文章编号: 1004-0609(2009)08-1417-07

抛光处理铂铝粘结层的高温氧化

宋 鹏^{1,2},陆建生¹,张德丰¹

(1. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院,昆明 650093 中国) (2. Forschungszentrum Juelich, IEF-2, Juelich, 52425, Deutschland)

摘 要:采用电镀和渗铝方法制备镍基合金的铂改性铝化物粘结层,并对涂层表面进行 1 µm 表面抛光处理,研究
100 ℃空气循环高温氧化生成的氧化铝层的表面形态和断面结构。结果表明,抛光处理可有效地抑制低铂含量
涂层的表面脊背和凸起形成,压制高铂含量涂层的生长层起伏。同时,量化研究表明,样品经抛光处理后,氧化
铝生长层的均平方根起伏系数(RMS)在氧化至 1 000 h 时约为 1.5,线性长度起伏(*L/L*₀)在氧化前后基本保持恒定,
而表面起伏波长随时间呈增大趋势。抛光处理后涂层的氧化铝粘结性能较好,并具有较低的氧化铝生长速率。
关键词:铂;铝化物粘结层;高温氧化;抛光处理
中图法分类号:TG 172.82

High temperature oxidation of surface polished treatment Pt-modified-aluminide bond coats

SONG Peng^{1, 2}, LU Jian-sheng¹, ZHANG De-feng¹

 Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
Forschungszentrum Juelich, IEF-2, Juelich, 52425, Deutschland)

Abstract: Platinum modified aluminide bond coats on nickel base superalloy CMSX-4 were fabricated by electroplating and Al diffusion saturation technology. And the alumina surface morphology and cross-section microstructure of polished samples were studied after cyclic oxidation in air at 1 100 °C. The results show that the oxides ridges and protrusions on low Pt content coatings are suppressed by surface polished treatment. And the thermally grown oxide (TGO) undulation of high Pt content coatings is also inhibited. Root-mean-square roughness (RMS) is about 1.5 after 1 000 h cyclic oxidation and linear roughness (L/L_0) is rapidly diminishing through quantitative studied for polished Pt-modified aluminide compared with as-aluminized bond coats. However, the wavelength of TGO undulations shows a little increasing trend. From further study, the polishing treatment bond coats show better TGO adherence and lower alumina growth rate.

Key words: platinum; aluminide bond coats; high temperature oxidation; polishing treatment

铂元素能够提高铝化物涂层的抗氧化性能,使其 具有优异的抗热腐蚀性能和高温循环寿命,而且能显 著提高涡轮发动机叶片的寿命^[1-2],但由于价格昂贵和 制备工艺复杂等因素,主要集中应用于航空、航海等 环境。目前,对铂改性铝化物扩散涂层的成分和制备 工艺优化仍然是当前研究的热点和趋势^[3-9]。例如在同 样铂含量的情况下,通过对铂铝涂层的预氧化处理, 可以进一步提高涂层的使用寿命^[4];而适当的喷砂处 理可增加粘结涂层的表面粗糙度,提高与陶瓷层的粘 结性能,在宏观上形成清洁表面,提高涂层使用寿命

收稿日期: 2008-07-23; 修订日期: 2008-11-23

通讯作者: 陆建生, 教授, 博士; 电话: 0871-5191664; E-mail: jiansLu@hotmail.com

的稳定性^[5],但喷砂处理同时在微观上导致了碱性或 碱土金属及钛的污染物进入粘结层表面,这些污染物 会提高氧化铝的生长速率^[6]。针对铂元素可以促进涂 层中铝元素的选择性氧化^[7],以及阻碍难熔金属元素 从基体向涂层扩散^[8]的特点,目前研究的重点是在优 化制备涂层工艺基础上,降低铂的使用量,从而降低 价格,扩大使用范围,提高经济效益。

由于铂的不同含量显著影响改性涂层氧化生长层 的表面形态和微观结构^[9],同时对氧化初期生成的氧 化铝层与铂铝涂层的粘结性能及微观结构也有重要影 响,故在使用少量铂的情况下,通过表面抛光技术, 可使涂层具有较低的氧化速率,降低铝消耗量,从而 提高涂层寿命。本文作者通过研究两种铂含量的铂铝 涂层在1100 ℃循环高温氧化行为,同时量化氧化生 长层的循环起伏机制,发现表面抛光处理可以有效地 抑制对氧化铝生长层的起伏,尤其低铂含量(摩尔分 数,5%)涂层的生长层厚度明显降低。

1 实验

实验所用试样(尺寸为 20 mm×10 mm×2 mm) 以 CMSX-4 合金为基体,其组成(摩尔分数,%)为: Ni bal, Al 12.6, Cr 7.6, Ta 2.2, W 2.0, Co 9.3, Re 1.0, Ti 1.3, Mo 0.4, Hf 0.03。首先,在 CMSX-4 基体合金上电 镀一层铂,然后在不同温度下渗铝形成铂铝涂层。本 实验中作为粘结层(Bond coat)的铂改性铝化物涂层分 为两类: 一类主要是由单一相(NiPt)Al 组成的低含量 铂铝涂层(Low *a*_{Al} coating, 5% Pt),用 LTP 代表此类涂 层;第二类是由 PtAl₂相和富铝 β-NiAl 相组成的高含 量铂铝涂层(High *a*_{Al} coating, 10% Pt),用 LTS 代表此 类涂层。然后对部分样品进行表面抛光,首先利用 4000 号的 SiC 砂纸打磨掉样品表面凸起,然后利用 1 µm 抛光液对样品进行约 2 min 的表面抛光,最后利用 丙酮和乙醇各进行 10 min 的超声波清洗。

本实验中,样品在1100 ℃平炉中进行循环周期 为(120 min+15 min)的循环加热,其中120 min 为恒温 时间,15 min 为冷却和加热时间,冷却温度为25 ℃。 对于1 µm 抛光处理的铂铝涂层样品进行相同循环条 件的循环氧化。然后,利用表面粗糙度测量仪线性测 量氧化后样品的表面粗糙度,线性测量长度为4500 µm。利用扫描电子显微镜(SEM/EDX)等对氧化后的样 品表面及断面进行微观结构、形态和相研究,用光激 发荧光谱技术(PSLS)测量热生成 Al₂O₃ 层的内应力。

2 结果与讨论

2.1 氧化层表面微观结构

在涂层使用过程中,铂元素会影响涂层结构变化 及其本身化学特性,并有效地消除硫元素偏析,从而 提高热生长层的粘结性能^[10]。不同含量的铂元素使粘 结层具有不同的结构,高含量铂铝涂层(LTS)中 β-NiAl 晶粒较小,从而造成粘结层的氧化表面特征表现出较 大的差异,如图 1(a)和(c)所示。

低含量铂铝涂层(LTP)高温氧化后,热生长层 (TGO)表面具有特殊的网状凸起结构,特别是较长时 间(如 1 000 h)高温氧化后,这种特征更加明显,如 图 1(a)所示。详细比较图 1(a)和(c)可知,氧化后高含 量铂铝涂层的氧化层起伏比较紧密,并且没有出现低 含量铂铝涂层的网状表面微观结构。

对于低含量铂铝涂层,其表面的高放大倍数 SEM 像如图 1(b)所示。由图 1(b)可知,经过 1 000 h 的循环 氧化后,在涂层表面会形成球形凸起。这种表面凸起 多在涂层晶界上形成,并同时向下突出^[11],连接成网 状背脊,网格大小可以相应反映涂层晶粒尺寸大小。 随着氧化时间的增长,这些凸起背脊会氧化生长,直 到完全覆盖氧化膜表面。

对于高含量铂铝涂层,其表面的微观结构呈无规则起伏,没有发现网状脊背现象,如图 1(c)所示。但由于氧化铝生长层中内应力积累,部分区域发生了氧化铝脱落现象,如图 1(d)所示,使氧化铝层凹凸不平,而且图 1(d)中氧化铝层的脱落断面初步表明了氧化铝层为柱状生长。

抛光样品经过 1 000 h 的高温循环氧化的表面形 貌如图 1(e)和(g)所示。表面抛光处理的低含量铂铝涂 层的 TGO 表面仍然相对平坦,在一定程度上表现为 整体轻微起伏,并且如图 1(e)所示,局部有氧化层脱 落发生。与高放大倍数的原始样品照片(图 1(b))相比 较,抛光处理后样品的热生长层具有完全不同的表面 形态和缺陷,如图 1(f)所示。图 5(f)中涂层表面裂纹的 形成有两个方面的原因:一是由于抛光处理后,氧化 初期涂层表面缺少缺陷,形成的 Al₂O₃相对比较完整, 造成内氧化铝层内应力较大,一旦裂纹形核开始,比 较容易在内应力的驱动下长大;二是随着氧化时间的 增长,在氧化初期生成的 θ-Al₂O₃向 α-Al₂O₃转变,而 这种相变会造成约 10%的体积减少^[11],从而促进裂纹 的形核,最终形成放射状裂纹。

如图 1(g)和(h)所示,经抛光处理的高含量铂铝涂



图1 经1100 ℃空气循环氧化1000h 后的 TGO 表面形貌 SEM 像

Fig.1 SEM images of TGO surface morphology after 1 000 h cyclic air oxidation at 1 100 °C: (a), (b) As-aluminized low a_{A1} coating; (c), (d) As-aluminized high a_{A1} coating; (e), (f) Polished low a_{A1} coating; (g), (h) Polished high a_{A1} coating

层 TGO 表面也相对平坦。比较图 1(e)和(g)可知,高 含量铂铝涂层起伏的波长较小。生长氧化层的表面起 伏由各种影响因素综合决定,但氧化铝层的生长是促 进起伏的重要原因。

如图 1(f)和(h)所示,抛光处理的铂铝涂层氧化后存在针状的氧化铝,这是 *θ*-Al₂O₃存在的重要特征。

但高含量铂铝涂层中没有发现如图 1(f)所示的微小裂 纹,这说明高含量铂对 Al₂O₃的相变和内应力释放都 有重要的影响。抛光后的表面由于缺陷的减少,低含 量铂铝涂层在晶界处未形成明显的脊背结构,但由于 相变的发生和其它内应力释放途径的减少,造成了涂 层的 TGO 表面大量微小裂纹的形成。与未抛光样品 比较,图2所示为样品经1100 ℃空气循环氧化后内 应力随循环氧化时间的变化。由图2可看出,抛光样 品的氧化铝层在氧化初始阶段内应力迅速升高,在随 后的氧化中,内应力测量显示了较大的内应力。图1(e) 所示表明氧化铝层整体有较好的粘结性能。高含量铂 铝涂层在抛光后,没有发现如图1(d)中所示的氧化铝 脱落,但在图2中同样体现出较大的内应力,图1(g) 所示也表明氧化铝有较好的粘结性能。



图2 样品经1100 ℃空气循环氧化后内应力随循环氧化时间的变化

Fig.2 Change of residual stress of samples with cyclic oxidation time after 1 000 h air cyclic oxidation at 1 100 $^{\circ}$ C

2.2 氧化层断面微观结构

图3所示为经1100 ℃空气循环氧化1000h后铂 铝涂层的断面 SEM 像。由图 3 可知, 铂铝涂层的不 同热生长层表面形态在样品的断面微观结构中也有相 应的显示。对于原始低含量铂铝涂层样品,图 3(a)所 示可以说明 TGO 的脊背在晶界处形成的原因。这是 由于铂铝涂层中晶界是元素的快速扩散通道,铝元素 更容易沿晶界向外扩散,随着高温氧化时间的增长, 晶界上方的氧化铝厚度较厚,从而造成表面形成大量 凸起,如图 1(b)所示。并且从图 3(a)中可以发现,凸 起处的氧化铝容易发生脱落,脱落后形成的裂纹等造 成氧元素更容易从外部进入氧化铝层内部,促进凸起 处铝元素的氧化。这种现象造成铝元素在涂层中的加 速消耗, 使涂层晶界处的 β-NiAl 向 γ'转变。由于 γ' -Ni₃Al 的硬度相比 β -NiAl 的大^[12],故在高温循环中 y'-Ni₃Al 相对不容易变形,这造成在 y'-Ni₃Al 相上层的 α -Al₂O₃凸起。在图 3(a)中可以清楚看到,在 α -Al₂O₃ 凸起处下面有 γ'-Ni₃Al 形成。

如图 3(b)所示,抛光处理的低含量铂铝涂层样品 没有凸起形成,TGO 层比较平坦。由于铝元素的消耗, 在粘结涂层中发生马氏体相变。相对于未抛光处理样 品,抛光处理后样品形成的氧化铝厚度明显变小,铝 元素消耗率相对降低,在生长过程中容易形成具有良 好粘结性能的氧化铝层,同时具有较大的内应力,如



图 3 经1100 ℃空气循环氧化1000 h 后铂铝涂层的断面 SEM 像

Fig.3 SEM images of cross-section of Pt-modified aluminde coatings after 1 000 h cyclic air oxidation at 1 100 °C: (a), (b) Low a_{A1} coating; (c), (d) High a_{A1} coating; (b), (d) Polished samples

图2所示。

如图 3(c)所示,高含量铂铝涂层的原始样品经过 1000h的氧化后,其涂层表面产生强烈起伏,同时生 成的氧化铝层局部厚度不均匀。这种厚度不均现象主 要是局部氧化铝的脱落造成的,如图 1(d)所示。与图 3(a)所示相比,图 3(c)所示的高含量铂铝涂层的 TGO 平均厚度较小,因为高含量铂可以促进铝元素加速扩 散。其具体影响过程为:在氧化初期,高含量铂促使 铝元素快速在涂层表面生成缺陷较少和致密的氧化铝 层,而内应力的积累造成局部氧化铝的脱落,同时脱 落处重新快速形成致密氧化铝,从而阻止涂层的进一 步氧化,如此周而复始,随着氧化时间的累积,氧化 铝的快速形成和脱落造成了图 3(c)中的 TGO 平均厚 度较小,并且厚度不均匀。另外,由于氧化铝的脱落, 同时伴随内应力的释放,造成高含量铂铝涂层样品内 应力较小,如图2所示。对于高含量铂铝涂层样品, 如图 3(d)所示, 抛光处理有效抑制了氧化过程中 TGO 层表面起伏,并且图 1(g)也表明其 TGO 相对比较平 整,没有氧化铝的脱落,但抛光处理仍然提高了其内 应力水平。

2.3 氧化层表面起伏特征

利用样品的断面 SEM 像和表面粗糙度,可以量 化研究铂铝涂层的氧化铝表面起伏特征。尽管涂层厚 度可以影响氧化铝的起伏,但本实验中所用样品铂铝 涂层的厚度差异较小(约 10 μm),对计算结果影响不 大^[13]。本研究中,利用测得的线性表面起伏数据和断面 形貌分析抛光处理和氧化时间对氧化层起伏的影响。

均平方根起伏系数(RMS)用来说明氧化层表面法 线方向的起伏程度:

RMS =
$$\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (h_i - \bar{h})^2}$$
 (1)

式中: h_i为每个测量点的高度值; n 为测量点个数; h 为所有测量点高度的平均值。

从图 4 中可以看出,随着氧化时间的增长,根据 式(1)计算得到的 RMS 逐渐变大,在氧化至 1 000 h 的 过程中, RMS 在初期增长较快,然后逐步趋于平缓。 TOLYGO 和 CLARKE^[14]认为 RMS 的增长趋势符合幂 率型增长,这与氧化铝的厚度增长相似,即氧化初期 快速生长然后逐渐变平缓。从氧化铝生长本质上看, 铂铝涂层的氧化层生长主要受晶界扩散控制,而 RMS 的变化主要是由于氧化铝生长引起的,所以 RMS 实 际上也是由晶界扩散控制。当氧化铝层厚度增加到一 定程度时,扩散氧化生长变得越来越慢,故 RMS 增



图 4 1100 ℃空气循环氧化时氧化时间对涂层表面 RMS 影响

Fig.4 Effect of oxidation time on root-mean-square roughness (RMS) of bond coat surface after cyclic air oxidation at $1\ 100\$ °C

长也变小。反之,较小的 RMS 说明氧化铝层层相对 较薄。

在同等氧化条件下,抛光处理使 RMS 样品表面 具有较小的法线方向起伏,与原始样品的 RMS 相似。 由于氧化铝的厚度对 RMS 有重要影响,1000 h 氧化 后,样品的 RMS 值变化极小,说明抛光处理后氧化 铝层生长缓慢。由于 TGO 起伏降低热障涂层的循环 寿命^[15],所以通过抛光处理减低涂层的 RMS,对其寿 命的延长具有重要意义。

线性起伏参数(*L*/*L*₀)用来说明氧化铝层在平行涂 层表面方向的变化:

r

$$L = \int_0^{L_0} f(x) \mathrm{d}x \tag{2}$$

式中: *L* 为氧化铝层的表面起伏长度; 而 *L*₀ 为未氧化前的样品表面长度; *f*(*x*) 为利用表面粗糙仪测得的TGO表面曲线。由于TGO表面的不规律性,采用均值法平滑化 *f*(*x*),然后再利用式(2)计算 *L*。

图 5 所示为 1 100 ℃空气循环氧化时氧化时间对 涂层 L/L₀的影响。由图 5 可看出,L/L₀随氧化时间延 长而增大,并且高含量铂铝涂层的 L/L₀比低含量铂铝 涂层相应条件下得到的 L/L₀要大,同时随着氧化时间 的延长,两者 L/L₀差别越来越大。由于高含量铂使涂 层晶粒较小,生成的氧化铝表面曲折较多(见图 3(c)), 这相当于增加了表面积,从而使高含量铂铝涂层的氧 化铝层在平行涂层方向的变化较大。但抛光处理后的 样品,L/L₀明显变小,而且与原始样品的 L/L₀相似, 两者差别也不大,这也与图 3 (b)和(d)所示的断面 SEM



图5 1100 ℃空气循环氧化时循环氧化时间对涂层 *L*/*L*₀的 影响



像一致。平行于涂层方向的氧化铝长度增长,可以促进涂层的形变^[16],所以抛光处理后,较小的 *L*/*L*₀表明涂层形变程度减小了。

涂层表面起伏波长(W)用来说明生成的氧化铝层 沿涂层表面方向起伏的波峰之间的距离^[14]:

$$W \approx \frac{\pi \cdot A}{\sqrt{\frac{L}{L_0} - 1}} \tag{3}$$

式中: $A \approx \sqrt{2} \cdot \text{RMS}$ 。

图 6 所示为 1 100 ℃空气循环氧化时循环时间对 涂层起伏波长的影响。从图 6 中可以看出,随着氧化



图 6 1 100 ℃空气循环氧化时循环氧化时间对涂层起伏波 长(*W*)的影响

Fig.6 Effect of oxidation time on wavelength(W) of bond coats surface after cyclic air oxidation at 1100 °C

时间的增长,W值呈略微增长趋势。但是低含量铂铝涂层的W值比高含量铂铝涂层的大,这可能是不同的 铂含量导致涂层中晶粒大小不同造成的。而抛光处理 后的样品,氧化后的W值稍微变大,特别是对于低含 量铂铝涂层样品。

通过参数 RMS、 L/L_0 和 W 的比较可以看出,抛 光处理对氧化铝层的生长有重要影响,1 µm 表面抛光 使氧化铝层的表面起伏变小,有效地减缓 TGO 的生 长,从而减少铝消耗量,提高涂层寿命。但由于抛光 处理后的氧化铝生长层缺陷较少,粘结性能提高,使 涂层内应力也相应提高,这是影响氧化铝层整体突然 脱落的一个重要因素。高含量铂能提高氧化铝的生长 率和延迟涂层中 β 向 γ 的相变^[17],也能影响氧化铝的 相变。这种影响使氧化物体积发生变化,也会导致氧 化铝层的内应力变化和表面起伏。

4 结论

 表面抛光处理工艺使铂铝涂层的氧化生长层 的表面起伏变小。同时抛光处理后的样品表面缺陷减 少,生成的氧化铝层显示了整体较好的粘结性能,降 低了氧化铝层的生长率。

2) 抛光处理有效地减少了低含量铂铝涂层样品 表面脊背或凸起的形成,但由于氧化初期氧化铝相变 的发生,造成了低含量铂铝涂层样品的 TGO 表面大 量微小裂纹的形成。同时,抛光处理也使高含量铂铝 涂层局部氧化铝脱落减少,同时促进高含量铂铝涂层 样品的氧化铝层平坦生长。

 3) 抛光处理有效地减小氧化铝层的厚度,降低了 铝元素的消耗率,尤其是对于低铂含量涂层样品,可 以在优化工艺的基础,进一步降低铂的使用量。

REFERENCES

- PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296: 280–284.
- [2] EVANS A G, HE M Y, HUTCHINSON J W. Mechanics-based scaling laws for the durability of thermal barrier coatings [J]. Progress in Materials Science, 2006, 46: 249–271.
- [3] 刘纯波,林 锋,蒋显亮. 热障涂层的研究现状与发展趋[J].中国有色金属学报, 2007, 17(1): 1-13.

LIU Chun-bo, LIN Feng, JIANG Xian-liang. Current state and future development of thermal barrier coatings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(1): 1–13.

- [4] TOLPYGO V K, CLARKE D R. The effect of oxidation pre-treatment on the cyclic life of EB-PVD thermal barrier coatings with platinum-aluminide bond coats[J]. Surface and Coating Technology, 2005, 200: 1276–1281.
- [5] XIE L D, SOHN Y H, JORDAN E H, GELL M. The effect of bond coat grit blasting on the durability and thermally grown oxide stress in an electron beam physical vapor deposited thermal barrier coating[J]. Surface and Coating Technology, 2003, 176: 57–66.
- [6] TOLPYGO V K, CLARKE D R, MURPHY K S. The effect of grit blasting on the oxidation behavior of a platinum modified nickel-aluminide coating[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32: 1467–1478
- [7] QIN F, ANDEREGG J W, JENKS C J. The effect of Pt on Ni3Al surface oxidation at low-pressures[J]. Surface Science, 2007, 601: 146–154.
- [8] JACKSON M R, RAIRDEN J R. The aluminization of platinum and platinum-coated IN-738[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1977, 8(11): 1697–1707.
- [9] HAYASHI S, FORD S I, YOUNG D J,SORDELET D J, BESSER M F, GLEESON B. α-NiPt(Al) and phase equilibrium in the Ni-Al-Pt system at 1 150 °C[J]. Acta Materialia, 2005, 53: 3319–3328.
- [10] HOU P Y, TOLPYGO V K, Examination of the platinum effect on the oxidation behavior of nickel-aluminide coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202: 623–627.
- [11] TOLPYGO V K, CLARKE D R. Microstructural study of the theta-alpha transformation in alumina scales formed on

nickel-aluminides[J]. Materials at High Temperatures, 2000, 17(1): 59-70.

- [12] ZHAO J C. A combinatorial approach for structural materials[J]. Advanced Engineering Materials, 2001, 3: 143–147.
- [13] TOLPYGO V K, CLARKE D R. Rumpling induced by thermal cycling of an overlay coating the effect of coating thickness[J]. Acta Materialia, 2004, 52: 615–621.
- [14] TOLPYGO V K, CLARKE D R. On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings Part II: Characterization of surface undulations and bond coat swelling[J]. Acta Materialia, 2004, 52: 5129–5141.
- [15] TOLPYGO V K, CLARKE D R. Surface rumpling of a (Ni, Pt) Al bond coat induced by cyclic oxidation[J]. Acta Materialia, 2000, 48: 3283–3293.
- [16] HUNTZ A M, HOU P Y, MOLINS R. Study by deflection of the influence of alloy composition on the development of stresses during alumina scale growth[J]. Mater Sci Eng A, 2008, 485: 99–107.
- [17] VIALAS N, MONCEAU D. Effect of Pt and Al content on the long-term, high temperature oxidation behavior and interdiffusion of a Pt-modified aluminide coating deposited on Ni-base superalloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 3846–3851.
- [18] ZHAO X, HASHIMOTO T, XIAO P. Effect of the top coat on the phase transformation of thermally grown oxide in thermal barrier coatings[J]. Scripta Materialia, 2006, 55: 1051–1054.

(编辑 何学锋)