

① 703-708

EB-PVD 梯度热障涂层的制备及其热疲劳性能*

郭洪波 宫声凯 徐惠彬 刘福顺

(北京航空航天大学材料科学与工程系, 北京 100083)

TG148
TG174.45

摘要 采用 EB-PVD 的方法, 连续蒸发按一定组分比混合的 Al+Al₂O₃+ZrO₂ 混合源, 在 Ni 基高温合金基体上制备了一种新型结构的热障涂层。SEM 和 EDS 的观察、分析表明, 这种涂层实现了由金属粘结层向陶瓷顶层的微观结构的梯度过渡和化学成分连续变化。涂层的基本结构为 NiCoCrAlY/Ni₃Al/Ni₃Al+Al₂O₃/Al₂O₃/Al₂O₃+ZrO₂/ZrO₂。这种梯度热障涂层在 1050℃ 的抗高温氧化性能优于传统的二层结构的热障涂层。经 1050℃ 保温 30 min, 迅速冷却至室温的热循环测试 300 次后, 涂层没有发生剥落, 显示了良好的抗热震性能。

关键词 电子束物理气相沉积, 梯度热障涂层, 高温氧化, 热循环

中图分类号 TG148

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)07-0703-04

EB-PVD 热疲劳性能

DEVELOPMENT OF EB-PVD GRADIENT THERMAL BARRIER COATINGS AND THEIR THERMAL-FATIGUE BEHAVIORS

制备

GUO Hongbo, GONG Shengkai, XU Huibin, LIU Fushun

Department of Material Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronauts, Beijing 100083

Correspondent: XU Huibin, professor, Tel: (010)82317117, Fax: (010)82314871,

E-mail: xuhb@public.bta.net.cn

Manuscript received 2000-01-10, in revised form 2000-03-22

ABSTRACT A new type thermal barrier coating was produced by the continuous evaporation and deposition of the mixture source of Al+Al₂O₃+ZrO₂ with certain fraction ratio onto Ni-based superalloy by means of EB-PVD. The result obtained by SEM with EDS shows that the microstructure of the coating transfers gradually from metallic bond coat to ceramic top-coat and the composition distribution in the coating also changes continuously. The fundamental structure of the coating is NiCoCrAlY/Ni₃Al/Ni₃Al+Al₂O₃/Al₂O₃/Al₂O₃+ZrO₂/ZrO₂. The gradient thermal barrier coating has a better resistance to high temperature oxidation at 1050℃ than conventional two-layered coating. Subjected to 300 thermal cycling tests performed at 1050℃ for 30 min and forced air cooling to room temperature, the coating did not failed and exhibits good resistance to thermal shock.

KEY WORDS electron beam physical vapor deposition (EB-PVD), gradient thermal barrier coating, high temperature oxidation, thermal cycling

热障涂层作为一种低导热性的陶瓷材料 YPSZ (yttria partially stabilized zirconia) 与中间层 MCrAlY 复合在一起的涂层 [1], 有着提高工件表面的抗氧化腐蚀性能、降低工件表面的工作温度, 延长工件的使用寿命的作用, 因而在能源、船舶以及航空航天等领域有着广阔的应用前景 [2-4]。

目前的热障涂层主要为两层结构, 即 MCrAlY(M 代

表 Ni, Co) 中间层与陶瓷顶层。这种二层结构在一定程度上缓和了金属和陶瓷层之间的热不匹配应力, 但陶瓷层和中间层之间存在着明显的界面 [5]。90 年代初, Jamarani 采用 EB-PVD (electron beam physical vapor deposition) 方法制备具有梯度过渡的热障涂层 [6], 即采用双电子束同时蒸发靶材 YPSZ 及 MCrAlY, 通过控制蒸发速率实现由 MCrAlY 层向 YPSZ 层的梯度过渡。经高温后续处理后, 使 MCrAlY 与高温合金基体产生互扩散, 得到消除内界面, 成分梯度变化的热障涂层。但是这种涂层虽然消除了内界面, 实现了热膨胀系数的连续变化, 但在高温服役过程中, 掺杂于 ZrO₂ 中的 MCrAlY 将不可避免

* 国家自然科学基金 59772028 和航空基金 97H51060 资助项目
收到初稿日期: 2000-01-10, 收到修改稿日期: 2000-03-22
作者简介: 郭洪波, 男, 1971 年生, 博士生

地要发生氧化而造成体积变化,导致涂层开裂,而且这种氧化物不连续,不能阻挡氧的进一步向里扩散。Fritscher等^[7]采用EB-PVD方法制备了结构梯度涂层,即通过改变基板温度及沉积条件,使陶瓷层柱状晶结构的径向晶粒度由小到大变化,实现结构梯度过渡,但此类涂层实际上没有消除金属与陶瓷层的界面,因此无法进一步提高热障涂层的使用寿命。

根据Zinsmeister的理论^[8],在电子束蒸发功率一定的情况下,合金中的各组元的蒸发速率为其蒸汽压(定义为压力约达到13.33 Pa时的温度)比和组分比的函数。根据这一特点,采用了EB-PVD方法连续蒸发Al+Al₂O₃+ZrO₂混合源。由于 $p_{Al} > p_{Al_2O_3} > p_{ZrO_2}$,在一定温度下,Al将首先蒸发出来,随着温度的升高,Al₂O₃的蒸发速率逐渐增加,而Al的含量逐渐减少,最后蒸发出来的是ZrO₂。因此,通过控制蒸发沉积过程中的加热电流和基板温度等工艺参数,连续蒸发按一定组分比混合的Al+Al₂O₃+ZrO₂混合源,将在热障涂层的金属粘结层和陶瓷隔热层之间实现结构和成分连续过渡,然后,将制备态的涂层进行高温后续处理,使粘结层和过渡层之间形成扩散,从而消除内界面。

1 实验方法

实验中使用的基体材料为GH 140高温合金,其主要成分(质量分数,%)为:Cr 22, Fe 33, Ti 0.8, Mo 2.3, Mn 0.6, Si 0.7, C 0.06, W 1.5, Ni 余量。蒸发过渡层所用的材料由Al, Al₂O₃和ZrO₂-8%(质量分数,下同)Y₂O₃组成。先将按一定组分比组成的Al+Al₂O₃+ZrO₂-8%Y₂O₃粉末充分混合均匀,然后压制成具有一定厚度的小圆片,最后在真空中烧结。在蒸发沉积过程中,采用双源双束技术,先在高温合金基体表层沉积一层厚约40 μm的NiCoCrAlY粘结层(粘结层材料的主要成分(质量分数,%)为:Cr 20.34, Co 23.7, Al 8.56, Y 0.91, Ni 余量),然后立刻蒸发Al+Al₂O₃+ZrO₂-8%Y₂O₃混合源的小圆片和纯ZrO₂-8%Y₂O₃靶材,图1为此蒸发沉积过程的结构示意图。最后,将沉积态的涂层在高温下进行均匀化扩散处理。

采用SEM和EDS对涂层的微观结构和厚度方向上化学成分分布进行观察和分析。在1050℃的高温空气炉中,利用热分析天平TG 328A来测量试样的氧化增重;采用两种方法评估涂层的抗热震性能:一种是将试样在1050℃的空气炉中保温30 min,然后在5 min内将空气迅速冷却至室温,通过测定涂层发生剥落失效前所经历的热循环次数,来评估涂层的热循环寿命;另一种是将试样在1050℃的空气炉中保温10 min后,迅速水淬,通过测定涂层剥落前所承受的热冲击次数,来反映涂层的抗热震性能。

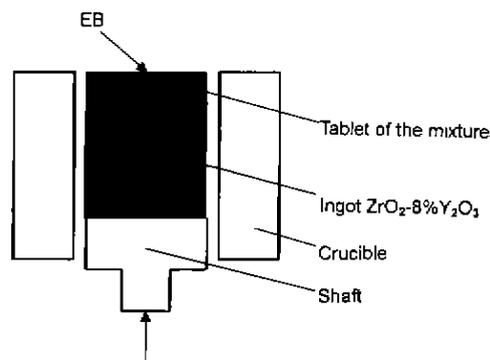


图1 EB-PVD制备梯度热障涂层的结构示意图

Fig.1 Scheme of the device for EB-PVD gradient TBC production

2 实验结果与讨论

2.1 微观结构和成分分布

图2, 3分别示出了制备态的二层结构和梯度结构的热障涂层的断面形貌以及涂层厚度方向上的化学成分分布。由图可知,二层结构热障涂层是由大约50 μm厚的NiCoCrAlY粘结层和具有典型柱状晶结构特征的YPSZ

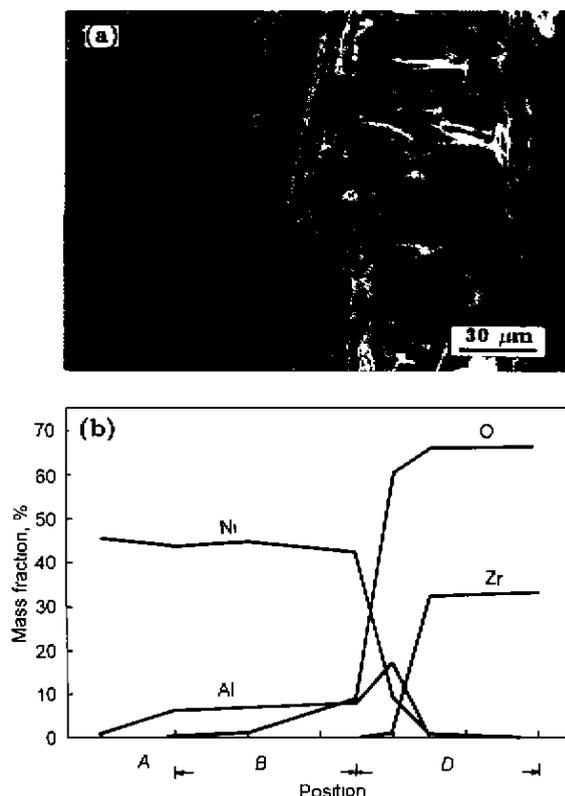


图2 沉积态的二层结构涂层的断面形貌和涂层厚度方向上Ni, Al, O和Zr的成分分布

Fig.2 Cross-section micrograph (a) and composition distribution of Ni, Al, O and Zr across the thickness (b) of the as-deposited two-layered coating

A—substrate B—bond coat D—YPSZ topcoat

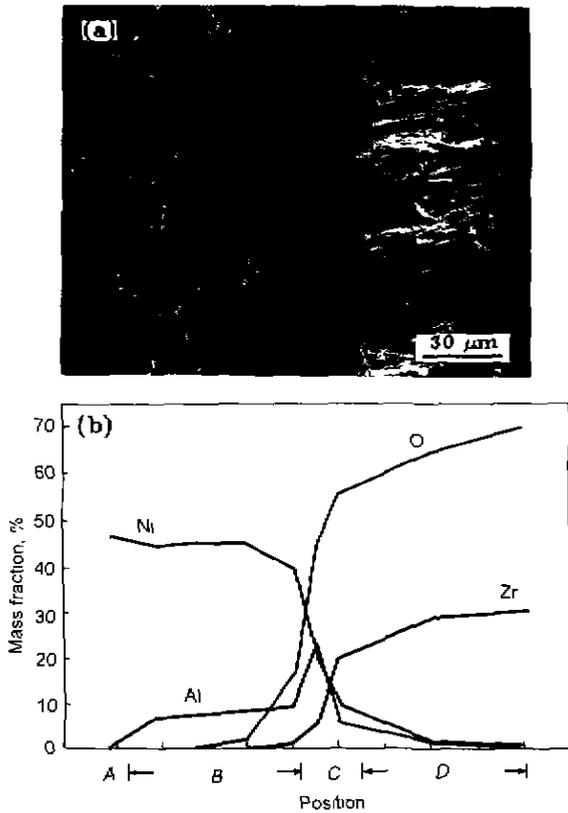


图 3 制备态的梯度热障涂层的断面形貌以及涂层厚度方向上的 Ni, Al, O 和 Zr 的成分分布

Fig.3 Cross-section micrograph (a) and composition distribution of Ni, Al, O and Zr across the thickness (b) of the as-deposited gradient coating
A—substrate B—bond coat
C—transition zone D—YPSZ top-coat

顶层组成，两层之间存在着明显的界面，而且由于粘结层和 YPSZ 层之间基本未发生互扩散，因此两层之间的成分有着明显的不同。在梯度结构的涂层中，金属粘结层和 YPSZ 层之间有一个厚度约为 10 μm 的过渡层。过渡层与金属粘结层以及 YPSZ 层与过渡层之间的成分相差很小，因此，与传统的二层结构的热障涂层相比，这种新型的梯度结构的热障涂层在微观结构上实现了由粘结层向 YPSZ 层的梯度过渡，而且，涂层厚度方向上的成分分布也基本上呈连续变化。同时可以推断，这种结构的热障涂层实现了金属粘结层和陶瓷顶层的物理性能（如热膨胀系数和弹性模量等）的连续变化，因而大大消减了涂层在工作过程中产生的热不匹配应力。图 4a, b 分别为这种梯度涂层的表层和过渡层的 XRD 结果。由图可知，涂层的过渡区主要由 γ' -Ni₃Al 相和 ZrO₂ 组成，此外，还有少量的 α -Al₂O₃。 γ' -Ni₃Al 的形成一部分是由于在 Al+Al₂O₃+ZrO₂-8%Y₂O₃ 混合源的蒸发沉积初期，沉积在 NiCoCrAlY 表层的液相 Al 与 Ni 反应生成；另一部分是在涂层的高温后续处理中与粘结层互扩散形成。从

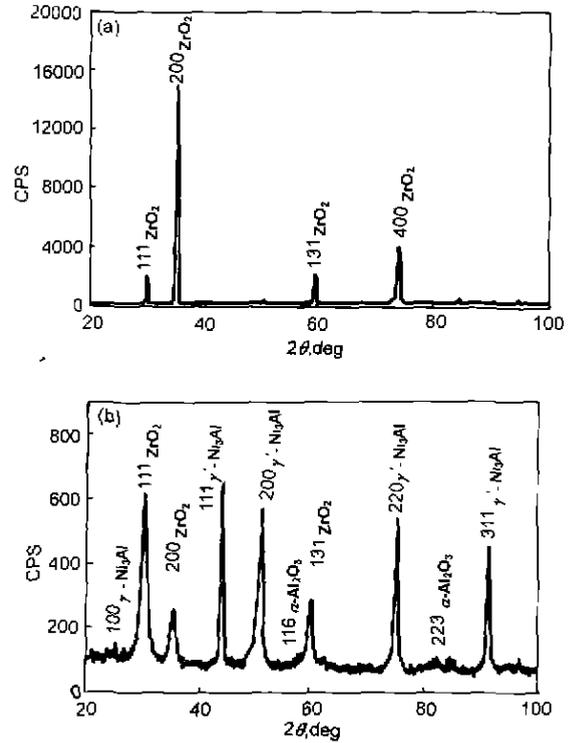


图 4 梯度热障涂层陶瓷顶层和 Al₂O₃-ZrO₂ 过渡区的 X 射线衍射图

Fig.4 XRD patterns of the surface of ZrO₂ (a) and the Al₂O₃-ZrO₂ transition zone (b) in gradient thermal barrier coating

上述衍射结果同时发现，在涂层的 YPSZ 表层，ZrO₂ 柱状晶具有明显的 $\langle 200 \rangle$ 方向的择优生长；而在过渡层，ZrO₂ 的生长已没有择优取向。这说明在混合过渡层中 Al₂O₃ 的存在对 ZrO₂ 的生长机制有影响。

综合上述实验结果可以证明，图 3 中梯度涂层的基本结构为 NiCoCrAlY/ Ni₃Al/ Ni₃Al+ Al₂O₃/ Al₂O₃/ Al₂O₃+ ZrO₂/ ZrO₂。

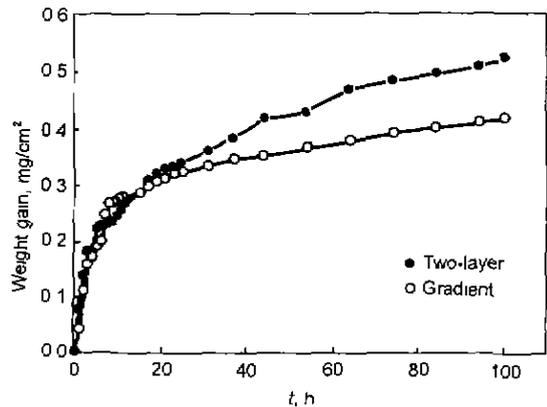


图 5 梯度涂层和两层结构的涂层在 1050 °C 保温 100 h 的氧化动力学曲线

Fig.5 Oxidized kinetics curves of gradient coating and two-layered coating kept temperature at 1050 C for 100 h

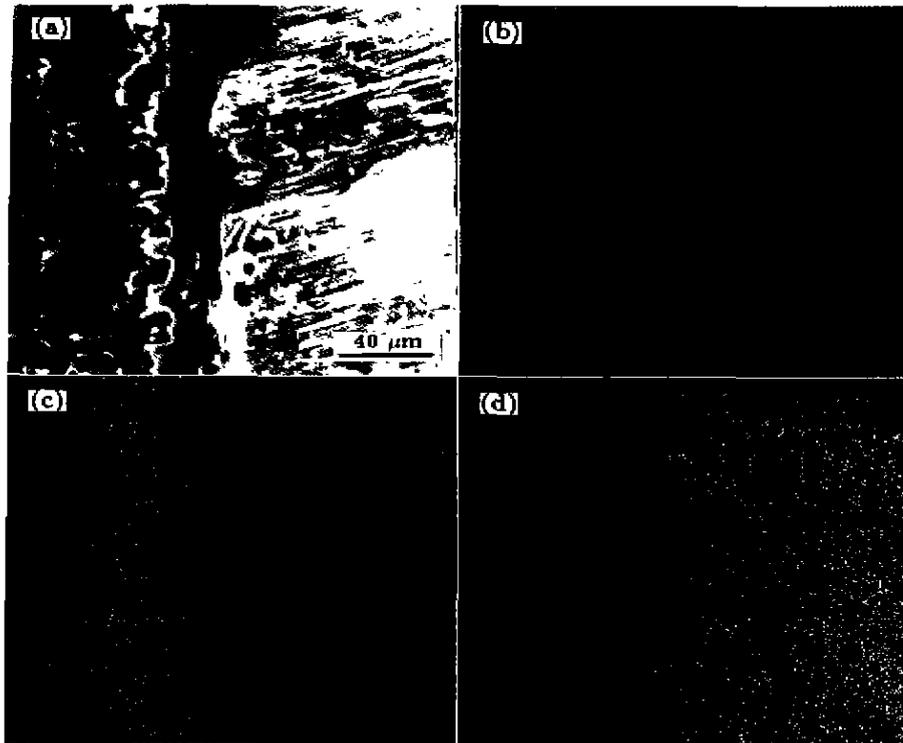


图6 经300次热循环后梯度热障涂层的断面形貌以及Ni, Al和Zr元素的面分布

Fig.6 Cross-section micrograph (a) and element distribution images of Ni (b), Al (c) and Zr (d) in gradient thermal barrier coating after 300 thermal cycling tests

2.2 涂层的热疲劳性能

图5为分别沉积了二层结构和梯度结构涂层的试样在1050℃保温100h得到的氧化动力学曲线。可见这两种涂层均能抗氧化,而且梯度涂层的抗氧化性能比两层结构的涂层更优良。梯度涂层优良的抗高温氧化性能主要与涂层内过渡区生成的 Al_2O_3 层有关。

分别沉积有二层结构和梯度结构涂层的试样在1050℃保温30min后,将空气迅速冷却至室温,结果发现:二层结构涂层的热循环寿命不超过200次;而梯度涂层经300次热循环后,仍未发生剥落。在1050℃保温10min,迅速水淬冷却的热冲击测试中,梯度涂层的抗热冲击次数达到70次。图6是经300次热循环后梯度涂层的断面形貌以及Ni, Al和Zr三元素的面分布。由图可以看出,在热循环过程中,梯度涂层的过渡层与粘结层之间发生了明显的元素扩散。由于过渡层的存在,减小了金属粘结层和YPSZ层之间物理性能(如弹性模量和热膨胀系数等)的差异。因此,在高温服役中,涂层内部的热应力大大减小。涂层的抗热震性能则得到极大提高。

3 结论

通过控制蒸发沉积工艺,采用EB-PVD方法连续蒸发具有一定组分比的 $Al+Al_2O_3+ZrO_2$ 的混合源,在高温合金基体上沉积得到了一种新型的热障涂层。

(1) 这种涂层基本实现了金属粘结层向YPSZ顶层的微观结构的梯度过渡和涂层厚度方向上成分分布的连续变化。涂层的结构为 $NiCoCrAlY/Ni_3Al/Ni_3Al+Al_2O_3/Al_2O_3/Al_2O_3+ZrO_2/ZrO_2$ 。

(2) 这种梯度涂层具有比传统的二层结构更优良的抗高温氧化性能。

(3) 这种梯度涂层具有优良的抗热震性能。在1050℃保温30min,然后迅速冷却至室温的热循环测试中,梯度涂层的热循环寿命超过300次;在1050℃保温10min,然后水淬冷却的热冲击测试中,梯度涂层的寿命达到70次。

参考文献

- [1] Gong S K, Deng L, Lin F S, Xu H B. *Acta Metall Sin(Eng Lett)*, 1996; 9: 519
- [2] Fairbanks J W, Hecht R J. *Mater Sci Eng*, 1987; 88: 321
- [3] Sivakumar R, Mordike B. *Surf Coat Technol*, 1989; 37: 139
- [4] Bindley W J, Miller R A. *Adv Mater Proce*, 1989; 8: 29
- [5] Xu H B, Gong S K, Deng L. *Thin Solid Films*, 1998; 334: 98
- [6] Jamarani F. *Surf Coat Technol*, 1992; 55: 58
- [7] Fritscher K, Schulz U. In: Kokini K ed., *Ceramic Coatings*, MD-Vol.44. New York: ASME, 1993: 1
- [8] Zinsmeister G. *J Vac Technol*, 1964, 8: 223