

# 四种典型高温防护涂层的抗氧化性能

阳颖飞<sup>1</sup>, 任盼<sup>1</sup>, 鲍泽斌<sup>2</sup>, 朱圣龙<sup>2</sup>, 王福会<sup>3</sup>, 李卫<sup>1</sup>

(1.暨南大学, 广州 510632; 2.中国科学院金属研究所, 沈阳 110016; 3.东北大学, 沈阳 110819)

**摘要:** **目的** 系统地评价典型高温防护涂层的抗高温氧化性能, 并分析其失效机制。 **方法** 通过对比普通 NiAl 涂层、NiCrAlY 涂层、Pt 改性 NiAl 涂层以及 Pt+Hf 共改性 NiAl 涂层等四种典型高温防护涂层在 1100 °C 的恒温氧化行为, 从氧化过程中的氧化增重、组织结构演变规律等角度出发, 分析了四种涂层在高温氧化过程中的抗氧化性能以及氧化失效规律。 **结果** 四种涂层在 1100 °C 恒温氧化过程中的增重均符合抛物线规律。普通 NiAl 涂层氧化膜粘附性能较差, 氧化膜快速剥落, 涂层退化最快。NiCrAlY 涂层中 Y 元素在氧化膜/涂层界面形成“钉扎”作用, 显著提高氧化膜的粘附性能, 但由于涂层内部 Al 元素含量降低, 涂层 1100 °C 氧化 300 h 后基本失效。Pt 改性 NiAl 涂层的氧化膜较为完整, 但氧化膜起伏严重。Pt+Hf 共改性 NiAl 涂层的氧化膜均匀完整且无明显起伏, 具有综合最优的抗高温氧化性能。 **结论** 四种涂层的抗高温氧化性能排序为: Pt+Hf 共改性 NiAl > Pt 改性 NiAl > 普通 NiAl > NiCrAlY。

**关键词:** 高温氧化; 高温防护; NiAl 涂层; NiCrAlY 涂层; 失效机制

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)01-0049-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.01.006

## Isothermal Oxidation of Four Typical High-temperature Protective Coatings

YANG Ying-fei<sup>1</sup>, REN Pan<sup>1</sup>, BAO Ze-bin<sup>2</sup>, ZHU Sheng-long<sup>2</sup>, WANG Fu-hui<sup>3</sup>, LI Wei<sup>1</sup>

(1.Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2.Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 3.Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**ABSTRACT:** The work aims to evaluate the isothermal oxidation resistance of typical high-temperature protective coating systematically and analyze their failure mechanism. Isothermal oxidation performance of plain NiAl, NiCrAlY, Pt modified NiAl and Pt+Hf co-modified NiAl were compared at 1100 °C. Isothermal resistance and failure mechanisms of four typical coatings were analyzed in terms of the mass gain and microstructure evolution during the oxidation test. The mass gain of four coatings during oxidation 1100 °C conformed to the parabolic laws. Plain NiAl coating degenerated fastest due to the poor adherence of oxide scale. The oxide scale adherence for NiCrAlY was satisfactory due to the formation of oxide “tags” by the existence of Y, but it almost lost the protection ability completely after 300 h exposure due to the lower Al content in the

收稿日期: 2019-10-28; 修订日期: 2019-12-18

Received: 2019-10-28; Revised: 2019-12-18

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFB2002000); 中央高校基本科研业务费 (2169334)

Fund: Supported by National Key Research and Development Program (2018YFB2002000) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (21619334)

作者简介: 阳颖飞 (1988—), 女, 博士, 主要研究方向为金属的腐蚀与防护。

Biography: YANG Ying-fei (1988—), Female, Doctor, Research focus: corrosion and protection of metals.

通讯作者: 任盼 (1987—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为金属的腐蚀与防护。邮箱: renpan@jnu.edu.cn

Corresponding author: REN Pan (1987—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: corrosion and protection of metals. E-mail: renpan@jnu.edu.cn

coating. Pt modified NiAl displayed integrated oxidation resistance, but had the serious rumpling. In contrast, the oxide of Pt+Hf co-modified NiAl was uniformly and kept stable during the exposure and manifested the best oxidation resistance. The oxidation resistance of the four typical high-temperature coatings can be ranked as: Pt+Hf co-modified NiAl > Pt modified NiAl > plain NiAl > NiCrAlY.

**KEY WORDS:** high temperature oxidation; protective coatings; SEM; failure mechanism

航空、能源及国防工业的飞速发展要求持续提高能源利用率,这使得涡轮进口燃气温度不断上升,先进航空发动机和大型地面燃机的燃烧室温度已达 1700 °C<sup>[1]</sup>。工作在高温下的涡轮叶片长期经受高温燃气的冲击和腐蚀,这对涡轮叶片材料提出了严峻的考验。镍基单晶高温合金由于在高温下具有优异的抗蠕变及抗疲劳性能而成为新型耐高温涡轮叶片的首选结构材料<sup>[1,2]</sup>。自 20 世纪 80 年代以来,单晶高温合金沿着其独特的发展道路从第一代(PWA1484、CMSX-4 等)已发展到第五代(TMS-162)。随着镍基单晶高温合金的发展,合金中的固溶强化元素(Mo、W、La、Re、Ru 等)总量不断提高,其高温下的抗持久性能明显增强,但合金中的抗氧化及抗腐蚀性元素(Al、Cr 等)的含量逐渐降低,这使得镍基单晶高温合金的高温抗氧化及抗腐蚀性能较差,因此在其使用前,必须添加高温防护涂层<sup>[3,4]</sup>。

典型的高温防护涂层有铝化物涂层、改性铝化物涂层、包覆涂层(MCrAlY 涂层,其中 M=Fe、Ni、Co 或其组合)以及热障涂层<sup>[5-7]</sup>。铝化物涂层是工业上应用最早且应用范围最广的高温防护涂层。在铝化物涂层的制备过程中,活性 Al 原子与基体中的元素发生反应,在金属表面形成金属间化合物<sup>[8]</sup>。为了提高铝化物涂层的抗高温腐蚀性能,研究者在涂层中添加了 Cr、Si、Pt、RE 等元素进行改性<sup>[9-15]</sup>,以获得防护寿命更长的改性铝化物涂层。其中 Pt 改性的(Ni,Pt)Al 涂层表现出最为显著的改性效果,且具有较好的抗氧化及抗热腐蚀综合性能<sup>[16]</sup>。MCrAlY 涂层是利用喷涂、多弧离子镀、溅射、电子束物理气相沉积等物理方法在基体表面直接沉积涂层,由于其可根据使用环境灵活地调控涂层的成分及厚度,MCrAlY 涂层作为高温防护涂层得到了广泛的研究及应用。最早的热障涂层是 20 世纪 50 年代施加在飞机发动机部件表面的玻璃料搪瓷涂层<sup>[17]</sup>。经过几十年的发展,热障涂层主要是指由陶瓷隔热层、热生长氧化物层、金属粘结层组成的涂层体系。隔热层能有效降温 100~300 °C<sup>[18]</sup>,使得发动机热端部件的服役温度进一步提高。

铝化物涂层、改性铝化物涂层及 MCrAlY 包覆涂层可单独作为防护涂层在高温下使用,也可以作为金属粘结层在热障涂层体系中使用。涂层在高温氧化性气氛下形成一层保护性的氧化膜,可阻止环境中的 O 继续氧化涂层及基体。性能优异的保护性氧化膜一般具有以下三个特征:(1)氧化膜生长缓慢;(2)结构

致密;(3)与涂层的结合性好。然而,氧化膜的性能除了受服役环境的影响外,与涂层的组织、结构、成分等因素也息息相关。本文综合对比了普通 NiAl 涂层、NiCrAlY 涂层、Pt 改性的 NiAl 涂层以及 Pt+Hf 共改性的 NiAl 涂层在 1100 °C 下的抗恒温氧化行为,从涂层的氧化速率、显微组织演变等角度出发,系统地评价了四种涂层在 1100 °C 下的高温氧化性能,并对各涂层的失效机制进行了讨论。

## 1 实验

采用第一代单晶高温合金作为基材,其名义成分如表 1 所示。涂层制备前,用线切割将单晶高温合金棒沿<001>方向切割成尺寸为  $\phi 15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  的圆片状试样,经 SiC 砂纸打磨至 400#后,用直径为 48 mm 的刚玉湿喷砂处理(压力 0.3 MPa,喷射距离 10 cm)。喷砂后的样品分成四组,分别制备四种涂层,其制备工艺如图 1 所示。其中,第一组基体经喷砂之后直接渗铝,获得普通 NiAl 涂层。第二组基体喷砂后,采用多弧离子镀制备 NiCrAlY 涂层,制备过程中保持阴极电流 70 A,氩气气压 0.12 Pa<sup>[19]</sup>。第三组和第四组分别进行电镀 Pt 和复合电镀 Pt+Hf,电镀之前进行

表 1 单晶高温合金基体的名义化学成分  
Tab.1 Nominal composition of the single-crystal superalloy wt%

| Elements            | Cr | Co | W   | Mo  | Ta | Ti | Al  | Ni   |
|---------------------|----|----|-----|-----|----|----|-----|------|
| Nominal composition | 12 | 9  | 3.7 | 1.9 | 5  | 4  | 3.6 | Bal. |

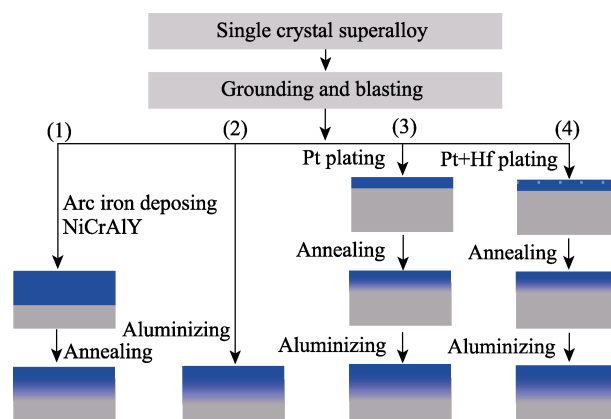


图 1 涂层制备示意图

Fig.1 Preparation process for the coatings

除油处理，除油步骤包括在 50 g/L 的 NaOH 溶液中煮沸 10 min，然后分别用丙酮和酒精超声清洗 15 min。电镀后的样品首先进行真空退火( 1050 ℃ 保温 1 h，真空度  $10^{-3}$  Pa)，以降低镀层表面的 Pt 浓度，随后在 1060 ℃ 下进行气相渗铝。渗剂为 FeAl 粉( Al 的质量分数为 49%)，加上 2%( 质量分数) 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  作为活化剂，渗铝保温时间 5 h，具体制备过程可参考文献[20, 21]。四种涂层的表面成分如表 2。

表 2 涂层制备态表面成分  
Tab.2 Composition of the as prepared coating

| Elements  | Al    | Cr    | Co    | Ni    | Hf   | Pt   | Y    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| Pt+Hf     | 52.82 | 0.26  | 1.73  | 42.54 | 0.03 | 2.62 | —    |
| Pt        | 49.70 | 0.72  | 1.80  | 45.90 | —    | 1.88 | —    |
| NiAl      | 51.49 | 1.94  | 3.71  | 42.86 | —    | —    | —    |
| NiCoCrAlY | 18.89 | 27.47 | 17.29 | 36.06 | —    | —    | 0.29 |

恒温氧化在马弗炉中进行。氧化测试进行前，先将刚玉坩埚在 1150 ℃ 灼烧至恒重。氧化过程中，将样品放入刚玉坩埚中氧化保温，每间隔 20 h，将装有样品的坩埚取出并空冷至室温，随后连同坩埚一起测量质量变化。天平的感重为  $10^{-5}$  g ( Sartorius BP211D )。采用配有能谱分析仪( EDS )的 Inspect F50 场发射扫描电子显微镜( SEM )观察涂层氧化前后的表面及截面形貌。氧化前的样品直接用环氧树脂进行镶嵌并进行打磨。氧化后的样品进行截面形貌观察前，进行化学镀镍，并用环氧树脂镶嵌，以保护氧化膜在后续 的打磨过程中不被破坏。打磨过程中，先用 240<sup>#</sup> SiC 砂纸进行粗磨，随后逐级更换砂纸至 2000<sup>#</sup>。打磨后的样品用粒径为 2.5 μm 的氧化铝抛光膏进行抛光。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 氧化动力学

图 2 为四种典型的高温防护涂层在 1100 ℃ 氧化过程中质量随时间的变化曲线。从图中可以看出，四种涂层的氧化增重曲线均大致符合抛物线规律(  $(\Delta w)^2 = k_p t$  )。普通 NiAl 涂层及两种改性的 NiAl 涂层在初始氧化阶段均迅速增重，随后氧化增重较慢，其中 Pt+Hf 共改性的 NiAl 涂层在氧化 40 h 后，增重曲线上出现了一个平台，氧化增重缓慢。而 NiCrAlY 涂层在整个氧化过程中均保持较大的增重速率。四种涂层氧化 300 h 后的氧化增重为：NiCrAlY>普通 NiAl>Pt 改性 NiAl>Pt+Hf 共改性 NiAl。

由于氧化测试过程中样品随坩埚一起称重，剥落的氧化膜也计入了总的质量变化，因此可以根据氧化增重曲线计算氧化过程中的氧化速率常数  $k_p$ 。图 3 为四种涂层稳定氧化阶段的氧化速率常数拟合结果及

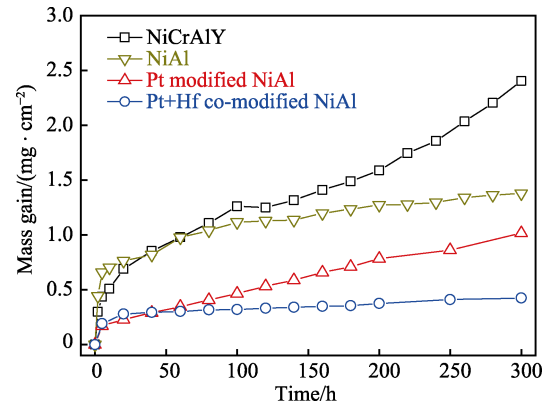
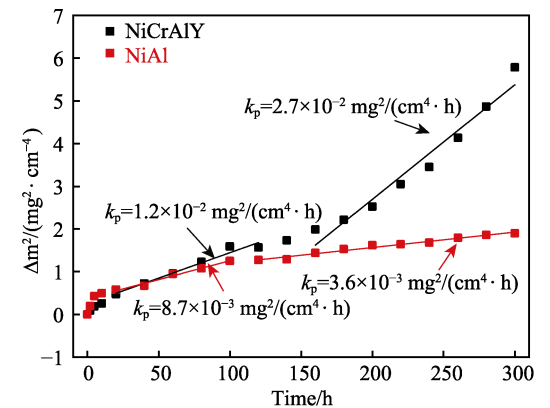
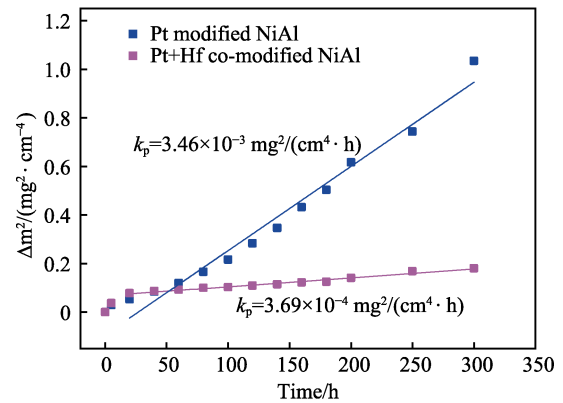


图 2 四种典型高温防护涂层 1100 ℃ 恒温氧化过程中质量变化曲线

Fig.2 Mass change curves of four typical high-temperature protective coatings under isothermal oxidation at 1100 ℃



a NiCrAlY涂层及NiAl涂层氧化速率常数



b Pt改性涂层及Pt+Hf共改性涂层氧化速率常数

图 3 四种典型高温防护涂层 1100 ℃ 恒温氧化过程的氧化速率常数

Fig.3 Square of mass gain ( $k_p$ ) for four typical high-temperature protective coatings under isothermal oxidation at 1100 ℃: a) NiCrAlY and NiAl coatings, b) Pt modified NiAl and Pt+Hf co-modified NiAl coatings

拟合数值。从图 3a 可以看出，简单 NiAl 涂层及 NiCrAlY 涂层的稳定氧化阶段可以分为两个时期。第一个时期为 20—120 h，此阶段，两种涂层均以较大的氧化速率进行氧化，其  $k_p$  值分别为  $2.1 \times 10^{-2}$ 、 $8.7 \times 10^{-3} \text{ mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$ 。在后续的氧化过程中，NiCrAlY 涂



层的氧化增重进一步加速,而普通 NiAl 涂层的氧化增重速率则有所降低,这是因为 NiCrAlY 涂层中 Al 含量较 NiAl 涂层低,在长时间氧化后,涂层中 Al 含量降低,导致涂层中其他元素,如 Ni、Cr 等,发生氧化,从而氧化增重持续加速。

相比之下,两种改性的 NiAl 涂层氧化增重速率较小,且在整个稳定氧化阶段保持稳定的氧化速率。其中 Pt+Hf 共改性 NiAl 涂层的氧化速率较 NiCrAlY 降低了约两个数量级,达到了所有高温防护涂层中的最低水平<sup>[22]</sup>。这是因为 Pt 元素加入 NiAl 涂层后,随着稳定氧化铝的形成和向涂层内部的推进,扩散较慢的 Pt 原子保留在原来的位置上,并在氧化膜的晶界上偏聚,阻止了部分 Al 元素向外扩散,从而氧化膜的生长从“Al 向外、O 向内”的双向扩散转化为“O 向内为主”的单向扩散<sup>[11,21,23,24]</sup>。由于阴离子扩散较慢<sup>[25,26]</sup>,因而氧化速率随着扩散方式的转变而显著降低。当涂层中继续加入 Hf 元素后,Hf 元素掺杂进入氧化铝中,且与 Al 原子具有相同的扩散通道<sup>[27,28]</sup>。在扩散过程中,由于 Hf 元素具有较高的扩散激活能  $Q$  以及较低的扩散常数  $D_0$ <sup>[29]</sup>,由扩散公式  $D =$

$D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$  (其中,  $Q$  为扩散激活能,  $D_0$  为扩散常数,  $R$  为气体常数,  $T$  为扩散温度)可知, Hf 元素扩散较慢。当 Al 原子的扩散通道被扩散较慢的 Hf 元素占据后,Al 元素的扩散受到阻碍,从而 Pt+Hf 共改性的 NiAl 涂层氧化速率进一步降低。

## 2.2 氧化后的显微组织

图 4 为四种涂层在 1100 °C 恒温氧化 100 h 后的表面形貌。从图中可知,普通 NiAl 涂层表面产生了明显的剥落, NiCrAlY 涂层氧化膜出现了裂纹。相比之下,两种改性 NiAl 涂层氧化膜表面没有明显的缺陷。Pt+Hf 共改性的 NiAl 涂层氧化 100 h 后,氧化膜表面仍存在大量的针状氧化物。从图 4d 中高倍照片可知,该种氧化物保留了暂态氧化物的形貌。这是因为 Hf 元素在氧化初期掺杂进入暂态氧化铝中后,由于 Hf 原子较大,会在氧化铝中产生正应力,从而稳定暂态氧化铝,显著延缓暂态氧化铝向稳态氧化铝的转变过程<sup>[30,31]</sup>。在稳定氧化阶段,由于 Pt+Hf 共改性涂层的氧化速率较低,氧化膜生长较慢,涂层氧化

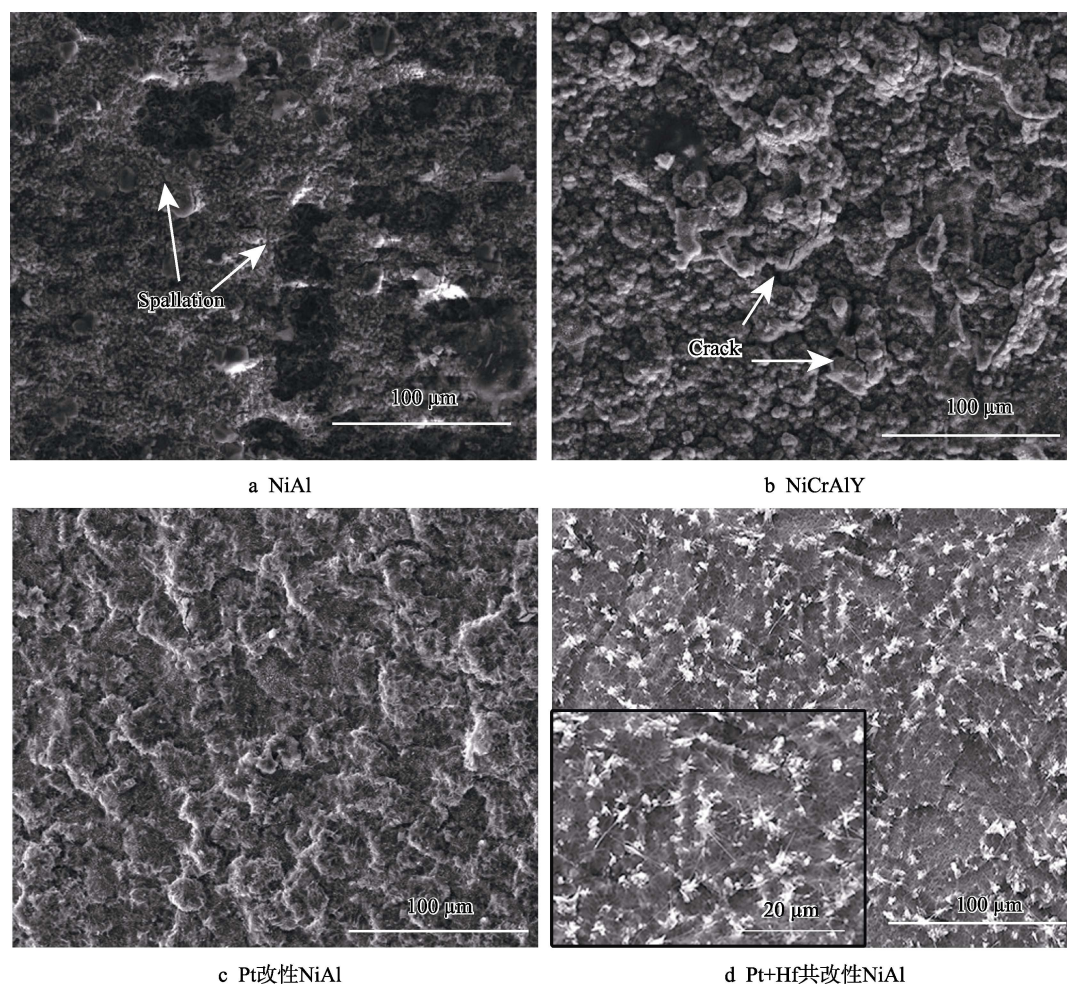


图 4 四种典型高温防护涂层 1100 °C 恒温氧化 100 h 后的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of four typical high-temperature protective coatings after isothermal oxidation at 1100 °C for 100 h: a) NiAl; b) NiCrAlY; c) Pt modified NiAl; d) Pt+Hf co-modified NiAl



100 h 后, 稳态氧化铝尚不能完全遮盖原有的暂态氧化铝的形貌, 因而仍显示出暂态氧化铝的针状形貌。

图 5 为四种涂层在 1100 °C 氧化 300 h 后的表面形貌。普通 NiAl 涂层及 NiCrAlY 涂层的氧化膜发生了大面积的剥落。氧化膜发生剥落后, 涂层中的 Al 元素会加速向外扩散, 形成新的氧化膜, 从而对氧化膜进

行修复。这一过程会促使涂层氧化速率加快, 在质量变化曲线(图 2)上表现为质量明显上升。Pt 改性 NiAl 涂层表面出现了少量的裂纹, 而 Pt+Hf 共改性的 NiAl 涂层表面仍未出现明显缺陷, 且针状形貌相对于 100 h 时明显减少, 说明随着氧化时间的延长, 氧化膜逐渐增厚, 残留的暂态氧化物已缓慢地转化为稳态氧化物。

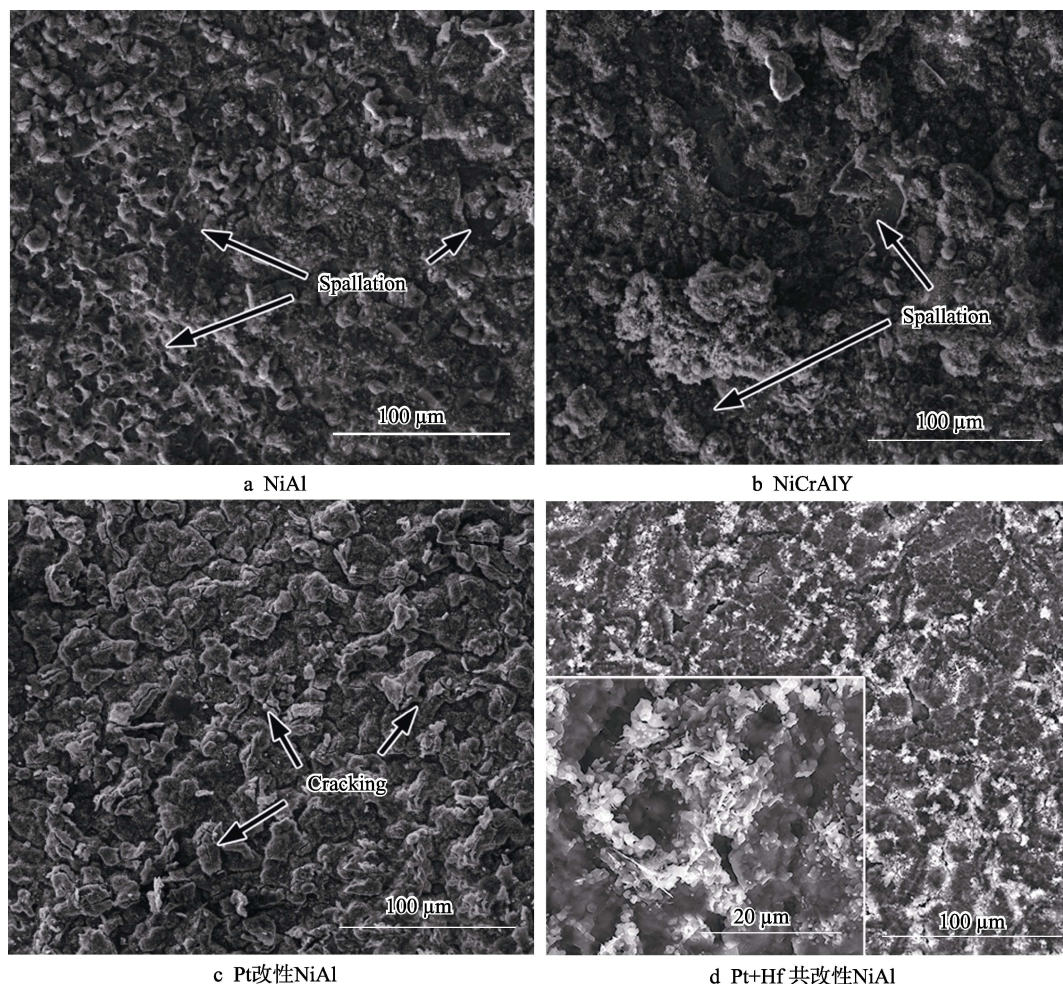


图 5 四种典型高温防护涂层 1100 °C 恒温氧化 300 h 后的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of four typical high-temperature protective coatings after isothermal oxidation at 1100 °C for 300 h: a) NiAl; b) NiCrAlY; c) Pt modified NiAl; d) Pt+Hf co-modified NiAl

图 6 为四种涂层在 1100 °C 恒温氧化 100 h 后的截面形貌。从图 6a 中可以看出, 普通 NiAl 涂层氧化 100 h 后, 氧化膜厚度并不均匀, 较薄位置的氧化膜发生了剥落。氧化膜与涂层界面存在大量内氧化, 涂层中的  $\beta$  相大量地转化为低 Al 的  $\gamma'$  相。NiCrAlY 涂层氧化膜较厚, 氧化膜与涂层界面呈“锯齿”状。这是由于 Y 元素可促进 O 元素的快速扩散<sup>[32]</sup>, 因而涂层中含有 Y 的位置, 氧化物快速生长, 从而呈现锯齿状形貌。向内延伸的氧化物形成“钉扎”作用, 可有效提高氧化膜与涂层的粘附性能。Pt 改性 NiAl 涂层表面的氧化膜厚度均匀, 但表面起伏较为严重。相比之下, Pt+Hf 共改性 NiAl 涂层的氧化膜薄而均匀, 氧化膜表面平直。

当氧化时间延长至 300 h 时(图 7), 普通 NiAl

涂层及 NiCrAlY 涂层由于氧化膜反复剥落, 涂层明显退化。两种改性 NiAl 涂层的氧化膜仍保持完整, 但涂层内部的  $\beta$  相已部分转化为低 Al 的  $\gamma'$  相。与 Pt 改性的 NiAl 涂层相比, Pt+Hf 共改性的 NiAl 涂层表面的氧化膜更薄, 涂层内部的  $\gamma'$  相更少, 表明该涂层在氧化过程中 Al 元素消耗更少, 氧化膜的生长速率较慢, 该结果与氧化增重结果一致。

综合以上结果可知, 在服役过程中, 随着氧化时间的延长, 高温防护涂层表面氧化膜增厚, 氧化膜内部产生较大的生长应力, 导致氧化膜发生剥落。此时, 若涂层内部 Al 含量不足以继续发生选择性氧化, 修复破损的氧化膜, 则涂层内的其他元素向外扩散, 形成保护性较差的混合氧化物, 从而涂层快速退化, 如 NiCrAlY 涂层。若涂层内部仍有足够高的 Al 含量, 则



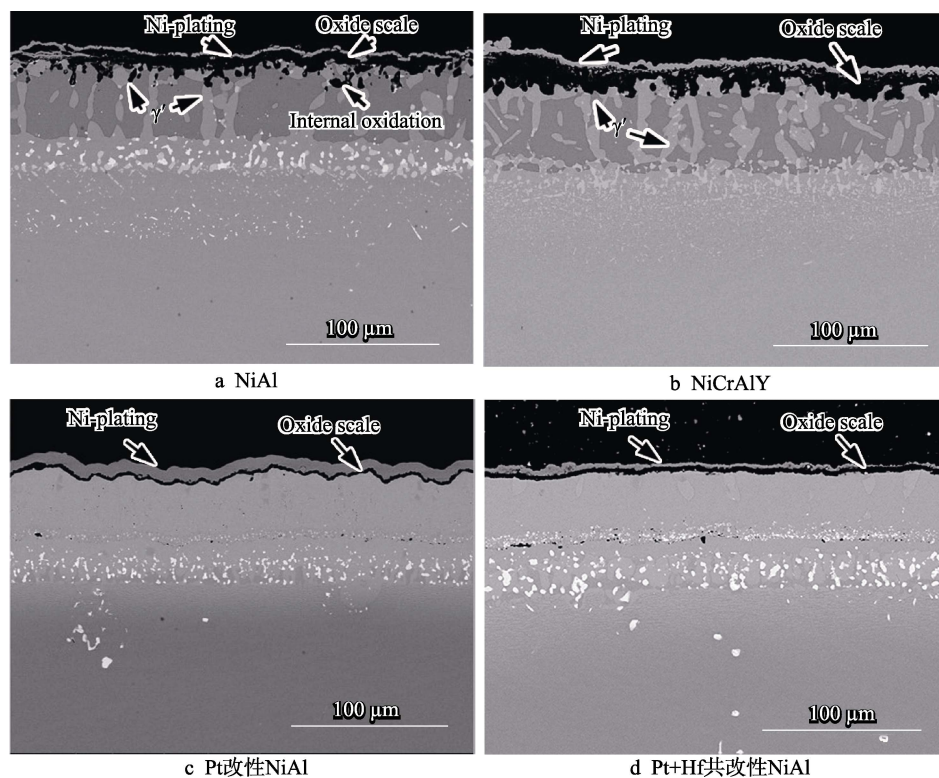


图6 四种典型高温防护涂层 1100 °C 恒温氧化 100 h 后的截面形貌

Fig.6 Cross-sectional morphologies of four typical high-temperature protective coatings after isothermal oxidation at 1100 °C for 100 h: a) NiAl; b) NiCrAlY; c) Pt modified NiAl; d) Pt+Hf co-modified NiAl

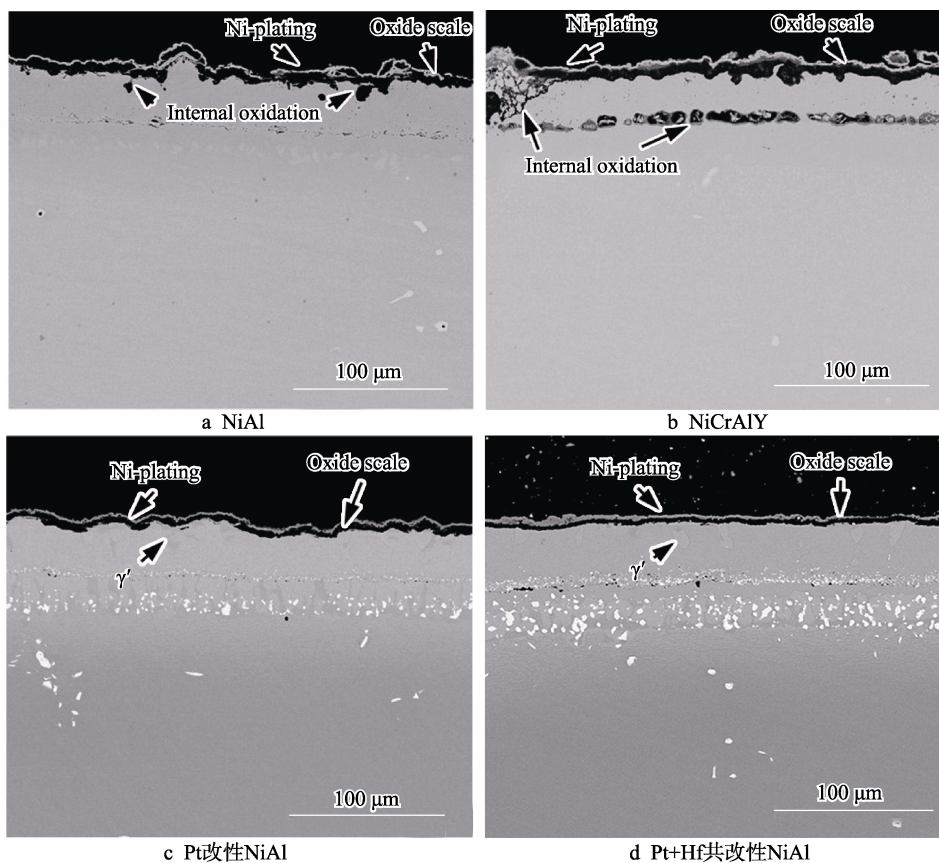


图7 四种典型高温防护涂层 1100 °C 恒温氧化 300 h 后的截面形貌

Fig.7 Cross-sectional morphologies of four typical high-temperature protective coatings after isothermal oxidation at 1100 °C for 300 h: a) NiAl; b) NiCrAlY; c) Pt modified NiAl; d) Pt+Hf co-modified NiAl

Al 元素继续往外扩散, 修复破损的氧化膜, 从而加速涂层内部 Al 元素的消耗, 导致高 Al 的  $\beta$ -NiAl 相向低 Al 的  $\gamma'$  相转变。由于该相变过程伴随着 8%~38% 的体积变化<sup>[33]</sup>, 随着相变的进行, 涂层内部产生较大的应力, 在高温环境下, 涂层通过蠕变变形释放应力, 涂层表面产生起伏, 导致氧化膜内应力急剧增加。当涂层表面的氧化膜粘附性能较差时, 氧化膜不能随涂层一起通过变形释放应力, 从而快速剥落, 失去对涂层的保护能力, 导致涂层加速退化, 如普通 NiAl 涂层。当氧化膜的粘附性能较好时, 氧化膜首先随涂层一起发生蠕变变形, 形成起伏状的形貌, 如 Pt 改性的 NiAl 涂层。但随着相变的增多, 氧化膜内积累的应力增大, 氧化膜仍会发生大量的剥落, 最终导致 Pt 改性 NiAl 涂层退化。Pt+Hf 共改性 NiAl 涂层与 Pt 改性 NiAl 涂层具有相同的失效机制, 但由于 Pt+Hf 共改性 NiAl 涂层氧化速率低, 涂层内部 Al 元素消耗慢, 涂层的退化相对较慢, 涂层寿命明显延长。

### 3 结论

1) 四种涂层在 1100 °C 恒温过程中的氧化速率均符合抛物线规律, 氧化速率为: NiCrAlY 涂层>普通 NiAl 涂层>Pt 改性 NiAl 涂层>Pt+Hf 共改性 NiAl 涂层。

2) 普通 NiAl 涂层由于氧化膜粘附性能较差而导致氧化膜快速剥落, 涂层退化最快。NiCrAlY 涂层中 Y 元素在氧化膜/涂层界面形成“钉扎”作用, 显著提高氧化膜的粘附性能, 但由于涂层内部 Al 元素含量降低, 涂层 1100 °C 氧化 300 h 后基本失效。Pt 改性 NiAl 涂层的氧化膜较为完整, 但氧化膜起伏严重。Pt+Hf 共改性 NiAl 涂层的氧化膜均匀完整且无明显起伏, 具有综合最优的抗高温氧化性能。

#### 参考文献:

- [1] VABEN R, JARLIGO M O, STEINKE T, et al. Overview on advanced thermal barrier coatings[J]. Surface and coatings technology, 2010, 205: 938-942.
- [2] MURAKUMO T, KOBAYASHIK T, KOIZUMI Y, et al. Creep behaviour of Ni-base single-crystal superalloys with various  $\gamma'$  volume fraction[J]. Acta materialia, 2004, 52(12): 3737-3744.
- [3] CARON P. High solvus new generation nickel-based superalloys for single crystal turbine blade applications[J]. Superalloys, 2000(2000): 737-746.
- [4] CARON P, KHAN T. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications[J]. Aerospace science and technology, 1999, 3(8): 513-523.
- [5] MEVEREL R. State of the art on high-temperature corrosion-resistant coatings[J]. Materials science and engineering: A, 1989, 120: 13-24.
- [6] SIVAKUMAR R, MORDIKE B. High temperature coatings for gas turbine blades: A review[J]. Surface and coatings technology, 1989, 37(2): 139-160.
- [7] DEMASI-MARCIN J T, GIPTA D K. Protective coatings in the gas turbine engine[J]. Surface and coatings technology, 1994, 68: 1-9.
- [8] GOWARD G. Progress in coatings for gas turbine airfoils[J]. Surface and coatings technology, 1998, 108: 73-79.
- [9] JACKSON R W, LIPKIN D M, POLLOCK T M. The oxidation and rumpling behavior of overlay B2 bond coats containing Pt, Pd, Cr and Hf[J]. Surface & coatings technology, 2013, 221: 13-21.
- [10] PINT B A, HAYNES J A, BESMANN T M. Effect of Hf and Y alloy additions on aluminide coating performance[J]. Surface & coatings technology, 2010, 204: 3287-3293.
- [11] GUO Hong-bo, LI Dong-qing, ZHENG Lei, et al. Effect of co-doping of two reactive elements on alumina scale growth of beta-NiAl at 1200 °C[J]. Corrosion science, 2014, 88: 197-208.
- [12] HE Hai-yan, LIU Zong-jie, WANG Wan, et al. Microstructure and hot corrosion behavior of Co-Si modified aluminide coating on nickel based superalloys[J]. Corrosion science, 2015, 100: 466-473.
- [13] TOLPYGO V K, MURPHY K S, CLARKE D R. Effect of Hf, Y and C in the underlying superalloy on the rumpling of diffusion aluminide coatings[J]. Acta materialia, 2008, 56: 489-499.
- [14] LI Dong-qing, GUO Hong-bo, PENG Hui, et al. Improved alumina scale adhesion of electron beam physical vapor deposited Dy/Hf-doped beta-NiAl coatings[J]. Appl surf sci, 2013, 283: 513-520.
- [15] CHEBALIER S, STREHL G, BUSCAIL H, et al. Influence of the mode of introduction of a reactive element on the high temperature oxidation behavior of an alumina-forming alloy—Part 1: Isothermal oxidation tests[J]. Material corrosion, 2004, 55: 352-357.
- [16] DAS D K. Microstructure and high temperature oxidation behavior of Pt-modified aluminide bond coats on Ni-base superalloys[J]. Progress material science, 2013, 58: 151-182.
- [17] DEMASI-MARCIN J T, GUPTA D K. Protective coatings in the gas turbine engine[J]. Surface and coatings technology, 1994, 68: 1-9.
- [18] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296: 280-284.
- [19] YANG Ying-fei, YAO Hong-rui, BAO Ze-bin, et al. Modification of NiCoCrAlY with Pt: Part I. Effect of Pt depositing location and cyclic oxidation performance[J]. Journal of material science technology, 2019, 35: 341-349.
- [20] YANG Ying-fei, JIANG Cheng-yang, YAO Hong-rui et al. Preparation and enhanced oxidation performance of a Hf-doped single-phase Pt-modified aluminide coating[J]. Corrosion science, 2016, 113: 17-25.
- [21] YANG Ying-fei, JIANG Cheng-yang, YAO Hong-rui, et al. Cyclic oxidation and rumpling behaviour of single phase  $\beta$ -(Ni, Pt) Al coatings with different thickness of initial Pt plating[J]. Corrosion science, 2016, 111: 162-174.

(下转第 102 页)



- 2679-2708.
- [38] BARNOUSH A, WELSCH M T, VEHOFF H. Correlation between dislocation density and pop-in phenomena in aluminum studied by nanoindentation and electron channeling contrast imaging[J]. Scripta materialia, 2010, 63(5): 465-468.
- [39] GANNEPALLI A, MALLAPRAGADA S K. Atomistic studies of defect nucleation during nanoindentation of Au(001)[J]. Physical review B, 2002, 66(10): 854.
- [40] SOER W A, DE H J T M, MINOR A M, et al. Effects of solute Mg on grain boundary and dislocation dynamics during nanoindentation of Al-Mg thin films[J]. Acta materialia, 2004, 52(20): 5783-5790.
- [41] WAGNER R J, MA L, TAVAZZA F, et al. Dislocation nucleation during nanoindentation of aluminum[J]. Journal of applied physics, 2008, 104(11): 354.
- [42] ZUO L, NGAN A H W, ZHENG G P. Size dependence of incipient dislocation plasticity in Ni<sub>3</sub>Al[J]. Physical review letters, 2005, 94(9): 562.
- [43] WEN M, ZHANG L, AN B, et al. Hydrogen-enhanced dislocation activity and vacancy formation during nanoindentation of nickel[J]. Physical review B, 2009, 80(9): 658.
- [44] WO P C, ZUO L, NGAN A H W. Time-dependent incipient plasticity in Ni<sub>3</sub>Al as observed in nanoindentation[J]. Journal of materials research, 2005, 20(2): 489-495.
- [45] SEITZ F. On the generation of vacancies by moving dislocations[J]. Advances in physics, 1952, 1: 43-90.
- [46] MINOR A M, MORRIS J W, STACH E A. Quantitative in situ nanoindentation in an electron microscope[J]. Applied physics letters, 2001, 79(11): 1625-1627.
- [47] TSURU T, SHIBUTANI Y. Atomistic simulations of elastic deformation and dislocation nucleation in Al under indentation-induced stress distribution[J]. Modelling and simulation in materials science and engineering, 2006, 14(5): S55-S62.
- [48] ZHU T, LI J, VAN VLIET K J, et al. Predictive modeling of nanoindentation-induced homogeneous dislocation nucleation in copper[J]. Journal of the mechanics and physics of solids, 2004, 52(3): 691-724.
- [49] BEGAU C, HARTMAIER A, GEORGE E P, et al. Atomistic processes of dislocation generation and plastic deformation during nanoindentation[J]. Acta materialia, 2011, 59(3): 934-942.
- [50] CORDILL M J, MOODY N R, GERBERICH W W. The role of dislocation walls for nanoindentation to shallow depths[J]. International journal of plasticity, 2009, 25(2): 281-301.
- [51] LILLEODDEN E T, ZIMMERMAN J A, FOILES S M, et al. Atomistic simulations of elastic deformation and dislocation nucleation during nanoindentation[J]. Journal of the mechanics and physics of solids, 2003, 51(5): 901-920.
- [52] JIAO S S, TU W J, ZHANG P G, et al. Atomistic insights into the prismatic dislocation loop on Al(100) during nanoindentation investigated by molecular dynamics[J]. Computational materials science, 2018, 143: 384-390.
- [53] DE L F O R, ZIMMERMAN J A, GONZALEZ M A, et al. Dislocation emission around nanoindentations on a (001) fcc metal surface studied by scanning tunneling microscopy and atomistic simulations[J]. Physical review letters, 2002, 88(3): 631.

(上接第 55 页)

- [22] HOU P Y. Impurity effects on alumina scale growth[J]. Journal of America Ceramic Society, 2003, 86: 660-668.
- [23] WANG Jin-long, CHEN Ming-hui, ZHU Sheng-long, et al. Ta effect on oxidation of a nickel-based single-crystal superalloy and its sputtered nanocrystalline coating at 900-1100 °C[J]. Applied surface science, 2015, 345: 194-203.
- [24] WANG Xiao-lan, PENG Xiao, TAN Xiao-Xiao, et al. The reactive element effect of ceria particle dispersion on alumina growth: A model based on microstructural observations[J]. Scientific reports, 2016, 6: 29593.
- [25] HEUER A H. Oxygen and aluminum diffusion in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: How much do we really understand?[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28: 1495-1507.
- [26] LI M S, HOU P Y. Improved Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adhesion by Ce ion implantation in the presence of interfacial sulfur segregation[J]. Acta materialia, 2007, 55: 443-453.
- [27] PINT B A. Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect[J]. Oxidation of metals, 1996, 45: 1-37.
- [28] GUO Hong-bo, SUN Li-dong, LI He-fei, et al. High temperature oxidation behavior of hafnium modified NiAl bond coat in EB-PVD thermal barrier coating system[J]. Thin solid films, 2008, 516: 5732-5735.
- [29] MILAS I, HINNEMANN B, CARTER E A. Diffusion of Al, O, Pt, Hf, and Y atoms on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001): Implications for the role of alloying elements in thermal barrier coatings[J]. Journal of material chemistry, 2011, 21: 1447-1456.
- [30] HAYASHI S, GLEESON B. Early-stage oxidation behavior of Pt-modified  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al-based alloys with and without Hf addition[J]. Oxidation of metals, 2009, 71: 5.
- [31] PINT B, MARTIN J, HOBBS L. The oxidation mechanism of  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales[J]. Solid state ionics, 1995, 78: 99-107.
- [32] CHEVALIER S, ISSARTEL C, CUEFF R, et al. Influence of the mode of introduction of a reactive element on the high temperature oxidation behavior of an alumina-forming alloy. Part III: The use of two stage oxidation experiments and in situ X-ray diffraction to understand the oxidation mechanisms[J]. Material corrosion, 2006, 57: 476-483.
- [33] TOLPYGO V K, CLARKE D R. Surface rumpling of a (Ni,Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation[J]. Acta materialia, 2000, 48: 3283-3293.