

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180822003

面向高端装备零部件的稀土改性 MCrAlY 涂层

贾 近¹, 刘赛月¹, 孟君晟², 王 铀¹

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001; 2. 山东交通学院 船舶与轮机工程学院, 威海 264209)

摘 要: 长期以来, 在高温防护领域广泛应用的 MCrAlY 系列涂层受到了各国研究者和工程技术人员的持续关注。文中总结了哈尔滨工业大学纳米表面工程课题组近年来将稀土改性技术应用于制备热喷涂 MCrAlY 系列涂层的有关研究, 结果表明: 稀土改性可使 NiCrAlY 涂层的硬度提高 30%~40%, 涂层和基体间的结合强度达到 60 MPa 以上。加入稀土的 NiCrAlY 涂层热震抗力明显增加, 其在 1000 °C 的热震循环寿命超过 100 次以上。在 1000 °C 条件下, 加入稀土的 NiCrAlY 涂层在 190 h 后依然完整, 表面无特殊变化; 质量分数 0.1% 稀土氧化物涂层 1000 °C 氧化 250 h 增重速率比未加稀土涂层降低了 60.53%。加入稀土还可以显著提高 NiCrAlY 涂层的抗高温硫化能力及抗腐蚀性能。稀土改性可以有效改善 MCrAlY 系列涂层的高温性能, 满足国家对高端装备零部件高温防护涂层的要求。

关键词: MCrAlY 涂层; 稀土改性; 高温性能

中图分类号: TG174.442

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)05-0054-09

MCrAlY Coating Modified by Rare Earth for High-end Equipment Parts

JIA Jin¹, LIU Saiyue¹, MENG Junsheng², WANG You¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Naval Architecture & Marine Engineering College, Shandong Jiaotong University, Weihai 264209, China)

Abstract: Over the years, the series of MCrAlY coatings widely used in the field of high temperature protection have received continuous attention from researchers and engineers in various countries. The recent research results on the application of rare earth modification technology to the preparation of thermal sprayed MCrAlY series coatings by the Harbin Institute of Technology were summarized. The results show that the hardness of the NiCrAlY coating modified by rare earth increases by 30%~40% and the bonding strength between the coating and substrate reaches over 60 MPa. Adding rare earth can increase the thermal shock resistance of the NiCrAlY coating with the thermal shock cycles more than 100 times at 1000 °C. Under 1000 °C, the NiCrAlY coating added with rare earth is still intact after 190 h, and the surface has no special change. The weight gain rate of the coatings containing 0.1% rare earth oxide is 60.53% lower than that without rare earth addition during oxidation at 1000 °C for 250 h. The addition of rare earth can significantly improve the high temperature vulcanization resistance and corrosion resistance of NiCrAlY coating. Rare earth modification can effectively improve the high temperature performance of the MCrAlY series coatings and meet the national requirements for high temperature protective coatings for high-end equipment components.

Keywords: MCrAlY coating; rare earth modification; high temperature performance

收稿日期: 2018-08-22; 修回日期: 2018-09-30

网络出版日期: 2018-10-13 11:00; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20181013.1100.002.html>

通信作者: 王铀(1954—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 纳米表面工程; E-mail: wangyou@hit.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(51671208)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China(51671208)

引用格式: 贾近, 刘赛月, 孟君晟, 等. 面向高端装备零部件的稀土改性 MCrAlY 涂层[J]. 中国表面工程, 2018, 31(5): 54-62.

JIA J, LIU S Y, MENG J S, et al. MCrAlY coating modified by rare earth for high-end equipment parts[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(5): 54-62.

0 引 言

因其具有好的抗高温氧化及热腐蚀性能、好的塑性、且与基体热膨胀系数相近、对基体性能影响较小、成分可调等优点, MCrAlY(M=Ni, Co, 或 NiCo) 涂层广泛用于发动机、涡轮机叶片等热端部件的高温防护^[1]。

MCrAlY 系列涂层最为广泛的应用是作为热障涂层的结合层, 或作为单独的热防护涂层用于航空发动机及燃气机上。这种涂层可有效延长超合金部件的使用寿命。

MCrAlY 涂层可用的场合还有很多: 如用于燃煤电厂的风门部件的不锈钢挡板, 以抵御空气和烟气中所含高速粒子的冲击磨损与腐蚀; 如用于钢铁厂的高炉风、渣口、炉辊等, 以提高抗熔融金属浸蚀和磨损的性能; 还可用于发电厂吸、排风机叶轮, 中小电站水轮机叶轮, 以提高使用寿命^[2-4]。

随着发动机进口温度的不断提高, 对高温防护涂层的使用温度要求也日益提高, 制备抗高温氧化性能更加优良的 MCrAlY 涂层受到广泛关注。目前, 有关提高 MCrAlY 涂层抗高温氧化性

能的研究主要集中在以下方面: 选择合理的涂层制备工艺^[5], 对制备的涂层进行后处理 (如真空热处理^[6]、颗粒轰击处理^[7-8]), 添加活性元素等^[9-10]。

在工信部《2014 年工业强基专项重点方向》^[11]和国家《重点新材料首批次应用示范指导目录 (2017 年版)》^[12]中, 都一再要求多组元 MCrAlY 涂层材料的结合强度 $\geq 50\text{ MPa}$, $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水淬 ≥ 50 次, $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ (200 h) 完全抗氧化级^[13]。为此, 文中在近年来哈尔滨工业大学表面工程课题组将稀土改性技术应用于热喷涂 MCrAlY 系列涂层制备研究结果的基础上, 总结说明了稀土对 MCrAlY 系列涂层高温性能的改性效果, 稀土及稀土氧化物改性后的 MCrAlY 系列涂层达到国家工信部提出的性能指标要求的研究成果。

1 NiCrAlY 喷涂喂料

用于热喷涂的材料 (喷涂喂料) 的流动性和密度会影响到喷涂过程中的沉积率以及制备涂层的性能。文献^[14-16]在真空熔炼的过程中, 在 NiCrAlY 合金中加入稀土金属以及稀土氧化物, 选用超声气体雾化技术, 制备热喷涂粉体喂料, 其表面面貌及粒径分布见图 1。利用超音速火焰

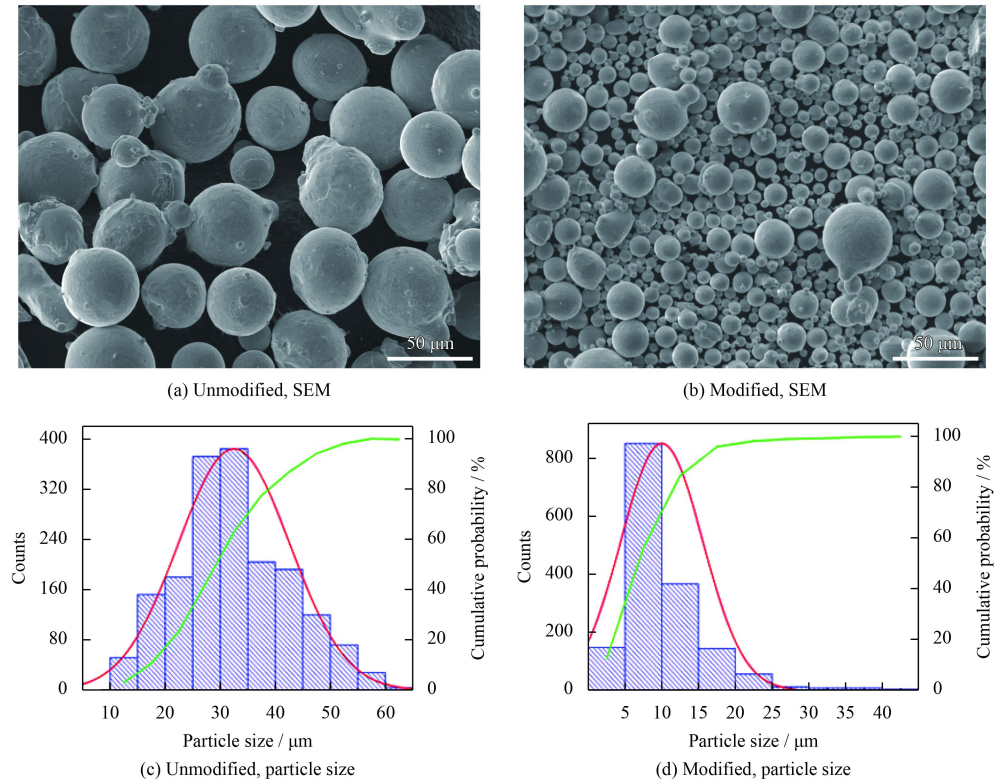


图 1 NiCrAlY 喷涂喂料的表面面貌及粒径分布

Fig.1 Surface morphologies and particle size distribution of NiCrAlY sprayed feed

喷涂技术，制备稀土金属改性的 NiCrAlY 涂层，系统地研究了不同含量稀土金属对粉末，以及涂层组织结构和性能的影响，喷涂工艺参数如表 1 所示。

如图 1 所示，粉末大部分呈球形，并且有光滑致密的表面。但也同时存在不规则的形状，这是由于小的颗粒粘附到大颗粒表面所致。如图 1(c)(d) 所示，在 NiCrAlY 粉体中，90% 颗粒大小集中在 10~45 μm ，平均大小约为 33.6 μm 。然而，在纳米改性的 NiCrAlY 粉体中，90% 颗粒大小集中在 5~15 μm ，平均大小为 10 μm 。由此可见，纳米改性明显减小了粉体粒径，其原因是添加的稀土氧化物含有表面活性元素，减少了表面张力和界面能，阻碍了固化过程中溶滴的团聚。

表 2 添加稀土金属及稀土氧化物前后 NiCrAlY 粉体的流动性及密度

Table 2 Fluidity and density of NiCrAlY powders before and after adding rare earth metals and rare earth oxides			
Powder	Free of rare earth	Containing rare earth metals	Containing rare earth oxides
Mobility / ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)	3.2362	2.3935	1.8109
Tap density / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	4.5454	4.6296	5.1020
Apparent density / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	4.2682	4.4247	4.4642

2 NiCrAlY 涂层组织与力学性能

如图 2 所示，未改性涂层表面有明显的未熔颗粒和孔隙，表面相对粗糙，而稀土改性的涂层表面未熔颗粒和孔隙明显减少，表面变得平整。同时，未改性的涂层中有微小裂纹和明显孔隙，与基体结合较差，而稀土改性的涂层致密性增加，与基体结合较好。

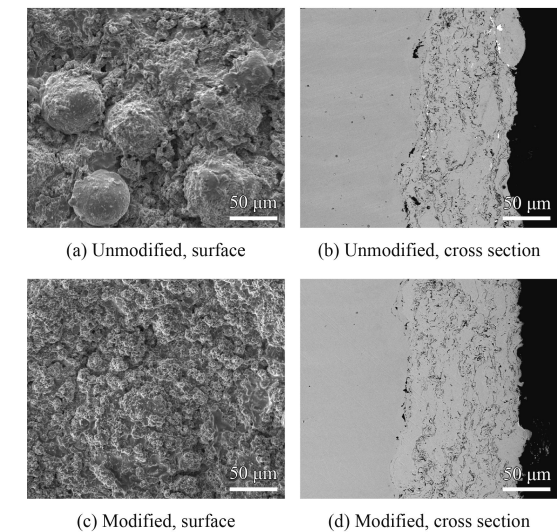


图 2 NiCrAlY 喷涂层的表面形貌和截面形貌
Fig.2 Surface and cross section morphologies of NiCrAlY spray coating

添加稀土金属或纳米稀土氧化物后，喷涂喂料的流动性和密度如表 2 所示。可见，适量的纳米稀土氧化物和稀土金属的加入，使粉体喂料的流动性有所降低的同时，也提高了粉体的密度。

表 1 超音速火焰喷涂工艺参数

Table 1 Parameters of high-velocity oxygen fuel spraying	
Spraying parameter	Value
C ₃ H ₈ pressure / MPa	0.59
Oxygen pressure / MPa	1.03
Air pressure / MPa	0.76
Powder ratio / ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)	42
Powder flow / ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	9
Spraying distance / mm	240

文献[17]通过球磨混粉的方法制备了稀土改性的 NiCrAlY 喂料，利用 HVOF 热喷涂设备，在 45 钢基体上制备出不同含量稀土改性的 NiCrAlY 涂层。选取涂层截面进行显微硬度测试，测试结果见表 3。其中 0，1，2，3，4 号试样分别为添加质量分数 0%，0.1%，0.28%，0.33% 稀土氧化物和 0.3% 稀土金属的试样。可见，普通 NiCrAlY 涂层 (0 号) 硬度为 281.3 HV_{0.1}，而 4 号涂层样品达到了 396.8 HV_{0.1}，稀土改性的涂层硬度得到明显提高。0 号涂层的结合强度最低，加入稀土的 1 号涂层结合强度提高了 25% 以上，2 号涂层的结合强度达到 55.5 MPa，提高了 34.1%。

在文献[9]中也进行了涂层显微硬度测试，给出了涂层显微硬度平均值，如图 3 所示，稀土金属的加入，提高了涂层截面显微硬度。其中，0.9% (质量分数) 稀土金属的涂层显微硬度最高，为 390.3 HV_{0.1}，比未添加稀土的涂层提高了 34.4%。

文献[12]也指出，稀土氧化物的加入，可以提高涂层的结合强度。如表 4 所示，在试验研究范围内，随着稀土氧化物含量的上升，NiCrAlY 涂层表现出结合强度增加的趋势，而随着稀土金属的加入，涂层的结合强度先增加后降低。

表 3 NiCrAlY 涂层显微硬度和结合强度

Table 3 Microhardness and bonding strength of NiCrAlY coating

Coating	No.0	No.1	No.2	No.3	No.4 (metal)
Content of rare earth oxides (metal) / %	0	0.1	0.28	0.33	0.3
Hardness / HV _{0.1}	281.3	243.8	322.1	347.3	396.8
Bond strength / MPa	41.4	52.4	55.5	48.8	41.5

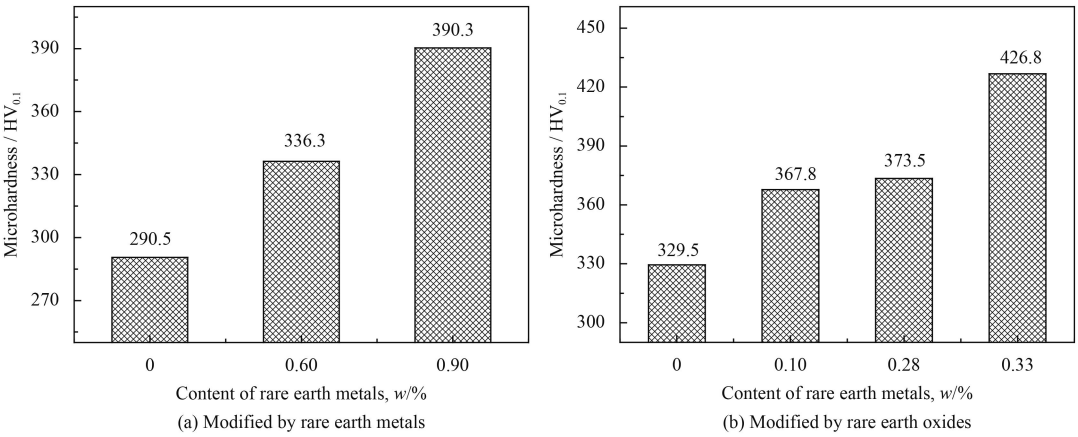


图 3 不同含量稀土金属及稀土氧化物改性 NiCrAlY 涂层截面显微硬度

Fig.3 Cross sectional microhardness of NiCrAlY coatings modified by different content of rare earth metals and rare earth oxides

表 4 不同含量稀土氧化物和稀土金属改性的 NiCrAlY 涂层的结合强度

Table 4 Bonding strength of NiCrAlY coatings modified by different contents of rare earth oxides and rare earth metals

Content, w / %	Rare earth oxides				Rare earth metals			
	0	0.1	0.28	0.33	0	0.3	0.6	0.9
Bond strength / MPa	53.13	57.30	61.40	67.15	53.13	56.70	63.14	59.34

3 NiCrAlY 涂层的高温性能

对 NiCrAlY 涂层进行了热震性能和高温失效性能研究。选用尺寸为 $\Phi 20\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ 的 5Cr21Mn9Ni4N 不锈钢试样, 选取的热震温度为 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 将一个热震循环规定为: 将试样在氧化炉内保温 10 min 后淬入冷水中, 冷却后擦干放入炉内, 保温 10 min。并且规定, 将试样边角小部分面层脱落时的热震循环次数记为涂层的平均热震次数。文献[17]的热震试验结果表明, 当热震循环次数为 22 次时, 0 号试样中就有表面边缘开始脱落的痕迹。为了进行分析比较, 在热震循环次数为 45、51 和 66 次时, 分别对 5 种试样表面破坏最严重的一个进行取样。

图 4 是热震循环 66 次后 5 种喷涂材料的表面形貌。可以看出, 0 号 NiCrAlY 涂层热震试样表面仅有部分涂层存留, 而 1 号、2 号和 4 号喷涂材料整个涂层基本完整, 只有倒角处有微小剥落。

对热震循环 51 次的 5 种 NiCrAlY 涂层试样, 进行涂层截面分析, 由于 1~4 号试样截面形貌相似, 因此只选取 0 号和 2 号试样进行对比分析。如图 5 所示, 热震试验后, 0 号试样涂层与基体间已经开裂, 而 2 号试样结合完好。

研究表明, 0.9%(质量分数) 稀土金属改性后的 NiCrAlY 涂层, 热震循环寿命可达到 103 次, 比未添加稀土的涂层提高 21.2%^[12-13,16]。原因在于, 在热震循环过程中, 裂纹首先起源于未熔颗粒以及部分熔化颗粒的边界处。由于基体和涂层具有不匹配的热震胀系数, 因此, 随着热震次数的增加, 在较大拉应力的作用下, 涂层内部会产生裂纹, 并沿纵向扩展, 使环境中的氧沿着裂纹渗入到涂层与基体的界面, 结合基体中的 Fe 与 Mn, 生成脆性相, 诱发横向裂纹的形成, 最终导致涂层热震性能严重下降。

如图 6 所示, 文献[17]研究了热震失效后涂层的表面形貌。热震失效后, 未加稀土的涂层表面

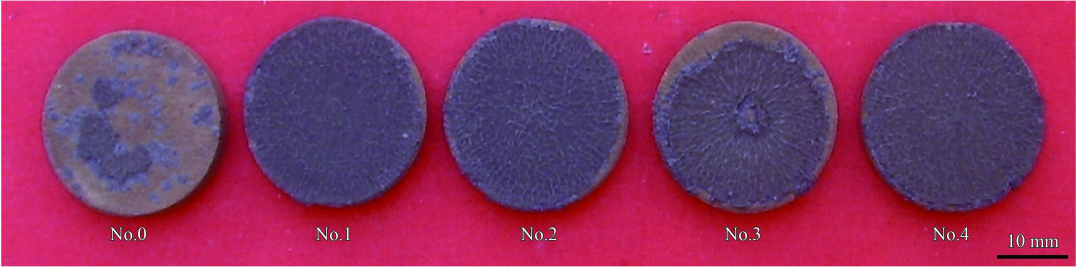


图 4 热震循环 66 次后 5 种喷涂材料表面的宏观形貌

Fig.4 Surface macroscopic photos of five kinds of spray material after 66 times of thermal shock cycles

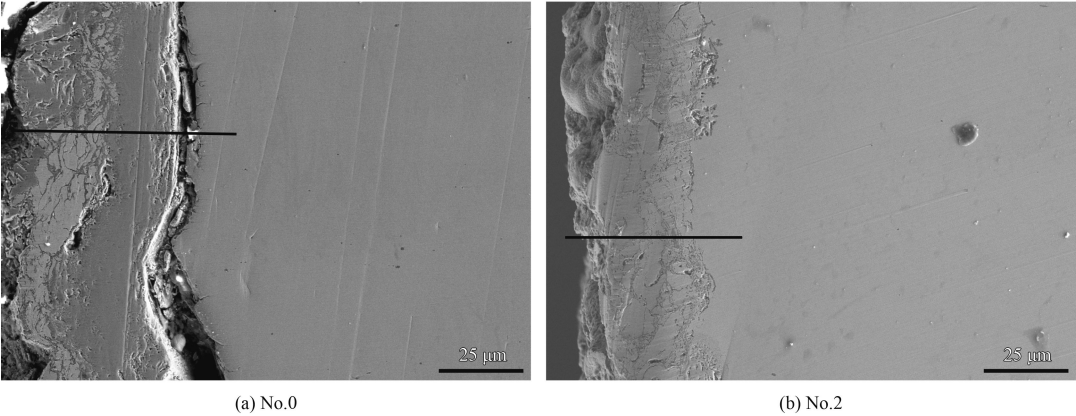


图 5 未改性 0 号试样和改性 2 号试样热震循环 51 次后的涂层截面形貌

Fig.5 Cross section morphologies of unmodified No.0 specimen and modified No.2 specimen after 51 times of thermal shock cycles

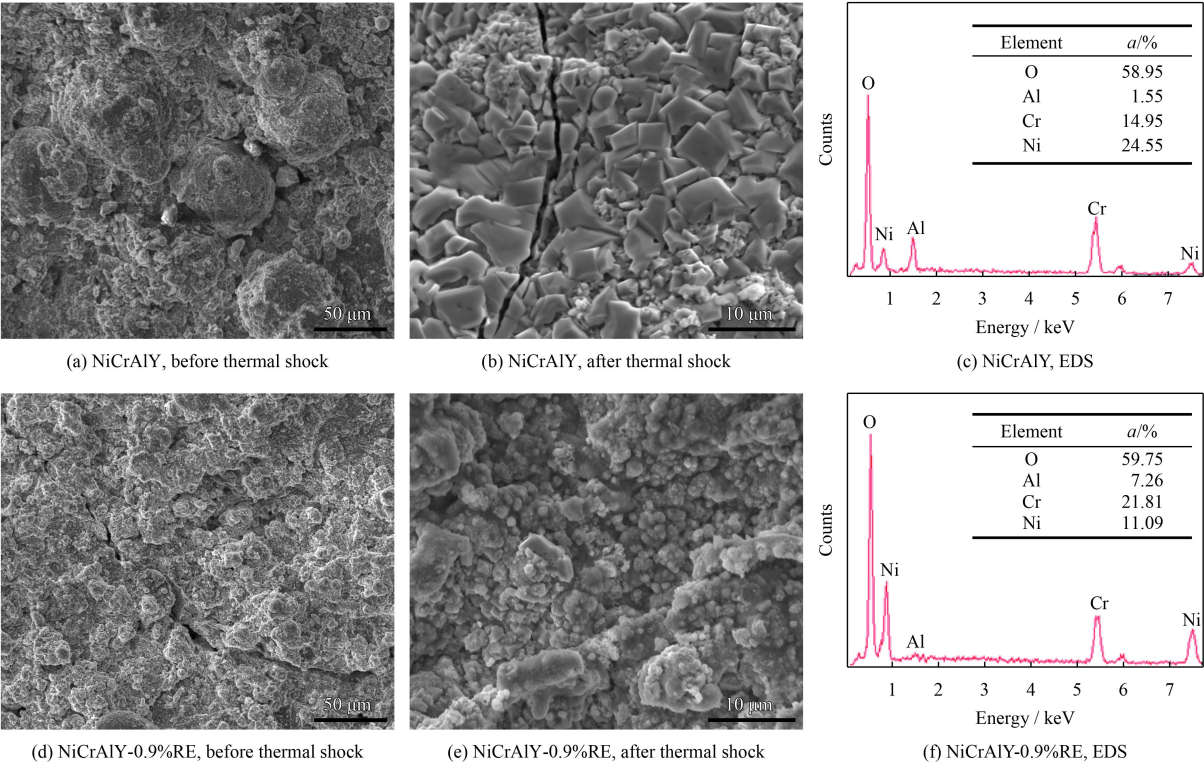


图 6 稀土金属改性 NiCrAlY 涂层热震失效后表面形貌及 EDS 图谱

Fig.6 Surface morphologies and EDS spectra of NiCrAlY coatings modified by rare earth metal after thermal shock failure

为裂纹贯穿的尖晶石结构,附着力差,不能形成连续保护膜。并且在涂层内产生较大的压应力,导致涂层剥落,加速涂层的退化。稀土改性的涂层试样,组织呈紧密的球形团聚,可有效抑制裂纹的形成与扩展。EDS 图谱显示,球形团聚组织中含有较多的 Al、Cr,可形成 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 保护膜,从而提高涂层高温性能^[18-19]。由此可见,稀土改性可抑制涂层表面尖晶石状组织的形成,促进球形团聚状组织的形成、降低 Cr 元素的消耗速率,从而提高涂层抗热震性能。

图 7 示出了 NiCrAlY 涂层试样在 1000 ℃ 保温 100 h 后高温失效的表面形貌^[17]。0 号试样表面有大量的球状析出物,并且分布不均匀,而加入稀土的涂层表面平整,无明显变化。可见,稀土的添加阻止了球状氧化物的析出,延长了涂层的高温工作寿命。

图 8 为 0 号试样和 2 号试样保温 190 h 的高温失效试样表面。0 号试样表面有明显的尖晶石结构的氧化物,同时存在高低不同的孔隙,有些细小空隙相互连接形成大空隙,成为氧进入涂层的通道,加速了涂层的氧化,缩短了涂层的寿命。而在 2 号试样中,分布着细小的封闭孔隙,这些封闭空隙不会影响涂层的抗氧化性,并且由于空气的低热传导系数,使得涂层具有更好的隔热效果,为释放热应力提供一定的空间。由此可见,稀土的改性不仅阻止了球状氧化物的析出,也提高了涂层元素的分布均匀性和涂层的抗氧化性,延长了涂层的高温工作时间^[20]。

稀土氧化物及稀土金属改性 NiCrAlY 涂层氧化增重速率如表 5 所示^[12]。稀土改性后的涂层氧化增重速率显著降低,其中含 0.1%(质量分数)稀土氧化物的涂层在 1000 ℃ 氧化 250 h 的增重速率

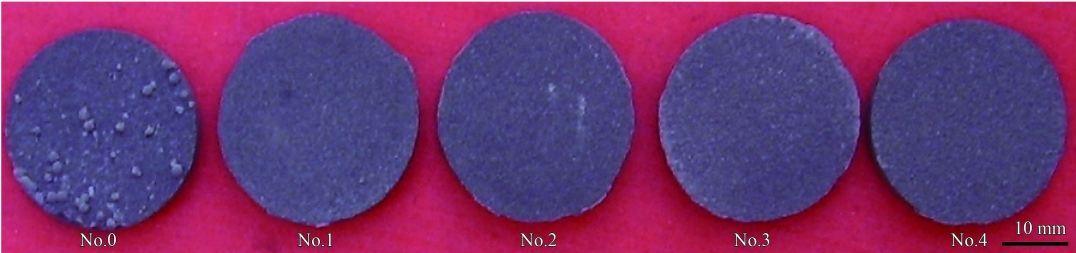


图 7 NiCrAlY 涂层试样在 1000 ℃ 保温 100 h 的高温失效测试表面宏观形貌

Fig.7 Surface macroscopic photos of NiCrAlY coatings after high temperature failure test of thermal insulation for 100 h at 1000 ℃

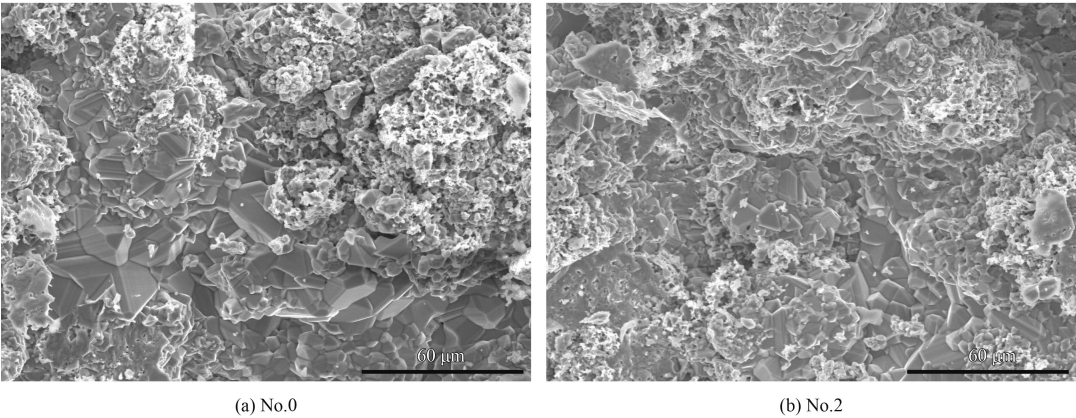


图 8 保温 190 h 的高温失效试样表面 SEM 形貌

Fig.8 SEM images of the sample surface after high temperature failure of thermal insulation for 190 h

表 5 稀土改性 NiCrAlY 涂层 1000 ℃ 氧化 250 h 后的氧化速率^[12]

Content of modifiers, w/%	Rare earth oxides				Rare earth metals
	0	0.1	0.28	0.33	0.3
$K_p / (10^{-11} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$	4.742	1.872	2.119	3.110	2.316

最小, 为 $1.872 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, 比未添加稀土的涂层降低了 60.53%。随着稀土氧化物的进一步添加, 涂层的氧化增重速率呈增长趋势, 但始终低于未添加稀土的涂层。稀土金属改性涂层与相同含量稀土氧化物改性涂层的氧化增重速率相当。

研究指出^[12, 21-22], 稀土金属及稀土氧化物的添加可以改变 Cr_2O_3 膜的生长机制, 使阳离子向外扩散为主转变为阴离子向内扩散为主, 降低了氧化膜的生长速率; 提高了 Cr 原子的扩散速率; 提高了氧化膜与涂层的结合力; 促进了涂层表面连续 MnCr_2O_4 膜的形成, 抑制了 Cr_2O_3 膜的分解; 从而使 NiCrAlY 涂层的抗高温氧化性能得到明显提高。

4 抗硫化和腐蚀性能

文献^[23-24]通过硫化试验表明, 基体合金 HP 钢和稀土改性前后的 MCrAlY 系涂层试样在 700 °C、100 h 以内的腐蚀动力学曲线与 Fe-Al 合金类似, 如图 9 所示, 增重的变化呈现出 3 个不同阶段。初始阶段 (0~20 h): 随着时间的延长, 增重迅速增加; 过渡阶段 (20~40 h): 随着时间的延长, 增重呈缓慢增加的趋势; 稳态阶段 (40 h 以后): 随着时间的延长, 增重稳定增加, 并且与时间成比例变化, 这一阶段的变化曲线呈现出抛物线的规律。

图 10 为 700 °C 暴露 60 h 后 HP 钢和稀土改性前后涂层剖面的背散射 SEM 形貌。根据 EDX 及 XRD 的结果和它们的热学稳定性可以推测出可能存在的腐蚀产物。在 700 °C 下暴露 60 h 后会形成多层腐蚀产物, 顶层和内层的附着物分别是 Ni 的硫化物和 Cr 的硫化物。XRD 进一步分析表

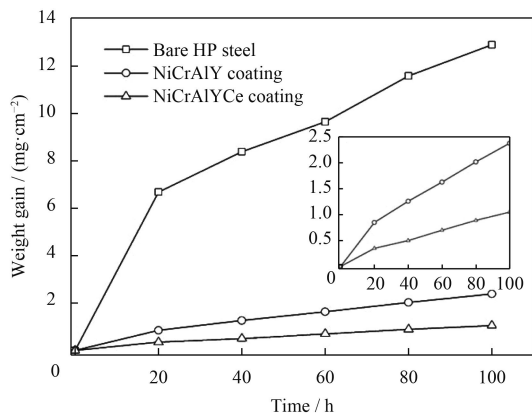


图 9 稀土改性前后的 MCrAlY 系涂层试样在 700 °C、100 h 的 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 气氛中的腐蚀动力学曲线

Fig.9 Sulphidation kinetics of bare and coated MCrAlY coatings exposure in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ atmosphere at 700 °C for 100 h

明, 它们分别是 NiS 和 Cr_2S_3 相, 靠近涂层基体的腐蚀产物是 (Ni, Cr, Al) 硫化物。

通过分析表明: 不同腐蚀阶段表现出不同的腐蚀机制。初始阶段, 涂层增重较少, 是由于部分 Cr 的硫化作用抑制了其他硫化物的形成; 过渡阶段, 涂层重量快速增加, 是由于 Cr 的硫化物分解和 Cr 浓度的不足加速形成了 Ni 的硫化物; 稳态阶段的动力学遵循抛物线原则, 主要由阳离子和阴离子的固态扩散所控制。由此可见, 稀土的加入并未改变不同腐蚀阶段的特征, 但可以有效降低腐蚀速率。通常来说, 稀土的加入可以使涂层的抗高温硫化能力提高一倍以上。

文献^[25]通过超声气体雾化技术成功制备了纳米 CeO_2 改性的 NiCrAlY 热喷涂粉末, 并研究了超音速火焰喷涂涂层在 3.5%NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为。研究结果表明, NiCrAlY 涂层的腐蚀行为发生于未熔颗粒及其与熔化颗粒边界处, 纳

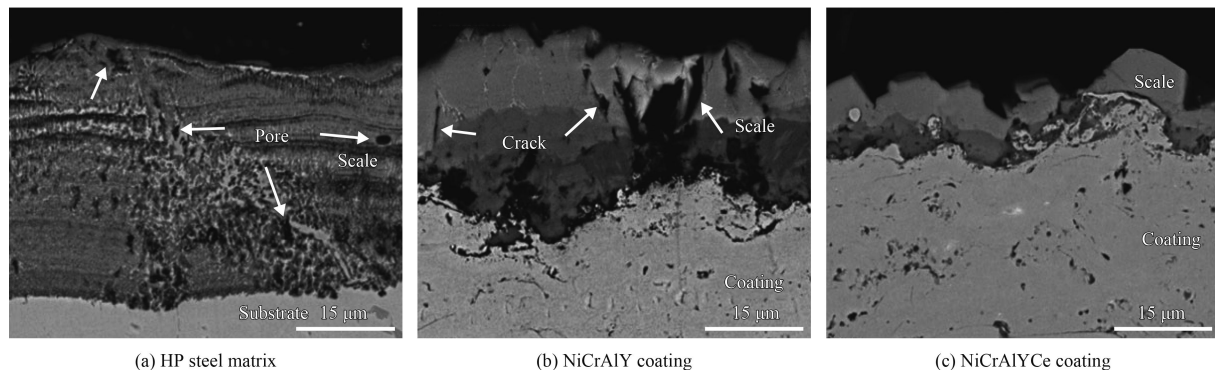


图 10 NiCrAlY 涂层样品在 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 气氛中于 700 °C 渗流 60 h 后生成的硫化产物形貌^[16]

Fig.10 Morphologies of vulcanized products on NiCrAlY coating samples in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ atmosphere after percolation for 60 h at 700 °C

米 CeO_2 的加入, 使 NiCrAlY 涂层的未熔颗粒明显减少, 在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀倾向也大大减弱, 抗腐蚀性能得到明显提高。

图 11 为 3 种 NiCrAlY 涂层在 3.5%NaCl 溶液的电位极化曲线。纳米 CeO_2 的加入, 使 NiCrAlY 涂层在 3.5%NaCl 溶液中耐腐蚀性得到提高, 其中 NiCrAlY-0.3% CeO_2 涂层的耐蚀性最好。

结合电化学分析软件, 利用塔菲尔外推法拟合出电流密度, 腐蚀电位及电流密度如表 6 所示。NiCrAlY 涂层的自腐蚀电位随着纳米 CeO_2 的添加而上升。其中纳米 CeO_2 质量分数为 0.3% 时, 涂层的 E_{corr} 最大, 为 -622 mV, 涂层腐蚀倾向最小。NiCrAlY 涂层自腐蚀电流 I_{corr} 也随着纳米 CeO_2 的加入而不断下降, 当纳米 CeO_2 质量分数为 0.3% 时, I_{corr} 最小, 为 $15.33 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 涂层的腐蚀速率最小。

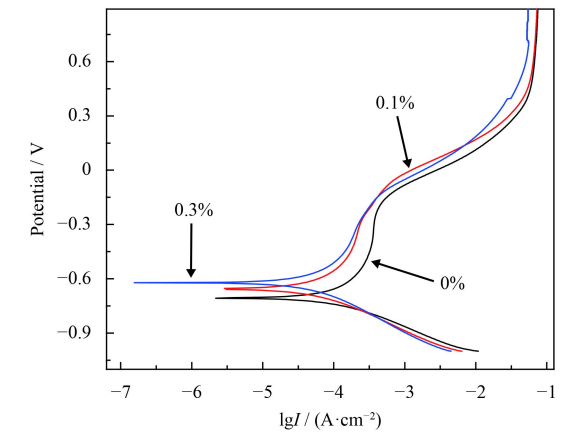


图 11 3 种 NiCrAlY 涂层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线
Fig.11 Polarization curves of three kinds of NiCrAlY coatings in 3.5% NaCl solution

表 6 3 种 NiCrAlY 涂层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电位及腐蚀电流

Ce content, w / %	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$I_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
0	-705	33.92
0.1	-656	22.10
0.3	-622	15.33

5 结 论

(1) 稀土金属和纳米稀土氧化物的添加, 可以降低 NiCrAlY 粉体喂料的流动性, 提高粉体喂料的密度。

(2) 稀土改性的 NiCrAlY 涂层表面平整, 涂层明显致密, 涂层与基体间结合较好。质量分数 0.9% 稀土金属的加入可使 NiCrAlY 涂层的硬度提高 30%~40%; 质量分数 0.28% 稀土氧化物的加入可使涂层和基体间的结合强度达到 60 MPa 以上, 比未改性涂层提高了 20%~35%。

(3) 稀土改性可使 NiCrAlY 涂层热震抗力增加 20%~50%, 使涂层的热震循环寿命达到 100 次以上。不仅阻止了球状氧化物的析出, 也提高了涂层元素分布均匀性和抗氧化性, 延长了涂层的高温工作时间。

(4) 在 700℃ 高温硫化试验中发现, 稀土改性可以使 NiCrAlY 涂层的抗高温硫化能力提高一倍以上, 同时使涂层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀倾向大大减弱, 抗腐蚀性能得到显著提高。

综上, 稀土改性的 NiCrAlY 涂层达到了国家工信部提出的性能指标, 可满足国家对高端装备零部件高温防护涂层的要求。

参考文献

[1] EVANS A G, MUMM D R, HUTCHINSON J W, et al. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings[J]. *Progress in Materials Science*, 2001, 46: 505-553.

[2] 张姝. 燃煤电厂锅炉用新型 Fe/Cr 涂层耐高温腐蚀性能和机理的研究[D]. 济南: 山东科技大学, 2006.

ZHANG S. Study on high temperature corrosion resistance and mechanism of new Fe/Cr coating for boilers in coal-fired power plant[D]. Jinan: Shandong University of Science and Technology, 2006(in Chinese).

[3] 刘开林, 胡安民, 陶再南, 等. 锅炉管道高温防腐技术研究现状及前景[C]. 2007 高技术新材料产业发展研讨会暨材料导报编委会年会论文集, 2007.

LIU K L, HU A M, TAO Z N. Research status and prospect of high temperature anticorrosion technology for boiler Pipelines[C]. 2007 Symposium on the development of high-tech new materials industry and material Herald editorial board proceedings, 2007(in Chinese).

[4] 樊自拴, 柯婷婷. MCrAlY 涂层及热障涂层的研究进展[J]. 材料保护, 2013, 46(7): 49-52.

FAN Z S, KE T T. Research progress of MCrAlY coatings and thermal barrier coatings[J]. *Material Protection*, 2013, 46(7): 49-52 (in Chinese).

[5] FERDINANDO M D, FOSSATI A, LAVACCHI A, et al. Isothermal oxidation resistance comparison between air plasma sprayed, vacuum plasma sprayed and high velocity

- oxygen fuel sprayed CoNiCrAlY bond coats[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 204(15): 2499-2503.
- [6] PUETZ P, HUANG X, LIMA R S, et al. Characterization of transient oxide formation on CoNiCrAlY after heat treatment in vacuum and air[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(2): 647-657.
- [7] 纪朝辉, 王敏转, 冯日宝, 等. 超音速颗粒轰击处理对MCrAlY涂层氧化行为的影响[J]. *焊接学报*, 2008, 29(11): 29-32.
- JI C H, WANG M Z, FENG R B, et al. Effect of supersonic fine particles bombarding on oxidation behavior of MCrAlY coating[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2008, 29(11): 29-32 (in Chinese).
- [8] 张丽娟, 林晓婷, 刘春阳, 等. 高速微粒轰击对热障涂层热生长氧化物生长过程的影响[J]. *材料热处理学报*, 2009, 30(3): 182-186.
- ZHANG L J, LIN X P, LIU C Y, et al. Effect of high-speed fine particles bombarding on thermally grown oxide growth process of thermal barrier coatings[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2009, 30(3): 182-186 (in Chinese).
- [9] 李美栓, 张亚明. 活性元素对合金高温氧化的作用机制[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2001, 13(6): 333-337.
- LI M S, ZHANG Y M. A Review on effect of reactive elements on oxidation of metals[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2001, 13(6): 333-337 (in Chinese).
- [10] WANG H, ZUO D, LI X, et al. Effects of CeO₂ nanoparticles on microstructure and properties of laser cladded NiCoCrAlY coatings[J]. *Journal of Rare Earths*, 2010, 28(2): 246-250.
- [11] 工业和信息化部. 2014年工业强基专项重点方向[EB/OL]. <https://wenku.baidu.com/view/e5c26c44bb4cf7ec4bfed077.html>.
- [12] 工业和信息化部. 公示《重点新材料首批次应用示范指导目录(2017年)》[EB/OL]. <http://www.miit.gov.cn/n1146285/n1146352/n3054355/n3057569/n3057572/c5692854/content.html>.
- [13] 北京市经济和信息化委员会. 关于转发工信部组织申报2014年工业转型升级强基项目的通知[EB/OL]. <http://www.bjeit.gov.cn/zwgk/tzgg/76783.html>.
- [14] 陈淑芬. 超音速火焰喷涂稀土合金化NiCrAlY涂层的组织与高温性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011: 11-72.
- CHEN S F. Research of organization and high temperature properties of rare earth alloyed NiCrAlY coatings by supersonic flame spraying[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011: 11-72 (in Chinese).
- [15] SUN X G, CHEN S F, WANG Y, et al. Mechanical properties and thermal shock resistance of HVOF sprayed NiCrAlY coatings without and with nano ceria[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, 21(5): 818-824.
- [16] CHEN S F, LIU S Y, WANG Y, et al. Microstructure and properties of HVOF-sprayed NiCrAlY coatings modified by rare earth[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2014, 23(5): 809-817.
- [17] 马国亮. 纳米CeO₂对NiCrAlY涂层的改性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007: 23-66.
- MA G L. Research of modified NiCrAlY coating with nano CeO₂[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007: 23-66 (in Chinese).
- [18] GONG X, CHEN R R, YANG Y H, et al. Effect of Mo on microstructure and oxidation of NiCoCrAlY coatings on high Nb containing TiAl alloys[J]. *Apply Surface Science*, 2018, 431: 81-92.
- [19] Doolabi D S, Rahimpour M R, Alizadeh M, et al. Effect of high vacuum heat treatment on microstructure and cyclic oxidation resistance of HVOF-CoNiCrAlY coatings[J]. *Vacuum*, 2017, 135: 22-33.
- [20] GONG X, CHEN R R, WANG Q, et al. Cyclic oxidation behavior and oxide scale adhesion of Al/NiCrAlY coating on pure titanium alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 729: 679-687.
- [21] CHEN R R, GONG X, WANG Y, et al. Microstructure and oxidation behaviour of plasma-sprayed NiCoCrAlY coatings with and without Ta on Ti44Al6Nb1Cr alloys[J]. *Corrosion Science*, 2018, 136: 244-254.
- [22] ZHU L, ZHU S, WANG F, et al. Comparison of the cyclic oxidation behavior of a low expansion Ni + CrAlYSiN nanocomposite and a NiCrAlYSi coating[J]. *Corrosion Science*, 2014, 80(3): 393-401.
- [23] 王铀. 稀土改性MCrAlY涂层提高其抗高温硫化性能的方法: ZL 200710072121.7[P]. 2010-01-06.
- WANG Y. The Method of improving the high temperature curing properties of rare earth modified MCrAlY coatings: ZL 200710072121.7[P]. 2010-01-06 (in Chinese).
- [24] WANG Y, SUN X G, HE J Q, et al. High temperature sulphidation of HVOF sprayed CeO₂ modified NiCrAlY coatings in H₂/H₂S atmospheres[J]. *Surface Engineering*, 2012, 28(4): 261-265.
- [25] 孙晓光, 陈淑芬, 王铀, 等. CeO₂对Ni-Cr-Al-Y涂层耐腐蚀性能的影响[C]. 第十次全国热处理大会论文集, 2011, 9: 632-635.
- SUN X G, CHEN S F, WANG Y, et al. Effect of CeO₂ on corrosion resistance of Ni-Cr-Al-Y coating[C]. *Proceedings of the Tenth National Heat Treatment Conference*, 2011, 9: 632-635 (in Chinese).