

Pt 改性 Ni_3Al 基合金短时高温氧化行为研究

张志玺, 曹依然, 操光辉

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘 要: 用冷坩埚悬浮熔炼制备了 Ni-xPt-25Al ($x=0, 10, 20, 30, \text{at}\%$) 系列合金, 利用 X 射线衍射仪、同步热分析仪、扫描电镜和光电子能谱仪 (XPS) 分析了 Pt 的添加对晶体结构的影响, 研究了 Ni-xPt-25Al 合金的氧化动力学曲线、氧化物形貌以及抗氧化性能。结果表明: 随着 Pt 含量的升高, Pt 改性 Ni_3Al 基合金仍保持 γ' 相。升温过程和短时等温阶段合金的氧化动力学特征分别符合线性和抛物线氧化物生长动力学规律。Pt 有利于氧化物的快速形成, 且随 Pt 含量的增加, 氧化膜的完整性和致密性均有所改善。

关键词: Pt 改性 Ni_3Al ; 短时高温氧化; 氧化速率; 氧化物形貌; XPS

中图分类号: TG146.1⁺5; TG172.82

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)04-1270-13

热障涂层 (thermal barrier coatings, TBCs) 系统中, 传统的金属粘结层为 B2 结构的 $\beta\text{-NiAl}$, 而作为典型基体的镍基高温合金由面心立方结构的 $\gamma\text{-Ni}+\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ 两相组成, 二者间存在结构差异。在 TBCs 服役过程中热生长氧化物 (thermally grown oxide, TGO) Al_2O_3 的生成使得 β 相中 Al 元素被消耗, 促使产生富 Ni 的 β 相。在冷却过程中富 Ni 的 β 发生马氏体相变, 形成 L1_0 结构的马氏体 β' 相, 而且这一相变是可逆的。在发动机工作时升温与冷却往复循环, $\beta\leftrightarrow\beta'$ 相变不断发生, 带来体积变化, 从而引起应力应变作用, 造成 TBCs 失效。而 $\gamma\text{-Ni}+\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ 金属粘结层的发明较好地解决了与基体组织的物理相容性, 避免了因 Al 消耗而诱发的相变过程, 提升了 TBCs 的使用寿命。研究发现, Pt 能够促进 TGO- Al_2O_3 层的形成, 降低涂层的氧化速率^[1-4], 还能使 Al 原子发生上坡扩散, 基体中的 Al 扩散到 $\gamma+\gamma'$ 粘结层中, 提供充足的 Al, 确保 TGO- Al_2O_3 层的连续生成^[5,6]。目前, 主要采用长时等温氧化和循环氧化的方法研究 Pt 对 $\gamma+\gamma'$ 涂层抗氧化性能的影响^[7-13]。在针对 Pt 改性铝化物涂层高温使用的初期阶段或升温过程的研究中发现^[14-16]: Al_2O_3 会从亚稳态的 θ 转变为稳态的 α , 体积减小约 13%, 从而产生较大的内应力, 致使表面形成放射状裂纹, 并在内部诱发空洞和裂纹等缺陷的生长。Pt 改性铝化物涂层氧化初期富 Pt 区域能够促进 Al_2O_3 的形成^[4]; Hf 能延缓 Pt 改性 γ' 涂层短时高温氧化过程中 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变^[17]; 氧化气氛中的水蒸气能减少 Al_2O_3 表面脊状

结构的产生^[18]。

上述研究虽已考虑了氧化初期的相变以及 Pt 促进 Al_2O_3 生长的情况, 但仍是基于数小时或更长时间的氧化条件, 而 Pt 改性涂层在升温过程和氧化初期 ($<1\text{ h}$) 就会在表面生成氧化物, 并形成复杂的缺陷等微观结构。高温氧化初期形成的氧化层结构对长期氧化的黏结性具有重要影响^[16], 故充分认识 Pt 改性 γ' 合金升温过程和短时 ($<1\text{ h}$) 的高温氧化行为, 对延长 Pt 改性涂层系统的寿命, 深入理解其氧化特点具有重要意义。本实验以升温过程和高温氧化初期的短时氧化为出发点, 研究 Ni-xPt-25Al ($x=0, 10, 20, 30, \text{at}\%$) 系列合金的氧化行为, 探究其不同阶段的氧化动力学规律, 分析讨论随 Pt 添加量变化, 样品表面氧化产物的形貌和组成特点, 以及 Pt 的作用。

1 实 验

为了研究 Pt 对 $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ 相升温过程和短时高温氧化性能的影响, 设计了 Ni-xPt-25Al ($x=0, 10, 20, 30, \text{at}\%$) 系列合金。合金铸锭采用冷坩埚悬浮熔炼制备, 经石英玻璃管真空封装后, $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 均匀化退火 72 h。借助 D/MAX-2500 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 对不同 Pt 含量样品的晶体结构进行分析。利用电火花线切割机 (electric discharge machining, EDM) 从均匀化退火后的铸锭中切取直径 3 mm 的棒料, 并加工成厚度为 0.5 ~ 1.0 mm 的小圆柱, 再选用 2000# 的 SiC 砂纸对小圆柱表面进行打磨、抛

收稿日期: 2020-04-20

基金项目: 上海市科委国际合作项目 (16520721700)

作者简介: 张志玺, 男, 1983 年生, 博士生, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444, 电话: 021-66136568, E-mail: zhixizhang@163.com

光,最后用乙醇清洗并干燥。实际样品制备过程中部分样品出现了碎裂,所获得样品部分为不规则圆柱,利用螺旋测微器和游标卡尺对样品进行3次测量,取其均值绘制样品轮廓,求得样品的表面积,以备后续计算单位面积的增重情况。样品编号为:1#(Ni-25Al)、2#(Ni-10Pt-25Al)、3#(Ni-20Pt-25Al)和4#(Ni-30Pt-25Al)。利用 Netzsch STA 449F3 同步热分析仪(simultaneous thermal analyzer, STA)进行连续称重的高温氧化测试。实验温度由室温逐步升至1100℃并保温60 min,升温速率20℃·min⁻¹,氧化气氛为体积分数20% O₂+80% N₂的预制空气,气体流量70 mL·min⁻¹。

用 JEOL JSM-7001F 扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)对氧化后样品表面形貌进行观察,并借助其配备的X射线能谱(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)进行微区成分分析。选用 AXIS-Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对短时氧化样品的表面进行分析,获得氧化物中元素的价态信息,判断其氧化物类型。XPS 实验参数:X 射线源为单色 Al K α 射线($h\nu=1486.69$ eV),电压15 kV,发射电流10 mA,真空度 1.26×10^{-4} Pa,能谱扫描范围0~1200 eV,宽谱步长1 eV,窄谱步长0.1 eV,能谱采用 C 1s(结合能284.8 eV)进行校正。

2 结果与讨论

2.1 Pt 改性 Ni₃Al 基合金氧化动力学研究

2.1.1 Pt 改性 Ni₃Al 基合金相组成

图1为铸态和退火态 Pt 改性 Ni₃Al 基合金 XRD 图谱。可见均匀化前后衍射峰强度变化较大,可能是因为均匀化过程中消除了成分偏析和熔炼冷却过程中的残余应力。根据 γ' -Ni₃Al 相标准 PDF 卡片信息判断

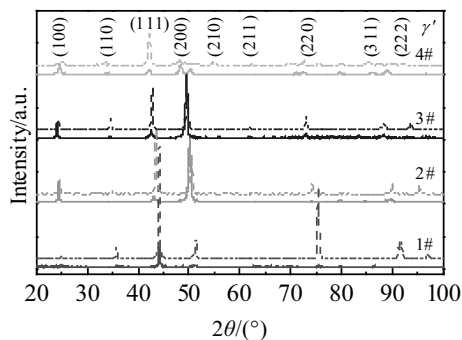


图1 铸态(虚线)和退火态(实线)合金样品的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the as-cast (dash line) and annealed (solid line) alloy samples

Ni- x Pt-25Al ($x=0, 10, 20, 30, \text{at}\%$) 合金均为 γ' 相。图1中X射线衍射峰的位置随Pt含量的增加均向左偏移,且晶格常数也随之变大。

2.1.2 氧化增重曲线测定与动力学分析

将 STA 测得的连续增重量转换为单位面积的质量变化 Δw (mg·cm⁻²),并绘制样品1#~4#的氧化动力学曲线,如图2a所示,其中红色虚线为温度随时间的变化情况,图2b为升温过程中氧化增重变化的局部放大图。对比升温过程和等温过程的氧化动力学曲线,可见升温过程中增重速率较大,而1100℃等温氧化阶段,其氧化增重逐渐变缓,曲线呈抛物线型。与 Wagner 提出的抛物线生长动力学规律相一致,即单位面积氧化增重的平方与时间成正比^[19,20],如式(1):

$$\Delta w^2/t = k_p \quad (1)$$

式中, Δw (mg·cm⁻²) 为单位面积增重量, t (s) 为氧化时间, k_p (mg²·cm⁻⁴·s⁻¹) 为抛物线速率常数。

根据抛物线氧化动力学规律的特点,将 Δw^2 作为整体处理,则氧化增重的平方与时间成线性关系,而斜率即为氧化速率常数 k_p 。对图2中氧化动力学曲线进行处理,获得 Δw^2-t 曲线,如图3a所示,可见等温氧化阶段为直线,而升温氧化过程则近似为二次曲线。对 Δw^2-t 数据在升温段和等温段分别进行二次 ($\Delta w^2 = \text{Intercept} + B_1 t + B_2 t^2$) 和一次 ($\Delta w^2 = \text{Intercept} + \text{Slope} \cdot t$) 函数拟合,结果见图4,其中 R^2 表示拟合优度,取值范围(0,1),越接近于1代表拟合性越好。分析可知, $\Delta w-t$ 在升温阶段满足线性关系,等温氧化阶段符合抛

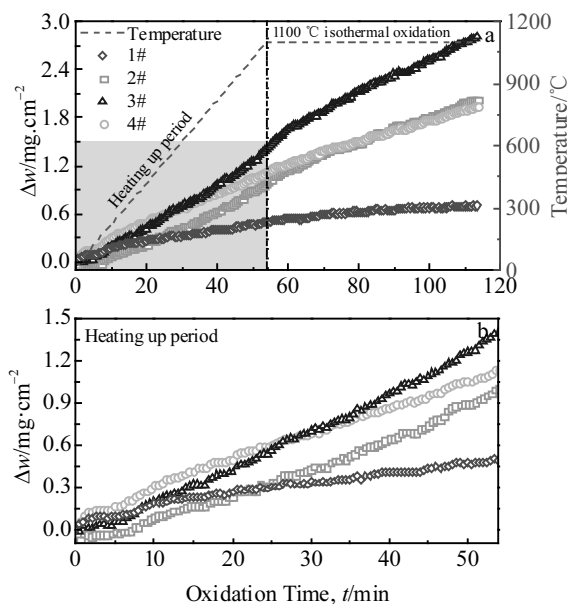


图2 γ' 相合金样品氧化动力学曲线 $\Delta w-t$ 和升温过程局部放大
Fig.2 Oxidation kinetics curves ($\Delta w-t$) of the γ' structured alloy samples (a) and the enlarged heating up period (b)

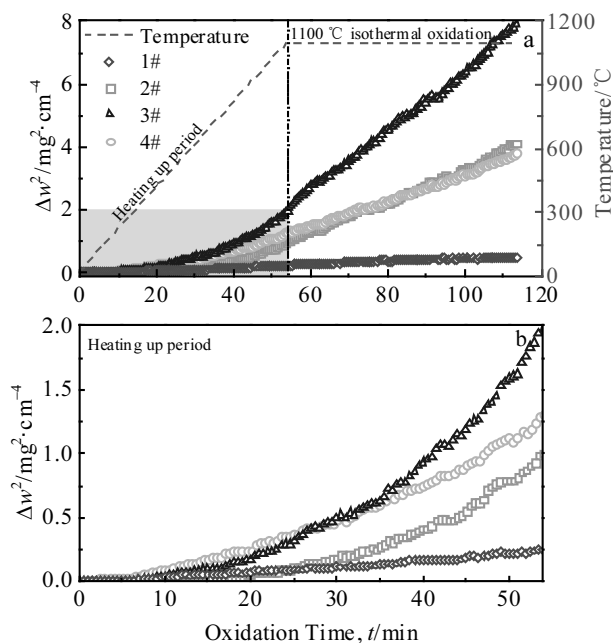


图3 γ' 相合金样品氧化动力学曲线 Δw^2-t 和升温过程局部放大
Fig.3 Oxidation kinetics curves (Δw^2-t) of the γ' structured alloy samples (a) and the enlarged heating up period (b)

物线生长动力学规律。

线性氧化规律：单位面积氧化增重 Δw 与时间 t 成正比关系^[21]，如式 (2)：

$$\Delta w/t = k \quad (2)$$

式中， Δw ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) 为单位面积增重量， t (s) 为氧化时间， k ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) 为线性速率常数。图 5 为 γ' 相合金升温过程中氧化动力学曲线 $\Delta w-t$ ，呈现出显著的线性规律，分别进行线性拟合，其斜率即为氧化反应线性速率常数 k 。

结合图 4 和图 5 中数据拟合情况，经单位换算，分别计算等温和升温氧化阶段的氧化速率常数，结果见表 1。升温阶段，氧化过程遵循线性氧化规律 $\Delta w=kt$ ，氧化速率常数 k 由小到大为： $k_{1\#}<k_{4\#}<k_{2\#}<k_{3\#}$ ，与图 2b 中的实验结果一致，其中 $k_{3\#}$ 最大，约为 $k_{1\#}$ 的 3.3 倍；等温阶段，氧化过程遵循抛物线氧化规律 $\Delta w^2=k_p t$ ，氧化速率常数 k_p 由小到大依次为： $k_{p1\#}<k_{p4\#}<k_{p2\#}<k_{p3\#}$ ，与图 3a 中等温氧化实验结果相符，当 Pt 含量为 20at% 时， $k_{p3\#}$ 最大，是 $k_{p1\#}$ 的 20 余倍。综上可知， Ni_3Al 合金中添加一定量的 Pt 能够使其在升温 and 等温氧化阶段的氧化速率常数 k 和 k_p 均增大，有利于氧化物的快速形成。

2.2 Pt 改性 Ni_3Al 基合金等温氧化产物 SEM 形貌与 EDS 分析

图 6 为 $\text{Ni}-x\text{Pt}-25\text{Al}$ ($x=0, 10, 20, 30, \text{at}\%$) 合金氧化后形貌。可见，样品保持了未氧化的整体形态，未发生碎裂情况，从 STA 中取出样品时，坩埚内未见脱落残渣。图 6 中 1# 样品表面存在大量散落分布、边缘翘起的小块氧化物；2# 样品呈现大面积浅灰色区域

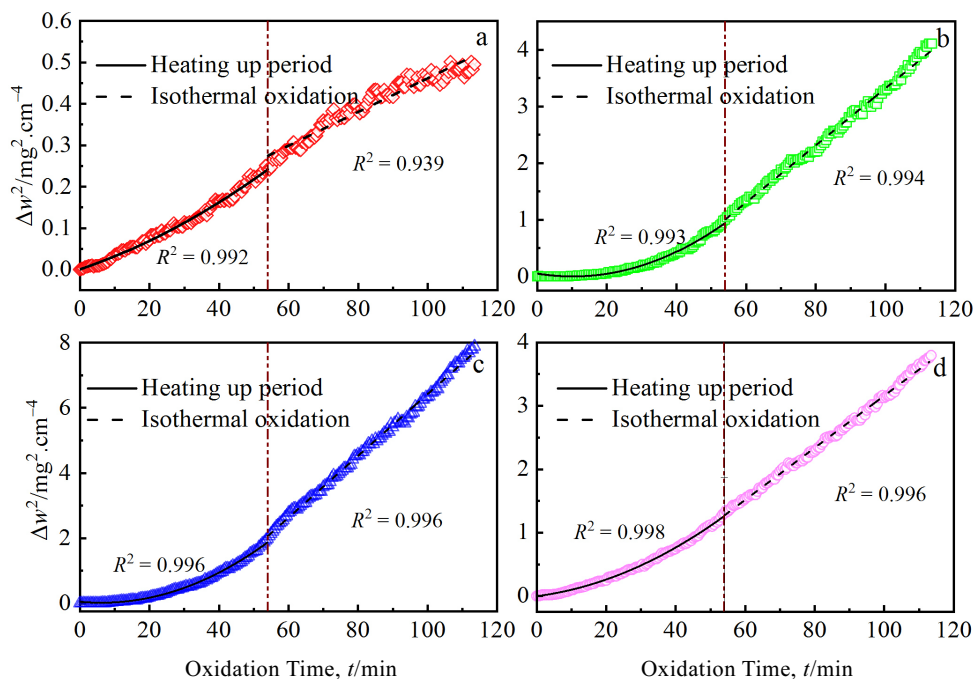


图4 γ' 相合金样品氧化动力学曲线 Δw^2-t 分段拟合

Fig.4 Segmental fitting of the oxidation kinetics curves (Δw^2-t) of the γ' structured alloy samples: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, and (d) 4#

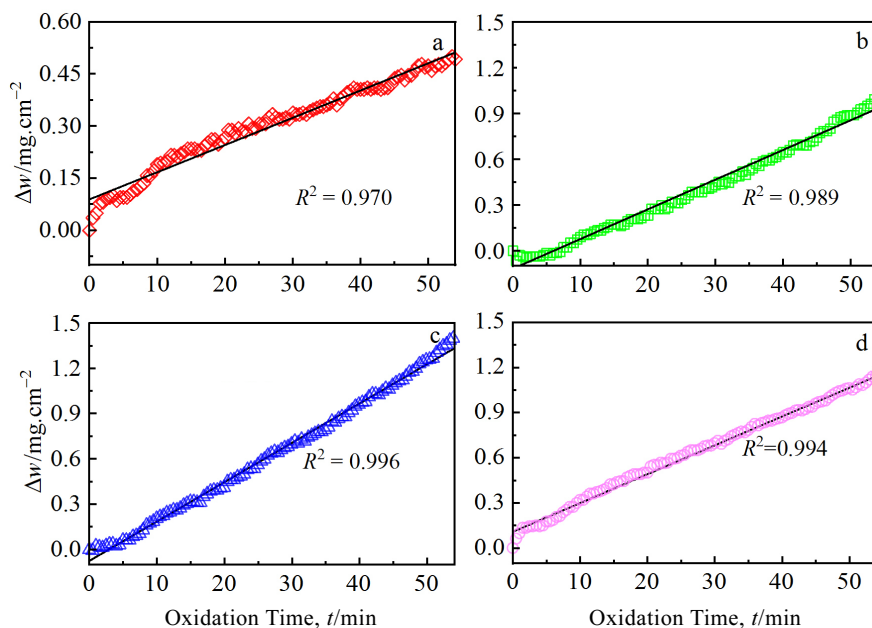


图5 γ' 相合金样品升温过程氧化动力学曲线 Δw - t 拟合

Fig.5 Fitting of the oxidation kinetics curves (Δw - t) of the γ' structured alloy samples during the heating up period:

(a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, and (d) 4#

表1 氧化样品速率常数(k , k_p)

Sample	Rate constants (k , k_p) for the oxidation samples	
	Heating up ($\Delta w=kt$) $k/\times 10^{-4} \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	Isothermy ($\Delta w^2=k_p t$) $k_p/\times 10^{-4} \text{ mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$
1#	1.305	0.6783
2#	3.257	8.385
3#	4.347	15.80
4#	3.193	6.842

及部分连续分布的深灰色氧化物; 3#样品大部分为浅灰色平滑区域; 4#样品整体较为一致, 表面平滑, 有少量深灰色氧化物。

对各样品进行高倍 SEM 观察和微区 EDS 分析。图 7a 为 1#样品氧化后表面形貌。可见大块氧化物, 且表面明暗相间, 分别对区域 A 和 B 进行观察。图

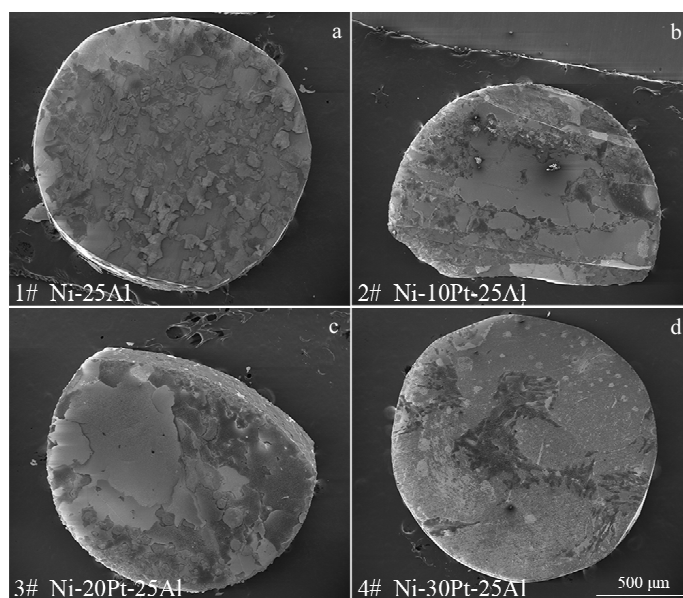


图6 1100 °C氧化后 γ' 相合金样品整体 SEM 形貌照片

Fig.6 SEM images of overview of γ' structured alloy samples after oxidation at 1100 °C: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, and (d) 4#

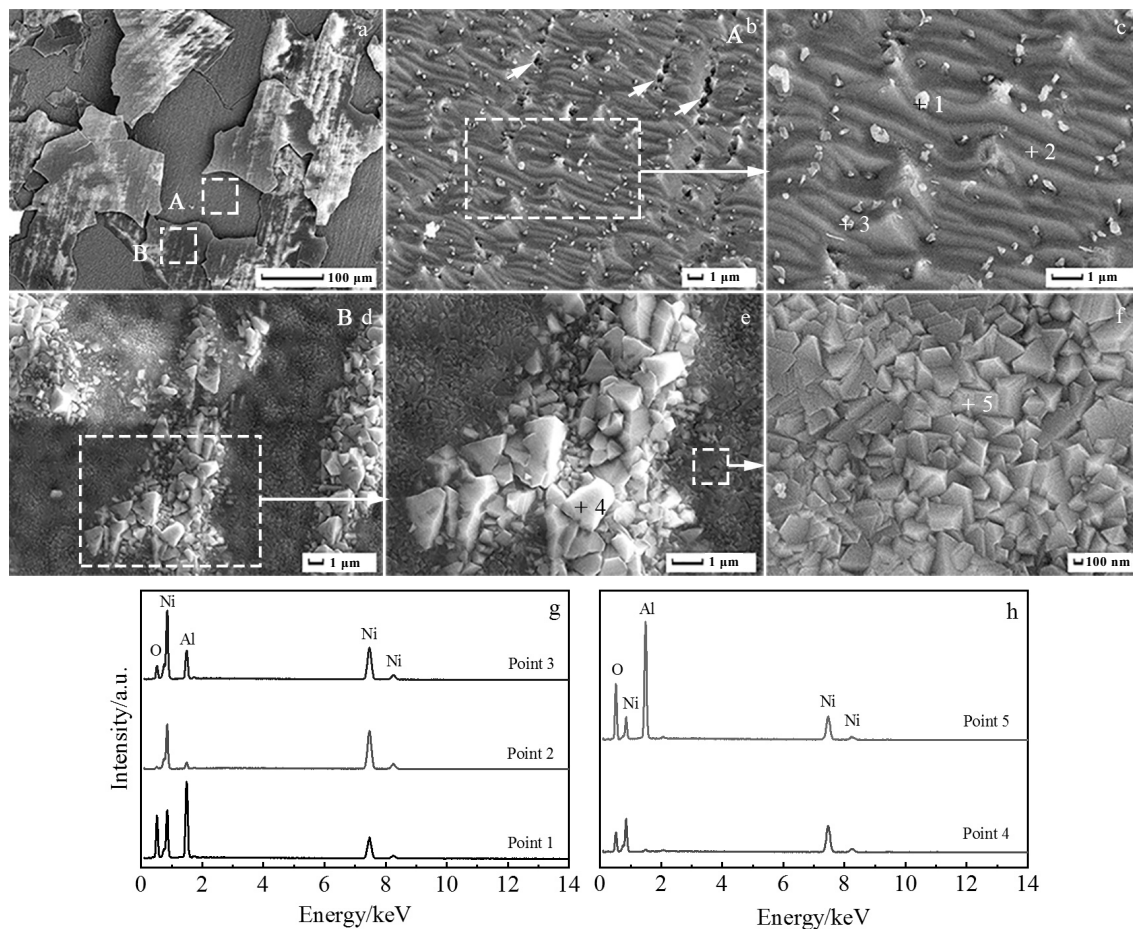


图 7 1#试样 1100 °C 氧化后表面 SEM 形貌及 EDS 图谱

Fig.7 SEM images of surface morphologies (a~f) and EDS results (g, h) of sample 1# after oxidation at 1100 °C: (a) surface morphology, (b, c) zone A marked in Fig.7a, (d~f) zone B marked in Fig.7a; (g) EDS spectra of points 1, 2, 3 marked in Fig.7c, (h) EDS spectra of points 4, 5 marked in Fig.7e, 7f

7b 中 A 区域表面为波浪形, 无氧化物覆盖, 仅存在颗粒状物质, 且有小的孔洞, 如图中白色虚框线所示。图 7c 为 A 区域高倍 SEM 像及 EDS 分析点位置。对比 Points 1~3 的能谱 (图 7g) 可见, Point 2 处几乎没有 O 元素, 为裸露的基体, 而 Points 1 和 3 为氧化物, 均含有 Ni 和 Al, 成分近似于 NiAl_2O_4 , 其中 Point 1 具有更高的氧。图 7d~7f 为 B 区域低倍和高倍 SEM 形貌, 白亮区域为较大块状物 (Point 4), 呈岛状分布在紧密堆积的暗灰色小块状相 (Point 5) 上面。由 Points 4 和 5 的 EDS 能谱 (图 7h) 判断, 二者分别为 NiO 和 NiAl_2O_4 。1#样品中未发现 Al_2O_3 。

图 8a 为 2#样品氧化后表面 SEM 形貌。有大块氧化物分布, 且边缘翘起, 呈现出 C、D 和 E 3 个典型区域。图 8b 为 C 区域放大像, 存在明暗差异, 对 C-1 与 C-2 位置进一步观察, 高倍 SEM 照片如图 8c 和 8d

所示。结合图 8g 中 EDS 结果判断, C-1 位置 Point 6 处为片状 Al_2O_3 , C-2 区域为少量片状 Al_2O_3 (Point 7) 分布在紧密的 NiAl_2O_4 (Points 8 和 9) 上。由图 8h 中 Points 10 和 11 能谱可知, 图 8e 中 D 区域为团簇状 NiO, 较为疏松, 空隙较多, 如白色箭头所示。图 8f 为 E 区域高倍 SEM 形貌, 存在较多“沟壑”, 表面呈条纹状, Points 12 和 13 能谱 (图 8h) 表明 E 区域为裸露的基体。

图 9a 为 3#样品氧化后形貌。整体较为平滑, 局部有不规则片状氧化产物, 对 Zone 1 和 Zone 2 进行观察。图 9b 为 Zone 1 处放大图, 图 9c~9e 分别为 F、G 和 H 区域高倍 SEM 照片和 EDS 分析点位置。图 9c 为 F 区域 SEM 放大像, 呈波浪状。图 9j 显示, Point 14 基本不含氧, 为基体, 而 Points 15 和 16 成分趋近于 NiO。图 9d 显示 G 区域为密实的胞状 NiO (Point 17 能谱)。图 9k 中 Points 18 和 19 能谱表明 H 区域为裸

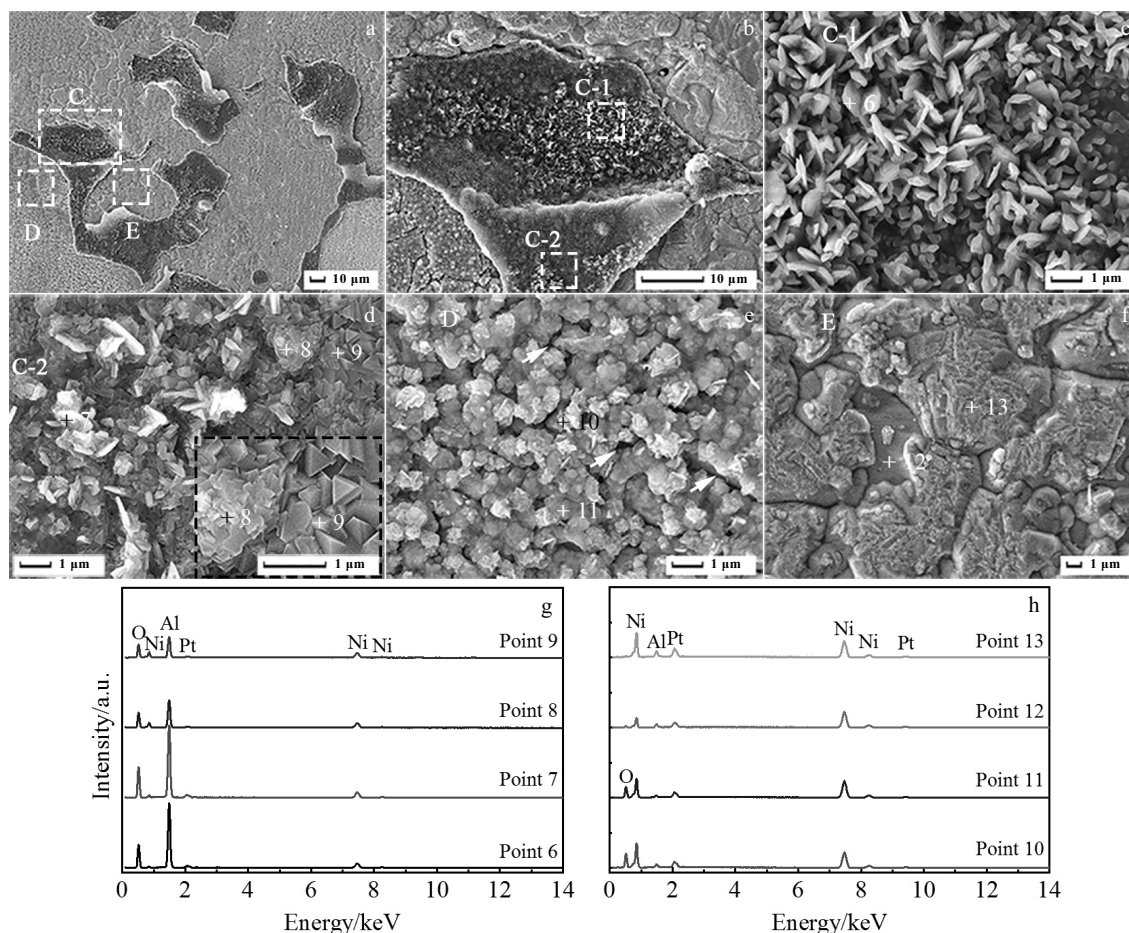


图 8 2#试样 1100 °C 氧化后表面 SEM 形貌及 EDS 图谱

Fig.8 SEM images of surface morphologies (a~f) and EDS results (g, h) of sample 2# after oxidation at 1100 °C: (a) surface morphology, (b) zone C marked in Fig.8a, (c, d) zone C-1, C-2 marked in Fig.8b, (e) zone D marked in Fig.8a, (f) zone E marked in Fig.8a; (g) EDS spectra of points 6, 7, 8, 9 marked in Fig.8c, 8d, and (h) EDS spectra of points 10, 11, 12, 13 marked in Fig.8e, 8f

露的基体, 表面较为光滑, 有不规则浅槽, 见图 9e。Zone 2 中 J 区域(图 9f 和 9g)同样为胞状 NiO , Points 20 与 17 能谱(图 9j)基本相同。由图 9h、9i 和 9k 可知, Zone 2 中 K 区域存在大量颗粒状(Point 21)和团状(Point 22) NiAl_2O_4 。

图 10a 为 4#样品氧化后局部氧化膜破裂位置附近 SEM 形貌。氧化膜表面较为致密、平整, 破碎边缘有一定程度的翘曲。图 10b~10f 为氧化膜和裸露区域高倍 SEM 像, 结合 Points 23 和 24 能谱(图 10g), 可见 L 和 M 区域为 NiAl_2O_4 和少量条块状 Al_2O_3 。 NiAl_2O_4 致密性较好(图 10c), 但局部存在裂纹, 如图 10d 中白色箭头所示, Al_2O_3 则较为疏松(图 10e)。图 10f 为 N 区域高倍 SEM 形貌, 存在大量凹坑, 且凹坑侧壁呈“梯田”状(图 10f)。结合图 10h 中 Points 25 和 26 能谱信息判断, N 区域为裸露的基体。该样品中

未发现 NiO 。

2.3 Pt 改性 Ni_3Al 基合金等温氧化产物 XPS 分析

图 11 为 Ni-xPt-25Al ($x=0, 10, 20, 30, \text{at}\%$) γ' 相合金 1100 °C 氧化后, 表面氧化膜的 XPS 分析总谱图。可见氧化产物中均存在 Ni、Al、O 和 C 4 种元素。图 11b~11d 中结合能(binding energy, BE)为 70.9 eV 的 $\text{Pt } 4f_{7/2}$ 与 $\text{Al } 2p$ 的特征峰有叠加的可能, 后续对 $\text{Ni } 2p$ 、 $\text{Al } 2p$ 、 $\text{O } 1s$ 、 $\text{C } 1s$ 和 $\text{Pt } 4f$ 进行窄谱测定与分析。 $\text{C } 1s$ 的结合能($\text{BE} = 284.8 \text{ eV}$)用于谱图校正, 后文中未对其进行详述。图 11 中 $\text{O } 1s$ ($\text{BE} = 530.8 \text{ eV}$)特征峰强度很高, 说明存在大量氧化物, 对比图 11a~11d 从无 Pt 到 Pt 添加量不断增加, 其特征峰的位置与相对强度基本一致。通过对 γ' 相合金 1100 °C 氧化后 SEM 形貌与 EDS 分析, 并综合其他学者的研究结果^[3,8,9,16,20-29], 初步判断 γ' 相合金在室温至 1100 °C 的

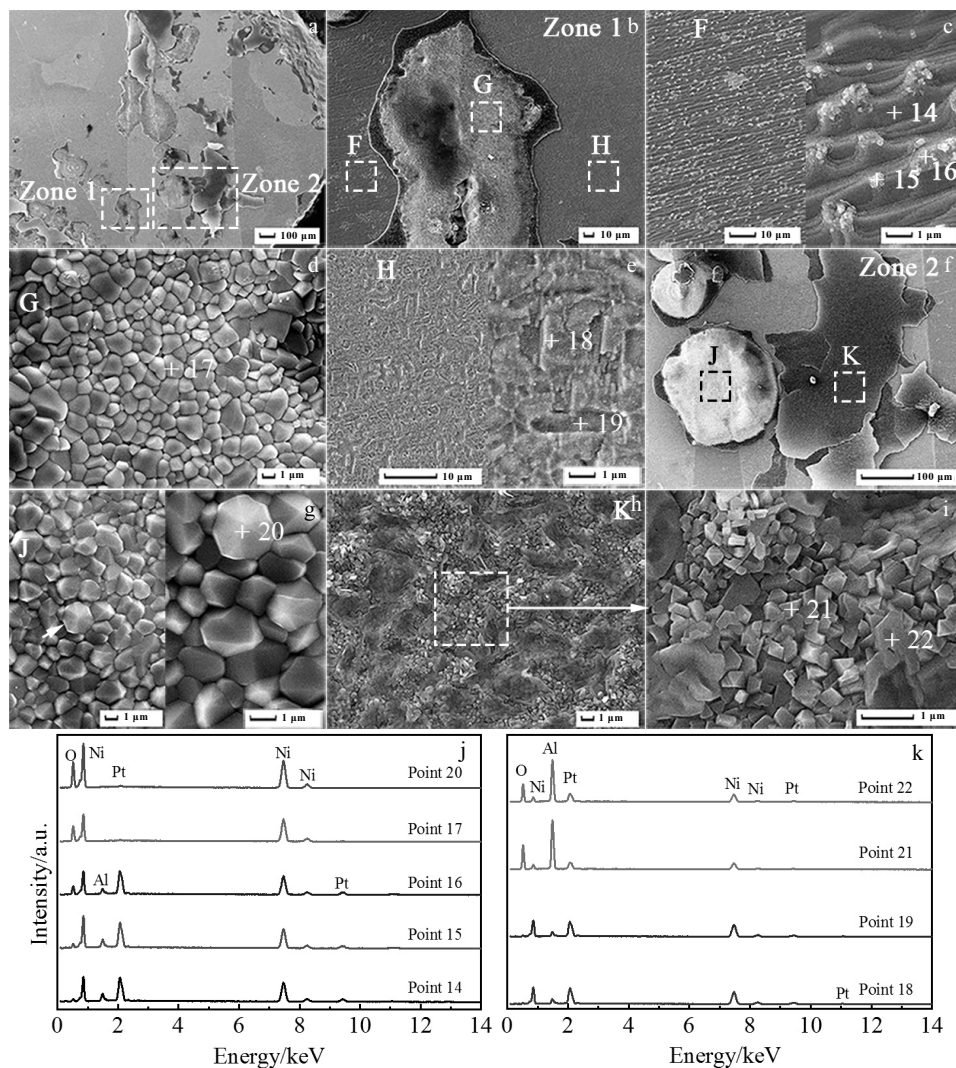


图 9 3#试样 1100 °C 氧化后表面 SEM 形貌及 EDS 图谱

Fig.9 SEM images of surface morphologies (a~i) and EDS results (j, k) of sample 3# after oxidation at 1100 °C: (a) surface morphology, (b) zone 1 marked in Fig.9a, (c~e) zone F, G, H marked in Fig.9b, (f) zone 2 marked in Fig.9a, (g) zone J marked in Fig.9f, (h, i) zone K marked in Fig.9f; (j) EDS spectra of points 14, 15, 16, 17, 20 marked in Fig.9c, 9d, 9g, (k) EDS spectra of points 18, 19 in Fig.9e and points 21, 22 in Fig.9i

氧化过程中可能存在的氧化物有 Al_2O_3 、 NiO 、 NiAl_2O_4 和过渡态氧化物 AlO_x ，且在氧化产物中可能有 Pt 单质析出。因此，从众多 XPS 研究结果选定了 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 、 $\text{Al } 2p$ 、 $\text{O } 1s$ 和 $\text{Pt } 4f_{7/2}$ 4 个特征峰在不同化合物或单质中的结合能作为判断标准，见表 2，对 γ' 相合金氧化产物进行分析。

图 12 为 1#~4# γ' 相合金 1100 °C 氧化后表面 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 、 $\text{Al } 2p$ 、 $\text{O } 1s$ 和 $\text{Pt } 4f_{7/2}$ 的 XPS 谱图，并根据表 2 中各元素在不同化合物中特征峰进行了标定。图 12 中，横向分别为同一样品中 Ni, Al, O 和 Pt 不同元素的 XPS 窄谱，从上至下依次为样品 1#、2#、3#和 4#；

纵向为 1#~4#不同样品中同一元素的 XPS 谱图，比较峰形的变化，显示不同样品中相同元素的化学位移变化情况，由左至右分别为 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 、 $\text{Al } 2p$ 、 $\text{O } 1s$ 和 $\text{Pt } 4f_{7/2}$ 。图 12a 为 1#样品的 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ XPS 窄谱。可见 NiAl_2O_4 中 Ni 所处状态占据主峰中心位置，同时 NiAl_2O_4 中 Al 和 O 也分别占据了 $\text{Al } 2p$ 和 $\text{O } 1s$ 的主峰中心位置。同样通过比较 NiO 、 Al_2O_3 和 AlO_x 在 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 、 $\text{Al } 2p$ 和 $\text{O } 1s$ 中的占位情况推断存在一定量的 AlO_x 和 NiO ，而 Al_2O_3 较少，这与 1#样品 SEM 形貌和 EDS 分析结果基本相符。图 12a' 为 2#样品的 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ XPS 窄谱。相比于图 12a，可见主峰发生了分离，此

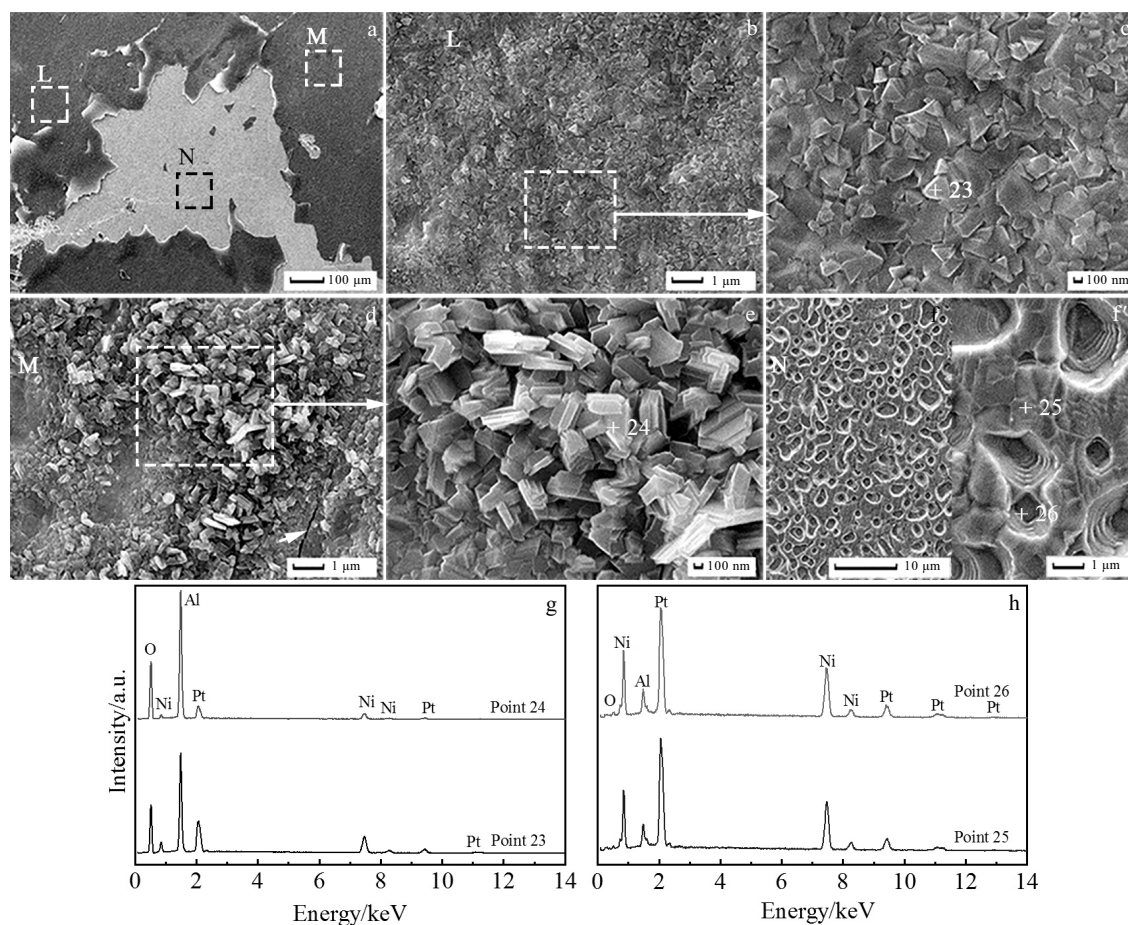


图 10 4#试样 1100 °C 氧化后表面 SEM 形貌及 EDS 图谱

Fig.10 SEM images of surface morphologies (a~f) and EDS results (g, h) of sample 4# after oxidation at 1100 °C: (a) surface morphology, (b, c) zone L marked in Fig.10a, (d, e) zone M marked in Fig.10a, (f) zone N marked in Fig.10a; (g) EDS spectra of points 23, 24 marked in Fig.10c, 10e, and (h) EDS spectra of points 25, 26 marked in Fig.10f'

时最强峰位更靠近 Ni^0 , 表明 2#样品中存在较多[Ni] ($[M]$ 表示原子态的元素 M), 以单质 Ni 的形式固溶于化合物中, 亦或存在于 Ni_3Al 基体中。结合 SEM 和 EDS 结果 (图 8f 和 Point 12 和 13), 推断为基体组织中的 Ni。由图 12a'和 12c'可以推断其中含有较多的 NiAl_2O_4 和 NiO , 根据图 12b'和 12c'判断 Al 氧化物可能为过渡态 AlO_x 。图 12d'为 Pt $4f_{7/2}$ 谱图。其特征峰与 Al 2p 的特征峰重叠, 但结合图 12d 中 Pt 单质的 Pt $4f_{7/2}$ 谱图, 可见 Pt $4f_{7/2}$ 特征峰并非单一存在, 还应有与它同时出现的卫星峰 (Pt^0 Stallite) Pt $4f_{5/2}$, 两峰间的距离为 3.35 eV, 且二者的峰面积也有固定比例 $4f_{7/2}:4f_{5/2}=4:3$, 由此推断 2#样品表面氧化物中含 Pt 的可能性很小。在关于 Pt 改性铝化物涂层或 Pt 改性镍基高温合金的研究中尚未发现 Pt 的氧化物, 因此本研究在对 Al 2p 的谱峰分析中忽略了 Pt $4f_{7/2}$ 的影响。图 12a''

中 Ni^0 处峰强较为突出, 3#样品氧化后表面可能存在 [Ni], 结合图 12c''分析 Ni 的氧化物种类, 推断 3#样品中 Ni 的氧化物为 NiAl_2O_4 和 NiO 。从图 12b''可知, NiAl_2O_4 处于 Al 2p 谱峰中心位置, 可能存在较多 NiAl_2O_4 。图 12b''和 12c''判断 Al 的氧化物形式以 AlO_x 为主。在图 12d''中 Pt $4f_{7/2}$ 谱图中出现较强的峰, 3#样品表面可能存在 [Pt], 其 EDS 结果显示, 部分 O 含量超过 40at%的点处也存在一定量的 Pt, 如 Point 16, 21 和 22。由此推断在 NiO 和 NiAl_2O_4 氧化物中可能固溶了少量的 Pt。4#样品的 Ni $2p_{3/2}$ 、Al 2p 和 O 1s 谱图 12a'''、12b'''和 12c'''中可见 NiAl_2O_4 均处于主峰中心位置, 较强的为 AlO_x , 其氧化物主要为 NiAl_2O_4 , 其次为 AlO_x , 以及少量的 NiO , 与 SEM 和 EDS 分析结果基本一致。对比图 12 中不同 Pt 含量样品的 Ni $2p_{3/2}$ 、Al 2p 和 O 1s 峰形, 可见在含 10at% Pt 的 2#样品中出

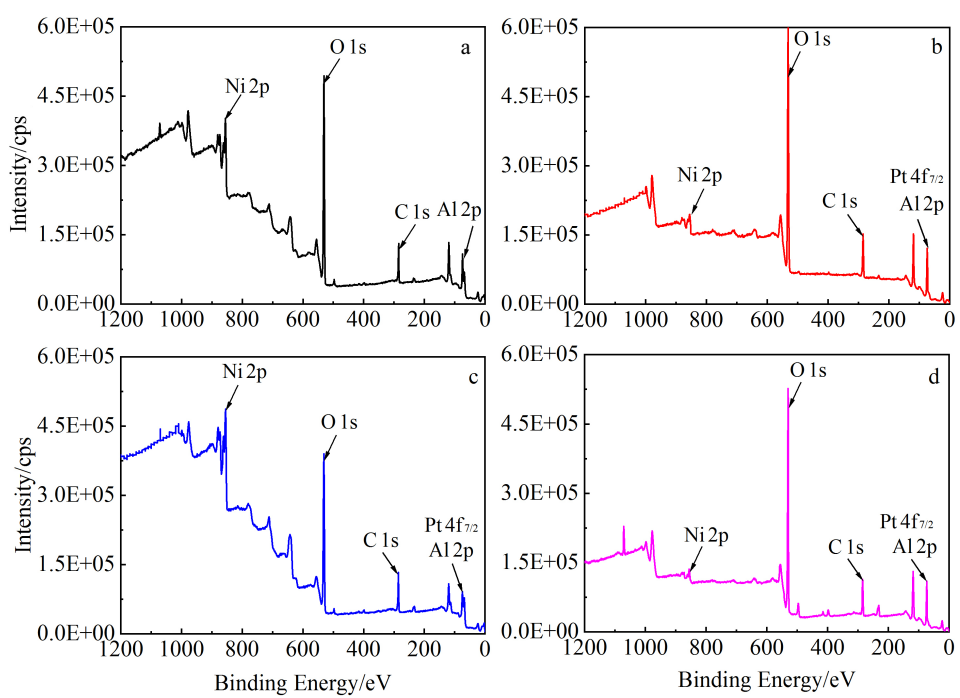


图 11 γ' 相合金样品 1100 °C 氧化后表面 XPS 总谱

Fig.11 XPS survey spectra for the surfaces of γ' structured alloy samples after oxidation at 1100 °C: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, and (d) 4#

表 2 不同化合物的 XPS 特征峰结合能

		Metal		Cation		Oxygen (O1s)		Refs.
		BE/eV	FWHM/eV	BE/eV	FWHM/eV	BE/eV	FWHM/eV	
Ni 2p	Ni ⁰	852.7~853.1	1.2	-	-	-	-	[25-32]
	Ni ₃ Al	852.8	1.2	-	-	-	-	[27]
	NiO	-	-	853.9~854.9	1.4	529.4~530.3	1.1~1.3	[24,25,28-30, 33]
	NiAl ₂ O ₄	-	-	856.1~857.2	2.5	531.1~532.7	2.3	[28,30,31,33]
Al 2p	Al ⁰	72.4~72.8	0.8	-	-	-	-	[27,32,34,35]
	Ni ₃ Al	72.4	0.8	-	-	-	-	[23,27,36,37]
	NiAl ₂ O ₄	-	-	73.8~74.8	1.6	531.1~531.4	-	[27]
	Al ₂ O ₃	-	-	75.8	1.6	532.7	2.3	[27]
	AlO _x	-	-	74.1	-	531.4	-	[29]
	Pt 4f	Pt ⁰	70.9	-	-	-	-	[32]

现明显的 Ni 2p_{3/2} 和 O 1s 主峰分裂, Al 2p 峰形变宽, 且各峰的中心位置均为 NiAl₂O₄; 当 Pt 含量达到 20at% 时, 3#样品 Ni 2p_{3/2} 仅峰形变宽, 未发生分裂, 而 Al 2p 和 O 1s 的峰形与无 Pt 的 1#样品基本一致, 略有变宽; 当 Pt 含量增加到 30at% 时, 4#样品 Ni 2p_{3/2} 峰形最窄, 未发生分裂, 中心位置为 NiAl₂O₄, Al 2p 峰形略有变宽, 而 O 1s 的峰形与无 Pt 的 1#样品基本一致。所以 Pt 的加入对 Ni 的影响较为明显, 二者可能存在一定的相互作用, 这与第一性原理计算和实验研究中关于 Pt 取代 Ni 的情况可能有密切关系。在 Ni-Al-Pt 三元系中从 Ni₃Al 到 Pt₃Al 相的结构演变的研究中发现^[38-40], 随

着 Pt 含量的提高晶体结构、原子占位等都呈现出显著的变化。

2.4 γ' 相合金短时氧化过程分析

综合 SEM 形貌观察、EDS 测定和 XPS 分析可知, γ' 相合金经升温 and 等温氧化后其氧化产物主要为 AlO_x、Al₂O₃、NiO 和 NiAl₂O₄。Al₂O₃ 是一种酸碱两性氧化物, 可由阳/阴离子共同形成导体^[41], 其生长通过 O²⁻向内渗透完成; NiO 是一种 p 型导电氧化物, 由阳离子 (Ni²⁺) 向外扩散形成。结合 Velon 和 Olefjord^[42] 提出的 Ni₃Al 表面氧化物不同温度的生长模型, 图 13a 和 13b 分别展示了 Al₂O₃ 和 NiO 2 种氧化物在升温初

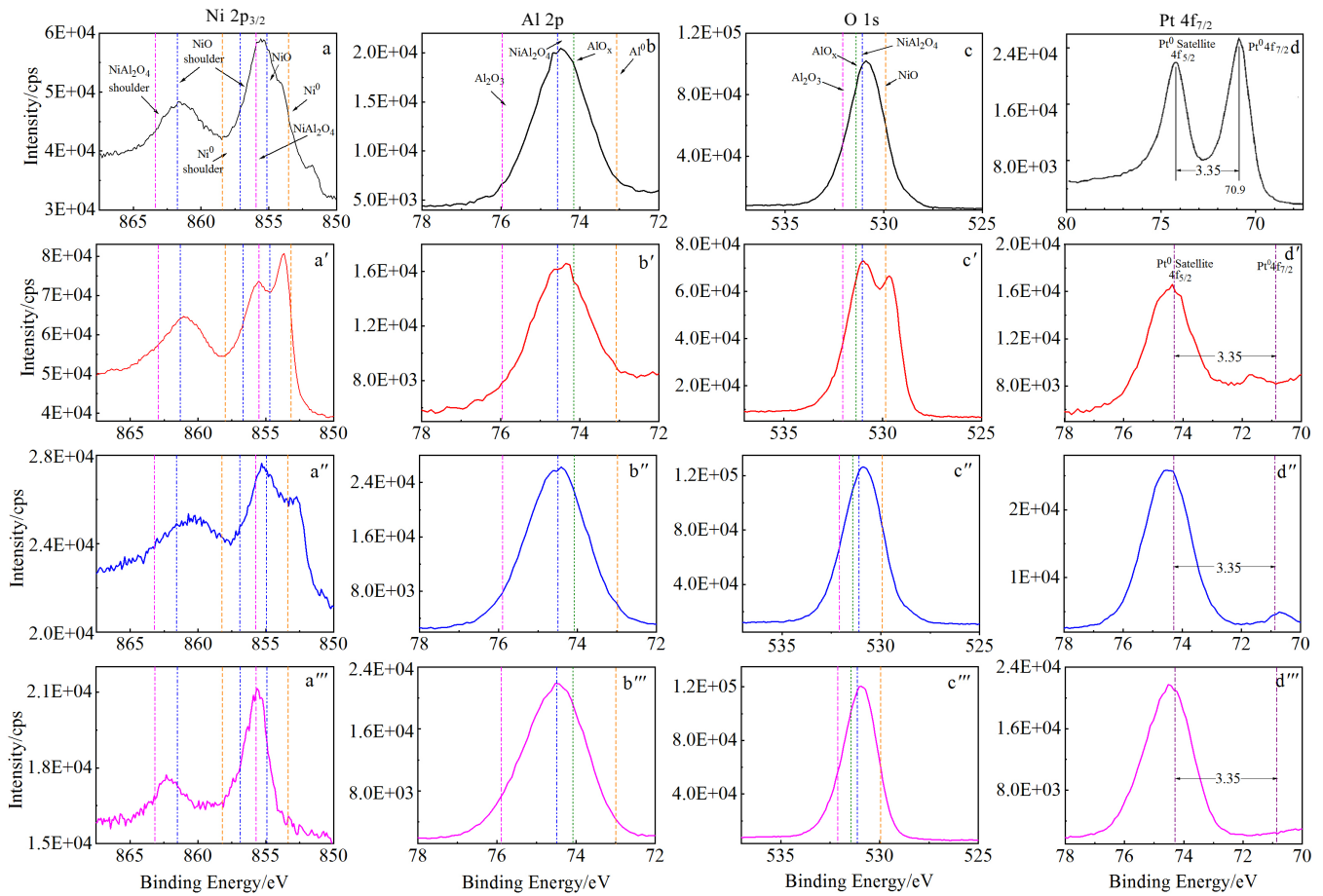


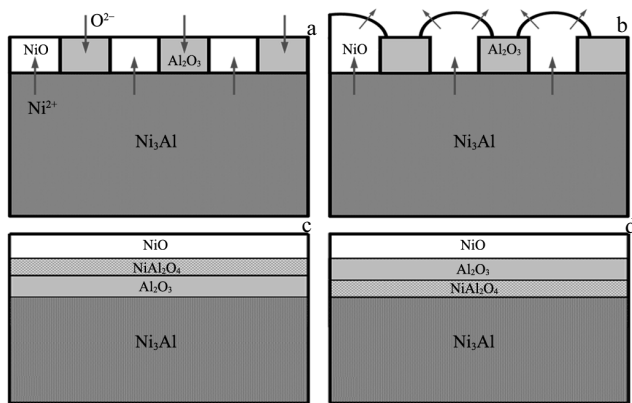
图 12 γ' 相合金样品 1100 °C 氧化后表面 XPS 谱图

Fig.12 XPS spectra for the surfaces of γ' alloy samples after oxidation at 1100 °C: (a~d) 1#, (a'~d') 2#, (a''~d'') 3#, and (a'''~d''') 4#; (a~a''') Ni 2p_{3/2}, (b~b''') Al 2p, (c~c''') O 1s, and (d~d''') Pt 4f_{7/2}

始阶段 (~300 °C 时) 和升温过程中 (~500 °C 时) 的生长模型。随氧化时间延长, Ni 的氧化物为 NiO 和 NiAl_2O_4 的混合物, 这主要依赖于 Ni^{2+} 和 Al^{3+} 阳离子的向外扩散^[42]。Velon 和 Olefjord 实验发现, 在室温 (0.02 MPa O_2)、300 和 500 °C (10⁻⁷ MPa O_2) 等不同条件下仅 5 min 后即会生成 NiAl_2O_4 ^[42]; 也有研究认为空气环境中 Ni_3Al 在 500 和 700 °C^[43], 或 750、850 和 1000 °C 时^[44,45] 并不形成尖晶石 (NiAl_2O_4)。但在众多实验结果中发现, NiAl_2O_4 是以层状存在的, 如图 13c 和 13d 所示。主要存在 2 种分布方式: (1) 1000 °C 氧化后, 以中间层的形式存在于最外层 NiO 层和内层 Al_2O_3 层之间^[46]; (2) 1200 °C 氧化后, 则存在于 Al_2O_3 层之下^[47]。本实验表明: 1100 °C 条件下 γ' 相系列合金的氧化产物中均有 NiAl_2O_4 。1# 样品中形成较多且致密的 NiAl_2O_4 , 与少量 NiO 共存, 如图 7d 和 7e 所示。2# 样品中在 Al_2O_3 周围存在较多的 NiAl_2O_4 , 见图 8b 和 8c, 由氧化后样品表面的形貌特征判断其氧化产物从

基体向外依次为 NiO | NiAl_2O_4 | Al_2O_3 。3# 样品中氧化产物主要为 NiAl_2O_4 (图 9h 和 9i), 及少量致密的 NiO (图 9d 和 9g)。对比图 6c 与图 9a 可见, 3# 样品表面的大量 NiAl_2O_4 氧化物 (图 9f 中 K 区域所示部分) 有脱落现象, 致使在氧化后的图 9a 形貌中出现大量的基体裸露 (图 9b 中 F 和 H 区域), 可能是由于形成的 NiAl_2O_4 层与基体间粘结性差、易剥落, 导致样品在取放过程中发生了氧化层脱落。4# 样品的氧化产物主要为 Al_2O_3 和 NiAl_2O_4 , 且形成的氧化膜更为完整和致密, 如图 10b~10e 所示。

综上可知, Pt 的加入使得 γ' 相系列合金在 1100 °C 空气条件下氧化时, 形成较多 NiAl_2O_4 。目前对于尖晶石 NiAl_2O_4 的形成机理尚未形成统一观点, 从热力学角度判断, 存在多种可能。表 3 为主要的反应过程 (3)~(6) 及室温下的标准吉布斯自由能数据, 其中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 需在更高温度形成, 这里仅是选用其热力学数据作为参考计算使用。反应 (5) 中 ΔG° 是由文献 [48] 中 900

图 13 Ni₃Al 表面氧化物生长与分布模型Fig.13 Model for the oxide growth and distribution on Ni₃Al^[42-45].

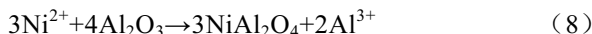
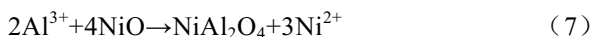
(a) 300 °C, (b) 500 °C, (c) 1000 °C, and (d) 1200 °C

表 3 NiAl₂O₄ 反应过程及标准吉布斯自由能Table 3 Reactions leading to formation of NiAl₂O₄ and standard Gibbs free energy

Reaction		$\Delta G_{298K}^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Refs.
$\text{NiO} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$	(3)	-25.1	[42]
$\text{Ni} + 2\text{Al} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$	(4)	-1819.2	[42]
$\text{Ni} + 1/2\text{O}_2 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$	(5)	-220.0	[42,48]
$4\text{NiO} + 2\text{Al} \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4 + 3\text{Ni}$	(6)	-951.0	[42]

和 1400 °C 条件下的数据外推计算所得。反应(4)的 ΔG_{298K}^0 最低, 最可能成为 NiAl₂O₄ 的形成方式, 但由于缺乏动力学相关判据, 其它反应方式难以排除。

Pettit 等人^[49]利用 NiO/Al₂O₃ 固-固扩散偶研究高温下 NiAl₂O₄ 的形成过程。在 1200、1300、1400 和 1500 °C 进行了大量实验, 提出高温下 NiAl₂O₄ 分别在 NiO/NiAl₂O₄ 和 Al₂O₃/NiAl₂O₄ 界面生成的反应机制, 即在 Ni²⁺ 和 Al³⁺ 离子作用下, 其界面处反应分别如式 (7) 和 (8) 所示:



结合实验结果和反应过程认为, 在 NiO/NiAl₂O₄ 和 Al₂O₃/NiAl₂O₄ 界面处生成 NiAl₂O₄ 的量之比约为 1:3.2。

因此, 在不同温度范围内 NiAl₂O₄ 的形成可能由不同的反应过程所控制。结合图 14 中 Ni-Al 系合金氧化机制与成分和温度的关系可知, 1#样品 Ni-25Al 位于 Group II 区域, Al 含量较高, 氧化初期合金表面氧化产物为 Al₂O₃ 和 NiO, 随着 Al 的消耗, 表层氧化膜下的 Al 含量降低, 无法继续形成 Al₂O₃, 进而生成 NiO, 同时 NiO 的生长速度大于 Al₂O₃, Ni 的消耗又

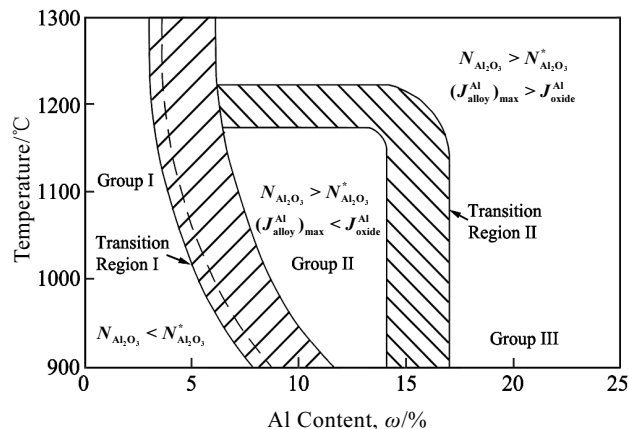


图 14 Ni-Al 系合金氧化机制与成分和温度的关系

Fig.14 Mechanism of oxidation for Ni-Al alloys depending on temperature and composition^[50]

使得 Al 含量得以升高, 又会生成 Al₂O₃。随着反应时间的延长, NiO 与 Al₂O₃ 反应生成 NiAl₂O₄。1#样品部分区域存在较多的空洞, 如图 7b 中白色箭头所示, 可能是由于氧化初期 Al 向外扩散, 形成 Al₂O₃, 在氧化过程中的扩散主要是以空位扩散机制为主, 产生了 Kirkendall 效应导致氧化膜与基体界面处出现空洞, 这也降低了氧化膜与基体之间的粘结性, 引发氧化膜的破裂或脱落^[16,51,52]。由图 2 可见, 随着 Pt 的加入, 氧化初期的氧化膜快速生成, 各含 Pt 样品氧化增重均大于无 Pt 的 1#样品, 与长时高温氧化样品的增重变化看似相互矛盾, 但实则长期氧化过程中加 Pt 样品更好的抗氧化性能提供了基础。前期快速形成完整、致密的抗氧化膜才能有效缓解或阻隔氧气的持续渗透, 随氧化时间的延长, 其氧化增重速率将会逐渐降低。当 Pt 含量为 10 at% 和 30 at% 时, 氧化产物主要分别为 Al₂O₃+NiO 和 Al₂O₃+NiAl₂O₄, 对比氧化物形貌图 8c 和图 10e, 判断前者针(片)状氧化物可能为 θ -Al₂O₃, 后者块状氧化物可能为 α -Al₂O₃。当 Pt 含量为 20 at% 时, 氧化产物则主要为 NiO+NiAl₂O₄。

Pt 的加入对 γ' -Ni₃Al 合金在升温过程和等温阶段的增重、氧化产物的形成具有显著影响。短时高温氧化行为的研究, 有利于深入理解 Pt 改性 $\gamma+\gamma'$ 涂层的抗氧化性能。

3 结 论

1) 对 STA 测得连续增重数据的分析表明升温 and 等温阶段 Pt 改性的 Ni₃Al 基合金的氧化动力学特征分别符合线性氧化和抛物线氧化规律, 并通过数据拟合

获得了不同阶段各样品的氧化速率常数。

2) 随着 Pt 含量 ($x=0, 10, 20, 30, \text{at}\%$) 的增加, Ni- x Pt-25Al 样品的氧化产物分别为 NiO+NiAl₂O₄、Al₂O₃+NiO、NiO+NiAl₂O₄ 和 Al₂O₃+NiAl₂O₄; 氧化产物从大量小块散落分布逐渐变为大块连续分布, 且氧化膜的完整性、致密性均有所改善。

3) Pt 的添加有利于升温 and 等温氧化初期氧化物的快速形成, Pt 的添加使得等温阶段的氧化速率 k_p 显著增大: 其中 Pt 含量为 20at% 时的 k_p 最大, 是 Ni-25Al 合金 k_p 的 20 余倍。

参考文献 References

- [1] Kim M T, Jung J S. *Surface and Coatings Technology*[J], 2002, 161(2-3): 218
- [2] Cao G H, Ou T P, Jiang H *et al.* *Journal of Materials Research* [J], 2010, 25(6): 1191
- [3] Gleeson B, Wang W, Hayashi S *et al.* *Materials Science Forum* [J], 2004, 461-464: 213
- [4] Hayashi S, Narita T, Gleeson B. *Materials Science Forum*[J], 2006, 522-523: 229
- [5] Lee C H, Kim H K, Choi H S *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2000, 124(1): 1
- [6] Matsumoto M, Yamaguchi N, Matsubara H. *Scripta Materialia* [J], 2004, 50(6): 867
- [7] Chen Y, Zhao X, Bai M *et al.* *Acta Materialia*[J], 2015, 86: 319
- [8] Schennach F. *Oxidation of Two Different Pt-aluminised Bond Coats*[D]. Edgbaston: University of Birmingham, 2012
- [9] Mu N. *High Temperature Oxidation Behavior of γ -Ni+ γ' -Ni₃Al Alloys and Coatings Modified with Pt and Reactive Elements* [D]. Ames: Iowa State University, 2007
- [10] Izumi T, Gleeson B. *Materials Science Forum*[J], 2006, 522-523: 221
- [11] Chen M W, Ott R T, Hufnagel T C *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2003, 163-164: 25
- [12] Chen M W, Glynn M L, Ott R T *et al.* *Acta Materialia*[J], 2003, 51(14): 4279
- [13] Tolpygo V K, Clarke D R. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(13): 3283
- [14] Tolpygo V K, Clarke D R. *Materials at High Temperatures*[J], 2000, 17(1): 59
- [15] Song Peng(宋 鹏), Lu Jiansheng(陆建生), Lv Jianguo(吕建国) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(2): 304
- [16] Song Peng(宋 鹏), Chen Rong(陈 榕), Feng Jing(冯 晶) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(11): 1504
- [17] Hayashi S, Gleeson B. *Oxidation of Metals*[J], 2009, 71(1-2): 5
- [18] Pint B A, Haynes J A, Zhang Y *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201(7): 3852
- [19] Wagner C. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1952, 99(10): 369
- [20] Taylor M P, Evans H E, Stekovic S *et al.* *Materials at High Temperatures*[J], 2012, 29(2): 145
- [21] Németh A A N, Crudden D J, Armstrong D E J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 126: 361
- [22] Fu C, Wang S, Kong W *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 2015, 84(1-2): 151
- [23] Evans S, Pielasze J, Thomas J M. *Surface Science*[J], 1976, 55(2): 644
- [24] Imaduddin S, Lad R J. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*[J], 1997, 15(3): 532
- [25] Kim K S, Winograd N. *Surface Science*[J], 1974, 43(2): 625
- [26] McIntyre N S, Cook M G. *Analytical Chemistry*[J], 1975, 47(13): 2208
- [27] Velon A, Olefjord I. *Oxidation of Metals*[J], 2001, 56(5): 415
- [28] Young E W A, Rivière J C, Welch L S. *Applied Surface Science*[J], 1987, 28(1): 71
- [29] Garza M, Magtoto N P, Kelber J A. *Surface Science*[J], 2002, 519(3): 259
- [30] Ng K T, Hercules D M. *Journal of Physical Chemistry*[J], 1976, 80(19): 2094
- [31] Shalvoy R B, Reucroft P J, Davis B H. *Journal of Vacuum Science and Technology*[J], 1980, 17(1): 209
- [32] Moulder J F. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* [M]. Waltham: Perkin-Elmer Corporation, 1995
- [33] Gavalas G R, Phichitkul C, Voecks G E. *Journal of Catalysis* [J], 1984, 88(1): 54
- [34] Addepalli S G, Ekstrom B, Magtoto N P *et al.* *Surface Science* [J], 1999, 442(3): 385
- [35] Libuda J, Winkelmann F, Bäumer M *et al.* *Surface Science*[J], 1994, 318(1-2): 61
- [36] Cappus D, Xu C, Ehrlich D *et al.* *Chemical Physics*[J], 1993, 177(2): 533
- [37] Tyuliev G T, Kostov K L. *Physical Review B*[J], 1999, 60(4): 2900
- [38] Jiang C, Sordet D J, Gleeson B. *Physical Review B*[J], 2005, 72: 184 203-1
- [39] Meininger H, Ellner M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 353(1-2): 207

- [40] Kamm J L, Milligan W W. *Scripta Metallurgica et Materialia* [J], 1994, 31(11): 1461
- [41] Kofstad P. *High Temperature Corrosion*[M]. Essex: Elsevier Applied Science, 1988: 389
- [42] Velon A, Olefjord I. *Oxidation of Metals*[J], 2001, 56(5-6): 425
- [43] Haerig M, Hofmann S. *Applied Surface Science*[J], 1998, 125(1): 99
- [44] Natesan K. *Oxidation of Metals*[J], 1988, 30(1-2): 53
- [45] Brill U. *Materials and Corrosion*[J], 1990, 41(12): 682
- [46] Choi S C, Cho H J, Kim Y J *et al. Oxidation of Metals*[J], 1996, 46(1-2): 51
- [47] Doychak J, Rühle M. *Oxidation of Metals*[J], 1989, 31(5-6): 431
- [48] Trumble K P, Rühle M. *Zeitschrift für Metallkunde*[J], 1990, 81(10): 749
- [49] Pettit F S, Randklev E H, Felten E J. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1966, 49(4): 199
- [50] Petit F S. *Trans Metall Soc AIME*[J], 1967, 239: 1296
- [51] Hou P Y, Izumi T, Gleeson B. *Oxidation of Metals*[J] 2009, 72: 109
- [52] Svensson H, Christensen M, Knutsson P *et al. Corrosion Science*[J], 2009, 51(3): 539

Short-Term High Temperature Oxidation Behavior of Pt-Modified Ni₃Al-Based Alloys

Zhang Zhixi, Cao Yiran, Cao Guanghui

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The Ni-xPt-25Al (x=0, 10, 20, 30, at%) alloys were fabricated by cold crucible levitation melting under argon atmosphere on a water-cooled Cu crucible. The effects of Pt content on crystal structures, oxidation kinetics, morphologies of oxides, and oxidation resistance of the Ni-xPt-25Al alloys were studied using X-ray diffraction, simultaneous thermal analyzer, scanning electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that Pt-modified Ni₃Al-based alloys still keep γ' phases with increasing Pt content. In heating up and isothermal periods, the oxidation kinetics of the Ni-xPt-25Al (x=0, 10, 20, 30, at%) alloys yield to the linear and parabolic kinetic laws, respectively. Pt plays a beneficial role in promoting the formation of oxides, meanwhile, the increased addition of Pt also improves the integrality and compactness of the oxide films.

Key words: Pt-modified Ni₃Al; short-term high temperature oxidation; oxidation rate; morphology of oxide; XPS

Corresponding author: Cao Guanghui, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China, Tel: 0086-21-66136568, E-mail: ghcao@shu.edu.cn