

[文章编号] 1004-0609(2002)03-0409-06

Al₂O₃ 对等离子喷涂热障涂层高温氧化及热震性能的影响^①

张 罡^{1, 2}, 武颖娜¹, 梁 勇¹, 冯钟潮¹, 刘方军³, 段爱琴³, 巴瑞章³

(1. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016; 2. 沈阳工业学院材料科学与工程分院, 沈阳 110015;

3. 北京航空制造技术研究所高能束流加工技术重点实验室, 北京 100024)

[摘 要] 采用等离子喷涂(PS)在 GH536 高温合金基材上制备了典型的双层热障涂层(TBCs)和两种分别加入了 Al₂O₃ 陶瓷成分的复合热障涂层。典型的 TBCs 采用 Ni22Cr10AlY 连接层与 8% Y₂O₃ 稳定的(8YPSZ)顶层的双层结构; 多层涂层分别采用 Al₂O₃ 与 Ni22Cr10AlY 复合的连接层和 Al₂O₃ 与 8YPSZ 复合的顶层。3 种类型试样的 100 h, 1 000 °C 静态氧化及 1 050 °C 热震试验的结果分析表明: 8YPSZ+ Al₂O₃ 的复合氧障层具有最佳的氧化阻力; Ni22Cr10AlY+ 8YPSZ 双层涂层的热震阻力最佳, 氧化阻力最差; 连接层采用 Ni22Cr10AlY+ Al₂O₃ 复合涂层具有热震和静态氧化条件下综合优良的高温热循环性能。

[关键词] 等离子喷涂; 热障涂层; 静态氧化; 热震

[中图分类号] V 254.2; V 261.93

[文献标识码] A

热障涂层(Thermal barrier coatings, TBCs)在飞机涡轮燃气发动机上的应用已从燃烧室发展到静子和转子叶片上。为了进一步改善热障涂层的高温性能, 如抗高温氧化、抗热冲击、抗蠕变等, 等离子喷涂(Plasma spray, PS)复合及多层热障涂层的研究成为提高现有应用的双层热障涂层高温性能的热点^[1]。

等离子喷涂 TBCs 的隔热性能及热震阻力主要由陶瓷顶层(Top coat, TC)的低热导率、片状结构及内部气孔决定, 而氧化阻力由在顶层和连接层(Bond coat, BC)界面产生的热增长氧化膜(Thermally grown oxide, TGO)决定。随着 TGO 厚度的增加, TGO 氧化应力也不断增大, 并且会在 TGO 与 TC 界面形成由于 Ni 和 Cr 外扩散与 O 反应产生的复合脆硬尖晶石产物, 最终引起陶瓷层在 TGO 与 TC 界面剥落。

采用氧障层是提高 TBCs 氧化阻力的另一种主要方法, 其目的是在连接层表面预制一层较薄(< 5 μm)的 α-Al₂O₃ 膜层, 以物理或化学沉积方法为主, 但这对热震性能有不良影响^[2, 3]。在陶瓷层顶层外部采用等离子喷涂 Al₂O₃ 涂层, 具有良好的阻氧效果, 工艺较为简便, 但损失热障性能^[4]。Al₂O₃ 与 ZrO₂ 复合涂层在理论上具有综合的高温力学性能和隔热效果, 具有良好应用前景, 但成分、结构对热震及氧化性能的影响尚不明确, 需要进一步研

究^[5, 6]。Wu 等人的研究表明^[7], 等离子喷涂 Al₂O₃ 与 NiCrAlY 复合连接层可提高连接层的抗氧化性能。本文作者在此基础上, 继续研究加入 Al₂O₃ 的 TBCs 高温氧化性能、热震性能及涂层失效机理。

1 实验方法

1.1 试样制备

实验采用等离子喷涂设备为 METCO 公司的 7M 等离子喷涂系统, 基材为厚度 6 mm 的 GH536 高温合金。基材加工成 50 mm × 20 mm × 6 mm 的热震试样和 40 mm × 20 mm × 6 mm 的氧化试样, 进行喷砂处理后, 连接层采用氩气保护等离子喷涂, 然后再大气等离子喷涂陶瓷顶层。连接层粉末分别为镍基合金粉末(γ 相, Ni22Cr10Al1Y, 粒度 50~75 μm)和 Ni22Cr10Al1Y 添加 20% (质量分数) Al₂O₃ 粉末(α 相, 粒度 45~70 μm); 陶瓷层顶层为 8% Y₂O₃ 部分稳定 ZrO₂ 陶瓷粉末 YSZ(*t'* 相大于 85%, 其他为 *m* 相, 粒度 45~70 μm)或 YPSZ 添加 40% Al₂O₃ 次微米粉末(α 相, 粒度 0.3 μm)。复合粉末均采用机械球磨方式混合。

等离子喷涂工艺参数见表 1。涂层设计形式如表 2。

1.2 氧化实验

① [基金项目] 国防科技重点实验室基金资助项目(99JS.50.4.1)
[作者简介] 张 罡(1963-), 男, 副教授, 博士研究生。

[收稿日期] 2001-08-20; [修订日期] 2001-10-29

表 1 等离子喷涂工艺参数

Table 1 Plasma spraying parameters

Sample	Arc current/ A	Arc voltage/ V	Ar flow rate / (L·min ⁻¹)	H ₂ flow rate / (L·min ⁻¹)	Ar carrier gas flow rate / (L·min ⁻¹)	Spray distance/ mm	Powder feed rate/ (r·min ⁻¹)
Ni22Cr10AlY	530~ 560	55~ 58	65	5. 5	3	100~ 120	18
Ni22Cr10AlY/ Al ₂ O ₃	600	55~ 56	60	6	3. 4	100~ 120	22
8YPSZ	620	55	60	6. 5	4	80~ 100	25
8YPSZ/ Al ₂ O ₃	610	55	58	6	3. 6	60~ 80	23

表 2 涂层设计

Table 2 Coatings design

No.	System	Description of top coating	Thickness / μm
1	AZ	Ni22Cr10AlY/ 8YSZ	120/ 300
2	AC1Z	Ni22Cr10AlY 1/ Ni22Cr10AlY+ Al ₂ O ₃ / 8YSZ	50/ 70/ 300
3	AZC2	Ni22Cr10AlY/ 8YSZ/ 8YSZ+ Al ₂ O ₃	120/ 250/ 50

氧化实验采用采用硅碳棒热处理炉，实验条件为：炉内空气 1 000 ℃下保温 100 h，分别在 1，20，40，60，80，100 h 出炉测定试样的氧化增重，以获得氧化动力学曲线。

1.3 热震实验

加速热震实验的具体方案是：采用硅碳棒热处理炉，温度从 1 000 ℃升到 1 050 ℃，升温时间 2 min，在 1 050 ℃保温 10 min，然后试样出炉水淬，试样表面自然晾干后，对试样表面情况进行观察。

本实验以涂层非边角处大面积的平面涂层出现剥落的程度作为失效判据，力图克服边角的外界离散几何因素的影响，提高实验结果的准确性。具体的失效判据是：

判据 A 涂层表面出现单元面积的剥落扩展或连接为 3 mm × 3 mm 以上的宏观剥落。

判据 B 涂层表面出现宏观裂纹，诱发涂层内部自结构界面整体剥落。

1.4 主要仪器设备

日本理学 D/ max-RA 转靶式 X 射线衍射仪、光学显微镜、JSM-6301F 型场发射扫描电镜及 EDX 能谱仪、日本岛津 EPM-810Q 电子探针，用于涂层相结构分析、表面形貌及组织结构分析。

2 结果及讨论

2.1 氧化实验

经 100 h 静态氧化试验后，试样表面没有出现剥落现象。获得的 3 种试样的氧化动力学曲线如图 1 所示。

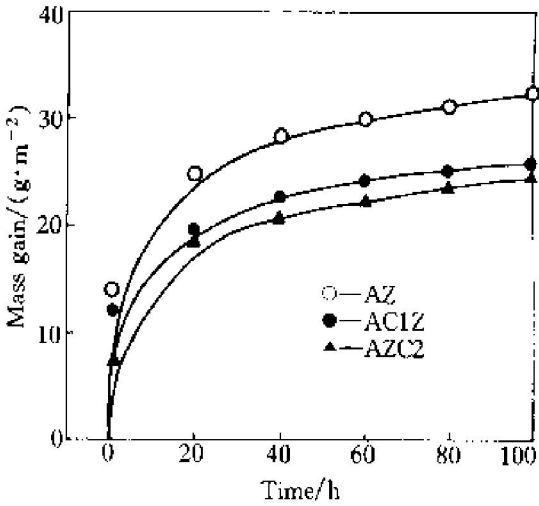


图 1 3 种涂层的氧化动力学曲线

Fig. 1 Oxidation kinetics curves of three types of coatings

结果表明：在 100 h 氧化时间内，两种多层复合涂层的氧化增重均低于双层涂层，以 AZC2 形式的抗氧化性能最佳。图 2 和图 3 所示分别为喷涂态的 AZC2 和 AC1Z 两种复合涂层横截面结构及面扫描像。AZC2 抗氧化性能最佳的原因之一在于复合粉中微细 Al₂O₃ 粉末经等离子喷涂后，在喷涂态陶瓷层中形成较薄的片状组织，改变了较粗大的单纯 YSZ 片状组织的界面形式，形成了附加界面，提高了氧化阻力。另一原因如 Al 元素面扫描分布所示，AZC2 中的 Al₂O₃ 弥散、连续分布在 8YSZ 中的程度优于 AC1Z 中 Al₂O₃ 在 Ni22Cr10AlY 中的分布情况，并且 AZC2 中加入的 Al₂O₃ 含量也高于 AC1Z，而 AZ 中无 Al₂O₃ 的阻氧作用，因此氧化阻力最小。

2.2 热震实验

2.2.1 热震寿命及失效形式

热震寿命以 3 试样平均失效循环次数为准。试

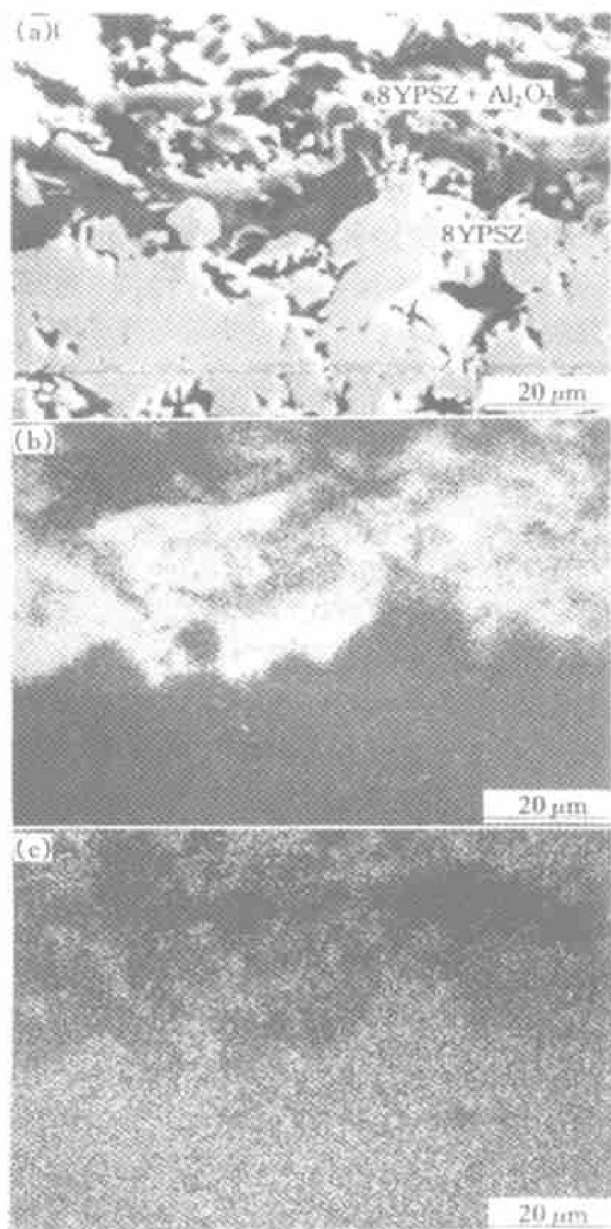


图 2 AZC2 的横截面 8YPSZ+ Al_2O_3 层与 8YPSZ 层的 EPMA 图

Fig. 2 EPMA on cross-section view of AZC2 with 8YPSZ+ Al_2O_3 and 8YPSZ layers

(a) —SEM image; (b) —Al mapping;
(c) —Zr mapping

样均首先以判据 A 形式失效, 继续热震时, 单元剥落及剥落的扩展继续进行, 直到以判据 B 形式失效。当以判据 A 形式失效时, AZ 及 AC1Z 有相同的热震寿命, 均为 76 次, 但 AZC2 的寿命明显降低, 仅为 59 次。当以判据 B 形式失效时, AZ 的热震寿命为 99 次, AC1Z 的热震寿命为 81 次; 但 AZC2 的热震寿命为 98 次, 与在判据 A 下剥落的寿命相比有明显提高, 但其表面单元剥落扩展已经占表面面积 90% 以上, 表面的剥落已经丧失了表面良好的气动性能。结果表明: 双层 TBCs 试样的寿命

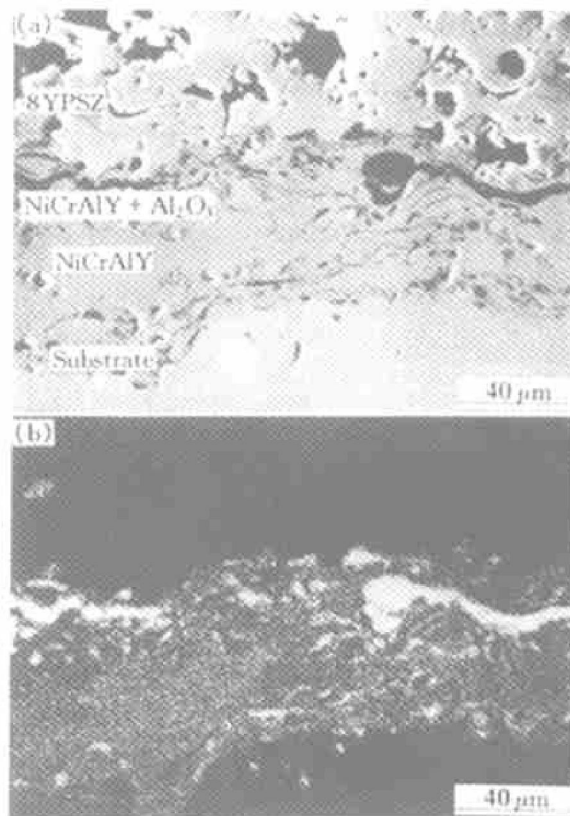


图 3 AC1Z 的横截面 8YPSZ 层与 NiCrAlY+ Al_2O_3 层的 EPMA 图

Fig. 3 EPMA on cross-section view of AC1Z with 8YPSZ+ Al_2O_3 and 8YPSZ layers

(a) —SEM image; (b) —Al mapping

最高; 采用复合陶瓷层的 TBCs 寿命在失效判据 A 下仅为另外两种涂层的 78%; 采用复合连接层的 TBCs 寿命在失效判据 B 下为双层涂层的 82%。

2.2.2 表面形貌分析

以判据 A 失效后, 试样 AZ 与 AC1Z 表面失效的形貌相同, AZ 形貌如图 4 所示。图 4(a) 所示为 AZ 未剥落部位与剥落部位的表面形貌; 图 4(b) 所示为 AZ 剥落面呈完全熔化后的片状沉积形貌。能谱分析(EDX)显示, 剥落面元素以 Zr, O, Y 为主。说明 AZ 及 AC1Z 均在 8YSZ 陶瓷层中发生剥落, 喷涂态片状界面是剥落的薄弱面。图 4(c) 所示为 AZC2 剥落与未剥落表面的形貌。剥落面与未剥落面表面电子探针(EPMA)面扫描如图 5 所示, 分析结果证实剥落面位于 YSZ 与 YSZ+ Al_2O_3 的界面。

以上分析说明: 同 AZ 及 AC1Z 均在 YSZ 陶瓷层中脱落相比, AZC2 在热震应力作用下, YSZ+ Al_2O_3 与 YSZ 界面较 YSZ 与 YSZ 界面更为薄弱。因为喷涂态的 YSZ+ Al_2O_3 涂层具有较强的整体内聚强度^[5, 6], 从而导致 YSZ 与 YSZ+ Al_2O_3 界面结合强度的相对弱化, 涂层优先在 YSZ 与 YSZ+

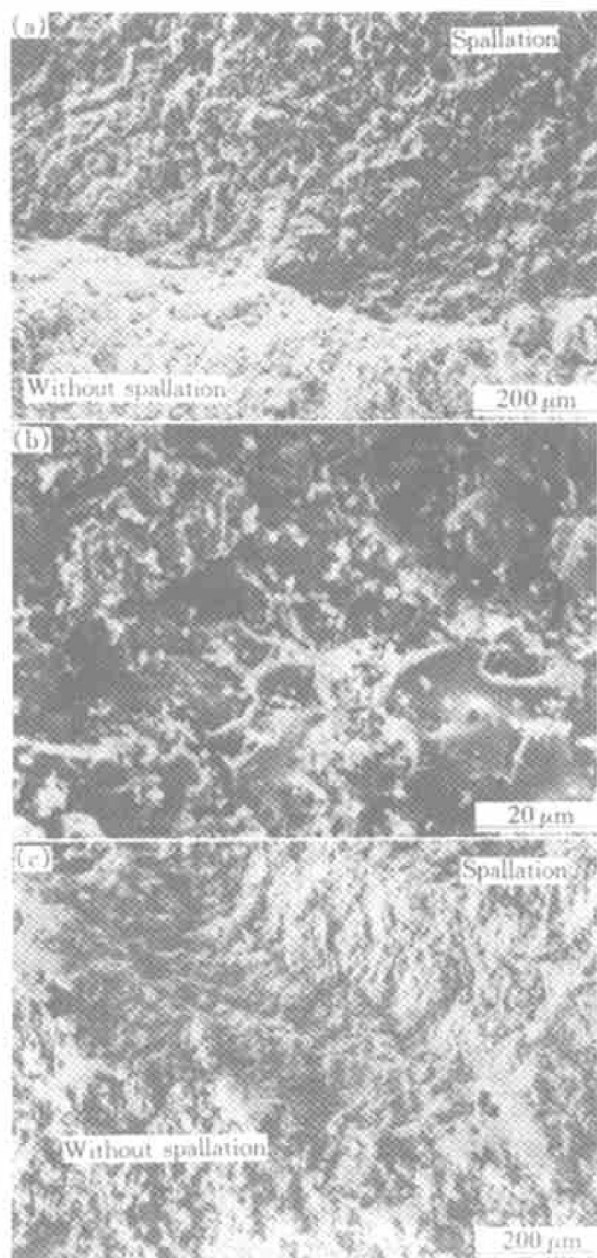


图 4 以判据 A 失效的试样表面 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphologies of failed samples under criterion A

(a) —AZ spallation and without spallation;

(b) —AZ spallation;

(c) —AZC2 with spallation and without spallation

Al_2O_3 之间界面剥落。

以判据 B 失效时, 试样均表现为涂层整体自连接层表面的脱落, 同时表面陶瓷层中的单元剥落扩展也在进行。按热震失效理论^[8], 在热震条件下, TGO 氧化应力对失效的影响同热震应力相比影响很小, 热震应力起决定作用。图 5(a) 与图 5(b) 相比, 后者的微裂纹密度、厚度明显增加, 说明了热震应力对喷涂态陶瓷涂层中裂纹萌生及扩展的促进作用, 即其不仅对 A 型剥落有促进作用, 对 B 型剥落也同样起作用。依据疲劳理论^[9]: 由于连接层与

陶瓷层热膨胀系数的不匹配, 在 TC 和 BC 界面可以产生较高残余应力, 连接层与陶瓷层的热物理性质(如导热系数)和力学性能(如弹性模量)不匹配也会使热应力在 TC 与 BC 界面处出现突变, 产生应力集中效应。尽管同时还存在涂层表面的单元剥落和剥落的扩展, 但随着热震循环次数的增加, 在热震应力作用下和这种界面不均匀性作用下, BC 与 TC 界面的疲劳累积损伤程度渐渐提高, 达到并超过陶瓷层片层界面或复合陶瓷涂层与单一陶瓷涂层界面之间的疲劳累积损伤程度, 并且在界面附近裂纹不断形成、扩展, 当 BC 与 TC 界面的疲劳累积损伤程度达到该界面累积损伤极限时, 形成陶瓷涂层在连接层界面的整体剥落。

2.2.3 涂层相结构分析

涂层等离子喷涂态表面及以判据 B 失效后陶瓷层剥落面的相结构分析表明: AZ 试样陶瓷层以介稳态的四方相 t' 相为主, 热震后没有发生 t' 相向单斜相 m 转变(图 6(a)); AC1Z 试样同 AZ 试样。AZC2 试样表面由 t' 相及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相组成, 热震后, 陶瓷层的剥落面由 t' 相构成(图 6(b))。说明其以判据 B 形式, 在 8YSZ 与 BC 界面的 ZrO_2 剥落, 没有 ZrO_2 陶瓷层 $t' \rightarrow m$ 转变的相变应力的影响。同时剥落面的相分析也表明, 它同长期高温循环或静态氧化中形成的连续热增长氧化膜(TGO)引起的 TC/TGO 界面附加应力和 Cr, Ni 复合氧化的脆化产物导致的陶瓷层自 TGO 界面的剥落机理不同^[14], 剥落面未见 TGO 结构。所以, 热震剥落主要是由于 TC/BC 界面热膨胀系数及导热率不匹配产生的热应力引起。

2.2.4 热震失效机理

热震条件下, 试样优先以判据 A 失效, 等离子喷涂陶瓷层内部存在结合薄弱的层状界面是其内在原因, 热震应力的作用是外在原因。以判据 B 失效时, TC 在 BC 界面的整体剥落仍然是热震应力起主要作用。AZC2 较 AC1Z 在判据 B 下寿命高的原因是, 复合陶瓷层在判据 A 下失效后, 表面复合层局部不断的剥落释放了较多的热震应力。另一方面, AC1Z 复合连接层产生了表面 Al_2O_3 的富集, 同 ZrO_2 陶瓷层相比, Al_2O_3 的热膨胀系数较低; 同 NiCrAlY 连接层相比, Al_2O_3 的热导率也较低, 从而导致复合层与陶瓷层界面热震应力的集中, 降低了涂层的热震寿命。因此, AC1Z 试样具有较好的氧化阻力和在判据 A 下较高的热震寿命, 考虑到 AZC2 涂层表面剥落对热障及空气动力学性能的不良影响, AC1Z 具有综合优良的抗高温氧化及热震性能。

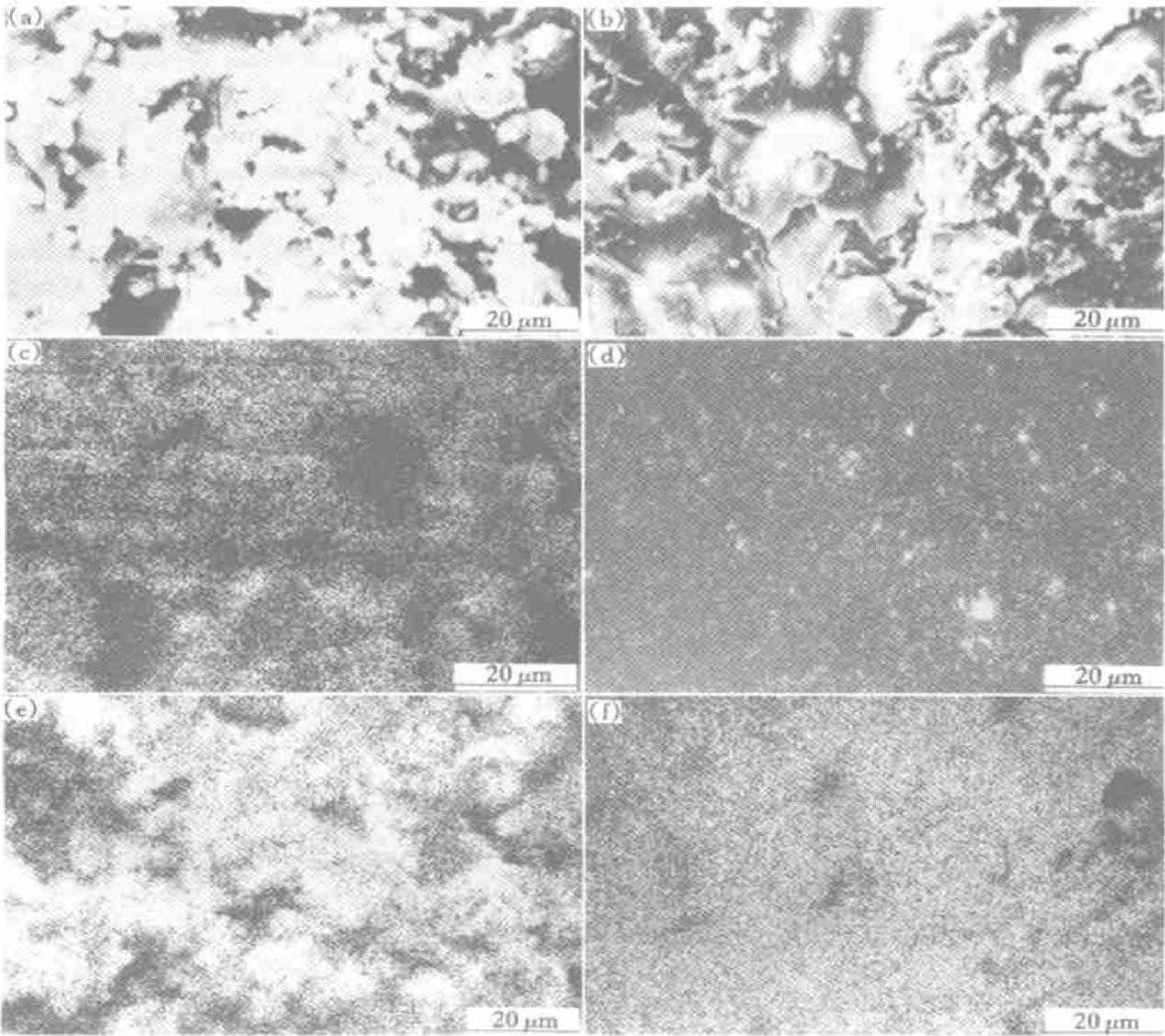


图 5 以判据 A 失效的 AZC2 试样表面的 SEM 和 EPMA 图

Fig. 5 SEM and EPMA images of surface morphology of AZC2 under failure criterion A
(a) —SEM micrograph of zone without spallation; (b) —SEM micrograph of zone with spallation;
(c) —Al image of (a); (d) —Al image of (b); (e) —Zr image of (a); (f) —Zr image of (b)

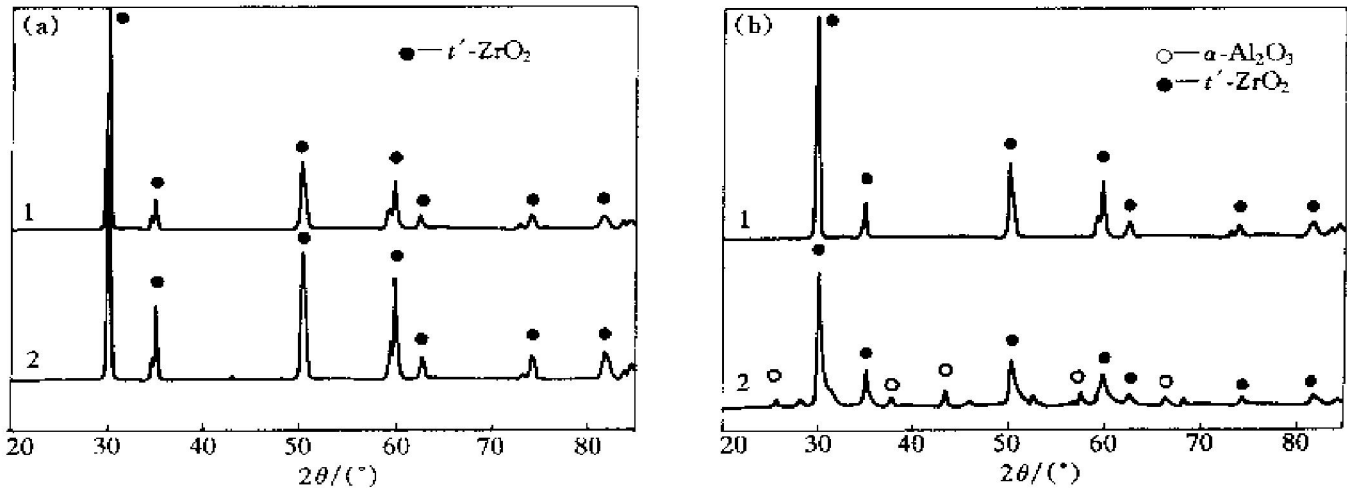


图 6 等离子喷涂态表面及以判据 B 失效后陶瓷层剥落面的相结构分析

Fig. 6 XRD patterns of PS surface and failure surface with criterion B
(a) —AZ; (b) —AZC2; 1 —Spallation surface after failure; 2 —TC surface before thermal shock test

3 结论

在本试验条件下, TBCs 表面采用 8YPSZ + Al_2O_3 复合氧障层具有最佳的阻氧效果, 但以判据 A 失效的热震寿命最低; 典型传统的 Ni22Cr10AlY + 8YSZ 双层涂层的热震阻力最佳, 氧化阻力最差; 在连接层采用 Ni22Cr10AlY + Al_2O_3 复合涂层具有在热震条件和静态氧化条件下综合优良的高温性能。

致谢

对高能束流加工技术重点实验室的等离子喷涂技术单元卢光威研究员小组给予的帮助深表谢意。

[REFERENCES]

- [1] Goward G W. Progress in coatings for gas turbine air foils [J]. Surf Coat Tech, 1998, 108– 109: 73– 79.
- [2] Wu B C, Chao C H, Chang E, et al. Effects of bond coat prealuminizing treatment on the properties of ZrO_2 -8wt. % Y_2O_3 /Co-29Cr-6Al-1Y thermal barrier coatings [J]. Mater Sci Eng, 1990, A124: 215– 221.

- [3] Leushark U, Schulz U, Peters M, et al. Microstructure and phase stability of EB-PVD alumina and alumina/zirconia for thermal barrier coating applications [J]. Surf Coat Tech, 1997, 94– 95: 131– 136.
- [4] Ramaswamy A, Seetharamu S, Varma K B R, et al. Al_2O_3 - ZrO_2 composite coatings for thermal barrier application [J]. Compo Sci Tech, 1997, 57: 81– 89.
- [5] Bourban S, Karapatis N, Hofmann H, et al. Solidification microstructure of laser remelted Al_2O_3 - ZrO_2 eutectic [J]. Acta Mater, 1997, 45: 5069– 5075.
- [6] Nazeri A, Qadri S B. Alumina-stabilized zirconia coatings for high-temperature protection of turbine blades [J]. Surf Coat Tech, 1996, 86– 87: 166– 169.
- [7] Wu Y N, Zhang G, Feng Z C, et al. Oxidation behavior of laser remelted plasma sprayed NiCrAlY and NiCrAlY- Al_2O_3 coatings [J]. Surf Coat Tech, 2001, 138: 56– 60.
- [8] Wu B C, Chang E, Chang S F, et al. Degradation mechanisms of ZrO_2 -8at% Y_2O_3 /Ni22Cr-10Al-1Y thermal barrier coatings [J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72: 212– 218.
- [9] 程育仁. 疲劳强度 [M]. 北京: 铁路出版社, 1990. 78.
CHENG Yu-ren. Fatigue Strength [M]. Beijing: Chinese Railway Press, 1990. 78.

Influence of Al_2O_3 additive on plasma sprayed thermal barrier coatings

ZHANG Gang^{1, 2}, WU Ying-na¹, LIANG Yong¹, FENG Zhong-chao¹,
LIU Fang-jun³, DUAN Aiqin³, BA Ruizhang³

(1. Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Institute of Technology,
Shenyang 110015, China;

3. Key Laboratory for High Energy Density Beam Processing Technology,
Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China)

[Abstract] Three types of plasma sprayed (PS) thermal barrier coatings (TBCs) on GH536 superalloy substrate with different layers of Ni22Cr10AlY, ZrO_2 + 8% Y_2O_3 (8YSZ), and composite layer of 8YSZ+ Al_2O_3 or Ni22Cr10AlY+ Al_2O_3 were prepared. The static oxidation test and thermal shock test were conducted to evaluate the oxidation kinetics and thermal shock cyclic lifetime of the TBCs. Under the different failure criterions, the failure mechanisms of TBCs were discussed. It is indicated that the higher oxidation resistance is obtained by using composite oxygen barrier layer. The thermal shock resistance of TBCs with Ni22Cr10AlY+ Al_2O_3 composite layer is better than that with 8YSZ+ Al_2O_3 composite layer.

[Key words] thermal barrier coatings; plasma spraying; thermal shock; static oxidation

(编辑 袁赛前)