

# FeAlMoCrC 和 FeAlNiMoCrC 涂层在 700 °C 氧化行为研究

江旭东<sup>1</sup>, 周治文<sup>1</sup>, 许征兵<sup>1,2</sup>, 陈孝阳<sup>1</sup>, 韦德满<sup>1</sup>, 曾建民<sup>1,2</sup>

(1. 广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 广西 南宁 530004)

(2. 广西生态型铝产业协同创新中心, 广西 南宁 530004)

**摘 要:** 采用高速电弧喷涂技术, 将 2 种自主研发的丝材喷射到 45 钢表面制备出 FeAlMoCrC 和 FeAlNiMoCrC 涂层, 分析 2 种涂层的组织结构, 研究 2 种涂层和基体在 700 °C 下的循环氧化行为。结果表明: FeAlMoCrC 涂层主要由 FeAl、FeCr 和 Fe<sub>2</sub>AlV 3 种金属间化合物和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2 种氧化物组成; FeAlNiMoCrC 涂层主要由 AlNi、AlCr<sub>2</sub>、FeNi<sub>3</sub>、Fe<sub>8</sub>Cr 4 种金属间化合物和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3 种氧化物组成。计算涂层的孔隙率, 发现涂层内部孔隙率较低, 均在 10% 以内。对所绘制的氧化增重曲线进行拟合分析后发现, FeAlNiMoCrC 涂层的氧化速率常数较小, 氧化指数大, 氧化速率慢, 抗氧化性能良好。结合物相和组织分析, 可以认为涂层中低的孔隙率和氧化产物中生成连续且致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等氧化膜, 是抗高温氧化性能提高的主要原因。

**关键词:** 高速电弧喷涂; FeAlMoCrC 和 FeAlNiMoCrC 涂层; 组织结构; 氧化行为

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)09-3225-10

由于磨损和腐蚀引起钢铁构件的失效, 造成了巨大的经济损失和安全隐患, 一直是世界各国关心的问题, 并发展出了多种防护手段。热喷涂技术能够在钢铁构件表面制备高性能涂层, 可以有效地改善其表面性能, 起到耐磨耐腐蚀的作用, 广泛应用于一些重要机械部件的热防护或者表面保护<sup>[1]</sup>。高速电弧喷涂是一种高效的热喷涂方式, 利用两根与喷涂电源相连并连续送进的丝材所产生的电弧来熔化金属丝材, 然后通过高速气流将金属熔滴雾化喷向工件表面形成涂层。高速电弧喷涂具有熔滴射速高、雾化程度均匀、所制成的涂层孔隙率低且与基体的结合强度高优点<sup>[2]</sup>。

采用电弧喷涂方法所得到涂层的质量主要由喷涂丝材和喷涂工艺决定, 喷涂丝材主要有实芯和粉芯两大类。实芯丝材成分单一, 在应用于复杂场合时容易受限; 粉芯丝材的出现打破了喷涂材料成分单一的限制, 以合金为外皮, 以陶瓷、金属粉末或稀土元素为填充粉芯, 同时可在丝材中添加不同的元素, 制备适应性强的涂层。铁基丝材成本相对低廉, 易加工, 机械性能良好, 是粉芯丝材重要组成部分, 通常在铁基粉芯丝材里加入一些硬质颗粒、陶瓷粉料、金属粉料, 如铬、铝、碳化物等, 以获得具有理想硬度、耐磨性、

抗氧化性和耐蚀性等优良性能的涂层<sup>[3,4]</sup>。

Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的熔点较低, 与 Co、Ni 等金属的润湿性较好, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 具有硬度高、熔点高、弹性模量高、耐化学腐蚀和耐磨性等优点, 可以在涂层中形成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 而具有优异的抗高温氧化性能<sup>[5]</sup>。WC 的硬度非常高, 是金属陶瓷中常用的硬质相, 且 WC 的硬度与基体韧性的共同作用能有效的减少磨损<sup>[6]</sup>。Al 在喷涂过程中极易形成致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜而起到保护作用。Mo 是一种耐磨、耐高温耐腐蚀的金属, 在喷涂过程中可以与其他元素结合来增强涂层的耐摩擦性和耐腐蚀性<sup>[7]</sup>。在涂层中, C 原子会扩散并与强碳化物形成元素 V、Nb 发生反应并生成一种致密的、坚硬的、耐磨的物质<sup>[8]</sup>。V 在细化晶粒和改善涂层高温性能方面有着良好的作用。Nb 的过渡系数较高, 在喷涂过程中易形成高熔点和高硬度的碳化物, 显著提高涂层的硬度和耐磨性能。近年来, 研究发现过渡基金属涂层中添加 Nb 元素后, 涂层的力学性能和耐摩擦性能得到了有效的提升<sup>[9]</sup>。Ni 具有良好的耐腐蚀性能, 在高温喷涂过程中, 镍与铝发生反应形成 Ni<sub>3</sub>Al 和 NiAl 金属间化合物, 所放出的热量对熔滴有两次加热作用, 大量的热会使得熔滴与基体发生微冶金结合现象。且 Ni<sub>3</sub>Al 金属间化合物

收稿日期: 2019-10-11

基金项目: 国家自然科学基金(51961008, 51401057); 广西研究生教育创新计划资助项目(YCSW2018054); 广西有色金属及特色材料加工重点实验室青年基金项目(GXYSYF1808)

作者简介: 江旭东, 男, 1995 年生, 硕士, 广西大学资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004, E-mail: 1198185393@qq.com

硬度较高,有良好的抗氧化性和耐蚀性<sup>[10]</sup>。为了得到具有良好耐磨耐腐蚀性能的涂层,在粉芯丝材中添加 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, WC 等硬质颗粒以提高涂层的硬度和耐热性,添加 V、Mo、Nb 等金属元素粉末以提高涂层耐磨性和耐热性,Fe、Al 的熔点较低,能够使得粉芯丝材在融化过程中更好的形成熔融态,有利于涂层的形成。

作为防护材料,涂层的高温氧化性能是一项重要指标,高温氧化问题影响着高温合金体系的使用寿命,有着重要的研究意义。瓦格勒(Wagner)提出了著名的金属高温氧化理论<sup>[11]</sup>,在 Wagner 理论的基础上,Atkinson 等人<sup>[12]</sup>通过晶界扩散模型,发现在低于 1100℃时,镍的氧化过程由镍离子沿 NiO 膜的晶界向外扩散控制;Hussey 等人<sup>[13]</sup>用 <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O 测量了 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜生长过程中的传输过程,发现氧化膜的生长过程由铬离子沿晶界向外扩散控制;Prescott 等人<sup>[14]</sup>发现,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的生长过程由铝离子沿晶界向内扩散控制,也有部分是向外扩散生长的,离子扩散在后期氧化膜的生长过程中有着非常重要的作用。目前也有很多人做过涂层的高温氧化性能研究,赵明雨等人<sup>[15]</sup>制备了 NiCrAlSiC 复合涂层并研究其高温氧化行为,发现与无 SiC 的 NiCrAl 复合涂层相比,NiCrAlSiC 复合涂层在 900℃空气中的抗氧化性能更佳。曹将栋等人<sup>[16]</sup>用粉末包埋法制备 Co-Cr-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性铝化物涂层并研究其高温氧化行为,发现该涂层经 1000℃氧化后主要生成了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和少量的 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 氧化物,具有良好的抗高温氧化性能。

某型号 45 钢钛白粉酸解双轴搅拌叶片,长期在磨损、腐蚀和高温环境下服役,寿命较短仅有 3~5 个月。为解决此问题,满足涂层耐磨性和耐腐蚀性的要求,本课题组设计了铁基 FeAlMoCrC 和 FeAlNiMoCrC 粉芯丝材。利用热喷涂技术在 45 钢表面制备一层防护涂层,对涂层的组织、性能进行研究;研究两种涂层和

45 钢在高温环境下的循环氧化行为,探讨涂层和 45 钢的高温氧化机制,期望能够为该合金涂层在钢铁材料的防护涂层方面提供理论依据。

1 实 验

实验采用 2 种直径为  $\Phi 2$  mm 的自主研发的粉芯丝材,该铁基丝材通过优化成分设计,添加了不同含量的金属与陶瓷粉末。为了使涂层的耐磨性较好,丝材中添加了较多含量的硬质颗粒,设计了 FeAlMoCrC 粉芯丝材;为了增加涂层的耐腐蚀性,减少丝材的硬质颗粒含量并添加适量的 Ni、Cr 元素,设计了 FeAlNiMoCrC 粉芯丝材。为方便表达 2 种涂层,涂层编号与丝材编号相对应。本次实验所用丝材中粉末填充率为 30%左右,2 种粉芯丝材成分的配比如表 1 所示。

使用 SX-600 型超音速电弧喷涂设备,在 45 钢基体上制备涂层。喷涂前对 45 钢表面经除锈除油、喷砂处理。用小型环保箱式手动喷砂机进行喷砂处理,具体工艺参数为:空气压力约为 0.5 MPa,喷砂距离为 120~150 mm,喷砂磨料为粒度 1.19 mm 的碳化硅。优化后的电弧喷涂工艺参数如表 2 所示。

用日立 S-3400N 扫描电子显微镜(SEM)观察涂层的组织形貌,并用能谱分析仪(EDS)对涂层的组织进行成分分析。采用 Rigaku D/MAX 2500V 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析。孔隙率用 Matlab 图像处理过程进行计算,所选图片为涂层试样截面的 SEM 图,每种涂层随机选择 5 个放大倍数为 1000×的视场进行分析,取其平均值为该涂层的孔隙率。

涂层的高温氧化行为研究,参考 GB/T 29037-2012《热喷涂抗高温腐蚀和氧化的保护涂层》。喷涂后对涂层和基体进行取样,用线切割方法切取大小为 20 mm×10 mm×0.8 mm 的试样,用乙醇和丙酮超声清洗后不进行其它加工处理。烘干后在静态、常压、大气氛围

表 1 制备粉芯丝材粉末配比

Table 1 Powder ratio of core wire materials ( $\omega/\%$ )

| Coating     | No.   | Steel strip     | Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> | WC | V   | Mo   | Nb  | Ni | Cr | Al | Fe   |
|-------------|-------|-----------------|--------------------------------|----|-----|------|-----|----|----|----|------|
| FeAlMoCrC   | ARC-1 | 304             | 30                             | 10 | 7.5 | 13.2 | 6   | -  | -  | 13 | Bal. |
| FeAlNiMoCrC | ARC-2 | stainless steel | 20                             | 3  | 3   | 8    | 2.4 | 16 | 9  | 8  | Bal. |

表 2 电弧喷涂工艺参数

Table 2 Arc spraying process parameters

| Voltage/V | Current/A | Atomized air pressure/MPa | Spray distance/mm |
|-----------|-----------|---------------------------|-------------------|
| 30~35     | 220~240   | 0.65~0.75                 | 160~180           |

下测试,试验设备为马弗炉。上述 45 钢钛白粉酸解双轴搅拌叶片服役温度范围在 300~500℃,结合国标中涂层氧化温度 300~950℃,选取较高氧化温度 700℃,研究涂层的高温氧化行为,为 45 钢在服役温度下的防护提供理论依据。试样在炉中每保温 10 h 后出炉空冷,

用精度为 0.1 mg 的天平称重后继续入炉氧化,使总循环氧化时间达到 100 h。参考相关文献[17, 18],用单位面积上涂层的氧化增重与时间的关系,来绘制试样的高温氧化动力曲线。

## 2 结果与分析

### 2.1 涂层截面形貌及孔隙率计算

图 1 是 ARC-1 和 ARC-2 涂层截面组织结构的金相、SEM 组织和 EDS 能谱。由图 1a~1d 可以看出所制得的涂层微观形貌均匀致密,是由变形良好的粒子相互堆叠互锁形成的波浪态结构,结合处没有明显裂缝,结合程度较好,未观察到未熔化的大颗粒和粗大孔洞,说明所制得的涂层组织比较均匀,喷涂过程稳定。涂层主要包含浅灰色、深灰色和黑色 3 个区域。由图 1e 分析可知浅灰色扁平状粒子主要由 Fe、Cr 2

种元素组成,还有少量 Al、Nb、W、Mo、C 等元素,此处主要为金属粒子相。由图 1f 知深灰色区域氧元素含量达到了 32.00%,氧化程度比较严重,此处主要为氧化物相,是由于熔滴喷涂过程中与空气接触,粉芯丝材中 Fe、Cr、Al 等易氧化元素被氧化形成氧化物。黑色区域在电镜中有较大的景深,推断为孔隙。

图 2 是 ARC-1 和 ARC-2 涂层的 XRD 图谱。从图中物相标定并结合图 1e、1f 中 EDS 分析可知,在 ARC-1 涂层的表面主要由  $\text{Fe}_2\text{AlV}$ 、 $\text{FeCr}$  及  $\text{FeAl}$  3 种金属间化合物和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  2 种氧化物组成。ARC-2 涂层表面主要由  $\text{Fe}_8\text{Cr}$ 、 $\text{AlNi}$ 、 $\text{AlCr}_2$ 、 $\text{FeNi}_3$  4 种金属间化合物和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  3 种氧化物组成,ARC-2 涂层在喷涂过程中 Ni 与 Al 发生反应并放出大量的热,使丝材中金属粉末间相互反应形成多种金属间化合物,而 Fe, Al, Cr 等易氧化元素发生氧化反应生成了氧化物。

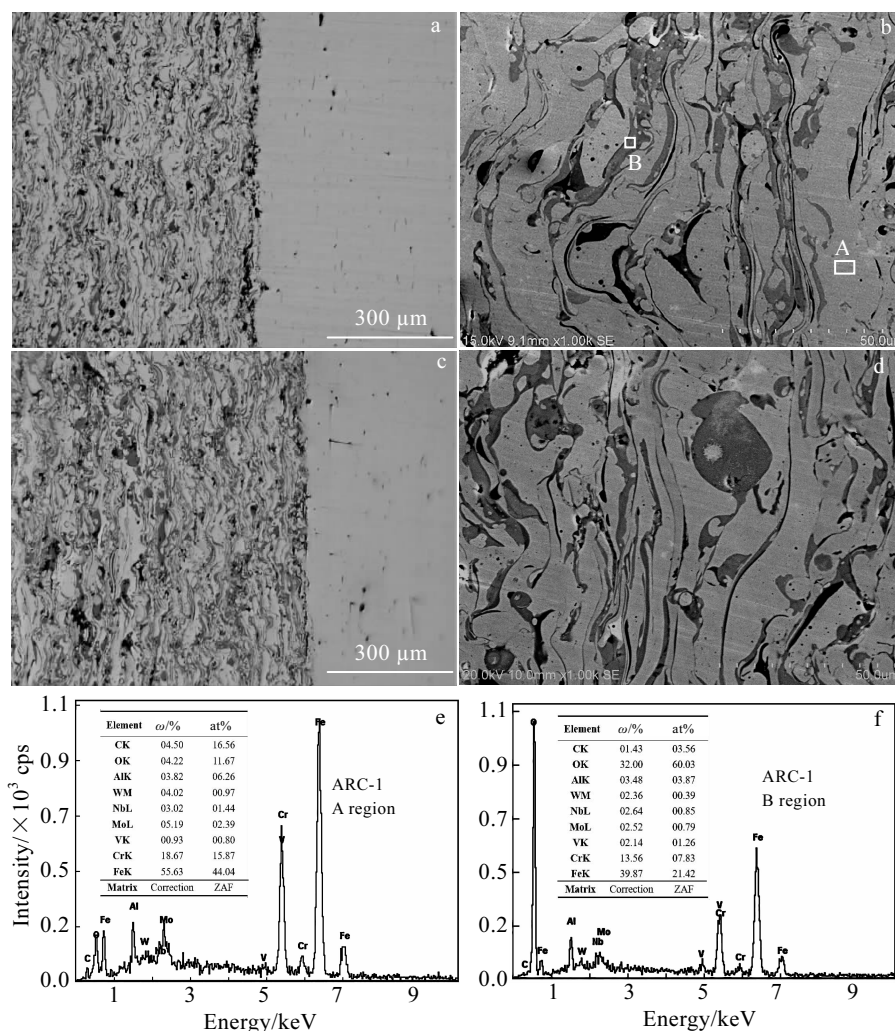


图 1 ARC-1 和 ARC-2 涂层截面结构的金相、SEM 组织和 ARC-1 涂层的 EDS 能谱

Fig.1 OM (a, c) and SEM (b, d) images of cross section microstructure of ARC-1 (a, b) and ARC-2 (c, d) coating; EDS results corresponding to region A (e) and region B (f) in Fig.1b

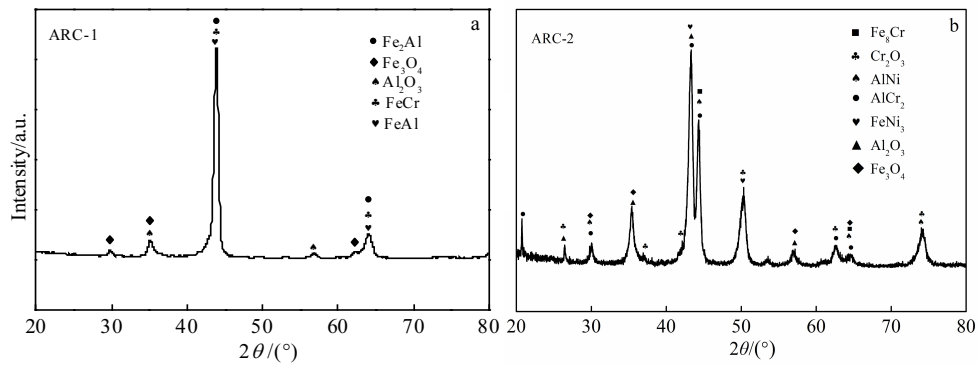


图 2 ARC-1 和 ARC-2 涂层 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of ARC-1 (a) and ARC-2 (b) coatings

图 3 是用 Matlab 图像处理功能计算孔隙率主要过程, 原始图片(3a)经过转换为灰度图像(rgb2gray)、降噪处理(3b)(medfilt2)、灰度选择(3c)(imshow)、转换为二值图像(3d)(im2bw)、轮廓提取(bwperim)以及面积计算(bwarea), 最后计算相关的特征参数以求得孔隙率。参考相关文献[19-21], 以下为 Matlab 的图像处理过程。

根据选取截面中孔隙的面积占涂层截面总面积的百分比即为算得的孔隙率, 计算 5 张涂层截面 SEM 图片的孔隙率并取其平均值, 表 3 为计算结果。2 种涂层的孔隙率均在 10%以内, 这是由于在合适的工艺参

数下, 采用高速电弧喷涂方法时熔滴粒子的初始动能较大, 熔滴粒子扁平化变形良好, 粒子之间紧密结合。ARC-1 涂层的孔隙率比 ARC-2 涂层小, 原因可能是 ARC-1 丝材中硬质相粉末较多, 喷涂过程中由高速气流吹飞所造成的损失较小, 且 ARC-1 丝材中较多的 Nb 元素能够促进粒子的堆垛, 降低涂层的孔隙率。

## 2.2 氧化产物的形貌与物相分析

图 4a、4b 为 2 种涂层未被氧化前的表面 SEM 形貌, 图 4c~4f 为 2 种涂层经高温氧化后的表面 SEM 形貌。从图 4c~4f 可以发现, 2 种涂层氧化后表面明显

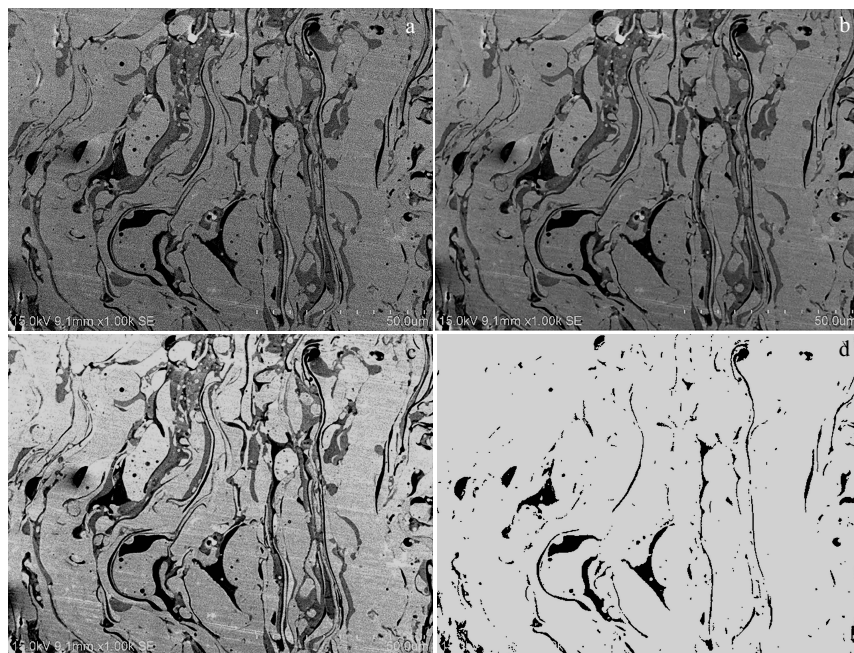


图 3 Matlab 图像处理过程

Fig.3 Matlab image processing process: (a) original picture, (b) noise reduction processing, (c) grayscale selection, and (d) convert to binary image

生成一层氧化层,氧化层由许多颗粒状堆积而成,表面没有明显的裂纹,致密且连续,这些产物会覆盖涂层表面的裂纹和孔,能有效的保护基体不被腐蚀<sup>[22]</sup>。从图 4c 可以发现 ARC-1 涂层的高温氧化产物分布是杂乱的,堆积现象比较明显,呈岛屿状分布,结合上述分析可推断 ARC-1 涂层最初形成的氧化膜并不是完整连续的,保护效果不是很好,新的氧化产物继续生成而造成了堆积现象。从图 4d 看出 ARC-2 涂层的氧化产物分布比较均匀,氧化膜连续且比较完整,抗高温氧化性能良好。2 种丝材中含都有一定的 Cr、Al 元素,能与 O 元素结合生成致密的氧化膜,其中 ARC-2 丝材中还添加了比较多的 Ni、Cr 元素, Ni 能与 Cr 元素共同成膜,而且采用高速电弧喷涂的方式使得它们的内部组织结构致密,孔隙率低,有效的阻止外界 O 元素向涂层内部扩散,能起到保护基体的作用。

图 5 是 ARC-1 涂层经 700 °C 氧化后表面的 SEM

形貌、EDS 能谱及 XRD 图谱。从图 5b 对应的 EDS 可知, Fe 元素含量高达 79.76%, O 元素含量为 9.98%, 初步推断氧化物最外层主要为 Fe 的氧化物。结合图 5c 中的物相标定可知, ARC-1 涂层氧化产物中 Fe 的氧化物主要为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 同时 Al、Cr 元素也被氧化成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 涂层表面的一些金属间化合物 FeAl 和  $\text{Fe}_2\text{AlV}$  在高温下, 由于氧化反应, 迅速形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeAlO}_3$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  氧化膜, 同时涂层中添加的 W、Mo、Nb 等元素能进一步提高 FeAl 和  $\text{Fe}_2\text{AlV}$  的抗高温氧化性能<sup>[23]</sup>, 这些化合物能阻止氧化的快速进行。

表 3 2 种涂层的孔隙率

Table 3 Porosity of the two kinds of coatings (%)

| Coatings | Porosity |      |      |      |      | Average value |
|----------|----------|------|------|------|------|---------------|
| ARC-1    | 6.51     | 5.43 | 6.55 | 5.64 | 4.78 | 5.78          |
| ARC-2    | 6.47     | 7.23 | 7.63 | 4.97 | 5.12 | 6.28          |

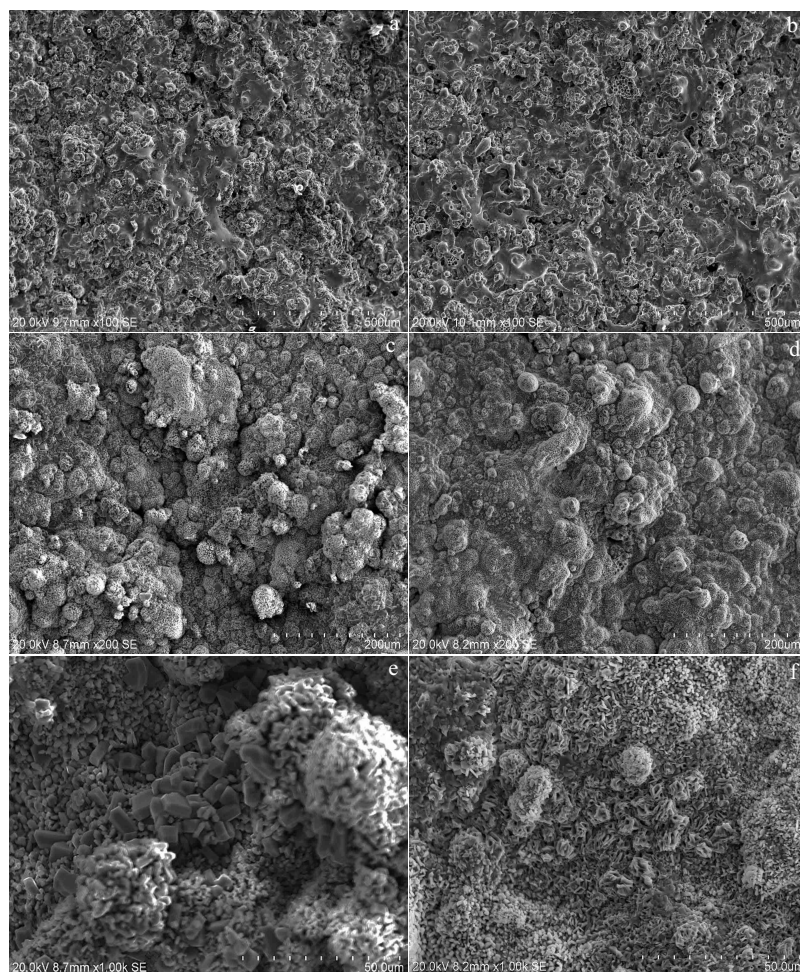


图 4 涂层与基体 700 °C 高温氧化前后的 SEM 形貌

Fig.4 SEM images of coating and substrate before and after high temperature oxidation at 700 °C: (a) ARC-1 before oxidation; (b) ARC-2 before oxidation; (c, e) ARC-1 after oxidation; (d, f) ARC-2 after oxidation

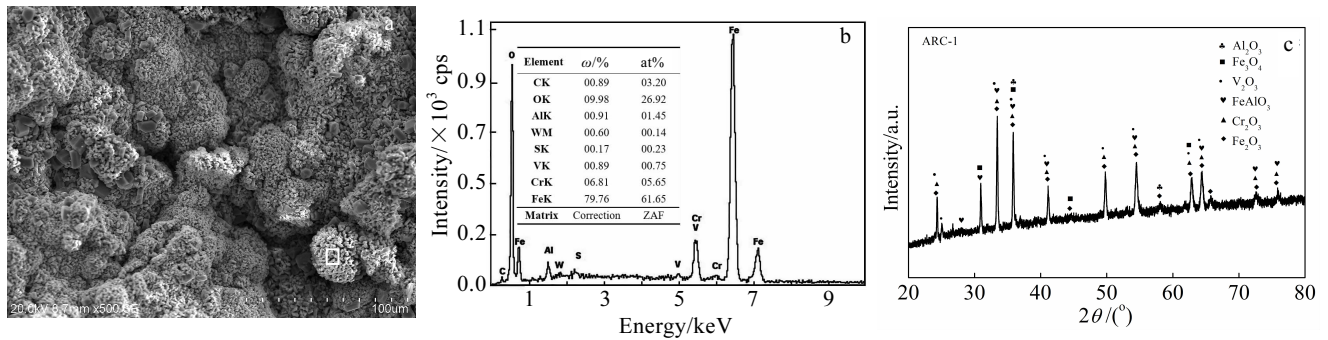


图 5 ARC-1 涂层 700 °C 氧化后表面及 EDS 分析和 XRD 图谱

Fig.5 Surface morphology (a), EDS result of marked region (b) and XRD pattern (c) of ARC-1 coating after oxidation at 700 °C

图 6 是 ARC-2 涂层 700 °C 氧化后表面的 SEM 图、EDS 谱图及 XRD 谱图。由图 6b 中 EDS 能谱结合图 6c 中的物相标定可知，在 ARC-2 涂层氧化产物外层同样主要形成了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  混合型氧化产物，还形成了  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  的复合型氧化膜。ARC-2 丝材中添加了 Ni 和 Cr，在 Mo 的作用下容易生成复合型氧化膜，这些氧化膜能够起到很好的保护作用。

## 2.3 涂层和基体高温氧化行为分析

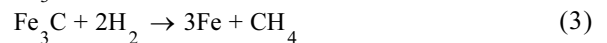
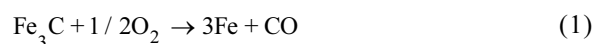
### 2.3.1 氧化增重分析

表 4 是 2 种涂层与 45 钢基体在氧化试验结束后的氧化增重结果，在实验过程中，基体材料的氧化皮出现了多次开裂与脱落，而 2 种涂层表面均未出现此现象。基体材料的氧化增量最为明显，达到了  $96.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，ARC-1 涂层增重  $25.8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，ARC-2 涂层增重  $11.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

45 钢的氧化增重一直处于急速增长阶段。45 钢在高温氧化时的氧化膜结构是十分复杂的，它从内到外是由  $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  组成的， $\text{FeO}$  结构疏松，保护作用较差，而  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  结构较致密，保护作用较好<sup>[24]</sup>。但是最里层与基体结合的  $\text{FeO}$  是疏松多孔的，结合效果差，易导致表面氧化物容易

脱落，这也是 45 钢基体试样氧化皮出现多次开裂与脱落的主要原因。而且，随着膜厚的增加，内应力也会越大，当内应力超过了本身强度时，氧化膜就会出现裂缝；若拉应力大于氧化膜与金属的附着力，则氧化膜极易从金属表面脱落；在加热或冷却过程中膜与金属间的膨胀系数差异也会产生内应力而导致氧化膜的脱落<sup>[25]</sup>。

另外，钢在高温腐蚀过程中，通常伴随有“脱碳”现象。脱碳是指钢在加热时表面碳含量降低的现象，这是由于钢表面的渗碳体  $\text{Fe}_3\text{C}$  与空气中的气体相互作用的结果<sup>[26]</sup>。其反应如公式(1)~(3)所示：



从反应式可知，脱碳反应会生成气体，这些气体的逸出会破坏表面膜的完整性，使膜的保护作用降低，加快腐蚀的进行。与 45 钢基体结合的  $\text{FeO}$  是疏松多孔的、内应力的产生和脱碳现象的发生都会导致基体在氧化过程中出现氧化皮的开裂与脱落。而所制备的 2 种涂层中渗碳体  $\text{Fe}_3\text{C}$  的含量较少，孔隙率低，且在高温环境中会优先形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等粘结性好且致

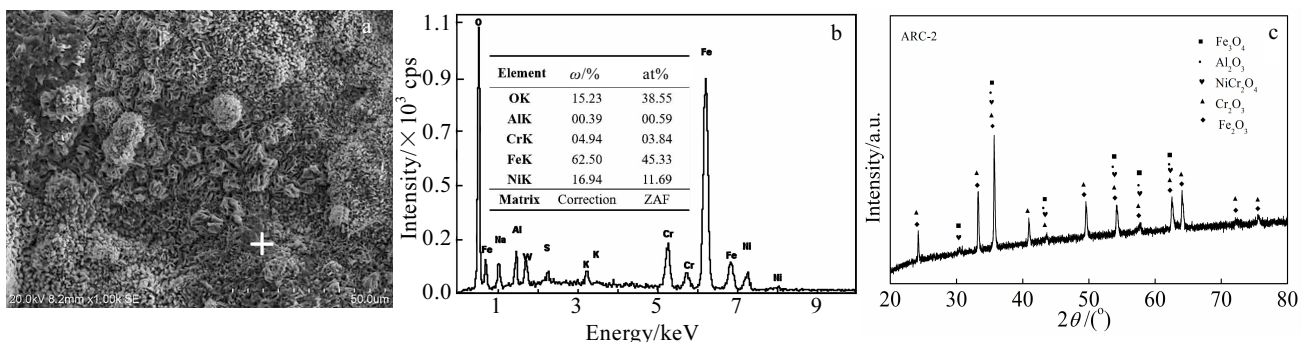


图 6 ARC-2 涂层 700 °C 氧化后表面及 EDS 分析结果和 XRD 图谱

Fig.6 Surface morphology (a), EDS result of marked point (b) and XRD pattern (c) of ARC-2 coating after oxidation at 700 °C

表 4 涂层及基体的氧化增重量

| Table 4 Oxidation mass gains of coatings and substrate |       |       |           |
|--------------------------------------------------------|-------|-------|-----------|
| Samples                                                | ARC-1 | ARC-2 | Substrate |
| Oxidation mass gain/mg·cm <sup>-2</sup>                | 25.8  | 11.6  | 96.6      |

密的氧化膜,与涂层结合较好,表面氧化物不易脱落,能够阻止 O 继续向涂层内部扩散而起到良好的保护作用。

从金属氧化热力学来讲,根据热力学第二定律,当金属发生氧化时,会有一个体系自由能变化  $\Delta G$ ,可表示为式(4):

$$\Delta G = G_{\text{生成物}} - G_{\text{反应物}} \quad (4)$$

当  $\Delta G < 0$  时,反应趋向于自发进行。而且负值越负,越容易发生氧化反应。结合图 5 和图 6 中 2 种涂层氧化后的 XRD 图谱分析可知,ARC-1 涂层和 ARC-2 涂层在高温氧化后生成了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  等氧化物,2 种涂层在氧化过程中可能会发生式(5)~(11)的氧化反应<sup>[27]</sup>,具体反应如表 5 所示。

在氧化实验过程中,氧会溶解到合金相中并在其中扩散,与较活泼的元素在合金内反应生成氧化物,此过程称为内氧化。当内层氧化物达到一定程度时,会阻止氧向合金内的扩散,新的氧化物会在外表面生成,即外氧化。由于每种金属的活性不同,所以在高温环境下会发生“择优氧化”,所制得的 2 种涂层中含有 Al、Cr、Ni、Fe 等元素,  $\text{Al}^{3+}$  离子半径(0.0535 nm),  $\text{Cr}^{3+}$  离子半径(0.0615 nm)和  $\text{Ni}^{2+}$  离子半径(0.0600 nm)小于  $\text{Fe}^{2+}$  离子半径(0.0780 nm),这些半径较小的离子在铁基涂层中有着较好的扩散性,因此涂层表面的 Al、Cr、Ni 元素可以优先氧化而且涂层内部的 Al、Cr、Ni 元素还可以继续向外扩散<sup>[28]</sup>,所以在氧化过程中能够形成连续而致密的氧化膜,从而起到良好的保护作用。结合表 5 中标准吉布斯自由能关系式可知在

表 5 氧化反应化学式以及标准吉布斯自由能关系式

Table 5 Chemical formula of oxidation reaction and Gibbs free energy relationship

| Chemical formula of oxidation reaction                                                           | Gibbs free energy relationship          | Eq.  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------|
| $\text{Al(s)} + 3/4\text{O}_2(\text{g}) = 1/2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$                    | $\Delta G_{(5)}^0 = -1675100 + 313.20T$ | (5)  |
| $\text{Cr(s)} + 3/4\text{O}_2(\text{g}) = 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$                    | $\Delta G_{(6)}^0 = -1110140 + 247.32T$ | (6)  |
| $\text{Ni(s)} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{NiO(s)}$                                         | $\Delta G_{(7)}^0 = -232450 + 83.59T$   | (7)  |
| $\text{Fe(s)} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{FeO(s)}$                                         | $\Delta G_{(8)}^0 = -62050 + 14.96T$    | (8)  |
| $\text{Fe(s)} + 2/3\text{O}_2(\text{g}) = 1/3\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$                    | $\Delta G_{(9)}^0 = -86926 + 24.91T$    | (9)  |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 1/4\text{O}_2(\text{g}) = 3/2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ | $\Delta G_{(10)}^0 = -29812 + 16.81T$   | (10) |
| $\text{NiO(s)} + \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{g}) = \text{NiCr}_2\text{O}_4(\text{s})$            | $\Delta G_{(11)}^0 = -53600 + 8.40T$    | (11) |

700 °C 时氧化过程的反应趋势为  $\text{Eq. (5)} > (6) > (7) > (9) > (8) > (11) > (10)$ , Cr 元素与 O 元素的结合能力比 Ni 强,但是 Ni 的化学活性比 Cr 更强一点<sup>[29]</sup>,所以在实际的氧化过程中,优先形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ , 后形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。当合金中 Cr 的含量达到一定值时,内层氧化膜中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的含量增多,随着外层氧化膜的生长,内层氧化膜中的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  颗粒被  $\text{NiO}$  包围,两者固态反应生成了  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,最后形成 Fe 的氧化物,所以氧化产物的最外层主要为 Fe 的氧化物<sup>[30]</sup>,这也与前文的 XRD 分析和 EDS 分析相吻合。

Wagner 提出金属氧化理论,金属在氧化过程中氧化膜的形成示意图<sup>[31]</sup>如图 7 所示。在高温氧化过程中,氧化膜的形成与生长原则上可以分为两部分:多相界面反应和氧化膜内的输运过程。多相界面反应过程中,氧化初期氧分子通过物理吸附形成一种结合较松散的结合层,然后氧分子解离,成为  $\text{O}^{2-}$  并进入氧化物晶格,通过化学吸附形成结合紧密的结合层。在此期间,主要是表面金属与氧发生反应生成薄的氧化膜,即涂层中的 Al、Cr、Ni、Fe 等元素与氧发生反应,或者金属原子离子化并以金属阳离子和电子形式进入到氧化物中<sup>[32]</sup>,氧化物逐渐生成并吸附在一起,氧化膜渐渐变厚,这个过程中主要由界面反应控制着氧化速率,氧化增重速率较快。输运过程中,随着氧化膜生长变厚,氧分子的吸附就变得困难,氧化反应是通过金属离子和氧通过氧化膜的扩散而继续进行的,即金属离子通过氧化物的晶格缺陷向外扩散;氧离子通过氧化膜向内扩散或两者相向扩散;金属离子或氧离子以离子、原子甚至分子形式沿晶界扩散。在氧化反应后期,扩散过程逐渐成为氧化的控制因素<sup>[33]</sup>。在氧化膜保持其完整性的前提下,随着膜厚度的增加,扩散过程越难进行,则膜的成长过程也越来越慢。

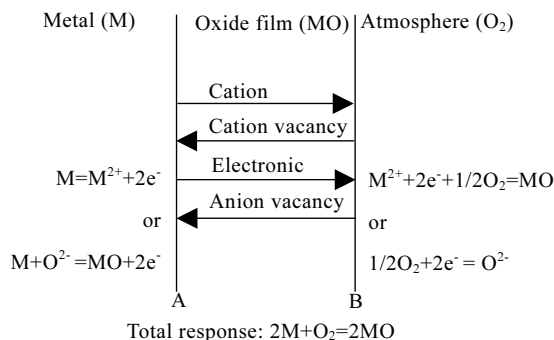


图 7 氧化膜形成示意图

Fig.7 Schematic diagram of oxide film formation

通过热力学分析只能说明可能发生的氧化反应和金属优先氧化的顺序, 最终还是由合金元素的含量来决定形成氧化物的种类。氧化膜的生长还受到动力学的影响, 当氧化膜阻隔金属和氧的接触后, 氧化反应的继续进行取决于图 7 中 A、B 界面上的物质反应和传输<sup>[34]</sup>。

在一定氧化条件下, 氧化过程中氧化物截面上会存在浓度梯度和电位梯度。当金属表面形成一层氧化物薄膜时, 会在 A、B 界面上形成热力学平衡, A 界面存在着氧化物分解压力  $P_1$ , B 界面存在着大气中的氧分压  $P_2$ , 此时氧化物截面上就存在一个氧的浓度梯度, 即化学位梯度。一些 p 型半导体氧化物如 NiO, 其晶格内的空位浓度与氧的压力成正比, 在化学位梯度下作用下还存在一个金属阳离子的空位浓度梯度, 在此浓度下, 阳离子空位向 A 界面扩散, 而金属阳离子和一些电子借助晶格空位反向扩散到 B 界面。同时, 在 A 和 B 界面处进行着不同的电化学反应, 在 A 界面处, 金属原子离子化成为阳极; 在 B 界面处, 氧原子吸收电子离子化并结合金属阳离子成为氧化物, 成为阴极。在氧化膜截面上就会形成一个电位梯度, 在此电位梯度下, 金属阳离子、电子以及氧离子以相反方向运动<sup>[32]</sup>。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有尖晶石型晶体结构, 此晶格有高的晶格结合能和高的配位数, 所以保护性良好;  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  相晶粒细小且结构致密<sup>[35]</sup>, 能有效的阻碍金属离子和氧离子的扩散, 起到机械阻隔作用; 而且内层氧化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  都比较致密, 具有良好的抗氧化性。这些氧化膜能够有效的抑制氧化反应的继续进行, 从而使涂层具有良好的耐高温氧化性能。

### 2.3.2 高温氧化动力学分析

恒温动力学曲线是研究氧化过程动力学的基本方法, 根据不同时间试样的氧化增重量绘制氧化动力曲线。图 8a 为试样在 700 °C 不同时间的氧化增重曲线;

图 8b 为试样的氧化增重量的平方  $\Delta w^2$  与时间  $t$  的关系; 图 8c 为氧化增重量的对数  $\ln \Delta w$  与时间对数  $\ln t$  的关系。

从图 8a 氧化动力学曲线可知, 2 种涂层的增重曲线趋势基本一致, 前期增长都比较迅速, 为氧化膜的形成阶段, 随后曲线渐渐趋于平缓, 为氧化膜的生长阶段, 氧化速率逐渐减小, 说明涂层表面逐渐生成氧化膜并覆盖于表面, 阻止氧化的继续进行。

金属在高温时氧化生成厚氧化膜, 当氧化膜变均匀致密时, 金属的氧化速度就由膜内的传质过程控制, 通常表现为抛物线规律。可以看出, 涂层的氧化动力学曲线基本符合抛物线规律, 说明涂层具有良好的抗高温氧化性能, 根据 Wagner 氧化经验公式<sup>[36]</sup>, 有:

$$\Delta w^n = kt \quad (12)$$

式中:  $\Delta w$  为单位面积的氧化增重量,  $n$  为氧化指数,  $k$  为氧化速率常数,  $t$  为时间。

Wagner 理论中, 当氧化指数  $n$  为 1 时, 符合恒温氧化动力学直线规律, 此时氧化速率由形成氧化物的化学反应控制, 氧化速率恒定, 氧化膜呈多孔特性, 不具有保护性, 不能抑制氧化反应的进一步进行; 氧化指数  $n$  为 2 时, 符合恒温氧化动力学抛物线规律, 此时的氧化速率由表面膜中离子的扩散速率控制, 氧化膜具有较好的保护性; 氧化指数  $n$  为 3 时, 符合恒温氧化动力学里的立方规律, 此时的扩散阻滞作用更强一点<sup>[33]</sup>。

以  $t$  为横坐标,  $(\Delta w)^2$  为纵坐标, 抛物线反应速率常数  $k_p$  可由图 8b 中  $(\Delta w)^2$ - $t$  关系的直线斜率求得, 结果如式(13)和(14)所示:

$$\Delta w_{\text{ARC-1}}^2 = 7.1356t - 62.7 \quad R^2 = 0.9936 \quad K_{p1} = 7.1356 \quad (13)$$

$$\Delta w_{\text{ARC-2}}^2 = 1.2528t + 15.5 \quad R^2 = 0.9911 \quad K_{p2} = 1.2528 \quad (14)$$

由图 8b 中拟合结果知, ARC-1 涂层的抛物线反应速率常数约为  $7.1356 \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ , ARC-2 涂层的抛物线反应速率常数约为  $1.2528 \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ 。抛物线反应速率常数代表着试样的氧化速率, 则 ARC-2 涂层的氧化速度比 ARC-1 涂层慢。

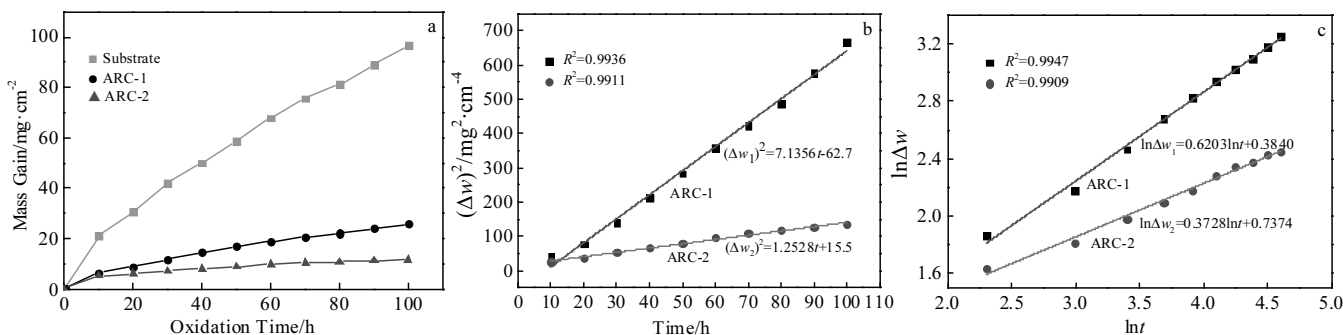


图 8 涂层和基体在 700 °C 下静态氧化动力学

Fig.8 Static oxidation kinetics of coatings and substrate at 700 °C: (a) oxidation kinetic curves, (b) relationship between  $(\Delta w)^2$  and oxidation time, and (c) double logarithmic curves

对(12)式两边同时取对数, 得:

$$\ln \Delta w = 1/n \ln t + 1/n \ln k \quad (15)$$

参考相关文献[37, 38], 进行曲线拟合并分析。以  $\ln t$  为横坐标、 $\ln \Delta w$  为纵坐标, 氧化指数  $n$  可由双对数曲线图 8c 中直线斜率的倒数来求得。用最小二乘法对数据进行拟合, 结果如式(16)和(17)所示:

$$\ln \Delta w_{\text{ARC-1}} = 0.6203 \ln t + 0.3804 R_1^2 = 0.9947 n_1 = 1/0.6203 \quad (16)$$

$$\ln \Delta w_{\text{ARC-2}} = 0.3782 \ln t + 0.7374 R_2^2 = 0.9909 n_2 = 1/0.3728 \quad (17)$$

发现拟合系数较高, 拟合效果较好。由图 8c 拟合结果知, ARC-1 涂层的氧化指数为 1.6121, 介于 1 和 2 之间, 此时氧化反应的进行由反应机制和扩散机制同时控制, 随着氧化指数进一步增大, 扩散机制逐渐占主导地位。ARC-2 涂层的氧化指数为 2.6824, 介于 2 与 3 之间, 此时的氧化反应主要由扩散机制控制。氧化指数越大, 氧化速率越慢<sup>[39]</sup>。从氧化动力曲线和拟合结果可知涂层相比于基体有着良好的抗高温氧化性能。

### 3 结 论

1) 2 种涂层结构紧密, 孔隙率较低, 均在 10% 以下。FeAlMoCrC 涂层主要由 FeAl、FeCr 以及 Fe<sub>2</sub>AlV 3 种金属间化合物和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2 种氧化物组成; FeAlNiMoCrC 涂层主要由 AlNi、AlCr<sub>2</sub>、FeNi<sub>3</sub>、Fe<sub>8</sub>Cr 4 种金属间化合物和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3 种氧化物组成。

2) 2 种涂层在高温氧化实验中表面生成了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe 的氧化物等氧化膜, 在抗高温氧化方面有着重要的作用。FeAlMoCrC 涂层在高温氧化过程中主要形成了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe 的氧化物等氧化膜, FeAlNiMoCrC 涂层在高温氧化过程中形成了 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 和 Fe 的氧化物等氧化膜, 这些致密且完整的氧化膜能够抑制氧化反应的继续进行。

3) 基体在 700 °C 下的氧化增重曲线符合直线型规律, 2 种涂层的氧化增重曲线符合抛物线规律。经拟合分析后发现 FeAlNiMoCrC 涂层的氧化指数大, 抛物线氧化速率常数低, 氧化速度慢。FeAlNiMoCrC 涂层的高温氧化增重较少, 为 11.6 mg·cm<sup>-2</sup>, 抗高温氧化性能相比于基体有了较大的提升。

#### 参考文献 References

- [1] Ramakrishnan G, Dwivedi G, Sampath S *et al. Journal of Membrane Science*[J], 2015, 489: 106
- [2] Ding Pan, Song Jing, Liu Xiaojuan *et al. Arabian Journal of Chemistry*[J], 2018, 11(6): 935
- [3] Student M, Dzioba Y, Hvozdet'skyi V *et al. Materials Science*[J], 2008, 44(5): 693
- [4] Li Ran, Zhou Zheng, He Dingyong *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2015, 24(5): 857
- [5] Du Jiyu, Li Fangyi, Li Yanle *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 369: 16
- [6] He Ding-Yong, Fu BinYou, Jiang JianMin *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2008, 17(5-6): 757
- [7] Wang Yong(王 勇), Zheng Yugui(郑玉贵), Wang Jianqiang(王建强) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2015, 51(1): 49
- [8] Günen A, Kurt B, Milner P *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 81: 333
- [9] Ye Fuxing, Zhao Hongjian, Tian Xiubo. *Vacuum*[J], 2017, 144: 8
- [10] Chang J T, Yeh C H, He J L *et al. Wear*[J], 2003, 255(1-6): 162
- [11] Himmel L, Mehl R. F, Birchenall C. E. *Journal of the Minerals Metals and Materials Society*[J], 1953, 5(6): 827
- [12] Atkinson A, Taylor R I, Hughes A E. *Philosophical Magazine A*[J], 1982, 45(5): 823
- [13] Hussey R J, Graham M J. *Oxidation of Metals*[J], 1996, 45(3-4): 349
- [14] Prescott R, Graham M J. *Oxidation of Metals*[J], 1992, 38(3-4): 233
- [15] Zhao Mingyu(赵明雨), Zhen Huijuan(甄会娟), Dong Zhihong(董志宏) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2019, 55(7): 902
- [16] Cao Jiangdong(曹将栋), Gong Shaojun(龚少军), Zhong Chonggui(仲崇贵) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(12): 3616
- [17] Rezakhani D. *Anti-Corrosion Methods and Materials*[J], 2007, 54(4): 237
- [18] Liang Tianquan, Yang Xianfang, Wang Yili *et al. Applied Mechanics and Materials*[J], 2014, 697: 90
- [19] Li Hui(李 辉), Ji Xiaojian(纪小健), Wang Yinpeng(王银鹏) *et al. China Surface Engineering(中国表面工程)*[J], 2009, 22(1): 25
- [20] Zhang Xinping(张新平). *Foundry Technology(铸造技术)*[J], 2003, 24(5): 375
- [21] Xu Jianlin(徐建林), Wang Zhipin(王智平), Wang Yanlu(王延露) *et al. Aerospace Materials & Technology(宇航材料工艺)*[J], 2005(5): 52
- [22] Li Yujie, Liang Tianquan, Ao Run *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 347: 99
- [23] Sun Yangshan(孙杨善), Yu Xinquan(余新泉), Huang Haibo(黄海波) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 1998, 34(11): 1131
- [24] Wei Baoming(魏宝明). *Theory and Application of Metal*

- Corrosion*(金属腐蚀理论及应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984: 181
- [25] Liu Huatang(刘华堂). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2011
- [26] Ye Kangmin(叶康民). *Introduction to Corrosion and Protection of Metals*(金属腐蚀与防护概论)[M]. Beijing: People's Education Press, 1980: 20
- [27] Jiao Dongling(焦东玲), Zhong Xichun(钟喜春), Xu Wenyong(许文勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(4): 1135
- [28] Zhang Xin(张 欣), Wang Zehua(王泽华), Lin Jinran(林尽染) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2014, 35(1): 157
- [29] Chen Liyan(陈丽艳), Wu Yuping(吴玉萍), Guo Wenmin(郭文敏) *et al. Physical Testing and Chemical Analysis Part A (Physical Testing)*(理化检验物理分册)[J], 2015, 51(4): 251
- [30] Chu Ran(褚 冉). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D], Shenyang: Shenyang Normal University, 2013
- [31] Zeng Rongchang(曾荣昌), Han Enhou(韩恩厚). *Corrosion and Protection of Materials*(材料的腐蚀与防护)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984: 56
- [32] Chinese Society of corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学会). *Metal Corrosion Manual*(金属腐蚀手册)[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987: 16
- [33] Li Xiaogang(李晓刚). *Corrosion and Protection of Materials* (材料腐蚀与防护)[M]. Changsha: Central South University Press, 2009: 231
- [34] He Yedong(何业东), Qi Huibin(齐慧滨). *Introduction to Material Corrosion and Protection*(材料腐蚀与防护概论)[M]. Beijing: China Machine Press, 2005: 23
- [35] Zhao Yaxuan(赵雅萱), Wang Shaogang(王少刚), Ye Qingfen(叶庆丰) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2018, 47(1): 21
- [36] Liu Hongxi(刘洪喜), Li Zhengxue(李正学), Zhang Xiaowei(张晓伟) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(2): 201
- [37] Xu Jiale(徐家乐), Zhou Jianzhong(周建忠), Tan Wensheng(谭文胜) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2019, 46(1): 122
- [38] Dai Jingjie, Zhang Nianlong, Wang Amin *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 765: 46
- [39] Sreedhar V, Das J, Mitra R *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 519: 106

## Oxidation Behavior of FeAlMoCrC and FeAlNiMoCrC Coatings at 700 °C

Jiang Xudong<sup>1</sup>, Zhou Zhiwen<sup>1</sup>, Xu Zhengbing<sup>1,2</sup>, Chen Xiaoyang<sup>1</sup>, Wei Deman<sup>1</sup>, Zeng Jianmin<sup>1,2</sup>

(1. Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metal and Featured Materials, Nanning 530004, China)

(2. Center of Ecological Collaborative Innovation for Aluminum Industry in Guangxi, Nanning 530004, China)

**Abstract:** FeAlMoCrC and FeAlNiMoCrC coatings were prepared by spraying two kinds of self-developed wire onto the surface of 45 steel with high velocity arc spraying technology. The microstructure of the two coatings was analyzed and the cyclic oxidation behavior of the two coatings and substrate at 700 °C was investigated. The results show that the FeAlMoCrC coating mainly consists of three intermetallic compounds: FeAl, FeCr, and Fe<sub>2</sub>AlV, and two oxide phases of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The FeAlNiMoCrC coating is mainly composed of four intermetallic compounds: AlNi, AlCr<sub>2</sub>, FeNi<sub>3</sub> and Fe<sub>8</sub>Cr, and three oxide phases of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. According to the calculation of the porosity of the coating, it is found that the internal porosity of the coating is low, all of which are less than 10%. After fitting and analyzing the oxidation mass gain curve, it is found that the FeAlNiMoCrC coating has lower oxidation rate constant, larger oxidation index, slower oxidation rate and better oxidation resistance. Through phase and microstructure analysis, it is considered that the low porosity of the coating and the formation of continuous and dense oxide films such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in the oxidation products contribute to the improvement of high temperature oxidation resistance.

**Key words:** high velocity arc spraying; FeAlMoCrC coating and FeAlNiMoCrC coating; microstructure; oxidation behavior

---

Corresponding author: Xu Zhengbing, Ph. D., Associate Professor, Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metal and Featured Materials, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China, E-mail: xuzhb@gxu.edu.cn