

文章编号:1673-9981(2021)01-0009-07

基体厚度对 PtAl 涂层与镍基单晶高温合金互扩散行为的影响^{*}

邓 鹏^{1,2},倪建洋^{1,2},邓春明^{2*},尹 斌²,李 风¹,姜 沃³,蒋延庆³

1. 广东工业大学 材料与能源学院,广东 广州 510006;2. 现代表面工程技术国家工程实验室,广东省现代表面工程技术重点实验室,广东省科学院新材料研究所,广东 广州 510651;3. 普莱克斯表面技术,江苏 常州 213164



摘 要:采用电镀 Pt 气相渗铝的方法,在不同厚度(0.8,1.0 和 1.3 mm)的镍基单晶高温合金基体表面制备了单相的 β -(Ni,Pt)Al 涂层.利用 SEM/EDS 及 EPMA 等表征方法,研究试样在 1100 °C 热暴露 200 h 过程中涂层/基体界面的微观结构演变和各组元的元素分布.结果表明:不同基体厚度的 PtAl 涂层/镍基单晶高温合金试样在 1100 °C 热暴露 200 h 后截面微观形貌无明显差异,热暴露 36 h 后在互扩散区下方均形成了分布有 TCP 相的二次反应区,热暴露 200 h 后基体厚度为 0.8,1.0 和 1.3 mm 的试样中 SRZ 厚度分别为 37,35 和 34 μm ;不同基体厚度的 PtAl 涂层/镍基单晶高温合金试样,在 1100 °C 热暴露 200 h 后成分分布无明显差异,涂层与基体间主要发生 Ni,Co,Cr 和 Ru 的外扩散及 Pt 和 Al 的内扩散.

关键词:PtAl 涂层;镍基单晶高温合金;互扩散;基体厚度

中图分类号:TG174.44

文献标识码:A

引文格式:邓鹏,倪建洋,邓春明,等.基体厚度对 PtAl 涂层与镍基单晶高温合金互扩散行为的影响[J].材料研究与应用,2021,15(1):9-15.

DENG Peng, NI Jianyang, DENG Chunming, et al. Effect of substrate thickness on interdiffusion behavior between PtAl coating and nickel-based single crystal superalloy[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(1): 9-15.

随着航空发动机朝着高推重比和高压气比的方向发展,涡轮前的进口温度不断提升,导致涡轮叶片的服役温度不断提升.为了保证叶片在高服役温度下工作,叶片冷却技术和施加高温防护涂层是两个主要的措施.涡轮叶片采用复杂的冷却通道系统,不仅能够提高冷却效率,薄壁和薄壁内截面的空心叶片设计也有助于减小叶片质量,提高发动机效率.然

而,随着叶片壁厚的减小,对叶片的高温力学性能也有较大的影响. Gibbons^[1]对镍基高温合金的相关研究表明,断面尺寸对蠕变变形和蠕变寿命有影响.大量的实验表明^[2-7],合金的蠕变性能随着截面厚度的减小而恶化. Rainer Hüttner 等人^[2]研究了镍基单晶高温合金 Rene N5 的蠕变行为与材料厚度的关系发现,当基体厚度从 1.0 mm 减小到 0.2 mm 时,

收稿日期:2021-03-20

^{*} 基金项目:广东省重点领域研发计划(2019B010936001);广州市重点领域研发计划项目(202007020008);广东省基础与应用基础研究基金(2020A1515010948);广东省科学院项目(2020GDASYL-20200104028)

作者简介:邓鹏(1996-),硕士研究生,主要研究方向为高温防护涂层

通讯作者:邓春明,博士,教授级高级工程师,主要从事热喷涂研究, E-mail: dengchunming@gdinm.com.

试样的蠕变寿命缩短,整体的蠕变应变率提高. Duhl^[3]研究发现,对于多晶镍基高温合金 PWA1484,当试样厚度从 4 mm 减小到 0.5 mm 时,其蠕变持久寿命降低了 5 倍. Doner 和 Heckler^[4-5]发现,在 982 ℃、壁厚从 3.18 mm 降低到 0.76 mm、应力低于 275 MPa 时,CMSX-3 单晶的蠕变寿命降低 30%.

为了在高温服役条件下对叶片提供保护,在叶片表面通常会施加高温防护涂层.然而在施加了高温防护涂层后,由于涂层与基体(如 Al 和 Ni)浓度的显著差异,涂层与基体之间不可避免地发生元素互扩散.元素扩散会加速涂层的退化,导致基体高温力学性能的恶化^[8].首先,Al 的向内扩散将加速富 Al 的 β -NiAl 相向贫 Al 的 γ' -Ni₃Al 相的不可逆转变^[9].同时,高温合金基体中溶解的元素 W 和 Mo 扩散到涂层中,在涂层表面形成挥发性氧化物,从而破坏氧化膜的粘附性和完整性.其次,镍的外扩散和涂层中 Al 元素的内扩散,会导致单晶高温合金基体中 γ/γ' 的共格结构被破坏,导致富含难熔元素的拓扑密排相(TCP 相)形成,并在基体中形成二次反应区(SRZ)^[10-11].TCP 相的形成会影响涂层/高温合金体系的稳定性,导致高温合金基体的力学性能显著降低^[12].

当叶片采用了先进的冷却技术使得叶片壁厚减小后,再在叶片表面施加高温防护涂层,会对叶片材料在高温服役条件下的元素互扩散造成何种影响不得而知.因此,选择 PtAl 涂层与镍基单晶高温合金为研究对象,通过改变基体的厚度,探究基体厚度对涂层/高温合金体系互扩散行为的影响.

1 材料及方法

1.1 实验材料

本实验所选用的基体材料为镍基单晶高温合金,其成分列于表 1.由表 1 可知,该单晶高温合金中难熔元素较高,其中 Re 元素含量为 5.4%,Ru 元素的含量为 3%.采用线切割,将基体试样加工成尺寸为 40 mm×10 mm×*a* mm(*a*=0.8,1.0 及 1.3)的矩形薄片,并在试样两侧边缘处加工直径为 2 mm 的圆孔,用于后续涂层制备过程中试样的悬挂.在涂层制备前进行预处理,用 400 号 SiC 砂纸将试样打磨,然后使用粒度为 0.074 mm 的刚玉对试样表面进行喷砂处理.喷砂完成后对试样进行两步除油处理,首先用沸腾的 NaOH 溶液(50 g/L)煮 10 min,然后采用丙酮和酒精分别超声处理 15 min.

表 1 基体合金组成成分
Table 1 Composition of base alloy

元素	Co	Al	Ta	Re	Cr+Mo+W	Ru	Ni
含量 <i>w</i> /%	12	6	8	5.4	11.4	3	余量

1.2 涂层制备

实验所用 PtAl 涂层,主要是通过电镀 Pt 和气相渗铝的工艺来制备.Pt 层的电镀在温度为 65 ℃ 的 K₂[Pt(NO₂)₂SO₄]溶液中进行,电镀过程中溶液的 pH 通过稀 H₂SO₄ 进行调节.电镀液中 Pt 有效浓度为 10~15 g/l.Pt 层制备完成后,试样经真空退火以去除 Pt 层制备过程中残留的氢气及残余应力,退火时真空度需低于 6×10⁻³ Pa,升温速率低于 10 ℃/min.真空退火后随炉冷却至室温,最后采用高温低活度气相渗铝的方法对试样进行渗铝处理,以获得单相的 β -(Ni,Pt)Al 涂层.

1.3 热暴露实验

在进行热暴露实验前,采用线切割技术将试样加工成尺寸为 10 mm×8 mm×*a* mm(*a*=0.8,1.0,1.3)的试样,并使用乙醇和丙酮超声清洗 10 min,随后烘干待用.热暴露实验在箱式电阻炉(KSF1400)中进行,实验温度为 1100 ℃,实验条件为大气环境.在热暴露过程中,所有试样均放置在洗净烘干的氧化铝坩埚中,升温至 1100 ℃后开始计时,到达既定时间后将样品取出,冷却至室温后进行表征.

1.4 测试与表征

用场发射扫描显微镜 (FEI-SEM, Nova-Nono430, FEI) 及其自带的 X 射线能谱仪 (EDS, Oxford INCAx sight 6427), 对样品的横截面形貌进行了表征. 用电子探针显微分析仪 (EPMA, JXA-8100), 测定热暴露不同时间后样品的元素分布.

2 结果与讨论

2.1 制备态试样分析

图 1 为制备态下各试样的截面微观形貌. 从图 1 可见: 制备态下三种试样的涂层均呈现典型的双层结构, 其中外层 (OZ) 为单相 β -(Ni, Pt)Al, 内层为

分布有白色颗粒状析出相的互扩散区 (IDZ), 试样涂层的平均厚度约 $40\text{ }\mu\text{m}$; 三种试样 OZ 中均分布有黑色颗粒相, 其中 OZ 与 IDZ 界面处的黑色颗粒相为因喷砂而残留的 Al_2O_3 颗粒, OZ 中的黑色颗粒相为渗铝过程中因表面残留水蒸气而发生氧化所形成的 Al_2O_3 颗粒, 两种黑色颗粒离散分布且数量少. 对三种试样制备态下距涂层表面约 $5\text{ }\mu\text{m}$ 处进行成分分析, 制备态下三种试样的涂层外层中相同位置的 Ni, Al 及 Pt 的含量基本相同. 在三种试样涂层外层中 Co 和 Cr 的含量均大于 3%. 表明, 在制备过程中基体中的 Co 和 Cr 元素已扩散至涂层的外层.

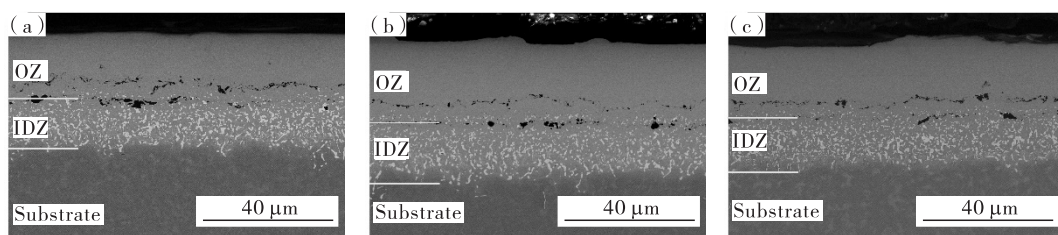


图 1 不同基体厚度试样制备态截面微观形貌

(a) 0.8 mm; (b) 1.0 mm; (c) 1.3 mm

Fig. 1 Cross-sectional morphology of as-prepared samples with different substrate thickness

2.2 热暴露后试样截面微观结构的演变

图 2 为不同基体厚度试样在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 热暴露不同时间后的截面微观形貌. 从图 2 可见, 随着热暴露时间的延长, 涂层/基体界面处发生了不同程度的相转变. 与制备态相比较, 三种试样经 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热暴露 36 h 后, 均在基体中析出米粒状拓扑密堆相 (TCP 相), 并形成了二次反应区 (SRZ), 此时试样 SRZ 厚度分别约为 $27, 21$ 和 $27\text{ }\mu\text{m}$. 对 SRZ 中 TCP 相进行成分分析发现, 其主要组成元素为 W, Re 和 Cr, 且含量分别约为 30%, 30% 和 15%. SRZ 的形成主要与涂层与基体间的元素互扩散有关, 涂层中 Al 元素的内扩散和基体中 Ni 元素的外扩散, 使得基体中 γ/γ' 相的结构被破坏, γ 相转变为 γ' 相, 原本固溶于 γ 相中的难熔元素析出形成 TCP 相^[12]. 从图 2 还可见, 热暴露 100 h 后, 在基体中局部区域也有 TCP 相析出, 这是由于基体材料热力学下具有不稳定性^[13].

图 3 为 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热暴露不同时间后 IDZ 及 SRZ 厚度随热暴露时间的变化曲线. 从图 3 可见: 在热暴露 0~36 h 阶段三种试样的 IDZ 厚度均逐渐增大, 热暴露 36 h 后 IDZ 厚度趋于稳定变化不大, 热暴露 200 h 后不同基体厚度的试样 IDZ 厚度均约为 $26\text{ }\mu\text{m}$; 三种试样中 SRZ 的厚度均随着热暴露时间的延长而逐渐增大, 且分布在 SRZ 中的 TCP 相数量不断增多. 热暴露 200 h 后, 基体厚度 0.8, 1.0 和 1.3 mm 的试样 SRZ 厚度相差不大, 分别约为 37, 35 和 $34\text{ }\mu\text{m}$. 从热暴露后试样截面形貌演变的角度来说, 在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热暴露 200 h 的过程中, 基体厚度对 PtAl 涂层与镍基单晶高温合金互扩散过程中涂层基体结构的演变无明显影响.

2.3 热暴露后界面元素扩散分布

为了确定热暴露前后各试样中各元素的扩散规律及分布情况, 采用电子探针对三种试样在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热暴露不同时间后的成分分布进行测定, 其结果如

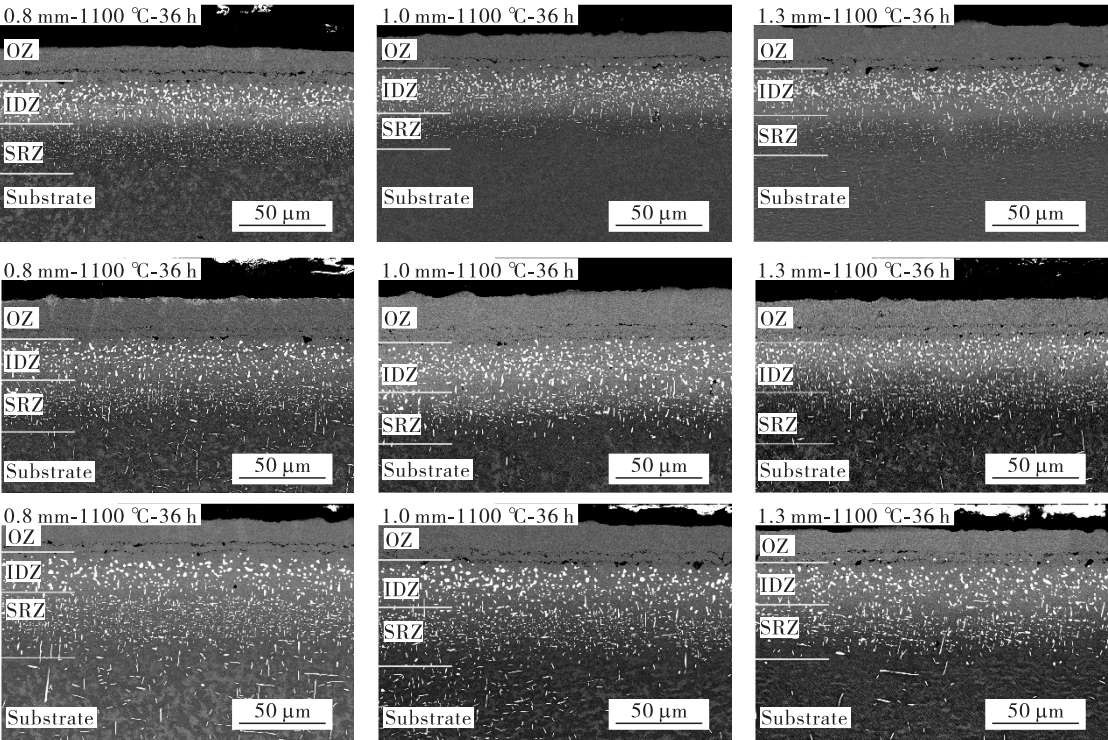


图 2 不同基体厚度 PtAl 涂层/镍基单晶高温合金试样在 1100 °C 下热暴露不同时间后截面微观形貌

Fig. 2 Cross-sectional SEM images of PtAl coating/nickel-based single crystal superalloy samples with different substrate thickness after thermal exposure at 1100°C for different time

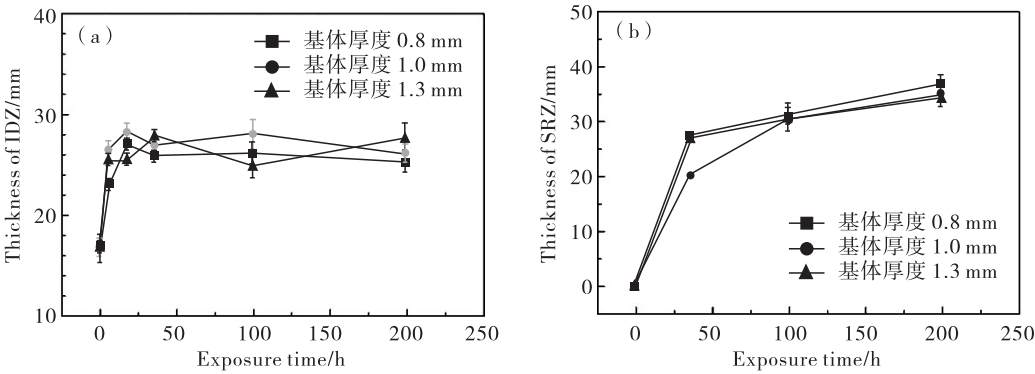


图 3 不同基体厚度 PtAl 涂层/镍基单晶高温合金试样在 1100 °C 下热暴露不同时间后 IDZ(a)和 SRZ(b)厚度变化曲线

Fig. 3 Variation of IDZ(a) and SRZ(b) of PtAl coating/nickel-based single crystal superalloy samples with different substrate thickness after thermal exposure at 1100°C for different time

图 4 所示。从图 4 可见：制备态下三种试样中各元素分布曲线形状相近，成分变化趋势相同，含量相近；三种试样涂层中的 Al 和 Pt 的含量高于基体，涂层外层 Pt 含量在 30%~37% 范围内波动，Al 含量在 10%~17% 的范围内波动；基体中 Ni、Co、Cr、W 和 Re 元素含量远高于涂层，其中基体中 Ni 元素平均含量约为 55%；从涂层表面到基体的范围内，Ni

元素含量呈现先减少后增大的趋势，Pt 和 Al 元素含量呈逐渐减少的趋势，Cr、W 和 Re 等元素含量则逐渐增大。从图 4 还可见，经 1100 °C 热暴露 100 h 后(图 4(d)~图 4(f))，作为涂层中的主要组成元素 Ni、Pt 及 Al 在涂层外层中的含量均匀化，表现为在成分分布曲线上形成平台。与制备态相比较，三种试样涂层中 Ni 含量增大，涂层外层中 Pt 含量均降低

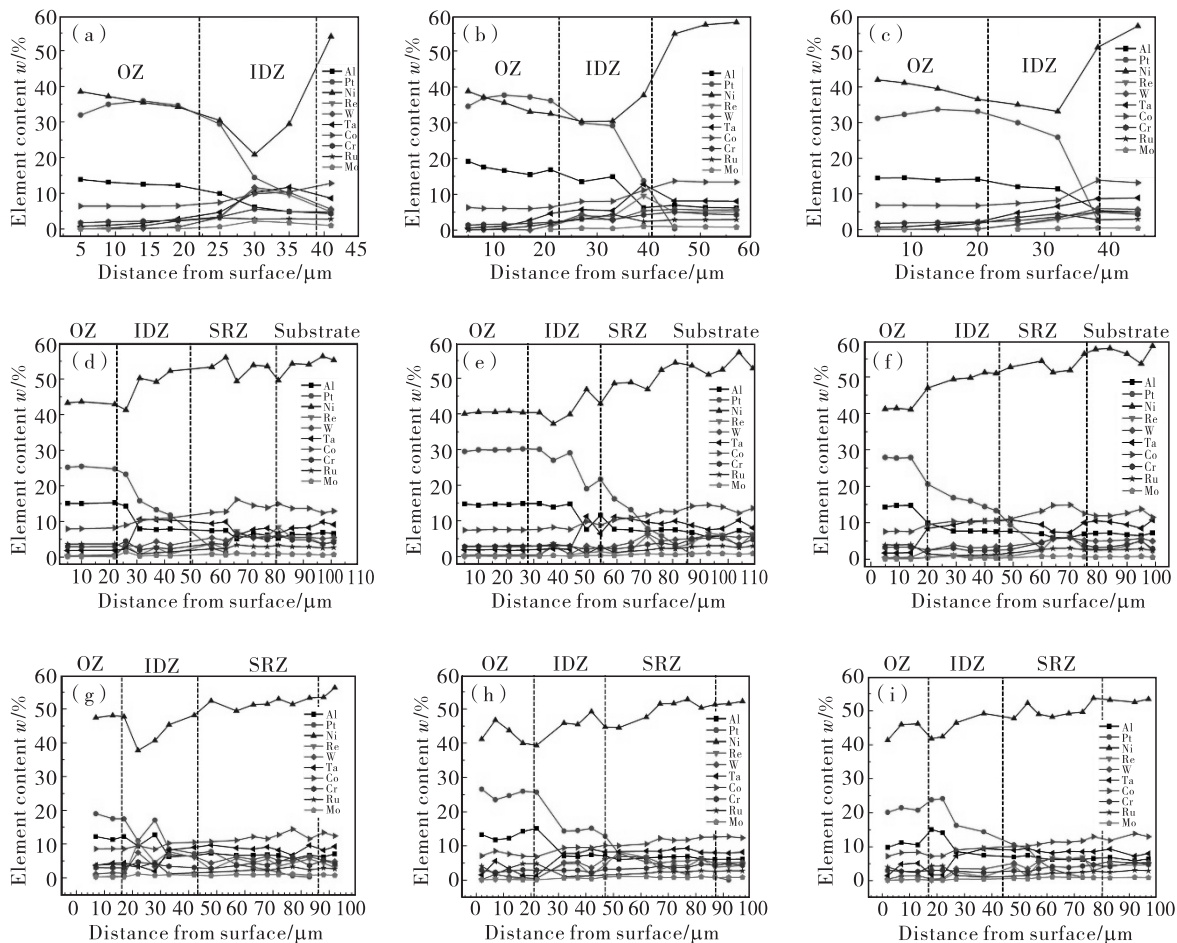


图 4 热暴露不同时间后试样成分距离分布曲线

(a)基体厚度 0.8 mm,制备态;(b)基体厚度 1.0 mm,制备态;(c)基体厚度 1.3 mm,制备态;(d)基体厚度 0.8 mm,100 h;(e)基体厚度 1.0 mm,100 h;(f)基体厚度 1.3 mm,100 h;(g)基体厚度 0.8 mm,200 h;(h)基体厚度 1.0 mm,200 h;(i)基体厚度 1.3 mm,200 h

Fig. 4 Composition distribution curves of the samples after thermal exposure at 1100 °C for different times (a)substrate thickness 0.8 mm,as-received;(b) substrate thickness 1.0 mm,as-received;(c) substrate thickness 1.3 mm,as-received;(d) substrate thickness 0.8 mm,after 100 h thermal exposure;(e) substrate thickness 1.0 mm,after 100 h thermal exposure;(f) substrate thickness 1.3 mm,after 100 h thermal exposure;(g) substrate thickness 0.8 mm,after 200 h thermal exposure;(h) substrate thickness 1.0 mm,after 200 h thermal exposure;(i) substrate thickness 1.3 mm,after 200 h thermal exposure

至 25%~30%，涂层外层中 Al 元素含量均稳定在 15%。表明,热暴露过程中涂层与基体间发生了元素的互扩散。三种试样互扩散区中元素含量波动明显,热暴露后互扩散区中 Ni 含量增大明显,但基体厚度为 0.8 mm 和 1.3 mm 试样的互扩散区中 Ni 含量略高于基体厚度 1.0 mm 试样的。成分分布曲线中平台的形成与涂层/基体截面形貌有关。在制备态下,涂层外层为单相 β -(Ni,Pt)Al 相,但由于制备过程中为高温低活度渗铝,涂层外层是由基体中的 Ni

元素向外扩散并与渗剂中的 Al 结合而形成的^[14-15],因此涂层外层中 Ni,Pt 及 Al 三种元素波动明显,且互扩散区中由于 Ni 的外扩散而造成 Ni 含量较低。而在热暴露过程中,由于元素的互扩散,在涂层中的 β -(Ni,Pt)Al 相中 Ni,Pt 和 Al 元素均匀化,因此在成分分布曲线形成平台。

从图 4(g)~图 4(i)可见:三种试样在 1100 °C 下热暴露 200 h 后,在涂层外层中的 Ni 元素含量均由 30%~40% 增大至 40%~50%,Pt 元素含量降

低了约 10%, Al 元素含量降低了约 5%; IDZ 与 SRZ 界面处的 Ni 元素含量基本相同, Pt 和 Al 元素含量在 IDZ 中存在明显的梯度, 且 Pt 元素含量较制备态下降明显. 总的来说, 作为涂层和基体中含量最高的三种主要元素 Ni, Pt 和 Al, 它们成分分布的曲线变化趋势相近, 而涂层中 Co, Cr 和 Ru 三种元素的变化趋势也相近, 涂层外层中这三种元素的含量分别升高至 8%, 3% 和 4%.

3 结 论

(1) 在基体厚度 0.8, 1.0 和 1.3 mm 的镍基单晶高温合金表面分别制备了单相 β -(Ni, Pt)Al 涂层, 涂层为典型的双层结构, 三种试样制备态下涂层的厚度均约为 40 μm .

(2) 不同基体厚度下 PtAl 涂层/镍基单晶高温合金试样, 在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 下热暴露 200 h 后截面微观形貌无明显差异, 热暴露 36 h 后在互扩散区下方均形成了分布有 TCP 相的二次反应区, 热暴露 200 h 后基体厚度为 0.8, 1.0 和 1.3 mm 的试样中 SRZ 的厚度分别为 37, 35 和 34 μm .

(3) 不同基体厚度下 PtAl 涂层/镍基单晶高温合金试样, 在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 热暴露 200 h 后成分分布无明显差异, 涂层与基体间主要发生 Ni, Co, Cr 和 Ru 元素的外扩撒及 Pt 和 Al 的内扩散.

参考文献:

- [1] GIBBONS T B. The performance of superalloys[J]. Advanced Materials, 1990, 2(12):583-588.
- [2] HÜTTNER R, VLKL R, GABEL J, et al. Creep behavior of thick and thin walled structures of a single crystal Ni-base superalloy at high temperatures-experimental method and results[J]. Strain, 2008(1): 719-723.
- [3] DUHL D N. Directionally solidified superalloys[C]. New York:Material Sence, 1987.
- [4] DONER M, HECKLER J A. Effects of section thickness and orientation on creep-rupture properties of two advanced single crystal alloys[C]. California:SAE Transactions, 1985;94.
- [5] DONER M, HECKLER J A. Identification of mechanisms responsible for degradation in thin-wall stress-rupture properties [C]. Pennsylvania: The Minerals, Metals & Materials Society, 1988.
- [6] PANDEY M C, TAPLIN D M R, RAO P R. An analysis of specimen geometry effect on the creep life of inconel alloy X-750 [J]. Materials Science & Engineering A, 1989, 118:33-39.
- [7] STRÖßNER J, KONRAD C H, BRUNNER M, et al. Influence of casting surface on creep behaviour of thin-wall Ni-base superalloy inconel100 [J]. Journal of Materials Processing Tech, 2013, 213(5):722-727.
- [8] SATO A, AOKI Y, ARAI M, et al. Effect of aluminide coating on creep properties of Ni-base single crystal superalloys[J]. Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, 2007, 71(3):320-325.
- [9] CHEN M W, GLYNN M L, OTT R T, et al. Characterization and modeling of a martensitic transformation in a platinum modified diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings[J]. Acta Materialia, 2003, 51(14): 4279-4294.
- [10] DAS D K, MURPHY K S, MA S, et al. Formation of secondary reaction zones in diffusion aluminide-coated Ni-base single-crystal superalloys containing ruthenium [J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2008, 39(7):1647.
- [11] WALSTON W S, SCHAEFFER J C, MURPHY W H. A new type of microstructural instability in superalloys-SRZ [C]. Pennsylvania: The Minerals, Metals & Materials Society 1996:9-18.
- [12] RAE C M F, REED R C. The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys [J]. Acta Materialia, 2001, 49 (19): 4113-4125.
- [13] ATSUSHI SATO, HARADA HIROSHI, YOKOKAWA TADAHARU, et al. The effects of ruthenium on the phase stability of fourth generation Ni-base single crystal superalloys [J]. Scripta Materialia, 2006, 54(9): 1679-1684.
- [14] GOWARD G W, BOONE D H. Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys[J]. Oxidation of Metals, 1971, 3(5): 475-495.
- [15] NICHOLLS J R, LONG K A, SIMMS N J. Diffusion coatings[J]. Shreir's Corrosion, 2010(4):2532-2555.

Effect of substrate thickness on interdiffusion behavior between PtAl coating and nickel-based single crystal superalloy

DENG Peng^{1,2}, NI Jianyang^{1,2}, DENG Chunming^{2*}, YIN Bin², LI Feng¹, JIANG Wo³, JIANG Yanqing³

1. *School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China*; 2. *The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, China*; 3. *Praxair Surface Technologies, Changzhou 213164, China*

Abstract: Single phase β -(Ni,Pt)Al coating was prepared on the nickel-based single crystal superalloy with different substrate thickness via electroplating Pt and gaseous aluminizing. The microstructure evolution and element interdiffusion behavior between coating and substrate during thermal exposure at 1100°C for up to 200 h were characterized by scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS) and electron probe micro-analyze (EPMA). The results show that there is no significant difference in the cross-sectional morphologies of the PtAl coating/superalloy samples with different substrate thickness (0.8 mm, 1.0 mm and 1.3 mm) after thermal exposure at 1100°C up for 200 h. Secondary reaction zone (SRZ) containing topological close packed phases (TCP) is formed behind the interdiffusion zone (IDZ). The thickness of the SRZ for the samples with substrate thickness of 0.8 mm, 1.0 mm and 1.3 mm were 37 μm , 35 μm , 34 μm , respectively. There was no significant difference in the composition profiles of the samples with different substrate thickness during thermal exposure for 200 h. During the thermal exposure process, the inward diffusion of Pt and Al from the coating to the substrate are accompanied with the outward diffusion of Ni, Co, Cr and Ru.

Key words: PtAl coating; nickel-based single-crystal superalloy; interdiffusion; substrate thickness