

Pd-Ni-Al 涂层的高温长期氧化行为*

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金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘要 利用 TGA, XRD, SEM/EDS 等方法, 研究了 Pd 改性铝化物涂层在 900—1100 °C 的长期高温氧化行为. 结果表明, 在 900—1100 °C 下, 与简单铝化物涂层相比, β -(Ni, Pd)Al 涂层具有较好的抗高温氧化性能. 添加改性元素 Pd 加速了涂层表面的 θ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 转变, 有利于形成致密的保护膜; 另外, Pd 还促进了合金基体中 Ti 元素向涂层的表面以及氧化膜中扩散.

关键词 β -(Ni, Pd)Al 涂层, 高温氧化, 氧化动力学, θ -Al₂O₃, 扩散

中图分类号 TG146

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)07-0755-06

HIGH TEMPERATURE OXIDATION BEHAVIOR OF Pd-Ni-Al COATING

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

State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: LI Mengjin, Tel: (024) 23971787, Fax: (024) 23891320, E-mail: mjli@imr.ac.cn

Manuscript received 2002-09-04, in revised form 2002-11-28

ABSTRACT The long term isothermal oxidation behavior of the β -(Ni, Pd)Al coating at 900-1100 °C was investigated by TGA, XRD, SEM/EDS. It was found that β -(Ni, Pd)Al coating has high oxidation resistance, comparing with the plain aluminide coating at 900-1100 °C. Addition of modified element Pd accelerates the transformation from θ -Al₂O₃ to α -Al₂O₃ and is in favor of the diffusion of Ti from the substrate to the coating surface.

KEY WORDS β -(Ni, Pd)Al coating, high temperature oxidation, oxidation kinetics, θ -Al₂O₃, diffusion

β -NiAl 涂层具有很好的抗高温氧化性能, 是沿用已久的航空发动机高温部件的防护涂层, 但其抗热腐蚀性能较差, 不能满足舰用、陆用工业燃机涡轮高温部件长寿命且抗氧化、抗热腐蚀的要求, 因而研究者们开展了一系列改性铝化物涂层的工作, 其中 Pt-Al 涂层抗氧化和抗热腐蚀性能俱佳^[1,2]. 但是, Pt 价格昂贵, 涂层成本高, 且涂层中存在的脆性相 PtAl₂ 有损高周疲劳性能^[3]. 从降低涂层成本和延长其使用寿命的角度出发, Pd 改性铝化物涂层受到关注. 目前, 对 Pd-Ni-Al 涂层的研究已经取得一定成果^[4-8], 但对该涂层长期高温氧化行为的研究尚少见报道. 本工作采用高温低活度 (HTLA) 工艺制备出一种 Pd-Ni-Al 涂层, 研究其在 900—1100 °C 的长期高温氧化行为, 并初步分析了 Pd 元素对铝化物涂层的改性作用.

1 实验方法

基体材料是 M38 镍基铸造高温合金, 其成分 (质量分数, %) 为: C 0.15, Cr 16.0, Al 3.5, W 2.6, Ti 3.2, Mo 1.7, Co 8.5, Ta 1.7, Nb 0.8, Zr 0.10, Ni 余量. 合金经真空熔炼精铸成板状材料, 加工成尺寸为 14 mm×10 mm×4 mm 的样品, 经 400 号砂纸打磨、钝边、喷砂 (140 目刚玉, 0.3 MPa) 以及超声清洗等处理, 电镀 Pd-25%Ni (质量分数), 合金层的厚度为 10 μ m, 再在真空下进行 1050 °C, 3 h 的预扩散处理. 用低压固体粉末包埋法渗 Al 形成 β -(Ni, Pd)Al 涂层, 渗剂为 Fe-50%Al (原子分数) 合金粉 +4%NaCl (质量分数) 活化剂, 渗 Al 制度为 250 °C, 4 h+1050 °C, 0.5 h, 压力保持在 12 Pa 左右. 同一条件下, 制备普通单渗 Al 涂层 (β -NiAl 涂层), 以作对比实验用. 恒温氧化实验在箱式电炉中进行, 间断称重, 天平精度为 5×10^{-5} g. 900 和 1000 °C 时实验时间为 1000 h; 1100 °C 时实验时间为 200 h. 用 X 射线衍射 (XRD) 分析涂层表面的相结构, 用扫描电镜 (SEM/EDS) 进行涂层表面形貌观察及能谱分析.

* 收到初稿日期: 2002-09-04, 收到修改稿日期: 2002-11-28

作者简介: 李猛进, 男, 1975 年生, 博士生

2 实验结果

2.1 氧化动力学

图 1 为 β -(Ni, Pd)Al 涂层与 β -NiAl 涂层在 900—1100 °C 下的空气中的恒温氧化动力学曲线。

从 900 °C 氧化动力学曲线可以看出, 在 100 h 之前, β -(Ni, Pd)Al 涂层氧化增重速率比 β -NiAl 涂层小, 此后两种涂层氧化增重均趋于平缓; 1000 °C 氧化, 两种涂层初始氧化增重较快, 在很短的时间内即进入稳态氧化, 且在同一氧化时间内, β -(Ni, Pd)Al 涂层氧化增重远小于 β -NiAl 涂层; 1100 °C 氧化, β -(Ni, Pd)Al 涂层的单位面积氧化增重与 β -NiAl 涂层大致相当。上述结果表明, 经 900—1100 °C 氧化, β -(Ni, Pd)Al 涂层与 β -NiAl 涂层均显示出很好的高温氧化抗力。

2.2 涂层表面氧化物结构

表 1 为不同氧化条件下两种涂层表面 XRD 相分析结果 (表中氧化物按照衍射峰从强到弱的顺序排列)。

900 °C 氧化, 两种涂层表面的氧化物均由 α -Al₂O₃, θ -Al₂O₃ 和 TiO₂ 三种氧化物构成, 但 β -NiAl 涂层中 TiO₂ 的衍射峰相当微弱, 这表明 TiO₂ 的含量很少。从 100—1000 h, 在 β -(Ni, Pd)Al 涂层表面, θ -Al₂O₃ 和 TiO₂ 的衍射峰强度发生了明显的变化, θ -Al₂O₃ 的峰强度变弱, TiO₂ 的峰强度则变强; 而 β -NiAl 涂层表面相分析结果却没有类似的变化。

1000 °C 氧化 100 h, 两种涂层表面的氧化物组成及其衍射峰强弱的排列顺序, 与 900 °C 氧化 1000 h 的结果类似。氧化 1000 h 后, β -(Ni, Pd)Al 涂层表面氧化物中只存在 α -Al₂O₃ 和 TiO₂, θ -Al₂O₃ 已消失, 这表明在此过程中 θ -Al₂O₃ 转变为 α -Al₂O₃ [9,10]; β -NiAl 涂层表面仍然为 α -Al₂O₃, θ -Al₂O₃ 和 TiO₂ 这三种氧化物, 但 TiO₂ 的衍射峰比 1000 °C 氧化 100 h 时增强。

1100 °C 氧化 20 h, 两种涂层表面氧化物分析结果区别不明显, 除了 α -Al₂O₃ 和 TiO₂ 外, 还出现了尖晶石相 NiAl₂O₄ 和 NiCr₂O₄, 但没有 θ -Al₂O₃ 的衍射峰;

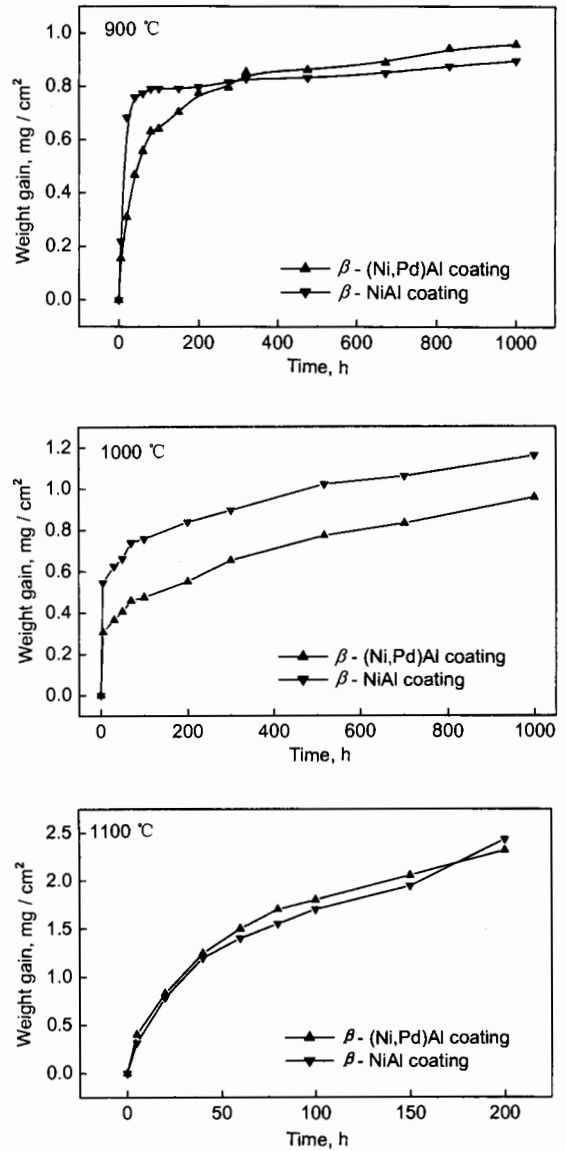


图 1 β -(Ni, Pd)Al 和 β -NiAl 涂层在不同温度下的恒温氧化动力学曲线
Fig.1 Isothermal oxidation kinetics of β -(Ni, Pd)Al and β -NiAl coating at 900, 1000 and 1100 °C in air

表 1 β -(Ni, Pd)Al 和 β -NiAl 上氧化膜的组成

Table 1 Compositions of the oxide scale on the β -(Ni, Pd)Al and β -NiAl coatings

Temperature °C	Time h	Oxide (ranged from strong to weak by XRD peaks)	
		β -(Ni, Pd)Al coating	β -NiAl coating
900	100	α -Al ₂ O ₃ (s), θ -Al ₂ O ₃ (m), TiO ₂ (w)	α -Al ₂ O ₃ (s), θ -Al ₂ O ₃ (m), TiO ₂ (vw)
	1000	α -Al ₂ O ₃ (s), TiO ₂ (m), θ -Al ₂ O ₃ (w)	α -Al ₂ O ₃ (s), θ -Al ₂ O ₃ (m), TiO ₂ (vw)
1000	100	α -Al ₂ O ₃ (s), TiO ₂ (m), θ -Al ₂ O ₃ (w)	α -Al ₂ O ₃ (s), θ -Al ₂ O ₃ (m), TiO ₂ (vw)
	1000	α -Al ₂ O ₃ (s), TiO ₂ (m)	α -Al ₂ O ₃ (s), θ -Al ₂ O ₃ (m), TiO ₂ (w)
1100	20	α -Al ₂ O ₃ (s), TiO ₂ (m), NiAl ₂ O ₄ (vw), NiCr ₂ O ₄ (vw)	α -Al ₂ O ₃ (s), TiO ₂ (m), NiAl ₂ O ₄ (vw), NiCr ₂ O ₄ (vw)
	200	α -Al ₂ O ₃ (s), TiO ₂ (m), NiAl ₂ O ₄ (w), NiCr ₂ O ₄ (w)	α -Al ₂ O ₃ (s), TiO ₂ (m), NiAl ₂ O ₄ (w), NiCr ₂ O ₄ (w)

Note: s—strong, m—media, w—weak, vw—very weak

200 h 时，涂层表面的氧化产物与 20 h 时类似，但尖晶石相的衍射峰的强度增加。

2.3 涂层表面氧化形貌和能谱分析

图 2—6 是两种涂层经不同温度和时间氧化后表面氧化物形貌和能谱分析结果。

经 900 °C 氧化 100 h 后，针状的 θ -Al₂O₃ 几乎覆盖两种涂层表面，呈现出外生长的趋势 (图 2a, b)。图 2c, d 分别为图 2a, b 所示的 β -(Ni, Pd)Al 以及 β -NiAl 涂层

表面能谱分析结果 (图谱中的 Au 峰是制备扫描电镜样品时，因喷 Au 引入的附加元素)。由图可知， β -(Ni, Pd)Al 涂层表面除 O 和 Al 两种元素的峰外，Ti 元素的峰也很明显，这表明涂层表面有两种氧化物 Al₂O₃ 和 TiO₂；而 β -NiAl 涂层表面只有 O 和 Al 的峰，Ti 的峰几乎没有。此结果表明，合金基体元素 Ti 更容易向 β -(Ni, Pd)Al 涂层表面扩散。氧化 1000 h 后， β -(Ni, Pd)Al 涂层表面的针状 θ -Al₂O₃ 变成更为宽厚的叶片状，且含

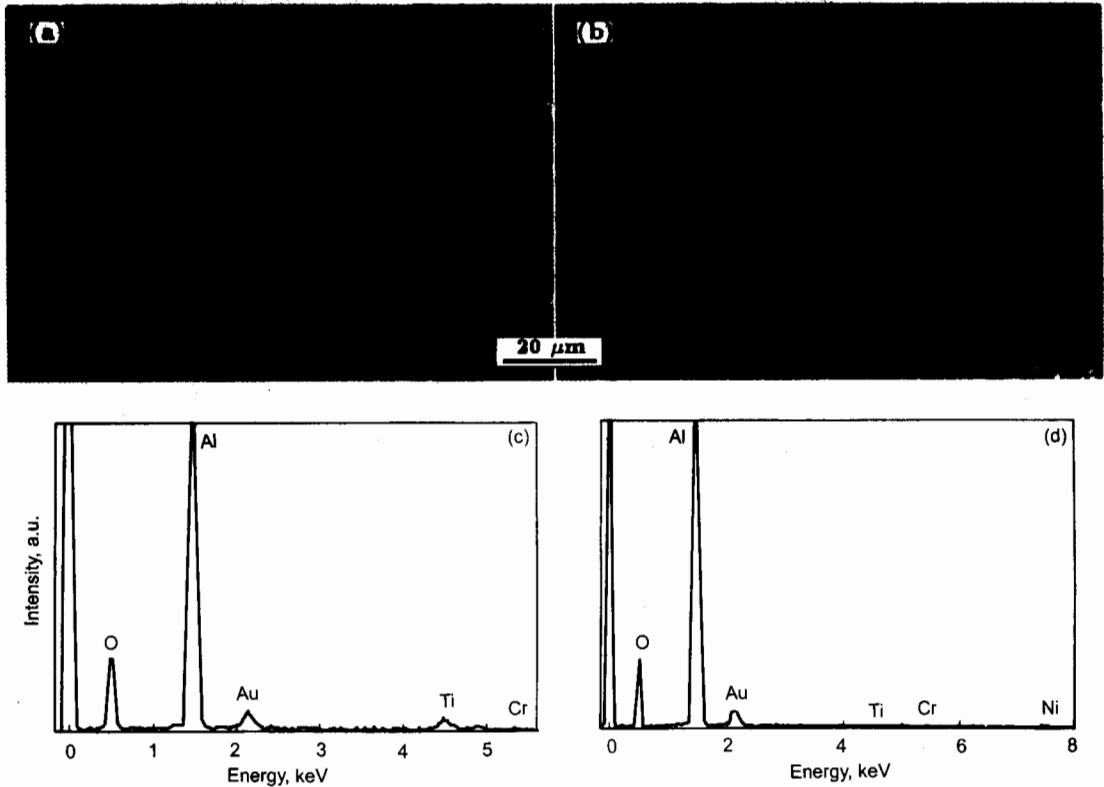


图 2 β -(Ni, Pd)Al 和 β -NiAl 涂层 900 °C 氧化 100 h 的表面形貌及相应能谱分析结果

Fig.2 Morphologies and EDS of β -(Ni, Pd)Al and β -NiAl coating oxidized at 900 °C for 100 h in air (a) top view of SEM image of β -(Ni, Pd)Al coating showing θ -Al₂O₃ as needles or whiskers and α -Al₂O₃ as grains (b) top view of SEM image of β -NiAl coating showing θ -Al₂O₃ as needles or whiskers (c) EDS of Fig.2a (d) EDS of Fig.2b

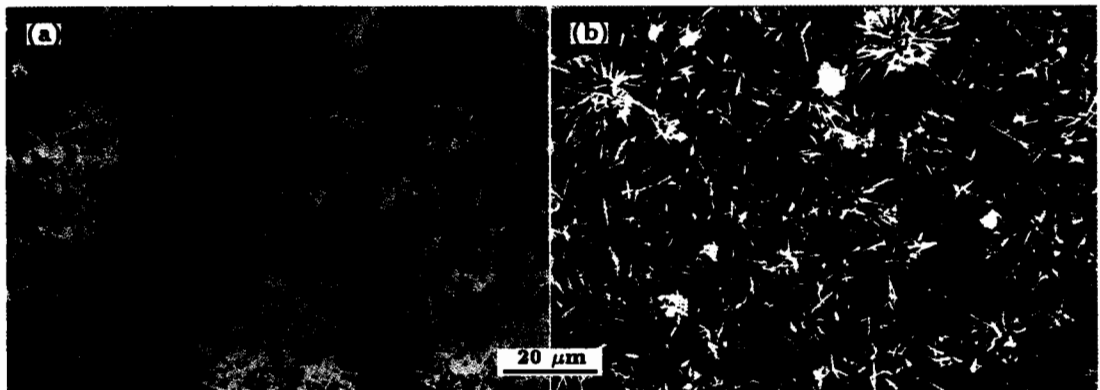


图 3 β -(Ni, Pd)Al 和 β -NiAl 涂层 900 °C 氧化 1000 h 的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of oxide scales formed on β -(Ni, Pd)Al (a) and β -NiAl coating (b) at 900 °C after 1000 h oxidation in air showing θ -Al₂O₃ as blades or whiskers

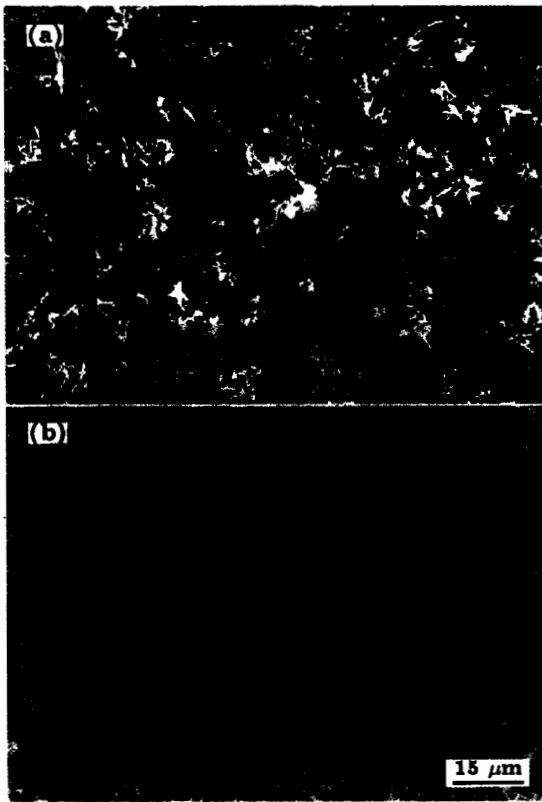


图4 β -(Ni, Pd)Al 和 β -NiAl 涂层 1000 °C 氧化 100 h 的表面形貌以及相应能谱分析结果

Fig.4 Morphologies and EDS of β -(Ni, Pd)Al and β -NiAl coating oxidized at 1000 °C for 100 h in air

- (a) top view of SEM image of β -(Ni, Pd)Al coating showing blade-like θ -Al₂O₃
 (b) top view of SEM image of β -NiAl coating showing whisker-like θ -Al₂O₃
 (c) EDS spectrum of Fig.4a
 (d) EDS spectrum of Fig.4b

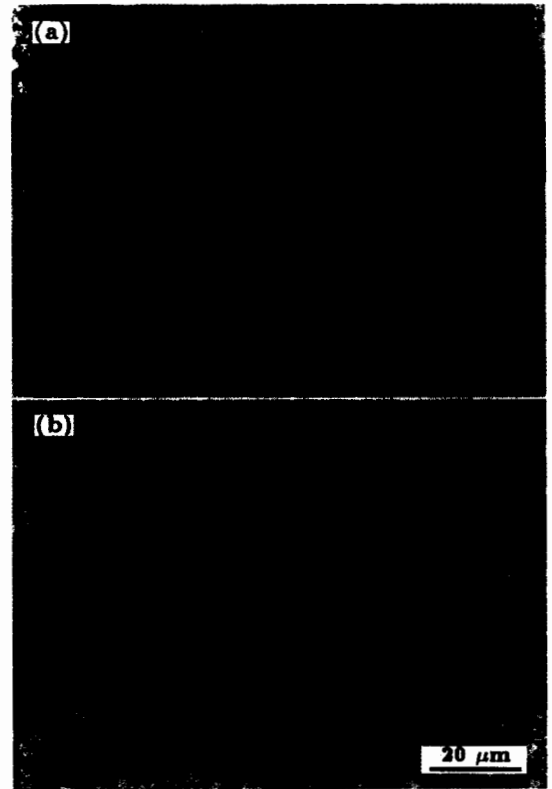


图5 β -(Ni, Pd)Al 和 β -NiAl 涂层 1000 °C 氧化 1000 h 的表面形貌

Fig.5 Scale morphologies of β -(Ni, Pd)Al (a) and β -NiAl coating (b) at 1000 °C after 1000 h oxidation in air

量明显减少, θ -Al₂O₃ 下面的等轴、致密的 α -Al₂O₃ 显露在涂层表面(图 3a). 与 100 h 时的形貌相比, 此时 β -NiAl 涂层表面仍为针状, 变化不明显(对比图 2b 和图 3b), 说明 β -NiAl 涂层表面 θ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 的转变比 β -(Ni, Pd)Al 涂层的慢.

1000 °C 氧化 100 h 后, β -(Ni, Pd)Al 涂层的表面形貌(图 4a) 与其经 900 °C 氧化 1000 h 的形貌(图 3a) 类似, 为叶片状 θ -Al₂O₃ 和颗粒状 α -Al₂O₃ 共生. 而 β -NiAl 涂层表面被针状 θ -Al₂O₃ 覆盖, 看不到 α -Al₂O₃. 对图 4a, b 视场做能谱分析可知, β -(Ni, Pd)Al 涂层表面有 O, Al, Ti 三种元素, 此结果显示, β -(Ni, Pd)Al 涂层表面氧化膜由 Al₂O₃ 和 TiO₂ 组成. 与 900 °C 氧化 100 h 后涂层表面的 Ti 峰比较, 经 1000 °C 氧化 100 h 后涂层表面的 Ti 元素峰强度增加(图 4c), 这说明提高氧化温度, Ti 向涂层表面扩散的速度加快(对比图 2c 和图 4c); 而在 β -NiAl 涂层表面 Ti 峰仍不明显(图 4d), β -NiAl 涂层表面的氧化膜相对较纯净, 主要由氧化铝膜构成. 1000 h 后, β -(Ni, Pd)Al 涂层表面 θ -Al₂O₃ 减少, α -Al₂O₃ 呈“回旋”(convoluted)状(图 5a); 而 β -NiAl 涂层表面仍以针状 θ -Al₂O₃ 为主(图 5b).

1100 °C 氧化 20 h 后, β -(Ni, Pd)Al 涂层的表面呈

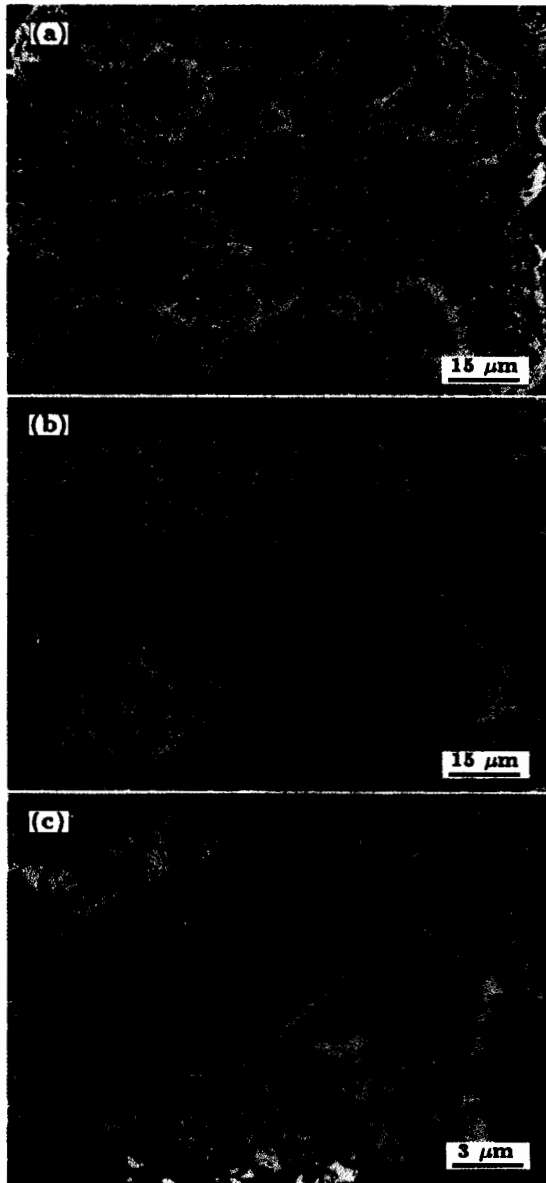


图 6 β -(Ni, Pd)Al 和 β -NiAl 涂层 1100 °C 氧化 20 h 的表面形貌

Fig. 6 Morphologies of two coatings oxidized at 1100 °C for 20 h in air

- (a) β -(Ni, Pd)Al, showing "ridged" α -Al₂O₃
 (b) β -NiAl coating
 (c) high magnified image of Fig. 6b, showing remnant θ -Al₂O₃ as needles

明显的凸脊状, 是 α -Al₂O₃ 的典型形貌, 在凸脊上有裂纹, 但没有观察到 θ -Al₂O₃ (图 6a); β -NiAl 涂层的表面形貌也呈明显的凸脊状 (图 6b)。尽管 XRD 分析结果表明没有 θ -Al₂O₃ 衍射峰, 但增加电镜放大倍数后观察, 在 β -NiAl 涂层表面的局部区域仍有少量的针状 θ -Al₂O₃ 存在 (图 6c)。而两种涂层经 1100 °C 氧化 200 h 后, 肉眼即可见到涂层表面的氧化膜剥落严重, 在扫描电镜下无法成像。

3 讨论

两种涂层在 900 °C 的氧化动力学曲线相差甚微, 主要区别是氧化初期, β -(Ni, Pd)Al 涂层的氧化增重低于 β -NiAl 涂层; 在氧化 200 h 左右之后, 两者相类似。在低温下, 涂层氧化初期增重快, 因为表面形成了快速生长的亚稳态的 θ -Al₂O₃, 随后 θ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 转变, 形成稳态氧化物。比较两种涂层在氧化初期的氧化增重速率可以预测, β -NiAl 涂层表面生成了更多的 θ -Al₂O₃, 涂层表面形貌观察结果 (图 2a, b) 可以证实这一点。1000 h 后, β -(Ni, Pd)Al 涂层表面的 θ -Al₂O₃ 数量明显减少 (图 3a), 而 β -NiAl 涂层表面的 θ -Al₂O₃ 数量变化不大 (图 3b, 表 1)。

1000 °C 氧化, 两种涂层氧化动力学曲线有明显区别, β -(Ni, Pd)Al 涂层的氧化增重远低于 β -NiAl 涂层, 表明 β -(Ni, Pd)Al 涂层表面生成的 θ -Al₂O₃ 比 β -NiAl 涂层表面生成的少, 如图 4a, b 所示。1000 h 后, β -(Ni, Pd)Al 涂层表面的 θ -Al₂O₃ 所剩无几, 而 β -NiAl 涂层表面形貌无明显变化 (图 5a, b)。

1100 °C 氧化 20 h 后, β -(Ni, Pd)Al 涂层表面未观察到 θ -Al₂O₃, 而 β -NiAl 涂层表面仍有 θ -Al₂O₃ 存在 (图 6b, c)。

由上述结果可以认为, β -(Ni, Pd)Al 涂层表面的 θ -Al₂O₃ 更容易向 α -Al₂O₃ 转变, 换言之, 在铝化物涂层中添加改性元素 Pd 促进了涂层表面的 θ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 的转变; 对比图 2c 和图 2d 以及图 4c 和图 4d 可知, β -(Ni, Pd)Al 涂层表面的氧化膜中含有更多的 Ti 元素, 添加 Pd 有利于促进合金基体元素 Ti 向涂层的表面扩散。

Burtin 等^[11]指出, 一些半径较大的阳离子 (如 Ca, La, Th 等) 能抑制 θ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 转变; 半径较小的阳离子 (如 Mg, Ga 等) 可以促进这种转变。Pint 等人^[12]利用 Burtin 的模型成功解释了添加 TiO₂ 对 β -NiAl 表面氧化形貌的影响。Pd⁴⁺ 的离子尺寸与 Ti, Mg, Ga 等阳离子的尺寸接近 (见表 2), 属小半径阳离子范畴, 这就可以解释在铝化物涂层中添加 Pd 促进涂层表面的 θ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 转变的现象。另外, 由于 Pd

表 2 某些阳离子的半径 (IUPAC 数据)

Table 2 Ionic radii of some cations using International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) data

Cation	Ionic radius, nm	Cation	Ionic radius, nm
Hf ⁴⁺	0.078	Mg ²⁺	0.066
Ca ²⁺	0.099	Ni ²⁺	0.069
Y ³⁺	0.089	Pd ⁴⁺	0.065
La ³⁺	0.106	Al ³⁺	0.051
Th ⁴⁺	0.102	Ga ³⁺	0.062
Zr ⁴⁺	0.079	Ti ⁴⁺	0.068

对 Ti 向涂层表面扩散的促进作用,使涂层表面 Ti 含量增加, Ti 也属小半径离子的范畴,故 Ti 对 θ - Al_2O_3 向 α - Al_2O_3 的转变也有促进作用.

4 结论

(1) 与 β -NiAl 涂层相比, β -(Ni, Pd)Al 涂层抗氧化性能优良,添加改性元素 Pd 改善了铝化物涂层的抗氧化性能.

(2) 添加改性元素 Pd,加速了铝化物涂层表面的 θ - Al_2O_3 向 α - Al_2O_3 的转变.

(3) 添加改性元素 Pd,促进了基体合金元素 Ti 向涂层表面扩散.

感谢中国科学院金属研究所于洋高级工程师和侯贵臣助理研究员在合金制备时给予的帮助.

参考文献

[1] Deb P, Boone D H, Streiff R. *J Vac Sci Technol*, 1985;

3A: 2578

[2] Das D K, Roy M, Singh V, Joshi S V. *Mater Sci Technol*, 1999; 15: 1199

[3] Schneider K, Arnim H V, Grunling H W. *Thin Solid Films*, 1981; 84: 29

[4] Alperine S, Steinmeiz P, Friant-Costini A. *Mater Sci Eng*, 1989; A121: 367

[5] Lamesle P, Steimeiz P. *Mater Sci Forum*, 1997; 251-254: 163

[6] Alperine S, Steinmeiz P. *Surf Coat Technol*, 1990; 43/44: 347

[7] He D X, Guan H R, Sun X F. *Thin Solid Films*, 2000; 376: 144

[8] Monceau D, Bouhanek K, Peraldi P, Malie A, Pieraggi B. *J Mater Res*, 2000; 15: 665

[9] Rybichi G C, Smialek J L. *Oxid Met*, 1989; 31: 275

[10] Doychack J, Smialek J L, Mitchell T E. *Metall Trans*, 1989; 20A: 499

[11] Burtin P, Brunelle J P, Soustelle M. *Appl Catal*, 1987; 34: 225

[12] Pint B A, Treska M, Hobbs L W. *Oxid Met*, 1997; 47: 1