

多层结构热障涂层的抗热震性能

李江涛¹, 李争显², 刘林涛³, 胡 祯³

(1. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

摘 要: 采用电子束物理气相沉积技术 (EB-PVD) 在镍基单晶合金 N5 基体上制备了双层热障涂层 (粘结层+陶瓷层) 和三层热障涂层 (粘结层+混合层+陶瓷层), 并对 2 组涂层体系的热循环性能进行 1100 °C 保温 5 min 水冷的热震实验, 采用扫描电镜、能谱仪以及 X 射线衍射对其微观组织结构进行了分析。研究发现, 在粘结层和陶瓷层之间添加的混合层 (NiCrAlY+YSZ) 能够延缓 TGO 层的生长, 并具有缓解内应力的作用, 两者的共同作用使得三层结构的热障涂层表现出更为优异的热匹配性。

关键词: 热障涂层; TGO; 热震; 匹配性

中图法分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)08-2435-05

热障涂层 (thermal barrier coatings, TBCs) 是将陶瓷材料涂覆在合金表面以提高合金的抗高温氧化腐蚀能力、降低表面工作温度的一种热防护技术^[1]。传统的双层 TBCs 一般由金属粘结层和隔热陶瓷层组成, 主要应用在航空发动机涡轮叶片表面上, 来降低叶片基体的工作温度、延长叶片寿命。涡轮叶片在服役时, 表面温度一般在 1000 °C 以上, 其中推重比为 10 的一级航空发动机涡轮前进口温度已达到 1950 K 左右^[1]。随着航空发动机的发展, 涡轮叶片服役温度也将会不断提高, 在高温的热冲击下, 由于涂层中陶瓷与金属热膨胀系数有较大的差异, 在温度巨变的同时会产生较大的热应力, 易导致涂层内部产生微裂纹, 裂纹的延伸与扩展最终会导致涂层剥落失效^[2,3], 金属与陶瓷的热不匹配性是热障涂层失效的主要原因。

近年来, TBCs 涂层热匹配性的研究备受关注, 陶瓷层改性^[4]以及粘结层改性^[5,6]的研究均取得了显著进展。北京科技大学的 Wu^[7]认为金属层与陶瓷层的热匹配性与陶瓷层的热稳定性有关, 通过 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 改性陶瓷层后, 发现改性的涂层寿命相比传统双层结构 TBCs 寿命提高了近 1.5 倍, Schulz^[8]等人认为热生长氧化物层 (TGO) 的生成是影响热不匹配性的一个主要因素, 用 Pt 改性粘结层后, 在 1100 °C 下进行热循环实验, 发现涂层的寿命得到了提高。除此之外, 金属到陶瓷成分连续变化的梯度热障涂层的研究也备受关注, 但由于制备技术不成熟, 理想的梯度热障涂层一直发展很慢^[9]。

为了提高传统双层热障涂层的匹配性, 本研究从简

单易行、实用高效的角度出发, 采用电子束物理气相沉积技术 (EB-PVD) 在镍基单晶高温合金 N5 基体上制备了一种新型的三层系统热障涂层 (粘结层+混合层+陶瓷层), 研究了混合层对 TBCs 热匹配性能的影响。

1 实 验

采用 Ni 基高温合金 N5 (成分见表 1), 并加工成规格为 $\Phi 15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的圆柱形试样作为基体, 采用质量分数 7%~8% 氧化钇稳定的氧化锆 (7%~8% YSZ) 作为陶瓷层材料, 采用 NiCrAlY (名义成分为 Ni-22Cr-8Al-0.2Y) 作为粘结层材料。将试样用砂纸逐级打磨, 直至 1000#, 用钼丝穿接后浸入丙酮中, 进行 20 min 的超声波清洗, 清洗后吹干放入 EB-PVD 设备真空室中, 分别沉积了 NiCrAlY/YSZ (N/Y) 和 NiCrAlY/NiCrAlY+YSZ/YSZ (N/N+Y/Y) (N 表示粘结层, Y 为陶瓷层, N+Y 为混合层) 2 种体系的涂层。然后对 2 种 TBCs 试样进行热震, 实验方法是将马弗炉升温至 1100 °C, 然后把试样放入其中, 保温 5 min, 随后取出迅速放入冷水中进行冷却, 吹干, 此为 1 个循环。热震过程中观察涂层宏观形貌变化, 并拍照记录, 剥落面积大于 20% 视为涂层失效, 采用 SEM (日本电子株式会社, JSM-6460 钨灯丝扫描电子显微镜) 对制备态及热震后的试样进行表面及截面观察, 采用 EDS 对试样微区化学成分进行分析, XRD 对制备态表面及失效后试样表面进行物相分析, 并采用应力计算公式从理论上计算 2 种涂层间热应力大小。

收稿日期: 2017-08-09

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) (2012CB625105); 陕西省海洋先进金属材料创新团队 (2016KCT-27); 西安建筑科技大学博士创新基金 (6040300566); 陕西省稀有金属材料表面工程技术研究中心 2015 年后补助

作者简介: 李江涛, 男, 1990 年生, 硕士, 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: ljtwgh@163.com

表 1 基体合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of substrate (wt%)									
Ni	Cr	Co	W	Al	Ta	Mo	Re	Hf	C
Bal.	7.0	7.5	5.0	6.2	6.5	1.5	3.0	0.15	0.05

2 结果与讨论

2.1 制备态表面及断面形貌分析

图 1 为制备态表面宏观及微观形貌, 可以看出 EB-PVD 沉积后的热障涂层表面呈深灰色, 2 种结构表面都比较致密, 孔隙较少, 表面较均匀。图 2a、2b 和 2c、2d 分别是双层系统和三层系统制备态在 SEM 下的微观形貌及元素线扫描图谱, 由图可知采用 EB-PVD 制备的热障涂层呈现柱状晶结构, 结构较致密, 层与层之间结合较好。N+Y 层采用陶瓷层和粘结层同时沉积方法制得, 从线扫描结果来看三层涂层中 Ni、Zr 元素有明显的阶梯型过渡, 可以说明三层结构涂层实现了化学成分由陶瓷层向粘结层的过渡变化。

2.2 热震过程表面及断面形貌分析

2.2.1 热震过程中表面分析

从图 3 可以看出热震 100 次后, 2 种结构涂层边缘局部稍微剥落, 但 2 种结构整体完好, 热震 121 次后发现多层结构边缘剥落面积较大, 剥落面积约为 10%, 热震 175 次后, 双层 TBCs 在水冷阶段突然大面积剥落, 剥落面积约为 92%, 涂层失效。三层结构 TBCs 剥落面积约为 18%, 相比减少了约 80%。三层结构 TBCs 抗剥落能力较强。

接着利用扫描电镜对热震 175 次后的试样表面进行

元素分析。分别对双层和三层结构 TBCs 热震失效后未剥落涂层 (A 区) 与表面剥落位置 (B 区) 进行区域面扫描, 图 4 为双层结构表面失效后形貌及 A、B 区成分, 其中 A 区 Zr 和 O 原子分数之和几乎为 100%(微量的 Y 未被检测出来), 可确定为 YSZ 层, B 区主要含较多的

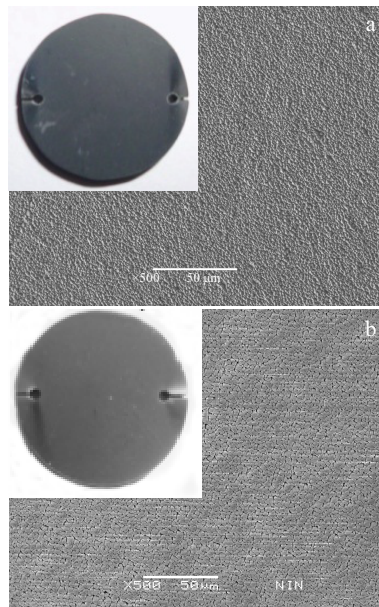


图 1 制备态涂层表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of as-deposited coatings: (a) two layer TBCs and (b) three layer TBCs

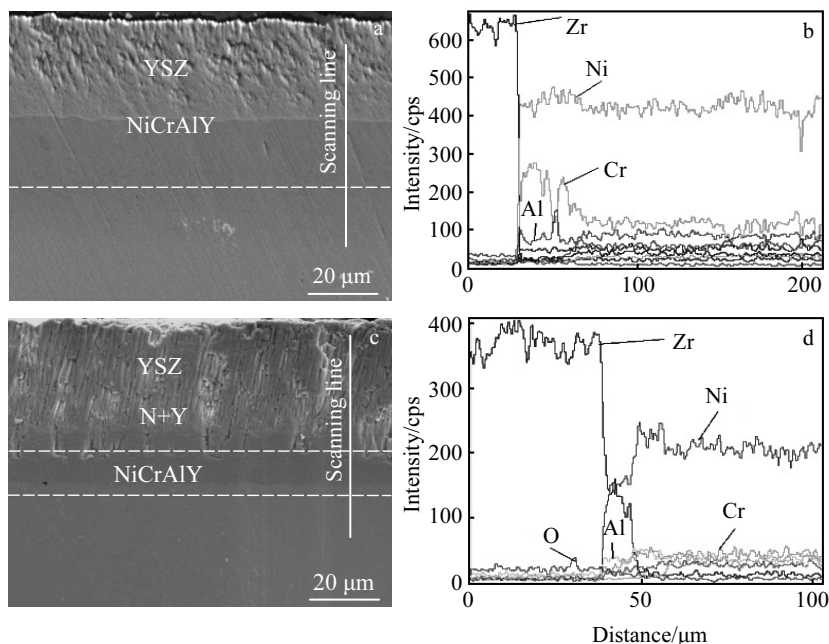


图 2 2 种结构制备态 SEM 截面形貌及 EDS 能谱分析

Fig.2 SEM images (a, c) of cross-section and EDS line scanning (b, d) of as-deposited TBCs: (a, b) two layer TBCs and (c, d) three layer TBCs

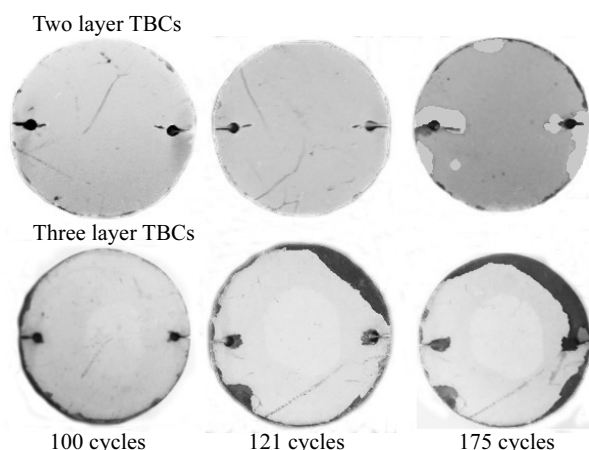


图 3 不同热震次数后热障涂层表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of TBCs after different thermal shock cycles

Ni、Cr、Al、O，可能为粘结层表面或者 TGO（热生长氧化物）层表面，而 TGO 层表面主要成分是 Al_2O_3 ，即便是氧化后期含有 Ni、Cr 氧化物，金属元素与 O 元素比例也严重失衡，故脱落位置不可能为 TGO 表层，于是可以得出双层结构 TBCs 剥落位置是 TGO 与粘结层界面附近。图 5 为三层结构 TBCs 失效后表面形貌及 A、B

区成分，由成分图可以看出 A 区主要含 Zr 和 O，且二者含量占比 95%以上（微量的 Y 未被检测出来），可以断定 A 区为 YSZ 层，而 B 区，O、Al、Zr、Ni、Cr 均有一定的含量，原子分数比约为 $\text{O}:\text{Al}:\text{Zr}:\text{Ni}:\text{Cr}=50:15:6:14:10$ ，O 原子含量较高，可以断定的是剥落位置不在粘结层与 TGO 层界面，又因为该处同时出现了一定的 Zr 含量，因此可以说明脱落位置在混合层与陶瓷层界面或者混合层内部位置。

利用 XRD 对热震 175 次试样剥落面及制备态表面进行物相分析(图 6)，发现制备态表面含有大量的 ZrO_2 ，经热震 175 次后，双层结构表面出现了大量的 Ni_3Al 相以及 Ni、Cr 混合物，无 Al_2O_3 ，这是因为涂层剥落位置位于 TGO/粘结层界面附近，TGO 中含有大量的 Al_2O_3 ，TGO 层的剥落导致 Al_2O_3 的含量减少，以致 X 射线没有检测到，这也进一步证实了双层结构的剥落位置位于 TGO/粘结层界面附近，三层结构由于剥落面积较小物相分析结果仍以 ZrO_2 为主，另外也出现了少许的 Al_2O_3 相和 NiAl_2O_4 相，这是由于剥落位置在混合层与陶瓷层界面，Al 元素最先与 O 反应生成 Al_2O_3 相，随着 Al 元素的消耗，Ni 元素开始与 O、Al 结合形成尖晶石 NiAl_2O_4 ，所以物相检测可以发现 Ni、Al 氧化物，这与

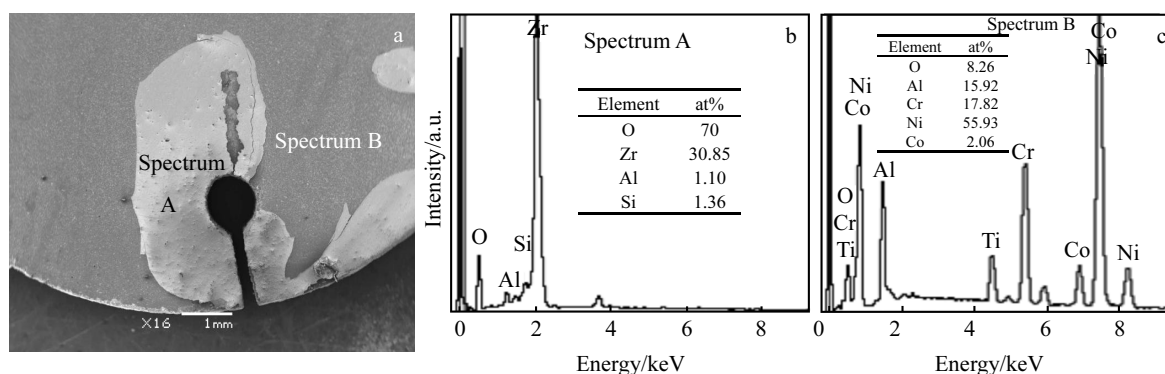


图 4 双层结构 TBCs 失效后表面形貌及不同位置 EDS 图谱

Fig.4 Surface morphology (a) of two layer TBCs after failing and EDS spectra of area A (b) and area B (c)

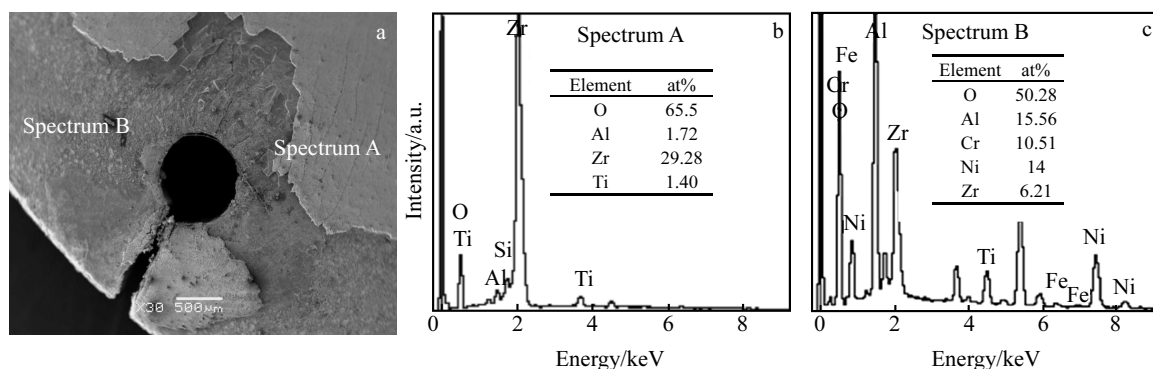


图 5 三层结构 TBCs 失效后表面形貌及不同位置 EDS 图谱

Fig.5 Surface morphology (a) of three layer TBCs after failing and EDS spectra of area A (b) and area B (c)

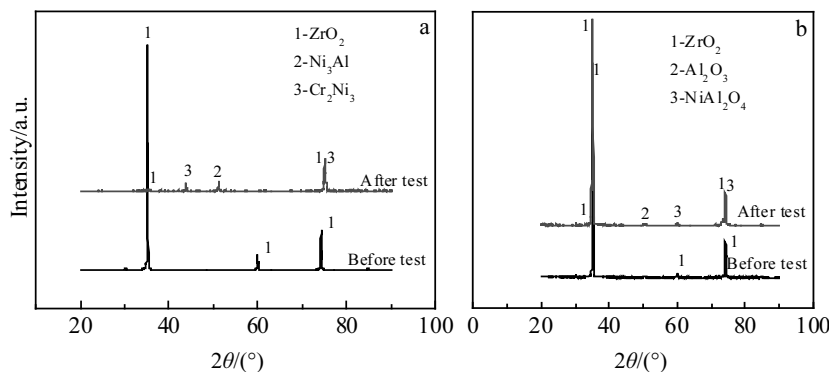


图 6 热震前后试样表面 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of two layer TBCs (a) and three layer TBCs (b) before and after thermal shock

上述涂层剥落位置的判断是一致的。

2.2.2 热震过程中断面形貌分析

经过 100 次热震实验后,由图 7a 可知双层结构 TBCs 出现了明显的热生长氧化物 (thermally growth oxides, TGO) 层,厚度约为 $2\ \mu\text{m}$,结构致密连续。而三层结构 TBCs (图 7b) 在混合层内部及粘结层表面没有出现类似 TGO 层。2 种涂层均没有出现明显的裂纹,只是在粘结与基底界面附近出现了一定的互扩散区。121 次热震后,双层 TBCs (图 7c) 中 TGO 层变厚,三层结构 TBCs (图 7d) 在混合层局部出现了微裂纹,但涂层内部仍没有出现结构致密连续的 TGO 层。有文献报导热生长氧化物层 (TGO) 形成初期主要由粘结层中的 Al 元素与外界的 O 结合生成的 Al_2O_3 组成,氧化后期 Ni、Cr 等元素会与 O 结合生成 NiO 、 Cr_2O_3 以及 $\text{Ni}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$,且 TGO 层会不断变厚,

并导致涂层内应力不断增大,最终剥落失效^[10,11]。因此,双层结构 TBCs 在热震过程中 TGO 层不断变厚,TGO 层附近应力逐渐变大,在热震 175 次后双层 TBCs 出现大的裂缝 (如图 7e),并且 YSZ 层已有大部分脱落 (图 3)。而三层结构 TBCs 在热震 175 次后,混合层与陶瓷层界面附近虽也有贯通的裂纹形成,但仅有少量涂层发生脱落 (图 3)。结合图 7b、7d、7f,可以推断出三层结构 TBCs 在热震过程中,空气中的 O 被混合层消耗,避免了如双层 TBCs 涂层中连续致密 TGO 层的出现,缓解了涂层的应力集中效应,从而提高了 TBCs 涂层的抗热震性能。

2.3 涂层应力理论计算

热震过程中,由于金属层与陶瓷层热膨胀系数差异,热循环过程中涂层内部会产生一定的热应力,应力大小可有下面公式来表征^[12]:

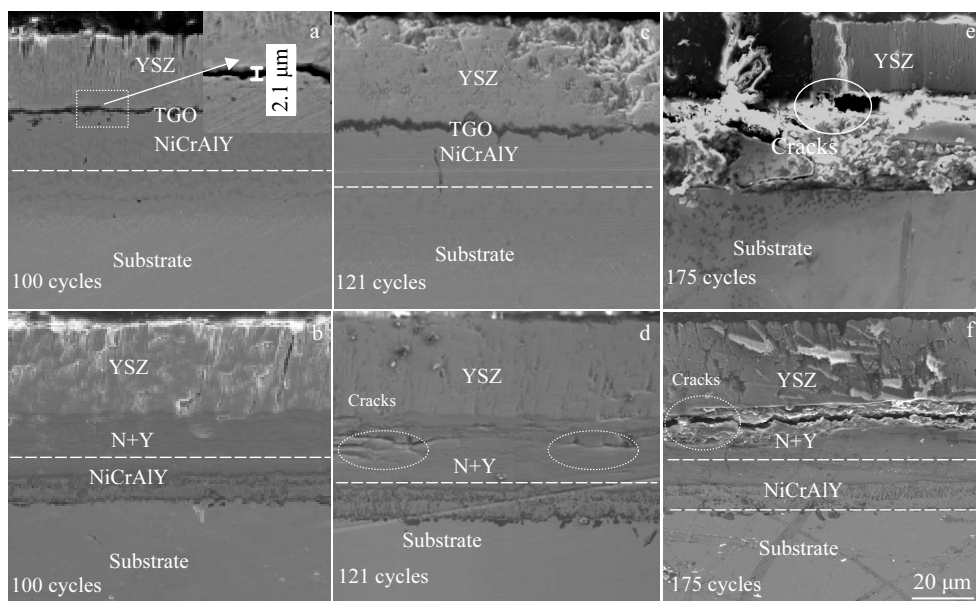


图 7 2 种结构涂层热震不同次数断面形貌

Fig.7 SEM images of cross-section of two layer TBCs (a, c, e) and three layer TBCs (b, d, f) after 100 (a, b), 121 (c, d) and 175 (e, f) thermal shock cycles

$$\sigma_a = \Delta T \cdot \Delta \alpha \cdot \frac{E}{1-\nu} \quad (1)$$

其中, σ_a 为热应力, ΔT 为热震实验温度与无应力时参考温度差, $\Delta \alpha$ 为层间热膨胀系数差, E 、 ν 分别为陶瓷材料的弹性模量与泊松比, 本实验中变量为 $\Delta \alpha$ 。由于混合层为多元成分, 根据多元材料热膨胀系数计算公式:

$$\alpha = \frac{\sum \alpha_i M_i}{\sum M_i} \quad (2)$$

$$M = E(1-\nu) \frac{\beta}{\rho} \quad (3)$$

其中, α 为组元热膨胀系数, E 为弹性模量, ν 为泊松比, β 为质量分数, ρ 为密度, M 为质量影响因子。本实验中取 $\Delta T=1075\text{ }^{\circ}\text{C}$, 陶瓷层 E 为 35 GPa , 热膨胀系数为 $10.3 \times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 泊松比为 0.25 , 质量分数为 0.5 , 密度为 6037 kg/m^3 ; 粘结层 E 为 147 GPa , 热膨胀系数为 $17.3 \times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 泊松比为 0.3 , 密度为 7380 kg/m^3 [13]。由以上数据及公式 (1) 首先可得出双层 TBCs 陶瓷层内的热应力大小理论值: $\sigma_a=1075 \times (17.3 \times 10^{-6} - 10.3 \times 10^{-6}) \times 35 \times 10^9 / 0.75 = 3.5 \times 10^8\text{ Pa}$, 然后计算三层结构涂层间的应力值, 首先计算陶瓷层及粘结层的 M 值 [12], 由公式 (3) 得: 陶瓷层 $M=35 \times 10^9 \times 0.75 \times 0.5 / 6.037 = 2.17 \times 10^9$, 粘结层 $M=147 \times 10^9 \times 0.7 \times 0.5 / 7.380 = 6.9 \times 10^9$ 。然后由公式 (2) 计算混合层的热膨胀系数 $\alpha=15.6 \times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 最后代入公式 (1) 算出混合层与陶瓷层内部热应力: $\sigma_a=2.7 \times 10^8\text{ Pa}$ 。通过理论计算可知混合层的加入降低了涂层在热震过程中应力值, 提高了层间的匹配性。

3 结 论

1) 带有混合层的 TBCs 热震过程中没有出现结构致密连续的 TGO 层, 失效方式与传统双层 TBCs 不同。

2) 混合层的加入降低了热障涂层在冷热循环中陶瓷层内部的热应力, 提高了陶瓷与金属间的热匹配性。

参考文献 References

- [1] Guo Hongbo(郭洪波), Gong Shengkai(宫声凯), Xu Huibin(徐惠彬). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2009, 28(9-10): 18
- [2] Sun J, Fu Q G, Liu G N et al. *Ceramics International*[J], 2015, 41(8): 9972
- [3] Zhou Hongxia(周红霞), Zhu Fayan(朱发岩). *Guangzhou Chemical Industry*(广州化工)[J], 2014, 42(6): 34
- [4] Ghosh S. *Vacuum*[J], 2014, 101: 367
- [5] Bobzin K, Bagcivan N, Brögelmann T et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 237: 56
- [6] Guo H B, Sun L D, Li H F et al. *Thin Solid Films*[J], 2008, 516(16): 5732
- [7] Wu H X, Ma Z, Liu L et al. *Ceramics International*[J], 2016, 42(11): 12 922
- [8] Schulz U, Fritscher K, Ebach-Stahl A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 203(5-7): 449
- [9] Movchan B A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2002, 149(2-3): 252
- [10] Yao Rui(姚 锐), Guo Hongbo(郭洪波), Peng Hui(彭 徽) et al. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*(航空学报)[J], 2011, 32(4): 751
- [11] Liang T Q, Guo H B, Peng H et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(34): 8542
- [12] Li Rongjiu(李荣久), Ru Hongqiang(茹红强), Sun Xudong(孙旭东). *Compound Materials of Ceramic and Metal*(陶瓷-金属复合材料)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 378
- [13] Khor K A, Gu Y W. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 277(1-2): 64

Thermal Shock Resistance of Multilayer Thermal Barrier Coatings (TBCs)

Li Jiangtao¹, Li Zhengxian², Liu Lintao³, Hu Zhen³

(1. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(3. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Two layer and three layer TBCs were deposited by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) on the Ni-based superalloy (N5). Thermal shock test of the coatings was carried out by heating the coating from room temperature to $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 5 min, followed by water quenching. The microstructural characterization was analyzed by SEM, EDS and XRD. Results show that the mixture layer, composited by NiCrAlY and YSZ, can retard the growth of TGO layer and reduce the inter-stress between bond coating and top coating; thus the thermal matching performance of the three layers TBCs is better than that of the two layer TBCs.

Key word: TBCS; TGO; thermal shock; matching

Corresponding author: Li Zhengxian, Ph. D., Professor, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231077, E-mail: lizx@c-nin.com