

文章编号: 1004-0609(2004)09-1519-06

# NiCoCrAlYHf/ EB-PVD 热障涂层的热循环氧化行为<sup>①</sup>

徐前岗<sup>1, 2</sup>, 陆 峰<sup>1</sup>, 吴学仁<sup>1</sup>, 唐建新<sup>1</sup>

(1. 北京航空材料研究院 第五研究室, 北京 100095; 2. 沈阳航空工业学院 材料系, 沈阳 110031)

**摘 要:** 采用电子束物理气相沉积方法(EB-PVD)在 NiCoCrAlYHf 粘结层上沉积 YSZ 热障层, 研究了该热障涂层 1 100 °C 的循环氧化行为(每个循环为: 1 100 °C 保温 30 min、空冷 5 min), 分析了粘结层和热生长氧化物的演化过程。结果表明: NiCoCrAlYHf 粘结层氧化初期由  $\beta$ -NiAl 和  $\gamma$  固溶体组成, 186 次循环氧化后  $\beta$  相完全转变为  $\gamma$  固溶体。NiCoCrAlYHf/ EB-PVD 热障涂层中的热生长氧化物包含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层和靠近热障层的尖晶石薄层。该热生长氧化物生长速度较快, 在粘结层的一些富 Hf 区域优先生长而呈现出明显的不均匀性; 但其具有较大的失效临界热生长氧化物厚度, 失效时热生长氧化物均匀处的厚度约为 10  $\mu\text{m}$ 。

**关键词:** 热障涂层; 热生长; 氧化物; 循环氧化

中图分类号: TG 174.44

文献标识码: A

## Thermal cyclic oxidation behavior of NiCoCrAlYHf/ EB-PVD TBCs

XU Qian-gang<sup>1, 2</sup>, LU Feng<sup>2</sup>, WU Xue-ren<sup>2</sup>, TANG Jian-xin<sup>2</sup>

(1. Laboratory 5, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;

2. Department of Materials Science and Engineering,

Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang 110031, China)

**Abstract:** The cyclic oxidation(30 min hold at 1 100 °C, 5 min cooled in air) of electron beam physical vapor deposition(EB-PVD) yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings(TBCs) on NiCoCrAlYHf bond coat at 1 100 °C was investigated. Attention was focused on the development of bond coat and thermally grown oxide(TGO). The result shows that the bond coat is composed of  $\beta$ -NiAl and  $\gamma$  solid solution at the initial stage of cyclic oxidation. The  $\beta$  phase is completely transferred to  $\gamma$  solid solution after 186 cycles. The TGO consists of an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer and a thin spinel layer in NiCoCrAlYHf/ EB-PVD TBCs. This TGO has a big growth rate and grows irregularly because of selective growth at Hf-riched areas in the bond coat. But the TBCs has a larger critical thickness of TGO for failure. The thickness of TGO at uniform place is about 10  $\mu\text{m}$  when the TBCs fails.

**Key words:** thermal barrier coating; thermally grown; oxide; cyclic oxidation

热障涂层(TBCs)为延长航空发动机涡轮叶片的使用寿命和进一步提高其工作效率提供了一条有效的技术途径, 其制备工艺和性能研究受到了广泛重视<sup>[1~4]</sup>。典型的热障涂层体系由涂覆于高温合金基底之上的粘结层和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  部分稳定的  $\text{ZrO}_2$ (YSZ) 顶涂

层组成。在制备和使用过程中, 由于氧化, 会在粘结层和 YSZ 之间形成一层热生长氧化物层。热循环过程中, 粘结层、YSZ、热生长氧化物和合金基底的相互作用与变化决定了热障涂层的寿命<sup>[5~7]</sup>。由于粘结层的种类和制备方法较多, 如 Pt 改性的铝化

① 基金项目: 国际科技合作重点资助项目(2002DFBA0002)

收稿日期: 2004-02-01; 修订日期: 2004-06-10

作者简介: 徐前岗(1972-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 徐前岗, 副教授; 电话: 024-86142017; E-mail: qgxu1@sohu.com

物扩散涂层、MCrAlY 包覆型涂层等, 以及热暴露类型的差异, 人们对热障涂层失效过程演化的认识还不明晰。本文作者对 NiCoCrAlYHf/EB-PVD 热障涂层的热循环过程进行了研究, 观察和分析了热生长氧化物和粘结层在热循环过程中的变化。

## 1 实验

定向凝固的 Ni<sub>3</sub>Al 基高温合金的名义成分为(质量分数, %): Cr 5.07.0、Ta 02.0、Al 6.58.0、Ti 1.04.0、W 1.03.0、Mo 3.05.0、Ni 余量。采用阴极电弧镀膜法表面沉积 MCrAlYHf 抗氧化粘结涂层的名义成分(质量分数, %): Cr 18.023.0、Co 10.015.0、Al 8.012.0、Y 0.10.5、Hf 0.20.6、Ni 余量。Ni<sub>3</sub>Al 基高温合金基底试样的尺寸为 10 mm × 30 mm × 2 mm, NiCoCrAlYHf 粘结层厚度约为 60 μm。涂覆粘结层后的试样在 1 000 °C 真空热处理 2 h, 然后用电子束物理气相沉积厚 8090 μm 的 8% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 部分稳定的 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷热障层。

循环氧化实验在全自动的高温井式炉中进行, 每个循环为: 在 1 100 °C 保温 30 min, 然后快速出炉在室温(25 °C)空冷 5 min。循环氧化实验结束后, 对不同循环周次的试样用 618 环氧树脂冷镶, 经剖面磨光、抛光以及喷碳后, 在装配能谱仪的 LEO-1450 扫描电镜下进行剖面微观组织和形貌的观察和分析。

## 2 实验结果

### 2.1 TBCs 的循环氧化动力学及抗剥落性

NiCoCrAlYHf/EB-PVD 热障涂层的热循环氧化动力学曲线如图 1 所示。前 50 次循环试样质量增量明显, 随后质量增量速度减缓, 在 225 次循环时试样质量增量达到最大值, 约为 1.95 mg/cm<sup>2</sup>; 然后开始缓慢减小, 300 次循环后开始明显减小, 涂层表面也开始出现鼓包, 至 409 次循环时涂层表面已出现了约占总面积 20% 的开裂和剥落(如图 2 所示), 鼓包为涂层失效的主要形式。

### 2.2 热生长氧化物的生长及粘结层的变化

NiCoCrAlYHf/EB-PVD 热障涂层沉积态的典型微观结构如图 3 所示。粘结层由 β-NiAl 和 γ 固溶

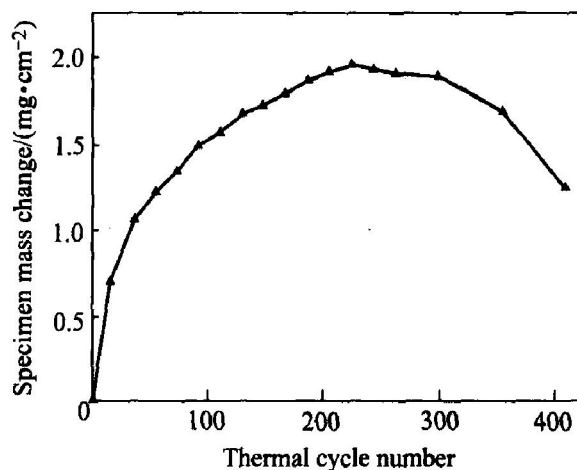


图 1 NiCoCrAlYHf/EB-PVD TBCs 的循环氧化动力学曲线

Fig. 1 Cyclic oxidation kinetic curve of NiCoCrAlYHf/EB-PVD TBCs heated at 1 100 °C for 30 min, cooled at 25 °C for 5 min

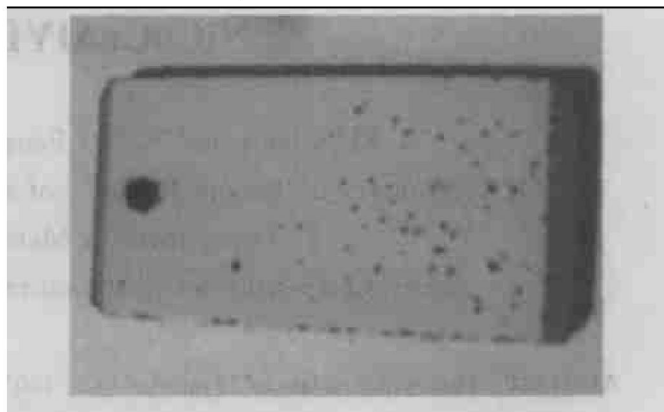


图 2 失效 TBCs 样品的宏观像

Fig. 2 Macroscopic photograph of failed TBC specimen

体组成, 细小的 β-NiAl 相较均匀的分布于 γ 固溶体中。在粘结层和 TBC 之间已形成了约 0.3 μm 厚的氧化物热生长氧化物层, 其间析出了一些富 Hf 的白色颗粒。在粘结层和高温合金界面存在少量微孔。

图 4 所示为 17 次循环氧化后 TBCs 试样的剖面形貌。从图 4(b) 可看出, 热生长氧化物包含 2 层: 靠近 YSZ 形成了约 0.5 μm 厚的富 Ni、Cr 的氧化物层, 其成分近似于 (Ni, Co)(Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石; 在粘结层一侧则形成了约 3 μm 厚的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层。同沉积态试样相比, 17 次循环氧化后 TBCs 试样的粘结层内发生了 2 个明显的变化: 1) 靠近热生长氧化物一侧的粘结层为单一的 γ 固溶体, 其下部为仍为 γ+β 两相区, γ+β 两相区占整个粘结层的比例约减少 50%; 2) 在粘结层和基底界面析出了许多富 Hf

的颗粒, 形成了明显的扩散区, 该区为  $\gamma$  相。

至 186 次热循环实验时, 粘结层中  $\beta$  相已完全消失(见图 5(a)), 热生长氧化物层的生长开始出现明显的不均匀性, 向粘结层的一些部位优先生长, 呈现为 V 型, 优先生长的 V 型下部为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中夹杂着一些富 Hf、Ni 和 Cr 的氧化物(见图 5(b))。在随

后的循环氧化实验中, 粘结层由单一的  $\gamma$  相组成, Al 含量在  $\gamma$  相中的分布呈现为从热生长氧化物/粘结层界面向基底方向逐渐递减的趋势。同时, 热生长氧化物向粘结层的不均匀生长更加明显, 在许多部位出现了 V 型生长及内氧化(见图 6(a))。

另外, 在热循环过程中, 热生长氧化物层中靠

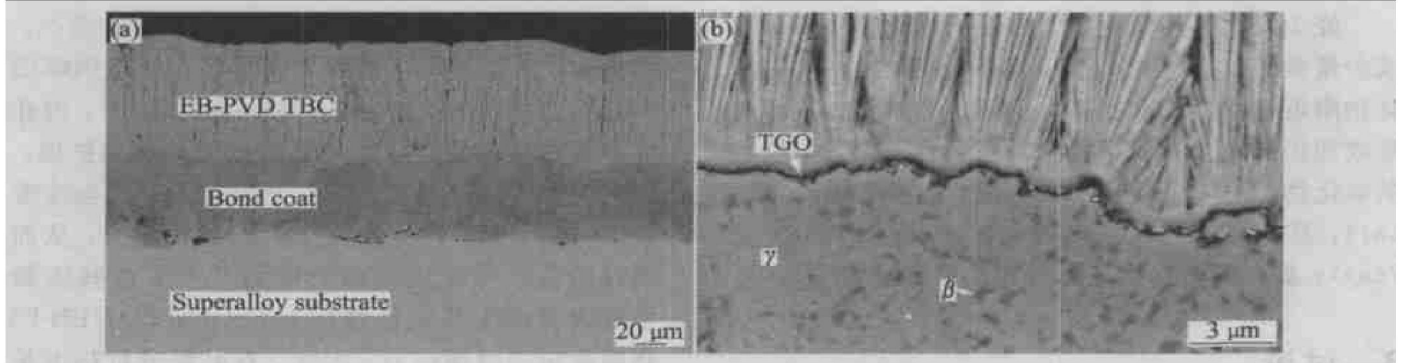


图 3 沉积态 NiCoCrAlYHf/EB-PVD TBCs 的剖面微观形貌

**Fig. 3** Cross-section micrographs of as-deposited TBC with NiCoCrAlYHf bond coat  
(a) —Low magnification; (b) —High magnification

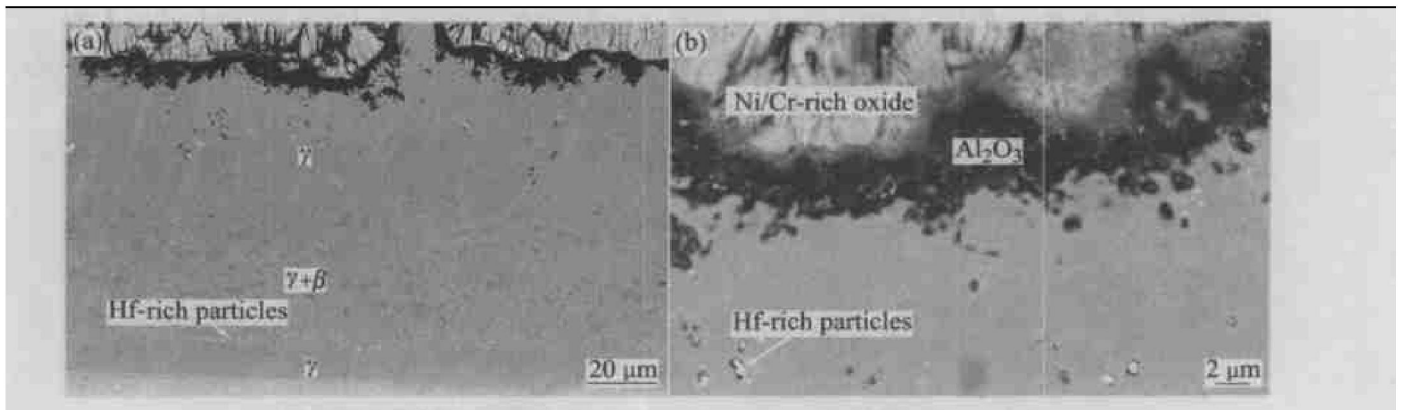


图 4 TBCs 样品于 1 100 °C 经 17 次循环氧化后的剖面微观形貌

**Fig. 4** Cross-section micrographs of TBCs sample after 17 cycles at 1 100 °C  
(a) —Low magnification; (b) —High magnification

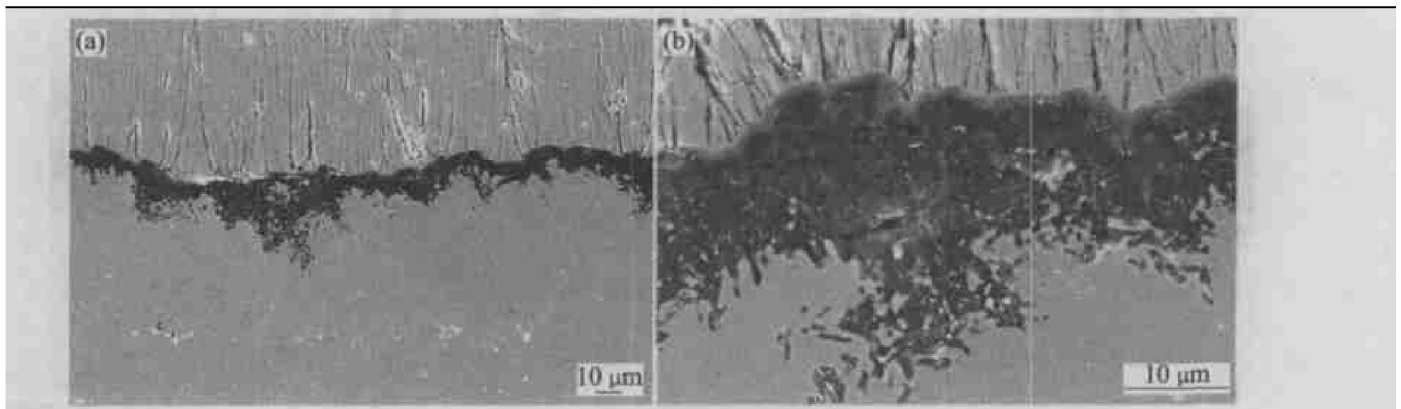


图 5 TBCs 样品于 1 100 °C 经 186 次循环氧化后的剖面微观形貌

**Fig. 5** Cross-section micrographs of TBCs sample after 186 cycles at 1 100 °C  
(a) —Low magnification; (b) —High magnification

近 YSZ 的富 Ni, Cr 的氧化物层的生长速度很慢, 至涂层破坏时其厚度才约  $1\ \mu\text{m}$ ; 热生长氧化物的生长主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的向内生长, 其生长速度较快, 涂层破坏时其均匀处厚度约  $10\ \mu\text{m}$ , 而 V 型部位其最大厚度甚至超过  $20\ \mu\text{m}$ 。

### 2.3 裂纹的形成和扩展

经 186 次循环氧化后, 热生长氧化物中开始形成少量微裂纹(见图 5(b))。随后, 裂纹在热生长氧化物附近继续形成和扩展, 直至涂层失效。裂纹的形成和扩展主要有以下特点: 易在富 Hf, Ni 和 Cr 的氧化物/YSZ 界面形成和扩展(见图 6(b)、图 7(a)); 易在 V 型生长处形成和扩展(见图 5(b)、图 7(a)); 易在界面起伏处形成和扩展(见图 7(b))。

## 3 讨论

如前所述, 热障涂层体系在使用过程中包含四部分: 高温合金基底、粘结层、热生长氧化物层和

YSZ 陶瓷层, 它们之间相互的结合强度和热循环过程中在涂层内产生的内应力共同决定了热障涂层的耐久性, 高的结合强度和低的内应力会使热障涂层具有长的使用寿命<sup>[8]</sup>。许多实验结果表明, 热生长氧化物是 EB-PVD TBCs 中最弱的部位, 失效通常发生在热生长氧化物/YSZ 界面、热生长氧化物/粘结层界面及热生长氧化物中, 这与两个界面结合较弱及热生长氧化物中具有极大的内应力有关<sup>[9]</sup>。本实验中, 热生长氧化物由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层和靠近热障层的尖晶石薄层组成, 而尖晶石相一般较脆<sup>[10]</sup>, 因此裂纹容易在该相及其与热障层的界面形成和扩展。另外, V 型热生长氧化物部位及界面的起伏会改变局部应力的分布, 产生垂直于界面的拉应力, 从而为裂纹的形成和扩展提供驱动力<sup>[11, 12]</sup>。这些实验结果也表明热生长氧化物是 NiCoCrAlYHf/EB-PVD 热障涂层的薄弱环节。因此, 有必要分析热生长氧化物的特性及其与涂层失效之间的内在联系, 这将有利于进一步改进涂层设计和制备工艺。

从热循环过程中粘结层和热生长氧化物的演化

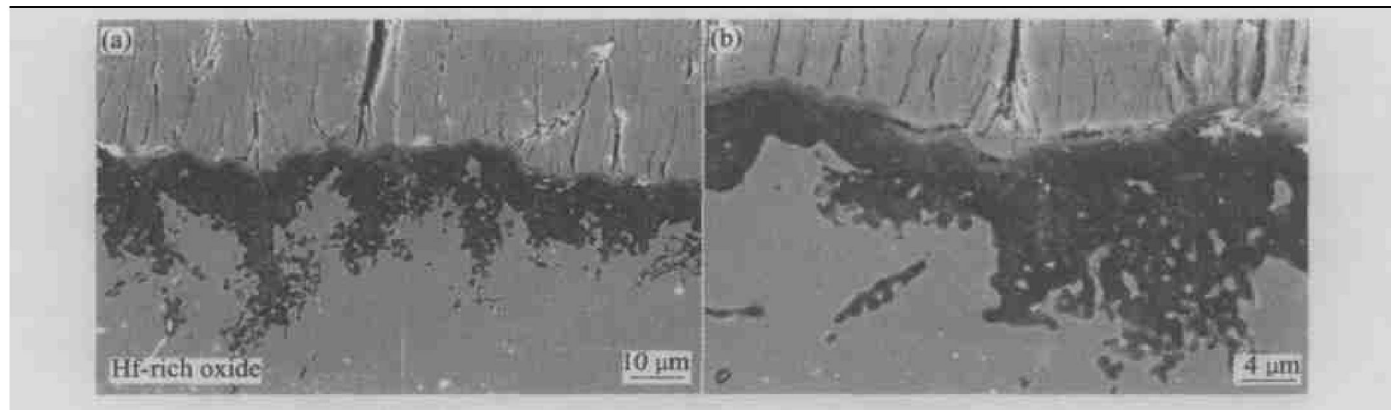


图 6 TBCs 样品于  $1100\ ^\circ\text{C}$  经 354 次循环氧化后的剖面微观形貌

**Fig. 6** Cross-section micrograph of TBCs sample after 354 cycle at  $1100\ ^\circ\text{C}$

(a) —Low magnification; (b) —High magnification

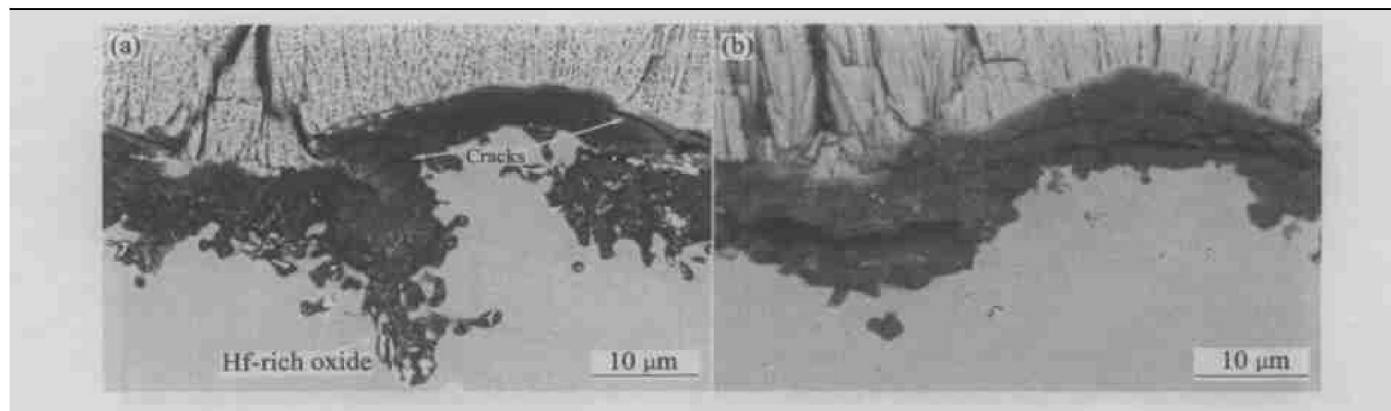


图 7 TBCs 样品于  $1100\ ^\circ\text{C}$  循环氧化后形成的裂纹

**Fig. 7** Cracks formed in TBCs after cyclic oxidation at  $1100\ ^\circ\text{C}$

(a) —Vicinity of V type TGO; (b) —Undulation interface

过程可以看出, 本实验中 NiCoCrAlYHf 粘结层氧化形成的热生长氧化物在组成及生长方面具有以下几方面的特点。

首先, 热生长氧化物包含薄的富 Ni、Cr 的氧化物层和厚的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层, 而不是理想的单一  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。富 Ni、Cr 的尖晶石氧化物一般较脆<sup>[9]</sup>, 其与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及 YSZ 的热膨胀失配也会使涂层内应力更加复杂, 实验结果表明裂纹易沿其与 YSZ 的界面扩展。因此, 富 Ni、Cr 的氧化物层的存在会加速涂层的失效。一些研究表明<sup>[9, 13]</sup>, 在 MCrAlY/EB-PVD TBCs 中, 热生长氧化物中尖晶石的形成有 2 种可能: 1) 由于粘结层的过度氧化而贫 Al, 粘结层中的 Ni 元素扩散通过  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /YSZ 界面与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应生成尖晶石, 通常发生于实验后期; 2) MCrAlY 在氧化初期会形成一些过渡态氧化物, 如 NiO、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  及尖晶石。本实验中, 由于在循环氧化初期富 Ni、Cr 的氧化物层就已形成, 其原因应该是氧化初期形成后得以稳定存在, 因此, 应选择合适的预处理工艺以避免该类氧化物的形成和稳定存在, 如选择性氧化等。

其次, 与一些 MCrAlY 和 Pt-Al 涂层的实验结果相比<sup>[9, 14, 15]</sup>, NiCoCrAlYHf/EB-PVD 热障涂层失效时具有较大的热生长氧化物厚度。在循环氧化过程中, 热生长氧化物的增厚会使得涂层内弹性能的积聚大幅增加, 从而驱动界面裂纹的形成和扩展, 并最终导致涂层剥落。对于某一热障涂层体系, 往往对应一个临界的热生长氧化物厚度, 当热生长氧化物的厚度达到临界厚度后涂层会很快失效<sup>[9]</sup>。临界热生长氧化物厚度取决于热障涂层的界面结合, 即界面韧性。一些实验结果表明, 对于粘结层为 MCrAlY 和 Pt-Al 涂层的热障涂层, 其失效时的临界热生长氧化物厚度通常在 310  $\mu\text{m}$  之间<sup>[9]</sup>。而本实验中 NiCoCrAlYHf/EB-PVD 热障涂层失效时其热生长氧化物厚度在均匀处约为 10  $\mu\text{m}$ , 在 V 型生长处其最大厚度甚至接近 20  $\mu\text{m}$ , 这表明 NiCoCrAlYHf/EB-PVD 热障涂层具有较大的界面结合强度, 能够容许较厚的热生长氧化物存在。NiCoCrAlYHf/EB-PVD 热障涂层强的界面结合可能与 Hf 元素在热生长氧化物附近的存在有关, Pint 等<sup>[16]</sup>的研究结果也表明 Pt-Al 粘结层中加入 Hf 会显著提高热障涂层的界面结合, 但其具体作用机理还不清楚。

但另一方面, 经过 409 次循环氧化后, 热生长氧化物即达到了较大的厚度, 这表明 NiCoCrAlYHf/EB-PVD 热障涂层的热生长氧化物具有较快的生长速度。两个原因造成了 NiCoCrAlYHf 粘结层热生长

氧化物的快速生长:

1) 粘结层中  $\beta\text{-NiAl}$  相的消退速度较快

粘结层中 Al 的消耗会导致  $\beta$  相的转变, 经 186 次循环氧化后,  $\beta\text{-NiAl}$  相即已完全消失, 这表明粘结层中 Al 的贫乏, 会加速热生长氧化物的生长及内氧化的发生;

2) 热生长氧化物的 V 型生长也加速了其增厚

MCrAlY 粘结层的氧化物一般会沿晶界优先生长, 但 NiCoCrAlYHf 粘结层的 V 型生长还与另一个重要现象有关, 即在 V 型热生长氧化物的下部往往夹杂着一些富 Hf 的氧化物(见图 6(a), 7(a))。

Pint 等<sup>[16]</sup>的研究表明, Pt-Al 粘结层中加入 0.05% Hf 会明显改善热生长氧化物的结合并降低其生长速度, 过多的 Hf 将会促进内氧化的发生, 且这些氧化物具有极大的生长速度。考虑到 Cr 的存在会降低 Hf 的作用, 本实验中 Hf 含量为 0.2%~0.6%, 结果表明 Hf 的存在虽然改善涂层的结合, 但却没有降低热生长氧化物的生长速度, 这有待于进一步研究。

从以上实验结果和分析可以看出, NiCoCrAlYHf/EB-PVD 热障涂层能够容许较厚的热生长氧化物存在, 但是其热生长氧化物生长速度较快且不均匀, 裂纹往往优先在 V 型部位及界面起伏处形成和扩展。改进 NiCoCrAlYHf/EB-PVD 热障涂层的制备和加工工艺, 优化粘结层的成分, 降低其热生长氧化物的生长速度和不均匀性, 将会延长其寿命。

## 4 结论

1) NiCoCrAlYHf/EB-PVD 热障涂层能够容许较厚的热生长氧化物存在。

2) 其热生长氧化物具有较快的生长速度, 且生长呈现不均匀性。

## REFERENCES

- [1] Beele W, Czech N, Schulenberg T. Thermal barrier coatings, advancing efficiency[J]. MPS Review, 1997, 8: 19.
- [2] Stiger M J, et al. Thermal barrier coatings for the 21st century[J]. Z Metallkd, 1999, 90(12): 1069 - 1078.
- [3] Hass D D. Thermal Barrier Coatings Via Directed Vapor Deposition[D]. University of Virginia, 2001.
- [4] Kukla R, Ludwig R, Meinel J. Overview on modern vacuum web coating technology[J]. Surface and Coatings Technol, 1996, 86 - 87: 753 - 761.

- [5] Padture N P, Gell M, Jordan E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296(4): 280 - 284.
- [6] Leyens C. Contemporary materials issues for advanced EB-PVD thermal barrier coating systems[J]. Z Metallkd, 2001, 92(7): 762 - 783.
- [7] Mumm D R, Evans A G. Mechanisms controlling the performance and durability of thermal barrier coatings[J]. Key Eng Mater, 2001, 197(1): 199 - 230.
- [8] Wright P K, Evans A G. Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings[J]. Current Opinion in Solid State & Mat Sci, 1999, 4(3): 255 - 265.
- [9] Evans A G, et al. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings[J]. Prog Mater Sci, 2001, 46(5): 505 - 553.
- [10] Kim G M, Yanar N M, Meier G H. The effect of the type of thermal exposure on the durability of thermal barrier coatings[J]. Scripta Mater, 2002, 46(7): 489 - 495.
- [11] Evans A G, He M Y, Hutchinson J W. Effect of interface undulations on the thermal fatigues of thin films and scales on metal substrate[J]. Acta Mater, 1997, 45(9): 3543 - 3554.
- [12] Hutchinson J W, He M Y, Evans A G. The influence of imperfections on the nucleation and propagation of buckling driven delaminations[J]. J Mech Phys Solids, 2000, 48(4): 709 - 734.
- [13] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001. 43 - 53.  
Li Mei-suan. High Temperature Corrosion of Metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001. 43 - 53.
- [14] Chang T, Mercer C, Walter M, et al. An investigation of the effects of isothermal exposure on microstructural evolution and oxidation in a thermal barrier coating[J]. Key Eng Mater, 2001, 197(1): 185 - 198.
- [15] Sohn Y H, Kim J H, Jordan E H, et al. Thermal cycling of EB-PVD/MCrAlY thermal barrier coatings (I) - Microstructural development and spallation mechanisms[J]. Surf Coat Technol, 2001, 146 - 147: 70 - 78.
- [16] Pint B A, Haynes J A, More K L, et al. Compositional effects on aluminide oxidation performance: objectives for improved bond coats[A]. Pollock T M. Superalloy 2000[C]. TEM Warrendale, 2000. 629 - 638.

(编辑 陈爱华)