

CeO₂ 颗粒对铌合金表面镀渗复合涂层 抗氧化性能的影响

杨 阳, 黄祖江, 唐仕光, 董婉冰, 李伟洲, 张修海

(广西大学, 广西 南宁 530004)

摘 要: 为了提高铌合金的高温抗氧化性, 采用化学镀结合包埋渗技术在铌合金表面制备了含有 CeO₂ 颗粒的复合涂层, 研究了复合涂层的微观结构和高温抗氧化性能。结果表明, 不含 CeO₂ 的 Al/Ni 涂层以 NiAl 相为主, Al/Ni-CeO₂ 涂层则含 NiAl、NiAl₃、Al₃Nb 和 CeO₂ 等相。经 1000 °C 氧化测试, Al/Ni 复合涂层氧化 50 h 后增重为 8.0 mg/cm², 表面主要生成 Al₂O₃、AlNbO₄ 相; Al/Ni-CeO₂ 复合涂层 50 h 后氧化增重为 4.0 mg/cm², 表面以 Al₂O₃、CeO₂、NiAl、NiAl₃、Al₃Nb、AlNbO₄ 相为主。高温氧化后, 2 种涂层样品表面均生成连续致密的 Al₂O₃ 膜, 涂层与基体结合良好; 含 CeO₂ 的涂层, 其稀土氧化物主要在 Ni 膜拖拽力作用下富集于涂层互扩散区。稀土氧化物颗粒的添加细化涂层组织, 降低涂层中 Al 元素的消耗, 填补涂层中的孔洞, 增强了氧化膜与涂层的粘附力, 有效提高了涂层的抗氧化性。

关键词: 铌合金; 高温抗氧化性; 化学镀; 包埋渗; CeO₂ 颗粒

中图分类号: TG174.4; TG146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3953-08

高温材料是航空航天与核工业中制造高温结构件的重要材料。难熔金属铌密度适中 (8.6 g/cm³), 熔点高 (2468 °C), 延性和导热性好, 强度和比强度高, 被认为是最有希望得到广泛应用的超高温结构材料^[1]。但铌合金的抗氧化性能差, 纯铌甚至在 600 °C 就发生“粉化”现象。因此, 改进铌及铌合金的高温抗氧化性能具有重要意义。在表面涂覆防护涂层是提高其抗氧化性和兼顾高温力学性能的最佳办法^[2-4]。

包埋渗法制备的铝化物涂层是现有应用较广的涂层制备方法之一。铝的活性很高, 容易与氧结合在基体表面形成致密的氧化铝陶瓷层, 阻挡氧的扩散, 具有优良的抗氧化性^[5], 但铝化物涂层的 Al₂O₃ 膜在热生长降温的过程中易剥落, 单一的铝化物涂层应用受限。研究发现, 向铝化物涂层中添加稀土元素和稀土氧化物可提高氧化膜的黏附性能^[6,7]。Sun 等^[8]通过向渗铬涂层添加 CeO₂ 颗粒, 对涂层进行 900 °C 氧化, 发现 CeO₂ 颗粒的加入明显提高了渗铬层的抗氧化性能; 朱利敏等^[9]以低碳钢为基体, 利用电镀和包埋渗法制备复合涂层并加入 CeO₂ 颗粒, 在 900 °C 进行高温氧化实验, 结果表明 CeO₂ 改性的渗铝层抗氧化性能较好, 但该涂层在更高温度下的抗氧化性能尚未清楚。

NiAl 由于其熔点高 (1638 °C), 密度低 (5.95

g/cm³), 且抗氧化能力优异, 它已成为 Ni-Al 系金属间化合物的研究热点。郭明虎等^[10]在 Ti-Al 合金表面施加 Ni-Al 涂层后, 800 °C 氧化 300 h 后的氧化增重仅为不含涂层合金的 1/9; 欧桃平等^[11]通过包埋渗法, 在镍基合金表面制备 Ni-Al 涂层并对其进行 900 和 1100 °C 的高温氧化, 结果表明 Ni-Al 涂层能显著提高基体的抗氧化性能, 在涂层厚度相同的情况下, NiAl 涂层抗氧化性能优于 Ni-Al 系其他涂层。

化学镀 Ni 层孔隙小, 结晶致密, 结合力好, 具有特殊的机械、物理和化学性能等优点^[12,13]。将化学镀作为制备 NiAl 复合涂层的方法之一, 不仅可有效获得 Ni 元素, 最终形成 NiAl 相, 且镀层良好的结合力可作为复合涂层的中间层, 以提高涂层与基体间的结合。本研究先采用化学镀层获得中间层, 再利用包埋渗铝法, 即先镀后渗, 在铌合金表面制备复合涂层, 并在化学镀中加入微纳米 CeO₂ 颗粒, 研究 CeO₂ 颗粒对铌合金表面复合涂层抗氧化性能的影响。

1 实 验

基体材料选用铌合金 C103, 经线切割成 10 mm × 14 mm × 2 mm 片状后依次进行研磨、机械抛光, 再进行化学除油、酸洗、一次浸锌、退锌、二次浸锌等

收稿日期: 2016-12-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51371059, 51001032); 广西自然科学基金 (2014GXNSFCA118013); 广西高等学校高水平创新团队项目第二批; 广西自然科学基金创新研究团队项目 (2011GXNSFF018001)

作者简介: 杨 阳, 女, 1991 年生, 硕士生, 广西大学材料科学与工程学院, 广西 南宁 530004, 电话: 0771-3270152, E-mail: cathrynyang0210@163.com

预处理。首先在基材表面进行化学镀，再对含颗粒镀层的试样进行包埋渗铝，并采用不含颗粒的复合涂层作试验比对。其中主要过程和工艺参数如下：

(1) 化学镀镀液的配方为：硫酸镍 25 g/L，次亚磷酸钠 20 g/L，乙酸钠 18 g/L，柠檬酸三钠 18 g/L，氯化铵 20 g/L。工艺参数为：施镀温度 80 °C，镀液 pH 8，施镀时间 1 h。

(2) 微纳米 CeO₂ 颗粒浓度为 10 g/L，粒径为 10~80 μm。为了提高 CeO₂ 微粒的分散性，首先使用非离子表面活性剂对其进行活化处理，再加入镀液，利用磁力搅拌使其分散。

(3) 对含化学镀层的试样进行包埋渗铝：配方比例 10Al-3NaF-87Al₂O₃（质量分数）。将镀覆后的试样放入真空退火炉中，对试样进行抽真空；渗铝温度为 940 °C，在无保护的气氛下进行热处理。保温时间为 4 h。保温完成后炉冷。

采用 BMS203-RSR 洛氏硬度计压痕法定性考察了复合涂层的附着力，施加载荷约为 147 N，保载时间为 5 s。恒温氧化在马弗炉内进行。用感量为 1×10⁻⁴ 的电子天平称取样品氧化增重，利用 X 射线衍射仪 (XRD) 测定涂层的物相结构，用带能谱 (EDS) 的扫描电镜 (SEM) 分析涂层及其氧化后的表面和截面形貌及元素沿截面的分布。为了保护氧化膜，在制备氧化试样的截面样品前预先在其表面化学镀一层 Ni-P。

2 结果及分析

2.1 复合涂层微观结构

2.1.1 Al/Ni 涂层微观形貌及附着力测试

对镀 Ni 层和 Al/Ni 涂层进行 XRD 检测，如图 1 所示。镀 Ni 层主要物相为 Nb 和 Ni，其中 2θ=45° 处出现

“馒头”峰，说明镀 Ni 层呈非晶结构；镀渗工艺获得的 Al/Ni 涂层没有出现“馒头峰”，这是因为渗铝温度为 940 °C，非晶态的 Ni 层已转变为晶态，涂层主要含有 NiAl 相，还含有少量的 Ni₅Al₃、Al₃Nb、AlNb₂ 相等。

扫描电镜观察 Al/Ni 涂层的微观形貌如图 2 所示。镀 Ni 层表面为胞状物组织，颗粒均匀分布，结合紧密（图 2a）。观察其截面（图 2b），表明涂层厚度约为 10 μm，涂层与基体间结合有孔洞；图 2c 为镀渗复合涂层表面形貌，镀层经过渗铝后，表面变为细絮状组织，由其截面图（图 2d）可知涂层均匀且无孔洞，厚度约为 50 μm，这是涂层经过镀渗工艺，在渗铝时元素发生互扩散形成的（图 2e），对涂层进行 EDS 线扫描图说明 Al、Ni、Nb 元素均发生了扩散，生成新相 NiAl、Al₃Nb 相等，且 Ni 元素在涂层中部富集，涂层中间可能是 NiAl 相。

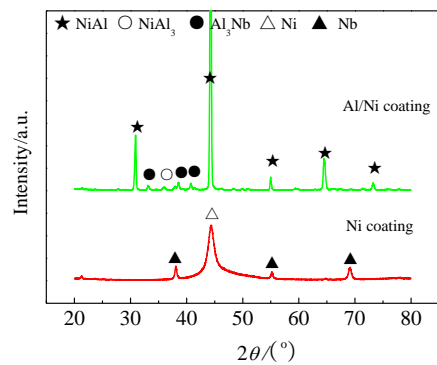


图 1 镀 Ni 层与 Al/Ni 涂层 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Ni coating and Al/Ni coating

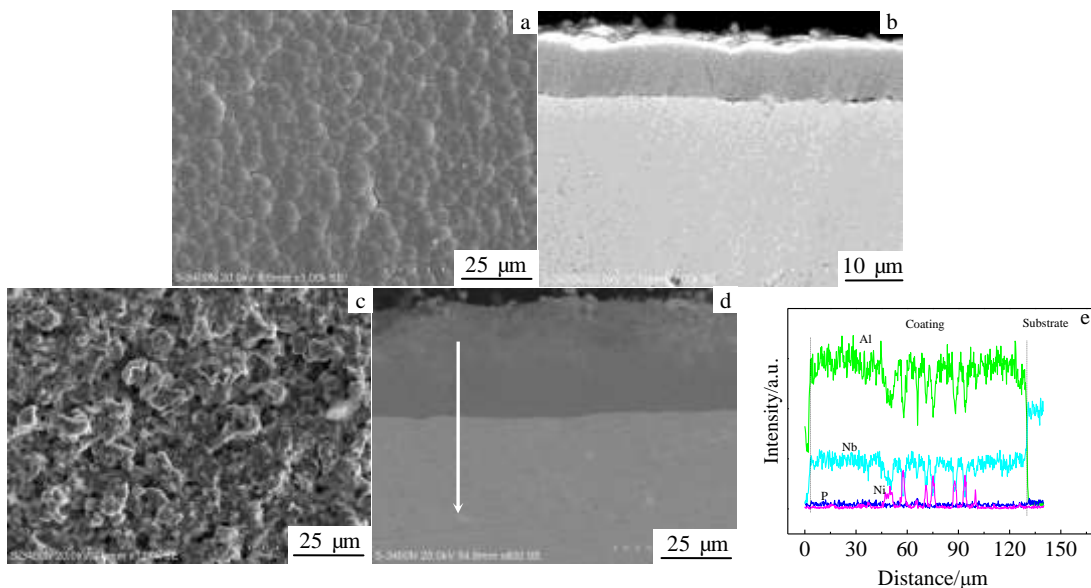


图 2 镀 Ni 层与 Al/Ni 涂层形貌及 Al/Ni 涂层的 EDS 线扫描分析

Fig.2 SEM images of Ni-P plating (a, b), SEM images of Al/Ni coating (c, d) and (e) EDS element line scanning of Al/Ni coating

图 3 是 Al/Ni 复合涂层压痕扫描电镜照片。可以看出，压痕四周明显有部分区域剥落，说明该涂层临界载荷低于 147 N。

检测到了 Ce 元素和 O 元素，说明涂层中存在 CeO₂ 相，与 XRD 检测结果一致。

2.1.2 Al/Ni-CeO₂ 涂层微观形貌及附着力测试

图 4 为化学镀 Ni-CeO₂ 镀层和 Al/Ni-CeO₂ 复合涂层 XRD 图谱。添加颗粒的镀层具备化学镀 Ni 层的非晶特征峰 Ni 相以及基体 Nb 峰外 (图 1)，还含有明显的 CeO₂ 峰；Al/Ni-CeO₂ 涂层中主要生成了 NiAl 相、NiAl₃ 相、Al₃Nb 相，涂层表面还含有较多 CeO₂ 相，说明 CeO₂ 颗粒经过渗铝后仍然很好地存在复合涂层中。

通过扫描电镜观察涂层的组织表面形貌和截面形貌如图 5。图 5a 为添加 CeO₂ 颗粒的镀 Ni 层，经能谱检测，表面的白色颗粒富 Ce 元素，可见 CeO₂ 是以粒胞的形式存在镀层中。观察图 5b 发现，镀 Ni 层添加 CeO₂ 颗粒后，颗粒填补了镀层的凹凸处的孔洞，使镀层与基体之间的结合较为紧密；图 5c 为含 CeO₂ 颗粒的镀渗复合涂层，对比图 2c，含稀土氧化物颗粒的涂层组织更为细小。经能谱检测发现灰色区域中 Nb 元素含量较多，推断该区域主要含 Al₃Nb；对应含颗粒涂层的截面如图 5d，Al/Ni-CeO₂ 涂层生长连续且均匀。渗铝层在镀镍层上扩散，但稀土氧化物颗粒尺寸较大，在一定程度上限制了涂层中元素的扩散，涂层的生长速度受到限制，因此含颗粒的涂层较薄，这也导致了图 5c 中 Nb 元素向外扩散较为严重。结合图 5e 可知，化学镀层经过渗铝后，镀层中的 Ni 元素扩散至富 Al 层中，Nb 元素也从内至外发生扩散，镀层和渗层间元素相互渗透，形成 NiAl、Al₃Nb 等物相。在图 5e 中也

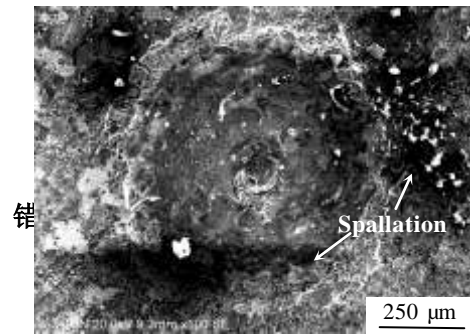


图 3 Al/Ni 涂层表面洛氏压痕形貌图

Fig.3 Morphology of Rockwell hardness indentation of Al/Ni coating

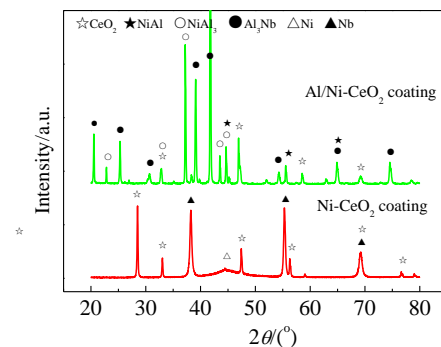


图 4 Ni-CeO₂ 镀层与 Al/Ni-CeO₂ 涂层 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of Ni-CeO₂ and Al/Ni-CeO₂ coating

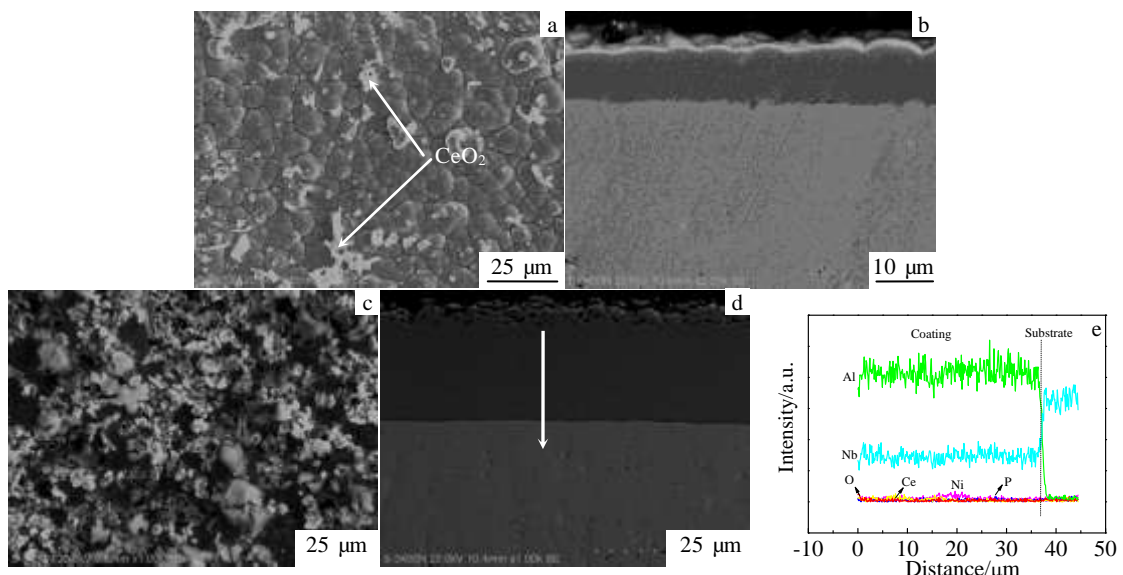


图 5 Ni-CeO₂ 镀层与 Al/Ni-CeO₂ 涂层形貌及 Al/Ni-CeO₂ 涂层的 EDS 线扫描分析

Fig.5 SEM images of Ni-CeO₂ (a, b), SEM images Al/Ni-CeO₂ coating (c, d) and (e) EDS element line scanning of Al/Ni-CeO₂ coating

Al/Ni-CeO₂ 涂层的压痕形貌如图 6 所示。该涂层除了清晰的压痕圈外,没有发现有明显的脱落区域,表明该涂层的临界载荷不低于 147 N。

2.2 涂层的氧化行为

2.2.1 氧化增重曲线

图 7 是不同涂层试样在 1000 °C/50 h 高温氧化增重曲线图。涂层氧化增重基本符合抛物线规律,加入 CeO₂ 颗粒的复合涂层氧化增重比无颗粒的复合涂层明显降低。基体由于氧化 20 h 后完全粉化,所以其氧化实验只测到 20 h,此时增重为 254.1 mg/cm²; Al/Ni 复合涂层样品氧化 20 h 增重为 7.2 mg/cm²,氧化 50 h 后增重为 8.0 mg/cm²; Al/Ni-CeO₂ 复合涂层在 20 h 氧化后增重为 2.2 mg/cm²,50 h 后氧化增重为 4.0 mg/cm²,2 种复合涂层的氧化后期增重速率均减小,说明复合涂层可提高铌合金基体的抗氧化性,CeO₂ 颗粒的添加更能提高基体合金的抗氧化性。

2.2.2 Al/Ni 涂层氧化产物

图 8 是经过高温氧化后 Al/Ni 涂层表面的 XRD 图谱,氧化后的涂层主要生成了 Al₂O₃ 相和少量的 AlNbO₄ 相。

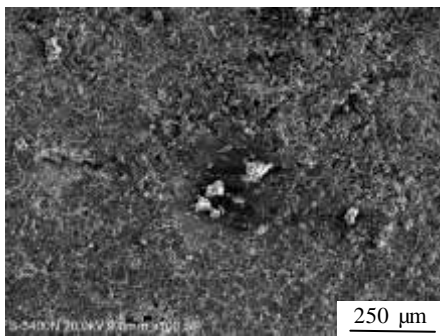


图 6 Al/Ni-CeO₂ 涂层表面洛氏压痕形貌图

Fig.6 Morphology of Rockwell hardness indentation of Al/Ni-CeO₂ coating

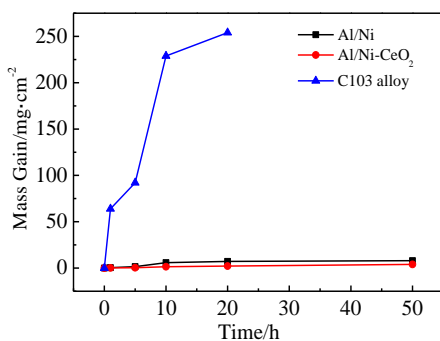


图 7 不同试样的氧化增重曲线图

Fig.7 Mass gains of different specimens at 1000 °C

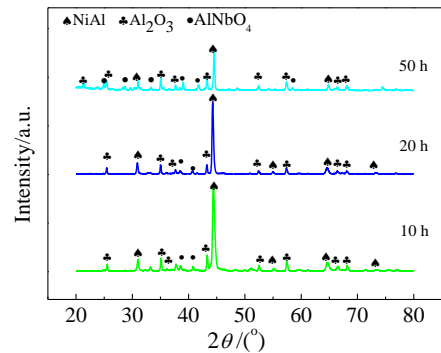


图 8 Al/Ni 涂层 1000 °C 氧化不同时间后表面的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of Al/Ni coating after 1000 °C oxidation for different time

对复合涂层 1000 °C 氧化后的样品观察微观形貌如图 9。由图 9a 可知,经过 10 h 氧化后,试样表面呈现为细小微尖组成的山脊状;而在 20 h 氧化后(图 9b),试样表面为块状和粒状组织,组织生长均匀,无孔洞现象;50 h 氧化后(图 9c),涂层表面以 Al₂O₃ 为主,出现少许孔洞和裂纹。涂层截面微观形貌(图 9d~图 9f)说明涂层保持较好的平整度,与基体、氧化膜间结合致密,抵抗 O 元素对基体的侵蚀。涂层外层以 Al₂O₃ 为主,由外而内逐渐转为以 NiAl、Al₃Nb 为主。随着氧化时间的延长,氧化膜厚度逐渐增大且致密,氧化膜上均出现孔洞,这可能是氧化时阳离子空位在氧化膜/涂层界面沉积形成的,该氧化膜虽连续,但观察仍可发现涂层内部也存在微小的孔洞,这可能是 Al、Ni 元素扩散产生的“柯肯达尔”效应引起的。由不同氧化时间截面图区域能谱(图 9g~图 9i)可以看出,O 元素的含量由氧化层到涂层内层均呈现出了急剧下降,说明涂层具有较强的抗氧化性;在前期氧化 10 h 的阶段,Al 元素在氧化膜区域含量最高,随着氧化时间的进行,Al 元素逐渐向

涂层内扩散, 3 个氧化时间的各个区域的 Al 元素含量均远大于 8%, 表明涂层中的 Al 含量可提高抗氧化性, 但氧化层中的 Al 含量从氧化 10 h 至氧化 50 h 后出现下降(10、20、50 h 的 Al 成分依次为 42.20 at%、38.54 at%、37.26 at%), Al 元素的来不及补充会导致

Al₂O₃ 的防护性下降, 这也与涂层中出现的孔洞缺陷等对应; Ni 元素在氧化 10 h 时, 在涂层内层含量较高, 延长氧化时间, Ni 元素逐渐在涂层中部富集, 结合 Al 元素含量和相组成分析推断涂层中部富 Ni-Al 金属间化合物相。

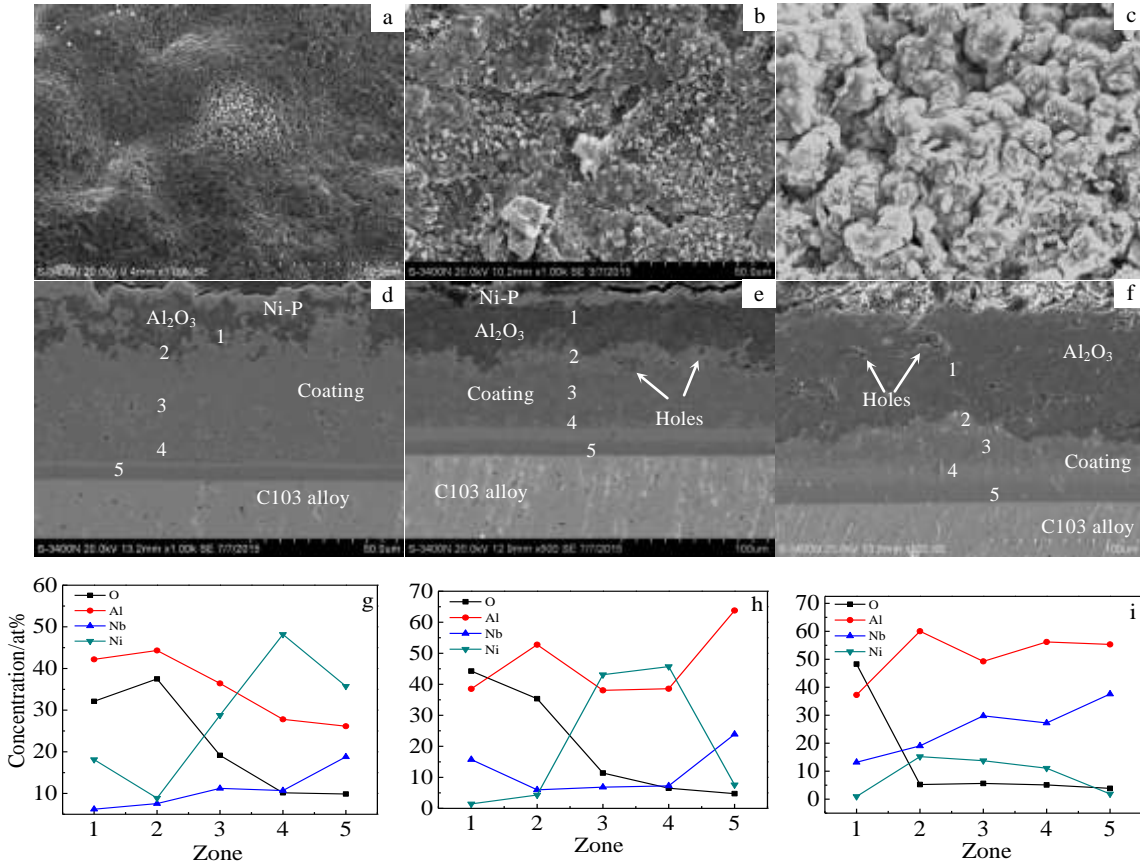


图 9 1000 °C 高温氧化不同时间后 Al/Ni 复合涂层形貌及 EDS 分析

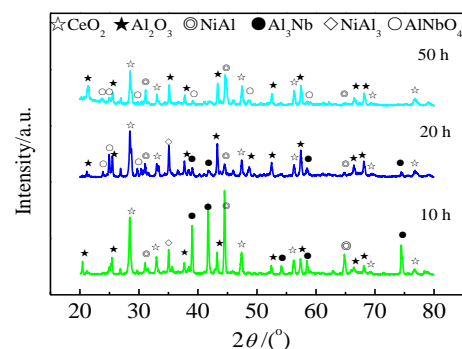
Fig.9 Morphologies of surface (a~c) and cross section (d~f); EDS results (g~i) of Al/Ni composite coating after oxidation at 1000 °C for different time: (a, d, g) 10 h, (b, e, h) 20 h, and (c, f, i) 50 h

2.2.3 Al/Ni-CeO₂ 涂层抗氧化行为

图 10 是经过高温氧化后 Al/Ni-CeO₂ 涂层表面的 XRD 谱。含颗粒的涂层在氧化后可明显检测到 CeO₂ 相, 说明颗粒仍以单独相存在涂层中。涂层氧化产物是 Al₂O₃ 和少量的 AlNbO₄ 相, 从不同氧化时间的峰型变化可看出, 2 种氧化产物的峰随氧化时间的增加, 均出现了变多、变高的趋势, 说明氧化相逐渐生成。

图 11 分别是 Al/Ni-CeO₂ 复合涂层经过 1000 °C 氧化 10、20、50 h 后的形貌图, 试样表面组织以颗粒状为主, 10 h 氧化的颗粒尺寸较大, 20 h 氧化后颗粒以胞状物形式团聚, 50 h 的氧化涂层以粒状 Al₂O₃ 形式存在。添加颗粒的涂层经过氧化后, 从絮状转变为颗粒状, 颗粒均匀分布; 随氧化时间延长, 颗粒状逐

渐向粒状物形式聚集, 但仍未出现破坏裂纹, 颗粒尺寸的细化可能与稀土氧化物的添加有关; 观察氧化涂层的截面图发现, 添加 CeO₂ 颗粒的复合涂层氧化后, 涂层内层中仍是完全致密、连续的, 无孔洞出现, 表明 CeO₂ 颗粒的添加能降低涂层的氧化速率, 提高涂层的抗氧化性。为了研究各元素含量的分布规律, 对



different time at 1000 °C

图 10 Al/Ni-CeO₂ 复合涂层 1000 °C 高温氧化不同时间后 XRD 图谱

截面涂层取不同区域进行 EDS 分析 (如图 11g~11i): O 含量在涂层内层均呈现急剧减少趋势; 氧化 10~20 h 过程中, Al 元素由外向内扩散, 集中于涂层内层区

Fig.10 XRD patterns of Al/Ni-CeO₂ coating after oxidation for

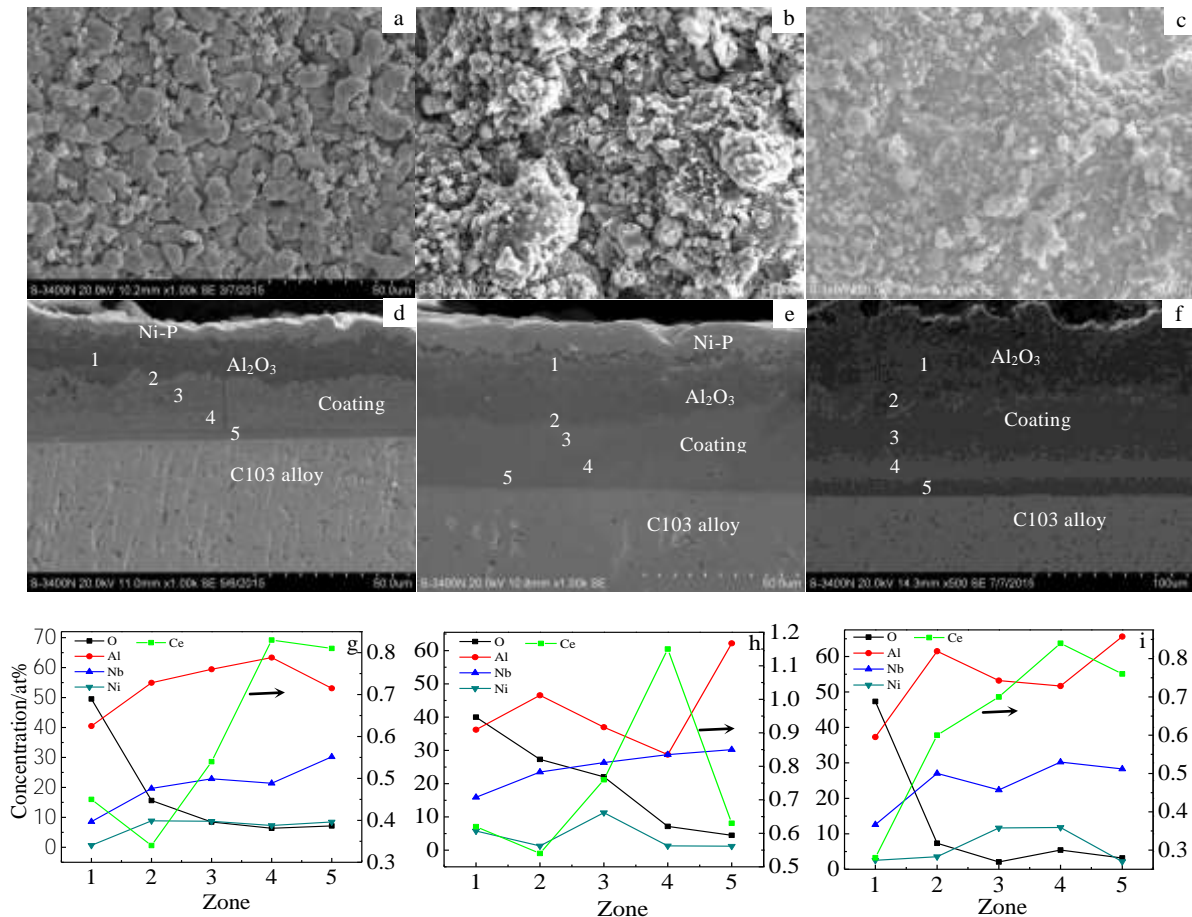


图 11 1000 °C 高温氧化不同时间后 Al/Ni-CeO₂ 复合涂层形貌及 EDS 分析

Fig.11 Morphologies surface (a~c) and cross section (d~f); EDS results (g~i) of Al/Ni-CeO₂ composite coating after oxidation at 1000 °C for different time: (a, d, g) 10 h, (b, e, h) 20 h, and (c, f, i) 50 h

域, 氧化时间延长至 50 h, 涂层中部与内层的浓度差减小, 说明内层的 Al 元素向外扩散, 这可能是随着氧化的进行, 内层的 Al 元素向外扩散以补充、修复 Al₂O₃ 层, 且涂层中 Al 含量均超过 50%, 故氧化层中无孔洞出现; Ni 元素在氧化过程中较多集中于涂层中部; Ce 元素富集在涂层内层, 并且在氧化 20~50 h 过程中, 氧化膜中 Ce 元素含量减少而氧化膜/涂层中 Ce 含量升高 (20 h 的 1、2 处 Ce 含量分别为 0.76 at%, 0.54 at%, 50 h 的 1、2 处 Ce 含量分别为 0.28 at%, 0.6 at%), 氧化 50 h 后 Ce 多集中于涂层互扩散区附近。

2.2.4 涂层的抗氧化机理

由氧化前的涂层 XRD 分析可知, 含/不含颗粒的涂层以 Ni-Al 及 Al-Nb 金属间化合物为主。因此在高温氧化初期, 涂层表面形成了具有较强的高温抗氧化性的 Al₂O₃ 膜。涂层样品处于 1000 °C 的大气环境中, 涂层内部的金属离子和外界的氧离子以表面氧化膜的形式进行扩散, 长期扩散的结果是在表面氧化膜之内或是之下形成 Nb₂O₅ 等相。由文献[14]可知, Nb₂O₅ 与 Nb 合金具有较高的体积比 (约 2.74), 易引起氧化膜开裂和脱落, 从而导致涂层失去防护层。因此对复合涂层而言, 促进 Al₂O₃ 的形成, 抑制 Nb₂O₅ 的生长是关键之处。

Al/Ni-CeO₂ 涂层在氧化中的元素分布如图 12 所示。在高温作用下, 由于表面铝原子的化学位高于镀层表面的化学位, 铝原子以化学位梯度为扩散驱动力由外向内发生扩散, 当铝原子在涂层中达到一定浓度后便形成 NiAl 相; 同时镍元素因浓度梯度由内向外扩散。因此在复合涂层中形成互扩散区。对于 CeO₂, 由于其在化学镀 Ni 层中主要是以粒胞形式存在于晶界处(如图 5a), 在 Ni 元素向外扩散时 CeO₂ 粒子也随之向外扩散, 这可能是高温自扩散过程中界面移动的拖拽力驱动作用^[15,16]。文献[17]提到, 单相基体中基体原子体积扩散 (D_v) 形成粒子移动的情况下, 晶粒边界-晶粒复合物两者的运动主要决定于边界与颗粒之间的引力 (F) 和颗粒的流动性 (与颗粒半径成反比的函数, 假设颗粒为球形, 比例为 D_v), Ni 膜中边界速度-复合颗粒的运动 (V) 可表示为

$$V = \frac{\Omega D_v F}{\pi r^3 k T} \quad (1)$$

其中 k 为玻尔兹曼常数, T 是绝对温度, Ω 是膜的镍原子体积。如果晶界-颗粒复合物换为界面-颗粒复合物, 则相应地 D_v 被替换为 D , Ni 的扩散系数换为 Al 的扩散系数, 那将能解释粒子在界面运动形成了富集层。如果 CeO₂ 颗粒的 r 值足够小, 那则可提供一个足够高的驱动力, 以使移动的 Ni 膜拖动稀土氧化物粒子。受拖拽后的 CeO₂ 粒子到达一定数量后形成团聚, r 值增大, 颗粒运动难以进行, 于是 CeO₂ 形成富集区。

在氧化过程中, 物质粒子以晶界为快速扩散通道, 金属阳离子优先从晶界向外扩散以形成氧化膜, 结构致密的稀土氧化物在晶界富集, 堵塞阳离子向外扩散的通道, 氧化机制转变为阴离子 O²⁻ 向内扩散为主, 降低了涂层中阳离子的消耗, 改善了阳离子向外扩散的多孔、疏松结构, 提高了含稀土元素的氧化膜与涂层的粘附性。另一方面, 稀土原子半径较大, 化学活性高, 填补了阳离子在高温扩散过程中形成的柯肯达尔孔洞, 使氧化膜和涂层不易形成孔洞, 减缓元素扩散, 降低氧化速率, 从而提高了对铌合金基体的防护能力。

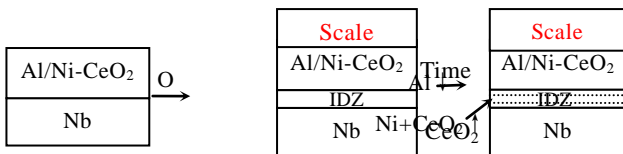


图 12 复合涂层氧化过程元素运动演变

Fig.12 Evolution of elements in composite coating during oxidation

3 结 论

1) 铌合金上制备 Al/Ni 涂层, 主要含 NiAl 相; 氧化后的涂层中的以 NiAl 和 Al₂O₃、AlNbO₄ 相为主, 可提高基体合金的抗氧化性。

2) 添加 CeO₂ 颗粒的 Al/Ni-CeO₂ 涂层以 CeO₂、NiAl、Al₃Nb 相为主, 氧化后的物相主要含 CeO₂、NiAl、Al₃Nb、Al₂O₃ 相, 较不含颗粒的涂层, 起到细化涂层组织、降低有益元素的消耗、填补涂层和氧化膜的孔洞和提高氧化膜与涂层的粘附力的作用, 从而增强涂层的高温防护性。

参考文献 References

[1] Feng Jingsu(冯景苏). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 1994, 23(3): 7

[2] Yin Lei(殷磊), Yi Danqing(易丹青), Xiao Lairong(肖来荣) et al. *Materials Protection*(材料保护)[J], 2003, 36(8): 4

[3] Zheng Xin(郑欣), Bai Run(白润), Wang Donghui(王东辉) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1871

[4] Zhap Luxiang(赵陆翔), Guo Xiping(郭喜平). *Materials Review*(材料导报)[J], 2006(7): 61

[5] Liu Peisheng(刘培生). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(9): 681

[6] Moon D P. *Materials Science and Technology*[J], 1989, 5(8): 754

[7] Lang E. *The Role of Active Elements in the Oxidation Behaviour of High Temperature Metals and Alloys*[M]. London: Elsevier Applied Science, 1989: 335

[8] Sun Jianfeng, Zhou Yuebo, Zhang Haijun. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(5): 1375

[9] Zhu Limin(朱利敏), Yang Jinghong(杨景红), Wang Changsheng(王长生) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2007, 28(2): 110

[10] Guo Minghu(郭明虎), Wang Qimin(王启民), Ke Peiling(柯培玲) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2005, 41(3): 312

[11] Ou Taoping(欧桃平), Cao Guanghui(操光辉). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(6): 1725

[12] Shao Guangjie, Chen Ling, Wang Fengyan et al. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2005, 90(2-3): 327

[13] Lin Cui(林翠), Zhao Licai(赵立才). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(3): 507

- [14] Wei Wenqing(魏文庆), Jiang Junsheng(姜军生), Lu Shutian (陆述田) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报)[J], 2015, 36(5): 54
- [15] Onoro J. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*[J], 2006, 83(7): 540
- [16] Tan X, Peng X, Wang F. *Surface and Coatings Technology* [J], 2013, 224: 62
- [17] Ashby M F, Gentamore R M A. *Acta Metall*[J], 1968, 16(9): 1081

Effect of CeO₂ Addition on High Temperature Oxidation Resistance of Composite Coating on Niobium Alloy

Yang Yang, Huang Zujiang, Tang Shiguang, Dong Wanbing, Li Weizhou, Zhang Xiuhai
(Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: In order to improve the high temperature oxidation resistance of niobium alloy, electroless plating combined with pack cementation was used to obtain composite coatings with or without CeO₂ particles. The microstructure and high temperature oxidation resistance of the composite coatings were investigated. The results show that Al/Ni coating contains NiAl phase, while Al/Ni-CeO₂ coating is made up of NiAl, NiAl₃, Al₃Nb and CeO₂, etc. The oxidation test of the composite coatings was carried out at 1000 °C. After 50 h oxidation, the mass gain of the Al/Ni composite coating is 8.0 mg/cm², with the formation of Al₂O₃ and AlNbO₄ phase; the mass gain of the Al/Ni-CeO₂ composite coating after 50 h oxidation is 4.0 mg/cm², with Al₂O₃, CeO₂, NiAl, NiAl₃, Al₃Nb and AlNbO₄ phase. On the surface of two coating systems, continuous dense Al₂O₃ scales are detected with good adhesion to the coating. CeO₂ particles are mainly aggregated in the interdiffusion zone under the drag force of Ni. The addition of CeO₂ particles refines the coating structure, reduces the consumption of Al element in the coating, fills the holes, and enhances the adhesion of the scales to the coating, so as to improve the oxidation resistance of the coating.

Key words: niobium alloy; high temperature oxidation resistance; electroless plating; pack cementation; CeO₂ particles

Corresponding author: Li Weizhou, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China, Tel: 0086-771-3270152, E-mail: liwz2008@hotmail.com