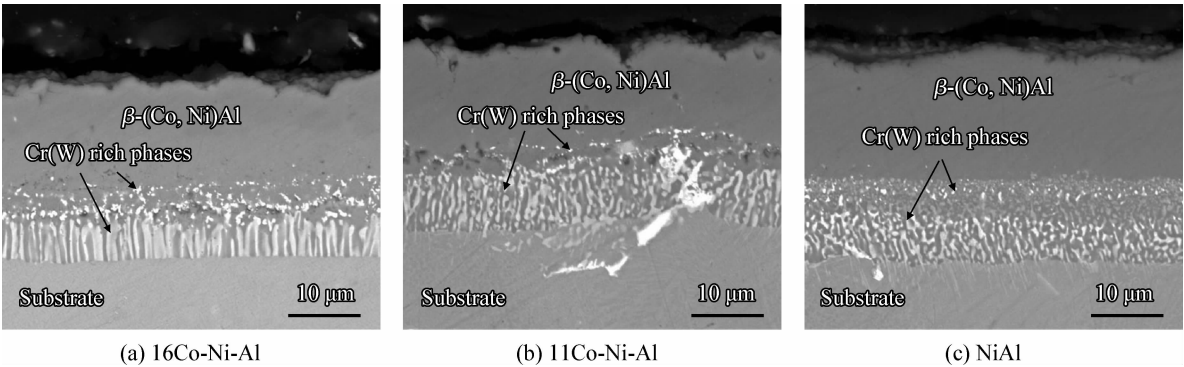


图 4 3 种铝化物涂层截面组织形貌

Fig. 4 Cross section morphologies of the three aluminide coatings

而靠近基体呈棒状的析出相富 Cr。这些析出相的形成,主要由于 Cr、W 等重金属元素在  $\gamma$ -(Co, Ni) 和  $\gamma'$ -(Co, Ni)<sub>3</sub>Al 相中的溶解度大于其在  $\beta$ -(Co, Ni)Al 相中的溶解度。渗 Al 过程中,沉积在基体表层的活性 Al 原子不断向基体内扩散,同时基体内的 Ni, Co 等元素不断向外扩散,致使基体表层发生  $\gamma$ -(Co, Ni)/ $\gamma'$ -(Co, Ni)<sub>3</sub>Al  $\rightarrow$   $\beta$ -(Co, Ni)Al 相转变。随着渗 Al 时间的延长,基体外层逐渐形成均匀的  $\beta$ -(Co, Ni)Al 层, Cr、W

等元素在靠近基体处析出并长大,形成互扩散区。

16Co-Ni-Al, 11Co-Ni-Al 和简单 NiAl 这 3 种涂层外层、内层的元素成分以及厚度如表 3 所示。3 种涂层外层的 Co 含量和 Cr 含量逐渐降低,而 Ni 和 Al 含量以及涂层厚度逐渐增加。预渗 Co 层降低了渗 Al 过程中 Al 的沉积速率,这是因为活性 Al 原子在钴基高温合金上的沉积速率小于其在镍基合金上的沉积速率<sup>[19]</sup>。

表 3 3 种涂层外层、内层元素成分及厚度

| Table 3 Elemental compositions of the outer layer as well as inner layer and thickness of the three coatings |                                           |                                                          |                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------|
| Coating                                                                                                      | Outer layer, a/%                          | Inner layer, a/%                                         | Thickness/ $\mu\text{m}$ |
| 16Co-Ni-Al                                                                                                   | 16.4 Co, 33.4 Ni, 47.3 Al, 2.9 Cr         | 15.0 Co, 34.3 Ni, 24.7 Al, 17.0 Cr, 5.7 Ti, 3.3 W        | 23.7                     |
| 11Co-Ni-Al                                                                                                   | 11.0 Co, 36.0 Ni, 50.2 Al, 2.1 Cr, 0.7 Ti | 13.1 Co, 33.7 Ni, 20.6 Al, 25.0 Cr, 4.9 Ti, 2.6 W        | 24.0                     |
| NiAl                                                                                                         | 5.1 Co, 39.5 Ni, 53.0 Al, 1.6 Cr, 0.7 Ti  | 9.3 Co, 31.3 Ni, 22.5 Al, 26.4 Cr, 6.3 Ti, 2.5 W, 1.5 Mo | 26.7                     |

2.3 渗 Co 涂层的电化学性能

16Co-Ni-Al、11Co-Ni-Al 和简单 NiAl 涂层在 3.5% NaCl 溶液中的动态极化曲线如图 5 所示。随着涂层中 Co 含量的增加,涂层的自腐蚀电位逐渐负移,自腐蚀电流逐渐右移(增大)。采用塔菲尔外推法计算,可以得到 3 种涂层的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  和自腐蚀电流  $I_{\text{corr}}$ ,如表 4 所示。16Co-Ni-Al 涂层具有最低自腐蚀电位-355.41 mV 和最大的自腐蚀电流 0.74  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ;而简单 NiAl 涂层的自腐蚀电位最高(-106.63 mV),自腐蚀

表 4 16Co-Ni-Al、11Co-Ni-Al 和简单 NiAl 涂层的腐蚀电位和腐蚀电流

Table 4 Corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) and corrosion current ( $I_{\text{corr}}$ ) of the 16Co-Ni-Al, 11Co-Ni-Al and simple NiAl coatings

| Coating    | $E_{\text{corr}}/\text{mV}$ | $I_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ |
|------------|-----------------------------|------------------------------------------------------|
| 16Co-Ni-Al | -355.41                     | 0.74                                                 |
| 11Co-Ni-Al | -209.78                     | 0.47                                                 |
| NiAl       | -106.63                     | 0.04                                                 |

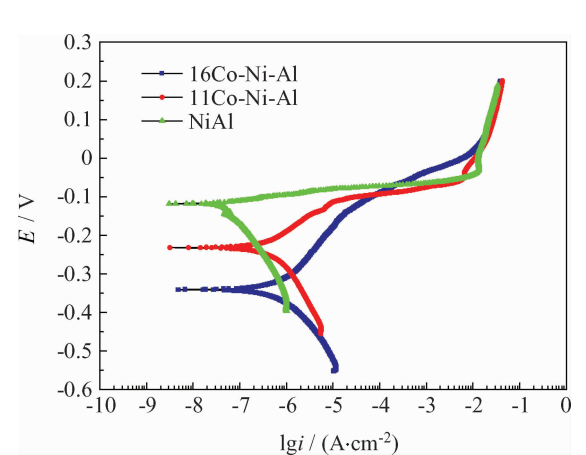


图 5 16Co-Ni-Al、11Co-Ni-Al 与简单 NiAl 涂层在 3.5% NaCl 溶液中的动态极化曲线  
Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of the 16Co-Ni-Al, 11Co-Ni-Al and simple NiAl coatings in 3.5% NaCl solution

电流最低(0.04  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )。自腐蚀电位从热力学上反映材料发生腐蚀的难易程度,而自腐蚀电流从动力学上反映材料发生腐蚀时腐蚀速率的快慢<sup>[20]</sup>。故自腐蚀电位值越正,自腐蚀电流越小,材料的抗腐蚀性能越好。由此可知,在简单 NiAl 涂层中添加 Co 元素降低涂层的耐腐蚀性能。

图 6 为 16Co-Ni-Al、11Co-Ni-Al 和简单 NiAl 涂层在 3.5% NaCl 溶液中测试的电化学阻抗谱图。从图中可看到,3 种涂层的电化学阻抗谱均表现为明显的容抗弧,这主要由于浸泡时间较短(1 h),腐蚀溶液不足以渗透到涂层/基体界面与基体发生腐蚀反应。其中,简单 NiAl 涂层具有最大的容抗弧,其次为 11Co-Ni-Al 涂层,16Co-Ni-Al 涂层容抗弧最小。材料的容抗弧半径越大,表示材料的腐蚀反应电阻越大,耐蚀性则越好<sup>[21]</sup>。这说明 Co 改性铝化物涂层的耐蚀性

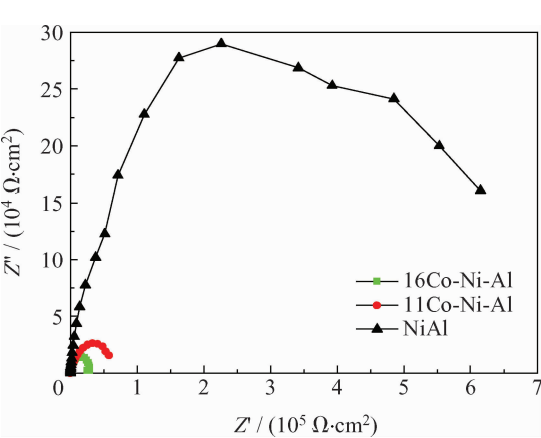


图 6 16Co-Ni-Al、11Co-Ni-Al 和简单 NiAl 涂层的电化学阻抗谱图

Fig. 6 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of the 16Co-Ni-Al, 11Co-Ni-Al and simple NiAl coatings

能不如简单铝化物涂层。

采用 Zsimpwin 3.20 软件对图 6 中的 EIS 数据进行拟合,得到与其对应的等效电路图(图 7)。图 7 中  $R_s$  为溶液电阻, $Q_{dl}$  为双电层电容, $R_{ct}$  为电荷转移电阻。各元件的拟合值如表 5 所示:简单 NiAl 涂层的电荷转移电阻为  $6.468 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,约为 11Co-Ni-Al 和 16Co-Ni-Al 涂层的电荷转移电阻的 10~20 倍。电荷转移电阻反映材料腐蚀的难易程度,电荷转移电阻越大,材料的耐蚀性越强<sup>[22]</sup>。这说明简单 NiAl 涂层比 Co 改性 NiAl 涂层在 3.5% NaCl 溶液中具有更好的耐蚀性。进一步证明:在简单 NiAl 涂层中添加 Co 元素降低了涂层的耐蚀性能。这一方面因为 Co 的标准电位为  $-0.28 \text{ V}$ ,高于 Ni 的标准电位  $-0.25 \text{ V}$ ,即 Co 的耐蚀性不如 Ni,因而 Co 取代 Ni 降低涂层的耐蚀性能;另一方面 Co 改性 NiAl 涂层在渗 Co 过程中生成了少量的氮化物/碳化物和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂,加速涂层的腐蚀。这些夹杂与涂层电位不一致,其往往呈现较高的电位成为微阴极区,而周围涂层则作为微阳极区优先溶解。16Co-Ni-Al 涂层和 11Co-Ni-Al 涂层的双电层电容分别为  $7.403 \times 10^{-6} \text{ mF/cm}^2$  和  $7.221 \times 10^{-6} \text{ mF/cm}^2$  高于简单 NiAl 涂层的双电层电容  $5.478 \times 10^{-6} \text{ mF/cm}^2$  (见表 5),说明 Co 改性 NiAl 涂层腐蚀界面电荷多,离子浓度高,受腐蚀液中  $\text{Cl}^-$  的侵蚀更为严重。

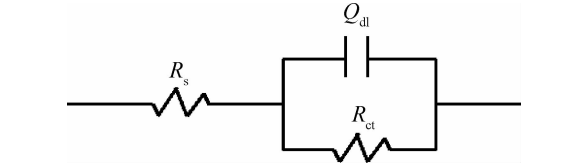


图 7 3 种涂层在 3.5% NaCl 溶液中的 EIS 结果对应的等效电路

Fig. 7 Equivalent electrical circuit for the EIS data of the three coatings corroded in 3.5% NaCl

表 5 3 种涂层在 3.5% NaCl 溶液中的 EIS 数据的拟合结果

Table 5 Parameters extracted from the EIS data of the three coatings corroded in 3.5% NaCl

| Coating    | $R_s /$<br>( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | $Q_{dl} /$<br>( $10^{-6}$<br>$\text{mF} \cdot \text{cm}^2$ ) | $n$     | $R_{ct} /$<br>( $10^4$<br>$\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) |
|------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------|--------------------------------------------------------|
| 16Co-Ni-Al | 8.265                                     | 7.403                                                        | 0.937 4 | 3.084                                                  |
| 11Co-Ni-Al | 7.194                                     | 7.221                                                        | 0.842 8 | 6.394                                                  |
| NiAl       | 7.545                                     | 5.478                                                        | 0.924 1 | 64.68                                                  |

3 结 论

- (1) 采用包埋法渗 Co 和气相法渗 Al,制备了两种不同 Co 含量的 Co 改性铝化物涂层。两种渗 Co 涂层外层和过渡层均为  $\gamma-(\text{Co},\text{Ni})$  相。
- (2) 3 种涂层外层均为  $\beta-(\text{Co},\text{Ni})\text{Al}$  相,内层为互扩散区,主要相仍为  $\beta-(\text{Co},\text{Ni})\text{Al}$  相,但其间有大量富 Cr(W)相析出。
- (3) 简单 NiAl 涂层比 Co 改性 NiAl 涂层在 3.5% NaCl 溶液中具有更高的自腐蚀电位和电荷转移电阻,更低的自腐蚀电流和双电层电容,表现出更好的耐蚀性。

参考文献

[1] 秦学智,郭建亭,袁超,等. 两种铸造镍基高温合金在长期时效期间的微观组织和力学性能演变 [J]. 金属学报, 2010, 46(2): 213-220.  
Qin X Z, Guo J T, Yuan C, et al. Evolutions of microstructures and mechanical properties of two cast Ni-based superalloy during long-term thermal exposure [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(2): 213-220 (in Chinese).  
[2] 张松,王琦,赵小书,等. K444 铸造镍基高温合金的高温氧化行为 [J]. 沈阳工业大学学报, 2010, 32(2): 136-140.  
Zhang S, Wang Q, Zhao X S, et al. High temperature oxidation behavior of cast Ni-based superalloy K444 [J]. Jou-

- nal of Shenyang University of Technology, 2010, 32(2): 136-140 (in Chinese).
- [3] Basuki E, Crosky A, Gleeson B. Interdiffusion behaviour in aluminide-coated René 80H at 1150 °C [J]. Materials Science and Engineering: A, 1997, 224(1/2): 27-32.
- [4] 李民, 程玉贤. 航空发动机用高温防护涂层研究进展 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(1): 16-21.  
Li M, Cheng Y X. Progress in research on high temperature protective coating for aero-engines [J]. China Surface Engineering, 2012, 25(1): 16-21 (in Chinese).
- [5] 刘培生. 铝化物高温防护涂层的现状 [J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(9): 681-685.  
Liu P S. The current situation of the high temperature protective aluminide coating [J]. Rare Metal Material and Engineering, 2003, 32(9): 681-685 (in Chinese).
- [6] Costa W D, Gleeson B, Young D. Co-deposited chromium-aluminide coatings (III): origins of non-equilibrium effects [J]. Surface & Coatings Technology, 1997, 88(1/2/3): 165-171.
- [7] Grünling H W, R B. The role of silicon in corrosion-resistant high temperature coatings [J]. Thin Solid Films, 1982, 95(1): 3-20.
- [8] 李猛进, 孙晓峰, 管恒荣, 等. Pd-Ni-Al 涂层的抗高温循环氧化性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(4): 400-403.  
Li M J, Sun X F, Guan H R, et al. The cyclic high temperature oxidation behavior of Pd-Ni-Al coating [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(4): 400-403 (in Chinese).
- [9] 刘刚, 牛焱, 王文, 等. IN738 合金上铂铝涂层的高温氧化 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(1): 54-58.  
Liu G, Niu Y, Wang W, et al. The high temperature behavior of Pt-Al coating on a superalloy In738 [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2001, 21(1): 54-58 (in Chinese).
- [10] Rairden III J R. High temperature oxidation resistant dispersion strengthened nickel-chromium alloys [P]. US: 4101714, 1977-3-31.
- [11] Srivastava M, Balaraju J N, Ravisankar B, et al. High temperature oxidation and corrosion behaviour of Ni/Ni-Co-Al composite coatings [J]. Applied Surface Science, 2012, 263: 597-607.
- [12] Fan Q X, Jiang S M, Wu D L, et al. Preparation and hot corrosion behaviour of two Co modified NiAl coatings on a Ni-based superalloy [J]. Corrosion Science, 2013, 76: 373-381.
- [13] Fan, Q X, Jiang S M, Yu H J, et al. The isothermal and cyclic oxidation behaviour of two Co modified aluminide coatings at high temperature [J]. Corrosion Science, 2014, 84: 42-53.
- [14] Fan, Q X, Jiang S M, Yu H J, et al. Microstructure and hot corrosion behaviors of two Co modified aluminide coatings on a Ni-based superalloy at 700 °C [J]. Applied Surface Science, 2014, 311: 214-223.
- [15] Bao Z B, Wang Q M, Jiang S M, et al. Influence of salt spray corrosion on subsequent isothermal oxidation behaviours of AlP NiCoCrAlYSiB coatings [J]. Corrosion Science, 2008, 50(8): 2372-80.
- [16] 赵麦群, 雷阿丽. 金属的腐蚀与防护 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.  
Zhao M Q, Lei A L. The corrosion and protection of metal [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011 (in Chinese).
- [17] Huang X, Zhang Y, Liu Y, et al. Effect of small amount of nitrogen on carbide characteristics in unidirectional Ni-base superalloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1997, 28(10): 2143-7.
- [18] Yin F S, Sun X F, Li J G, et al. Preparation of a (Ti, Nb, W) C particulate reinforced nickel-base superalloy via super-high temperature treatment of melt [J]. Materials Letters, 2003, 57(22): 3377-80.
- [19] Das, N N, Charles P A, Heidorn R. W. Process for simultaneously aluminizing nickel-base and cobalt-base superalloys [P]. US: 6146696. 2000-11-14.
- [20] 奈斯特 派雷滋. 电化学与腐蚀科学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 65.  
Nestor Perez. Electrochemical and corrosion science [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013: 65 (in Chinese).
- [21] 常立民, 陈丹, 石淑云. 3 种锌镍合金镀层耐蚀性的电化学研究 [J]. 材料保护, 2008, 41(10): 17-19.  
Chang L M, Chen D, Shi S Y. The electrochemical corrosion resistance of three Zn-Ni alloy coating [J]. Materials Protection, 2008, 41(10): 17-19 (in Chinese).
- [22] 李瑛, 屈力, 王福会, 等. TiN 涂层电化学腐蚀行为研究 I. TiN 涂层的保护性能与失效机制 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(2): 65-69.  
Li Y, Qu L, Wang F H, et al. The electrochemical behavior of TiN coating I: the protective property and failure mechanism of TiN coating [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2003, 23(2): 65-69 (in Chinese).

(责任编辑: 常青)