

EB- PVD 方法制备热障涂层热循环性能研究

Thermal Cycling Behavior of Thermal Barrier Coatings Prepared by EB- PVD

北京航空制造工程研究所 姚振中 武洪臣 冯建基 雷新更

[摘要] 采用电子束物理气相沉积(EB- PVD)技术在不同基体预热温度条件下制备 NiCoCrAlY 粘结层和氧化钇部分稳定的氧化锆面层。对样品进行了热循环试验。观察热循环过程中热障涂层显微结构的变化并分析了连续恒温氧化与热循环氧化间的差异,提出了 EB- PVD 热障涂层热循环的失效机理。

关键词: 电子束物理气相沉积 热障涂层 热循环

[ABSTRACT] The bond coat of NiCoCrAlY and top coat of Y_2O_3 partially stabilized ZrO_2 are deposited at different preheating temperatures of substrate by using electron beam physical vapor deposition (EB- PVD) technology. Thermal cycling test of sample is performed. The microstructure changes of thermal barrier coatings during the thermal cycling is observed and the difference between thermal cycling oxidation and continuous constant temperature oxidation is analyzed. The failure mechanism during this thermal cycling is put forward.

Keywords: Electron beam physical vapor deposition Thermal barrier coatings Thermal cycling

近年来,随着航空发动机进气口温度的不断提高,发动机叶片工作温度也越来越高,仅靠叶片材料自身的发展已经难以承受如此的高温,因此必须降低叶片的工作温度。降低叶片工作温度的主要途径有2种:一是采用先进的气膜冷却结构叶片;二是在叶片表面涂覆热障涂层(TBCs)。

TBCs 技术是一种表面技术,涂层由绝热性能良好的陶瓷材料与具有抗氧化、耐腐蚀作用的金属层构成。氧化钇部分稳定的氧化锆(PYSZ)面层与金属粘结层的涂层就是目前最常用的 TBCs。由于 TBCs 具有降低金属基体的使用温度、保护基体免遭氧化、耐磨损等许多优点,因此在航空航天、舰船、汽车制造等领域中得到了广泛的应用。TBCs 主要应用在航空发动机的热端部件上,包括燃气涡轮发动机导向叶片、涡轮转子叶片和燃烧室。TBCs 可以有效地提高这些部

件的冷却效率、延长它们的使用寿命,避免发生高温合金的热腐蚀,显著提高发动机的功率,降低油耗,减少冷却气体流量^[1]。

TBCs 的制备可以通过多种途径实现^[2],但从热障涂层技术的发展及应用来看,涂层的制备技术以等离子喷涂和电子束物理气相沉积(EB- PVD)2种方法为主。EB- PVD 技术具有以下工艺特点:(1)工艺过程在真空状态下进行,有利于防止基体与涂层材料被污染和氧化,因此可以获得质量较高的涂层;(2)选择较好的工艺参数及工艺过程,可以制备与蒸发材料的相和元素含量基本一致的涂层;(3)涂层与基体之间具有较高的结合力;(4)具有很高的沉积速率和较好的工艺可重复性;(5)由于电子束具有很高的能量密度,可以熔解蒸发一些难熔及蒸气压很低的材料,如钽、钨、钼等,这是其他加热方式很难做到的。EB- PVD 技术制备的热障涂层具有典型的柱状晶结构,因此涂层具有很高的应变容限,可以减小热应力对涂层的冲击。此外,EB- PVD 技术制备的 TBCs 与等离子喷涂热障涂层相比具有更好的表面粗糙度,可以改善叶片表面的气动性能^[3]。本文用 EB- PVD 方法沉积 NiCoCrAlY 粘结层与陶瓷层,观察了热循环过程中热障涂层显微结构的变化并分析了连续恒温氧化与热循环氧化间的差异。

1 试验方法

试验利用 EB- PVD 技术,在一个工艺过程中,在不锈钢基体上制备双层热障涂层。粘结层材料为 NiCoCrAlY,各元素比例见表1,面层材料为氧化钇部分稳定的氧化锆(6%~8% Y_2O_3 、稳定的 ZrO_2)。分别在 700、800、900、1 000 选取不同基体预热温度进行试验。连续恒温氧化试验在 1 100 的空气炉中

表1 NiCoCrAlY 各元素质量分数 %

Cr	Al	Co	Y	Fe	Si	Cu	Ni
22.7	11.6	20.2	0.37	<0.5	<0.2	<0.05	余量

进行,氧化时间为 30h,每 2.5h 取一次样,共 12 次;热循环氧化试验在空气炉中进行,1 100 保温 5min 后取出在水中急冷,即水淬,甩干水滴后放回高温炉中为一个循环,每 25 次循环取一次样,共 12 次。选取基体预热温度 800 的试样进行热循环和连续恒温氧化对比试验。用扫描电镜及能谱分析等手段对试样进行微观分析。

2 试验结果

2.1 热障涂层制备

EB-PVD 制备的 PYSZ($ZrO_2 \cdot Y_2O_3$)+MCrAlY 热障涂层,在面层与底层之间由于热作用通常存在着一层氧化物层(Thermal Growth Oxide, TGO),通过电镜观察分析,该氧化物层主要成分是 Al_2O_3 。该层的出现和不断加厚的过程,将促使涂层(面层与底层之间)加快分离。由于该氧化物层在热震试验之前已经存在,在基体加热及随后的底层制备过程中,该层已开始生长。在沉积面层时,基体温度越高,该层生长得越厚,并贯穿整个涂层沉积过程的始终。在热循环试验前的电镜照片中,不同基体温度的涂层在面层与底层之间均有一条颜色偏“灰亮”的条带,该条带即为 TGO,经能谱分析,该区为富 Al_2O_3 区。如图 1 所示,随基体温度的升高(700、800、900、1 000),条带的厚度呈明显的加厚趋势,分别为 0.46 μm 、1.34 μm 、2.3 μm 和 2.9 μm 。

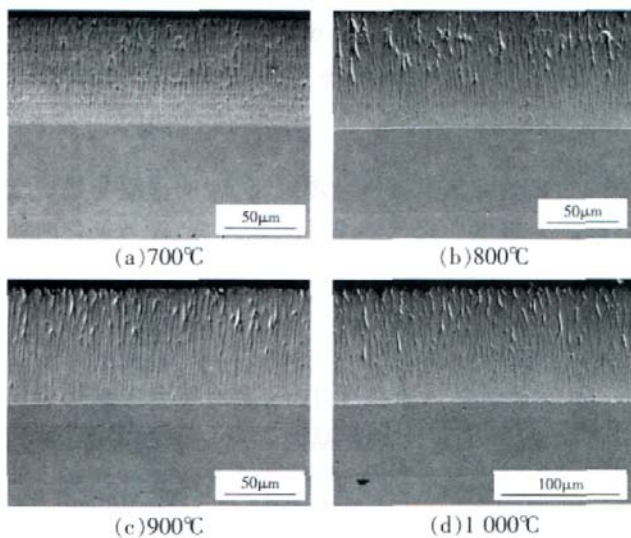


图 1 热循环前不同基体预热温度热障涂层扫描电镜照片

Fig.1 SEM picture of thermal barrier coatings of different preheating temperature of substrate before thermal cycling

2.2 热循环试验

由表 2 可见,在不同基体温度条件下,面层生长速率没有明显变化。从热障涂层的断面形貌可以看到,沉积状态下热障涂层组织比较致密,柱状晶间隙小(见图 1)。经过 55 次热循环后,柱状晶间隙尺寸增加,局部地区出现微小孔洞(图 2a);125 次循环后,组织变得更为疏松,柱状晶间隙进一步扩大,微小孔洞有增多、变大趋势(图 2b);180 次循环后,显微裂纹进一步扩展,变得更宽更长,相邻较大的裂纹相互连接形成更大的间隙,并有涂层材料出现剥落现象(图 2c)。

表 2 不同基体预热温度试样热循环氧化试验前涂层厚度

预热温度 /	700	800	900	1 000	
涂层厚度 /	底层	73	80	84	90
μm	面层	64	59	53	62

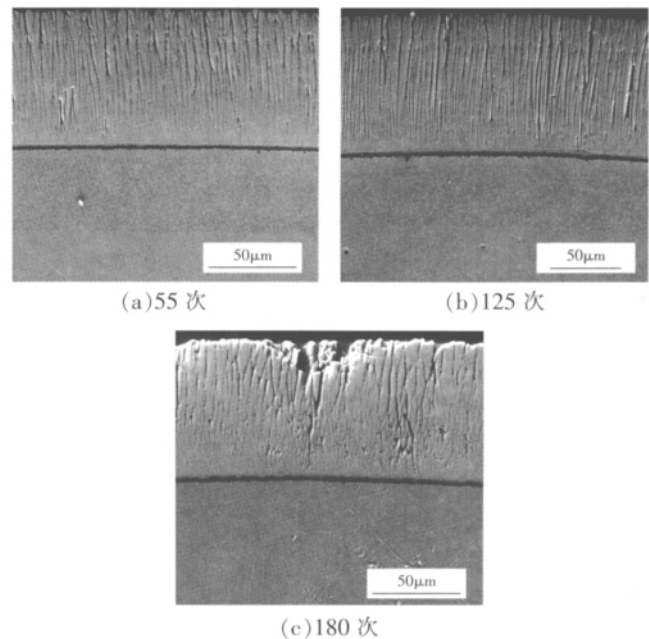


图 2 基体预热温度 800°C 时不同热循环次数后扫描电镜照片

Fig.2 SEM picture at preheating temperature 800°C of substrate after different thermal cycling times

由图 3 可见,随着热循环次数及氧化时间的增加,TGO 层不断加厚,并在附近出现一层“白亮”的贫

铝区,经扫描电镜能谱分析,主要是富含 Ni、Cr 及少量 Al 的复杂氧化物。表 3 列出了面层与底层间的裂缝随热循环次数的增加而不断扩展的数据,局部区域产生了小面积剥落现象(见图 2c)。从表 3 数据和图 4 中缝宽的变化趋势可以看出,在 700、800、900 的温度条件下,氧化物层厚度随温度上升增长较缓;试验表明 800 时涂层抗剥离性能较好。因此,要抑制氧化物层的厚度就要较准确地控制基体温度,并尽可能缩短底层制备时间。

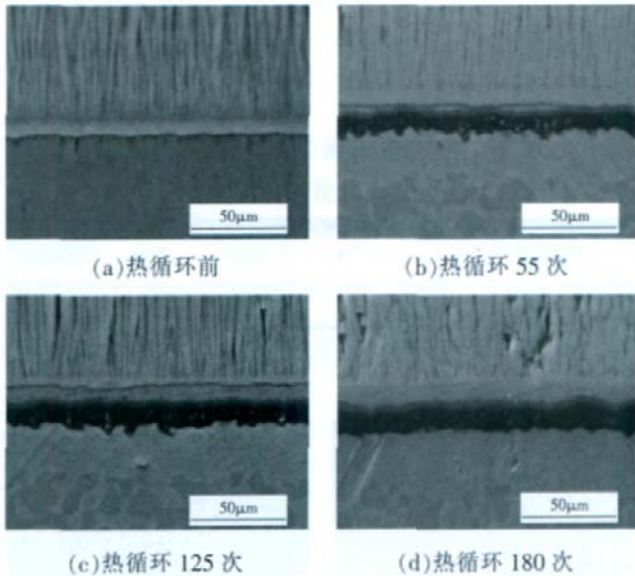


图 3 基体预热温度 800°C 时不同热循环次数后面层与底层界面处扫描电镜照片

Fig.3 SEM picture of substrate at interface between surface coating and bottom coating

图 5 显示了基体预热温度 800 时热障涂层处于沉积状态及多次热循环后的横截面线扫描结果,可以看到在粘结层/陶瓷层分界面存在 Al 含量的峰值,并随着热循环次数的增加而逐渐变强。在粘结层/陶瓷层分界面附近, Ni、Cr、Co、Zr 和 Y 浓度的变化并不剧烈,而是逐渐过渡的。Al 含量峰值在变强的同时亦在变宽,这表明 Al_2O_3 和陶瓷层相互渗入,而这种相互渗入会增强 ZrO_2 涂层在粘结层上的粘附性。

2.3 热循环氧化与连续恒温氧化对比试验

从图 6 中可以看出,热循环氧化试样和连续恒温氧化试样的缝隙宽度都随着热循环次数和氧化时间的增加而增大,增大的趋势较缓,连续恒温氧化试样发现部分涂层脱落。由于连续恒温氧化时间略大于热循环氧化累加时间,因此连续恒温氧化试样缝隙宽度

表 3 不同预热温度的涂层热循环后面层与底层间的缝宽变化 μm

热循环次数	基体预热温度/			
	700	800	900	1 000
初始 TGO	0.46	1.34	2.3	2.9
18	1.54	1.54	1.54	1.73
33	1.9	1.9	1.73	2.1
55	1.9	1.9	1.9	2.5
90	2.69	2.69	2.1	3.9
125	2.69	2.5	2.69	4.61
180	3.85	2.69	3.85	4.61

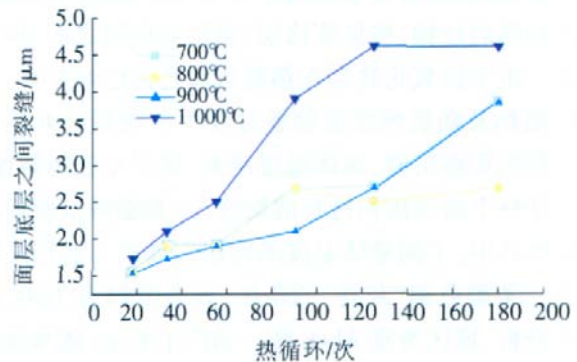


图 4 不同基体预热温度下 TBCs 涂层裂缝宽度随热循环次数的变化

Fig.4 Crack width of TBCs coating with change of cycling times at different preheating temperatures of substrate

略大于热循环氧化试样缝隙宽度,说明面层与底层交界处产生裂缝变化与热循环系数无关,仅与氧化时间有关。

3 讨论

EB-PVD 技术制备的 TBCs 具有垂直于基体表面的柱状晶结构,由于柱状晶间存有一定的间隙,这些间隙允许柱状晶横向的伸缩,因此具有比较好的应变容限,使涂层在使用过程中能够适应基体的热膨胀。金属基体与粘结层热膨胀系数高于陶瓷,所以在热循环氧化和连续氧化过程中,陶瓷层容易受到张应力作用,柱状晶间隙很容易扩大(见图 2)。若这些间隙裂缝不再向基体内部扩展,将有益于提高涂层热循环寿命,然而,间隙裂缝的扩展也有利于氧的传输,从而加

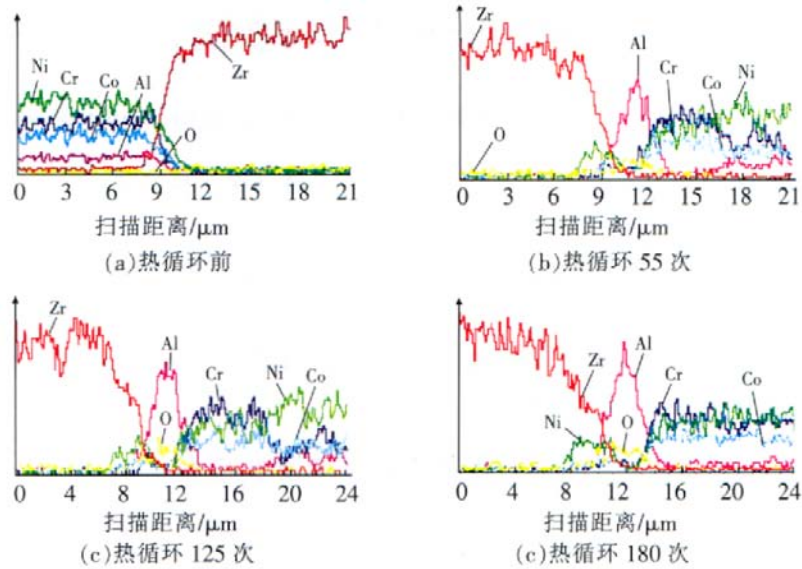


图5 基体预热温度800℃时不同热循环次数后面层与底层界面处扫描电镜能谱分析

Fig.5 SEM energy spectrum analysis of interface between top coat and bottom coat at preheating temperature of substrate after different thermal cycling times

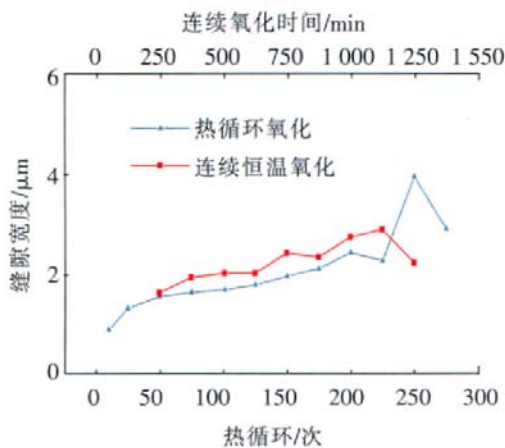


图6 热循环氧化与连续氧化试样面层与底层间缝宽变化曲线

Fig.6 Change curve of gap width of thermal cycling oxidation and continuous oxidation samples between top coat and bottom coat

速粘结层和基体的氧化^[4]。尽管柱状晶间隙有助于涂层适应热冲击应力,以及在热循环氧化和连续氧化过程中由于金属与陶瓷热膨胀系数的差异所带来的应变,但对于高温抗氧化来说,要求涂层比较致密,以阻止氧、硫等有害元素的侵入。

TBCs采用金属粘结层的目的是为了改善涂层

和基体的物理相容性,并使基体能够抗氧化腐蚀。粘结底层材料通常采用MCrAlY,其中M是过渡族金属Fe、Ni、Co或NiCo。由于 Fe_2O_3 、 CoO 等在高温环境下易与单斜相或立方相的 ZrO_2 发生化学反应,降低 ZrO_2 陶瓷的热稳定性,因此FeCrAlY和CoCrAlY都不适宜做TBCs的粘结底层,粘结层应更多地采用NiCoCrAlY。Al是生成 Al_2O_3 氧化膜所必需的元素,高的Al含量能够延长高温氧化条件下涂层的寿命,但同时也会使涂层脆性提高,因此在MCrAlY抗氧化层中通常控制Al的含量为8%~12%。组元Cr主要用来提高粘结底层的抗氧化性和抗硫化性。一般来说,粘结层的抗氧化能力越好,

涂层的寿命就越长^[5]。在TGO形成初期,其主要成分为 $-\text{Al}_2\text{O}_3$,这是一层非常致密的薄膜,可以阻止或减缓有害元素氧、硫及金属离子的扩散,使氧化物层生长缓慢,延长涂层使用寿命。高温条件下,在粘结底层中的Al优先氧化完毕后,Cr会继续在氧化铝膜与粘结底层之间形成氧化铬膜,起到屏蔽基体合金的作用,同时它还能够促进 Al_2O_3 膜的生成。但是如果氧化膜过厚,就会降低结合层的粘性,当MCrAlY层与陶瓷层之间氧化膜厚度达到3~5 μm 时,就会引起陶瓷层剥落。

由于氧化造成涂层体积增加,在面层和底层交界处可能产生附加压应力,此时表面压应力亦是涂层剥落的一个重要因素。热循环试验结果表明,EB-PVD热障涂层退化主要发生在粘结层与陶瓷层间的TGO。根据显微结构观察和EDS分析结果,显微裂纹最初沿陶瓷层柱状晶界形成,随后扩展到整个陶瓷层;显微裂纹的扩展加速氧离子的传输,随着热循环的继续进行,粘结层发生比较严重的内氧化,由于Al的贫化,在TGO与粘结层分界面附近出现大量的富含Ni、Cr及少量Al的复杂氧化产物,进而TGO体积迅速增加,导致应力增加;氧化物长大应力和陶瓷层的相变应力会削弱陶瓷层与粘结层间的粘附性,引起热障涂层失效。

(下转第97页)

