

爆炸喷涂技术制备热障涂层的研究*

武颖娜 华伟刚 纪爱玲 王福会 孙超 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 采用爆炸喷涂技术在 M38G 合金上制备热障涂层, 分析了涂层的结构、形貌、显微硬度, 并对涂层的氧化性能进行了研究. 结果表明, 爆炸喷涂制备的热障涂层均匀、致密, 高温氧化过程中, 陶瓷层与粘结层界面处生成了连续的 Al_2O_3 膜, 使 TBCs 具有良好的抗高温氧化性.

关键词 爆炸喷涂, 热障涂层, 氧化性能, Al_2O_3

中图分类号 TG174

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)10-1082-05

STUDY ON THE THERMAL BARRIER COATINGS OBTAINED BY DETONATION SPRAYING TECHNOLOGY

WU Yingna, HUA Weigang, JI Ailing, WANG Fuhui, SUN Chao, WEN Lishi

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

Correspondent: WU Yingna, Tel: (024)23843531-55165, Fax: (024)23843436, E-mail: ynwu@imr.ac.cn

Supported by Directional Items of the Chinese Academy of Sciences-KGCX2-212-02

Manuscript received 2001-12-28, in revised form 2002-04-05

ABSTRACT The structures, morphology, microhardness and oxidation performance of thermal barrier coatings (TBCs) prepared by detonation spraying on the alloy M38G were analyzed. The results indicate that the TBCs are regular and dense, and possess excellent oxidation resistance because of the formation of a continuous Al_2O_3 layer at the ceramic/bond coats interface.

KEY WORDS detonation spraying, thermal barrier coatings (TBCs), oxidation performance, Al_2O_3

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. 热障涂层包括两个部分: 即内层的抗氧化粘结层 ($M\text{CrAlY}$ 合金, $M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Ni}+\text{Co}$ 等) 和外层的隔热陶瓷层 (常采用 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$).

目前热障涂层主要的制备方法是等离子喷涂和电子束物理气相沉积 (EB-PVD). 虽然等离子喷涂成本低、效率高、涂层成分易控制, 但涂层内不可避免地存在气孔和未熔颗粒, 涂层呈层状结构, 与基材间结合强度较低, 加之喷涂过程中基材温度高, 易引起性能下降. 采用电子束物理气相沉积可以得到冶金结合和无孔的柱状结构涂层, 但由于在真空条件下操作, 工艺复杂, 成本高; 且沉积速率低, 不容易沉积较厚的涂层. 研究和用于燃气轮机叶

片的高质量热障涂层的制备工艺与性能已成为高温防护涂层领域的重要课题.

爆炸喷涂作为一种热喷涂技术, 早在 1955 年就被美国联合碳化物公司研制成功并申请专利^[1]. 现在采用爆炸喷涂制备涂层的技术已得到广泛应用, 尤其是在美国、日本、俄罗斯的航空工业上^[1-3]. 但由于该技术从问世直至 20 世纪 80 年代一直未公开发表, 国内这种设备很少, 对爆炸喷涂的涂层还没有进行系统的研究工作.

由于爆炸喷涂粉末飞行速度快 (可达 1200 m/s), 对基材的冲击动能高, 因此获得的涂层具有致密、均匀、硬度高、结合强度高的优点, 且断续爆炸喷涂抑制了基材的升温. 采用爆炸喷涂有可能成为一种较高质量的热障涂层的制备方法. 但是, 由于粉末的高速运动, 爆炸波向喷涂粉末的热传递是非常有限的, 因此对喷涂粉末的加热时间非常短, 熔点高的 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 粉末难以完全熔化. 基于上述工艺条件的制约, 国内外很少有人用爆炸喷涂技术制备热障涂层. 本文通过调整爆炸喷涂工艺参数, 成功地制备出了均匀、致密、结合性好的热障涂层, 并对所制备的涂层进行了高温氧化性能的研究.

* 中国科学院方向性课题资助 KGCX2-212-02

收到初稿日期: 2001-12-28, 收到修改稿日期: 2002-04-05

作者简介: 武颖娜, 女, 1973 年生, 博士后

1 实验方法

采用 M38G 合金作为基材, 其化学成分 (质量分数, %) 为: C 0.13–0.20, Cr 15.3–16.3, Co 8.0–9.0, W 2.3–2.9, Mo 1.4–2.0, Al 3.5–4.5, Ti 3.2–4.0, Nb 0.4–1.0, Ta 1.4–2.0, Zr 0.05–0.15, B 0.005–0.015, 余为 Ni. 其尺寸为 25 mm × 15 mm × 2 mm. 爆炸喷涂前, 对试样进行研磨、清洗、喷砂 (Al₂O₃, 26 目) 处理. 采用计算机控制的爆炸喷涂设备, 对基材进行六面喷涂, 工艺参数见表 1. 为了与等离子喷涂的 TBCs 进行对比, 采用 METCO 公司的 7MP 型等离子喷涂设备, 对基材进行大气下的等离子喷涂, 工艺参数如表 2. TBCs 的粘结层选用 Ni–25Cr–5Al–0.5Y, 厚度 100–120 μm; 陶瓷层为 ZrO₂–8Y₂O₃, 厚度在 250–350 μm 范围内. 对喷涂后的试样进行 1000 和 1100 °C 下的等温和循环氧化实验. 等温氧化采用不连续称重法进行氧化动力学测定, 方法为将试样在 1000 °C 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. 循环氧化的目的是考察 TBCs 内氧化层的粘附性, 方法为将试样放入 1100 °C 的炉中保温 1 h 后, 取出冷却 10 min, 然后再放入炉中保温 1 h, 如此循环. 每隔一定循环次数, 对试样进行称重. 称重天平感量为 10⁻⁵ g. 采用 M-II 型显微硬度仪测试爆炸喷涂层的显微硬度, 载荷为 50–200 g, 加载时间 30 s, 放大倍数 400 倍. 利用日本理学 D/max-RA 转靶式 X 光衍射仪和 JSM-6301F 型场发射扫描电镜, 分析涂层及氧化物的结构、形貌.

表 1 爆炸喷涂工艺参数

Table 1 Parameters of detonation spraying Ni25Cr5Al0.5Y (bond coat) and ZrO₂-8Y₂O₃ (ceramic coat)

Parameter	O ₂ : H ₂	<i>f</i>	<i>D</i>	<i>d</i>	<i>v</i>
		shot/s	mm	mm	g/s
Bond	(1.06–1.2):1	4–6	25	100–140	0.3–0.6
Ceramic	(1.02–1.1):1	4–6	25	80–120	0.3–0.9

Note: *f*—frequency, *D*—diameter of barrel, *d*—spraying distance, *v*—powder flow rate

表 2 大气等离子喷涂工艺参数

Table 2 Parameters of air plasma spray process

Parameter	<i>I</i>	<i>U</i>	<i>Q</i> _{Ar}	<i>Q</i> _{H₂}	<i>Q</i>	<i>d</i>
	A	V	L/min	L/min	L/min	mm
Bond	530–560	55–58	65	5.5	3	100–120
Ceramic	620	55	60	6.2	4	80–100

Note: *I*—spraying current, *U*—spray voltage, *Q*_{Ar}—Ar flow rate, *Q*_{H₂}—H₂ flow rate, *Q*—carrier gas flow rate, *d*—spraying distance

2 实验结果

2.1 爆炸喷涂法制备的热障涂层

如图 1a 所示, 爆炸喷涂制备的热障涂层致密、均匀, 陶瓷层内有少量垂直分布的微裂纹出现, 但没有贯穿陶瓷

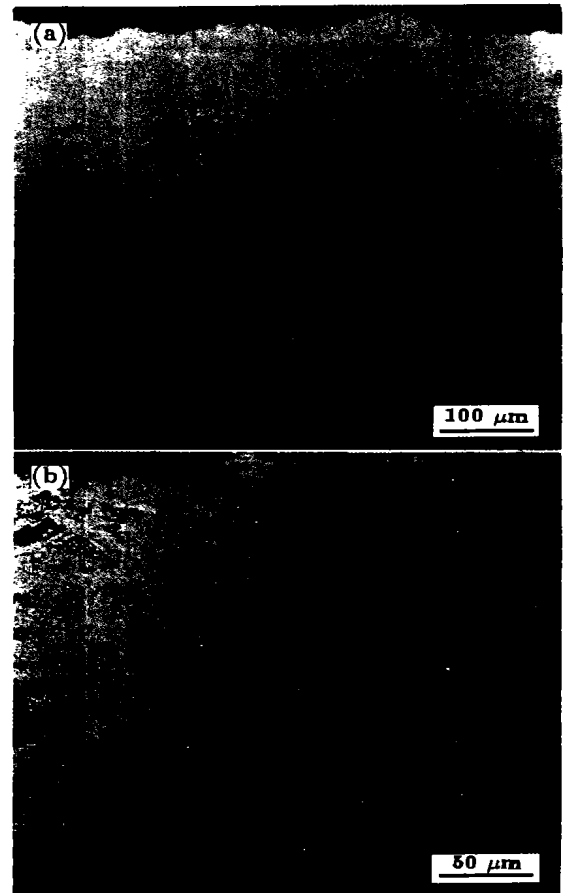


图 1 TBCs 的截面形貌

Fig.1 Cross section morphologies of TBCs by detonation spraying (a) and plasma spraying (b), showing dense detonation sprayed ceramic coats with a few of microcracks and lamellar plasma sprayed coats with many pores and unmelted particles

层. 适当的垂直分布的微裂纹有利于提高 TBCs 的抗热冲击能力. 而等离子喷涂制备的 TBCs 层内却存在大量的气孔和未熔颗粒, 呈现明显的层状结构 (如图 1b). 硬度分析结果表明, 爆炸喷涂的陶瓷层显微硬度为 8.22 GPa, 是等离子喷涂态陶瓷层 (4.16 GPa) 的两倍, 而两种方法制备的粘结层硬度差别不大, 分别为 3.06 和 3.02 GPa. 可见, 通过优化工艺参数, 爆炸喷涂制备的陶瓷层均匀性、致密性优于等离子喷涂层, 硬度是等离子喷涂态陶瓷层的两倍.

2.2 高温氧化实验

2.2.1 XRD 结果 如图 2 所示, 爆炸喷涂制备的陶瓷层为 *T'* 四方相结构, 没有单斜相和立方相的衍射峰出现. 在 1000 °C 下氧化 100 h、1100 °C 下氧化 200 h 后, 陶瓷层仍为四方相结构, 不同之处在于 002, 113 衍射峰加强了.

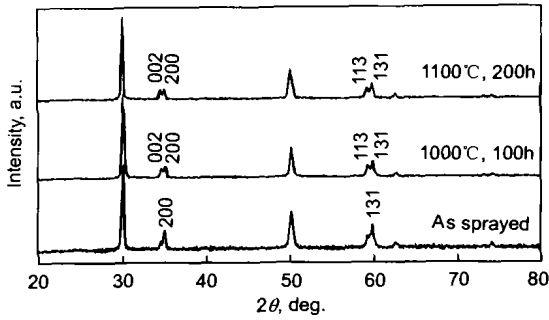


图2 爆炸喷涂制备的 $ZrO_2-8Y_2O_3$ 陶瓷层的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of $ZrO_2-8Y_2O_3$ ceramic coats by detonation spraying

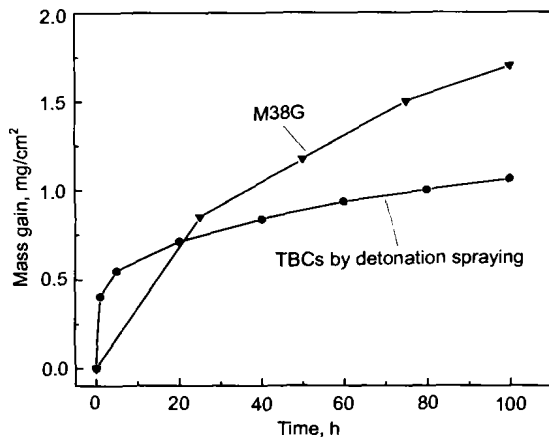


图3 1000 °C下 M38G 合金和爆炸喷涂 TBCs 的等温氧化动力学曲线

Fig.3 Isothermal oxidation kinetics of alloy M38G and TBCs by detonation spraying at 1000 °C

2.2.2 等温氧化 如图3所示, 1000 °C下, 在经过前20 h的迅速氧化增重后, 爆炸喷涂 TBCs 的氧化动力学曲线平缓下来, 而 M38G 合金的氧化增重量在20 h后超过了 TBCs 的氧化增重. TBCs 涂层的氧化速率为 $1.06 \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$, 低于 M38G 合金的氧化速率 ($1.7 \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$). 由图4可以看出, M38G 合金的氧化动力学曲线符合抛物线规律, 抛物线速率常数 K_p 为 $2.89 \times 10^{-2} \text{ mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{h}$; 爆炸喷涂法制备的 TBCs 氧化动力学曲线不符合抛物线规律, 而是符合四次方规律. 符合四次方规律的氧化膜的生长, 比符合抛物线规律的氧化膜更具保护性.

观察 1000 °C下氧化 100 h后, 爆炸喷涂 TBCs 的截面形貌 (如图5所示), 在 TBCs 的粘结层与陶瓷层界面处, 形成了连续、致密的氧化层 (thermally grown oxide layer, TGO), 厚度约 $1 \mu\text{m}$, 经 EDX 分析为 Al_2O_3 层 (如图6). 由于 Al_2O_3 生长速度慢, 氧扩散率低, 在界面处形成的连续 Al_2O_3 层有利于阻碍氧离子的向内扩散, 减缓 TBCs 的氧化速度.

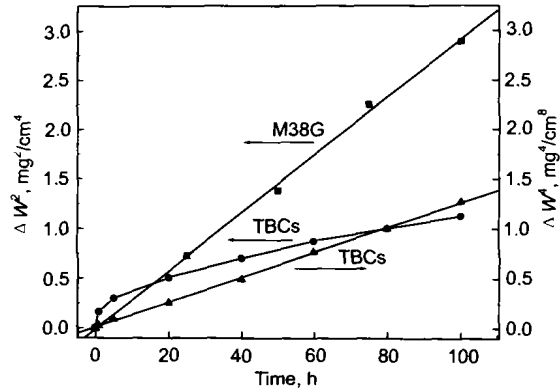


图4 1000 °C下 M38G 合金及爆炸喷涂 TBCs 的氧化动力学关系式

Fig.4 Oxidation kinetics plotted as ΔW^2-t and ΔW^4-t for alloy M38G and detonation sprayed TBCs at 1000 °C

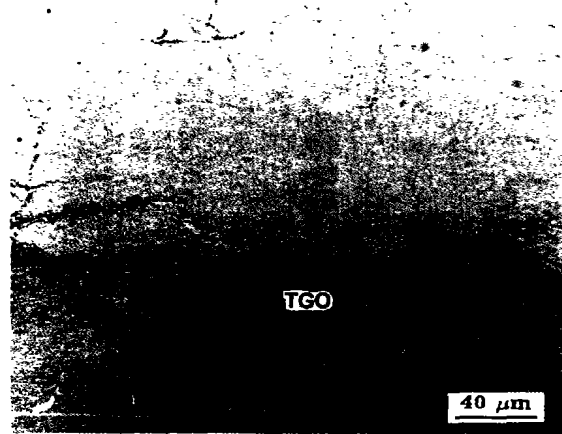


图5 1000 °C下等温氧化 100 h后的爆炸喷涂 TBCs 截面形貌

Fig.5 Cross section morphology of detonation sprayed TBCs after isothermal oxidation at 1000 °C for 100 h, showing continuous TGO at the bond/ceramic interface

2.2.3 循环氧化 1100 °C下的循环氧化结果表明, 经过 200 次循环后, 陶瓷层没有出现剥落现象, 与粘结层之间具有良好的界面结合强度. 与 M38G 基材的氧化动力学曲线进行对比 (如图7), M38G 合金在经历 40 次循环后, 氧化皮开始剥落, 呈现失重; 而 TBCs 经过循环初期的显著氧化增重后, 呈现平缓的氧化增重趋势, 氧化膜的生长同样符合四次方规律, 达到了完全抗氧化级. 如图8所示, 200 次循环后, 陶瓷层内没有出现严重的横向裂纹, 与 1000 °C相比, TGO 的厚度变化不大, 仍为 $1 \mu\text{m}$ 左右, 经 EDX 分析是 Cr_2O_3 、 NiO 、 Al_2O_3 的复合氧化物 (如图9).

3 讨论

由于 ZrO_2 陶瓷层是氧离子的导体, 热障涂层的抗高

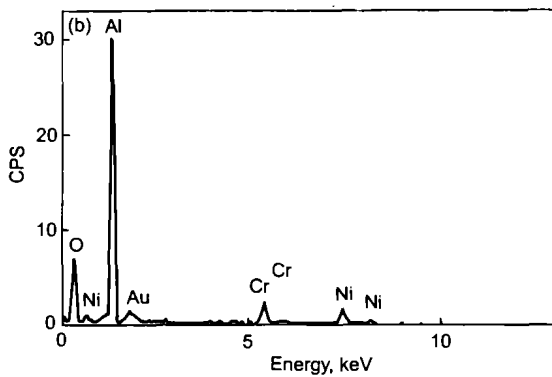
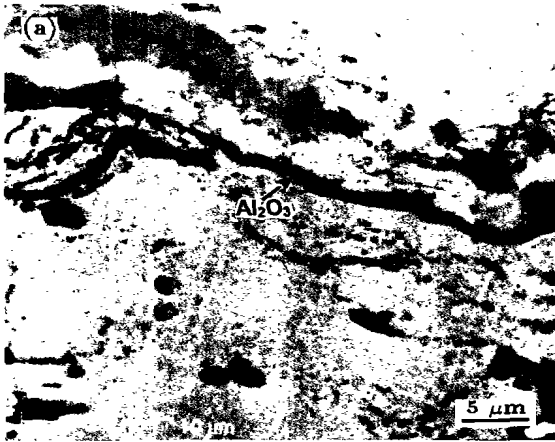


图 6 1000 °C 下等温氧化 100 h 后的 TGO 截面形貌及 EDX 分析结果

Fig.6 Cross section morphology of TGO after isothermal oxidation at 1000 °C for 100 h (a) and the EDX result of TGO (b), showing that the main composition of TGO is Al₂O₃ and the thickness 1 μm

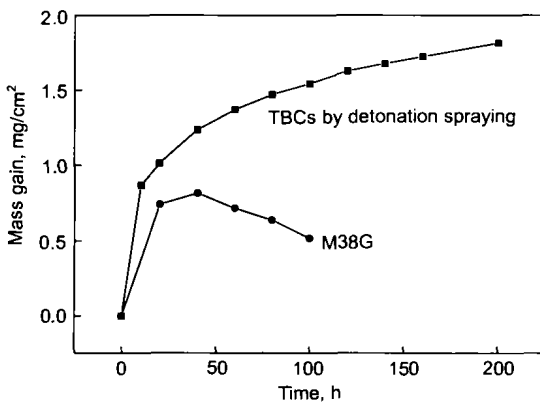


图 7 1100 °C 下 M38G 合金和爆炸喷涂 TBCs 的循环氧化动力学曲线

Fig.7 Cyclic oxidation kinetics of alloy M38G and TBCs by detonation spraying at 1100 °C

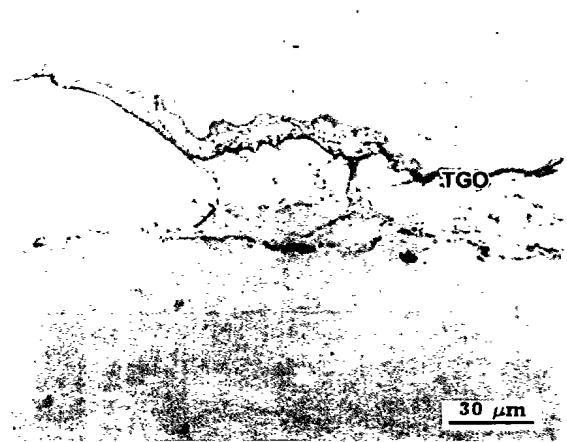


图 8 1100 °C 下循环氧化 200 次后爆炸喷涂 TBCs 的截面形貌

Fig.8 Cross section morphology of detonation sprayed TBCs after cyclic oxidation at 1100 °C for 200 times, showing a continuous TGO formation at the bond/ceramic interface

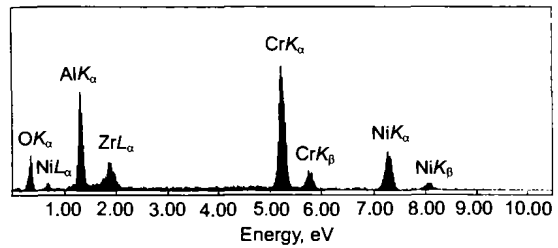


图 9 1100 °C 下循环氧化 200 次后 TGO 的 EDX 分析结果

Fig.9 EDX spectrum of TGO after cyclic oxidation at 1100 °C for 200 times

位向外运动实现氧离子沿晶界的扩散和气体沿陶瓷层内孔洞、微裂纹的扩散。采用大气等离子喷涂制备的 TBCs, 陶瓷层内气孔率很高 (5%—15%), 为氧离子的向内扩散提供了更多的通道。而爆炸喷涂层气孔率 (低于 1%) 远低于等离子喷涂层, 且微裂纹很少, 致密的陶瓷层有助于阻碍氧离子的向内扩散, 因此, 陶瓷层与粘结层界面处的氧分压低于等离子喷涂层的氧分压。

从热力学的角度讲, 要使金属氧化, 氧压必须大于氧化物的分解压 (即发生氧化所需的氧压力)。由于 Al₂O₃ 的分解压远低于 Cr₂O₃ 和 NiO (1000 °C 下, Al₂O₃ 为 10⁻¹⁴ Pa, Cr₂O₃ 为 10⁻⁸ Pa, NiO 为 10⁻⁴ Pa), 因此降低陶瓷层与粘结层界面处的氧分压将有利于 Al₂O₃ 保护层的形成, 从而提高 TBCs 的高温抗氧化性。由于等离子喷涂 TBCs 的界面处氧分压较高, 粘结层内的 Al, Cr, Ni 将同时氧化, 因此很难形成连续的 Al₂O₃ 层 [5]。目前采用的在等离子喷涂的陶瓷层与粘结层界面处形成 Al₂O₃ 保护层的方法包括在界面处沉积一层 Al₂O₃ [6], 对粘结层进行预氧化 [7]、铝化 [8]、激光重熔处理 [9,10] 等。但这些方法均存在工艺复杂和研究不够系统等问题。

温氧化作用主要靠 MCrAlY 粘结层来实现。氧离子通过陶瓷层扩散到粘结层的方式有两种 [4]: 即依靠氧离子空

爆炸喷涂制备的致密陶瓷层可降低陶瓷层与粘结层界面处的氧分压,使分解压相对较高的 Cr_2O_3 、 NiO 的生长受到抑制,实验结果表明,1000 °C下界面处形成了连续的 Al_2O_3 保护层.图 10 是爆炸喷涂层与等离子喷涂层 1000 °C下氧化动力学曲线的对比,可以看出,由于界面处 Al_2O_3 层的抑制氧化作用,爆炸喷涂层的氧化增重远小于等离子喷涂层,氧化速率小于等离子喷涂层氧化速率 ($2.89 \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$) 的 1/2.

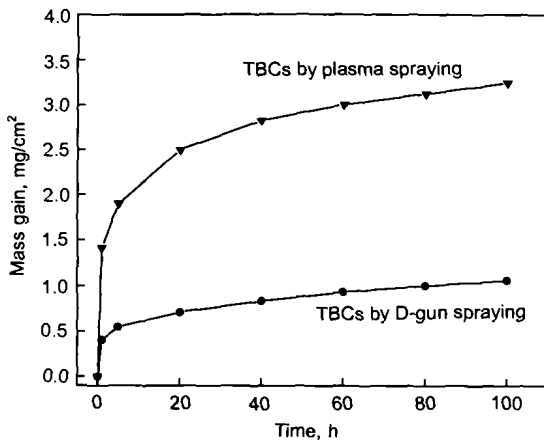


图 10 等离子喷涂态与爆炸喷涂态的 TBCs 在 1000 °C 下的氧化动力学曲线

Fig.10 Oxidation kinetics of TBCs obtained by plasma and detonation spraying at 1000 °C

4 结论

(1) 爆炸喷涂制备的 TBCs 致密、均匀,陶瓷层为 T'

四方相,硬度为等离子喷涂层的两倍.

(2) 1000 °C 和 1100 °C 下高温氧化后,陶瓷层的相结构没有发生变化,仍为四方相结构.

(3) 高温氧化过程中,在爆炸喷涂 TBCs 的陶瓷层与粘结层界面处,形成了连续的 Al_2O_3 保护层,对氧化的继续进行有阻碍作用.涂层完全达到抗氧化级,氧化动力学符合四次方规律.

(4) 在 1100 °C 下循环氧化 200 次后,陶瓷层没有出现剥落现象,爆炸喷涂制备的 TBCs 具有良好的抗高温循环能力.

参考文献

- [1] Kharlamov Y A. *Mater Sci Eng*, 1987; 93: 1
- [2] Kadyrov E, Kadyrov V. *Adv Mater & Proc*, 1995; 8: 21
- [3] Ma X Q, Rhyim Y M, Jin H W, Park C G. *Mater & Manu Proc*, 1999; 14: 195
- [4] Bennett A. *Mater Sci & Technol*, 1986; 2: 257
- [5] Chen Q F, Fan S K, Gong J B, Li T F. *Mater Sci Prog*, 1992; 6: 414
(陈全芳, 范世凯, 官俊波, 李铁藩. 材料科学进展, 1992; 6: 414)
- [6] Sun J H, Chang E, Wu B C, Tsai C H. *Surf Coat Technol*, 1993; 58: 93
- [7] Wu B C, Chang E, Chang S F, Tu D. *J Am Ceram Soc*, 1989; 72: 212
- [8] Lih W, Chang E, Wu B C, Chao C H. *Oxid Met*, 1991; 36: 221
- [9] Wu Y N, Zhang G, Feng Z C, Zhang B C, Liang Y, Liu F J. *Surf Coat Technol*, 2001; 138: 56
- [10] Wu Y N, Zhang G, Zhang B C, Feng Z C, Liang Y, Liu F J. *J Mater Sci & Technol*, 2001; 5: 525