

文章编号: 1006-3471 (2005) 03-0262-09

# 铝化与白金铝化涂层对 MAR-M247 镍基超合金之抗热腐蚀性质影响研究

李义刚<sup>\*1</sup>, 蔡文达<sup>2</sup>, 李汝桐<sup>2</sup>

(1. 中山科学研究院飞弹火箭研究所 台湾 台北;

2. 成功大学材料科学与工程学系 台湾 台南)

**摘要:** 本文研究 MAR-M247 镍基超合金表面经铝化涂层或白金铝化涂层处理后, 其热腐蚀效应对腐蚀速率与显微组织之影响, 并藉试片质量增加量的变化评估抗热腐蚀的能力. 铝化涂层之主要组成为  $\text{NiAl}$  相, 而白金铝化涂层表面的主要组成为  $\text{PtAl}$  相, 利用盐喷覆法将  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  被覆在试片表面, 置于热处理炉中观测其热腐蚀性. 实验得知, 铝化涂层和白金铝化涂层均可明显抑制 MAR-M247 的热腐蚀, 且后者之效果更明显, 此两种涂层在  $910^\circ\text{C}$  之  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  环境中的抗蚀性均较 MAR-M247 合金为佳.

**关键词:** 镍基超合金; 热腐蚀; 铝化涂层; 白金铝化涂层

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

镍基超合金 MAR-M247 虽具有优良的高温机械性质<sup>[1]</sup>, 但它的抗高温热腐蚀 (High Temperature Hot Corrosion, HTHC) 能力却有不足, 尤其是对涡轮引擎之热段区零组件, 因尚须承受更严苛的热循环与高速气流的冲击, 故在不降低其高温机械性质的条件下, 如何提升抗热腐蚀能力乃吾等当务之急. 尽管新型耐热合金不断地被开发, 但耐热温度的提高仍然有限. 为了能对航空器涡轮引擎设计提供更宽广的耐热程度, 以达到更高的引擎效应, 就开发出镍基超合金表面的铝化涂层. 虽然在高温氧化的环境下, 经铝化涂层之材料通常较基材具有较佳之抗高温氧化的能力, 但在热腐蚀环境中仍然可能遭受侵蚀而破坏. 因此, 本文除就 MAR-M247 铝化涂层之热腐蚀性质进行研究外, 并对白金铝化涂层之抗热腐蚀性质一并探讨.

## 1 实验方法与步骤

实验材料系由精密铸造之浇道部分切取下来的镍基超合金—MAR-M247, 成分如表 1 所示. 先将试片切割成  $20\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$  的平板, 表面再用碳化硅砂纸磨至 #1000 之后, 以其中一部分直接作铝化涂层处理, 另一部分则先经白金电镀

(厚度约  $6\text{ }\mu\text{m}$  或  $10\text{ }\mu\text{m}$ ), 再分别作铝化前热处理 ( $900^\circ\text{C}/0.5\text{ h}$ ) 及铝化涂层处理. 试片表面涂层工艺条件如表 2 所示 (铝化涂层系委托前航发中心代为处理).

热腐蚀实验采用盐喷覆法 (Salt Spraying Test)<sup>[2]</sup>, 程序为: 试片以电子天平称重 (精确值达  $\pm 0.0001\text{ g}$ ), 放在烘干箱中于  $150^\circ\text{C}$  左右加热数分钟, 将烘干的试片取出, 用喷雾器迅速喷覆饱和之  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液. 重复以上步骤数次, 直到  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的被覆量达  $0.8 \sim 1.0\text{ mg/cm}^2$ .

将喷覆  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  之试片放在氧化铝坩埚内或板上, 置于管状炉中加热, 试验温度为  $910^\circ\text{C}$ , 测试时间自  $20\text{ min}$  至数百小时不等. 热腐蚀测试后, 称量试片之质量变化, 并计算平均腐蚀速率. 藉光学及 SEM 作试片表面及截面之金相观察, 另以 EDS、WDS 及 XRD 分析腐蚀生成物之组成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 MAR-M247 抗高温热腐蚀性质

#### 1) 显微组织观察

MAR-M247 超合金的组织大致可分为:  $\gamma$  相,

表 1 镍基超合金 MAR-M247 组成成分 (%, by mass)  
Tab 1 Chemical compositions of MAR-M247 (%, by mass)

	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	C	B	Zr	Ta	Hf
MAR-M247	bal	8.4	10	0.6	10	5.5	1.0	0.15	0.015	0.05	3.3	1.5

表 2 MAR-M247 白金铝化涂层试片处理条件  
Tab 2 Summary of coating deposition processes

Specimen Identification	Substrate	Pt-Coating Thickness	Pr-Treatment	Aluminizing Process	Aging
Substrate	MAR-M247	—	—	—	—
Al-Coating	MAR-M247	—	—	RT-21	871 /20 h (vacuum)
Pt-Al-Coating	MAR-M247	10μm	900 /30min (vacuum)	RT-21	871 /20 h (vacuum)
Pt-Al-Coating	MAR-M247	6μm	900 /30min (vacuum)	RT-21 1010 /4h (Ar)	871 /20 h (vacuum)

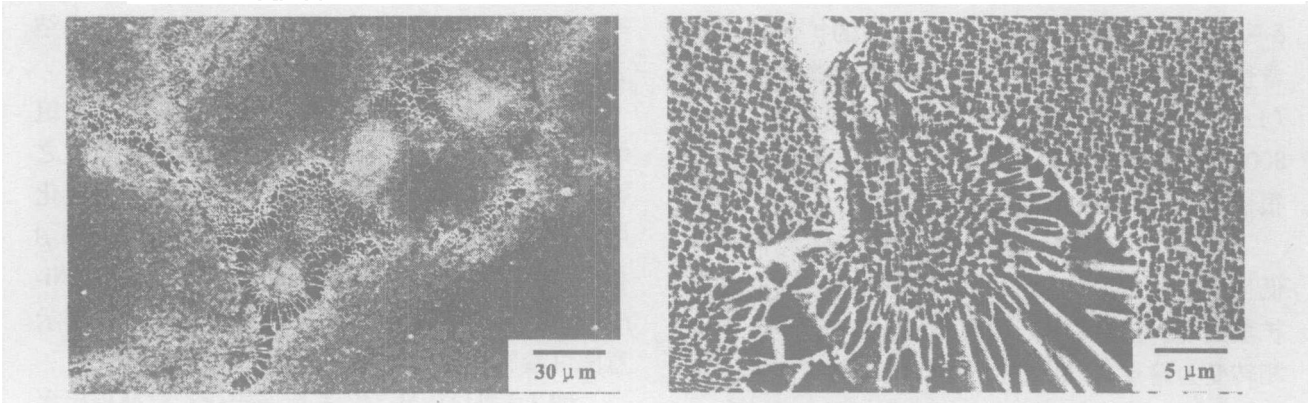


图 1 MAR-M247 金相照片 a) / 共晶相与块状碳化物, b) / 共晶相与文字状碳化物 (SEM)  
Fig 1 SEM micrographs of MAR-M247 a) / eutectic phase and blocky carbide, b) / eutectic phase and script carbide  
/ 共晶相及碳化物<sup>[3~6]</sup>. 图 1 系本实验镍基超合金 MAR-M247 的金相照片, 从图中可观察到、/ 共晶及碳化物相的分布状况 (a) 以及共晶相及文字状 (Script) 碳化物共存时的形貌 (b).

2) 高温热腐蚀影响

图 2 系 910 /6 h HTHC 试验后之试片截面金相照片. 图中示出该试片含有两层组织的皮膜. 据 WDS 分析: 其外层主要由 Ni 及 Co 和少量的 Al 及 Cr 等元素组成; 而内层则主要包含 Ni, Cr, Al 及 W. EDS 分析表明, Co 的分布趋向于在试片表面附近富集, 但其下有一 Co 的贫乏区, 此乃 Co 从试片内部扩散至表面富集导致的结果. 另发现内层皮膜与基材之界面处附近有较多量的 S, 此现象可作为 HTHC 过程乃经先硫化, 再氧化而后释放出硫, 使

S 进入材料更内部的证据. 而在基材靠近皮膜处, 或更深入的基材内部晶界处发现有空孔出现. 空孔产生的原因: 在氧化、硫化过程中, 随着金属离子的不断向外扩散, 金属空位浓度亦不断向内增加. 最终, 在晶界及碳化物周围发生了空位凝聚现象<sup>[3]</sup>.

2.2 铝化涂层抗高温热腐蚀性质

1) 形成机构与显微组织观察

铝化涂层在镍基超合金上的形成机构, 依据表面处理时使用不同的铝粉浓度大致可分为两大类: 一为高铝, 一为低铝<sup>[7~10]</sup>. 而 Lin 等<sup>[11]</sup>更按涂层中 Al 及基材中 Ni 的扩散特性, 将低铝的铝化层再区分为: 中铝及低铝. 照此, 铝化涂层的形成机构便有

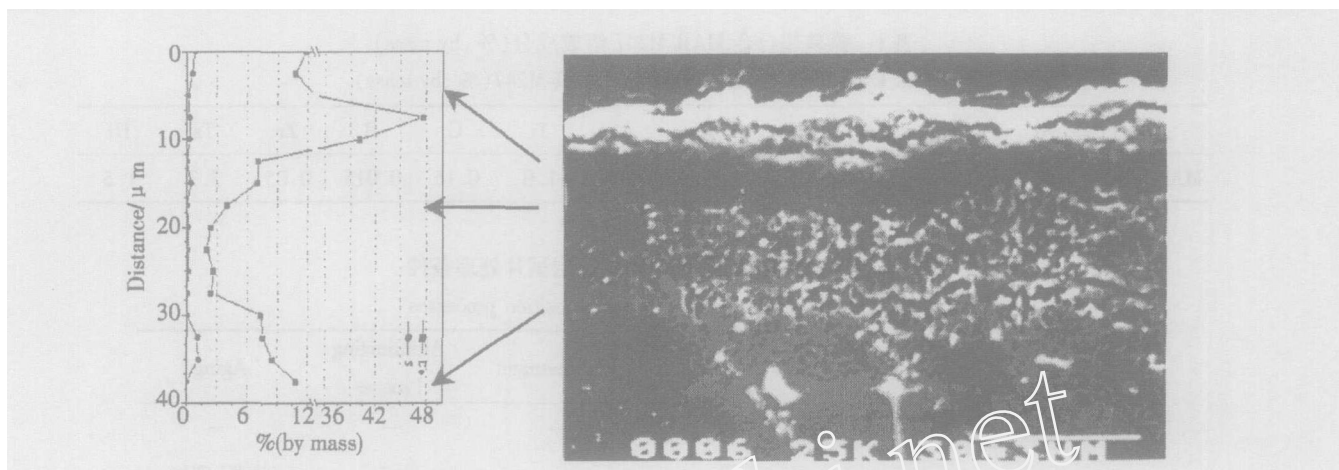


图 2 910 °C/6h条件下, MAR-M247截面金相照片及其 EDS分析

Fig 2 SEM micrograph of the corroded MAR-M247 sample at 910 °C for 6 h and its EDS analysis

### 3 大类.

对高铝的铝化涂层,其铝化层的形成是藉外界的 Al 向基材内部扩散,并和基材内的 Ni 形成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  相. 由于高活性铝在  $\gamma$  相中的扩散速率非常快,故其铝化处理时,可将铝化温度调整的较低 (Low-Temperature High Activity, LTHA), 即使在 800 ~ 900 °C 如此低温的范围内,铝化层的厚度亦会很快增厚,故铝化时间亦比较短.

高铝铝化处理后,由铝化层产生之  $\gamma$  相的熔点低且机械性质不佳. 所以,必须再经过第 2 阶段的扩散处理 (通常约在 1 050 ~ 1 100 °C 之间),使  $\gamma$  相转变为熔点高、机械性质较佳且抗高温腐蚀能力较强的  $\delta$  相<sup>[7, 11, 12]</sup>,这时的铝化涂层会形成具有 3 层结构的组织:外层为含有  $\text{Cr}$  或  $\text{W}$ 、 $\text{Mo}$  及原先存在于基材中的碳化物;中间层为一固溶状态的单相层;最内层则为包含碳化物及  $\gamma$  相等析物的复杂组织<sup>[7, 11]</sup>.

低铝的铝化处理能直接产生  $\delta$  相铝化层,其产生系因基材中 Ni 向外扩散至表面和 Al 形成了富含镍 (Ni-rich) 的  $\delta$  相. 但因此过程 Al 的活性较不活泼,从而使铝化层的厚度增长. 其铝化温度一般比高铝处理时的高,时间亦较长. 此种高温低活性 (High-Temperature Low Activity, HTLA) 的铝化处理使形成的低铝化涂层含有两层结构的组织:外层为 Ni-rich  $\delta$  相,且不含任何析出物;内层则和高铝铝化层之最内层相同,均为包含碳化物及  $\gamma$  相等析出物的结构.

无论是高铝或低铝的铝化涂层,其相似的内层结构之形成均可认为:从基材中  $\gamma$  相分解出的镍

原子向材料表面扩散造成. 而当  $\delta$  相中的镍减少时,它又会转变为  $\gamma$  相,故而原本一些溶解在  $\delta$  相中的合金元素如  $\text{Cr}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Mo}$  等,因在  $\gamma$  相的溶解率较低而被析出,并与自基材扩散而来的碳元素结合而成金属碳化物.

中铝的铝化处理过程及其形成的铝化涂层组织均和低铝者类同. 惟中铝铝化涂层开始形成之初,乃由于铝向基材内部扩散,及基材内镍向铝化层的扩散,使得铝化涂层的外层结构为 Al-rich 相层;内层则为包含碳化物及  $\gamma$  相等析出物的 Ni-rich  $\delta$  相. 上述低铝及中铝铝化涂层的生成机构示意图可参看文献 [11].

图 3 系 MAR-M 247 试片经铝化涂层处理后之

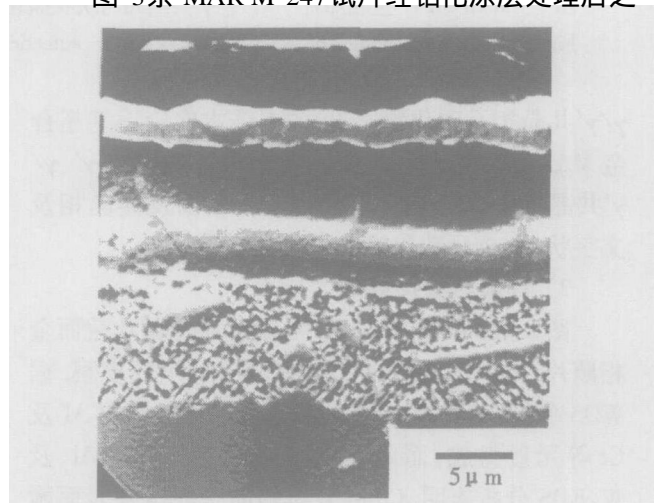


图 3 MAR-M247试片经 RT-21 铝化涂层后之截面金相照片

Fig 3 SEM micrograph of aluminate coating on the MAR-M247 sample

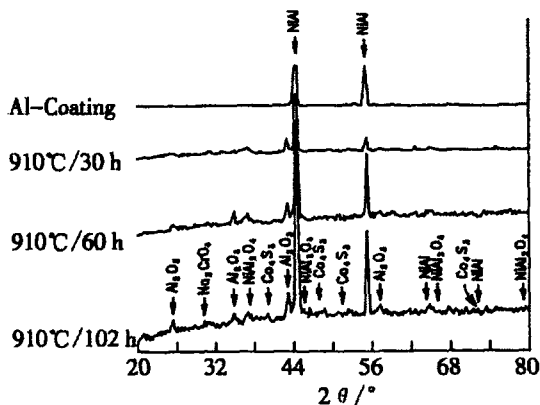


图 4 铝化涂层试片经 HTHC 后之 XRD 衍射图

Fig 4 X-ray spectra of the scales formed on corroded aluminate-coating samples for HTHC

截面金相照片。由图可见,该皮膜分为两层,外层主要元素为 Al 和 Ni,经 XRD 分析知为  $\gamma$ -NiAl 相(见图 4);内层主要除了 Al 和 Ni 外,尚含有 Cr、W、及 Co,其主要组织亦为  $\gamma$  相,但其结构较外层复杂许多,包括有富含 W 与 Cr 的  $\delta$  相、MC 和  $M_{23}C_6$  等碳化物析出相<sup>[11~13]</sup>。

图 5 为 MAR-M247 铝化涂层试片的截面经过浸蚀后的金相照片. 如图所见, 涂层靠近表面之相晶粒内有一些空孔 (a, 放大如 b) 存在, 究其原因可能是粉浴法铝化涂层处理过程产生的夹杂物<sup>[14]</sup>, 并在金相浸蚀时遗留下来的. 这些表面上的夹杂物通常会先被熔融的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  所侵蚀, 使涂层表面发生局部腐蚀. 即如图 6 所示, 该铝化涂层表面的形态并非非常致密, 且有一些颗粒状物质分布其上.

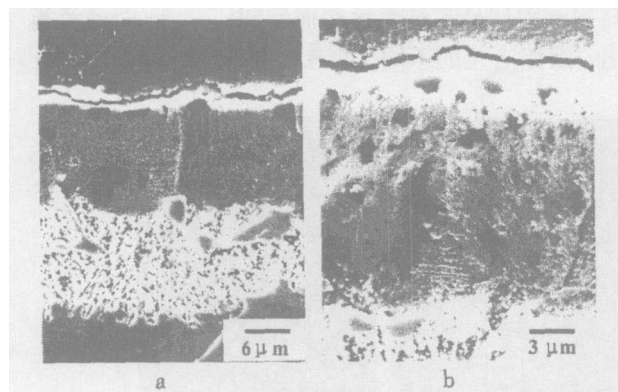


图 5 铝化涂层试片截面金相照片

Fig 5 SEM micrograph of the cross section of aluminide coating sample

## 2) 热腐蚀行为与显微组织观察

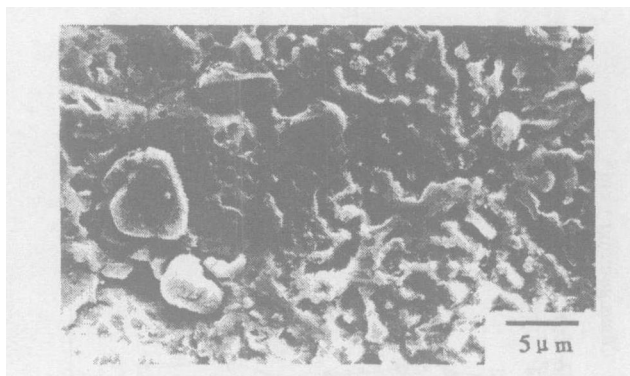
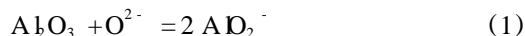


图 6 铝化涂层试片表面金相照片

Fig 6 SEM micrograph of the surface of aluminide coating sample

镍基超合金之铝化涂层在高温环境下，相会分解出 Al，在材料表面形成一层薄的  $Al_2O_3$  层。由于  $Al_2O_3$  层的剥落使 相的 Al 逐渐被消耗，进而转变为较不具抗高温腐蚀性的 相。这样，涂层便无法再提供足够的 Al 以形成  $Al_2O_3$  保护层，导致基材容易遭受到高温腐蚀的侵蚀而破坏。在高温环境下，如有  $Na_2SO_4$ 、 $SO_3$  或  $SO_2$  等存在时，会有大量的  $O_2$  及  $O^{2-}$  被释放出来，造成铝化涂层表面出现碱性熔渣 (Basic flux) 的现象。在碱性熔渣的环境里， $Al_2O_3$  层将变得非常不稳定。因为，在此环境下该层会溶解成  $AlO_2^-$ ，并大量消耗掉涂层中的 Al，使涂层组织很快转变为抗高温腐蚀能力较差的结构，导致基材被迅速侵袭。相关反应式如下<sup>[15]</sup>：



然而,铝化处理时,如加入 Cr,则氧离子的活性 (Oxygen ion activity)会因为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层的生成而有式 (2) 的反应,即体系由碱性降低到中性范围,从而抑制了式 (1) 的发生<sup>[11, 14]</sup>.

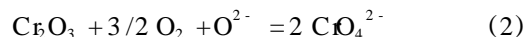


图 7 为 MAR-M247 经 RT-21 铝化涂层处理后在 910 °C 热腐蚀条件下,质量增加量随时间的变化关系,显示该铝化涂层对于抗热腐蚀能力有增强的效果。若再延长试验时间,则如图 8 所示,无论基材 (MAR-M247) 或其含铝化涂层的试片经 183 h 热腐蚀试验后,其腐蚀程度都已非常严重,此表明,对长时间在 HTHC 环境,其抗热腐蚀能力仍须再加以改善。

### 3) 化学组成分析

在 HTHC 环境下, 铝化涂层试片会在其表面形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜. 然而, 因熔融状态的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  于硫

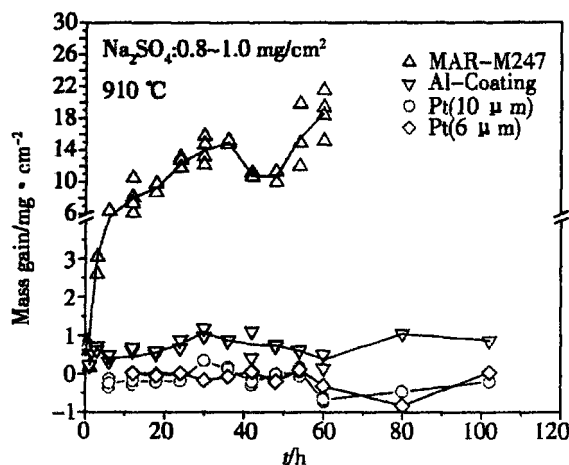


图 7 HTHC-时间对质量增加量变化之热腐蚀曲线

Fig 7 Effect of time on the weight gain for HTHC

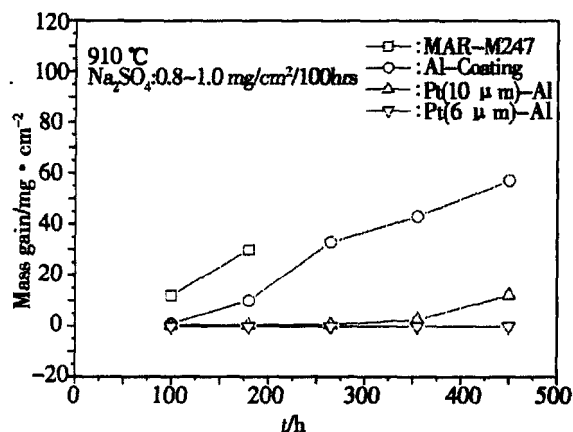


图 8 HTHC之长时间对重量增加量变化之热腐蚀曲线

Fig 8 Effect of long time on the weight gain for HTHC

化作用的同时会分解出  $\text{Na}_2\text{O}$ , 使得  $\text{O}^{2-}$  的浓度升高而生成碱性熔渣. 在碱性熔渣环境中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  非常不稳定, 极易溶解成  $\text{AlO}_2^-$ , 使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜遭到破

坏<sup>[15,16]</sup>. 图 9 为铝化涂层试片经 910 °C、60 h HTHC 试验后, 其遭受局部侵蚀区域的截面金相及其合金元素分布状况. 如图, 该截面上半部为已受到腐蚀的铝化涂层皮膜部分; 下半部则属于基材部分, 从基材内两个条状区域的合金元素分布可知, 富含 Hf 等合金元素的碳化物周围组织仍为热腐蚀的优先位置. 而且, 硫已进入基材的内部, 促使更进一步的侵蚀.

图 10a 为另一腐蚀状况的金相照片, 图中靠近环境/皮膜界面处似有一比较致密的层状组织存在. 由图 10b 之 W 的分布看, W 形成的高挥发性氧化物被抑制在一较致密氧化层以内, 无溢出现象.

#### 4) XRD 分析

据图 4, MAR-M247 铝化涂层于热腐蚀前, 其表面的结构主要为  $\gamma$  相; 热腐蚀试验开始后, 表面便有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜产生. 延长至 30 h, XRD 谱线就出现了许许多多小的衍射峰, 显示在高温环境下, 基材之合金元素有扩散到涂层表面形成金属氧化物或硫化物的趋势.

### 3.3 白金铝化涂层抗高温热腐蚀性质

#### 1) 涂层形成机构与显微组织观察

为进一步提高材料的抗热腐蚀能力, 常在铝化涂层中添加一些贵金属 (如 Pt) 或 Cr 于铝化涂层处理前先电镀一层白金的主要目的是使涂层表面形成一单相结构, 藉以阻止氧、硫的侵入. 此种白金铝化涂层的形成, 同样具有 LTHA 及 HTHA 两种条件. 其中由 LTHA 产生的涂层结构, 系铝由涂层向基材扩散而形成; HTHA 产生的涂层结构, 则为基材内的镍向外扩散至涂层而形成<sup>[17~19]</sup>. 前面已经指出, 因铝活性的不同, LTHA 和 HTHA 两种涂层的

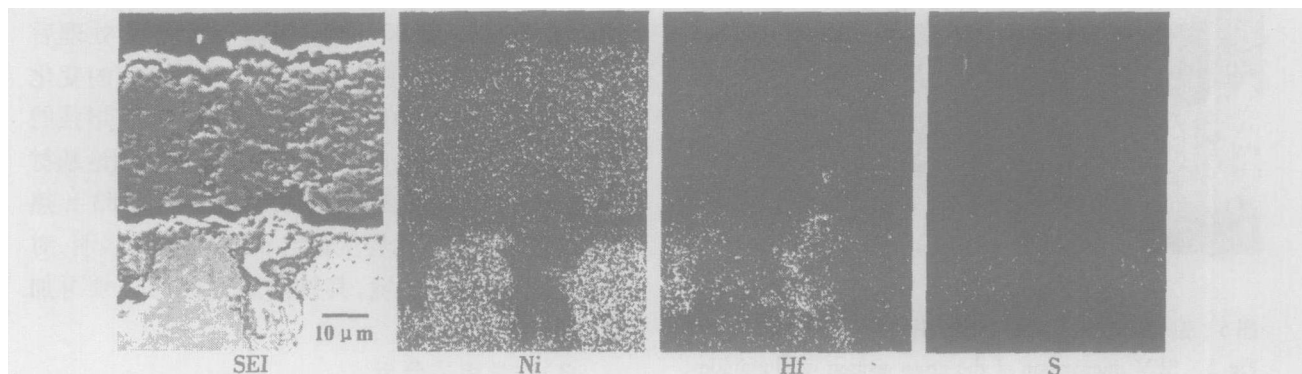


图 9 910 °C/60h 条件下, 铝化涂层试片截面合金元素分布状况 (WDS)

Fig 9 SEI micrograph of corroded alumina-coating sample at 910 °C for 60h, and X-ray mapping

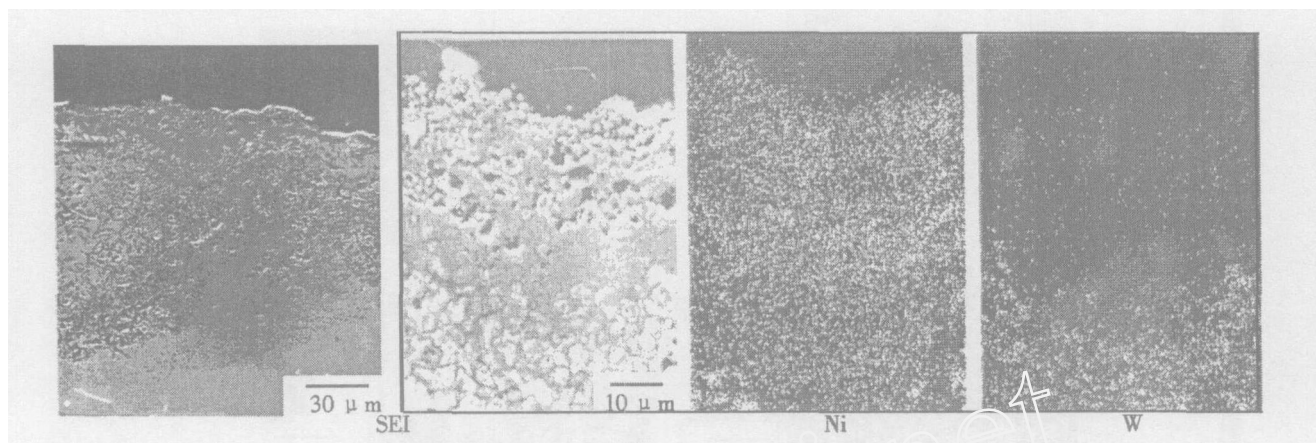


图 10 910 °/60h条件下,铝化涂层试片腐蚀区截面金相照片(SEI)和局部截面合金元素(Ni,W)分布状况

Fig 10 SEM micrograph of corroded alumina-coating sample at 910 ° for 60h, and X-ray mapping

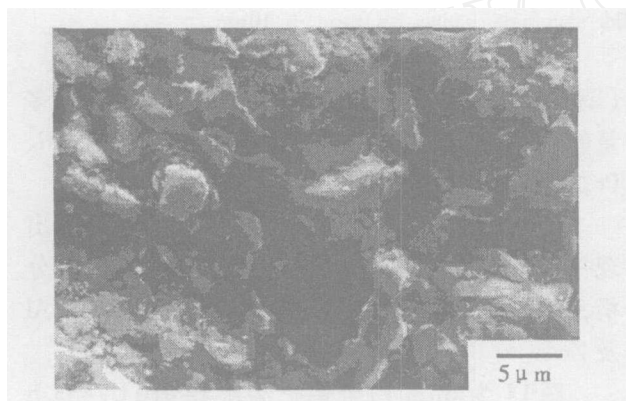


图 11 MAR-M247试片经白金铝化涂层处理后表面形貌

Fig 11 SEM micrographs of the platinum-modified alumina coating

铝化处理时间、处理温度均有所不同,从而导致涂层组织亦各不相同,有关这方面在林氏的研究中有详细的叙述<sup>[15]</sup>。

Malush<sup>[17]</sup>发现,向外扩散型(Outward)的 HTLA 在改善抗热腐蚀性的成效上较之向内扩散型(Inward)的 LTHA 要佳。又 Streiff 等<sup>[8]</sup>指出,HTLA 涂层改善热腐蚀性质的原因主要为:涂层中 NiAl 区域内的 Pt 有加速铝向外扩散的能力。因此,当涂层外层的  $Al_2O_3$  保护性皮膜遭受到破坏时,会因为铝的迅速补充,使  $Al_2O_3$  皮膜快速地再生出来。而且,涂层中的 Pt 于氧化时所产生的蒸汽也具有增强  $Al_2O_3$  皮膜与涂层之间附着力的效果。因此,使  $Al_2O_3$  较不易遭到因温度激烈变化而产生的应力破坏<sup>[8,15]</sup>。

综上,于铝化涂层添加白金镀层的优点有:白金在涂层表面之  $\gamma$  相中形成了  $PtAl_3$  (HTLA) 的双

相结构,此  $PtAl_3$  相之存在可使当涂层外形成之保护性氧化铝皮膜遭到破坏时,迅速使铝扩散至涂层表面再生成连续性的  $Al_2O_3$  皮膜;而且由白金生成的  $PO_2$  蒸汽存在于  $Al_2O_3$  皮膜中时,可加强皮膜与氧化物间的附着力,以减少  $Al_2O_3$  皮膜的破坏。然而,白金铝化涂层亦有其应用上的缺点,如  $PtAl_3$  相之热不稳定性 (Thermal Instability) 和脆性 (Brittle),因而生成的涂层机械性能不佳<sup>[8]</sup>。

MAR-M247 经白金铝化涂层处理后可区分为两层结构:外层为  $PtAl_3 + NiAl$  的双相结构,据 XRD 分析,靠外侧部份为  $PtAl_3$  相<sup>[18]</sup>;内层结构主要为  $\gamma$  相,类似纯铝化涂层之内层组织,亦含有  $\gamma$  相、碳化物等析出相<sup>[7,9]</sup>。从试片表面的金相照片(图 11)立可看出,白金铝化涂层的表面形态较纯铝化涂层致密。

## 2) 热腐蚀行为与显微组织观察

据图 7 可知,白金铝化涂层之抗热腐蚀性质较铝化涂层者更佳,无论是 6  $\mu m$  或 10  $\mu m$  之白金铝化涂层,其质量增加量均很低,且不随时间之延长而有明显的变化。如图,即使是经过 102 h 试验,此两种白金铝化涂层之试片均未遭受到热腐蚀的明显侵蚀。

又据图 8,对 6  $\mu m$  白金铝化涂层试片经 183 h 之长时间热腐蚀试验后,其质量改变量有增加的趋势;356 h 后的变化更加明显。而 10  $\mu m$  白金铝化涂层试片,则在 453 h 的试验期间内均无明显的质量改变量变化。由此可知,后者(10  $\mu m$  白金镀层)之抗热腐蚀性质较前者(6  $\mu m$  白金镀层)为佳。

图 12 示出 6  $\mu m$  及 10  $\mu m$  白金铝化涂层截面金相照片。由图可见,两者之最外层皆为  $PtAl_3 +$



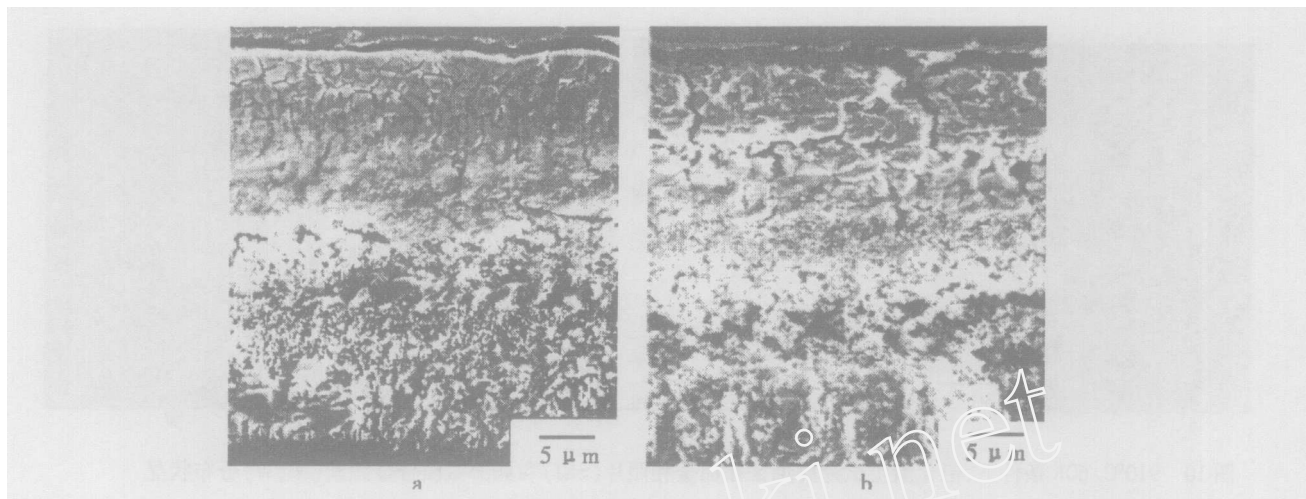


图 12 白金铝化涂层试片截面金相照片 a) 6μm, b) 10μm

Fig 12 SEM micrograph of the platinum-modified aluminate coatings a) 6μm, b) 10μm

$\text{NiAl}$  之双相结构, 且其厚度无明显差别, 此点与林氏论文中之结果相符<sup>[15]</sup>. 该两试片经 910 °C 热腐蚀试验达 102 h 后, 表面呈灰色, 且无任何遭受热腐蚀侵蚀的痕迹. 对 6 μm 白金镀层的试片, 经 183 h 热腐蚀试验后, 发现试片的上下两表面各有两处类似于铝化涂层试片遭受热腐蚀侵蚀般的绿色腐蚀生成物出现, 此与热腐蚀试验质量改变量开始变化现象相符. 虽然随着试验时间的延长, 腐蚀点位并不增加, 但原来已受到侵蚀的 4 个腐蚀点, 因腐蚀区域逐渐扩大而益形严重.

### 3) 化学组成分析

图 13 为 10 μm 白金铝化涂层试片经 910 °C / 60 h HTHC 实验后之截面金相照片. 从图中可发现, 在涂层内部存在许多空孔, 且大部分平行地分布于试片表面. 原因为热腐蚀的过程中, 涂层会提供铝离子在试片表面形成具保护性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜. 但在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜连续生成的同时, 涂层内供应铝离子的区域会同时产生大量的阳离子空位. 然而, 铝在  $\text{PtAl}$  相的扩散速率较在  $\gamma$  相的要快许多的, 以致来自内层  $\gamma$  相扩散补充的 Al 供应不及, 结果造成空位非常容易在靠近  $\text{PtAl}_2 + \gamma$  相层 / 相层界面的地方附近凝集而形成平行于表面的空孔. WDS 分析表明, 各合金元素的分布状况是: Al 和 O 在涂层表面有较集中的现象, Pt 则因在外层部位形成  $\text{PtAl}_2$  相而集中在外层皮膜中. 另外, Cr 亦在涂层表面有凝聚的现象.

实验表明 6 μm 白金铝化涂层试片经 910 °C / 60 h HTHC 试验后其表面形态呈现块状结构聚集

(图略). 据 EDS 的分析, 似乎为  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 并含较多的 Pt 和 Ni 而块状结构间的则为富含 Al 及 Ni Pt 的组织, 且未见有 S 的存在.

延长试验时间至 910 °C / 120 h, 则涂层表面出现一些类似熔融态冷却所产生的龟裂. 据 EDS 分析, 其组成主要成分为 S, 并富含合金元素 Ni, Al 及 Zr.

图 14 为 6 μm 白金铝化涂层经 910 °C / 453 h HTHC 试验后, 其横截面 4 个腐蚀区之两个的金相照片, 如图, 这可能是 910 °C / 102 h 下的熔融区被进一步腐蚀后造成的, 其局部腐蚀之最大腐蚀深度已超过基材厚度的 2/3 以上, 且腐蚀生成物的形态是层层堆叠的. WDS 元素分布分析表明, 在腐蚀区与基材邻接处, 表层并未含 Pt, 而基材内部, 则有 S 的富集, 可知 S 已进入基材内部. 据 SEI 分析 (图

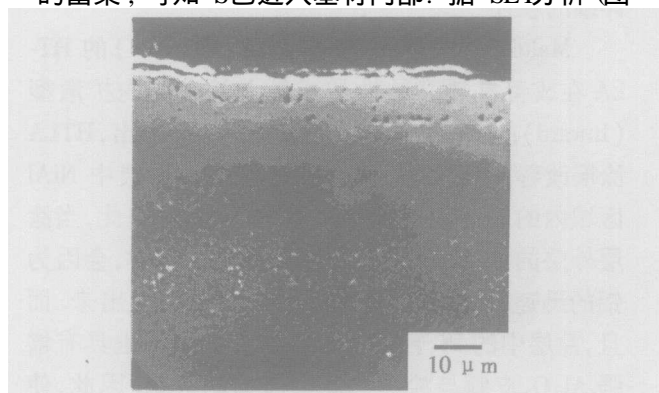


图 13 910 °C / 60 h 条件下, 白金铝化涂层试片截面金相照片

Fig 13 SEI micrograph of corroded platinum-modified aluminate coating sample at 910 °C for 60 h

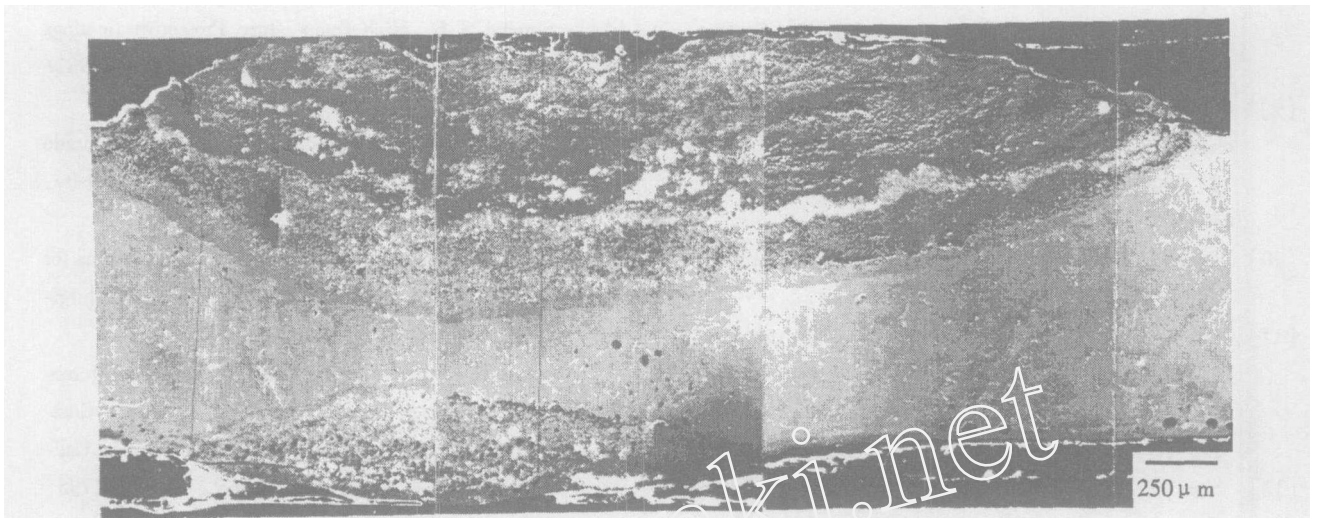


图 14 910 °C/453 h 条件下,白金铝化涂层试片截面金相照片 (6 μm)

Fig 14 SEM micrograph of corroded platinum-modified aluminate coating sample at 910 °C for 453 h (6 μm)

略),显示该试片左侧靠上方处有一大的空孔存在,其形成原因尚不清楚,然而在此空孔的四周具有明显的 W 集中现象,这可能是热腐蚀过程中, W 的氧化物因无法以蒸汽方式排出试片表面,而空孔内又具有存置较多量气体的空间,造成 W 发生扩散并在空孔四周聚集。

#### 4) XRD 分析

虽然,白金铝化涂层试片表面经 910 °C/60 h HTHC 试验后发现其涂层内部已有空孔凝聚的现象(图 13),XRD 分析表明,该表面似乎与未经热腐蚀的试片相同,均仅存在  $\text{PtAl}_2$  相,而无其它新相出现。但在经历 910 °C/453 h 的长时间试验下,则无论是 10 μm 的或 6 μm 的白金铝化涂层,两种试片表面除了仍存  $\text{PtAl}_2$  相,其 XRD 的谱线都还显示出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰(图略)。

### 3 结 论

1) 铝化涂层可以明显抑制 MAR-M247 合金之热腐蚀现象,白金铝化涂层对抑制热腐蚀之效果更明显。铝化涂层试片表面主要组成为  $\text{NiAl}$  相,而白金铝化涂层试片之表面主要组成为  $\text{PtAl}_2$  相,此两种组成在 910 °C 之 HTHC 环境中的抗蚀性较 MAR-M247 合金为佳。

2) 白金铝化涂层内的单相  $\text{PtAl}_2$  相层 /  $\text{PtAl}_2$  双相层界面附近会产生大量的阳离子空位凝聚,而形成平行于试片表面的空孔。

3) 白金镀层的厚度对于白金铝化涂层中形成  $\text{PtAl}_2$  双相层厚度大小影响不大。但长时间的

910 °C 热腐蚀实验中,6 μm 白金镀层的白金铝化涂层试片表面发现有局部腐蚀的现象发生,而 10 μm 者无此现象发生,显示白金镀层厚度较厚,对于抗 HTHC 能力仍有较佳的效果。

### 参考文献 (References):

- [1] Materials Technology & Engineering[M]. Taiwan: Chinese Society for Materials Science, 1985. 47 ~ 67.
- [2] Nathal M V, Maier R D, Ebert L J. The Influence of cobalt on the microstructure of the nickel-base superalloy MAR-M247[J]. Metallurgical Transaction, 1982, 13 (A): 1 775 ~ 1 783.
- [3] Mirowec S, Werber T. Gas Corrosion of Metals[M]. 1973. 410 ~ 413.
- [4] Janowski G M, Heckel R W, Pletka B J. The effects of tantalum on the microstructure of two polycrystalline nickel-base superalloys: B-1900 + Hf and MAR-M247[J]. Metallurgical Transactions A, 1986, 17 (A): 1 891 ~ 1 905.
- [5] Rapp R A. High Temperature Corrosion Columbus[M]. Ohio: The Ohio State University. 47 ~ 93.
- [6] Birks N, Meier G H. Introduction to High Temperature Oxidation of Metals[M]. 1982. 91 ~ 158.
- [7] Dust M, Deb P, Boone D H. Structure and 700 °C hot corrosion behavior of chromium modified platinum-aluminate coatings[J]. J. Vacuum Society Technology A, 1986, 4 (6): 2 571 ~ 2 576.
- [8] Streiff R, Cerclier O. Structure and hot corrosion behav-



- ior of platinum-modified alum inide coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1987, 32: 111 ~ 126
- [9] Farrel M S, Boone D H. Oxide adhesion and growth characteristics on platinum-modified alum inide coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1987, 32: 69 ~ 84.
- [10] Boone D H, Crane D A, Whittle D P. [J]. Thin Solid Films, 1981, 84: 37 ~ 38
- [11] Lin C C, Tu D, Shen P, et al A study of the oxidation and hot corrosion resistance of alum inide coating on rene 80 superalloy[J]. Chinese J. of Materials Science, 1984, 16A (2): 74 ~ 86
- [12] Shen P, Gan D, Hwang S L. Defect microstructure in alum inide coatings[J]. Materials Science and Engineering A, 1988, 101: 143 ~ 147.
- [13] Wu W T, Rahmel A, Schor M. Role of platinum in the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Induced hot corrosion resistance of aluminum diffusion coatings [J]. Oxidation of Metals, 1984, 22 (1 ~ 2): 59 ~ 250.
- [14] Singhal S C. High-Temperature Protective Coatings [M]. Warrendale, Pa : Metallurgical Society, 1982 135 ~ 187.
- [15] Lin K F (林坤丰). A study of the platinum-alum inide coating in N 713LC [D]. Taiwan: Taiwan University, 1985.
- [16] Goebel J A, Pettit F S, Goward G W. Mechanisms for the hot corrosion of nickel-base alloys[J]. Metallurgical Transaction, 1973, 4: 261 ~ 278.
- [17] Malush E. An Investigation of the Hot Corrosion Protective Behavior of Platinum Modified Alum inide Coatings on Nickel-Base Superalloys [Z]. Monterey, California: Naval Postgraduate School, AD-A181795, 1987.
- [18] Huang C M (黄忠梅), Lin K L (林光隆). The study of platinum-alum inide coating on nickel-base superalloy [A]. in: Proceedings of the 1991 Annual Conference of the Chinese Society for Materials Science [C]. Taiwan, 1991. 542 ~ 543.

## Effects of Alum inide and Platinum-Alum inide Coatings on the Hot Corrosion Behavior of MAR-M247 Nickel-Based Superalloy

I K Lee<sup>\*1</sup>, W. T. Tasi<sup>2</sup>, J. T. Lee<sup>2</sup>

(1. *Missile and Rocket Systems Research Division, Chung-Shan Institute of Science & Technology, Taiwan, China;*  
2. *Department of Materials Engineering, Cheng-Kung University, Taiwan, China*)

**Abstract:** This study is to investigate the high temperature hot corrosion behavior of alum inide coating and platinum-alum inide coating on Ni-base superalloy MAR-M247. On the platinum-alum inide, alum inide and the base metal, respectively, by the salt spraying method. The resistances to hot corrosion of platinum-alum inide coating, alum inide coating and the base metal were evaluated by the variations of weight gains. Alum inide and platinum-alum inide coating showed significantly beneficial effect on inhibiting the hot corrosion of MAR-M247. But that of the platinum-alum inide coating was even much better. The alum inide coating surface was composed of  $\text{NiAl}$ , and that of the platinum-alum inide coating was  $\text{PtAl}$ . Both two phases could provide better resistances to hot corrosion than that of MAR-M247 in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , at 910 °C.

**Key words:** Nickel-based superalloy, Hot corrosion, Alum inide coating, Platinum-alum inide coating