

Pt-Al 涂层进展

刘刚 王文 牛焱 吴维芝

(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 综述了 Pt-Al 涂层的发展历史,讨论了不同涂层的表面形貌以及可能的形成机制。

关键词 Pt-Al 涂层 Ni 基金属 互扩散

中图分类号 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)02-0106-03

PLATINUM MODIFIED ALUMINIDE COATINGS - PRESENT STATUS

LIU Gang, WANG Wen, NIU Yan, WU Weitao

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection,

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

ABSTRACT Since their development in the early 1970's, platinum modified aluminide coatings have been recognized for their superior oxidation and hot corrosion resistance for nickel based superalloys. This paper presents a brief review of the development history of the platinum aluminide coating system, discusses the various coating morphologies observed. The future work are focus on the Pt diffusional mechanism in coatings.

KEY WORDS platinum aluminide coating, nickel - base superalloy, interdiffusion

高温合金在使用过程中,既要有优异的高温力学性能,又要具备优异的抗高温腐蚀性能,但是两者有时难以兼顾.为了弥补高温合金抗高温腐蚀性能的不足,唯一的出路是发展高温涂层.自60年代起,高温防护涂层技术得到迅速发展. Al 在合金表面形成的 Al_2O_3 膜致密、粘附性好,且在高温时很稳定,因此 Al 化物涂层较早应用于工业.

工业中常用的 Ni 基高温合金的 Al 化物涂层主要由 Ni 与 Al 的化合物组成.从 Ni-Al 相图上看, Ni 与 Al 可以生成 γ' -Ni₃Al、 β -NiAl、 δ -Ni₂Al₃ 及 NiAl₃ 4 种化合物. NiAl₃ 熔点仅为 854℃,通常该相在涂层中不存在; δ -Ni₂Al₃ 在常温下极脆,可采用高温扩散使之转变为 NiAl 相; γ' -Ni₃Al 为 Ni 基金属强化相; β -NiAl 相抗氧化性能最佳. Al 化物涂层大多通过渗 Al 得到,根据扩散方式,又可将渗 Al 分成两种类型,向外生长型和向内生长型.但由于 NiAl 相涂层脆塑转变温度高、脆性大、易开裂剥落,涂层/基体易发生互扩散,富 Ni 的 NiAl 相易发生马

氏体相变,不耐硫化 and 热腐蚀等缺点,从而发展了 Pt-Al 涂层,并已应用于工业^[1-3].

1 涂层的制备及表面形貌

关于 Pt 或贵金属改进型涂层的想法首先于 1961 年被 Cape 提出,六十年代末期 Lehnert 等人获得了一系列关于 Pt 或 Pt 族金属应用于高温合金 Al 化物涂层的专利^[4].目前,已发展了涂层的多种制备方法,并对相关的结构与性能及其可能的微观机制进行了细致的研究.

Pt-Al 涂层的制备是电镀、熔盐镀、物理气相沉积^[5]等方法在合金表面上沉积 5~10 μ m 厚的 Pt 层;而后,用粉末包埋法^[6]或料浆法渗 Al,也可用化学气相沉积法^[1]渗 Al.根据渗 Al 温度的不同,又将渗 Al 分为高温低活度渗 Al (HTLA) 以及低温高活度渗 Al (LTHA).在高温渗 Al 时,主要是 Ni 向外扩散;而低温渗 Al 时,主要是 Al 向内扩散;两种涂层均由 PtAl₂ 和 NiAl 双相组成.

不同的表面形貌可能与涂层的结构特征有关,电沉积是制备 Pt 层应用最多的技术,而沉积技术的不同,导致 Pt-Al 涂层中沉积 Pt 层结构的复杂.总体上说,通过扫描电镜 (SEM) 可以看到,涂层表面

国家杰出青年基金资助项目 (59725101)

收稿初稿:1999-11-30;收到修改稿:2000-03-02

作者简介:刘刚,男,1974 年生,硕士生,工程师

具有较好晶胞形貌,且均匀分布着不同密度、不同高度的粗糙凸起与完整的小平面。PVD过程获得的涂层表面均匀分布着柱状晶。由于凸起的存在,沉积后可以看到明显的明暗不同^[7]。而由溅射获得的Pt层上,可以看到更加明显的菜花状结构^[8]。应该指出,渗Al前的预扩散处理,往往对涂层的结构作用更大。

2 氧化与热腐蚀行为

2.1 优良的氧化与热腐蚀抗力

传统的Al化物涂层在合金表面生成选择性 Al_2O_3 膜,降低了合金的氧化速率,但由于短暂的温度变化及施加应力等原因,不可避免的会发生氧化膜的脱落与开裂,导致涂层寿命降低。但Pt的加入,明显的提高膜与基体的结合力;延长了涂层的寿命^[9~10]。J. M. Aurrecochea等人的研究表明,用Pt改性的IN-738LC叶片的服役时间从无Pt的2900 h达到了27500 h^[3]。

同样在热腐蚀环境中,Pt改性Al化物涂层也显示出良好的耐蚀性^[11~14]。与传统Al化物涂层相比,Pt通过与Al形成 $PtAl_2$ 相,抑制了Al的向内扩散,稳定了 Al_2O_3 膜,阻止了W、Mo等有害基体元素的运动,提高了Al的选择性氧化^[11]。尽管在长期氧化过程, $PtAl_2$ 相稳定了合金基体,但 $PtAl_2$ 相并不能提高涂层的防护能力,还是需要涂层外表面先形成一层保护性的 Al_2O_3 膜。在初始腐蚀阶段, $PtAl_2$ 相在高温下溶解,Pt向内扩散,Al向外扩散,到达涂层外表面的Al与氧生成保护性的 Al_2O_3 膜。

2.2 保护性氧化膜的生长

众所周知,加入Pt,提高了铝化物涂层上氧化铝膜与基体的结合力。但其作用机制还有待进一步研究。Felten和Pettit等人的研究表明, Al_2O_3 膜的生长机制及合金基体的氧化速率主要依赖于氧化物的微观结构^[15]。Allam等人对 Al_2O_3 膜生长机制的研究表明,氧沿晶界向内扩散是氧化的控制步骤^[16]。并且观察到有穿透整个膜厚的完整的柱状晶形成,向内生长的柱状晶提高了膜和基体的结合力。

早期工作提出,Pt-Al涂层与基体的互扩散是造成涂层中Al损失的主要原因。但Goward提出这种涂层的最大损失是氧化膜剥落^[17]。Pt的加入,本意是希望起到扩散障的作用,阻止Al从涂层扩散进基体^[10,18]。但由于Pt在NiAl相中溶解度高,不可能生成扩散障,但Pt在NiAl相中同Al一起扩散改变扩散的其它参数,仍然可以阻止Al在NiAl相中的扩散。而且Pt与Al生成的 $PtAl_2$ 相,它能增加

Al_2O_3 膜的附着力,阻碍氧、硫扩散进入基体,提高了合金的抗氧化和抗热腐蚀性能,Pt还降低了氧化膜/基体界面缝隙的生长^[19],提高了膜与基体的结合力。并且在氧化膜脱落后,Pt的存在有利于 Al_2O_3 膜的重新生成^[12],并降低了富Ta和富Ti的氧化物在 Al_2O_3 膜中的生成^[19]。

3 涂层的形成机制

3.1 Al化物涂层的互扩散

众所周知,在所研究的Ni基合金中,Ni可以和Al形成不同的金属间化合物。人们认为Ni基合金中快速扩散的Ni应该和Al形成NiAl相。而有关文献表明,涂层的外层确实主要由Ni和Al组成^[6]。高Al活度渗Al过程获得的涂层,由于Ni、Al的相向扩散,在涂层的最外层是富Al的 β -NiAl相,次外层是富Ni的 β -NiAl相,最内层则富含大量基体元素的第二相沉积物。且随着预扩散时间的延长,三层均相应增厚,直至Al含量趋于一致。低Al活度渗Al过程获得的涂层仅仅由两层组成,外层是固溶有合金元素的 β -NiAl单相,内层则是基体元素复杂混合碳化物弥散在 β -NiAl相中。由于此过程Al含量较低,涂层中Ni扩散占主导地位;因此,此种涂层的内层比高Al活度涂层的内层厚得多^[17]。

分析涂层中的Ni含量,可以发现存在一个相对贫Ni的中间层,认为该现象是由于基体中的Ni不足以弥补快速扩散的Ni与Al发生反应,而形成的Ni贫化区。更进一步说,扩散的Ni来自基体中的 Ni_3Al 相^[6]。

3.2 Pt-Al涂层的互扩散

观察Pt-Al涂层的横截面,可以看到,Pt-Al涂层的微观结构随初始Pt层厚度的不同而异。通过X射线衍射可以发现,涂层最外层由NiAl和 $PtAl_2$ 两相组成,中间层是NiAl相,而内层是互扩散区,并且Pt聚集在涂层的表面。在Pt层为7~10 μm 厚时采用现在常用的预扩散处理工艺处理的Pt-Al涂层中,常形成上述结构^[21];初始Pt层为2.5 μm 厚时,也属这种结构;当Pt层为10 μm 厚时,涂层结构没有发生变化;然而当Pt层厚度增加到15 μm 时,涂层外层不再是双相层,而几乎是 $PtAl_2$ 单相,在此层下面,是 $PtAl_2 + NiAl$ 双相层,NiAl层和互扩散区;当Pt层厚度为1 μm 时,涂层结构不再有前面所提到的两相层;Pt固溶在靠近涂层表面的NiAl相中。这时的涂层结构与普通的Al化物涂层没有明显不同^[22]。跟Al化物涂层相似,在Pt-Al涂层中,也存在一个相对贫Ni的中间层,在扩散区上的整个区

域内可以观察到 Ni 和 Al 的含量大体是一致的^[3], 在氧化一段时间后, Pt 向内扩散, 涂层中的 Pt 含量也趋近一致^[14].

既然 Pt-Al 涂层是由 PtAl₂ 弥散在 NiAl 相中组成, 以此为基础, 互扩散行为可以理解为: 沉积的 Pt 作为扩散媒介, 并不能抑制与合金中的 Ni 发生互反应, 因为 Ni 趋向于穿透 Pt 层, 向外扩散, 形成一层由 Pt、Ni 共同组成的外层, 加强了 Ni 和 Al 的相向扩散. 扩散的 Ni 来自基体中的 Ni₃Al, Ni 的扩散导致中间扩散层相对贫 Ni 及此区中 NiAl 相的生成, 表明从基体不足以提供足够多的 Ni 以弥补快速扩散的 Ni. 同时, 内扩散的 Al 和 Pt 形成 PtAl₂ 相, 和外扩散的 Ni 在涂层外层形成 NiAl 相, 表明 Ni 向外扩散比 Pt 向内扩散更易发生^[5].

3.3 合金基体元素及杂质对涂层的影响

基体中的合金元素对涂层的氧化行为也有一定的影响, 有关文献报道^[13], 基体中少量的 Ti 含量能提高合金的氧化抗力. 在氧化过程中, 涂层中 Pt、Al 向内扩散, 而 Ti 向外快速扩散, 快速扩散的 Ti 优先氧化生成 TiO₂, 少量的 TiO₂ 在涂层中阻止 Ni、Pt、Al 扩散, 对涂层与基体界面起到了良好的钉扎作用, 延长了涂层的时效寿命. 而 Ti 含量过高时, Ti 在涂层表面生成 TiO₂, 易脱落, 且穿透涂层, 形成快速扩散通道, 加速基体的氧化, 降低了涂层的时效寿命.

合金中的难熔金属, 如 Mo、W、Ta 和 Cr, 在涂层与基体中沉积, 形成金属间化合物和碳化物, 不易移动, 阻止了涂层中的 Pt、Al 等元素和基体元素的扩散, 起到了扩散障的作用, 有效的抑制了合金基体的氧化和涂层的剥落, 延长了涂层的时效寿命^[13]. 但随着氧化时间的进一步延长, 涂层中的 NiAl 相逐渐减少, 难熔金属快速向外扩散, 在 NiAl 相晶界处和 Al₂O₃ 氧化膜中形成缺少保护性的氧化物, 此种氧化物的形成降低了涂层的保护性能, 加速了涂层的脱落, 但 Pt 的存在, 抑制这种氧化物的生成^[19].

合金和涂层在制备及渗 Al 过程中, 不可避免的要带入少量的杂质, 如 C、B、P 和 S 等. C、B、P 和难熔金属形成金属间化合物, 抑制基体元素的扩散; 而 S 的存在, 降低了 Al₂O₃ 膜与基体的结合力, 且发生灾难性的膜脱落. 因而降低 S 含量, 可改善氧化膜与基体的结合力, 但在氧化膜的凸起处仍会发生膜脱落. 而 Pt 的加入, 削弱了 S 的有害影响, 合金经过长期氧化也没发现膜的脱落^[19]. 此外, 少量稀有元素对涂层也有较大的影响. Hf 和 Y 的加入, 降低了氧化膜的增长速率, 减少了氧化膜/基体界面空位的数

量, 增加了氧化膜与基体的结合力, 有效的延长了涂层的时效寿命, 但过量的 Hf 导致富含 Hf 的氧化物在氧化膜中形成, 此区域氧化膜易于发生脱落, 导致涂层的失效. 此种机制还没有完全弄清^[23].

尽管 Pt 改性 Al 化物涂层与传统的 Al 化物涂层相比, 有诸多优点; 但 Pt 影响恒温氧化、循环氧化和热腐蚀抗力的具体机制及 Pt 在涂层中的互扩散行为还有待进一步研究. 而且 Pt 的成本较高, 很难大规模推广, 现在人们正试图以钌等其它 Pt 族或更便宜的金属取代 Pt^[2,21,24,25], 以获得性能优异, 价格适中的涂层.

参考文献:

- [1] Punola D, Sikkenga D, Sutton M. *Advanced Materials & Processes*, 1995, 12:29
- [2] Fisher G, Chan W Y, Datta P K, et al. *Platinum Metals Rev.*, 1999, 43(2):59
- [3] Aurrecoechea J M, Hsu L L, Kubarych K G. *Materials and Manufacturing Processes*, 1995, 10(5):1037
- [4] Sun D H, Smith J S. *Inter. Symp. High Temp. Corr. Prot.*, Shenyang, China, 1990.
- [5] Sun J H, Jang H C, Chang E. *Surf. and Coat. Technol.*, 1994, 64:195
- [6] Kwang-Lung Lin, Chung-Mei Hwang. *Surf. and Coat. Technol.*, 1992, 56:81
- [7] Boone D H, Deb P, Purvis L I, et al. *J. Vac. Sci. Technol.* 1985, A3(6):2557
- [8] Deb P, Boone D H, Manley T F, et al. *J. Vac. Sci. Technol.* 1987, A5(6):3366
- [9] Farrell M S, Boone D H, Streiff R. *Surf. and Coat. Technol.*, 1987, 32:69
- [10] Lindsey M, Vasanth K L. *Corrosion*, 1997, 530
- [11] Tatlock G J, Hurd T J. *Werkstoffe und Korrosion*, 1990, 41:710
- [12] Lehnert G, Meinhardt H W. *Electrodepos. Surface Treat.*, 1972, 173:189
- [13] Gobel M, Rahmel A, Schutze M, et al. *Materials at High Temperatures*, 1994, 12(4):301
- [14] Roode M V, Hsu L. *Surf. and Coat. Technol.*, 1989, 37:461
- [15] Felten E J, Pettit F J. *Oxidation of Metals*, 1976, 10(3):189
- [16] Allam I M, Akuezue H C, Whittle D P. *Oxidation of Metals*, 1980, 14(6):517
- [17] Goward G W, Boone D H. *Oxidation of Metals*, 1971, 3(5):475
- [18] Chen J H, Little J A. *Surf. and Coat. Technol.*, 1997, 92:69
- [19] Haynes J A, Zhang Y, Lee W Y, et al. *Elevated Temperature Coatings: Science and Technology III*, 1999, 185
- [20] Alperine S, Steinmetz P, Friant-Costantini A, et al. *Surf. and Coat. Technol.*, 1990, 43/44:347
- [21] Pint B A, Wright I G, Lee W Y, et al. *Materials Science and Engineering*, 1998, A245:201
- [22] Fisher G, Datta P K, Burnell-Gray J S, et al. *Surf. and Coat. Technol.*, 1998, 110:24
- [23] 何大雄, 姜晓霞, 孙晓峰等. *腐蚀科学与防护技术*, 2000, 12:6
- [24] Fisher G, Datta P K, Burnell-Gray J S. *Surf. and Coat. Technol.*, 1999, 113:259