

# 铂铝涂层高温氧化的影响因素研究

宋 鹏<sup>1,2</sup>, 陆建生<sup>1</sup>, 吕建国<sup>1</sup>, 张德丰<sup>1</sup>

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 于利希研究中心, 德国 于利希 52425)

**摘 要:** 研究比较沉积热障涂层和无热障涂层的镍基高温合金铂改性铝化物涂层在 900, 1000 和 1100 °C 空气中高温氧化生成的氧化铝层表面形态和断面结构。发现低铂含量涂层氧化初期热生长层(TGO)表面有放射状裂纹形成和长大, 造成氧化铝的局部脱落, 并在 TGO 与铂铝涂层界面形成空洞。涂层 900 °C 循环氧化 300 h 后 TGO 内部均形成空洞。而在 1100 °C 氧化时, TBC 陶瓷层的存在改变了两种铂铝涂层 TGO 的内应力变化趋势, 升高温度使 TGO 厚度迅速增大, 涂层寿命迅速下降。

**关键词:** 铂; 铝化物涂层; 高温氧化; 热生长层

中图法分类号: TG172.82

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)02-0304-05

热障涂层(thermal barrier coating, TBC)利用陶瓷的隔热和抗腐蚀的特点来保护基体金属材料, 同时提高运行温度, 这样不仅可以提高燃料的燃烧效率, 而且可以延长涡轮机的寿命, 在能源转化方面具有重要的应用价值。而作为热障涂层的粘结层, 目前商业应用中多为  $M\text{CrAlY}$  ( $M=\text{Ni, Co}$ ) 涂层和铂改性铝化物涂层<sup>[1]</sup>。其中铂改性铝化物涂层中的铂元素能够提高铝化物粘结层的粘结性能、抗氧化性能、抗热腐蚀性能和高温循环寿命, 特别是显著提高涡轮叶片(尤其是船舶用涡轮发动机)的寿命, 尽管铂价格昂贵, 仍得到了广泛应用。

目前已经发现热障涂层虽然提高运行温度, 但由于陶瓷层与热生长层的力学性能不同, 在循环氧化时两者热膨胀系数的差异造成内应力的积聚<sup>[2]</sup>, 从而降低涂层寿命, 而且陶瓷层的存在对氧化生长层的裂纹形成及生长具有重要影响。本实验中利用两种铂含量的改性涂层, 研究不同温度对热障涂层的氧化生长层微观结构及内应力的影响, 同时与无陶瓷层的铂铝涂层样品断面结构进行比较, 进一步探讨温度和陶瓷对铂铝涂层氧化生长层的影响机制, 并研究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。

## 1 实 验

实验所用试样(20 mm × 10 mm × 2 mm)以

CMSX-4 合金为基体, 其组成为(at%): 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。然后在基体合金上先电镀一层铂, 在不同温度下渗铝形成约 50 μm 厚的铂铝涂层。实验中作为粘结层(bond coat)的铂改性铝化物涂层分为两类: 一类主要由单一相(NiPt)Al 组成的低铂含量涂层(low  $a_{\text{Al}}$  coating, LTP); 第二类主要由 PtAl<sub>2</sub> 相和富铝 β-NiAl 相组成的高铂含量涂层(high  $a_{\text{Al}}$  coating, LTS)。然后利用电子束物理气相沉积法(EB-PVD), 在铂铝涂层上面沉积厚度为 120 μm 的 TBC 陶瓷层(一般为 7%氧化钇增韧氧化锆)。本实验中, 样品在 900, 1000 和 1100 °C 平炉中, 相同的空气成分下, 进行循环周期为 120 min 加热和 15 min 冷却的循环加热。同时对无 TBC 陶瓷层的铂铝涂层样品进行表面抛光, 使其表面粗糙度达到 1 μm, 然后抛光样品在 1100 °C 进行 8 h 的等温氧化。利用光激发荧光光谱技术(PSLS)测量热生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层的内应力, 利用 X 射线衍射(XRD)仪, 光学显微镜(OM), 扫描电子显微镜(SEM/EDX)等对氧化后的样品氧化铝表面及断面进行形态和组织结构研究。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化初期热生长层表面特征

铂铝涂层经过 8 h 等温氧化后, 两种涂层的热生长层(TGO)体现了不同的表面形态(如图 1a 和 1d)。在

收稿日期: 2009-02-23

作者简介: 宋 鹏, 男, 1979 年生, 博士生, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, E-mail: Peng.s@hotmail.com; 通讯作者: 陆建生, 教授, 博士生导师, 电话: 0871-5175369

氧化 8 h 后，单相铂铝涂层的 TGO 表面生长了大量针状的氧化物，这是开始氧化时温度上升，亚稳定  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  生长时保留的特征。而随着氧化时间的增长，单相低铂含量涂层(LTP)的 TGO 表面  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  会向  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  转变，同时由于相变引起氧化铝体积变化产生拉应力<sup>[3,4]</sup>，形成放射状裂纹(如图 1b 所示)，裂纹中央为新生成的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (如图 1c 所示)，同时裂纹的生长造成氧化铝的脱落。

图 1a 中显示，在 TGO 下表面与单相铂铝涂层的界面上有大量的空洞形成。空洞在氧化初期形成的原因主要是合金涂层中的 Al 元素向氧化层扩散。而随着氧化时间的增长，空洞消失是因为氧化铝生长机制的改变，由开始的 Al 元素向外扩散氧化生长，变为 O 元素沿氧化铝晶界向内扩散氧化生长，这样生成的氧化铝很快就会填满在氧化铝与铂铝涂层界面处形成的空洞。一般情况下，1100 °C 氧化 20 h 后 TGO 与涂层的空洞就完全消失。

图 1d 显示两相高铂含量涂层 TGO 表面形成脊背网状结构，由于这些脊背一般生长于晶界上方，故此处的氧化铝生长迅速，而且在脊背中央容易形成裂纹而脱落<sup>[5]</sup>。

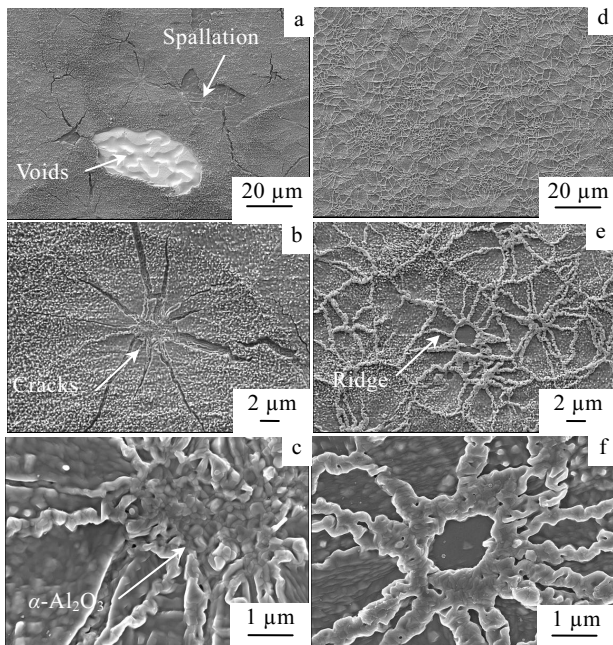


图 1 铂铝涂层 1100 °C 空气循环氧化 8 h 的表面 SEM 照片  
 Fig.1 SEM morphologies of TGO surface after 8 h cyclic air Oxidation at 1100 °C for LTP (a, b, c) and LTS (e, d, f) (fig.b, c are fig.a, fig.e, f are fig.d higher magnification, respectively images)

## 2.2 温度对热生长层的影响

图 2 显示不同温度循环加热铂铝涂层时生成 TGO 的平均厚度。同一温度随着氧化时间的增长，TGO 平均厚度逐渐变大，同样氧化时间随着温度的升高，TGO 厚度迅速变大。这说明在同样的氧化气氛和循环周期条件下，温度是影响 TGO 生长的主要因素之一。

同一温度下两种铂铝涂层的 TGO 平均厚度差别不大。1100 °C 时，TGO 厚度随时间增大的趋势符合抛物线规律，这说明 TGO 的生长速率由 O 元素向内沿晶界扩散控制。而在氧化温度为 900 和 1000 °C 时，图 2 显示高铂含量涂层的 TGO 平均厚度比单相涂层的 TGO 稍微偏大，尽管数据偏少，并无统计意义，但说明了铂含量影响 TGO 的生长。

图 3 为低铂含量涂层分别在 900, 1000 和 1100 °C 循环氧化 300 h 的断面 SEM 照片。显示了明显的 TGO 厚度差别。并且图 3a 显示在 900 °C 时，TGO 内部形成空洞，在 TBC 与 TGO 的界面处形成微小裂纹。这是因为在 900 °C，铂铝涂层开始氧化时形成大量的亚稳定氧化物如  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  或者  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，随着氧化时间的增长部分亚稳定氧化铝向  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  转变，这会引起氧化铝体积 10% 的减少<sup>[3]</sup>，从而诱导空洞和裂纹的形成。

图 4 为高铂含量涂层(LTS)铂铝涂层空气循环氧化 300 h TGO 断面 SEM 照片，表现出与图 3 相似的断面结构特点。900 °C 时，TGO 内部也形成空洞，1000 和 1100 °C 时两种涂层都形成裂纹并发生 TBC 的局部断裂。但高铂含量涂层在氧化初期的氧化铝表面结构与单相涂层相比(图 1)，高含量铂抑制了如图 1a 所示的裂纹产生，使氧化铝相对比较完整，从而具有较好的粘结性能，整个氧化过程中内应力也较大(图 5)。

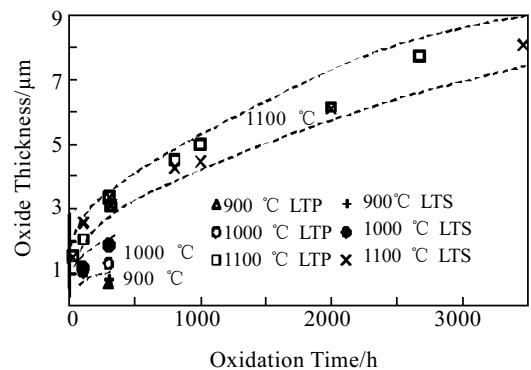


图 2 铂铝涂层 900, 1000 和 1100 °C 空气循环氧化 TGO 厚度随时间变化曲线  
 Fig.2 TGO thickness as a function of time after cyclic air oxidation at 900, 1000 and 1100 °C

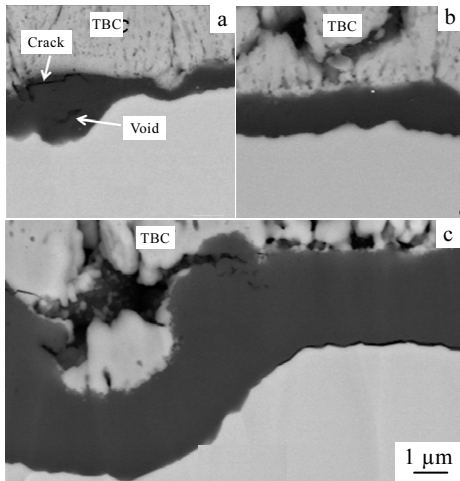


图 3 低铂含量涂层(LTP)铂铝涂层空气循环氧化 300 h TGO 断面 SEM 照片

Fig.3 SEM morphologies of low  $a_{Al}$  coating TGO cross-section after 300 h cyclic air oxidation at 900 °C(a), 1000 °C(b) and 1100 °C(c)

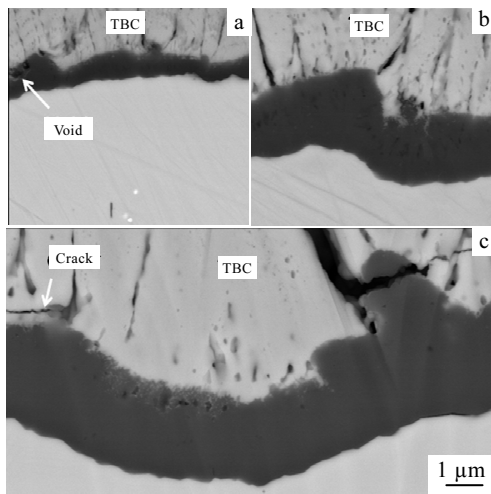


图 4 高铂含量涂层(LTS)铂铝涂层空气循环氧化 300 h TGO 断面 SEM 照片

Fig.4 SEM morphologies of high  $a_{Al}$  coating TGO cross-section after 300 h cyclic air oxidation at 900 °C(a), 1000 °C (b) and 1100 °C(c)

TGO 的产生, 使 TBC 和铂铝粘结层之间产生了内应力, 这是涂层使用寿命降低的主要原因。从图 3 和 4 中可以发现, 涂层在循环氧化过程中 TBC, TGO 和铂铝粘结层相互粘结在一起, 由于 3 者的热膨胀系数不一致, 这意味着循环过程必然使 TGO 弯曲、TBC

局部断裂和铂铝粘结层局部起伏形变。

在相同循环氧化时间下, 温度升高使 TGO 厚度迅速增厚。对于氧化 300 h 后的铂铝涂层, 1100 °C 的 TGO 厚度约为 1000 °C 的 2~3 倍, TGO 的增厚会使涂层寿命下降, 所以升高温度使涂层寿命迅速下降。1100 °C 氧化时涂层的循环氧化寿命约为 1150 °C 的 5 倍(表 1), 这里循环寿命是指 TBC 涂层脱落为止。

### 2.3 TBC 陶瓷层对热生长层的影响

图 5 显示沉积 TBC 铂铝涂层在氧化初期 TGO 内应力较大, 随着氧化时间的增长, 内应力逐渐缓慢下降, 当 TBC 脱落时内应力下降至 1.0 GPa。

图 6 显示无热障涂层的内应力变化趋势。首先缓慢下降, 然后到 2000 h 后缓慢上升, 这与沉积 TBC 的 TGO 内应力趋势相反。形成图 5 曲线趋势的原因是热障涂层的陶瓷层在氧化初期压制 TGO 的脱落和裂纹的形成, 从而抑制内应力的释放, 使氧化开始阶段内应力较高。而随着氧化时间的增长, TGO 发生起伏、TBC 局部发生断裂和铂铝粘结层局部发生形变或者蠕变都会造成内应力的释放。而氧化铝的生长, TGO 及 TBC 与铂铝涂层膨胀系数的差别造成内应力积累, 两者相互累加使内应力整体表现出缓慢下降的趋势, 直到 TBC 内部大量缺陷生成, 最终脱落造成内应力释放, 从而使涂层寿命结束时内应力较低。

铂铝涂层经过 1000 h 循环氧化后, 无 TBC 样品的 TGO 厚度相对较小, 尤其是高铂含量涂层 LTS(图 7)。TBC 陶瓷层中 Zr 元素可以促进氧化铝生长, 是造成这种现象的原因之一<sup>[6]</sup>。但同时无 TBC 铂铝涂层初期氧化中, 由于没有 TBC 压制, TGO 表面裂纹的生长促使氧化铝局部发生脱落(如图 1), 即图 7 中无 TBC 样品断面 SEM 照片所示的 TGO 不是氧化过程中的全部氧化铝, 从而使 TGO 厚度相对较小。

无 TBC 样品的内应力主要是由于氧化铝与涂层之间的相互作用造成, 当 TGO 逐渐生长变厚, 内应力也逐渐增大。图 6 显示 1100 °C 循环氧化时 LTP 具有较高的内应力。图 7 中无 TBC 的 LTP 和 LTS 相比较, LTP 的 TGO 厚度较大, 这与图 6 相一致。

表 1 铂铝粘结层的热障涂层在 1100 °C 和 1150 °C 的循环寿命  
Table 1 Lifetime for Pt-modified aluminide bond coating with EB-PVD TBC after cyclic air oxidation at 1100°C and 1150 °C

Material	Low $a_{Al}$ coating	High $a_{Al}$ coating
Lifetime/h, 1100°C	2718	2880
Lifetime/h, 1150°C	504	576

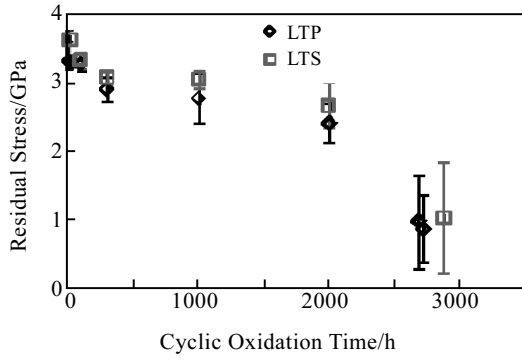


图 5 沉积热障涂层的铂铝涂层在 1100 °C 空气循环氧化生成层的内应力随时间变化

Fig.5 TGO stress as a function of time for Pt-modified aluminide bond coating with EB-PVD TBC after cyclic air oxidation at 1100 °C

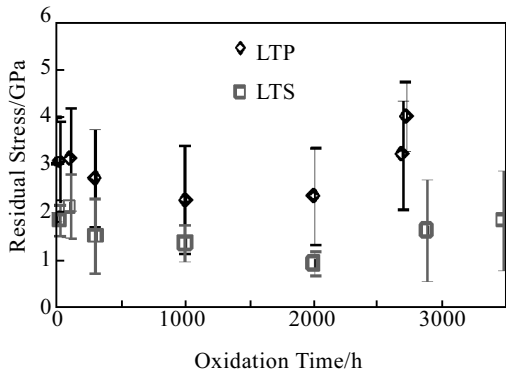


图 6 铂铝涂层在 1100 °C 空气循环氧化生成 TGO 的内应力随时间变化

Fig.6 TGO stress as a function of time for Pt-modified aluminide bond coating without TBC after cyclic air oxidation at 1100 °C

无 TBC 的低铂含量涂层经过长时间(大于 100 h)氧化, TGO 表面具有网状凸起结构,而这种凸起结构的脊背处由于裂纹的形成内应力较低,而网状结构的低洼处内应力较高<sup>[7]</sup>,对于无 TBC 的低铂含量涂层,脊背面积占整个 TGO 的面积比率较低,故使计算的平均内应力值较高,同时使内应力的波动较大。而图 5 中由于 TBC 的压制,两种涂层形成的 TGO 内应力值波动较小。但图 6 中,无 TBC 高铂含量涂层形成的 TGO 也具有较小的内应力波动,这说明其内应力相对比较平均。造成这种现象的原因是 TGO 循环氧化过程的脱落和 TGO 的起伏变形(图 7d 所示)。

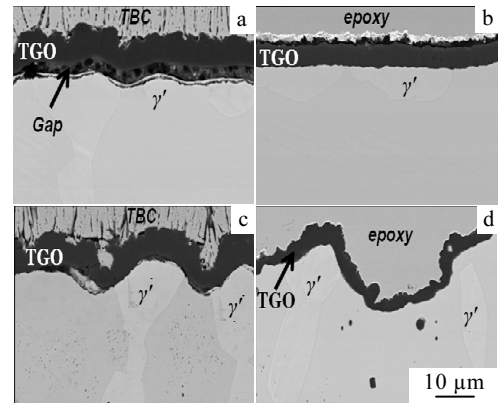


图 7 铂铝涂层在 1100 °C 空气循环氧化 1000 h 断面 SEM 照片  
Fig.7 SEM morphologies of cross-section of Pt-modified aluminide bond coating samples after 1000 h cyclic air oxidation at 1100 °C for LTP: (a, b) and LTS: (c, d) deposited TBC; (b, d) uncoated TBC

### 3 结 论

1) 氧化初期,低铂含量涂层由于铝元素的扩散,在 TGO 与铂铝涂层界面上形成空洞。由于亚稳定相  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  向  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的相变,从而在 TGO 内形成拉应力,引起 TGO 表面放射状裂纹的形核和长大,造成氧化铝的局部脱落。

2) 升高温度使 TGO 厚度迅速增大,1100 °C 的 TGO 生长符合抛物线规律。900 °C 循环氧化 300 h 后,两种涂层 TGO 内部均形成空洞。当氧化温度为 1150 °C 时,涂层的寿命约为 500 h,是 1100 °C 循环氧化寿命的 1/5。

3) 氧化初期 TBC 的陶瓷层压制 TGO 的内应力的释放,造成开始氧化阶段内应力较高。当 TBC 脱落时,内应力加速释放,涂层寿命结束时内应力约为 1.0 GPa。TBC 可以抑制铂铝涂层 TGO 的内应力值波动。无 TBC 的高铂含量涂层,由于循环氧化过程中氧化铝的脱落和起伏变形造成 TGO 的内应力值波动较小。

#### 参考文献 References

[1] Nitin P Padture, Maurice Gell, Eric H Jordan. *Science*[J], 2002, 296: 280  
 [2] Evans A G, He M Y, Hutchinson J W. *Progress in Materials Science*[J], 2006, 46: 249  
 [3] Tolpygo V K, Clarke D R. *Materials at High Temperatures*[J], 2000, 17(1): 59

- [4] Huntz A M, Hou P Y, Molins R. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 485: 99
- [5] Tolpygo V K, Clarke D R, Murphy K S. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2001, 32A: 1467
- [6] Zhao X, Hashimoto T, Xiao P. *Scripta Materialia*[J], 2006, 55: 1051
- [7] Mei Wen, Eric H Jordan, Maurice Gell. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200: 5193

## Influence Factors of High Temperature Oxidation for Pt-Modified-Aluminide Bond Coatings

Song Peng<sup>1,2</sup>, Lu Jiansheng<sup>1</sup>, Lü Jianguo<sup>3</sup>, Zhang Defeng<sup>1</sup>

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Forschungszentrum Juelich, Juelich 52425, Germany)

**Abstract:** Oxidation of EB-PVD thermal barrier coatings (TBC) deposited and undeposited on nickel base superalloy CMSX-4 with Pt content modified aluminide bond coating have been studied in air at 900, 1000 and 1100 °C in order to determine the influence factor of temperature, Pt content and TBC for TGO. It is found that some cracks growth due to the alumina phase transformation and aluminum oxide spallation happened on the surface of low  $\alpha_{Al}$  coating TGO. Some voids were formed on the interface between TGO and low  $\alpha_{Al}$  bond coating during the initial oxidation period. However, at 900 °C inner voids still exist after 300 h oxidation. Thermally grown oxide (TGO) stress trend of samples with TBC was also different compared with that without TBC. The TBC lifetime would be rapidly decreased if the operated oxidation temperature increases.

**Key words:** platinum; aluminide coating; high-temperature oxidation; thermally growth oxide

---

Corresponding author: Song Peng, Candidate for Ph. D., Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, E-mail: Peng.s@hotmail.com; Lu Jiansheng, Professor, Supervisor, Tel: 0086-871-5175369