

# PtAl<sub>2</sub>单相涂层的高温抗氧化性能及失效机制研究\*

柳泉 阳颖飞 鲍泽斌 朱圣龙 王福会

(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** 在镍基铸造高温合金 K38G 上采用脉冲电镀的方法沉积 Pt 镀层, 通过分步加热粉末包埋渗 Al 处理后, 获得表层为单相 PtAl<sub>2</sub>, 内层为  $\beta$ -NiAl 的 Pt-Al 涂层. 分别对单相 PtAl<sub>2</sub> 涂层进行 1100 °C 静态氧化及循环氧化测试, 并分析涂层在 2 种氧化条件下的氧化行为及失效机制. 结果表明: 单相 PtAl<sub>2</sub> 涂层展现出良好的抗静态氧化能力, 初期快速增重主要来自于  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生成, 很快  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转变为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 且增重趋于平缓. 但是, 单相 PtAl<sub>2</sub> 涂层的抗循环氧化能力较差, 循环氧化过程中产生的热应力会导致部分区域 PtAl<sub>2</sub> 层剥离或脱落, 继而引发涂层过早失效. 因此, 单相 PtAl<sub>2</sub> 涂层不适用于高温负载服役环境中, 其在循环氧化过程中的失效和退化主要来自于 PtAl<sub>2</sub> 层剥落以及剥落区附近  $\beta$ -NiAl 层 Al 元素的快速消耗.

**关键词** 镍基高温合金, Pt-Al 涂层, 热重分析, 静态氧化, 循环氧化

中图分类号 TG174.44 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2014)09-0000-00

## OXIDATION PROPERTY AND FAILURE MECHANISM OF A SINGLE PHASE PtAl<sub>2</sub> COATING

LIU Quan, YANG Yingfei, BAO Zebin, ZHU Shenglong, WANG Fuhui

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

Correspondent: BAO Zebin, associate professor, Tel: (024)23881473, E-mail: zbbao@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51301184), National Basic Research Program of China (No.2012CB625100) and High Technology Research and Development Program of China (No.2012AA03A512)

Manuscript received 2014-02-10, in revised form 2014-06-18

**ABSTRACT** Pt-modified aluminide coating has attracted great attention due to its advantage of the integrated property in resisting both high temperature oxidation and hot corrosion. By the presence of Pt, the spallation trend of the grown oxide scale and the detrimental effect of S can be restrained at a very low level. Besides, Pt could promote  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formation and stabilize  $\beta$ -NiAl phase. Thus Pt-modified aluminide (Pt-Al) coating has been widely used in some crucial applications requiring reliability and extended service life. There are mainly PtAl<sub>2</sub>,  $\beta$ -(Ni, Pt)Al and  $\gamma/\gamma'$ -NiPtAl phases existing inside Pt-Al coating. In this work, a single phase PtAl<sub>2</sub> coating was prepared on a Ni-base K38G superalloy through pulse-electroplating of Pt and pack aluminization under stepped heating mode. At 1100 °C, the isothermal oxidation behavior of the single phase PtAl<sub>2</sub> coating was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA). Cyclic oxidation test of the PtAl<sub>2</sub> coating was performed within a vertical

muffle furnace at the same temperature. The results indicate that the singular PtAl<sub>2</sub> coating possesses quite good isothermal oxidation resistance. However, its resistance against cyclic oxidation is very poor. The cyclic stress induced by repeated heating and cooling has caused visible detachment of PtAl<sub>2</sub> coating layer, which the spallation of PtAl<sub>2</sub> in further would lead to a

\*国家自然科学基金项目 51301184, 国家重点基础研究发展计划项目 2012CB625100 和国家高技术研究发展计划项目 2012AA03A512 资助  
收到初稿日期: 2014-02-10, 收到修改稿日期: 2014-06-18

作者简介: 柳泉, 男, 1981 年生, 博士

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00064

premature failure of the whole coating system. Partial spallation of PtAl<sub>2</sub> layer, including undesirable consumption of Al inside  $\beta$ -NiAl nearby the spallation act the main reason responsible for the final failure. Accordingly, it is not appropriate to apply single phase PtAl<sub>2</sub> coating in the high temperature services involving stress and load. The degradation mechanism of the singular PtAl<sub>2</sub> coating is investigated by discussing the stress generated from cyclic heating and cooling.

**KEY WORDS** Ni-base superalloy, Pt-Al coating, thermogravimetric analysis (TGA), isothermal oxidation, cyclic oxidation

镍基高温合金因其独特的共格  $\gamma/\gamma'$ 相结构可以在高温下拥有优异的力学性能, 如抗蠕变, 持久及疲劳等, 作为高温结构材料广泛应用于航空航天及能源工业. 实际使用中, 镍基高温合金还需面对服役环境中 O<sub>2</sub>, S, Cl 等腐蚀介质的侵害. 高于 1000 °C 时, 高温氧化造成的侵害要远远大于腐蚀盐的影响. 考虑到力学性能, 镍基高温合金中 Al, Cr 等主要抗氧化(腐蚀)元素含量十分有限, 因此高温合金热端部件通常在表面施加高温防护涂层来保护基体合金免受氧化侵害带来的迅速失效.

铝化物(渗 Al)涂层自上世纪 50 年代出现以来, 由于其工艺简单及成本低等优势, 在高温合金热端部件上得到广泛应用<sup>[1]</sup>. Pt 改性铝化物涂层概念最早由 Cape 提出<sup>[2]</sup>, Boone 等<sup>[3-5]</sup>开展了一系列 Pt 改性铝化物涂层研究工作, 结果表明 Pt 的存在使铝化物涂层抵抗氧化膜剥离能力大为提高, 涂层抗热腐蚀及循环氧化性能较普通铝化物涂层明显改善. 国内亦较早地开展了 Pt-Al 改性涂层的研究工作<sup>[6-8]</sup>. 目前为止, 各国研究者对于 Pt-Al 涂层的研究兴趣始终未减<sup>[9-14]</sup>.

常见 Pt 改性铝化物涂层中组成相有 PtAl<sub>2</sub> 和固溶 Pt 的  $\beta$ -NiAl 或  $\gamma/\gamma'$ 相, 按照制备工艺和获得涂层组成相的不同可分为 PtAl<sub>2</sub> 单相涂层、PtAl<sub>2</sub>+(Ni, Pt)Al 双相、(Ni, Pt)Al 单相及  $\gamma/\gamma'$ -NiPtAl 涂层. 已有的 Pt-Al 涂层相关报道主要涉及单相(Ni, Pt)Al 或 PtAl<sub>2</sub>+(Ni, Pt)Al 双相涂层的高温氧化行为和性能, 鲜有关于单相 PtAl<sub>2</sub> 涂层的制备及高温氧化性能的报道, 本工作将通过静态及循环氧化试验测试并研究 PtAl<sub>2</sub> 单相涂层的高温氧化性能和失效方式.

## 1 实验方法

采用镍基铸造高温合金 K38G 作为基材, 其主要化学成分(质量分数, %)为: Cr 16.34, Co 8.38, Al 4, W 2.66, Mo 1.77, Ta 1.75, Nb 0.76, C 0.16, B 0.01, Ni 余量. 实验前将 K38G 合金基材切割成 15 mm × 10 mm × 2 mm 的片状试样, 经过 1000 号砂纸打磨后采用刚玉丸干喷砂处理, 并经过丙酮、酒精超声清洗后吹干备用.

电镀前对合金试样进行普通镀 Ni 处理, 获得厚度约为 5  $\mu$ m 的 Ni 层. 镀铂液采用 K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>(Pt 含量约 40%, 质量分数)为原料, 加入适量 KNO<sub>2</sub> 煮沸后冷却, 得到橘黄色结晶体, 通过 HCl 或 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 将结晶体加热溶解, 调节 pH 值至 1~2 左右备用. 镀 Pt 时采用 Pt 丝(直径 0.5 mm)网作为阳极, 将水浴箱温度调至 40~60 °C, 电流密度为 10~20 mA/cm<sup>2</sup>, 沉积速率控制在 6  $\mu$ m/h, 镀 Pt 时间为 1.5 h, 获得厚度约为 9  $\mu$ m 的 Pt 镀层.

将沉积有 Pt 层的 K38G 样品埋入装有渗剂的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚内并导入不锈钢管式加热炉, 渗剂为 FeAl 粉(Al 含量 49%, 质量分数)加上 2% NH<sub>4</sub>Cl (质量分数). 加热前将管式炉抽真空至 10 Pa 量级并充入高纯 Ar (99.99%), 反复 2 次后保持管式炉内充满 Ar 气, 构成密闭惰性环境. 为了除 H 和消除应力, 分别在 200 °C 保温 1 h, 600 °C 保温 2 h, 1000 °C 保温 3 h, 加热速率控制在 10 °C/min 内.

氧化实验均在 1100 °C 下空气中测试, 静态(恒温)氧化在 VersaTherm Analyzer 771-0596 型热重分析仪(TGA)内测试, 氧化时间 20 h, 每 30 s 记录一个质量数据. 循环氧化在普通立式马弗炉内进行, 单次循环包括炉内保温 60 min 加炉外冷却 10 min, 共 200 cyc(循环). 样品质量变化通过精度为 10<sup>-5</sup> g 的 Sartorius BP-211D 型电子分析天平称量.

涂层及氧化物相结构采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD)进行分析. 采用配有 Oxford INCA X-MAX 型能谱分析仪(EDAX)的 FEI Inspect F 50 场发射扫描电子显微镜观察涂层微观结构及检测氧化产物的主要化学成分. 为了保护氧化膜不因金相抛光而脱落, 带有氧化膜的截面样品制样前需进行化学镀 Ni 处理.

## 2 实验结果与讨论

## 2.1 单相 PtAl<sub>2</sub>涂层的制备

实际操作中, 由于电镀 Pt 工艺窗口较窄, 且高温合金基体里存在 Al 和 Cr 等活性元素, 为获得高质量的 Pt 镀层, 一般需进行预镀 Ni(Ni-strike)处理<sup>[15]</sup>. 图 1a 所示为 K38G 基材上经过 90 min 镀铂处理后样品截面形貌, 其中 Ni 层厚度 5  $\mu\text{m}$ , Pt 层厚度为 9  $\mu\text{m}$ . 由于经过喷砂处理, 预镀 Ni 层与 K38G 基材之间存在可见的缝隙, 而 Pt 镀层与预镀 Ni 层之间结合良好, Pt 层本身连续致密. 图 1b 所示为镀 Pt 样品经过分步加热法包埋渗 Al 3 h 后的 Pt-Al 涂层截面形貌. 可以看出, 获得的单相 PtAl<sub>2</sub> 层厚度约为 60  $\mu\text{m}$ , 其下方为厚度 2 倍于 PtAl<sub>2</sub> 涂层的  $\beta$ -NiAl 层, PtAl<sub>2</sub> 层与  $\beta$ -NiAl 层之间存在白色颗粒分布带, 该白色颗粒为 PtAl<sub>2</sub> 颗粒, 而  $\beta$ -NiAl 层与 K38G 基材之间未出现可见的互扩散带(IDZ). 半定量 EDAX 分析结果表明, 该 PtAl<sub>2</sub> 层主要元素为 Al, Pt 和 Ni, 其中 Al 含量为 64.3 % (原子分数, 下同), Pt 含量为 25.5 %, Ni 含量为 10.2 %. 相比于普通渗 Al 涂层, Pt-Al 涂层经过相同渗 Al 工艺处理后的涂层总厚度一般要大的多, 这是因为 Pt 镀层的存在可以加速 Al 的扩散<sup>[16-18]</sup>, 在渗铝过程中 Pt 层起到 Al 源“中转站”的作用.

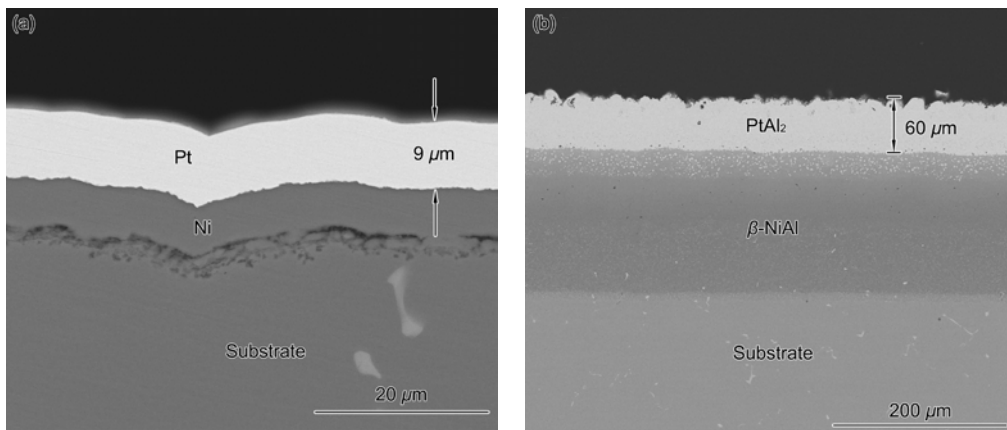


图 1 K38G 合金样品镀 Pt 及后续渗 Al 处理后的截面形貌

Fig.1 Cross-sectional morphologies of K38G superalloy deposited with Pt (a) and with successive aluminization treatment (b)

图 2 所示为 K38G 高温合金镀 Pt 及后续渗 Al 处理后的 XRD 谱. 由于采用普通衍射, 其穿透深度可达 10  $\mu\text{m}$  以上, 因此镀 Pt 样品衍射峰既包含 Pt 层, 也包含预镀的 Ni 层. 从图中还可以看出, 预镀 Ni 层衍射峰较窄, 晶化程度较好, 而 Pt 层峰型明显较宽, 这是由镀 Pt 层内存在较大应力所致, 故渗 Al 前需要进行分步加热以消除应力和析出的 H<sub>2</sub>, 避免 Pt 镀层因升温过快而导致开裂. 在 1000  $^{\circ}\text{C}$  下保护气氛中包埋渗 Al 3h 后, Pt 和 Ni 的衍射峰消失, 变成单一 PtAl<sub>2</sub> 相, 且 PtAl<sub>2</sub> 层较厚, 超出 XRD 深度, 与图 1b 结果一致.

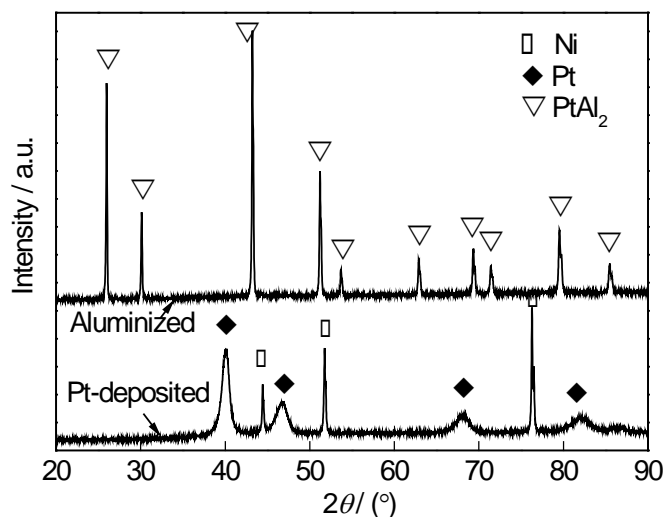


图 2 K38G 合金样品镀 Pt 及后续渗 Al 处理后的 XRD 谱

Fig.2 XRD spectra of K38G superalloy deposited with Pt and with successive aluminization treatment

## 2.2 静态氧化性能

图 3 为 PtAl<sub>2</sub> 单相涂层 1100 °C 热重分析仪中静态氧化 20 h 后氧化膜物相的分析结果. 经过 20 h 静态氧化, 涂层样品表面生长出单一的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜. 由于氧化时间较短, 氧化膜下方依然为单相 PtAl<sub>2</sub>, 未观测到 PtAl<sub>2</sub> 的相转变或退化.

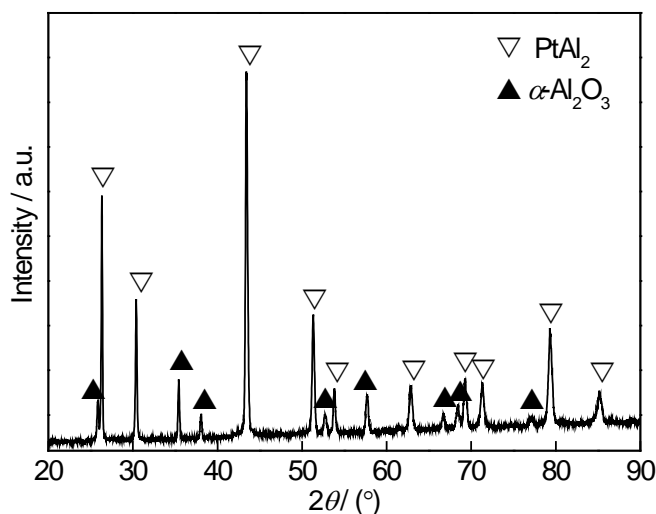
图 3 PtAl<sub>2</sub> 单相涂层 1100 °C 氧化 20 h 后的表面 XRD 谱Fig.3 XRD spectrum of PtAl<sub>2</sub> coating after isothermal oxidation at 1100 °C for 20 h

图 4 所示为 PtAl<sub>2</sub> 单相涂层在 1100 °C 静态氧化 20 h 过程中的动力学曲线, 插图为氧化增重( $\Delta W$ )的平方与氧化时间( $t$ )的关系曲线. 由图所示, 20 h 后该 PtAl<sub>2</sub> 涂层的增重  $\Delta W$  约为 0.9 mg/cm<sup>2</sup>, 而氧化初期 1 h 其增重已达 0.7 mg/cm<sup>2</sup> (如图中虚线所示), 5 h 后涂层样品质量变化趋于平缓. 将  $\Delta W$  平方后, 从插图中发现曲线初段并不符合直线规律, 不满足  $\Delta W^2 = k \cdot t$  ( $k$  为动力学常数)的条件, 5 h 后符合直线规律, 拟合后  $k$  为  $6.31 \times 10^{-3} \text{ mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$ .

由于 PtAl<sub>2</sub> 涂层中 Al 含量超过 60% (原子分数), 可以保证初期快速氧化生成  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所需的 Al 源, 推测最初阶段生成的是暂态  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 同时, 1100 °C 下快速生长型  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会很快转变成生长速率较慢的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 随即氧化膜增重开始变得缓慢并逐渐符合抛物线规律.

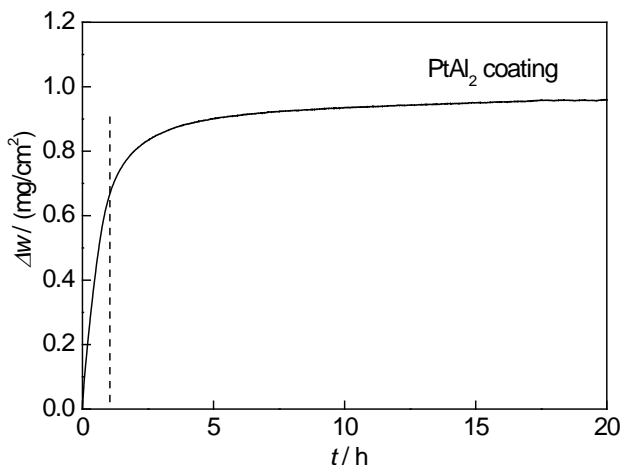


图 4 PtAl<sub>2</sub> 单相涂层 1100 °C 静态氧化 20 h 的增重曲线

Fig.4 Mass change of PtAl<sub>2</sub> coating during isothermal oxidation test at 1100 °C for 20 h ( $\Delta W$ —mass change,  $t$ —time,  $k$ —kinetics constant; the inset shows the relationship between  $(\Delta W)^2$  and  $t$ )

图 5 所示为 1100 °C 下 PtAl<sub>2</sub> 涂层静态氧化 20 h 后的截面形貌。经过 20 h 静态氧化, PtAl<sub>2</sub> 涂层表面生成了连续的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, 并且 PtAl<sub>2</sub> 涂层与  $\beta$ -NiAl 层之间大量分布的白色颗粒消失, 其衬度介于 PtAl<sub>2</sub> 与  $\beta$ -NiAl 之间, 推测该区域发生了 PtAl<sub>2</sub> 向  $\beta$ -(Ni, Pt)Al 的相变。将图中部分 PtAl<sub>2</sub> 层放大后, 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的最外表面观察到针刺状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其形貌符合  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的特征, 表明在氧化初期的确生成了快速生长的  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 这与动力学增重曲线结果一致。

由于氧化时间较短, Al 的消耗有限, 因此在表面 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜与 PtAl<sub>2</sub> 涂层之间未观察到 PtAl<sub>2</sub> 相的转变与退化, 但是 PtAl<sub>2</sub> 涂层与  $\beta$ -NiAl 层之间发生了明显的元素互扩散, 导致大量分布的白色颗粒消逝。同时, 由于静态氧化温度高于渗铝温度,  $\beta$ -NiAl 与 K38G 基体的元素互扩散效应明显强于渗 Al 时互扩散效应, 因此在  $\beta$ -NiAl 与 K38G 基材之间出现了可见的互扩散区(IDZ)。

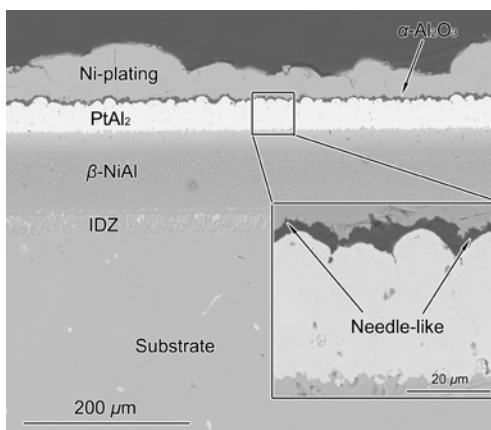


图 5 PtAl<sub>2</sub> 单相涂层 1100 °C 静态氧化 20 h 后截面形貌

Fig.5 Cross-sectional morphology of PtAl<sub>2</sub> coating after isothermal oxidation test 1100 °C for 20 h (IDZ—interdiffusion zone; the inset shows needle-like microstructure of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale)

根据静态氧化结果, 可以推测在后续的静态氧化过程中, PtAl<sub>2</sub> 层和内部的  $\beta$ -NiAl 可以源源不断地提供 Al 源支持表面  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜生长与修复, 具有良好的抗静态氧化性能。

### 2.3 循环氧化性能及失效机理

图 6 所示为 K38G 合金及 PtAl<sub>2</sub> 单相涂层在 1100 °C 下循环氧化 200 cyc 的质量变化曲线。K38G 合金氧

化至 10 cyc 时, 样品质量持续保持增加, 但 10 cyc 后快速降低, 一直到 200 cyc 时其质量变化为  $-17.2 \text{ mg/cm}^2$ . 由于 K38G 高温合金的 Al 含量较低, 高温氧化时不能形成单一  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护膜<sup>[19]</sup>, 推测 10 cyc 内先形成了无保护能力的混合氧化物( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  及  $\text{NiAlO}_2$  尖晶石等<sup>[20]</sup>), 随后混合氧化物发生剥落而表现为样品质量大量减少. 对于  $\text{PtAl}_2$  单相涂层, 与静态氧化快速增重至 5 h 再缓慢增重不同的是, 循环氧化 2 cyc 后就观察到明显的质量减少(约  $1 \text{ mg/cm}^2$ ), 一直到 20 次后才开始表现出增重行为, 随着循环氧化次数增加, 涂层样品的质量开始保持增长, 到 120 次后呈水平状态, 展现出一定的抗氧化能力. 虽然  $\text{PtAl}_2$  单相涂层总体质量减少明显优于 K38G 合金, 但循环氧化初期的失重说明  $\text{PtAl}_2$  涂层的抗氧化能力比其静态氧化时有明显下降, 不能达到完全抗氧化级.

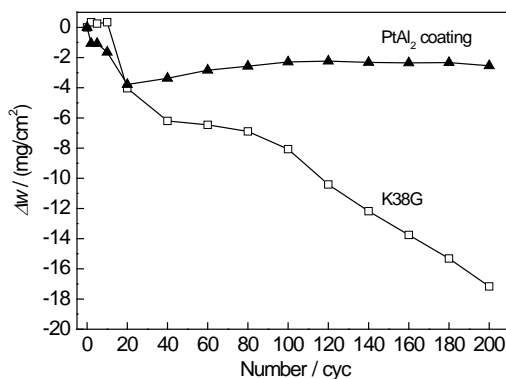


图 6 K38G 合金及  $\text{PtAl}_2$  单相涂层在  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  循环氧化条件下的质量变化曲线

Fig.6 Mass change curves of K38G superalloy and  $\text{PtAl}_2$  coating under cyclic oxidation test at  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  for 200 cycles

图 7 为 K38G 合金及  $\text{PtAl}_2$  涂层经过 200 cyc 循环后的截面形貌. K38G 合金表面生成的是混合氧化物, 并在局部区域形成瘤状突起, 其表层内部也发生了典型内氧化行为. 经过 200 cyc 循环氧化后, K38G 合金表面形成连续起伏, 这与表面氧化物发生剥落有关.  $\text{PtAl}_2$  涂层样品经过 200 cyc 后, 表面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜保持完好, 但部分  $\text{PtAl}_2$  涂层与  $\beta\text{-NiAl}$  层发生剥离并产生孔洞. 与原始态的  $\text{PtAl}_2$  单相涂层(图 1b)和静态氧化 20 h(图 5)相比,  $\text{PtAl}_2$  层厚度明显变小, 而互扩散区 IDZ 明显变厚且灰白色析出物(主要为 Cr, W, Mo 和 Ta 等)变得粗大. 由于  $\text{PtAl}_2$  的脆性比  $\beta\text{-NiAl}$  大, 热膨胀系数小<sup>[21]</sup>, 冷热循环过程会沿着涂层方向发生剥离并形成褶皱的方式来释放应力, 这与热障涂层因热生长氧化膜(TGO)发生破坏行为类似<sup>[22]</sup>.

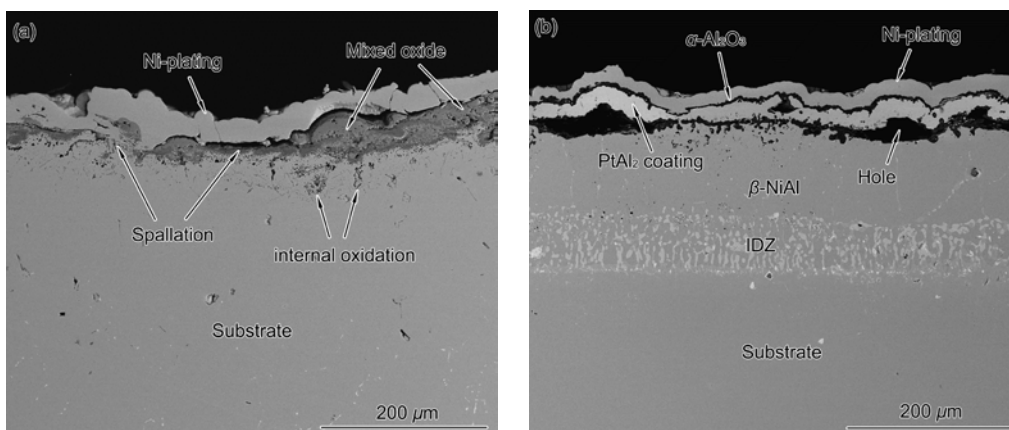


图 7 K38G 合金及  $\text{PtAl}_2$  单相涂层在  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  循环氧化 200 cyc 后的截面形貌

Fig.7 Cross-sectional morphologies of K38G superalloy (a) and  $\text{PtAl}_2$  coating (b) after cyclic oxidation test at  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  for 200 cycles

对图 7b 中  $\text{PtAl}_2$  层发生剥离部分放大并进行 EDAX 线扫描, 结果如图 8 所示. 图 8b 中 Al 峰和 O 峰峰位一致, 对应于图 8a 线扫区  $\text{PtAl}_2$  层及  $\beta\text{-NiAl}$  层表面, 表明在  $\text{PtAl}_2$  层和  $\beta\text{-NiAl}$  层表面生成的是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜(图 8b).  $\beta\text{-NiAl}$  表面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的生成说明孔洞贯穿并直接暴露于空气中. 对剥落区  $\text{PtAl}_2$  涂层进行 EDAX 点分析,

发现涂层中 Pt 含量为 9.7 % (原子分数), 与 EDAX 线扫描曲线  $\text{PtAl}_2$  层附近 Pt 含量稍高的结果一致. 其下方的  $\beta\text{-NiAl}$ , 由于也生成了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 消耗了部分 Al, 因此析出了少量的  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ , 而且  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  主要分布在  $\beta$  相晶界上(图 8a).  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  的析出主要来自于  $\beta$  相消耗 Al 元素, 包括向外生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜和向内元素互扩散, 发生了以下反应:



同时, 在晶界上析出  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  主要是因为: (1) 高温下晶界扩散系数要比体扩散系数高  $n$  个数量级<sup>[23]</sup>; (2) 晶界属于缺陷, 新相易于在能量较高的缺陷处优先形核<sup>[24]</sup>.

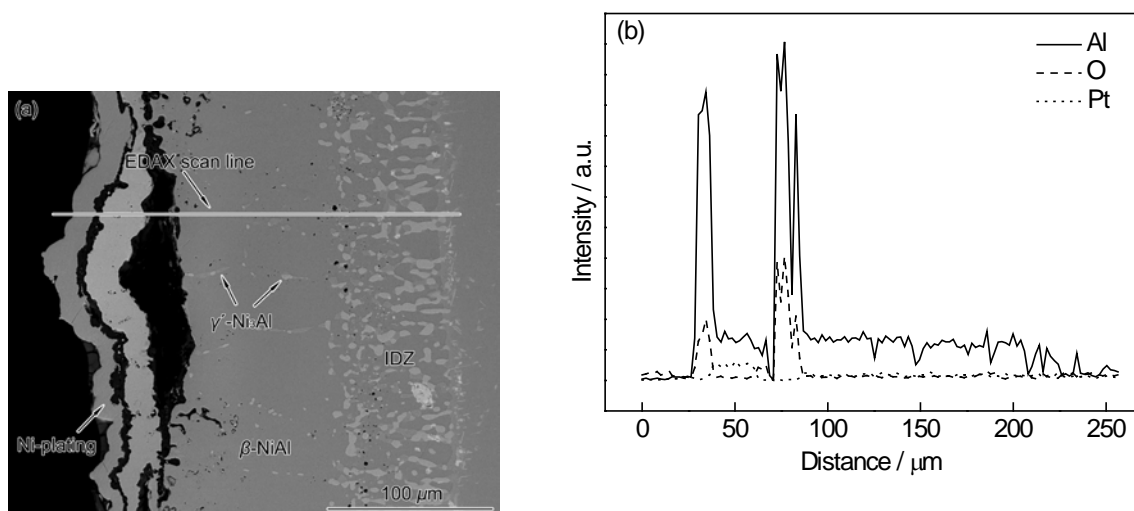


图 8  $\text{PtAl}_2$  单相涂层在  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  下循环氧化 200 cyc 后的截面形貌及对应的能谱扫描结果

Fig.8 Microstructure of  $\text{PtAl}_2$  coating after cyclic oxidation test at  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  for 200 cycles (a) and the corresponding EDS line scanning result (b)

对于高温氧化, 特别是循环氧化过程样品质量的变化主要来自于氧化膜生成带来的增重和涂层氧化膜破裂剥落导致的减重. 循环氧化冷热交变会产生热应力, 导致涂层和氧化膜受热膨胀和降温收缩, 并产生相应大小的热应力. 一般来说, 陶瓷的热膨胀系数明显低于金属合金, 因此普通高温防护涂层(如  $\text{MCrAlY}$  或铝化物涂层)循环氧化过程中氧化膜会部分或全部剥落, 然后涂层中 Al 源扩散至表面继续修补并生成新  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜. 当氧化膜生长的量大于剥落时, 样品质量保持增加; 当剥落大于生长时, 涂层质量表现为减少, 一直到涂层中 Al 的含量低于修补  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜所需时, 涂层失效.

根据静态氧化和循环氧化结果可知,  $\text{PtAl}_2$  涂层完全具有生成  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜的能力, 在不受或受到有限的外力作用下其抗氧化性能并不差, 文献[25]亦报道了类似结构的 Pt-Al 涂层拥有较好的抗静态氧化能力. 但是,  $\text{PtAl}_2$  相由于本身的脆性, 与  $\beta\text{-NiAl}$  层以及 K38G 合金基体相比, 其热膨胀系数(CTE)较小, 受热(冷却)时其延伸(收缩)量要明显小于底层, 即升温时  $\text{PtAl}_2$  层承受拉应力, 降温时承受压应力. 因此循环氧化过程中,  $\text{PtAl}_2$  层受到反复交变的拉(压)应力, 其失效形式和过程可以用图 9 表示. 图 9a 所示为 K38G 高温合金基体上带有  $\beta\text{-NiAl}$  层的原始态  $\text{PtAl}_2$  单相涂层, 其内部没有应力存在. 受热后, 基体和涂层均受热膨胀, 但  $\text{PtAl}_2$  膨胀量小于  $\beta\text{-NiAl}$ , 因此在  $\text{PtAl}_2$  和  $\beta\text{-NiAl}$  界面处  $\text{PtAl}_2$  一侧受到拉应力(图 9b). 冷却后, K38G 基材及  $\beta\text{-NiAl}$  收缩到原始状态, 而伸长后的  $\text{PtAl}_2$  收缩率小且慢, 因此受到  $\beta\text{-NiAl}$  层施加的压应力(图 9c). 当  $\text{PtAl}_2$  和  $\beta\text{-NiAl}$  间存在杂质或其它缺陷, 且压应力足够大时, 压应力方向会因缺陷或杂质发生偏转, 产生如图 9d 所示的斜向压应力. 当斜向压应力的合力大于  $\text{PtAl}_2$  与  $\beta\text{-NiAl}$  的结合力时,  $\text{PtAl}_2$  层发生剥离, 表现为起皱并生成孔洞. 通过起皱和剥离,  $\text{PtAl}_2$  层内的应力最终得到释放.

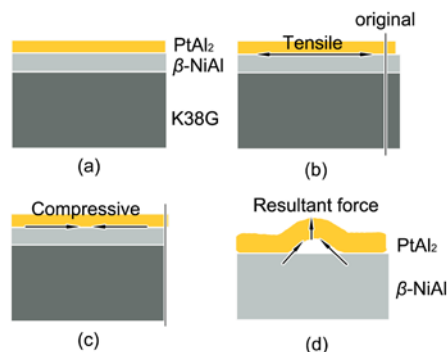


图 9 PtAl<sub>2</sub> 单相涂层冷热交变循环过程中失效行为示意图

Fig.9 Schematic drawings for the spallation of PtAl<sub>2</sub> coating during the cyclical heating and cooling (The arrows denote the forces undertaken by PtAl<sub>2</sub> layer)

(a) as-received (b) heated (c) cooled (d) after many cycles

应当指出, PtAl<sub>2</sub> 层剥离后, 一方面它会随着氧化不断进行而彻底剥落, 另一方面其剥离会使其下方  $\beta$ -NiAl 层暴露于空气中, 继而导致涂层  $\beta$ -NiAl 层 Al 源迅速消耗. Al 元素非正常快速消耗一般被认为是高温防护涂层失效的主要原因之一<sup>[26,27]</sup>. 因此, 循环氧化过程中涂层剥落和 Al 元素快速消耗, 是 PtAl<sub>2</sub> 单相涂层失效的主要机制.

虽然 PtAl<sub>2</sub> 属于脆性相, 但是其 Pt 含量与 Al 含量均明显高于  $\beta$ -(Ni, Pt)Al. Moretto 等<sup>[28]</sup> 研究表明, 单相 PtAl<sub>2</sub> 层长期高温氧化后最终会演变为  $\beta$ -(Ni, Pt)Al. 若控制 PtAl<sub>2</sub> 相在涂层中的分布方式, 得到类似于图 1b 中 PtAl<sub>2</sub> 与  $\beta$ -NiAl 层之间的 PtAl<sub>2</sub> +  $\beta$ -NiAl 复合结构, 则 PtAl<sub>2</sub> 相脆性方面的缺陷可因弥散分布而弥补, 并且它可以储存更多的 Pt 及 Al 元素, 高温服役过程中还可转变为  $\beta$ -(Ni, Pt)Al(图 5), 其综合性能将十分优异.

### 3 结论

- (1) 通过脉冲电镀沉积和逐步加热包埋渗 Al 的方式, 在 K38G 高温合金上得到了带有  $\beta$ -NiAl 层的单相 PtAl<sub>2</sub> 涂层.
- (2) 单相 PtAl<sub>2</sub> 涂层拥有良好的抗静态氧化能力, 氧化初期质量快速增加是由于生成了快速生长的  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所致. 随着  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 迅速转变为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 涂层增重趋缓.
- (3) 单相 PtAl<sub>2</sub> 涂层抗循环氧化能力较差, 冷热交变应力会导致 PtAl<sub>2</sub> 层部分剥离, 并形成贯穿孔洞使其下方的  $\beta$ -NiAl 层直接暴露于空气中, 加速内部  $\beta$ -NiAl 层 Al 元素的快速消耗, 从而导致过早失效.

### 参考文献

- [1] Padture N P, Gell M, Jordan E H. *Science*, 2002; 296: 280
- [2] Cape T. *US Pat*, 3102004, 1963
- [3] Boone D H, Deb P, Purivs L I, Rigney D V. *J Vac Sci Technol*, 1985; 3: 2557
- [4] Boone D H, Streiff R. *J Vac Sci Technol*, 1985; 3: 2578
- [5] Deb P, Boone D H, Manley T F. *J Vac Sci Technol*, 1987; 5: 3366
- [6] Bai L X, Lou H Y, Wu W T. *Mater Prot*, 1988; 1: 11  
(白林祥, 楼翰一, 吴维弢. 材料保护, 1988; 1: 11)
- [7] Bai L X, Wu W T. *Precious Met*, 1995; 16: 24  
(白林祥, 吴维弢. 贵金属, 1995; 16: 24)

- [8] Liu G, Niu Y, Wang W, Wu W T. *J Chin Soc Corros Prot*, 2001; 21: 54  
(刘刚, 牛焱, 王文, 吴维弢. 中国腐蚀与防护学报, 2001; 21: 54)
- [9] Das D K, Singh V, Joshi S V. *Metall Mater Trans*, 2000; 31A: 2037
- [10] Das D K, Singh V, Joshi S V. *Oxid Met*, 2002; 57: 245
- [11] Vialas N, Monceau D. *Surf Coat Technol*, 2006; 201: 3846
- [12] Angenete J, Stiller K. *Surf Coat Technol*, 2002; 150: 107
- [13] Angenete J, Stiller K, Bakchinova E. *Surf Coat Technol*, 2004; 176: 272
- [14] Hong S J, Kim Y D, Lee G H, Cho I S, Lee C S, Kang S G. *Intermetallics*, 2014; 46: 65
- [15] Hopkin N, Wilson L F. *Platinum Met Rev*, 1960; 4: 56
- [16] Shi G M, Zhang Z L, Shi F L, Yan X F. *Mater Heat Treat*, 2012; 41: 159  
(施国梅, 张尊礼, 史凤玲, 闫秀芬. 材料热处理技术, 2012; 41: 159)
- [17] Gleeson B, Wang W, Hayashi S, Sordelet D J. *Mater Sci Forum*, 2004; 461-464: 213
- [18] Hayashi S, Wang W, Sordelet D J, Gleeson B. *Metall Mater Trans*, 2005; 36A: 1769
- [19] Lou H Y, Wang F H, Xia B J, Zhang L X. *Corros Sci Prot Technol*, 1993; 5: 101  
(楼翰一, 王福会, 夏邦杰, 张立新. 腐蚀科学与防护技术, 1993; 5: 101)
- [20] Lou H Y, Wang F H, Zhu S L, Xia B J, Zhang L X. *Surf Coat Technol*, 1994; 63: 105
- [21] Benoist J, Badawi K F, Malié, Ramade C. *Surf Coat Technol*, 2005; 194: 48
- [22] Wright P K. *Mater Sci Eng*, 1998; A245: 191
- [23] Preis W, Sitte W. *Solid State Ionics*, 2008; 179: 765
- [24] Chung Y C, Kim C K, Wuensch B J. *J Appl Phys*, 2000; 87: 2747
- [25] Wen M, Jiang D H, Chen Z Q, Li Y Q, Zhang J M, Zhang K H, Guan W M. *Precious Met*, 2010; 31: 16  
(闻明, 姜东慧, 陈志全, 李燕琼, 张俊敏, 张昆华, 华伟明. 贵金属, 2010; 31: 16)
- [26] Bao Z B, Wang Q M, Li W Z, Liu X, Gong J, Xiong T Y, Sun C. *Corros Sci*, 2009; 51: 860
- [27] Bao Z B, Wang Q M, S M Jiang, Gong J, Sun C. *Corros Sci*, 2008; 50: 2372
- [28] Moretto P, Bressers J, Arrell D J. *Mater Sci Eng*, 1999; A272: 310