



Re 扩散障厚度对铂改性铝化物涂层 1 200 °C 氧化行为影响

梁晋铭^{1,2}, 尹斌^{2*}, 李伟洲^{1,3*}, 赵小莲¹, 邓春明^{2*}

(1. 广西大学资源环境与材料学院, 广西南宁 530004; 2. 广东省科学院新材料研究所/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, 广东广州 510651; 3. 厦门理工学院材料科学与工程学院, 福建厦门 361024)

摘要: 铂改性铝化物(PtAl)涂层具有良好的抗高温氧化和抗热腐蚀综合性能, 被广泛用于单晶航空发动机高温合金叶片的高温防护。添加扩散障可阻止高温合金中难熔元素(W, Mo)向外扩散, 提高涂层/基体结构稳定性, 以及PtAl涂层抗氧化和高温力学性能。为探究 Re 扩散障厚度对PtAl涂层性能的影响, 采用电镀与高温低活性渗铝技术, 在Ni₃Al基单晶高温合金表面制备了无Re扩散障和3种不同厚度Re扩散障的PtAl涂层, 开展了1 200 °C恒温氧化实验, 对比分析了PtAl涂层的抗高温氧化性能。利用场发射-扫描电镜、能谱仪和X射线衍射仪, 对涂层微观组织结构和成分进行了详细表征, 对其氧化行为及失效机制进行了深入探讨。研究表明, 未添加Re扩散障的制备态PtAl涂层呈现双层结构, 包括外层和互扩散区。添加Re扩散障后, PtAl涂层转变为3层结构, 包括外层、扩散障层和互扩散区。添加了Re扩散障的PtAl涂层, 经1 200 °C氧化后涂层表面呈现出更少的剥落面积, 氧化膜相对致密完整, 表明Re扩散障的添加可以显著提升PtAl涂层的抗高温氧化性能。随着Re扩散障厚度的增加, 涂层的氧化增重进一步降低; 然而, 当Re扩散障厚度超过一定程度后, 涂层抗氧化性能的提升并不明显。其原因是过厚的电镀Ni-Re层在氧化过程中导致了Re扩散障致密度和连续性的下降, 降低了扩散障对Al元素的阻扩散效果。本研究深入揭示了Re扩散障厚度对PtAl涂层抗氧化性能的影响机理, 为含Re扩散障的PtAl涂层的设计提供了重要理论基础。

关键词: PtAl; 扩散障; 厚度; 抗高温氧化性能; 单晶高温合金; 元素互扩散; 渗铝; 航空发动机

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2024)04-0633-10

引文格式: 梁晋铭, 尹斌, 李伟洲, 等. Re 扩散障厚度对铂改性铝化物涂层 1200 °C 氧化行为影响[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(4): 633-642.

LIANG Jinming, YIN Bin, LI Weizhou, et al. Effect of the Re Diffusion Barrier Thickness on the Oxidation Behavior of Platinum-Modified Aluminide Coatings at 1200 °C[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(4): 633-642.

0 引言

随着航空发动机的推重比不断提高, 航空发动机热端部件的服役温度也在进一步提升^[1]。为了确保单晶高温合金叶片在服役过程中具备良好的抗高温氧化和抗腐蚀性能, 需要在表面涂覆一层高温防护涂层^[2-3]。铂改性铝化物(β -(Ni, Pt)Al)涂层因其在高温下具有良好的抗氧化和抗热腐蚀综合性能而被广泛用于叶片的高温防护^[4-6]。然而, 由于涂层与

基体之间存在着元素含量的差异, 在高温服役过程中会引发元素受化学势驱动的互扩散^[7-8]。元素互扩散会造成涂层中有利元素(如Al、Pt)的快速损耗, 同时基体合金中难熔元素(如W、Mo)也会向涂层外扩散。元素互扩散不仅对涂层的抗高温氧化性能产生不利影响, 还将导致涂层/高温合金界面处二次反应区(SRZ)和拓扑密堆相(TCP)的形成, 影响高温合金的高温力学性能^[9-11]。

收稿日期: 2024-03-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(52201068); 广东特支计划本土创新创业团队项目(2019BT02C629); 广东省自然科学基金项目(2022A1515012386); 福建省闽江学者项目; 厦门理工学院高层次人才支持项目(YKJ22056R; YKJ22059R); 广州市科学会青年人才支持项目(QT-2023-039); 广东省科学院新材料研究所专项资金项目(2023GINMZX-202301020107); 广东省现代表面工程技术重点实验室项目(2023B1212060045)

作者简介: 梁晋铭, 硕士研究生, 研究方向为高温防护涂层。E-mail: jgvshf@163.com。

通信作者: 尹斌, 博士, 工程师, 研究方向为材料表面改性。E-mail: yinbin@gdinm.com;

李伟洲, 博士, 教授, 研究方向为材料表面防护。E-mail: wz-li@hotmail.com;

邓春明, 博士, 教授级高工, 研究方向为热喷涂。E-mail: dengchunming@gdinm.com。

添加扩散障被认为是抑制涂层与高温合金间元素互扩散的有效方法。扩散障可分为陶瓷扩散障及金属扩散障^[12-13],其中金属扩散障凭借着较好的韧性以及更好的界面结合能力而受到青睐^[14-15]。Re具有较高的熔点,在高温下具有良好的稳定性,且具有良好的界面结合性,已被证实是作为金属扩散障的良好材料。Narita等^[16]研究发现,Re扩散障可降低Al元素从涂层向基体扩散的速率。Ghasemi等^[17]的研究结果表明,Re扩散障可阻止合金中难熔元素(W、Mo)的向外扩散,提高了涂层/基体体系结构的稳定性。Liu等^[18]成功在 β -(Ni,Pt)Al涂层与单晶高温合金之间制备了Re扩散障,Re扩散障极大地缓解了涂层与基体间的元素互扩散行为,合金中形成的二次反应区厚度明显减少。此外,Re扩散障的加入不仅可提高 β -(Ni,Pt)Al涂层的抗氧化性能,还可抑制拉伸过程中的裂纹扩展,提高涂层样品的高温力学性能^[19]。

Re原子的含量会对Re扩散障的形貌和阻扩散性能产生影响。Xu等^[20]研究发现,低Re含量的Ni-Re扩散障更倾向于形成颗粒状的 σ 相,而不连续的Re扩散障对涂层抗氧化性能的提升较小。Wu等^[21]指出,电镀Ni-Re层中过高的Re原子含量会导致电镀层的应变系数下降,从而产生开裂现象。Dong等^[22]观察到Re扩散障在氧化过程中会发生降解,这导致Re扩散障的阻扩散性能下降。Li等^[23]的研究表明,Re扩散障的相组成会在热处理过程中发生变化,不同的相会影响Re扩散障阻挡元素互扩散的速率。目前,关于铂改性铝化物涂层中Re扩散障的最佳Re原子含量和合适扩散障厚度尚不明确。此外,在更高服役温度下(如1200℃)添加Re扩散障的铂改性铝化物涂层的抗氧化性能研究开展较少。为了满足未来航空发动机性能的需求,提高涂层在更高温度下的服役能力是很有必要的。因此,本文制备了3种具有不同Re扩散障厚度的 β -(Ni,Pt)Al和其涂层,并开展了1200℃下的恒温氧化实验。通过调整Re扩散障的厚度,显著提高了 β -(Ni,Pt)Al涂层在1200℃下的抗氧化性能,减少了SRZ中TCP相的析出。同时,详细讨论了Re原子含量对扩散障形态的影响及扩散障在1200℃时的失效机理。

1 实验部分

1.1 样品制备

1.1.1 基体材料预处理

本实验中所用基体合金为Ni₃Al基单晶高温合金IC21,其名义成分列于表1。采用线切割方法将单晶高温合金加工为直径15 mm、厚度1.5 mm的

圆片状薄样。为后续处理中易于悬挂,在圆片状样品的边缘约1 mm处打直径为1.5 mm的小孔。将样品用SiC砂纸打磨至600号后,用120号的刚玉进行湿喷砂处理。将喷砂处理后的样品置于NaOH溶液(10 g·L⁻¹)中沸腾蒸煮15 min,用丙酮和酒精依次超声清洗,去除油污和残留的喷砂颗粒后,将样品烘干备用。

表1 基体合金IC21的名义成分

元素	Cr	Al	Mo	Re	Ta	Ni
含量 w%	1.6	8	10	1	3	余量

1.1.2 涂层制备

采用电镀和高温低活性渗铝工艺,分别制备了铂改性铝化物涂层与含不同Re扩散障厚度的铂改性铝化物涂层。Pt层的电镀在Pt(NH₃)₂(NO₂)₂电镀液中进行,镀液中的Pt有效质量浓度为10—14 g·L⁻¹。在铂改性铝化物涂层制备过程中,先在基体上沉积3 μm厚的Pt,然后在1050℃下退火3 h,以释放镀层的应力并促进Pt的扩散,随后进行1050℃/5 h高温气相渗铝。本文将该工艺制备的涂层命名为PtAl涂层。

Ni-Re层的电镀是在由NiSO₄·6H₂O、KReO₄、NaSO₄、H₂BO₃和C₁₂H₂₅NaSO₄配制而成的镀液中进行的,镀液的pH为4—5。在含Re扩散障的铂改性铝化物涂层制备过程中,首先在基体上分别电镀厚度为3、5和7 μm的Ni-Re层,然后在Ni-Re层上电镀3 μm厚的Pt层,随后在1050℃下退火3 h,以促进Pt的扩散。最后在渗铝炉中进行1050℃/5 h高温气相渗铝。将采用该工艺得到的涂层按照电镀Ni-Re层厚度分别命名为3 μm-RePtAl、5 μm-RePtAl和7 μm-RePtAl涂层。

1.2 氧化性能测试

制备的涂层样品在1200℃下进行恒温氧化实验,以评估涂层的抗氧化性能及互扩散行为。实验在马弗炉中进行,马弗炉加热到设定的温度(1200℃)后,将试样置于刚玉坩埚中一起放入马弗炉中进行恒温氧化实验,到达既定时间后取出称重并进行相应表征。实验过程中仅对样品进行称重,每种涂层设置4个平行的样品,采用灵敏度为10⁻⁵ g的电子天平对样品重量进行测量。

1.3 表征方法

采用精度为0.01 mg分析天平(Secura225D, Sartorius, Germany),对氧化后的样品进行称重。每次称重前对天平进行自动校准处理,以保证在称

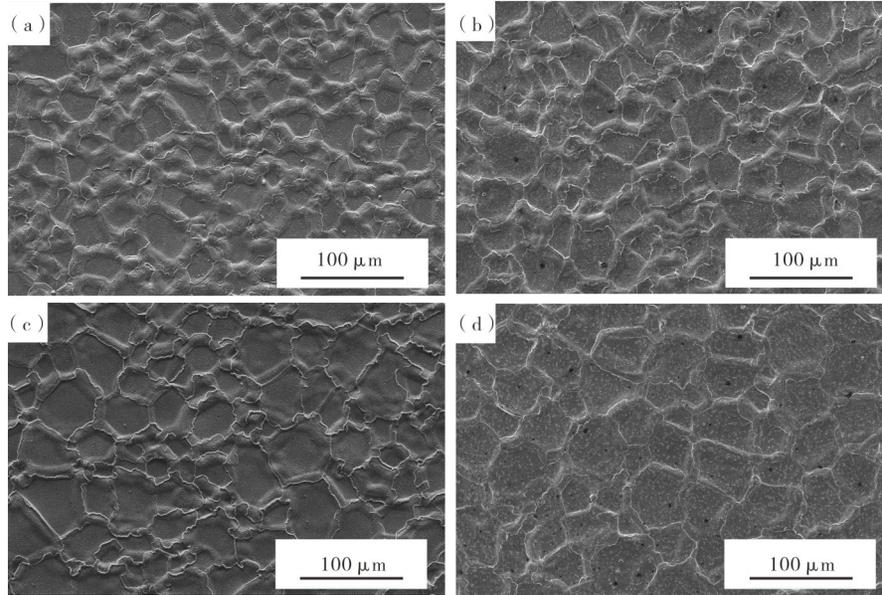
重过程中数据的准确性。采用X射线衍射仪(Smartlab, RIGAKU, Japan)对样品的制备态及氧化后的表面物相进行表征,测试条件为:靶材为Cu,扫描范围为 10° — 90° ,扫描速度为 $2(^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$ 。使用场发射扫描电镜(FEI-SEM, Nova-Nono430)对样品的表面与截面形貌进行表征,使用能谱仪(EDS, Oxford INCAx-sight 6427)对样品进行成分表征。

2 实验结果与讨论

2.1 制备态涂层的微观结构

制备态涂层的表面形貌如图1所示。从图1可见,4种涂层表面均呈现典型的“山沟山脊”状,这种形貌在使用气相渗铝技术制备的铝化物涂层中十分常见。

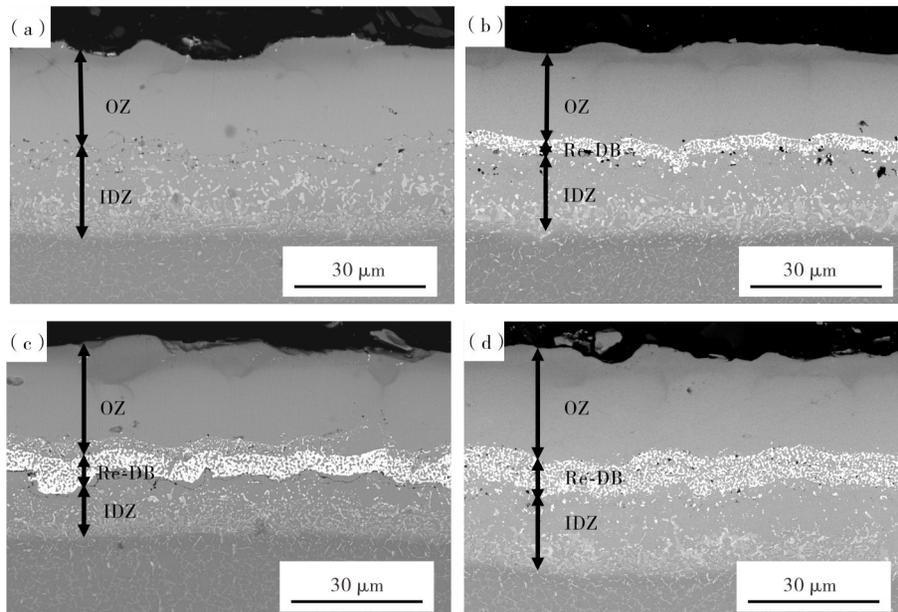
4种涂层制备态下的横截面形貌如图2所示。



(a)—PtAl; (b)— $3\ \mu\text{m}$ -RePtAl; (c)— $5\ \mu\text{m}$ -RePtAl; (d)— $7\ \mu\text{m}$ -RePtAl。

图1 4种涂层样品制备态的表面形貌

Figure 1 Surface morphologies of the as-prepared 4 coated samples



(a)—PtAl; (b)— $3\ \mu\text{m}$ -RePtAl; (c)— $5\ \mu\text{m}$ -RePtAl; (d)— $7\ \mu\text{m}$ -RePtAl。

图2 4种涂层样品制备态的截面形貌

Figure 2 Cross-sectional morphologies of the as-prepared 4 coated samples

从图2可见,PtAl涂层由两层组成:外层(OZ)和互扩散区(IDZ)。而施加Re扩散障的RePtAl涂层则由3层组成:OZ、中间扩散障层(DB)和IDZ。其中OZ由 β -(Ni,Pt)Al相组成,IDZ分布着大量白色析出相,DB由富Re析出物组成。3种RePtAl涂层的扩散障厚度与电镀Ni-Re层的厚度相近。

2.2 氧化动力学

图3为4种涂层样品在1200℃下恒温氧化过程中的质量变化曲线。由于只测量了样品的重量,测得的质量变化反映了氧化膜生长引起的重量增加和氧化膜剥落引起的重量损失的综合效果。从图3可见,在氧化的前10h,4种涂层都呈现较大的增重速率,随后增重速率逐渐减小。在氧化初期,涂层的表面会迅速形成一层致密的 α - Al_2O_3 氧化膜,这层氧化膜能够隔离涂层与外界空气中的氧气接触,使得后续增重速度变缓。PtAl涂层在前100h的氧化过程中持续增重,之后出现了负增重。负增重的出现表明样品表面氧化膜的生长速度小于其剥落速度。PtAl涂层在第100h的氧化增重为 $0.60 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$,经过200h氧化后,其增重降至 $0.33 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。对于 $3 \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层,氧化160h后出现氧化增重最大值 $0.73 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$,氧化200h后,其氧化增重降至 $0.57 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。相比之下, $5 \mu\text{m-RePtAl}$ 和 $7 \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层在整个氧化过程中的增重始终保持正增长,氧化200h后的增重分别为 0.84 和 $0.81 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。因此,从氧化动力学曲线可以看出,添加Re扩散障可以有效提高涂层表面氧化膜的抗剥落性能。并且随着扩散障的厚度增加,涂层的增重速率逐渐降低。扩散障厚度增大到一定程度后,涂层的最大增重相差不大。

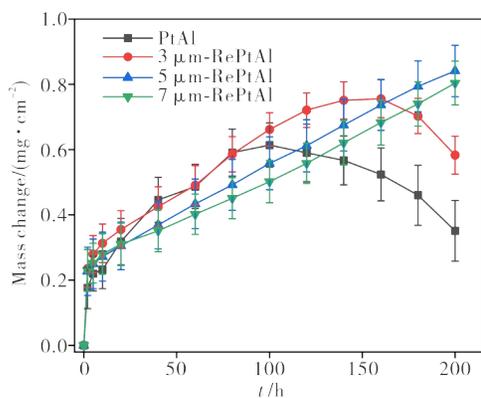


图3 4种涂层样品在1200℃氧化过程中的质量变化曲线图

Figure 3 Mass change curves of the 4 coated samples during oxidation at 1200 °C

2.3 氧化后涂层的相组成与微观结构

4种涂层样品氧化200h后的XRD结果如图4所示。从图4可见,经过200h氧化后,PtAl涂层和 $3 \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层的表面氧化物中除了 α - Al_2O_3 外,还检测到保护性较差的 NiAl_2O_4 尖晶石相,其中PtAl涂层中 NiAl_2O_4 的衍射峰强度高于 $3 \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层。在氧化过程中,涂层外层中的Al被不断消耗,当涂层中的Al含量不足以维持 α - Al_2O_3 膜生长时,涂层中Ni等元素就会参与氧化反应形成尖晶石相。因此,PtAl涂层更高的 NiAl_2O_4 尖晶石衍射峰强度表明涂层中Al的消耗更大。 $5 \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层和 $7 \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层的氧化产物主要是 α - Al_2O_3 ,没有检测到 NiAl_2O_4 尖晶石的存在。此外,在氧化过程中,由于涂层中Al的消耗,涂层中发生了 β 相到 γ/γ' 相的相变,4种涂层XRD结果中都出现了 γ/γ' 相的衍射峰。

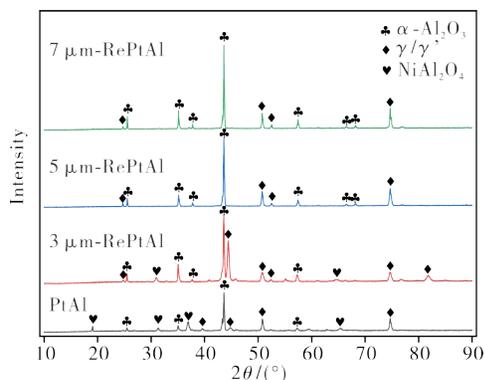
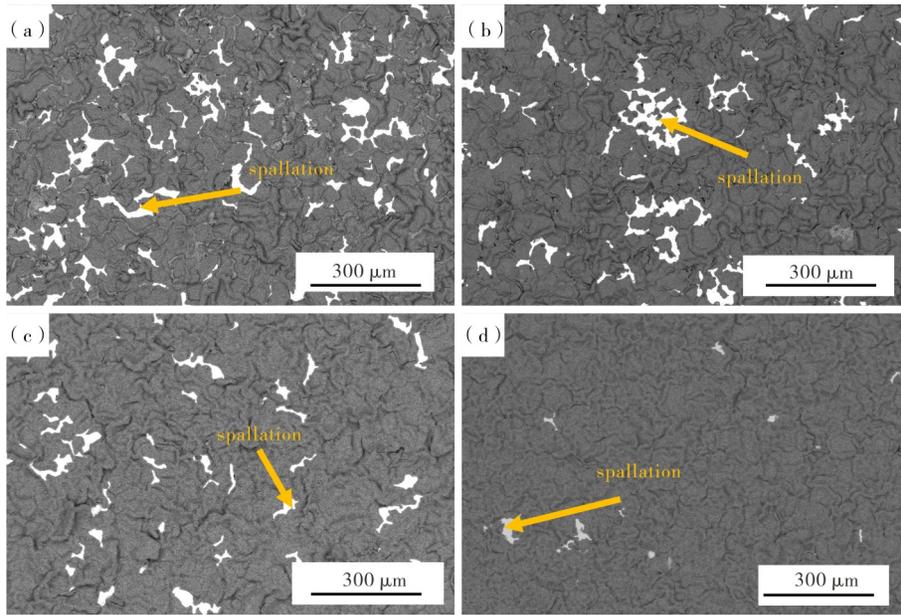


图4 4种涂层样品在1200℃氧化200h后的XRD图谱

Figure 4 XRD patterns of the 4 coated samples after 200 h oxidation at 1200 °C

图5为4种涂层样品在1200℃下氧化100h后的表面形貌。从图5可见,经过100h氧化后,PtAl涂层与 $3 \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层表面局部区域出现了大面积氧化膜的剥落。 $5 \mu\text{m-RePtAl}$ 与 $7 \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层表面氧化膜的剥落则相对较小。这表明这两种涂层在1200℃下的抗氧化性能相对较好,氧化膜的附着性更强。

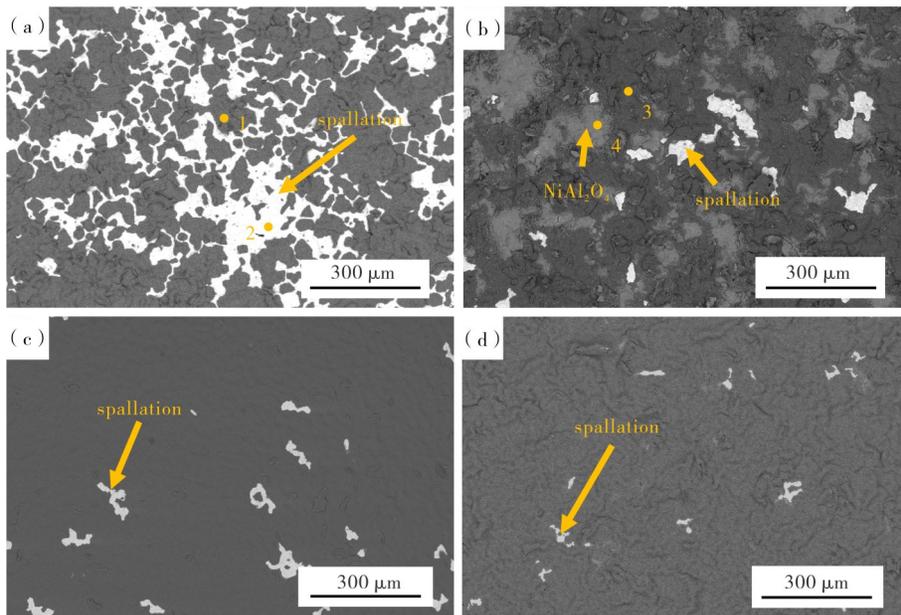
图6为4种涂层样品在1200℃下氧化200h后的表面形貌。从图6可见,在200h的氧化后,PtAl涂层出现了大面积的剥落,裸露出涂层表面。相较于PtAl涂层, $3 \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层的氧化膜剥落面积较小。而 $5 \mu\text{m-RePtAl}$ 与 $7 \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层在氧化200h后表面氧化膜剥落较少,且2种涂层剥落区域



(a)—PtAl; (b)—3 μm-RePtAl; (c)—5 μm-RePtAl; (d)—7 μm-RePtAl。

图5 4种涂层样品在1200℃下氧化100h后的表面形貌

Figure 5 Surface morphologies of the 4 coated samples after 100 h oxidation at 1200 °C



(a)—PtAl; (b)—3 μm-RePtAl; (c)—5 μm-RePtAl; (d)—7 μm-RePtAl。

图6 4种涂层样品在1200℃下氧化200h后的表面形貌

Figure 6 Surface morphologies of the 4 coated samples after 200 h oxidation at 1200 °C

面积相当。5 μm-RePtAl涂层在200 h氧化后的剥落面积要略低于100 h,这是因为涂层具有自修复能力,在氧化剥落后能够重新形成氧化膜,减缓进一步的氧化反应。

表2为通过EDS测定的图6中标记点的平均化学成分。1号点所在的氧化膜含有较多Ni元素,依据EDS结果,并结合XRD结果,可知氧化膜中富含NiAl₂O₄尖晶石,这种弱保护性的氧化膜不能有效阻挡氧气与涂层接触反应。2号点所在的剥落区域Al

表2 图6中标记点的化学成分

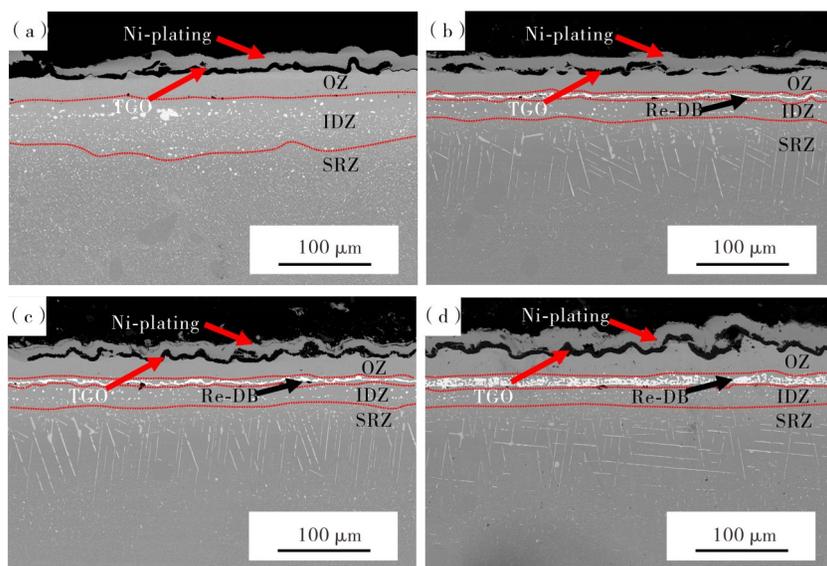
Table 2 Chemical compositions of the marked points in Figure 6

区域	原子分数/%						
	Al	Ni	Cr	Ta	Mo	Pt	O
1	30.12	12.13	0.15	0.43	0.80	0.51	55.86
2	11.66	75.88	3.96	2.20	4.38	1.92	—
3	41.42	2.78	—	—	—	—	55.81
4	29.66	13.79	0.36	0.23	0.73	0.54	54.69

元素含量(原子分数,下同)仅为11.66%,说明氧化膜剥落的区域往往伴随着Al元素的大量消耗。3号点所在的氧化膜区域几乎只有Al与O元素,说明该区域氧化膜主要成分仍为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。4号点所在的氧化膜区域有着不同的衬度,Ni含量为13.79%。结合 $3\ \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层氧化200 h后的XRD结果,表明该氧化膜区域同样包含了大量 NiAl_2O_4 尖晶石相结构。

图7为 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 下氧化100 h后涂层的截面形貌。从图7可见,由于基体内的难熔元素不断向外

扩散,PtAl涂层在OZ与IDZ的界面处出现了大量尺寸较大的TCP相。同时,涂层SRZ中出现了大量细小密集的TCP相。与PtAl涂层相比, $3\ \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层的IDZ中并没有出现大尺寸的TCP相。同时, $3\ \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层的SRZ中保留了长条状的TCP相。 $5\ \mu\text{m-RePtAl}$ 与 $7\ \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层的氧化膜的剥落较少,氧化膜保持致密完整,SRZ中析出了长条状的TCP相,但SRZ的厚度相对PtAl涂层与 $3\ \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层更薄,SRZ中TCP相析出的数量也少于其它2种涂层。



(a)—PtAl;(b)— $3\ \mu\text{m-RePtAl}$;(c)— $5\ \mu\text{m-RePtAl}$;(d)— $7\ \mu\text{m-RePtAl}$ 。

图7 4种涂层样品在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 下氧化100 h后的截面形貌

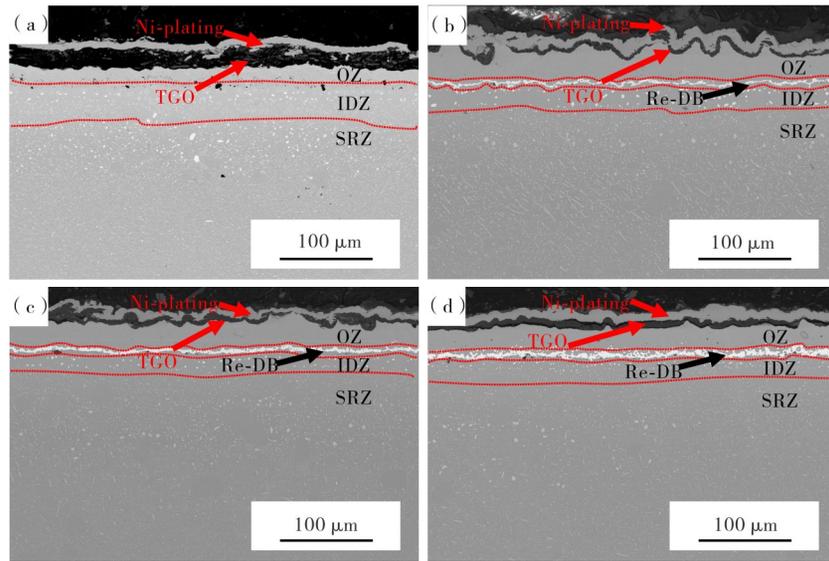
Figure 7 Cross-sectional morphologies of the 4 coated samples after 100 h oxidation at $1\ 200\ ^\circ\text{C}$

图8为4种涂层在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 下氧化200 h后的截面形貌。从图8可见,PtAl涂层氧化膜厚度变大,涂层外层的厚度进一步减少。同时,合金中的 γ/γ' 相共格结构也由于Al元素的互扩散被进一步破坏。 $3\ \mu\text{m-RePtAl}$ 样品SRZ中TCP相数量进一步增多,长条状的TCP相也转化为了细小颗粒状的TCP相。 $5\ \mu\text{m-RePtAl}$ 与 $7\ \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层在200 h的氧化后保持了氧化膜的致密完整,SRZ中TCP相析出的数量少于其它2种涂层。

表3为通过EDS测定的4种涂层氧化不同时间后涂层外层的平均化学成分。从表3可见,随着氧化的进行,4种涂层外层的Al含量都有着明显的下降。PtAl涂层在氧化100和200 h后都具有最低的Al含量,氧化200 h后涂层外层Al含量仅为18.24%。与PtAl涂层相比,Re扩散障的加入提高了涂层外层的Al剩余量,3种不同Re扩散障厚度的RePtAl涂层在氧化过程中都表现出更高的Al含量。与 $3\ \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层相比, $5\ \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层保

留Al含量的能力得到了提升,然而, $7\ \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层的Al含量与 $5\ \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层相比并没有提升。PtAl涂层在氧化过程中,有大量的Mo元素扩散到涂层中,200 h氧化后,涂层外层的Mo含量达到了3.24%。与PtAl涂层相比,添加了Re扩散障的3种涂层外层的Mo含量都有显著的降低。随着Re扩散障厚度的提升,涂层外层的Mo含量也进一步降低。氧化200 h后, $7\ \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层外层有着最低的Mo含量,为1.03%。

图9为 $3\ \mu\text{m-RePtAl}$ 、 $5\ \mu\text{m-RePtAl}$ 与 $7\ \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层中Re扩散障制备态及 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 下氧化不同时间后的截面形貌。从图9可见,制备态下3种涂层的Re扩散障为弥散态结构。氧化过程中Mo和Cr等元素不断从基体向外扩散。氧化50 h后,Re扩散障内的细小富Re粒子发生聚合并形成连续的大颗粒。 $3\ \mu\text{m-RePtAl}$ 与 $5\ \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层内的Re扩散障在50 h氧化后变得连续致密,并且在200 h氧化后仍能保持致密, $5\ \mu\text{m-RePtAl}$ 涂层的Re扩散



(a)—PtAl;(b)—3 μm-RePtAl;(c)—5 μm-RePtAl;(d)—7 μm-RePtAl。

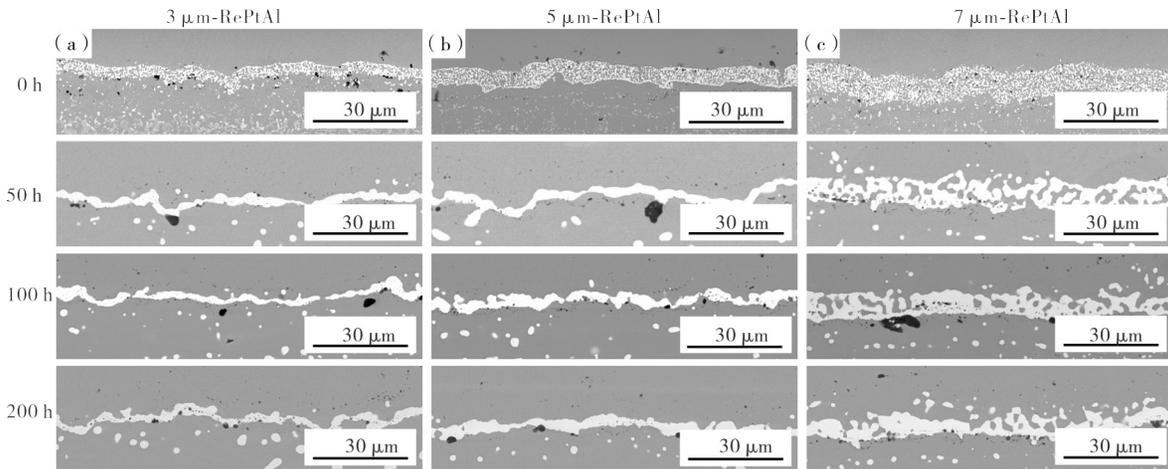
图8 4种涂层样品在1200℃下氧化200h后的截面形貌

Figure 8 Cross-sectional morphologies of the 4 coated samples after 200 h oxidation at 1200 °C

表3 4种涂层氧化不同时间后涂层外层的平均化学成分

Table 3 Chemical compositions of the OZ of 4 types of coated samples after oxidation

样品	原子分数/%					
	Al	Ni	Cr	Ta	Mo	Pt
PtAl 100 h	20.18	72.13	1.65	1.23	2.30	2.51
3 μm-RePtAl 100 h	21.69	72.43	1.02	0.65	0.98	3.23
5 μm-RePtAl 100 h	24.35	69.74	1.05	0.58	0.83	3.45
7 μm-RePtAl 100 h	24.42	69.36	1.28	0.93	0.98	3.03
PtAl 200 h	18.24	73.62	1.26	1.42	3.24	2.22
3 μm-RePtAl 200 h	20.30	73.70	1.13	0.75	1.68	2.44
5 μm-RePtAl 200 h	22.67	69.99	1.36	0.63	1.30	2.59
7 μm-RePtAl 200 h	21.66	71.95	1.87	0.76	1.03	2.73



(a)—3 μm-RePtAl;(b)—5 μm-RePtAl;(c)—7 μm-RePtAl。

图9 RePtAl涂层在1200℃氧化0、50、100和200h时Re扩散障的截面形貌图

Figure 9 Cross-sectional morphologies of Re diffusion barrier of RePtAl coated samples at 1200 °C for 0, 50, 100 and 200 h of oxidation

障厚度要明显高于3 μm -RePtAl涂层的Re扩散障。7 μm -RePtAl涂层的Re扩散障在氧化50 h后,Re扩散障内部出现了许多富Al相。这导致了7 μm -RePtAl涂层的Re扩散障在200 h的氧化过程中并没有保持致密与连续,而是出现了缺口状结构。

2.4 涂层抗氧化机制及Re扩散障作用机理

制备态涂层中,Re扩散障主要由许多细微的富Re相颗粒与富Al的 β -NiAl相组成。高温氧化过程中基体内的Mo、Cr等元素不断向涂层扩散,富Re颗粒与其结合并发生聚集^[24],而位于Re扩散障区域的Al元素也会向外扩散到涂层外层和基体,使得Re扩散障区域形成连续的条状 σ 相,从而起到阻扩散的效果。据报道,Al在NiAl相中的扩散速率为 $2.44 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,而Al在 σ 相中的扩散速率为 $3.1 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,这意味着Al在NiAl相的扩散速率约为在 σ 相的数十倍^[25-26]。具有Re扩散障的涂层外层能够保留更多的Al元素,而高含量的Al元素能够抑制Pt的扩散^[27]。相较于PtAl涂层,3种含不同Re扩散障厚度的铂改性铝化物涂层的抗氧化性能都得到了显著提高。

涂层中的Al元素从涂层外层经过Re扩散障扩散到基体内的扩散通量(J_{Al})遵循Fick第一规律(见式(1))^[28]:

$$J_{\text{Al}} = -D_{\text{Al}} \frac{\delta \mu_{\text{Al}}}{\delta x} \quad (1)$$

式中, D_{Al} 是Al元素在Re扩散障 σ 相中的扩散系数, $\delta \mu_{\text{Al}}/\delta x$ 是Al元素沿着扩散障方向的化学势梯度。由式(1)可知,扩散系数与Re扩散障的厚度都会影响到 J_{Al} 。随着电镀Ni-Re层的厚度提升,Re扩散障的厚度也会相应增加,使得Al元素向基体内扩散时经过低扩散速率区域(即Re扩散障区域)的距离也会增大,进而降低了 J_{Al} 。结合RePtAl涂层在1200 $^{\circ}\text{C}$ 下氧化不同时间的界面形貌图可知,3 μm -RePtAl与5 μm -RePtAl涂层的Re扩散障在氧化50 h后,都形成了连续的条状 σ 相,然而7 μm -RePtAl涂层却出现了富Al相颗粒聚集在Re扩散障内部的现象。在涂层的早期氧化过程中,富Re相细小颗粒的聚合与位于Re扩散障的Al元素向外扩散是同时进行的^[29]。7 μm -RePtAl涂层的Re扩散障在氧化前具有最大的厚度,这也意味着在制备态涂层的Re扩散障中,保留的Al元素也是最多的。同时,电镀Ni-Re层厚度的增加也意味着Re元素的含量增加。Re元素在 β -NiAl与 γ' -Ni₃Al相中的固溶度极低^[30],富含Re元素的颗粒更容易聚合。此外,Al元素在 σ 相的扩散速率要远低于在 β -NiAl的扩散速率^[31],扩

散障中残留的富Al相颗粒由于富Re相在外围已经聚合完成,无法向外扩散,留在了Re扩散障内。富Al相的残留导致Re扩散障无法保持连续致密,限制了阻扩散性能的提升,从而无法进一步提高涂层的抗氧化性能。

Re元素可与Mo等难熔元素形成稳定的 σ 相,减少IDZ与SRZ中难熔元素的含量,从而减少TCP相的析出^[32]。且随着Re原子含量的增加,Re扩散障结合难熔元素的能力随之提升。但相较5 μm -RePtAl涂层,7 μm -RePtAl涂层的TCP相数目并没有进一步下降,这是由于7 μm -RePtAl涂层中Re扩散障阻挡Al元素向内扩散的能力减弱,Al元素的向内扩散会破坏合金中的 γ/γ' 固溶结构,促进TCP相的生成^[33]。

3 结论

(1)采用电镀和高温气相渗铝的方法,在Ni₃Al基单晶高温合金IC21表面制备了铂改性铝化物涂层与含不同Re扩散障厚度的铂改性铝化物涂层,并在1200 $^{\circ}\text{C}$ 下进行了恒温氧化实验。

(2)加入Re扩散障的铂改性铝化物涂层的1200 $^{\circ}\text{C}$ 抗氧化性能得到了显著提高,并且随着Re扩散障厚度的提升,涂层的氧化增重进一步减少。然而,Re扩散障厚度增大到一定程度后,涂层的抗氧化性能提升并不明显。

(3)Re含量的增加提高了Re扩散障阻碍涂层与基体间元素互扩散的能力,从而提高了涂层的抗氧化性能,并减少了TCP相的析出。但电镀Ni-Re层厚度的进一步增加会导致扩散障连续性下降,对Al元素内扩散的阻碍能力下降,无法进一步提高涂层的抗氧化性能。

参考文献:

- [1] VABEN R, JARLIGO M O, STEINKE T, et al. Overview on advanced thermal barrier coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205 (4): 938-942.
- [2] 李民,程玉贤.航空发动机用高温防护涂层研究进展[J].中国表面工程,2012,25(1):16-21.
- [3] 崔慧然,李宏然,崔启政,等.航空发动机及燃气轮机叶片涂层概述[J].热喷涂技术,2019,11(1):82-94.
- [4] 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.
- [5] YANG Y F, JIANG C Y, ZHANG Z Y, et al. Hot corrosion behaviour of single-phase platinum-modified aluminide coatings: Effect of Pt content and pre-

- oxidation[J]. Corrosion Science, 2017, 127: 82-90.
- [6] HU T Y, YIN B, ZHANG X F, et al. Increasing hot corrosion resistance of β -(Ni,Pt)Al coating by replacing Pt partially with Zr[J]. Corrosion Science, 2023, 220: 111290.
- [7] 杨晨曦, 李争显, 华云峰, 等. 抑制镍基/热障涂层粘结层元素互扩散的研究进展[J]. 材料保护, 2015, 48(7): 53-59.
- [8] 熊玉明, 李明升, 李松林. 热障涂层与镍基高温合金界面的互扩散行为[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2007, 12(2): 63-69.
- [9] 许振华, 牟仁德, 曹学强, 等. NiCrAlYSi涂层与镍基高温合金基体互扩散行为研究[J]. 材料工程, 2009, 37(2): 67-73.
- [10] 郭东海, 张淑婷, 李金. NiCoCrAlYTa涂层与镍基高温合金基体互扩散行为研究[J]. 热喷涂技术, 2014, 6(4): 18-23.
- [11] ELSA M, KONTERMANN C, OECHSNER M. Temperature influence on the development of interdiffusion phenomena in MCrAlY coated nickel-based superalloys [J]. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2021, 52(2): 248-260.
- [12] 李伟洲, 王启民, 孙超. 高温防护涂层扩散阻挡层的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(9): 30-34.
- [13] XU Z, MU R, HE L, et al. Effect of diffusion barrier on the high-temperature oxidation behavior of thermal barrier coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 466(1): 471-478.
- [14] WANG Y, GUO H, PENG H, et al. Diffusion barrier behaviors of (Ru, Ni) Al/NiAl coatings on Ni-based superalloy substrate[J]. Intermetallics, 2010, 19(2): 191-195.
- [15] CAVALETTI E, MERCIER S, BOIVIN D, et al. Development of a NiW in situ diffusion barrier on a fourth generation nickel-base superalloy [J]. Materials Science Forum, 2008, 756(595-598): 23-32.
- [16] LANG F, NARITA T. Improvement in oxidation resistance of a Ni₃Al-based superalloy IC6 by rhenium-based diffusion barrier coatings [J]. Intermetallics, 2006, 15(4): 599-606.
- [17] GHASEMI R, VALEFI Z. Electrodeposition of rhenium-base layer as a diffusion barrier between the NiCoCrAlY coating and a Ni-based superalloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 732: 470-485.
- [18] LIU H, XU M M, LI S, et al. Improving cyclic oxidation resistance of Ni₃Al-based single crystal superalloy with low-diffusion platinum-modified aluminide coating [J]. Journal of Materials Science Technology, 2020, 54(19): 132-143.
- [19] LIU L, HE J, JIANG C J, et al. Tensile crack inhibition of a PtReAl coated Ni₃Al-based single crystal superalloy after long-term oxidation [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 25: 5110-5121.
- [20] XU M M, LI Y Y, JIANG Y M, et al. Preparation and oxidation behavior of NiCrAlY coatings with Re-base diffusion barrier on a nickel-based single-crystal superalloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 960: 171013.
- [21] WU W P, ZHOU Y C, HE G, et al. The influence of Re content on microstructure, grain size, microhardness and abrasion resistance of electrodeposited Ni-Re alloy coatings[J]. Wear, 2023, 512-513: 204551.
- [22] DONG S Z, LI Y K, XU M M, et al. Effect of Re-base diffusion barrier on the oxidation performance of a gradient NiCoCrAlY coating [J]. Surface Coatings Technology, 2023, 452: 129105.
- [23] LI J C, WU Y T, LIU L, et al. The inhibiting effect of Re-rich layer on the interdiffusion between NiAl and Ni₃Al-based superalloy and its degradation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 957: 170404.
- [24] LI J C, WEI L, HE J, et al. The role of Re in improving the oxidation-resistance of a Re modified PtAl coating on Mo-rich single crystal superalloy [J]. Journal of Materials Science Technology, 2020, 58: 63-72.
- [25] GARIMELLA N, ODE M, IKEDA M, et al. Interdiffusion in L12-Ni₃Al Alloyed with Re [J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2009, 30(3): 246-253.
- [26] SAKATA M, HAYASHI S, NISHIMOTO T, et al. The effect of an applied external tensile stress on the oxidation behavior of a nickel-base alloy with a Re-base diffusion-barrier-coating [J]. Oxidation of Metals, 2007, 68(5-6): 295-311.
- [27] YANG Y, JIANG C, YAO H, et al. Cyclic oxidation and rumpling behaviour of single phase β -(Ni, Pt) Al coatings with different thickness of initial Pt plating[J]. Corrosion Science, 2016, 111: 162-174.
- [28] LIU H, LI S, JIANG C, et al. Preparation and oxidation performance of a low-diffusion Pt-modified aluminide coating with Re-base diffusion barrier [J]. Corrosion Science, 2020, 168, 108582.
- [29] SPAGNOLI D, BANFIELD F J, PARKER C S. Free energy change of aggregation of nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry, C. Nanomaterials and Interfaces, 2008, 112(38): 14731-14736.
- [30] MATSUMARU H, HAYASHI S, NARITA T.

- Interdiffusion between Ni based superalloy and diffusion barrier coatings at 1 423 K [J]. *Materials Science Forum*, 2006, 39(522-523): 285-292.
- [31] FU L, ZHANG W, LI S, et al. Oxidation behavior of NiCrAlYSi coatings with Re-based diffusion barriers on two superalloys. [J]. *Corrosion Science*, 2022, 198: 110096.
- [32] TAN X P, HONG H U, CHOI B G, et al. Characterization of topologically close-packed phases in secondary reaction zone in a coated CMSX-4 single crystal Ni-based superalloy [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(3): 1085-1089.
- [33] 黄良阳, 齐浩雄, 马瑞, 等. 铝化物涂层拓扑密排相的研究进展[J]. *材料保护*, 2024, 57(2): 98-107.

Effect of the Re Diffusion Barrier Thickness on the Oxidation Behavior of Platinum-Modified Aluminide Coatings at 1 200 °C

LIANG Jinming^{1,2}, YIN Bin^{2*}, LI Weizhou^{1,3*}, ZHAO Xiaolian¹, DENG Chunming^{2*}

(1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences/National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology/Guangdong Provincial Key Laboratory of Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510651, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

Abstract: This study aims to explore the effect of Re diffusion barrier thickness on the properties of platinum-modified aluminide coatings. The high-temperature oxidation resistance of platinum-modified aluminide coatings with varying thicknesses of Re diffusion barriers was comparatively analyzed. Employing electroplating and high-temperature low-activity (HTLA) aluminizing techniques, platinum-modified aluminide coatings with and without Re diffusion barriers of three different thicknesses were prepared on the surface of Ni₃Al-based single crystal superalloys, and the isothermal oxidation experiments were conducted at 1 200 °C. The microstructure and composition of the coated samples were thoroughly characterized using SEM, EDS and XRD, and the oxidation behavior and failure mechanisms of the coated samples were also extensively analyzed. The results found that after electroplating and aluminizing, the as-deposited platinum-modified aluminide coating without Re diffusion barriers exhibits a double-layer structure, including an outer zone and an interdiffusion zone. With the addition of Re diffusion barriers, the platinum modified aluminide coatings have three layers, including the outer zone, diffusion barrier layer and interdiffusion zone. The platinum-modified aluminide coatings with Re diffusion barrier have less peeling area as well as a relatively dense and compact oxide scale after oxidation at 1 200 °C, indicating that the addition of Re diffusion barrier significantly improves the high-temperature oxidation resistance of platinum-modified aluminide coatings. As the thickness of the Re diffusion barrier increases, the oxidation weight gain of the coating is further reduced. However, when the thickness of the electroplating Ni-Re layer is beyond a certain level, the improvement in the coatings' oxidation resistance is not pronounced due to the decreased density and continuity during oxidation, which in turns reduces the ability to prevent the interdiffusion of Al element. This research provides a profound insights into the influence mechanism of Re diffusion barrier thickness on the oxidation resistance of platinum-modified aluminide coatings, and offers a vital theoretical basis for the design of such coatings with Re diffusion barrier.

Keywords: platinum-modified aluminide coatings; diffusion barrier; thickness; oxidation resistance; single crystal superalloy; interdiffusion; aluminizing; aeroengine

(学术编辑: 褚欣)