

## 基板温度对 EB-PVD 梯度热障涂层的 微观结构和性能的影响\*

郭洪波 徐惠彬 宫声凯 刘福顺  
(北京航空航天大学材料科学与工程系, 北京 100083)

**摘 要** 采用 EB-PVD 方法共蒸发 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ 混合源, 在高温合金基体上沉积了梯度热障涂层。研究表明, 基板温度显著地影响着梯度热障涂层的微观结构和性能。在 850 °C 时沉积得到的热障涂层实现了涂层的结构由金属粘结层向陶瓷顶层的梯度过渡, 而且涂层在 1050 °C 的热循环寿命达到了 500 h (1000 次循环) 以上。由于“阴影”效应, 在涂层中形成了梯度微孔结构, 从而导致涂层的微观硬度朝着其表层逐渐增加, 随着基板温度上升, 涂层孔隙率增大, 微观硬度减小。

**关键词** 电子束物理气相沉积, 梯度热障涂层, 基板温度, 微孔

中图分类号 TG34

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)09-0997-04

## EFFECTS OF THE SUBSTRATE TEMPERATURE ON MICROSTRUCTURE AND PROPERTY OF EB-PVD GRADIENT THERMAL BARRIER COATINGS

GUO Hongbo, XU Huibin, GONG Shengkai, LIU Fushun

Department of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083

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

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

Manuscript received 2000-11-16, in revised form 2001-02-15

**ABSTRACT** Gradient thermal barrier coatings have been prepared by co-evaporation and deposition of the mixture sources of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ onto superalloy substrate by means of electron beam physical vapor deposition (EB-PVD). It is found that the microstructures and properties were significantly determined by the temperature of substrate. The gradient coating deposited at 850 °C, where a microstructure gradually transfers from metallic bond coat to ceramic topcoat, has a thermal cycling lifetime of more than 500 h (1000 cyc) at 1050 °C. Due to shadow effect, a gradient porous microstructure was formed in the coating and led to the micro-hardness in the coating gradually increasing towards the surface of the coating. Simultaneously, the micro-porosity in the coating increased with the rise of the temperature of the substrate, and the micro-hardness of the coating decreased thereby.

**KEY WORDS** electron beam physical vapor deposition, gradient thermal barrier coating, temperature of substrate, micro-porosity

通过等离子喷涂 (PS) 或电子束物理气相沉积 (EB-PVD) 的方法将热障涂层 (TBCs) 涂覆在航空发动机的叶片上, 不仅可以延长发动机的工作寿命, 而且可以提高发动机的功率。研究表明, 当涡轮进口温度提高 100 °C 时, 核心发动机的功率可提高 20%<sup>[1]</sup>, 此外, 采用热障涂层还可以降低飞机的燃油消耗。

第一代热障涂层为双层结构, 由 M-Cr-Al-Y (M 代表 Ni, Co) 金属粘结层与 YSZ (yttria stabilized zirconia) 陶瓷隔热层组成。由于在高温服役过程中 M-Cr-Al-Y 金属粘结层的高温氧化引起体积膨胀以及金属粘结层和陶瓷顶层之间性能差异产生热不匹配应力的共同作用, 导致这种结构的涂层经常沿着 TGO (thermally grown oxide) 层或 TGO 层与粘结层或陶瓷顶层的界面开裂失效<sup>[2]</sup>。

梯度热障涂层由于可以实现涂层厚度方向上结构和性能连续变化, 从而降低涂层内部热应力, 因此, 比双

\* 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: 2000-11-16, 收到修改稿日期: 2001-02-15  
作者简介: 郭洪波, 男, 1971 年生, 博士生

层结构的涂层有着更长的使用寿命<sup>[4]</sup>。电子束物理气相沉积作为新一代热障涂层技术, 存在许多电子等离子喷涂方法的特点。(1) 陶瓷层是抗容变更更高的柱状结构, 可提高热障涂层在循环氧化环境下的使用寿命。(2) 所制备的涂层表面光滑, 有更好的气动力学性能。(3) 可通过调节沉积参数, 如沉积速率和基板温度等, 控制涂层的结构。本工作采用电子束物理气相沉积方法, 通过对 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ 混合源进行共蒸发, 在 Ni-Co-Cr-Al-Y 金属粘结层上沉积得到了一种梯度结构的热障涂层。在众多沉积参数中, 基板温度是影响涂层的结构和性能的关键因素, 因此, 研究了基板温度对梯度热障涂层的微观结构和性能的影响。

1 实验方法

采用具有四个电子枪的电子束物理气相沉积设备进行热障涂层的制备, 实验用基材材料与 DZ22 定向凝固高温合金, 成分(质量分数, %)为: C 0.15, Cr 9.5, Co 10.0, W 11.5, Al 5.15, Ti 2.15, Fe 0.3, Mo 1.20, Hf 1.16, Ni 余量。制备金属粘结层和陶瓷隔热层所用的靶材尺寸均为直径 49 mm, 200 mm, 其中, 粘结层的靶材为 Ni-(20—22)Cr-8Al-Y(质量分数, %), 陶瓷层靶材

为 ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。蒸发过程层所用的材料是由一定组分组成的 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末混合后制成具有一定厚度的小薄片, 置于 ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(YSZ) 靶材之上。在 EB-PVD 蒸发沉积过程中, 在基板上先沉积一层厚度约 50 μm 的 Ni-Co-Cr-Al-Y 粘附层, 接着依次蒸发 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ 小薄片和 YSZ 靶材。最后, 将沉积态的涂层在高温下进行均匀扩散处理, 以清除涂层之间的界面。在涂层的制备过程中, 一直采用电子枪对基板进行加热并维持基板温度不变。本研究选择了三个不同的基板温度: 750、850 和 1000 °C。采用 SEM 对涂层的形貌进行观察, 用细砂纸将涂层的陶瓷顶层磨掉, 利用 XRD 确定梯度涂层中过渡层的相组成, 并利用 TEM 研究过渡层中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(+ZrO<sub>2</sub>) 向相区的微观结构。将表面沉积了涂层的试样在 1050 °C 的空气中保温 30 min, 然后在 5 min 之内迅速通空气冷却至室温, 通过测定涂层发生剥落失效前所承受的热循环次数, 来评价涂层的抗热震性能。此外, 采用 HMT 型的显微硬度计对涂层厚度方向上的硬度分布进行分析。

2 实验结果及讨论

图 1 分别示出了基板温度为 750、850 和 1000 °C

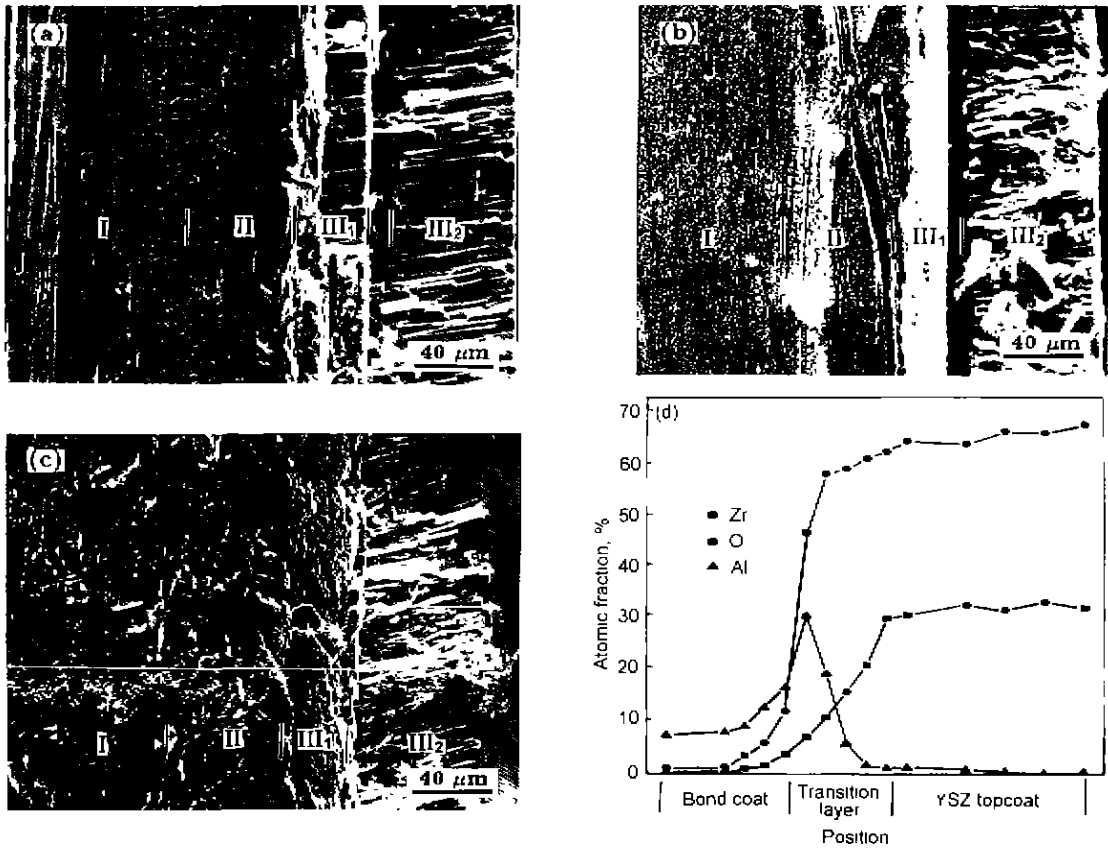


图 1 基板温度为 750、1000 和 850 °C 制备的热障涂层的微观结构及 850 °C 制备的涂层厚度方向上的化学成分分布  
 Fig.1 Microstructures of thermal barrier coatings deposited at the temperatures of substrate of 750 (a), 1000 (b) and 850 °C (c) and composition distribution across the thickness of the coating deposited at 850 °C (d). I: substrate, II: bond coat, III<sub>1</sub>: transition layer, III<sub>2</sub>: YSZ topcoat.

时沉积的热障涂层形貌。可见, 涂层左侧是 Ni-Co-Cr-Al-Y 粘结层, 右侧是厚度约为 90 μm 的梯度热障涂层。其中, 热障涂层由具有柱状晶结构的陶瓷顶层以及位于 Ni-Co-Cr-Al-Y 粘结层和陶瓷顶层之间的梯度过渡层组成。但是, 由于涂层沉积过程中基板温度的不同, 所制得的涂层的结构差别很大。在基板温度为 750 °C 条件下沉积得到的过渡层与金属粘结层之间存在明显的界面(图 1a)。由于 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 小圆片中的铝蒸发到基板表面时, 一部分与粘结层直接反应生成了 γ'-Ni<sub>3</sub>Al, 一部分沿着粘结层内部的柱状晶界向里扩散。当基板温度过低时, Al 向粘结层内部扩散速率低, 大部分在粘结层表面形成了 Ni<sub>3</sub>Al 层, 从而在粘结层和过渡层之间存在明显界面。而当基板温度过高时(1000 °C) 得到的梯度过渡层与陶瓷顶层之间已经发生了明显的界面分离(图 1b)。这可能是由于基板温度过高, 涂层局部产生的应力太大所致。相比较之下, 在 850 °C 沉积得到的梯度热障涂层不仅有涂层之间的界面, 实现了涂层结构由金属粘结层向陶瓷顶层的梯度过渡(图 1c), 而且在涂层的厚度方向上化学成分分布也连续变化(图 1d)。

由 X 射线衍射图可见(图 2), 两种不同基板温度沉积得到的梯度过渡层基本上均由 t-ZrO<sub>2</sub>(四方相)、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 γ+γ' 相组成。其中, γ+γ' 相的衍射峰一部分来源于金属粘结层的 Ni 基固溶体, 一部分来源于涂层沉积过程中在粘结层表面形成的 Ni<sub>3</sub>Al 薄层<sup>[14]</sup>。因此, 可以推断, 过渡层主要由 t-ZrO<sub>2</sub> 与 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两相区组成。

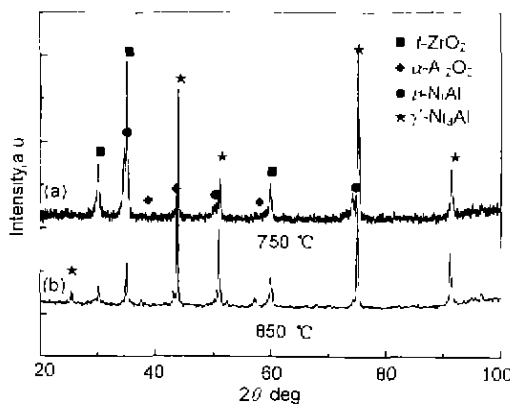


图 2 不同基板温度的梯度过渡层的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD patterns of the gradient transitional layers deposited at different temperatures of substrate

图 3a 为 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两相区的 TEM 像, 图 3b 为此两相区中颗粒的选区衍射图。由图可见, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以球形颗粒的形式弥散分布于 ZrO<sub>2</sub> 基体中, 而且在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的周围形成了微孔结构。这种微孔结构的形成可以用气相沉积过程中的产生的“阴影”效应来解释。图 4 是

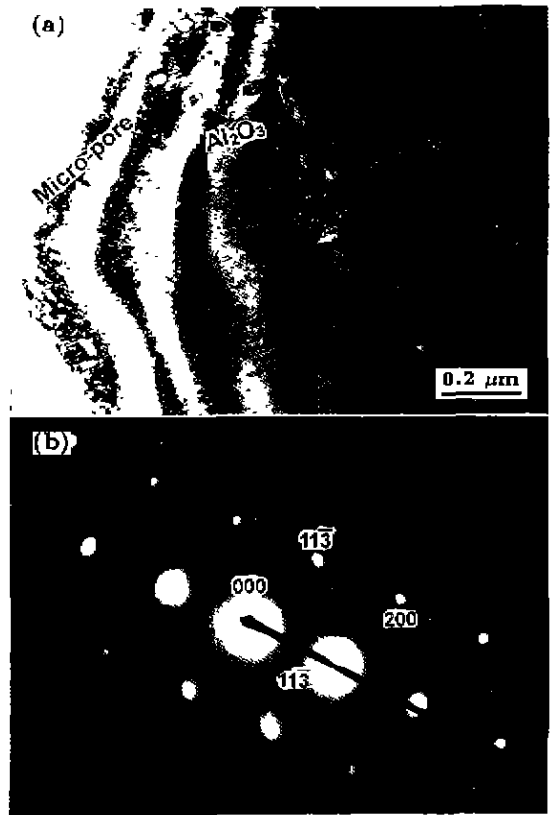


图 3 制备的梯度热障涂层中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 两相区的明场像(a)及相区内 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的衍射图(b)

Fig.3 TEM bright-field image of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> two-phase region in the as deposited gradient thermal barrier coating (a) and electron diffraction pattern obtained from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle (b)

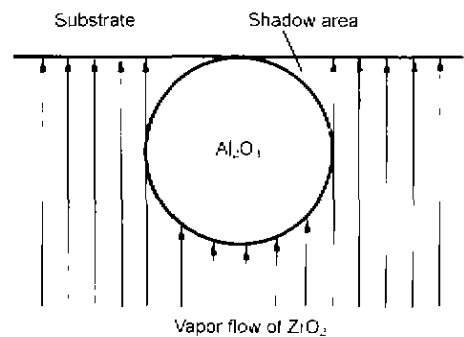


图 4 ZrO<sub>2</sub> 蒸发沉积到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒表面时“阴影”区的形成机理示意图

Fig.4 Formation of shadow areas during ZrO<sub>2</sub> deposition on the surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle

气相沉积过程中在 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两相区形成微孔结构的示意图。在 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ 混合膜的蒸发过程中, 由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的饱和蒸汽压比 ZrO<sub>2</sub> 高, 所以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 首先蒸发

出来并在基板上冷却凝结成型,后蒸发出来的  $ZrO_2$  气相在  $Al_2O_3$  颗粒表面冷却凝结时,由于“阴影”效应,从而在  $Al_2O_3$  周围形成了如图 3a 所示的微孔结构。可以推测,在梯度热障涂层中形成的这种微孔结构将导致涂层导热系数的降低,亦即有利于提高热障涂层的隔热性能。

由这种梯度热障涂层的微观硬度沿其厚度方向上的分布规律可知(图 5),与传统的双层结构的热障涂层相比,梯度涂层的陶瓷层的硬度朝着涂层表层逐渐增大,而双层结构的陶瓷层的硬度值几乎不变。这是由梯度涂层的密度逐渐增加以及涂层内形成的微孔结构引起的<sup>[6]</sup>。同时,由图还可以发现,基板温度为 850 °C 时沉积得到的涂层的硬度值明显比 750 °C 时的低,这表明随着基板温度的升高,涂层的硬度反而下降。不难解释,在高的基板温度下,沉积得到的涂层中形成的微孔尺寸大,孔隙率高,从而导致涂层的硬度下降。由此可以推测,较高的基板温度可能有利于提高梯度热障涂层的隔热性能。

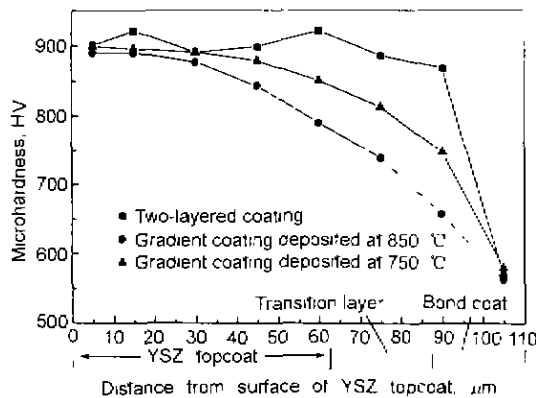


图 5 热障涂层的厚度方向上的硬度分布

Fig. 5 Distributions of micro-hardness across thickness direction of the thermal barrier coatings

在 1050 °C 进行热循环测试结果指出,在基板温度为 750 °C 沉积得到的梯度涂层的热循环寿命不到 300 h(600 次循环),而基板温度为 850 °C 时,梯度涂层的寿命超过了 500 h(1000 次循环)。这说明,在基板温度为 850 °C 时沉积得到的梯度热障涂层有着非常优良的抗震性能。

由于基板温度的不同,导致过渡层微孔尺寸和孔隙率不同,从而显著影响了梯度热障涂层的性能。这说明,过渡层的这种微孔结构是决定梯度热障涂层性能优劣的关键因素。

### 3 结论

采用 EB-PVD 方法,通过共蒸发  $Al-Al_2O_3-YSZ$  混合源,在 Ni-Co-Cr-Al-Y 粘结层上沉积制得了梯度结构的热障涂层。

(1) 基板温度不同时,所制备的热障涂层的微观结构不同;在 850 °C 时沉积得到的热障涂层消除了涂层的内界面,从而实现了涂层结构上的梯度变化。

(2) 在热障涂层的过渡层形成了梯度微孔结构,导致了涂层内的微观硬度朝着表层逐渐增大,而且基板温度升高,涂层的孔隙率增大,涂层的硬度降低。

(3) 当基板温度为 850 °C 时,沉积得到的热障涂层的热循环寿命超过了 500 h(1000 次循环)。

### 参考文献

- [1] Jamarani F, Korotkin M, Lang R V, Ouellette M F, Yan K L, Bertram R W. *Surf Coat Technol*, 1992, 54/55: 58
- [2] Bi X F, Xu H B, Gong S K. *Surf Coat Technol*, 2000, 30: 122
- [3] Mowhan B A, Marinski G S. *Surf Coat Technol*, 1998, 100-101: 309
- [4] Xu H B, Guo H B, Gong S K. *Surf Coat Technol*, 2000, 130-133
- [5] Guo H B, Bi X F, Gong S K, Xu H B. *Ser Mater*, 2001, 44: 683