

爆炸喷涂制备 NiCrAlY/NiAl/ZrO₂-Y₂O₃ 体系热障涂层*

武颖娜 柯培玲 孙超 华伟刚 王福会 闻立时

(中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘要 为了提高热障涂层的高温抗氧化性, 采用爆炸喷涂技术在 M22 合金上制备了 Ni-25Cr-5Al-0.5Y/Ni-50Al/ZrO₂-8Y₂O₃ (质量分数, %) 体系的热障涂层. 喷涂态 Ni-50Al(NiAl) 扩散阻挡层由 δ -Ni₂Al₃, β -NiAl 和 NiAl₃ 组成. 对该涂层进行 1050, 1100 和 1150 °C 下的等温氧化, 研究了 NiAl 层对氧化膜生长机制的影响. 结果表明, NiCrAlY/NiAl/YSZ 体系的氧化增重明显小于双层结构热障涂层的, 其氧化动力学在 1050 和 1100 °C 下符合四次方规律, 在 1150 °C 下符合抛物线规律, NiAl 层有阻碍粘结层元素向外扩散、促进以 Al₂O₃ 为主的氧化膜形成的作用.

关键词 热障涂层, 抗氧化性, 爆炸喷涂, NiAl 扩散阻挡层

中图法分类号 TG174.44

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)05-0541-05

NiCrAlY/NiAl/ZrO₂-Y₂O₃ THERMAL BARRIER COATINGS OBTAINED BY DETONATION SPRAYING

WU Yingna, KE Peiling, SUN Chao, HUA Weigang, WANG Fuhui, WEN Lishi

State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: WU Yingna, associate professor, Tel: (024)83978231, Fax: (024)23843436, E-mail: ynwu@imr.ac.cn

Supported by Directional Item of The Chinese Academy of Sciences (KG CX2-212-02)

Manuscript received 2003-05-08, in revised form 2003-08-11

ABSTRACT In order to improve the oxidation resistance of thermal barrier coatings (TBCs), Ni-25Cr-5Al-0.5Y/Ni-50Al/ZrO₂-8Y₂O₃ (mass fraction, %) system was deposited on the alloy M22 by detonation spray. Detonation sprayed Ni-50Al (NiAl) layer, as a diffusion barrier layer, is composed of δ -Ni₂Al₃, β -NiAl and NiAl₃. Isothermal oxidation tests were carried at 1050, 1100 and 1150 °C, in order to study the effect of NiAl layer on the growth mechanism of oxidation film. The results indicate that the mass gains of the triplex TBCs are obviously less than those of duplex TBCs at the above temperatures. The oxidation kinetics of triplex TBCs obeys the fourth power law at 1050 and 1100 °C, and the parabolic law at 1150 °C. NiAl layer can hinder the outward diffusion of elements in the bond coat and promote the formation of TGO consisted of Al₂O₃.

KEY WORDS thermal barrier coating, oxidation resistance, detonation spray, NiAl diffusion barrier layer

在使用先进的高温合金材料和冷却技术的前提下, 采用热障涂层 (thermal barrier coatings, 简称 TBCs) 减少热量从燃气向金属部件的传递, 是提高燃气轮机工作温度的一条有效、经济的途径^[1]. 热障涂层包括两个部分: 即内层的抗氧化粘结层 (MCrAlY 合金, M=Ni, Co,

Ni+Co 等) 和外层的隔热陶瓷层 (常采用 ZrO₂-Y₂O₃). 目前的研究结果表明, 粘结层氧化是导致热障涂层失效的主要原因^[2-4]. 由于 Al₂O₃ 可以阻碍氧离子向粘结层的扩散, 因此高温下在陶瓷层与粘结层界面处形成连续、缓慢生长的 Al₂O₃ 膜, 可以减缓粘结层的氧化速度, 提高热障涂层的抗高温氧化能力.

为了在高温下获得连续的 Al₂O₃ 层, 目前采用的方法有: 改变粘结层成分 (加入 Si 和 Nb 等微量元素^[5]) 以及对粘结层进行预处理 (铝化^[6]、预氧化^[7]、激光重熔^[8] 等). 另外, 在粘结层表面直接制备扩散阻挡层也是

* 中国科学院方向性课题资助项目 KG CX2-212-02

收到初稿日期: 2003-05-08, 收到修改稿日期: 2003-08-11

作者简介: 武颖娜, 女, 1973 年生, 副研究员, 博士

一条有效的途径. 虽然, Al_2O_3 是首选的扩散阻挡层, 但高温下, Al_2O_3 扩散阻挡层、陶瓷层、粘结层之间热膨胀系数不匹配导致的残余应力易引起热障涂层失效 [9].

本工作采用爆炸喷涂技术成功地制备出 NiCrAlY/NiAl/YSZ 体系的热障涂层. 通过与双层结构的热障涂层进行对比, 研究了 NiCrAlY/NiAl/YSZ 体系热障涂层的高温氧化机制, 探讨了 NiAl 作为扩散阻挡层的可行性, 讨论了 NiAl 层对氧化膜生长机制的影响.

1 实验方法

采用 M22 合金作为基材, 其成分 (质量分数, %) 为: C 0.10—0.15, Cr 22.1—23.1, Co 18.0—21.0, W 1.8—2.1, Al 1.05—1.65, Ti 2.0—3.0, Nb 0.4—1.0, Ta 0.6—1.2, Zr 0.011—0.032, B 0.005—0.015, Ni 余量. 尺寸为 25 mm×15 mm×2 mm. 爆炸喷涂前, 对试样进行研磨、清洗、喷砂 (Al_2O_3 , 500 μm) 处理. 采用计算机控制的 'ob' 型爆炸喷涂设备, 对基材进行六面喷涂. 粘结层选用 Ni-25Cr-5Al-0.5Y, 厚度为 80—120 μm ; 陶瓷层为 $\text{ZrO}_2-8\text{Y}_2\text{O}_3$, 厚度为 250—350 μm ; Ni-50Al 扩散阻挡层的厚度为 5—10 μm (简称为 NiCrAlY/NiAl/YSZ). 采用 72- 型激光脉冲热导仪测定陶瓷层的热导率. 对喷涂后的试样进行 1050, 1100 和 1150 $^{\circ}\text{C}$ 下的等温氧化实验. 等温氧化采用不连续称重法进行氧化动力学测定, 将试样在高温下保温一定时间后, 从炉中取出冷却称重, 称重后的试样放入炉中继续氧化. 称重天平感量为 10^{-5} g. 利用日本理学 D/max-rA X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$), JSM-6301F 型场发射扫描电镜和 CAMEBAX-MICRO 型扫描电镜电子探针, 分析涂层及氧化物的结构、形貌和元素分布.

2 实验结果及讨论

2.1 爆炸喷涂制备的 NiCrAlY/NiAl/YSZ 热障涂层

如图 1 所示, 在陶瓷层与粘结层之间黑色、连续的薄层是 NiAl 层, 厚度约为 5—10 μm , 与陶瓷层、粘结层之间结合良好. 喷涂态的 NiAl 层由 $\delta\text{-Ni}_2\text{Al}_3$, $\beta\text{-NiAl}$ 和少量 NiAl_3 组成 (如图 2), 由于 NiAl 层厚度只有 5—10 μm , XRD 图可反映出 NiCrAlY 粘结层相结构, 如 γ 或 γ' 的特征衍射峰.

热导率测试结果 (图 3) 表明, 在 200—1200 $^{\circ}\text{C}$, 爆炸喷涂制备的陶瓷层热导率 $\lambda=0.010\text{--}0.014$ W/(cm·K), 与等离子喷涂层相近而小于 EB-PVD 法制备陶瓷层的热导率 (0—1000 $^{\circ}\text{C}$: 等离子喷涂陶瓷层的 $\lambda=0.010\text{--}0.015$ W/(cm·K) [10], EB-PVD 制备陶瓷层的 $\lambda=0.020\text{--}0.030$ W/(cm·K) [11]). 爆炸喷涂的陶瓷层为规则的细层状结构, 且有微裂纹、少量气孔和夹杂. 虽然较低的气孔率降低了对热流的阻碍作用, 但细层状结构和垂直于热流方向的微裂纹 [12,13] 仍可以起到分散晶格波、阻碍热传

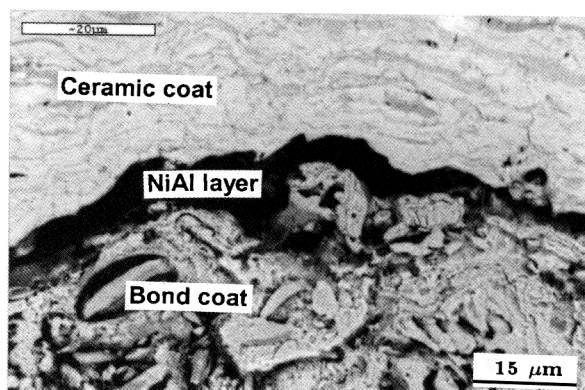


图 1 爆炸喷涂制备的 NiCrAlY/NiAl/YSZ 体系热障涂层的截面形貌

Fig.1 Cross-section morphology of detonation sprayed NiCrAlY/NiAl/YSZ system

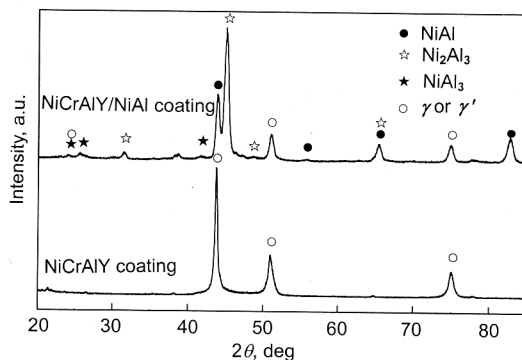


图 2 爆炸喷涂制备的 NiCrAlY/NiAl 和 NiCrAlY 层的表面 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of NiCrAlY/NiAl and NiCrAlY coatings deposited by detonation spraying

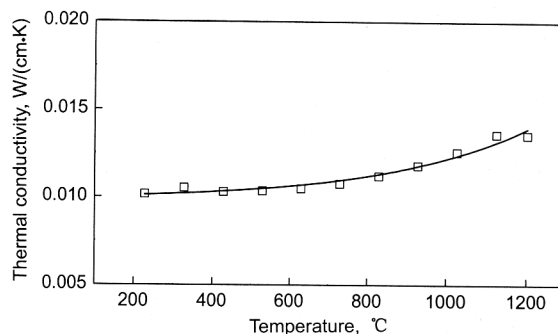


图 3 爆炸喷涂制备陶瓷层的热导率

Fig.3 Thermal conductivity of detonation sprayed ceramic coat (YSZ)

导、降低热导率的作用.

2.2 等温氧化实验

2.2.1 NiCrAlY/NiAl 体系氧化膜的相结构分析
对单独的 NiCrAlY 粘结层和 NiCrAlY/NiAl 层进行 1050 $^{\circ}\text{C}$ 下的等温氧化实验, 氧化后的表面相结构分析如图 4 所示. 100 h 以后, 爆炸喷涂制备的 NiCrAlY 层

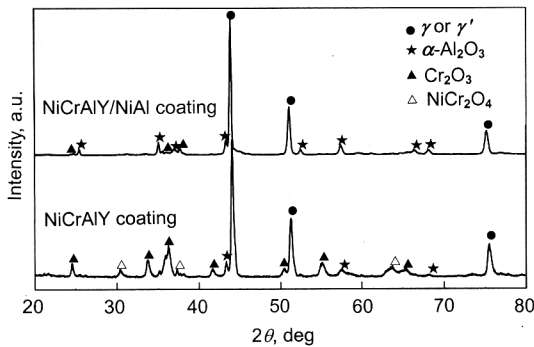


图 4 NiCrAlY/NiAl 层和 NiCrAlY 层在 1050 °C 下氧化 100 h 后的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of oxides on the NiCrAlY/NiAl and NiCrAlY coatings after oxidation at 1050 °C for 100 h

表面氧化物由 Cr₂O₃, NiCr₂O₄ 和 Al₂O₃ 组成, 而对于爆炸喷涂制备的 NiCrAlY/NiAl 层, 表面氧化物主要为 α-Al₂O₃. 可见, NiAl 层可促进 α-Al₂O₃ 的形成.

2.2.2 氧化动力学 NiCrAlY/NiAl/YSZ 体系和 NiCrAlY/YSZ 双层结构热障涂层的氧化动力学曲线如图 5a 所示. 在 1050, 1100 和 1150 °C 下, NiCrAlY/NiAl/YSZ 体系的氧化增重均小于双层结构的增重, 其氧化动力学曲线在经历了氧化初期的迅速增重后, 呈现缓慢增加的趋势. 如图 5b 所示, 在 1050 和 1100 °C 下, 爆炸喷涂制备的双层和三层结构的热障涂层均符合四次方规律, 在 1150 °C 下, 三层结构的热障涂层符合抛物线规律, 而双层结构的热障涂层呈现灾难性的氧化增重. 可见在 1150 °C 下, NiCrAlY/NiAl/YSZ 三层结构的热障涂层能更有效地改善双层热障涂层的抗氧化性. 四次方规律与爆炸喷涂制备的致密陶瓷层降低了陶瓷层与粘结层界面处的氧分压有关 [14,15].

爆炸喷涂的 NiAl 层在常温下相结构为 δ-Ni₂Al₃, β-NiAl 和 NiAl₃, 高温下将发生相转变. 在 854 °C 时, NiAl₃ 转变为 δ-Ni₂Al₃, 随着温度的继续升高, δ-Ni₂Al₃ 通过高温扩散的形式转变为 β 相, 当温度升高到 1133 °C 时, δ 全部转变为 β 相. 在 NiAl 化合物的相结构中, β-NiAl 相的抗氧化性最优, 因此在 1150 °C 下, NiCrAlY/NiAl/YSZ 体系仍保持缓慢氧化的趋势, 抗氧化性明显优于双层结构的热障涂层.

2.2.3 截面形貌分析 对于双层结构的热障涂层, 在 1050 和 1100 °C 下氧化 100 h 后, 陶瓷层与粘结层界面处形成了连续的氧化膜, 为 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 的氧化膜, 其中 Cr₂O₃ 呈灰色, 靠近陶瓷层, 连续、致密的 Al₂O₃ 膜呈黑色, 靠近粘结层, 如图 6a 所示. 而在 1150 °C 下氧化 100 h 后 (图 6b), 界面处难以形成连续、致密的氧化膜以阻碍氧化速度, 因此氧化增重迅速.

对于 NiCrAlY/NiAl/YSZ 三层结构的热障涂层, 在

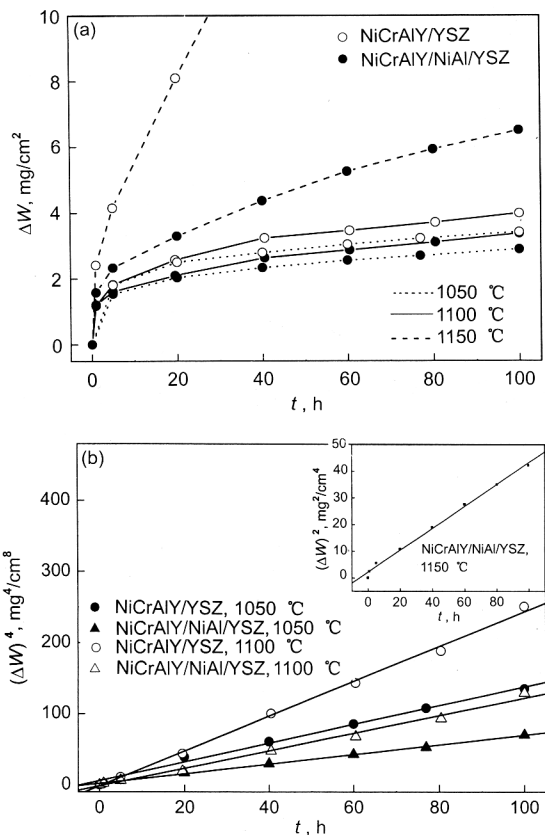


图 5 三层和双层结构热障涂层在 1050, 1100 和 1150 °C 下的氧化动力学曲线和氧化动力学关系式

Fig.5 Oxidation kinetic curves (a) and oxidation kinetics plotted as $(\Delta W)^4-t$ and $(\Delta W)^2-t$ (inset) (b) of two types of TBCs at 1050, 1100 and 1150 °C

1050, 1100 和 1150 °C 下氧化 100 h 后, 界面处均形成了连续的 Al₂O₃ 氧化膜, 如图 7 所示. 由于高温稳定性好、生长速度慢、氧扩散率低, 单一、连续的 Al₂O₃ 氧化膜具有保护性.

2.2.4 NiAl 层对氧化膜生长机制的影响 研究表明 [16], 氧化膜的生长由氧化膜下面金属的内氧化和金属元素穿过氧化膜向外扩散的外氧化共同控制. 氧化初期, 在 NiAl 层与陶瓷层之间有 Al₂O₃ 和 NiO 形成, 随后氧化膜的继续生长由内氧化和外氧化来控制.

内氧化形成的氧化物取决于 Al³⁺ 和 Ni²⁺ 在 NiAl 层中的扩散速度. 对于 Ni-50Al 层, Al 的原子分数 (68.5%) 远大于 Ni 的原子分数 (31.5%), 这种富 Al 的 Al-NiAl 扩散偶的扩散系数比 $D_{Ni}/D_{Al} < 1$ [17], 因此, NiAl 层中 Al³⁺ 的扩散速度快于 Ni²⁺, 这将利于 Al 的选择性氧化, 随着氧化时间的增加, 在靠近 NiAl 层处形成 Al₂O₃ 保护膜. 外氧化的进行则取决于 Al³⁺ 穿过氧化膜的向外扩散 [18], 最终在靠近陶瓷层处形成 Al₂O₃ 膜. 由于 NiO 的分解压高于 Al₂O₃, 因此在 Al₂O₃ 保护膜下面 NiO 很难继续生长. 可见, NiAl 层促进了以 Al₂O₃

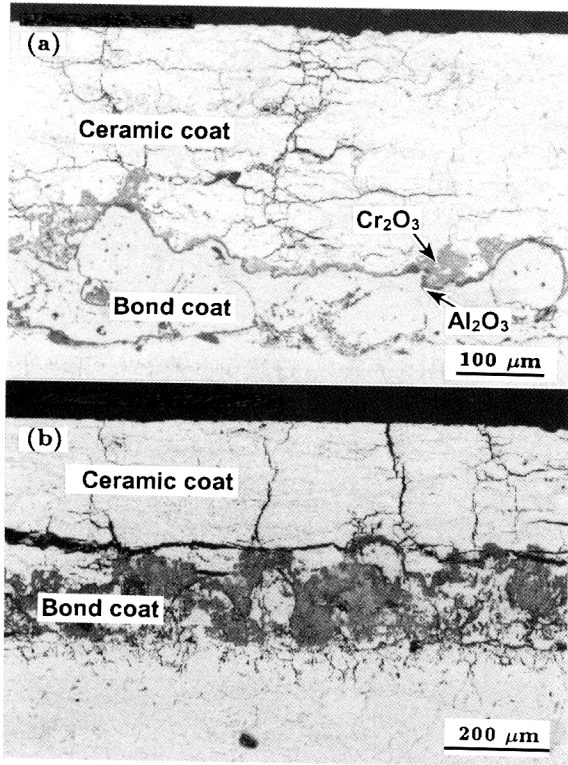


图 6 双层结构热障涂层在 1050 和 1150 °C 下氧化 100 h 的截面形貌
 Fig.6 Cross sectional morphologies of duplex TBCs after oxidation at 1050 °C for 100 h (a) and at 1150 °C for 100 h (b)

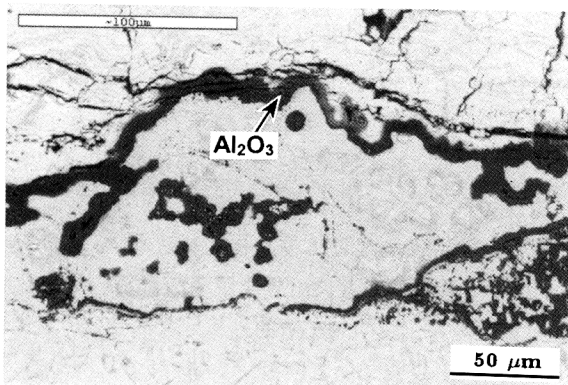


图 7 NiCrAlY/NiAl/YSZ 体系在 1150 °C 下氧化 100 h 后的截面形貌
 Fig.7 Cross sectional morphology of NiCrAlY/NiAl/YSZ system after oxidation at 1150 °C for 100 h

为主的氧化膜的形成。

另外, Ni^{2+} 向粘结层扩散时, 在 NiAl 层与粘结层界面处与 Cr^{3+} 结合生成 CrNi 相沉淀^[17], CrNi 相将阻碍 NiAl 层与粘结层元素之间的互扩散, 尤其是粘结层中 Ni 和 Cr 元素的向外扩散。电子探针结果 (图 8) 表明, 高温氧化后, 由于 CrNi 相在 NiAl 层与粘结层界面处的

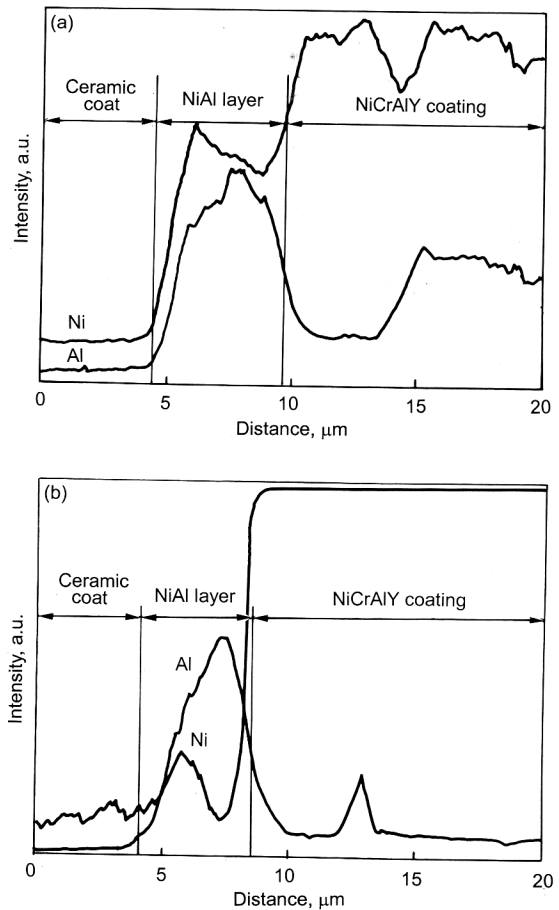


图 8 NiAl 层喷涂态和高温氧化后截面的电子探针结果
 Fig.8 The electron microprobe analysis of Ni and Al in the NiAl layer before (a) and after (b) oxidation at 1100 °C for 100 h

沉淀和 NiAl 层与陶瓷层之间 Al_2O_3 的形成, 在靠近粘结层的 NiAl 层内出现了贫 Ni 区, 而在靠近氧化膜的 NiAl 层中出现了贫 Al 区。

3 结论

(1) 采用爆炸喷涂法制备出 NiCrAlY/NiAl/YSZ 体系的热障涂层, 其陶瓷层的热导率与等离子喷涂热障涂层的相近, 而低于 EB-PVD 制备的热障涂层。爆炸喷涂层中的细层状结构和垂直于热流方向的微裂纹可以起到分散晶格波、阻碍热传导、降低热导率的作用。

(2) 在 1050—1150 °C 下的等温氧化实验结果表明, NiCrAlY/NiAl/YSZ 体系的热障涂层氧化增重小于双层结构的。在 NiCrAlY/NiAl/YSZ 体系陶瓷层与粘结层界面处形成了连续、致密的 Al_2O_3 保护膜, 可阻碍粘结层的氧化, 减缓热障涂层的氧化速度。

(3) NiCrAlY/NiAl/YSZ 体系的热障涂层的氧化动力学在 1050 和 1100 °C 下, 符合四次方规律; 在 1150 °C 下符合抛物线规律。

(4) 高温下, NiAl 扩散阻挡层可促进 Al 的选择性

氧化, 利于陶瓷层与粘结层界面处 Al₂O₃ 保护膜的形成和生长, 并阻碍了粘结层元素的向外扩散.

中国科学院金属研究所何冠虎研究员和杨菲女士在陶瓷层热导率测试方面给予了大量的帮助, 谨致谢忱.

参考文献

- [1] Padture N P, Gell M, Jordan E H. *Science*, 2002; 296: 280
- [2] Miller R A, Lowell C E. *Thin Solid Films*, 1982; 95: 265
- [3] Haynes J A, Ferber M K, Porter W D, Rigney E D. *Oxid Met*, 1999; 52: 31
- [4] Rabiei A, Evans A G. *Acta Mater*, 2000; 48: 3963
- [5] Ma X Q, Rhyim Y M, Jin H W, Park C G, Kim M C. *Corrosion*, 1999; 55: 805
- [6] Wu B C, Chao C H, Chang E. *Mater Sci Eng*, 1990; A124: 215
- [7] Lih W, Chang E, Wu B C, Chao C H. *Oxid Met*, 1991; 36: 221
- [8] Wu Y N, Zhang G, Feng Z C, Zhang B C, Liang Y, Liu F J. *Surf Coat Technol*, 2001; 138: 56
- [9] Sun J H, Chang E, Wu B C, Tsai C H. *Surf Coat Technol*, 1993; 58: 93
- [10] Taylor T A. *Surf Coat Technol*, 1992; 54/55: 53
- [11] Kyongjun A, Ravichandran K S, Dutton R E, Semiatin S L. *J Am Ceram Soc*, 1998; 82: 399
- [12] Hasselman D P H. *J Compos Mater*, 1978; 12: 403
- [13] McPherson R. *Thin Solid Film*, 1984; 112: 89
- [14] Wu Y N, Hua W G, Ji A L, Wang F H, Sun C, Wen L S. *Acta Metall Sin*, 2002; 38: 1082
(武颖娜, 华伟刚, 纪爱玲, 王福会, 孙超, 闻立时. 金属学报, 2002; 38: 1082)
- [15] Wu Y N, Wang F H, Hua W G, Gong J, Sun C, Wen L S. *Surf Coat Technol*, 2003; 166: 189
- [16] Busso E P, Lin J, Sakurai S, Nakayama M. *Acta Mater*, 2001; 49: 1515
- [17] Zhu R Z, He Y D, Qi H B. *High Temperature Corrosion and Materials of High Temperature Corrosion Resistance*. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1995: 340
(朱日彰, 何业东, 齐慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料. 上海: 上海科学技术出版社, 1995: 340)
- [18] Bobeth M, Pompe W, Shumann E, Ruhle M. *Acta Metall Mater*, 1992; 40: 2669