

化学镀 Pt 对多弧离子镀 NiCoCrAlY 涂层 高温氧化行为的影响

闫吕英^{1,2}, 董志宏¹, 鲍泽斌¹

(1.中国科学院金属研究所, 沈阳 110016; 2.中国科学技术大学, 合肥 230026)

摘要: 目的 改善多弧离子镀 NiCoCrAlY 涂层的抗高温氧化性能, 探究化学镀 Pt 对 NiCoCrAlY 涂层高温氧化行为的影响。方法 采用多弧离子镀 (M-AIP) 技术在第二代镍基单晶高温合金上沉积 NiCoCrAlY 涂层, 然后通过化学镀技术在其表面制备厚度约 0.5 μm 的 Pt 镀层, 经真空退火处理后获得 Pt 改性的 NiCoCrAlY 涂层。通过 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 恒温氧化和循环氧化试验测试涂层的高温氧化性能, 并利用扫描电子显微镜、X 射线衍射以及电子探针等手段对涂层物相及元素分布进行分析。结果 经化学镀 Pt 改性后, NiCoCrAlY 涂层恒温氧化 20 h 的氧化增重由 0.78 mg/cm^2 减小至 0.47 mg/cm^2 , 氧化速率常数由 $6.32 \times 10^{-12} \text{g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$ 降低为 $2.16 \times 10^{-12} \text{g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$; 而循环氧化 300 次的氧化增重由 1.52 mg/cm^2 减小至 1.05 mg/cm^2 , 氧化速率常数由 $1.93 \times 10^{-12} \text{g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$ 降低为 $9.86 \times 10^{-13} \text{g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$ 。2 种涂层在本试验氧化条件下生成的氧化膜均为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 但 NiCoCrAlY 涂层生成的氧化膜更厚且起伏明显, 同时在局部区域向涂层内生长, 特别是循环氧化后期氧化膜还发生了局部剥落。化学镀 Pt 改性后, NiCoCrAlY 涂层表面生成的氧化膜明显变薄, 且致密、平坦, 无开裂和剥落现象, 同时氧化膜向涂层内的生长得到了有效抑制。结论 化学镀 Pt 改性可进一步提高多弧离子镀 NiCoCrAlY 涂层的抗高温氧化性能。

关键词: 化学镀 Pt; 高温氧化; 显微组织; NiCoCrAlY 涂层; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 多弧离子镀

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)03-0228-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.03.020

Effect of Electroless Pt Plating on High Temperature Oxidation Behavior of Multi-arc Ion Plated NiCoCrAlY Coating

YAN Lv-ying^{1,2}, DONG Zhi-hong¹, BAO Ze-bin¹

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

收稿日期: 2022-02-23; 修订日期: 2022-05-18

Received: 2022-02-23; Revised: 2022-05-18

基金项目: 中国科学院重点部署项目 (ZDRW-CN-2021-2-2); 航空发动机及燃气轮机基础科学中心项目 (P2021-A-IV-002-001); 广东省重点领域研发计划 (2019B010936001)

Fund: Key Deployment Projects of the Chinese Academy of Sciences (ZDRW-CN-2021-2-2); Aero-engine and Gas Turbine Basic Science Center Project (P2021-A-IV-002-001); R&D Plan in Key Areas of Guangdong Province (2019B010936001)

作者简介: 闫吕英 (1995—), 女, 硕士, 主要研究方向为贵金属防护涂层的制备及其性能。

Biography: YAN Lv-ying (1995-), Female, Master, Research focus: preparation and properties of noble metal protective coatings.

通讯作者: 董志宏 (1978—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为高温防护涂层设计、制备及防护机理。

Corresponding author: DONG Zhi-hong (1978-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: design, preparation and protective mechanism of high temperature protective coating.

引文格式: 闫吕英, 董志宏, 鲍泽斌. 化学镀 Pt 对多弧离子镀 NiCoCrAlY 涂层高温氧化行为的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(3): 228-236.

YAN Lv-ying, DONG Zhi-hong, BAO Ze-bin. Effect of Electroless Pt plating on High Temperature Oxidation Behavior of Multi-arc Ion Plated NiCoCrAlY Coating[J]. Surface Technology, 2023, 52(3): 228-236.

ABSTRACT: This work aims to improve the oxidation resistance of multi-arc ion plated NiCoCrAlY coatings and explore the effect of electroless Pt plating on the oxidation behavior of NiCoCrAlY coating at high temperature. A 0.5 μm -thick Pt film was prepared on the multi-arc ion plated NiCoCrAlY coating by electroless plating combined with following vacuum annealing treatment. The high temperature oxidation performance of the coatings before and after modification by electroless Pt plating were tested by isothermal temperature oxidation and cyclic oxidation tests at 1 050 $^{\circ}\text{C}$ in air, and the phase composition, morphology and element distribution of the coatings were analyzed by means of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and electron probe micro-analyzer (EPMA). The results revealed that the NiCoCrAlY coating exhibited a higher oxidation rate in the process of isothermal oxidation for 20 h, and its oxidation weight gain, average thickness of oxide film and oxidation rate constant were 0.78 mg/cm^2 , 2.31 μm and $6.32 \times 10^{-12} \text{g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$, respectively. In contrast, after being modified by electroless Pt plating, the isothermal oxidation rate of the NiCoCrAlY coating was reduced significantly, and its oxidation weight gain, average thickness of oxide film and oxidation rate constant were decreased to 0.47 mg/cm^2 , 0.83 μm and $2.16 \times 10^{-12} \text{g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$, respectively. The modification of electroless Pt plating also effectively improved the cyclic oxidation performance of the NiCoCrAlY coating. After cyclic oxidation for 300 times, the oxidation weight gain was decreased from 1.52 mg/cm^2 to 1.05 mg/cm^2 , the average thickness of oxide film was reduced from about 5.77 μm to 3.62 μm and the oxidation rate constant was decreased from $1.93 \times 10^{-12} \text{g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$ to $9.86 \times 10^{-13} \text{g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$. The phase composition of the oxide film formed on the NiCoCrAlY coatings before and after modification by electroless Pt plating during the isothermal temperature oxidation and cyclic oxidation were $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. However, the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ film formed on the NiCoCrAlY coating under the two oxidation conditions has obvious fluctuations, and also grown into the coating in local areas. It can also be observed that local peeling of the oxide film occurred in the later stage of cyclic oxidation. After modification by electroless Pt plating, the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ film formed on the NiCoCrAlY coating was obviously thinner, with higher compactness and flatness, without cracking and peeling. At the same time, the growth of oxide film into the coating was effectively inhibited. It can be seen that the modification by electroless Pt plating can further improve the high temperature oxidation resistance of the multi-arc ion plated NiCoCrAlY coating. This is mainly due to the following two reasons: (1) The gaps in the NiCoCrAlY coating were effectively filled by electroless Pt plating, which improved the compactness of the coating and inhibited the growth of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ film into the coating. (2) High affinity between Pt element and Al element promoted the rapid diffusion of Al element in the coating to the surface, resulting in the rapid formation of thinner and denser $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ film. In short, electroless Pt plating is conducive to further expand the application of multi-arc ion plated NiCoCrAlY coating in the field of high temperature protection.

KEY WORDS: electroless Pt plating; high temperature oxidation; microstructure; NiCoCrAlY coating; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; multi-arc ion plating

MCrAlY (M=Ni、Co、Ni 和 Co) 作为第三代高温防护涂层, 因具有很好的韧性、较好的抗热疲劳强度、优异的抗高温氧化性能及抗热腐蚀性能而被广泛用于燃气轮机和航空发动机关键热端部件防护, 除此之外, 还经常作为金属黏结层用于热障涂层 (TBCs) 体系。当作为金属黏结层时, MCrAlY 直接涂覆于基体表面, 位于高温合金基体和陶瓷面层之间, 能够改善基体金属和陶瓷面层之间的物理相容性, 增强基体和 TBCs 间的结合力, 提高基体的抗氧化性能。MCrAlY 涂层的制备方法通常包括电弧离子镀、热喷涂、激光熔覆、电子束-物理气相沉积等^[1]。采用不同沉积工艺制备的 MCrAlY 涂层中, 往往会形成由 γ (富 Ni 或 Co) 相和金属间化合物 β 相 (NiAl 或 CoAl) 组成的两相结构, 除此之外, 还可能出现 Y_2O_3 、 γ' 、 $\alpha\text{-Cr}$ 和 σ 相^[2]。

在高温服役环境下, MCrAlY 型黏结层表面会形成热生长氧化物 (TGO) 膜, 若此 TGO 膜为连续、

致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 则能更有效地阻隔氧的传输^[3], 为基体提供优异的氧化防护。此外, TGO 膜的黏附性也是影响其抗氧化性能的重要因素。为提高 TGO 膜的黏附性, 增强其抗剥落性能, 通常会添加 Y、Hf、Zr、Si、Pt 等活性元素进行改性^[4-5]。

对于 MCrAlY 涂层或铝化物涂层, 贵金属元素 Pt 是较为常用且有效的一种改性元素。通常, Pt 元素可采用电镀^[6]、溅射^[7]等技术通过制备 Pt 层的方式添加。然而, 对于特殊零件, 如形状不规则零件、管件内壁、盲孔件等, 电镀和溅射技术均会产生局部 Pt 层不均匀的现象。相比之下, 化学镀对于这些特殊零件则具有明显优势, 只要能接触到镀液的区域均能获得均匀的镀层, 且无明显边缘效应^[8-9]。同时, 化学镀操作简单, 受基体材质影响小。化学镀是在合适的还原剂作用下, 使镀液中目标金属离子还原成金属原子, 在具有催化作用的表面上沉积形成镀层的一种涂层制备方法^[8]。化学镀 Pt 技术中, 还原剂的种类直接

影响 Pt 的还原速度以及 Pt 层的生长形态。目前,化学镀 Pt 采用的还原剂有胼/水合胼、硼氢化物、抗坏血酸、次亚磷酸钠和甲醛等^[9-11],其中前 3 种是强还原剂,有利于形成 Pt 纳米颗粒,而后 2 种则为较弱的还原剂,更利于连续 Pt 层的稳定形成。由于次亚磷酸钠在化学镀过程中可能会引入不必要的杂质元素 P,而甲醛仅由 C、H、O 元素组成,不会引入杂质元素^[12]。为了获得纯净无杂质且连续致密的纯 Pt 薄膜,本研究将以甲醛为还原剂,在 MCrAlY 涂层表面制备 Pt 层,并分别通过 1 050 °C 恒温 and 循环氧化测试,研究化学镀 Pt 层对 MCrAlY 涂层高温氧化行为的影响。

1 试验

1.1 样品制备

基体为某二代镍基单晶高温合金,名义成分(以质量分数计)为 6.5%Cr, 9%Co, 6%W, 0.6%Mo, 6.5%Ta, 5.6%Al, 3%Re, 1%Ti, 0.1%Hf, Ni 余量。先将单晶试棒切割成尺寸为 $\phi 15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 试样,经 SiC 砂纸研磨至 400[#]后,用 80 目玻璃丸喷砂处理,喷砂压力为 0.3 MPa。然后,将基体样品在 40 g/L NaOH 沸腾溶液中浸泡 10 min,去除样品表面油脂,再用丙酮和酒精分别超声清洗 10 min,吹干待用。采用多弧离子镀(Multi-Arc Ion Plating—M-AIP)技术在单晶试样表面制备 NiCoCrAlY 涂层(名义成分见表 1),厚度为 40~50 μm 。具体制备参数为:真空室本底真空 $6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,沉积气氛高纯 Ar,压力 0.12 Pa,阴极电流 70 A,沉积时间 8 h。

表 1 NiCoCrAlY 涂层的名义成分
Tab.1 Nominal composition of NiCoCrAlY coating wt. %

Al	Co	Cr	Y	Ni
10	20	28	0.5	Bal.

化学镀 Pt 前样品需进行前处理,包括除油、酸洗和活化,每一步处理后均需彻底清洗掉样品表面的污染和残液。除油方法与 NiCrCrAlY 涂层制备时相同。酸洗溶液成分为 10%HF+6.5%HNO₃(质量分数),酸洗时间为 60 s。活化在 PdCl₂(0.3 g/L)溶液中进行,时间为 3 min。经过上述前处理后,进行化学镀 Pt,时间为 4 h(此涂层记做 NiCoCrAlY-Pt)。化学镀 Pt 液成分为:主盐 H₂PtCl₆·6H₂O(2 g/L)、还原剂 HCHO(250 mL/L)、添加剂 Na₃C₆H₅O₇·2H₂O(0.2 g/L)、pH 调节剂 NaOH 溶液(40 g/L)。先将主盐 H₂PtCl₆·6H₂O 溶解在含有柠檬酸钠的水溶液中,再将稀释后的 HCHO 缓慢倒入,最后滴加 NaOH 溶液调节镀液 pH 值为 6。化学试剂均为分析纯,镀液须采用蒸馏水进行配制。化学镀后,将样品清洗干净

并烘干,然后依次在 600 °C 和 1 000 °C 真空下分别退火 1 h,真空度 $< 6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。

1.2 氧化测试

采用热重分析法(TGA)评价涂层的恒温氧化和循环氧化性能,测试温度均为 1 050 °C。恒温氧化试验在 Thermo Cahn 700 型高温热天平(Thermo Cahn, USA)中进行,氧化时间 20 h,升温速度 30 °C/min。循环氧化试验在立式热循环炉中进行,样品由程序控制自动升降,一次热循环由炉内(1 050 °C)保温 50 min 和炉外空冷 10 min 组成。采用炉外风扇辅助完成空冷,一般可使试样温度在 2 min 内降至 100 °C 以下。一组循环氧化试验包含 3 个平行样品,氧化过程中样品的净质量变化使用电子天平(精度 0.01 mg)测量。

1.3 表征方法

采用扫描电子显微镜(SEM,型号 Inspect F 50)观察样品的表面和截面形貌,文中表面形貌为二次电子像,截面形貌为背散射像。使用 SEM 附带能谱仪(EDS,配有 INCA X-Max 型)分析样品的化学成分。采用 X 射线衍射仪(XRD,型号 Rigaku D/MAX 2400)检测涂层氧化前后的物相组成。采用电子探针(EPMA,型号 SHIMADZU-1610)显微分析仪分析涂层氧化前后的元素分布。为防止制备截面样品时氧化膜剥落,磨制前对氧化后样品进行化学镀 Ni 保护。

2 结果与分析

2.1 沉积态涂层的微观结构

图 1 为 NiCoCrAlY 和 NiCoCrAlY-Pt 涂层退火前的表面和截面形貌。M-AIP 技术制备的 NiCoCrAlY 涂层表面较不平整,呈现颗粒状形貌,且涂层内部存在孔隙(图 1a 和图 1b),这主要与 M-AIP 过程中产生大量熔滴有关。虽然提高偏压可以减少熔滴,提高涂层的致密度,但是会造成涂层成分偏离靶材成分,使得涂层中关键元素 Al 的含量低于靶材^[13]。由 NiCoCrAlY-Pt 涂层的表面形貌(图 1c)可见,化学镀 Pt 层完整、均匀、无起皮和裂纹。截面形貌(图 1d)中,化学镀 Pt 层连续、致密,厚度约 0.5 μm ,同时, Pt 填充了 NiCoCrAlY 涂层内的部分孔隙(图 1d 中白亮区),使涂层致密度有所提高。

为了提高涂层致密度、减小残余应力,同时去除化学镀过程中可能引入的氢气和稀释表面 Pt 含量等,对 2 种涂层进行真空退火处理,退火态涂层的截面形貌如图 2 所示。可见,退火后 2 种涂层内的孔隙均明显减少,而 NiCoCrAlY-Pt 涂层的致密度更高。图 2a 中,退火后 NiCoCrAlY 涂层内部可观察到 2 种区域,分别为浅灰色基体以及其上弥散分布的不规则形状

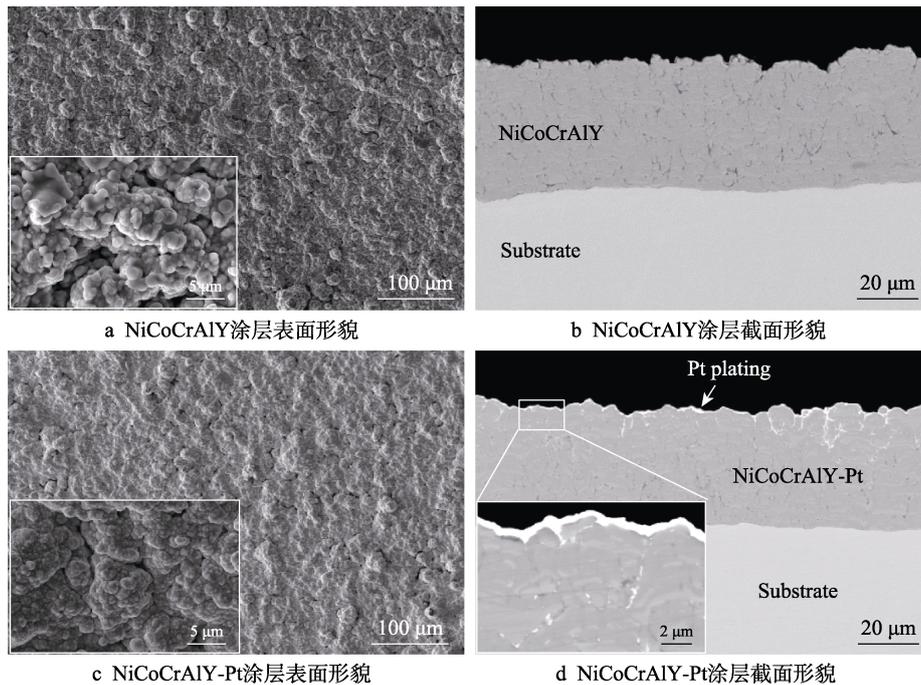


图 1 退火前涂层的表面和截面形貌

Fig.1 Surface (a, c) and cross-sectional (b, d) morphologies of the coatings before annealing treatment (a, b: NiCoCrAlY; c, d: NiCoCrAlY-Pt)

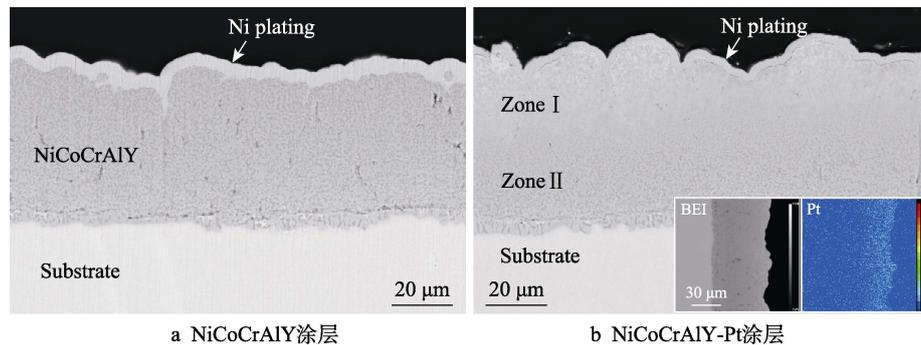


图 2 退火后涂层的截面形貌

Fig.2 Cross-sectional morphologies of the coating samples after annealing

深灰色相。结合 EDS 和 XRD (图 3) 分析可知, 浅灰色基体为 γ/γ' 相 (γ -Ni 和 γ' -Ni₃Al 两相混合物), 深灰色相为 β -NiAl。由图 2b 可见, 退火后 NiCoCrAlY-Pt 涂层出现了 2 个不同的区域, 分别标记为 Zone I 和 Zone II。由于 Pt 向内扩散, 在涂层表层形成了一个 Pt 元素的梯度分布区 (Zone I), 图 2b 中插图给出的 Pt 元素分布的 EPMA 结果可以更清楚地观察到 Pt 的分布情况。Zone II 则为无 Pt 的 NiCoCrAlY 涂层内部区域。

图 3 为 2 种涂层退火后的 XRD 图谱。NiCoCrAlY 涂层相除了包含 β -NiAl 相和 γ/γ' 相以外, 还含有少量脆性 σ -(Cr,Co,Ni) 相。有文献表明, 退火态 NiCoCrAlY 涂层中 σ 相的析出与涂层退火温度和时间有关^[2,14]。本文的退火条件下, NiCoCrAlY 涂层中析出的 σ 相尺寸较小且含量少, 因此 SEM 较难分辨, 故在图 2

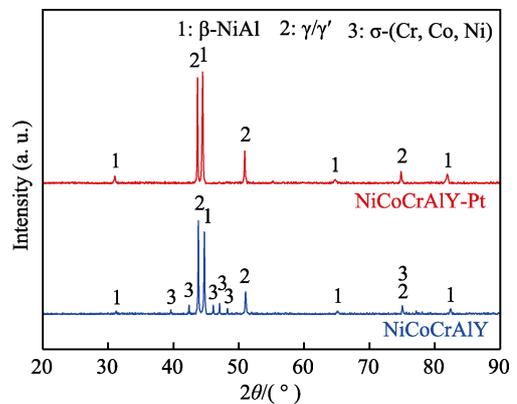


图 3 真空退火后涂层的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of the coatings after vacuum annealing treatment

的形貌中较难被观察到。对于 NiCoCrAlY-Pt 涂层, 表层仅检测到 β -NiAl 相和 γ/γ' 相, 并未检测到 σ -(Cr,Co,Ni)相。这是由于元素 Pt 和 Al 之间存在较强的亲和力, Pt 的加入促进了涂层内部 Al 元素发生上坡扩散, 导致涂层表层 Al 含量提高, 即表层中 β -NiAl 相的含量也得以提高, 致使表层中 Cr 和 Co 含量相对降低, 从而抑制了 σ -(Cr,Co,Ni)相的生成^[15-16]。

2.2 恒温氧化行为

图 4a 给出了 NiCoCrAlY 涂层和 NiCoCrAlY-Pt 涂层在 1 050 °C 下的恒温氧化增重曲线。可以看出, 氧化 20 h 后, NiCoCrAlY 涂层的氧化增重为 0.78 mg/cm², 而 NiCoCrAlY-Pt 涂层的氧化增重降低为 0.47 mg/cm², 减少了 0.31 mg/cm²。氧化增重的降低表明 Pt 改性后 NiCoCrAlY 涂层的氧化膜更薄。通过绘制氧化增重平方和时间的关系图并对曲线进行拟合(图 4b)可知, NiCoCrAlY 的氧化速率常数 K_p 为 $6.32 \times 10^{-12} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$, 而 NiCoCrAlY-Pt 涂层的氧化速率常数减小到 $2.16 \times 10^{-12} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$ 。NiCoCrAlY-Pt 涂层的氧化速率仅为原始 NiCoCrAlY-Pt 涂层氧化速率的 34%, 可见, Pt 元素的添加明显降低了 NiCoCrAlY 涂层表面氧化膜的生长速度。图 5 为 2

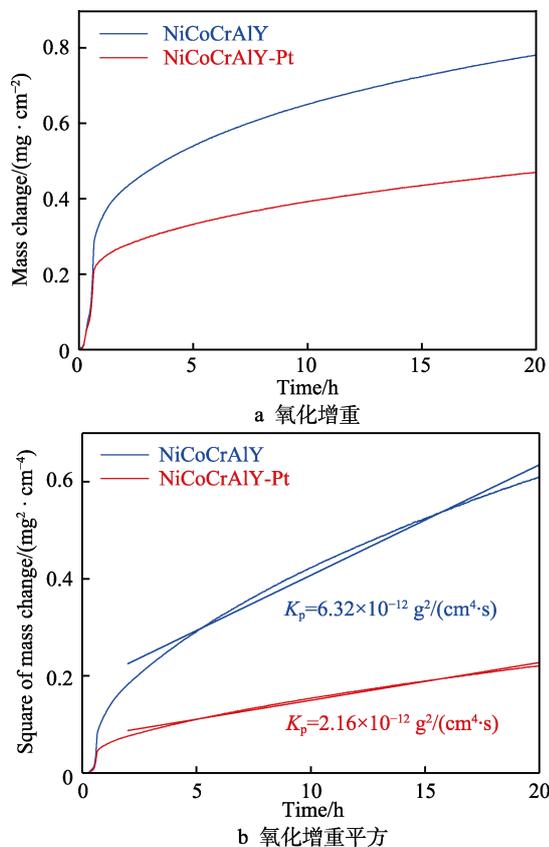


图 4 涂层经 1 050 °C 恒温氧化 20 h 的氧化增重及氧化增重平方随时间的变化曲线

Fig.4 Relationship between the weight gain (a) and square of weight gain (b) and oxidation time of the NiCoCrAlY and NiCoCrAlY-Pt coatings at 1 050 °C for 20 h

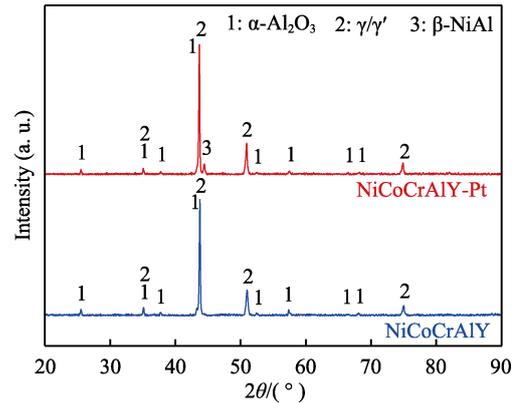


图 5 涂层经 1 050 °C 恒温氧化 20 h 后的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of the NiCoCrAlY and NiCoCrAlY-Pt coatings after 20 h isothermal oxidation at 1 050 °C

种涂层在 1 050 °C 恒温氧化 20 h 后的 XRD 图谱, 检测结果表明 2 种涂层表面的氧化膜均为 α -Al₂O₃。NiCoCrAlY 涂层基体的 β -NiAl 相衍射峰消失, 仅剩 γ/γ' 相, 表明氧化过程中发生了相转变, 即 α -Al₂O₃ 氧化膜的形成消耗了 Al 元素, 致使涂层表层的 β -NiAl 相退化为 γ/γ' 相。相比之下, NiCoCrAlY-Pt 涂层中仍然可以检测到 β -NiAl 相, 说明氧化后涂层的退化减缓。

图 6 为 1 050 °C 下恒温氧化 20 h 后涂层的表面和截面形貌。2 种涂层的氧化膜表面形貌较相似, 无明显开裂和剥落(图 6a 和图 6c)。由截面形貌(图 6b 和图 6d)可知, NiCoCrAlY 涂层的氧化膜较厚, 平均厚度约 2.31 μm , 且氧化膜局部出现向内生长现象(图 6b 中虚线圆圈标记位置), 而 NiCoCrAlY-Pt 涂层的氧化膜厚度较薄, 平均约 0.83 μm , 无氧化膜向内生长现象。氧化后 NiCoCrAlY 涂层内部出现 2 个区域, 记做 Zone I 和 Zone II, 其中 Zone I 的 β -NiAl 相明显减少, 而 Zone II 仍含有大量 β -NiAl 相。NiCoCrAlY-Pt 涂层内部则无明显分区域现象(图 6d)。

图 7 为 1 050 °C 恒温氧化 20 h 后涂层的截面 EPMA 结果。2 种涂层中, 除了 Al 和 O 元素的分布有区别外, 其他 Ni、Co、Cr 元素的分布状况相似, 并没有因为 Pt 的加入而发生明显变化。比较 Al 元素的分布可知, NiCoCrAlY 涂层的氧化膜下方(对应图 6b 中 Zone I)出现了明显的贫 Al 现象(图 7a), 涂层内部还出现了 Al 元素和 O 元素的局部富集, 并且大部分元素富集区域与表面氧化膜相连, 表明向涂层内生长的氧化物为 Al 的氧化物。对于 NiCoCrAlY-Pt 涂层(图 7b), 在氧化膜的下方并未出现明显的贫 Al 现象, 这表明 Pt 可以促进涂层中 Al 元素均匀向氧化前沿扩散, 减缓涂层因 Al 消耗而产生的退化。

2.3 循环氧化行为

为进一步探究 2 种涂层的氧化行为, 对 2 种涂层试样在 1 050 °C 环境下进行了 300 次循环氧化试验,

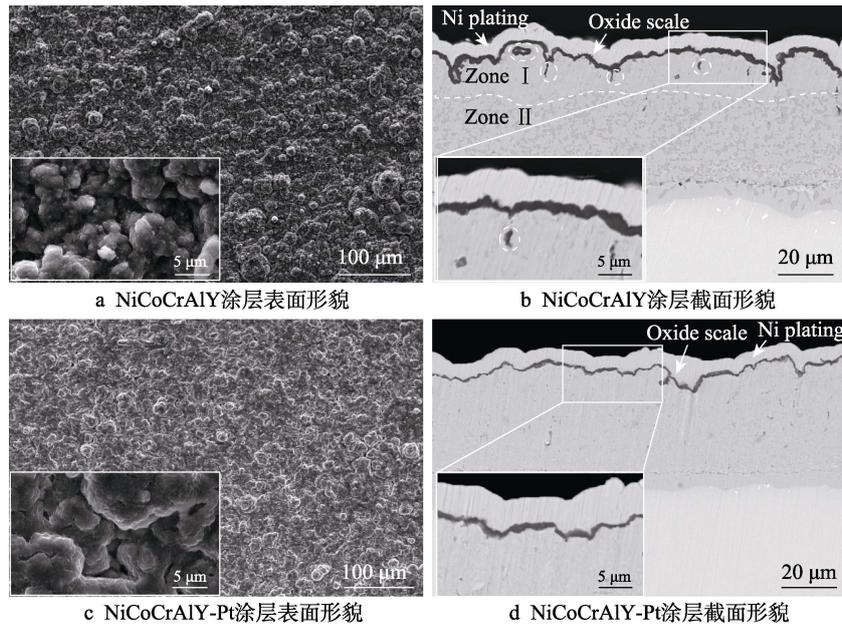


图 6 1 050 °C 恒温氧化 20 h 后涂层的表面和截面形貌
 Fig.6 Surface (a, c) and cross-sectional (b, d) morphologies of the coatings after 20 h isothermal oxidation at 1 050 °C (a, b: NiCoCrAlY; c, d: NiCoCrAlY-Pt)

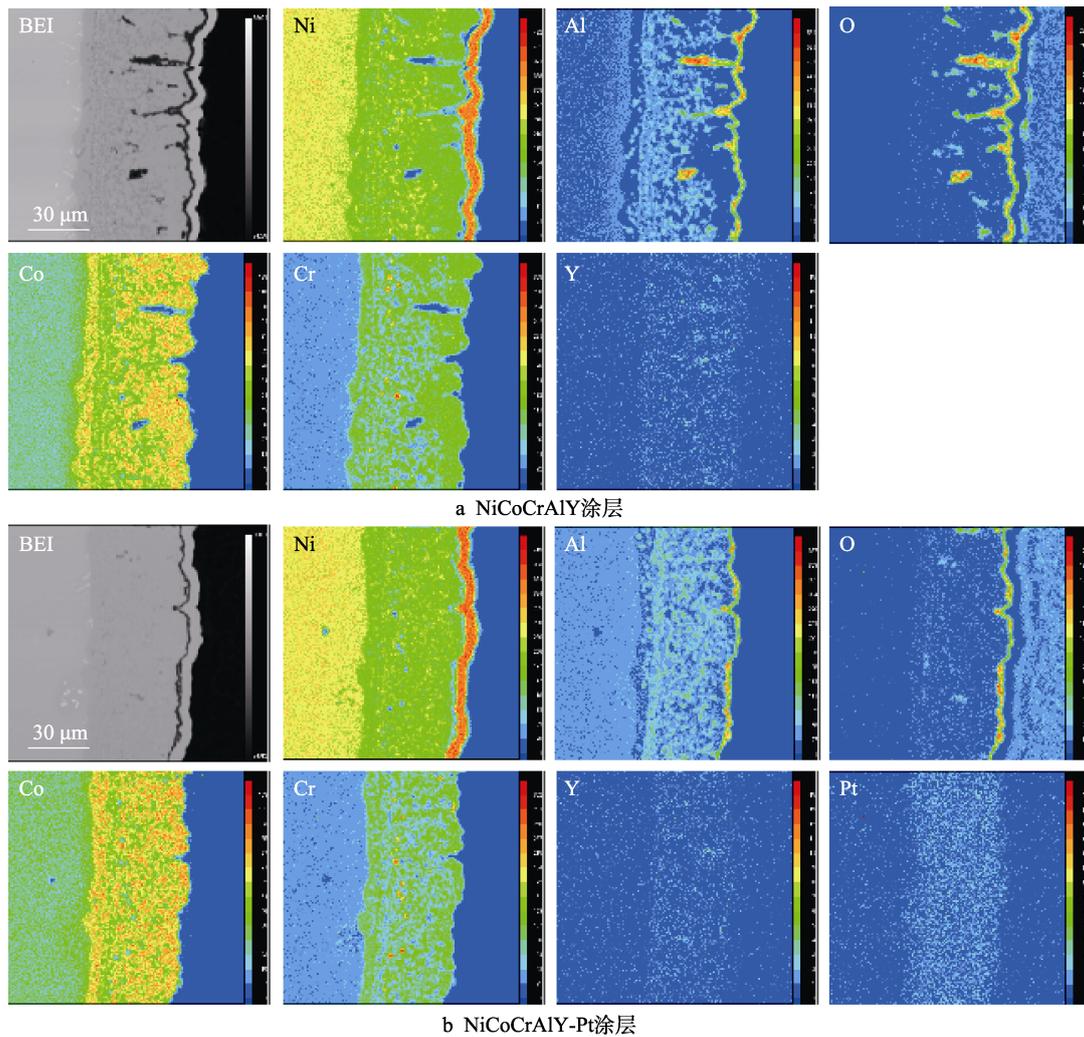


图 7 1 050 °C 恒温氧化 20 h 后涂层的截面 EPMA 结果
 Fig.7 Cross-sectional EPMA results of the coatings after 20 h isothermal oxidation at 1 050 °C (a: NiCoCrAlY; b: NiCoCrAlY-Pt)

氧化增重曲线和氧化增重的平方与时间的关系曲线如图 8 所示。图 8a 中, 2 种涂层均呈现氧化前期快速增重, 氧化后期增重速率减缓的现象, 其中, NiCoCrAlY 涂层的氧化前期增重速率明显高于 NiCoCrAlY-Pt 涂层。循环氧化试验 280 次时, NiCoCrAlY 涂层的氧化增重曲线达到增重极大值, 在之后的循环氧化试验中氧化增重开始下降, 说明氧化膜发生剥落。而 NiCoCrAlY-Pt 涂层在 300 次循环氧化试验过程中, 其增重始终逐渐增加, 未出现因氧化膜剥落引起质量下降的现象。对比 2 种涂层总的增重, NiCoCrAlY 涂层的氧化增重为 1.52 mg/cm^2 , 而 NiCoCrAlY-Pt 涂层的氧化增重为 1.05 mg/cm^2 , 减小了 0.47 mg/cm^2 。通过拟合氧化增重的平方和时间的关系也可发现(图 8b), NiCoCrAlY 涂层的氧化速率常数 K_p 为 $1.93 \times 10^{-12} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$, 而 NiCoCrAlY-Pt 涂层的氧化速率常数则降低为 $9.86 \times 10^{-13} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$, 即 NiCoCrAlY-Pt 涂层的氧化速率仅为原始 NiCoCrAlY-Pt 涂层氧化速率的 51%, 这说明 Pt 的添加明显降低了 NiCoCrAlY 涂层表面氧化膜的生长速率。循环氧化 300 次后, 涂层的相组成如图 9 给出的 X 射线衍射结果所示, 均未检测到 β -NiAl 的衍射峰,

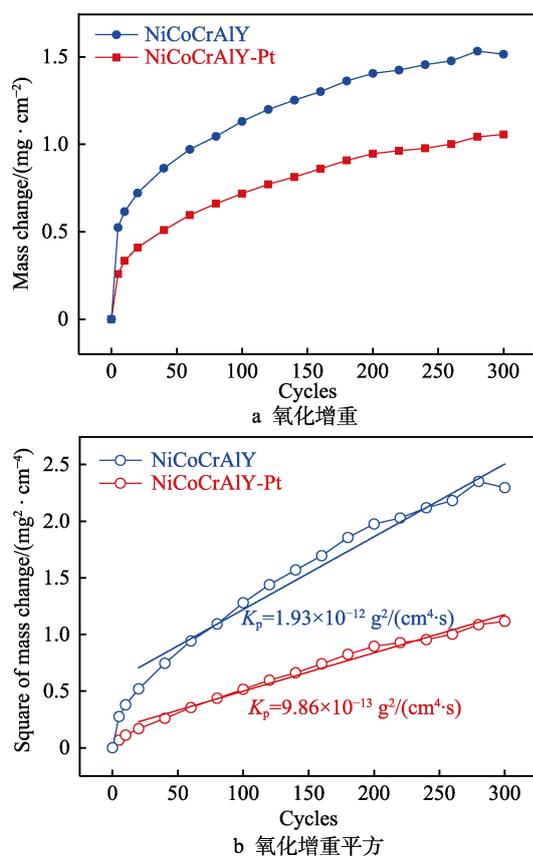


图 8 涂层经 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 循环氧化 300 次后的氧化增重及氧化增重平方随时间变化曲线
Fig.8 Relationship between the weight gain (a) and square of weight gain (b) and oxidation time of the NiCoCrAlY and NiCoCrAlY-Pt coatings after cyclic oxidation at $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ for 300 times

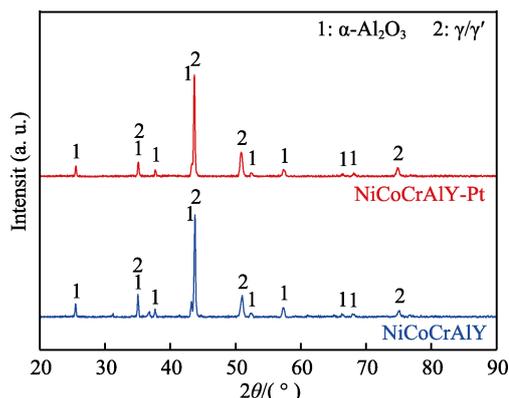


图 9 涂层经 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 循环氧化 300 次后的 XRD 图谱
Fig.9 XRD patterns of the NiCoCrAlY and NiCoCrAlY-Pt coatings after cyclic oxidation at $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ for 300 times

这表明在氧化过程中, 由于消耗了 Al 元素, 使得 β 相全部退化成了 γ/γ' 相。在整个 300 h 循环氧化测试过程中, NiCoCrAlY 涂层和 NiCoCrAlY-Pt 表层生成的氧化物均为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

图 10 给出了 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 下循环氧化 300 次后涂层的表面和截面形貌。2 种涂层表面均覆盖完整的氧化膜, 其中 NiCoCrAlY 涂层(图 10a)表面的氧化膜比较疏松, 并且可以观察到部分氧化膜剥落后又重新生长的区域(图 10a 中虚线圆圈标记位置)。而 NiCoCrAlY-Pt 涂层表面的氧化膜较致密, 无氧化膜剥落现象(图 10c)。可见, Pt 改性后 NiCoCrAlY 涂层的氧化膜黏附性明显提高。对比截面形貌(图 10b 和图 10d)可以发现, NiCoCrAlY 表层生成的氧化膜起伏明显, 平均厚度约 $5.77 \text{ } \mu\text{m}$, 同时涂层内部出现大量的氧化物(图 10b 中虚线圆圈标记位置), 结合图中插图给出的 Al 和 O 元素的 EPMA 结果可知, 这些氧化物同样为 Al 的氧化物, 说明氧化膜发生了向内生长现象。同时, 氧化膜内可观察到较多的微裂纹(其内部被化学镀 Ni 层填充呈现白色), 说明氧化膜在生长过程中产生较大内应力。而 NiCoCrAlY-Pt 涂层表层的氧化膜厚度相对较均匀, 平均约 $3.62 \text{ } \mu\text{m}$, 结合 EPMA 插图中 Al 和 O 元素的分布可以确定, 无明显氧化膜向内生长现象。

2.4 化学镀 Pt 对 NiCoCrAlY 涂层氧化性能的影响

M-AIP 沉积涂层时, 由于与真空中氩气分子碰撞损失能量, 部分蒸汽靶材粒子可能无足够动能与基体碰撞形成致密涂层^[17], 因此涂层中常产生大量孔隙。本试验制备的 NiCoCrAlY 涂层同样存在类似现象, 且部分较大孔隙彼此相连与涂层表面相通, 即使进行退火处理也较难完全消除(图 1b 和图 2a)。氧化过程中, 氧化膜会沿着涂层表面附近的孔隙内壁生长, 逐渐形成氧化膜延伸至涂层内部的现象(图 6b 和图 10b)。这一方面增加了实际发生氧化的表面积(氧化

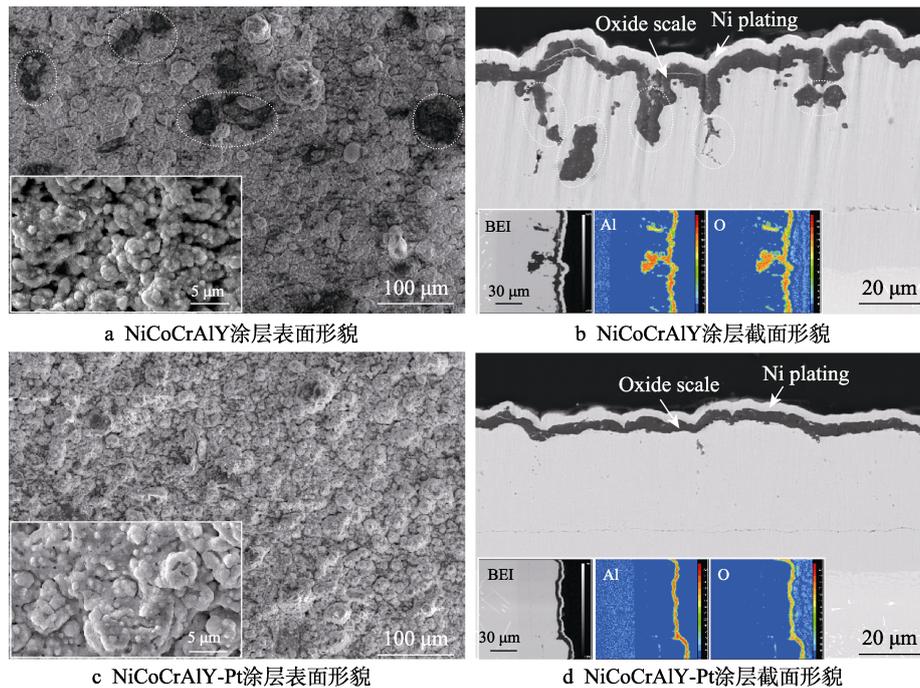


图 10 涂层经 1 050 °C 循环氧化 300 次后的表面和截面形貌
 Fig.10 Surface (a, c) and cross-sectional (b, d) morphologies of the coatings after cyclic oxidation at 1 050 °C for 300 times (a, b: NiCoCrAlY; c, d: NiCoCrAlY-Pt)

增重曲线以样品宏观表面积计), 氧化增重增加 (图 4 和图 8); 另一方面, 氧化膜/涂层基体界面变得起伏明显, 导致氧化膜也随之变得起伏。这种形态的氧化膜内部应力分布极不均匀, 特别是在凸起处易产生剪切应力, 为裂纹的形成和扩展提供驱动力^[18]。图 10b 中, 可以在氧化膜的相应区域观察到微裂纹 (化学镀 Ni 层进入到氧化膜内部)。随着氧化膜增厚, 膜内的应力逐渐增大, 当应力超过氧化膜自身结合强度时, 便发生开裂和剥落, 这也是循环氧化 280 次后氧化膜开始出现局部剥落的主要原因。氧化膜剥落前, 出现的微裂纹可成为氧快速向内传输的通道, 导致 Al₂O₃ 膜快速增厚, 因此, NiCoCrAlY 涂层的恒温氧化和循环氧化增重曲线均略微偏离抛物线规律。

经化学镀 Pt 后, NiCoCrAlY 涂层的恒温 and 循环氧化速率均明显降低, 较好地遵循抛物线规律, 生成的氧化膜更薄, 抗剥落性明显改善, 且无氧化膜向内生长现象, 说明化学镀 Pt 处理有效提高了 NiCoCrAlY 涂层的抗氧化性能。究其原因可能包括以下几方面: 首先, 化学镀 Pt 溶液可渗透进入涂层近表面的孔隙, 同时化学镀 Pt 的沉积速率较低, 因此镀层可逐渐填充这些孔隙 (图 1d), 致使涂层的致密度提高。氧化时氧化膜无法向涂层内生, 最终形成较为平坦的 Al₂O₃ 膜 (图 6d 和图 10d), 这有利于改善氧化膜内应力分布均匀性, 降低开裂倾向。其次, Pt 和 Al 之间存在很强的亲和力, Pt 的加入可加快涂层内部的 Al 元素向表面扩散, 促进 Al 的选择性氧化, 减缓涂层中贫 Al 区的产生以及 β 相向 γ/γ' 相的退化 (图 5 和图 7); 同时, Pt 还能抑制涂层中其他非 Al 元素的

外扩散, 最终获得连续、致密且纯度较高的 α-Al₂O₃ 膜^[5,16-17,19]。另外, 还有研究表明, Pt 能促使 Al₂O₃ 膜形成向基体生长的凸起, 使 Al₂O₃ 膜“钉入”基体^[20-21]; Pt 还能减少杂质元素 (如 S) 在界面处的聚集以及抑制孔洞的形成^[22-23], 这些都能有效改善氧化膜的黏附性。化学镀 Pt 改性促进了致密的、生长缓慢且与基体结合力更好的 Al₂O₃ 膜的形成, 这在提高 NiCoCrAlY 涂层的长期高温服役能力方面有积极的作用。

3 结论

1) 化学镀 Pt 可有效填充多弧离子镀 NiCoCrAlY 涂层中的孔隙, 使涂层致密度提高, 避免了氧化时氧化膜向内生长。

2) 化学镀 Pt 层明显降低了 NiCoCrAlY 涂层在恒温氧化和循环氧化过程中的氧化速率, 使氧化膜变得更薄, 更均匀、连续和致密。

3) 化学镀 Pt 层提高了 NiCoCrAlY 涂层表面 Al₂O₃ 膜的黏附性, 在 300 次循环氧化过程中 Al₂O₃ 膜未发生明显开裂和剥落。

参考文献:

- [1] DAROLIA R. Thermal Barrier Coatings Technology: Critical Review, Progress Update, Remaining Challenges and Prospects[J]. International Materials Reviews, 2013, 58(6): 315-348.

- [2] LIANG J J, WEI H, HOU G C, et al. Thermal Stability of Phases in a NiCoCrAlY Coating Alloy[J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23(8): 2264-2274.
- [3] NIJDAM T J, SLOOF W G. Effect of Y Distribution on the Oxidation Kinetics of NiCoCrAlY Bond Coat Alloys [J]. *Oxidation of Metals*, 2008, 69(1): 1-12.
- [4] WHITTLE D P, STRINGER J. Improvements in High Temperature Oxidation Resistance by Additions of Reactive Elements or Oxide Dispersions[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1980, 295(1413): 309-329.
- [5] HOU P Y, IZUMI T, GLEESON B. Sulfur Segregation at Al_2O_3/γ -Ni + Γ' -Ni₃Al Interfaces: Effects of Pt, Cr and Hf Additions[J]. *Oxidation of Metals*, 2009, 72(1): 109-124.
- [6] BENOIST J, BADAWI K F, MALIÉ A, et al. Microstructure of Pt Modified Aluminide Coatings on Ni-Based Superalloys without Prior Pt Diffusion[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 194(1): 48-57.
- [7] YAO Jun-qi, HE Ye-dong, WANG De-ren, et al. Thermal Barrier Coatings with $(Al_2O_3-Y_2O_3)/(Pt$ or $Pt-Au)$ Composite Bond Coat and 8YSZ Top Coat on Ni-Based Superalloy[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 286: 298-305.
- [8] DÍAZ D J, WILLIAMSON T L, GUO Xiao-ying, et al. Electroless Deposition of Gold and Platinum for Metallization of the Intrapore Space in Porous Gallium Nitride[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 514(1-2): 120-126.
- [9] RAO C R K, TRIVEDI D C. Chemical and Electrochemical Depositions of Platinum Group Metals and Their Applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, 249(5-6): 613-631.
- [10] RAO C R K, PUSHPAVANAM M. Electroless Deposition of Platinum on Titanium Substrates[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 68(1-3): 62-65.
- [11] RHODA R N, VINES R F. Bath and Process for Platinum and Platinum Alloys: US3486928[P]. 1969-12-30.
- [12] CHEN C S, WU Cheng-han, FAN T L, et al. Pt Deposition on Ni-Based Superalloy via a Combination of Galvanic Displacement Reaction and Chemical Reduction[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 254: 123475.
- [13] 谢世明. 电弧离子镀 NiCoCrAlYTa 涂层的制备及抗氧化性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- XIE Shi-ming. Research on Preparation and Oxidation Resistance of NiCoCrAlYTa Coating Deposited by Arc Ion Plating[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [14] LIANG J J, WEI H, ZHU Y L, et al. Influence of Re on the Properties of a NiCoCrAlY Coating Alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2011, 27(5): 408-414.
- [15] STACY J P, ZHANG Y, PINT B A, et al. Synthesis and Oxidation Performance of Al-Enriched $\gamma+\gamma'$ Coatings on Ni-Based Superalloys via Secondary Aluminizing[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 202(4-7): 632- 636.
- [16] YU Chun-tang, LIU He, JIANG Cheng-yang, et al. Modification of NiCoCrAlY with Pt: Part II. Application in TBC with Pure Metastable Tetragonal (t') Phase YSZ and Thermal Cycling Behavior[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(3): 350-359.
- [17] GHADAMI F, SABOUR ROUH AGHDAM A, GHADAMI S. Microstructural Characteristics and Oxidation Behavior of the Modified MCrAlX Coatings: A Critical Review[J]. *Vacuum*, 2021, 185: 109980.
- [18] CHAO J, GONZÁLEZ-CARRASCO J L. The Role of the Surface Roughness on the Integrity of Thermally Generated Oxide Scales. Application to the $Al_2O_3/MA956$ System[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1997, 230(1-2): 39-48.
- [19] YANG Ying-fei, YAO Hong-rui, BAO Ze-bin, et al. Modification of NiCoCrAlY with Pt: Part I. Effect of Pt Depositing Location and Cyclic Oxidation Performance [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(3): 341-349.
- [20] ALLAM I M, AKUEZUE H C, WHITTLE D P. Influence of Small Pt Additions on Al_2O_3 Scale Adherence[J]. *Oxidation of Metals*, 1980, 14(6): 517.
- [21] CADORET Y, MONCEAU D, BACOS M P, et al. Effect of Platinum on the Growth Rate of the Oxide Scale Formed on Cast Nickel Aluminide Intermetallic Alloys[J]. *Oxidation of Metals*, 2005, 64(3): 185-205.
- [22] MARCUS P, OLEFJORD I, OUDAR J. The Influence of Sulphur on the Dissolution and the Passivation of a Nickel-Iron Alloy—II. Surface Analysis by ESCA[J]. *Corrosion Science*, 1984, 24(4): 269-278.
- [23] JACKSON M R, RAIRDEN J R. The Aluminization of Platinum and Platinum-Coated IN-738[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1977, 8(11): 1697-1707.

责任编辑: 万长清