

(Ni, Pd)Al 涂层的高温热腐蚀 *

李猛进 孙晓峰 管恒荣 姜晓霞 胡壮麒

(中国科学院金属研究所高温合金研究部, 沈阳 110016)

摘要 利用 XRD, TGA, SEM/EDS 等方法, 研究了 (Ni, Pd)Al 涂层在纯 Na_2SO_4 以及 $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\% \text{NaCl}$ 两种熔盐环境中的高温抗热腐蚀行为. 结果表明, 与 NiAl 涂层相比, (Ni, Pd)Al 涂层 900 °C 下具有较好的抗高温热腐蚀性能. 添加改性元素 Pd, 阻碍了 S 进一步向涂层内层扩散, 提高了铝化物涂层的抗高温热腐蚀性能.

关键词 (Ni, Pd)Al 涂层, NiAl 涂层, 热腐蚀, 腐蚀动力学, 钠盐

中图分类号 TG174.4

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)07-0773-06

HIGH TEMPERATURE HOT-CORROSION BEHAVIOR OF (Ni, Pd)Al COATING

LI Mengjin, SUN Xiaofeng, GUAN Hengrong, JIANG Xiaoxia, HU Zhuangqi

Superalloy Research Division, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: SUN Xiaofeng, Tel: (024) 23971887, E-mail: xfsun@imr.ac.cn

Manuscript received 2003-07-31, in revised form 2003-11-05

ABSTRACT The high temperature hot corrosion behavior of the (Ni, Pd)Al coating coated with Na_2SO_4 or $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ at 900 °C was investigated by TGA, XRD, SEM/EDS. Results show that (Ni, Pd)Al coating has higher oxidation resistance than the NiAl coating. The modified element Pd incorporating into the aluminide coating hinders the diffusion of S into the inner part of the coating matrix, and increases the hot corrosion resistance of the aluminide coating.

KEY WORDS (Ni, Pd)Al, NiAl coating, hot corrosion, corrosion kinetics, Na salt

为改善铝化物涂层的抗热腐蚀性能, 人们发展了一系列的改性铝化物涂层, 其中, Pt-Al 涂层的抗高温氧化和抗热腐蚀性能尤为突出. 但其存在塑性转变温度 (DBTT) 高^[1], 降低涂敷零部件的高周疲劳性能^[2], 涂层成本高等缺点. 从降低涂层成本, 改善涂层力学性能的观点出发, 以 Pd 取代 Pt, 制备改性铝化物涂层, 具有极大的研究价值.

Alperine 等人^[3]的实验结果表明, Pd-Ni-Al 涂层在 850 °C 的含硫气氛中的抗热腐蚀性能优良; 何大雄等人^[4]测定了低温高活度 (LTHA)Pd-Ni-Al 涂层在涂敷 Na_2SO_4 的环境中的抗热腐蚀性能, 结果显示, Pd-Ni-Al 涂层的抗热腐蚀性能远优于单渗铝涂层. 本文作者利用高温低活度 (HTLA) 方法制备出一种 Pd 改性铝化物涂层, 并详细研究其高温氧化行为, 结果表明, 其抗高温氧化性能优于单渗铝涂层^[5,6]. 这为进一步研究 (Ni, Pd)Al 涂层抗热腐蚀性能提供了坚实的基础.

燃气涡轮发动机叶片上沉积的熔盐成分虽然以 Na_2SO_4 为主, 但常常伴有 NaCl 成分, 这在近海环境中尤为明显. 鉴于 Cl^- 对氧化铝膜的强烈破坏作用^[7,8], 研究 (Ni, Pd)Al 涂层在 Na_2SO_4 和 NaCl 混合熔盐中的热腐蚀行为, 显得极为重要. 本文以单渗铝涂层作为比较对象, 利用涂盐法重点研究高温低活度 (HTLA) (Ni, Pd)Al 涂层在纯 Na_2SO_4 以及 $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ (质量分数, 下同) 环境中的高温抗热腐蚀行为.

1 实验方法

(Ni, Pd)Al 涂层的制备方法和组织结构如文献^[5]中所述; 采用固体粉末包埋法制备普通单渗铝涂层 (β -NiAl 涂层), 渗剂为 FeAl 中间合金粉 +4% NH_4Cl , 渗铝制度为 1050 °C ×80 min., 涂层组织结构与 Goward 等人制备的铝化物涂层类似^[9]. 两种涂层厚度均约为 50 μm .

在 (Ni, Pd)Al 和 NiAl 两种涂层样品表面涂敷 Na_2SO_4 或者 $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ 饱和水溶液, 然后置于 200 °C 左右的金属盘上, 烘干, 使两种涂层表面覆盖一层均匀的盐膜. 涂盐量控制在 4—6 mg/cm^2 , 平行样品各 5—7 块. 在 900 °C 的箱式电炉中氧化, 每隔 20 h,

* 收到初稿日期: 2003-07-31, 收到修改稿日期: 2003-11-05

作者简介: 李猛进, 男, 1975 年生, 博士

用沸水煮去试样表面残留的盐, 观察, 称重 (天平感量为 5×10^{-5} g), 重新涂盐, 如此循环. XRD 分析涂层表面相结构, 金相显微镜和带能谱的扫描电镜观察涂层的表面形貌和断面组织.

2 实验结果

2.1 Na_2SO_4 熔盐中的腐蚀行为

2.1.1 腐蚀动力学 图 1 是 (Ni, Pd)Al 和 NiAl 涂层在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ Na_2SO_4 熔盐中的热腐蚀动力学曲线. 两种涂层在腐蚀初期增重较快. 约 100 h 后, 进入稳定腐蚀阶段, NiAl 涂层重量变化稍低于 (Ni, Pd)Al 涂层. 大约 400 h 后, NiAl 涂层开始失重. 至 500 h, 表面氧化膜的大量脱落导致涂层突然失重. 之后, 目视即可观察到 NiAl 涂层表面有氧化物剥落, 棱角处有明显破坏, 表面不光洁, 表明 NiAl 涂层发生了灾难性腐蚀; 而同样实验条件下的 (Ni, Pd)Al 涂层, 热腐蚀直到 1000 h, 仍然保持稳定的近似为零的腐蚀速率, 没有出现失重现象, 涂层表面保持完整, 没有发现脱落. 从动力学曲线看, 在涂敷 Na_2SO_4 的环境中, (Ni, Pd)Al 涂层的热腐蚀抗力远优于普通的 NiAl 涂层.

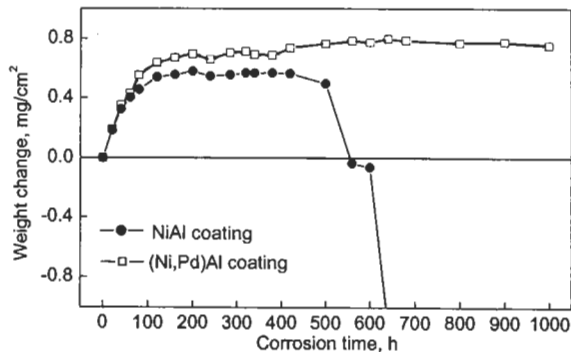


图 1 (Ni, Pd)Al 和 NiAl 涂层涂敷 Na_2SO_4 后 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的腐蚀动力学

Fig.1 Corrosion kinetics of (Ni, Pd)Al and NiAl coatings coated with Na_2SO_4 at $900\text{ }^\circ\text{C}$

2.1.2 断面腐蚀形貌 图 2 是 (Ni, Pd)Al 涂层在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 经 1000 h 热腐蚀后的断面组织. 涂层最外层主要是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 并且混杂有少量的 NiCr_2O_4 和 TiO_2 ; 在涂层的外层, 出现了内氧化的颗粒, 主要是氧化铝的颗粒; 根据 XRD 分析结果 (表 1), 涂层中还含有 $\gamma\text{-Ni}_3\text{Al}$ 相, 但因含量很少, 在图 2a 中不太清晰; 少量 TiS_2 相位于涂层外层. 涂层内层部分无明显变化, 能谱分析也没有探测到 S 的存在. 整个样品腐蚀基本上是均匀的, 没有看到宏观的颜色变化或者剥落, 惟个别区域, 发生了较深的腐蚀, 成片状侵蚀, 深度几十微米 (图 2b). 可能是因该区域氧化膜剥落或缺陷引起元素 S 的侵入, 形成了硫化物, 接着被扩散进入的 O 氧化, 还原出新生的 S 继续硫化, 如此反复, 导致此区域内氧化严重.

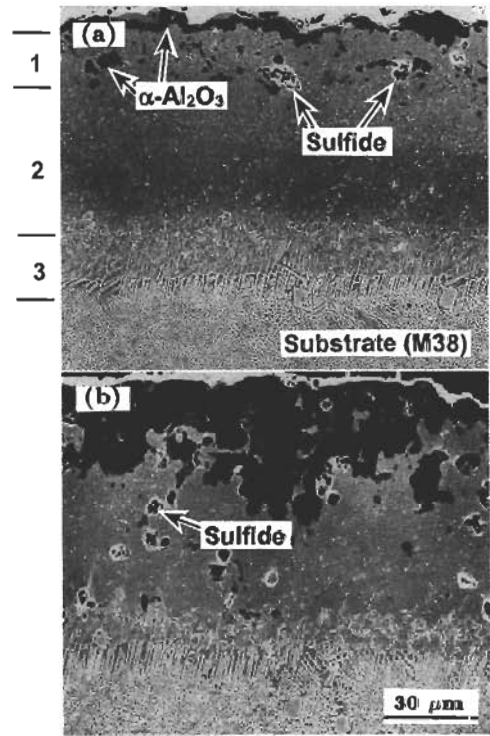


图 2 (Ni, Pd)Al 涂层在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 经 1000 h 热腐蚀后的断面组织

Fig.2 Cross section morphologies of (Ni, Pd)Al coating corroded coated with Na_2SO_4 at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 1000 h (a) the common zone: 1—Outer part, 2—Inner part, 3—Diffusion zone (b) the severe zone (one and only seen)

NiAl 涂层经 800 h 热腐蚀后的典型断面组织如图 3a 所示, 涂层表面的 Al_2O_3 已经深入到涂层内部, 发生了严重的内氧化和内硫化现象. 对图 3a 中 M 部位放大观察 (图 3b), 并对图中标识物相进行能谱分析, 结果表明, 1, 2, 3 点的成分相当 (图 3c), 大致组成为 Al 14.31, S 20.68, Ti 26.22, Cr 3.51, Co 4.28, Ni 27.32, W 3.67, 主要是硫化物, 沿晶界长成条状, 说明 S 主要是沿晶界向内扩散的; 而 4, 5 点的组成大致 (图 3d) 为 O 31.42, Al 21.72, S 11.90, Ti 4.44, Cr 8.88, Co 2.95, Ni 17.82, W 0.88, 主要是氧化物和硫化物的混合物, 说明此处硫化物已经被扩散到此处的 O 氧化, 形成了部分 Al_2O_3 , 这与 4, 5 两个颗粒中间颜色发暗吻合, S 的含量也低于 1, 2, 3 点, 这表明, 部分硫化物因氧化造成此处部分 S 向外释放, 并向其他位置扩散.

2.2 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\%\text{NaCl}$ 混合盐中的腐蚀行为

2.2.1 腐蚀动力学 图 4 是 (Ni, Pd)Al 和 NiAl 涂层在涂敷 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\%\text{NaCl}$ 混合盐后, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的热腐蚀动力学曲线. NiAl 涂层经 80 h 热腐蚀, 样品表面即出现明显剥落, 最高增重达 2 mg/cm^2 , 是纯 Na_2SO_4 热腐蚀增重的 5 倍; 热腐蚀 100 h, 涂层受蚀严重, 样品由增重转变为失重, 且失重迅速增加, 其转变时间 (孕育期) 是纯 Na_2SO_4 热腐蚀的五分之一. (Ni, Pd)Al 涂

表 1 (Ni,Pd)Al 和 NiAl 涂层涂敷 Na₂SO₄ 经 900 °C 不同时间腐蚀后的 XRD 分析结果
Table 1 XRD results of (Ni,Pd)Al and NiAl coating corroded at various time

Time, h	Identified phases	
	(Ni, Pd)Al coating	NiAl coating
100	β -(Ni,Pd)Al (vs) α -Al ₂ O ₃ (s)	β -NiAl (vs) α -Al ₂ O ₃ (vw)
500	β -(Ni,Pd)Al (vs), α -Al ₂ O ₃ (vs), NiCr ₂ O ₄ (w), TiO ₂ (w)	β -NiAl (vs), γ' -Ni ₃ Al (w) α -Al ₂ O ₃ (vs), NiCr ₂ O ₄ (w), TiO ₂ (w), TiS ₂ (w), CoAl ₂ O ₄ (vw),
1000/800*	β -(Ni,Pd)Al (vs), γ' -Ni ₃ Al (w) α -Al ₂ O ₃ (vs), NiCr ₂ O ₄ (w) TiO ₂ (w), TiS ₂ (w)	β -NiAl (vs), γ' -Ni ₃ Al (m) α -Al ₂ O ₃ (vs), NiCr ₂ O ₄ (m), TiO ₂ (m), CoAl ₂ O ₄ (w), TiS ₂ (w)

Note: vs—very strong, s—strong, m—medium, w—weak, vw—very weak

* (Ni, Pd)Al and NiAl coating corroded for 1000 and 800 h, respectively

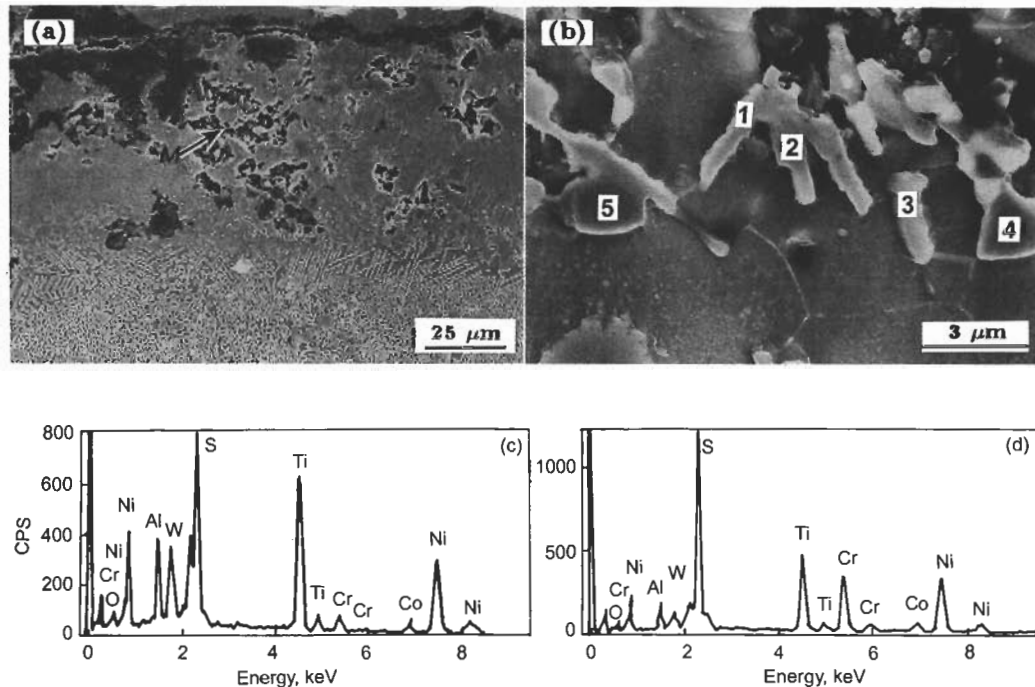


图 3 NiAl 涂层在 900 °C 经 800 h 热腐蚀后的典型断面组织及局部区域 EDS 分析

Fig.3 Cross section morphologies and EDS analysis of NiAl coating corroded with coated Na₂SO₄ at 900 °C for 800 h

(a) low magnified image (b) high magnified image of M zone in Fig.3a (c) EDS of zones 1, 2 and 3 in Fig.3b, sulfide formation along boundaries (d) EDS of zones 4 and 5 in Fig.3b, sulfide and oxide

层经 140 h 腐蚀, 增重达 3 mg/cm², 样品表面局部有轻微剥落; 160 h 后样品开始失重, 其孕育期比 NiAl 涂层延长 60%。两种样品腐蚀最严重的部位都发生在样品上用于悬挂的小孔附近, 另外, 棱角处也都出现“鼓泡”、“坑点”等典型的腐蚀形貌特征。与涂敷纯 Na₂SO₄ 的腐蚀动力学比较可知(图 1), 在 Na₂SO₄ 中添加 NaCl, 加速了热腐蚀过程, 导致两种涂层失效的时间提前, 并且

缩短了两种涂层失效时间的差别。和纯 Na₂SO₄ 热腐蚀一样, 在混合盐中 (Ni,Pd)Al 涂层的热腐蚀抗力比 NiAl 涂层好。

2.2.2 断面腐蚀组织结构 图 5 是 (Ni, Pd)Al 涂层经混合熔盐腐蚀 200 h 后的断面组织。图 5a 是普通区域组织, 涂层表面形成了一层致密的 Al₂O₃ 膜, 涂层外层弥散有较小的内氧化、内硫化颗粒, 并且这两种颗粒距

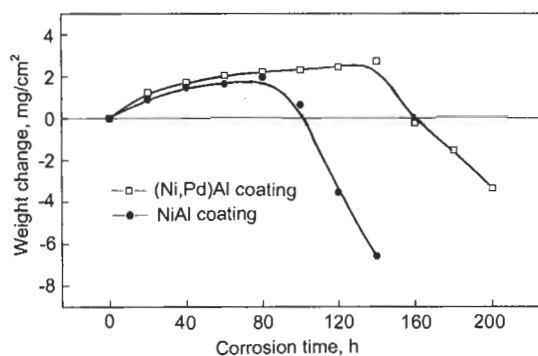


图4 (Ni,Pd)Al 和 NiAl 涂层涂敷 $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ 后 900 °C 腐蚀动力学

Fig.4 Corrosion kinetics of (Ni, Pd)Al and NiAl coated with $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ at 900 °C

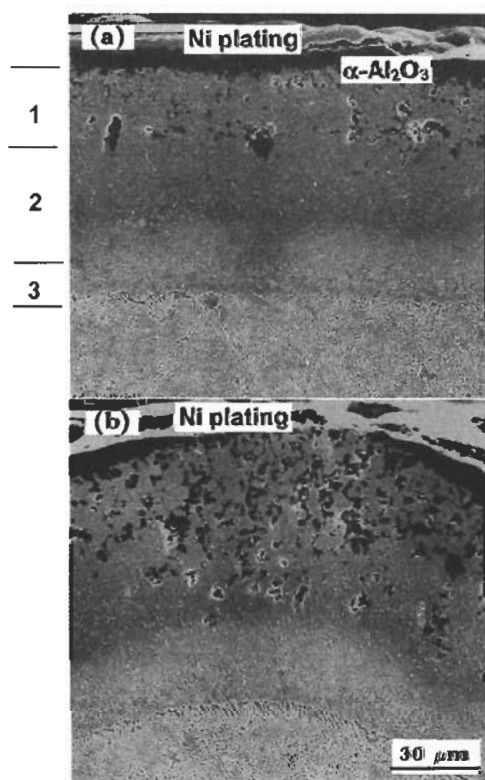


图5 (Ni, Pd)Al 涂层经 $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ 混合熔盐 900 °C 腐蚀 200 h 后的断面组织

Fig.5 Cross section morphologies of (Ni, Pd)Al coating corroded with coated $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ at 900 °C for 200 h

(a) the common zone: 1—Outer part containing sulfide and oxide particles, 2—Inner part consisting with perfect β phase, 3—Diffusion zone (b) the corner zone of the sample, formation of a wide range of inner sulfidation and oxidation

离较近, 与氧化-硫化模型中的叙及的典型热腐蚀组织相似。涂层内层 β 相仍保持完整, 并且有足够的厚度抵抗进一步腐蚀。图 5b 显示的是试样棱角处的组织, 内氧化、内硫化现象比普通区域深, 但与扩散区之间还有一层

厚厚的 β 相。结合前面所述腐蚀动力学和表面形貌, 不难看出, 虽然 (Ni, Pd)Al 涂层表面局部区域遭到破坏, 导致涂层失重, 但涂层内层组织完整, 没有内硫化和内氧化现象, 说明其仍具有一定的腐蚀抗力。

NiAl 涂层经混合熔盐腐蚀 200 h, 表面严重剥落导致涂层厚度明显减薄, 内氧化和内硫化的腐蚀产物连接成片, 布满整个涂层的内外层 (图 6a); 进一步对扩散区上方区域观察 (图 6b), 配合以能谱分析结果可知, 图中黑色块状相为内氧化形成的 Al_2O_3 , 白亮色相为富硫相。另外, 硫化物总是在内氧化形成的块状 Al_2O_3 外围, 这表明 S 总在 Al_2O_3 的前沿。有的硫化物已经深入到互扩散区中。结合 NiAl 涂层热腐蚀动力学曲线和断面组织, 说明涂层已经失效。表 2 给出了两种涂层在混合盐中热腐蚀 XRD 分析结果。

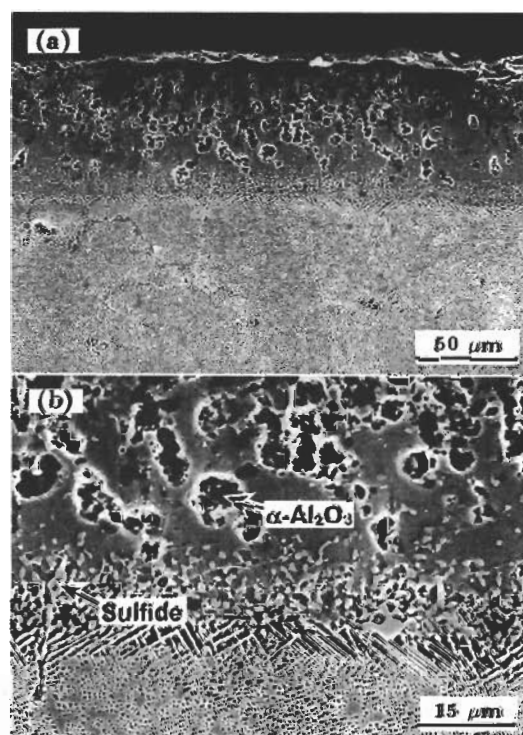


图6 NiAl 涂层 $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ 混合熔盐 900 °C 腐蚀 200 h 后的断面组织

Fig.6 Cross section morphologies of NiAl coating corroded with coated $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ at 900 °C for 200 h (a) and the magnification near the inter-diffusion zone in Fig.6a (b)

3 分析与讨论

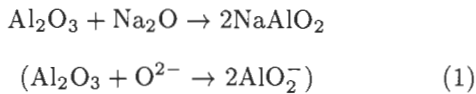
在本实验中, 涂层表面涂盐量为 $4-6 \text{ mg/cm}^2$, 腐蚀环境苛刻。高温下, 沉积的液态 Na_2SO_4 盐膜与铝化物涂层上氧化膜之间发生交互作用。对于铝化物涂层的热腐蚀, 既有表面 Al_2O_3 膜的碱性溶解^[10-13], 也有涂层内部的硫化-氧化反应。

在 900 °C Na_2SO_4 熔盐中, 较高的氧分压和涂层中

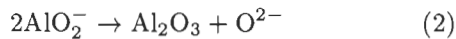
表 2 (Ni,Pd)Al 和 NiAl 涂层涂敷 Na₂SO₄+25%NaCl 经 900 °C 不同时间腐蚀后的 XRD 分析结果
Table 2 XRD results of (Ni,Pd)Al and NiAl coating corroded in Na₂SO₄+25%NaCl melt salt at various times

Time, h	Identified phases	
	(Ni, Pd)Al coating	NiAl coating
100	β -(Ni,Pd)Al (vs), α -Al ₂ O ₃ (s)	β -Ni Al (vs), α -Al ₂ O ₃ (s)
200	β -(Ni, Pd)Al (vs), α -Al ₂ O ₃ (vs), NiCr ₂ O ₄ (w), TiO ₂ (w), TiS ₂ (w)	β - Ni Al (vs), α -Al ₂ O ₃ (vs), NiCr ₂ O ₄ (m), TiO ₂ (m), CoAl ₂ O ₄ (w), TiS ₂ (w)

Al 元素的选择性优先氧化, 使涂层表面迅速形成一层保护性的、以 Al₂O₃ 为主的氧化膜; 随着氧化膜的不断生长, 在 Al₂O₃/Na₂SO₄ 熔盐界面上 O 的活度降低, 同时 Na₂SO₄ 盐膜中 S 活度增高, 其结果是在 Na₂SO₄ 熔盐膜中形成了 O 和 S 的活度梯度; S 通过 Al₂O₃ 膜向涂层内部扩散, 使 Na₂SO₄ 熔盐中 S 的活度下降, O 的活度增高, Na₂SO₄ 熔盐呈碱性. 根据碱性熔融模型, Al₂O₃ 膜发生碱性熔融, 即有式 (1) 溶解反应



AlO₂⁻ 离子扩散到 Na₂SO₄/ 气体界面, 发生式 (2) 分解反应



O²⁻ 向 Na₂SO₄/ 涂层界面扩散, 继续溶解氧化膜 (Al₂O₃), 并使反应循环进行. S 则不断地通过氧化膜向涂层中扩散. 氧化膜的溶解与生长达成平衡后, 进入涂层的热腐蚀孕育期; 从 XRD 结果可知, 在此过程中, (Ni, Pd)Al 涂层中的主要组成元素 Ni, Al 均参与热腐蚀反应, 而 Pd 不发生氧化和硫化, 只在梯度作用下在整个涂层内发生均匀化, 向涂层内层扩散. 从腐蚀动力学可以看出, Na₂SO₄ 熔盐腐蚀 (Ni,Pd)Al 涂层的孕育期大于 1000h, 同样实验条件下, 普通 NiAl 涂层的孕育期还不足 500 h.

S 扩散进入涂层以后, 优先与富集在晶界上的 Cr, Ti 等活性元素反应, 形成硫化物. 通常情况下, 金属硫化物的化学组成偏离其化学计量比大, 它的点阵缺陷浓度高, 所以在硫化物中的扩散过程远快于在相应的氧化物中的扩散. 金属离子在硫化物中的自扩散系数也比氧化物中几个数量级, 另外, 金属硫化物的分子体积大于氧化物, 氧化物中夹杂硫化物时, 就会增加氧化膜应力, 导致氧化膜产生裂纹和沟槽, 加速氧化膜的破坏^[10]. 在 (Ni, Pd)Al 和 NiAl 涂层中, 都发生了内硫化和内氧化, 但 (Ni, Pd)Al 涂层中的硫化物数量少, 而 NiAl 涂层中的内硫化和内氧化遍及整个涂层, 这似乎表明: (1) 在 (Ni, Pd)Al 涂层上形成的氧化膜, 抵抗碱性熔融腐蚀能力远大于单渗铝涂层. 即 (Ni,Pd)Al 涂层上氧化膜在碱性熔盐中的溶解速度很低. 所以在本实验中, 式 (1) 的反应很慢, 使 (Ni,Pd)Al 涂层在 Na₂SO₄ 熔盐中能形成很好的保护性氧化膜, 这

反过来又抑制了 S 向涂层中扩散, 降低涂层的腐蚀速度; (2) 根据以前的实验结果^[5,6], Pd 能稳定 β 相, 使涂层中保持较高的 Al 浓度, 同时, Pd 还能促进 Al 的选择性氧化. 所以, 既使涂层表面的氧化膜局部脱落, 也能很快的得到修复; (3) (Ni, Pd)Al 涂层中 Pd 能阻碍 S 向涂层内层扩散. 根据硫化物的特点^[11], 涂层中发生内硫化后 (本实验中为 Ti 和 Cr 的硫化物), 热力学不稳定的硫化物与扩散进入涂层中的氧反应, 形成热力学更稳定的氧化物, 释放出 S, 进一步向涂层内层扩散. 热腐蚀 1000 h 后, (Ni, Pd)Al 涂层仅在涂层外层发生了较浅的内氧化和内硫化; 而 NiAl 涂层仅经过 800 h, 此现象已经比比皆是, 而且腐蚀深度几乎达到了扩散区. 氧化膜破坏而且不能再生时, 热腐蚀即进入加速阶段. 对于 NiAl 涂层, 大约在 500 h 时, 涂层即开始加速腐蚀; 而对于 (Ni, Pd)Al 涂层, 孕育期还没有结束, 说明其还有很好的热腐蚀抗力.

在 Na₂SO₄ 中加入 NaCl, 两种涂层的腐蚀速度都明显加快. 在苛刻的腐蚀条件下, 两种涂层间抗热腐蚀性能的差距缩小, O, Al 等在氧化膜中的扩散, 涂层中元素的内、外扩散、氧化皮的剥落再生等对腐蚀速率的影响都极大削弱, 而高浓度的 NaCl 引起的氧化膜的开裂和破坏是影响涂层寿命的决定因素. 一些研究工作表明, NaCl 主要破坏合金表面氧化膜, 使氧化膜开裂、剥落. Bianco^[7] 提出了 O₂/N₂ 环境中 NaCl 对氧化膜的破坏机理, 金属在氧化过程中表面形成一层氧化膜, NaCl 通过氧化膜中的缺陷到达金属表面, 形成挥发性的氯化物. 当气态氯化物聚集到一定程度时, 就会导致氧化膜开裂, 气态氯化物在较高的 O 分压下与 O₂ 反应生成氧化物而释放出 Cl₂, Cl₂ 又与金属反应生成新的气态氯化物. 这一过程循环进行, 使合金发生快速氧化. 当合金或涂层表面形成 Al₂O₃ 保护膜时, 其腐蚀程度没有 Cr₂O₃ 严重, 然而 NaCl 会使 Al₂O₃ 保护膜疏松多孔. Johnson 等人^[8] 研究了一系列镍基高温合金在含 Cl⁻ 的混合盐中的热腐蚀行为, 实验结果表明, 形成 Cr₂O₃ 的合金表面, 容易形成 CrO₂Cl₂ 的挥发性产物, 对合金热腐蚀性能有不利影响, 其认为是 Cl⁻ 对氧化膜的过早破坏, 使得 Na₂SO₄ 直接与氧化膜下方的合金发生反应, 导致合金热腐蚀过程中缩短或者没有孕育期而直接进入加速腐蚀. 本实验中, 在 (Ni, Pd)Al 和 NiAl 涂层表面的 Al₂O₃ 膜中, 都混杂了少量 NiCr₂O₄,

Cl^- 与这些尖晶石中的 Cr 发生反应, 形成挥发性产物, 造成 Al_2O_3 膜的破坏, 可能是两种涂层上热腐蚀加剧的一个原因. 另外, 当合金或涂层表面形成 Al_2O_3 保护膜时, 其腐蚀程度虽然没有 Cr_2O_3 严重, 但 NaCl 会使 Al_2O_3 保护膜疏松多孔, 因此, Na_2SO_4 直接与氧化膜下方的涂层发生反应, 这是造成涂层发生内硫化和内氧化的又一原因. (Ni,Pd)Al 涂层中的 Pd 阻碍了内硫化快速发生, 使得其表面的氧化膜能在更长的时间内保持完整; 而 NiAl 涂层中内硫化和内氧化不断进行, 涂层内部硫化物的体积比远远超出氧化物, 使涂层中存在相对较大的张应力, 更容易造成表面氧化膜的破坏, 从而加速硫和氧向内扩散, 引起涂层的灾难性腐蚀.

伴随着氧化膜破坏, 表面高活度的 S 元素首先沿涂层晶界向内侵入, 与晶界处的 Ti, Cr 等活性较高的元素形成硫化物, 然后, 这些硫化物与扩散进入涂层的 O 发生反应, 形成热力学稳定的 Al_2O_3 , 释放出的 S 则进一步向涂层内层扩散. 如此方式, S 逐渐侵入到涂层内层, 当到达一定时间, Al 元素逐渐被氧化消耗, 导致涂层加速腐蚀, 乃至失效. 纵观 (Ni, Pd)Al 涂层的断面组织, 在涂层内层仍有较厚的 β 相, 涂层的主要组成元素 Pd 亦没有发生严重的内扩散, 仍停留在 β 相中, 起到了阻碍 S 向涂层内层扩散的作用, 所以, 此时的 (Ni,Pd)Al 涂层, 仍然具有很好的防护抗力. 而 NiAl 涂层经混合盐热腐蚀 200h 后, 整个涂层即充满内硫化和内氧化的颗粒, 涂层明显失效. 对比 (Ni, Pd)Al 和 NiAl 涂层热腐蚀后的形貌, 结合腐蚀动力学曲线, (Ni, Pd)Al 涂层在 900 °C 下对混合熔盐的热腐蚀抗力优于单渗铝涂层.

4 结论

(1) 与单渗铝涂层相比, (Ni,Pd)Al 涂层中的抗热腐

蚀性能优良, 在 900 °C /1000h 纯 Na_2SO_4 热腐蚀后, 涂层表面仍能形成完整的 Al_2O_3 膜. 在 (Ni, Pd)Al 涂层中添加改性元素 Pd 能阻碍 S 的扩散, 促进 Al 的选择性氧化, 提高铝化物涂层的热腐蚀抗力.

(2) 在 Na_2SO_4 中加入 NaCl, (Ni,Pd)Al 和 NiAl 涂层的热腐蚀速度都明显加快, 两者抵抗混合熔盐腐蚀的差距缩小, 但 (Ni,Pd)Al 涂层在 900 °C 下对混合熔盐的热腐蚀抗力优于单渗铝涂层. 添加改性元素 Pd, 提高了铝化物涂层的抗混合熔盐热腐蚀抗力.

参考文献

- [1] Vogel D. *Determination of the Ductile to Brittle Transition Temperature of Platinum Aluminide Gas Turbine Blade Coatings*, NPS Thesis, Monterey, CA, Sept. 1985
- [2] Schneider K, Arnim H V, Grunling H W. *Thin Solid Films*, 1981; 84: 29
- [3] Alperine S, Steinmetz P. *Surf Coat Technol*, 1990; 43/44: 347
- [4] He D X, Guan H R, Sun X F, Jiang X X. *Thin Solid Films*, 2000; 376: 144
- [5] Li M J, Sun X F, Guan H R, Jiang X X, Hu Z Q. *Oxid Met*, 2003; 59: 486
- [6] Li M J, Sun X F, Guan H R, Jiang X X, Hu Z Q. *Surf Coat Technol*, 2003; 167: 106
- [7] Bianco R. *J Electrochem Soc*, 1989; 136: 265
- [8] Johnson J B, Nicholls J R, Hurst R C, Hancock P. *Corros Sci*, 1978; 18: 543
- [9] Goward G W, Boone D H. *Oxid Met*, 1971; 3: 475
- [10] Bornstein N S, DeCrescente M A. *Metall Mater Trans*, 1971; 2: 2875
- [11] Goebel J A, Pettit F S. *Metall Mater Trans*, 1970; 1: 1943
- [12] Goebel J A, Pettit F S, Goward G W. *Metall Mater Trans*, 1973; 4: 261
- [13] Rapp R A, Goto K S. In: Brauntein J ed., *Proc Fused Salts Symp II*, The Electrochem Soc, Princeton, 1979