

EB-PVD 梯度热障涂层的热循环失效机制*

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 研究了一种新型梯度结构的 EB-PVD(电子束物理气相沉积)热障涂层的热循环性能,并分析了涂层的失效机制。结果表明,由于 NiCoCrAlY 粘结层以及在粘结层上形成的 Ni₃Al 薄层发生了选择性氧化,从而在粘结层和梯度过渡层之间形成了一层 Al₂O₃ 层。随着热循环时间增长, Al₂O₃ 层不断增厚,而且在热循环应力作用下,涂层最终沿 Al₂O₃ 层内部断裂失效。

关键词 EB-PVD, 梯度热障涂层, 热循环, 过渡层

中图法分类号 TG174.453

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)02-0151-05

FAILURE MECHANISM OF GRADIENT THERMAL BARRIER COATING SUBJECTED TO THERMAL CYCLING

GUO Hongbo, XU Huibin, GONG Shengkai, LIU Fushun

Department of Materials 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 2000-07-27, in revised form 2000-10-25

ABSTRACT Thermal cycling behavior of a new type gradient thermal barrier coating produced by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) was studied and its failure mechanism also analyzed. It is found that an α -Al₂O₃ scale was formed between NiCoCrAlY bond coat and gradient transition layer in the coating, which results from the selective oxidation of the NiCoCrAlY bond coat and Ni₃Al thin film on the surface of the bond coat. As the thermal cycling test went on, the thickness of the Al₂O₃ scale increased and under the action of thermal stress in the oxide scale, failure of the gradient coating eventually took place by cracking within the Al₂O₃ scale.

KEY WORDS electron beam physical vapor deposition (EB-PVD), gradient thermal barrier coating, thermal cycling, transition layer

热障涂层广泛应用于燃气发电机叶片或各类船舶航空燃气涡轮发动机叶片上,不仅有降低叶片表面工作温度的作用,还提高了叶片的使用寿命^[1]。目前在涡轮叶片上,使用的热障涂层为双层结构,由抗氧化的 NiCoCrAlY 粘结层和 YSZ (yttria stabilized zirconia) 陶瓷隔热层组成。在长期高温服役过程中,由于这种涂层性能的不连续变化引起应力集中,从而导致涂层沿着 TGO(thermally grown oxide) 层内部或 TGO 与粘结层或 YSZ 层的界面断裂失效^[2,3]。

随着燃气涡轮的发展,作为高载荷发动机部件整体设

计因素之一,需要热障涂层具有更高的温度容限,陶瓷层与金属粘结层有更好的结合以及有更长的服役寿命。采用 EB-PVD 方法连续蒸发按一定组分比合成的 Al-Al₂O₃-ZrO₂-8%Y₂O₃(质量分数,下同)混合源,在 NiCoCrAlY 粘结层上沉积制得了一种新型的梯度热障涂层。由于这种涂层在结构和成分上实现了由金属粘结层向陶瓷顶层的梯度过渡,与传统的二层结构的涂层相比,新涂层大大减轻了由于性能的不连续变化而引起的应力集中,使得新型涂层的热循环寿命显著提高^[4,5]。

由于金属粘结层和陶瓷顶层之间的梯度过渡层是影响这种梯度热障涂层热循环寿命的关键,因而对热循环过程中梯度过渡层的微观结构及其各组元的变化了解至关重要。本文对经不同周次热循环测试后的梯度过渡层的微观结构和过渡层内各组元的分布进行了研究,并分析了涂层的失效机理。

* 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: 2000-07-27, 收到修改稿日期: 2000-10-25

作者简介: 郭洪波,男,1971年生,博士生

1 实验方法

实验所用基体材料为 GH140, 其化学成分 (质量分数, %, 下同) 为: Cr 22, Fe 33, Ti 0.8, Mo 2.3, Mn 0.6, Si 0.7, C 0.06, W 1.5, 余量为 Ni. 采用 EB-PVD 方法首先在 GH140 基体上沉积一层 Ni-20Co-22Cr-8Al-1Y 粘结层, 涂层厚度约为 $50\ \mu\text{m}$. 根据 Zinsmeister⁶ 的理论, 在电子束蒸发功率一定的情况下, 合金中的各组元蒸发速率为其蒸汽压比和组分比的函数. 在本实验中, 将按一定组分比合成的 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 的混合粉末压制烧结成直径 $40\ \text{mm} \times 20\ \text{mm}$ 的小圆片, 并置于 ZrO_2 靶材之上, 采用电子束流首先熔化此小圆片, 熔化电流逐渐从 $0.1\ \text{A}$ 增加到 $1.2\ \text{A}$. 由于 $p_{\text{Al}} > p_{\text{Al}_2\text{O}_3} > p_{\text{ZrO}_2}$, 因此, 在一定温度下, Al 将首先蒸发出来. 随着温度的升高, Al_2O_3 的蒸发速率逐渐增加, 最后蒸发出来的是 ZrO_2 . 小圆片蒸发即将结束时, ZrO_2 靶材开始蒸发. 待蒸发结束后, 在金属粘结层上将沉积一层结构和成分均连续过渡的梯度热障涂层. 然后, 将制备态的涂层进行高温后续处理, 使粘结层和梯度层之间形成扩散, 从而消除内界面.

采用热循环实验来评估涂层的工作寿命: 将沉积了梯度热障涂层的试样在 $1050\ \text{C}$ 的空气炉中保温 $0.5\ \text{h}$, 然后在 $5\ \text{min}$ 内迅速强空气冷却至室温. 通过涂层剥落失效前所承受的热循环次数来反映涂层的寿命.

采用 SEM 和 EDX 来研究经过不同周次热循环后的梯度涂层的截面微观结构和涂层厚度方向上各元素的分布. 用砂纸将 YSZ 陶瓷顶层打磨掉, 采用 XRD 来分析涂层中梯度过渡层内各组成相的变化.

2 实验结果与讨论

图 1 是制备态的梯度热障涂层截面的微观结构和涂层厚度方向上的元素分布. 由图可知, 涂层左侧是高温合金基体, 然后是 NiCoCrAlY 粘结层, 最外层是具有典型柱状晶结构的 YSZ 陶瓷顶层. 在 YSZ 层和粘结层之间是梯度过渡层, 其厚度约为 $10\ \mu\text{m}$. 根据 EDX 分析, Ni, Al, O 和 Zr 在涂层厚度方向上的分布呈连续变化的趋势. 由此可以说明, 这种涂层在结构上实现了由金属粘结层向陶瓷隔热层的梯度过渡, 同时实现了化学成分分布的连续变化. 制备态的热障涂层在 $1050\ \text{C}$ 进行了 100 次热循环后, 涂层的微观结构以及元素分布如图 2 所示. 由图可以发现, YSZ 顶层的柱状晶结构几乎没有改变, 而在梯度过渡层和 NiCoCrAlY 粘结层之间有厚约 $8\ \mu\text{m}$ 的 Al 元素富集区. Al 元素在过渡层的富集一方面是由于涂层的制备过程中在过渡层形成了 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{YSZ}$ 的双相过渡区, 另一方面是热循环过程中 NiCoCrAlY 粘结层内 Al 元素向外扩散形成了 Al_2O_3 层. 图 3 示出了经 500 次热循环后的梯度涂层的微观结构和元素分布. 可以发现, 梯度过渡层和 NiCoCrAlY 粘结层之间 Al 元素的富集区进一步扩大, 约为 $15\ \mu\text{m}$ 厚, 这意味着在热循环过程中 Al_2O_3 层的厚度不断增加. 同时, 由图 3 可观察到, 在 Al_2O_3 层和粘结层之间形成了“镶嵌式”界面. 这是由于在涂层的制备过程中, 过渡层中的 Al 元素沿着粘结层的柱状晶界向里扩散, 而在热循环过程中 Al 元素氧化生成了 Al_2O_3 层所致. 显然, 这种界面大大提高了 Al_2O_3 层和 NiCoCrAlY 粘结层之间的结合力. 图 4 示出了经不同周次热循环后涂层内梯度过渡层的 XRD 结果. 由图分

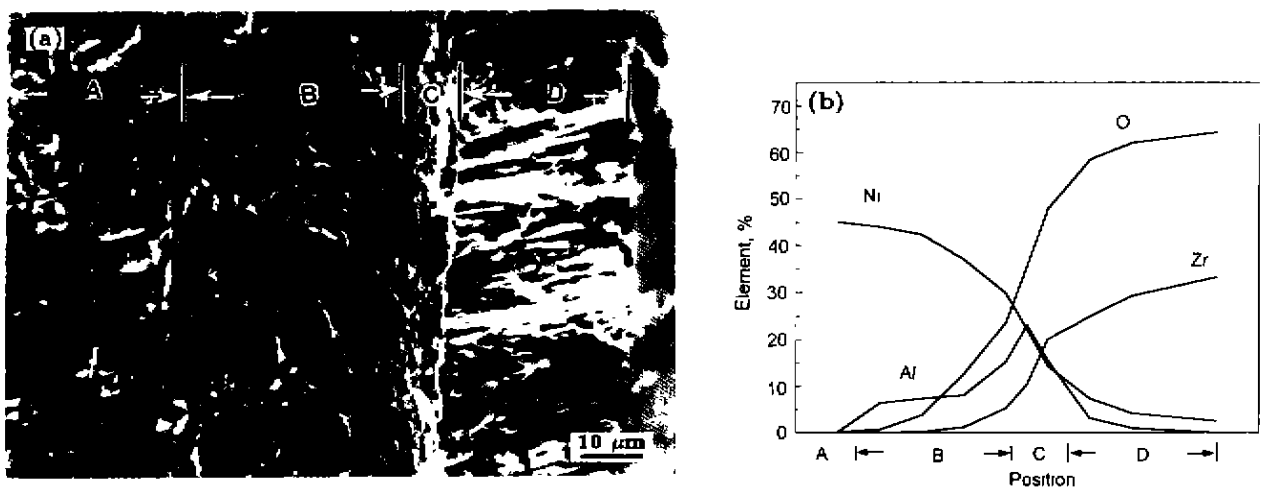


图 1 制备态的梯度热障涂层的断面形貌和涂层厚度方向上的 Ni, Al, O 和 Zr 的分布

Fig.1 Cross-section micrograph (a) and composition distribution of Ni, Al, O and Zr (b) along thickness direction of the as-deposited gradient coating

(A—substrate B—bond coat C—transition layer D— $\text{ZrO}_2-8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ topcoat)

析可知, 制备态的过渡层主要由 $t\text{-ZrO}_2$ 相和少量 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相组成. 同时, 在图中也发现了强的 $\gamma + \gamma'$ 相的衍射峰, 这是由 NiCoCrAlY 粘结层的 Ni 基固溶体及其表面形成的 Ni_3Al 薄层引起. 其中, Ni_3Al 层由 $\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$ 混合源在蒸发过程中 Al 元素向 NiCoCrAlY 粘结层内扩散而形成^[5]. 与制备态涂层相比, 经过热循环后, 在涂层中出现了少量的 NiCr_2O_4 相, NiCr_2O_4 是粘结层的氧化产物, 由于 Al_2O_3 层的保护作用, 在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ CrO_3 不能蒸发出去, 因此以 NiCr_2O_4 的形式保留在粘结层表层. 同时, 经 100 次热循环后, 涂层内的 $\gamma + \gamma'$ 相的衍射最强峰与 ZrO_2 相的衍射最强峰的相对强度比值 $I_{\gamma+\gamma'}/I_{\text{ZrO}_2}$ 明显减小, 而经过 500 次热循环后, $I_{\gamma+\gamma'}/I_{\text{ZrO}_2}$ 进一步降低, 由此可以推断, 热循环过程中 Al_2O_3 层的形成及不断增厚由 NiCoCrAlY 粘结层及其表面形成的 Ni_3Al 薄层发生选择性氧化所致.

由于在结构上实现了由金属粘结层向陶瓷顶层的梯

度过渡, 热循环过程中涂层内部的热应力大大消除, 因此与传统的二层结构的涂层相比 (二层结构热障涂层的热循环寿命不超过 200 次), 这种梯度涂层的寿命明显提高. 在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 经过 500 次热循环后, 涂层没有发现任何受损的迹象, 如图 3 所示. 然而经过 566 次热循环后, 发现在涂层内已经有大的裂纹产生, 如图 5 所示. 显然, 在随后的热循环中, 此裂纹将进一步扩展并最终导致热障涂层剥落失效.

图 6 是失效涂层断裂面的 XRD 结果, 由图分析可知, 与基体相连涂层的断裂面主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma + \gamma'$ 相以及 NiCr_2O_4 组成. 显然, $\gamma + \gamma'$ 相对应 NiCoCrAlY 粘结层基体与析出相, 而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 NiCr_2O_4 均为粘结层表层的氧化产物. 对应陶瓷顶层的断裂面主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相和 $t\text{-ZrO}_2$ 相组成, 由此可以推断, 这种梯度热障涂层的热循环失效是由 Al_2O_3 层内的开裂产生. 对于传统二层结构的热障涂层来说, 在热循环应力的作用下,

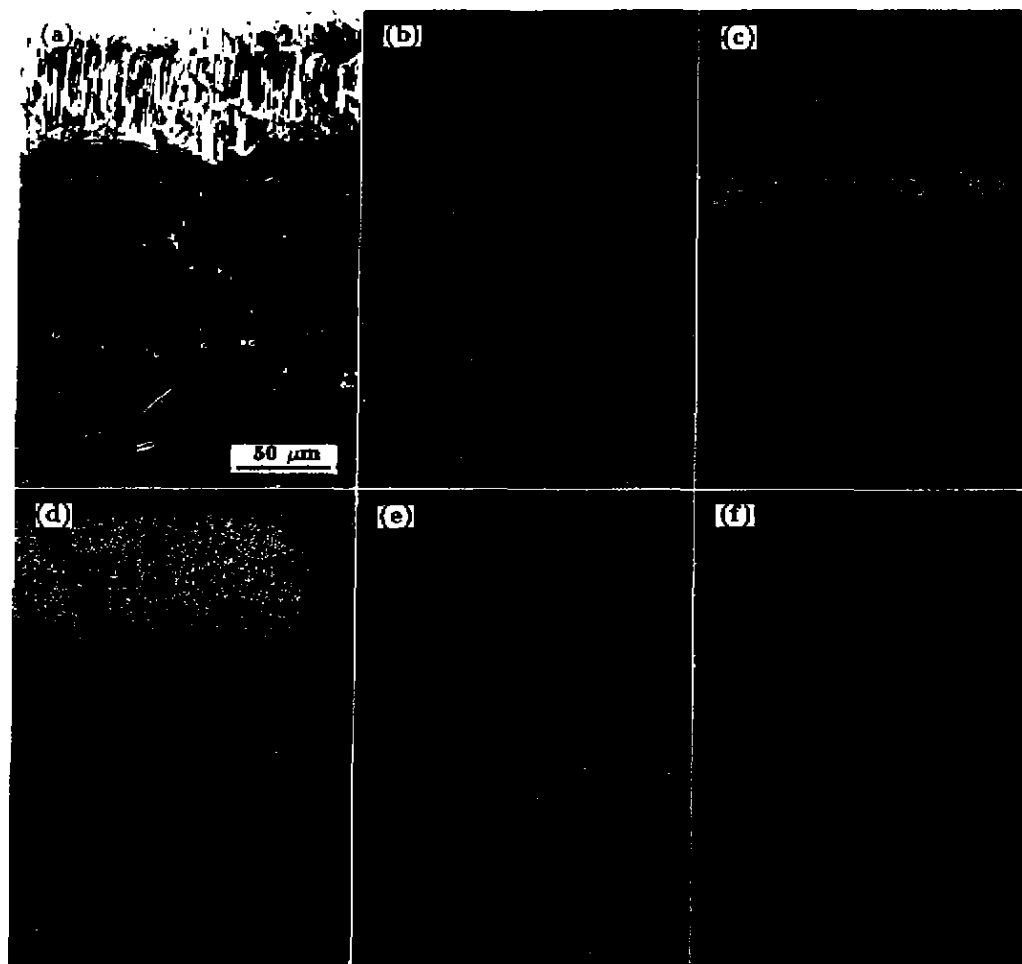


图 2 经过 100 次热循环后梯度热障涂层的 SEM 断面形貌和元素面分布图

Fig.2 SEM micrograph (a) of cross-section and EDX mappings of elements Ni(b), Al(c), Zr(d), Cr(e) and Co(f) in the gradient thermal barrier coating after 50 h exposure at $1050\text{ }^\circ\text{C}$ (100 cyc)

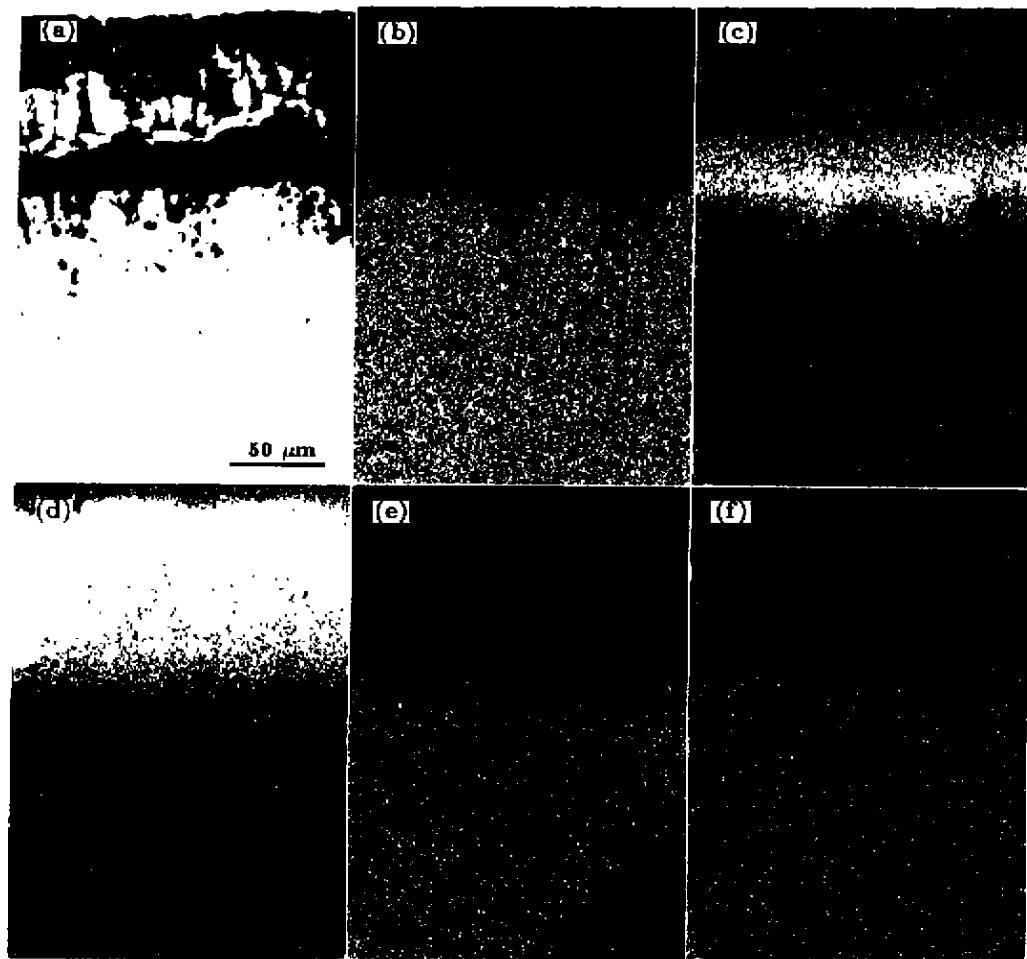


图 3 经过 500 次热循环后梯度热障涂层的 SEM 断面形貌和面分布图

Fig.3 SEM micrograph (a) of cross-section and EDX mappings of Ni (b), Al (c), Zr (d), Cr (e) and Co (f) in gradient thermal barrier coating after 250 h exposure at 1050 C (500 cyc)

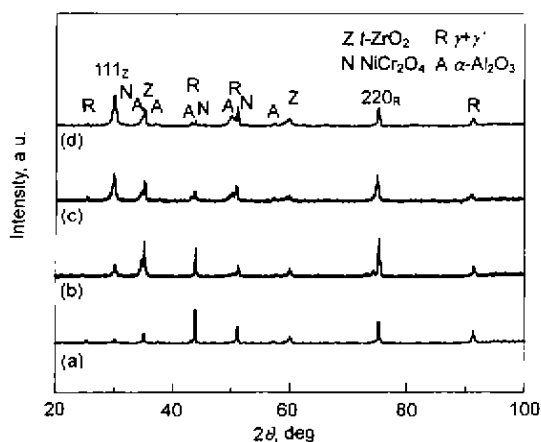


图 4 沉积态以及经过不同周次热循环后的涂层内梯度过渡层的 X 射线衍射谱

Fig.4 XRD patterns of gradient transition layer in the gradient coating after exposure at 1050 C (a) as-deposited (b) after 50 h exposure (100 cyc) (c) after 100 h exposure (200 cyc) (d) after 250 h exposure (500 cyc)

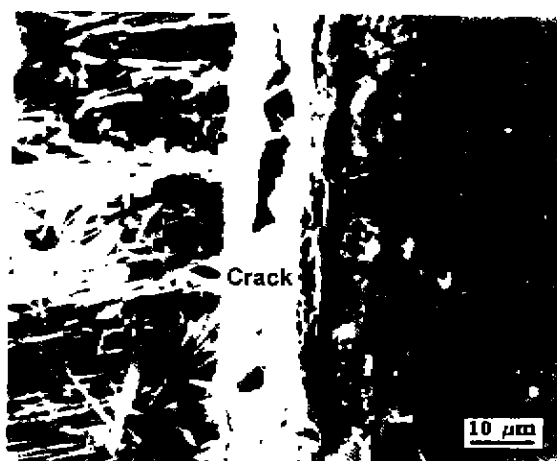


图 5 经过 566 次热循环后梯度热障涂层的断面形貌

Fig.5 Cross-sectional SEM micrograph of gradient thermal barrier coating after 283 h exposure at 1050 C (566 cyc) showing large cracks in coating

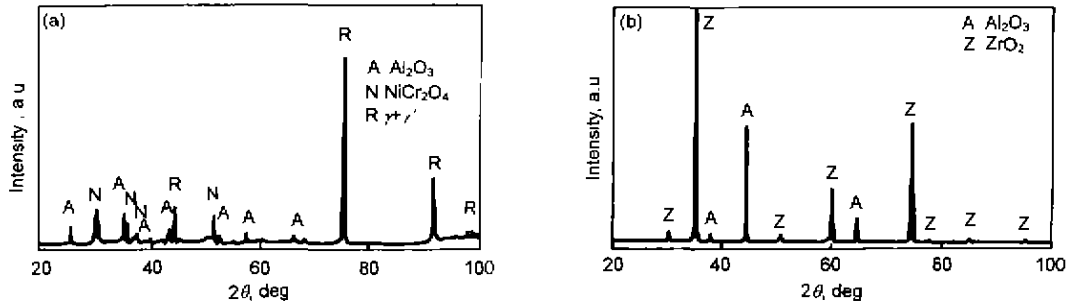


图 6 失效梯度涂层表面的 X 射线衍射谱

Fig.6 XRD patterns of surface of failed gradient coating together with substrate (a) and YSZ topcoat (b)

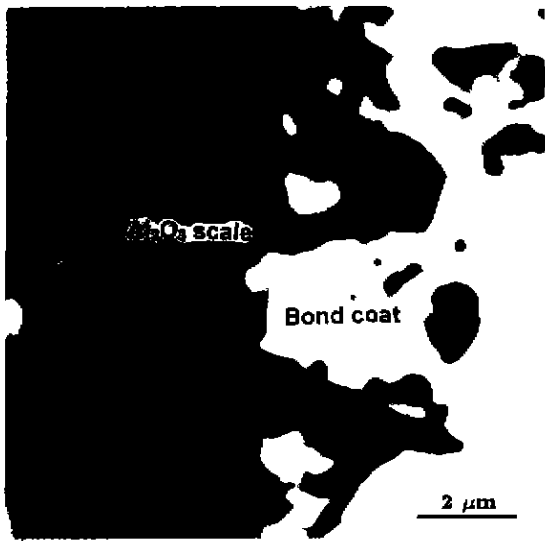


图 7 经过 500 次热循环后梯度涂层的氧化层与粘结层界面

Fig.7 Morphology of mosaic-like interface formed by oxide layer (Al₂O₃) and NiCoCrAlY bond coat in gradient coating after 250 h exposure (500 cyc) at 1050 °C

TGO 层内部以及 TGO 层与 NiCoCrAlY 粘结层或者 YSZ 顶层的界面均是应力集中并可能发生断裂的部位。而对于梯度热障涂层来说,一方面由于 Al₂O₃ 层和粘结层之间形成了“镶嵌式”界面,如图 7 所示,提高了 Al₂O₃ 层与 NiCoCrAlY 粘结层的结合强度,因此涂层难以沿此界面断裂;另一方面,由于过渡层和 YSZ 陶瓷顶层之间形成了梯度过渡,克服了应力集中,因此涂层在过渡层和

YSZ 陶瓷顶层之间断裂的可能性很小。但是,由于梯度过渡层是 Al₂O₃ 和 YSZ 两相的混合层,而 YSZ 是 O²⁻ 的良好导体,因此,过渡层不能有效阻止 O 向 NiCoCrAlY 粘结层内部扩散。在长时间的热循环测试后, NiCoCrAlY 粘结层以及在粘结层上形成的 Ni₃Al 薄层发生选择性氧化生成 Al₂O₃。随着热循环时间增长, Al₂O₃ 层不断增厚,从而在 Al₂O₃ 层内形成应力集中区并最终导致涂层在 Al₂O₃ 层内开裂失效。

3 结论

(1) 采用 EB-PVD 方法在高温合金基体上沉积制得了梯度结构的热障涂层,与传统的二层结构的热障涂层相比,其热循环寿命明显增长。

(2) NiCoCrAlY 粘结层以及在粘结层上形成的 Ni₃Al 薄层发生选择性氧化,从而在粘结层和梯度过渡层之间形成了 Al₂O₃ 层,而且随着热循环时间增长, Al₂O₃ 层不断增厚。

(3) Al₂O₃ 层内部的断裂导致了这种梯度热障涂层的剥落失效。

参考文献

- [1] Bindley W J, Miller R A. *Adv Mater Proc*, 1989; 8: 29
- [2] Koizumi M, Urabe K. *Funct Gradient Compo*, 1989, 75 887
- [3] Niino M. *J Jpn Soc Powder Metall*, 1990; 37: 241
- [4] Movchan B A, Marinski G S. *Surf Coat Technol*, 1998; 100-101: 309
- [5] Xu H B, Guo H B, Gong S K. *Surf Coat Technol*, 2000; 130-133
- [6] Zinsmeister G. *J Vac Technol*, 1964, 8: 223