

EB-PVD热障涂层工艺优化 及其抗氧化性能*

王 博^{1,2}, 刘 洋³, 袁福河², 程玉贤², 张春刚²

(1. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191;

2. 中国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司, 沈阳 110043;

3. 鲁迅美术学院, 沈阳 110004)

[摘要] 采用正交试验分别研究了基体预热温度、通氧流量以及通氧时间对电子束物理气相沉积YSZ涂层在1150°C热冲击和抗氧化性能的影响。随着基体预热温度的升高,涂层的热冲击性能先升高再降低,随着预氧化通氧流量的增加和通氧时间的延长,涂层的热冲击性能逐渐升高,当达到一定范围后趋于稳定。确定优化后的工艺参数为基体预热温度900°C,预氧化通氧流量200mL/min,预氧化通氧时间15min。

关键词: 电子束物理气相沉积;YSZ涂层;正交试验;热冲击;抗氧化性能

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2020.14.065



王 博

博士研究生,中国航发沈阳黎明技术中心热表室副主任,高级工程师,主要从事热喷涂和物理气相沉积技术研究,近年来参与多项两机专项基础研究项目,发表论文数篇,授权国家发明专利3项。

热障涂层(Thermal Barrier Coatings, TBCs)是采用耐高温、高隔热的陶瓷材料以涂层的方式与合金基体相结合,降低合金表面的工作温度,并提高合金抗高温氧化、抗高温腐蚀性能的热防护技术,一般由抗氧化性能良好的金属黏结底层和导热系数低的陶瓷面层(质量分数7%~8% Y₂O₃ 部分稳定的 ZrO₂, YSZ)组成。热障涂层在发动机高温合金叶片上的使用,将使得叶片能够承受更高的使用环境温度,同时也可使发动机寿命和可靠性大幅度提高,耗油量降低,动力性能显著改善^[1-4]。

针对先进航空发动机涡轮叶片,目前国内外普遍采用电子束物理气相沉积制备YSZ陶瓷面层。在黏结层与稳定氧化锆界面之间的热生长氧化物层开裂和剥落(TGO)是YSZ涂层失效的主要因素^[5-6],TGO

造成的损伤模式在大多数航空发动机和工业燃气轮机应用领域一直存在,并且通常会限制热障涂层的服役寿命。为了提高热障涂层的抗热冲击寿命,Evans^[7]和Shillingtone等^[8]阐述了热障涂层TGO生长的损伤机理,其他学者研究了在不同大气和温度条件下TGO局部氧化效应^[9-12],认为在涂覆TBC前纯α氧化铝是最佳的TGO。尽管上述论文阐述了热障涂层高温氧化和力学失效机理,但没有深入进行涂层沉积工艺参数对热障涂层热冲击寿命的影响研究。

本文研究EB-PVD制备YSZ过程中决定TGO形成和生长的基体预热温度和通氧工艺参数对涂层组织和性能的影响,以研制出提高涂层热冲击使用寿命的优化工艺,更好地保障航空发动机涡轮叶片的安全运行。

* 基金项目: 国家科技重大专项(2017-VII-0007-0100)。

试验

1 试验材料

涂层试样基体采用 IC10 定向凝固高温合金,其化学成分如表 1 所示。NiCrAlYSi 底层采用真空电弧镀工艺制备,其靶材成分如表 2 所示。YSZ 陶瓷面层采用 EB-PVD 工艺制备,使用靶材成分为含 8% Y₂O₃ 的 ZrO₂。

2 涂层制备

采用真空电弧镀制备 NiCrAlYSi 金属黏结底层,其主要工艺参数是电弧电流、电压和涂敷时间,工艺流程为:湿吹砂→强水流冲洗→超声波清洗→丙酮浸洗→烘干→外观检查→涂镀→外观检查→真空热处理→外观及金相检查;真空电弧镀沉积工艺参数为:电弧电流 $I=700\text{A}$;工件电压 $U=30\text{V}$;沉积金属底层后采用电子束物理气相沉积的方法沉积面层。

EB-PVD 制备 YSZ 面层工艺流程为:来件检查→湿吹砂→强水流冲洗→超声波清洗→丙酮浸洗→烘干→外观检查→装夹→离子清理→沉积 YSZ 面层→外观及金相检查;

EB-PVD 面层沉积工艺参数为:主真空室压强不大于 2.0 积工艺 -2MPa 电子枪电压为 19kV;靶材加热电流为 1.5A;工件转速为 15r/min。

研究基体预热温度、预氧化通氧流量、预氧化通氧时间 3 个主要工艺参数对电子束物理气相沉积 YSZ 涂层的组织和性能的影响。设计三因素三水平的正交试验如表 3 所示,涂层的厚度由涂镀时间与工艺参数共同控制。

3 涂层性能测试方法

采用 LEICA DMI5000M 光学显微镜对每种涂层试样断面进行金相组织观察;利用带有 EDS 的 ZEISS SUPER-55 型扫描电子显微镜 (SEM) 二次电子模式观察涂层的组织结构、涂层与基体金属的界面形貌,分析涂层的化学成分。抗热冲击试验方法为将试样放入加热炉中,到温后保温 4~5min,将试样取出空冷或风冷 4~5min,至此为 1 次循环。每 100 次循环后目视或借助 10 倍放大镜检查试样,记录涂层表面状况。利用 SX2-6-13 型抗氧化试验机测试热障涂层的高温氧化增重过程。

试验结果与讨论

1 基体预热温度的影响

电子束物理气相沉积主要是通过电子束对基体合金进行加热,通过调整电子束的扫描方式和能量补偿方式,可以实现试片加热的均匀性。通过调节加热电子枪束流的电流和范围可以实现不同基体预热温度,基体预热温度直接影响 EB-PVD 热障涂层的微观结构和性能^[13]。图 1 为 800℃、850℃、900℃、950℃、1000℃ 预热温度下沉积涂层的微观组织截面形貌,可以看出,当温度较低时(800~850℃)涂层柱状晶结构不明显,不利于释放热冲击过程中的应力;当温度较高时(1000℃)涂层柱状晶结构明显,会成为腐蚀介质的快速扩散通道,同时热导率大,不利于涂层的隔热效果;当温度适中时(900~950℃)涂层柱状晶结构明显,同时柱状晶之间相互搭接,形成交错结构,有利于提高涂层的隔热效果。图 2 为不同沉积温度下涂层抗热冲击性能对比,可以看到,当预热温度在 900~950℃时,热障涂层抗热冲击性能最好。

2 通氧预氧化的影响

电子束物理气相沉积制备热障涂层的薄弱环节是底层与面层的结合处,在使用过程中热障涂层的底层和面层之间会形成一层 TGO, TGO 的连续和缓慢生长是提高抗热冲击性能的关键。研究表明,在 EB-PVD 制备面层开始时通氧气能使黏结层表面形成一层连续致密的氧化膜,有利于提高涂层的抗热冲击性能^[14-16]。在 EB-PVD 设备上增加通氧装置,在基体到温后进行通氧处理,通过通氧时间和通氧流量对涂层抗热冲击性能的影响来确定最优的工艺参数。

EB-PVD 制备 YSZ 陶瓷面层过程中,由于主舱室内氧分压较低,导致靶材和沉积涂层的氧化锆晶体内氧离子不足,即形成非化学计量比的

表1 IC10合金化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of IC10 alloy

C	Cr	Co	W	Mo	Ta	Al	Hf	B	Ni
0.09	7.0	12.0	4.9	1.5	7.0	5.9	1.5	0.015	余量

表2 NiCrAlYSi靶材化学成分(质量分数)

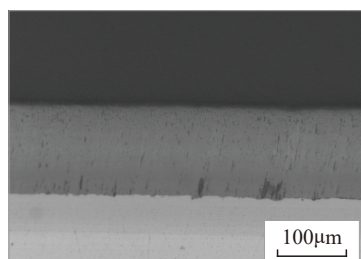
Table 2 Chemical composition of NiCrAlYSi target

Ni	Cr	Al	Y	Si
余量	18	12	0.58	1.0

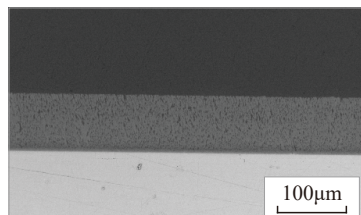
表3 正交试验因素水平表

Table 3 Table of factors and levels for orthogonal test

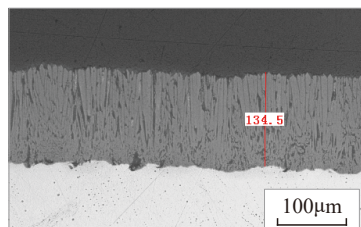
水平	基体预热温度 /℃	预氧化通氧流量 / (mL·min ⁻¹)	预氧化通氧时间 /min
1	800	100	5
2	900	200	10
3	1000	300	15



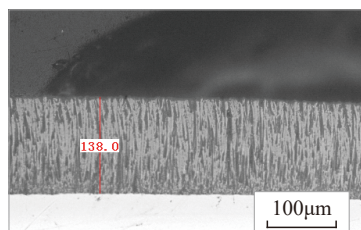
(a) 800°C



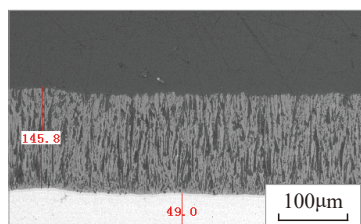
(b) 850°C



(c) 900°C



(d) 950°C



(e) 1000°C

图1 不同温度下沉积涂层的
微观组织截面形貌Fig.1 Cross sectional morphologies of
thermal barrier coatings deposited at
different temperatures

二氧化锆相同,这一点可以从加热后的靶材和沉积态 YSZ 涂层呈灰黑色得到验证(图3)。涂层沉积过程中通入适量氧气有利于得到化学计量比的奶白色 YSZ 涂层。

在上述优化后的基体预热温度基础上比较未通氧以及通氧流量为 100~400mL/min, 900 °C 通氧 15min 后 EB-PVD 沉积 YSZ 涂层的抗热冲击性能, 试验结果如图 4 所示, 不同通氧流量下, EB-PVD 制备涂层的宏观形貌如图 5 所示。可以看出, 通氧流量在 200mL/min 以上时, 涂层在 1150 °C 抗热冲击性能趋于稳定, 可以达到 3400 次以上。由于通氧量影响主舱室的真空度, 为了避免影响电子枪状态, 选择 200mL/min 流量进行基体预热后沉积前的黏结层表面通氧处理。

通氧量和通氧时间共同决定了

氧化膜的生长速度和厚度, 在相同预热温度和通氧流量的情况下, 研究不同通氧时间对涂层抗热冲击性能的影响。可以看出, 随着通氧时间的延长, 涂层的抗热冲击性能逐渐提高, 当通氧时间达到 15min 后趋于稳定。

热障涂层与 TGO 之间的开裂最初通常会发生在黏结层的晶界或距离晶界非常近的位置。TGO 与 TBC 之间先局部脱离, 不再限制 TGO 表面区域生长, 在低蠕变强度黏结层上产生 TGO 皱曲(褶皱), 这个过程使附着力进一步降低并且弱化 TGO 与热障涂层之间的界面, 造成涂层在热冲击过程中失效。

3 正交试验工艺优化

在上述试验结果基础上, 进行了热障涂层沉积前的预热和通氧预氧化参数的三因素三水平正交试验的工艺优化, 如图 6 和图 7 所示,

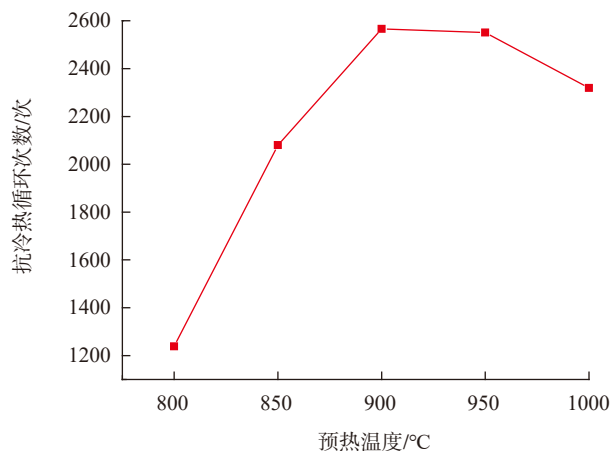


图2 预热温度对涂层热冲击性能的影响

Fig.2 Effect of preheating temperature on thermal shock resistances of thermal barrier coatings



图3 通氧管道未通氧时YSZ靶材呈黑色

Fig.3 YSZ target is black when oxygen pipe is not filled with oxygen

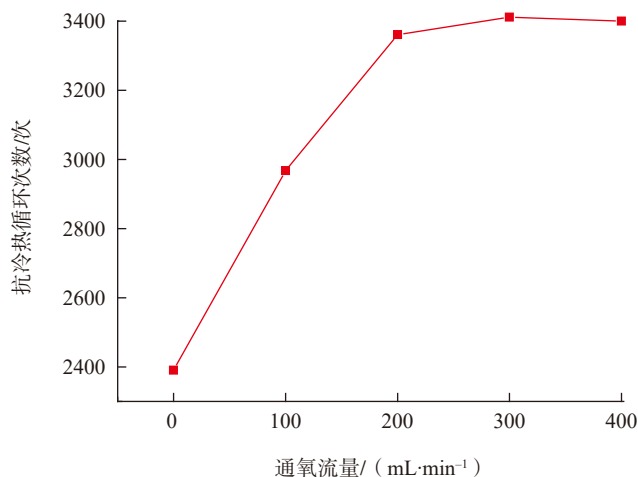


图4 不同通氧流量预氧化后沉积YSZ涂层的抗热冲击性能
Fig.4 Thermal shock properties of YSZ coatings deposited following preoxidation at different oxygen flow rates

优化试验结果如表4所示。根据正交试验结果,初步确定了预热温度为900℃,预氧化的通氧流量为200mL/min,通氧时间为15min。

4 高温氧化

4.1 氧化动力学过程

采用优化的预热和预氧化工艺制备热障涂层,涂层试样在1150℃空气中的静态氧化动力学曲线如图8所示。可以看出,1150℃氧化初期增重较快,25h后氧化增重达到0.582mg/cm²,随后近似呈直线缓慢上升,200h时氧化增重为1.134mg/cm²,平均氧化增重速率为0.0567g/(m²·h),因此制备的热障涂层在1150℃静态

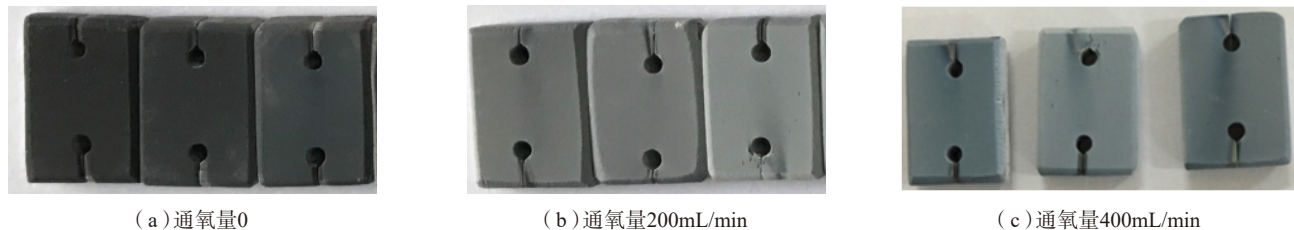


图5 不同通氧量通氧后的沉积涂层宏观形貌
Fig.5 Surface morphologies of deposited coatings following oxygen filling at different flow rates

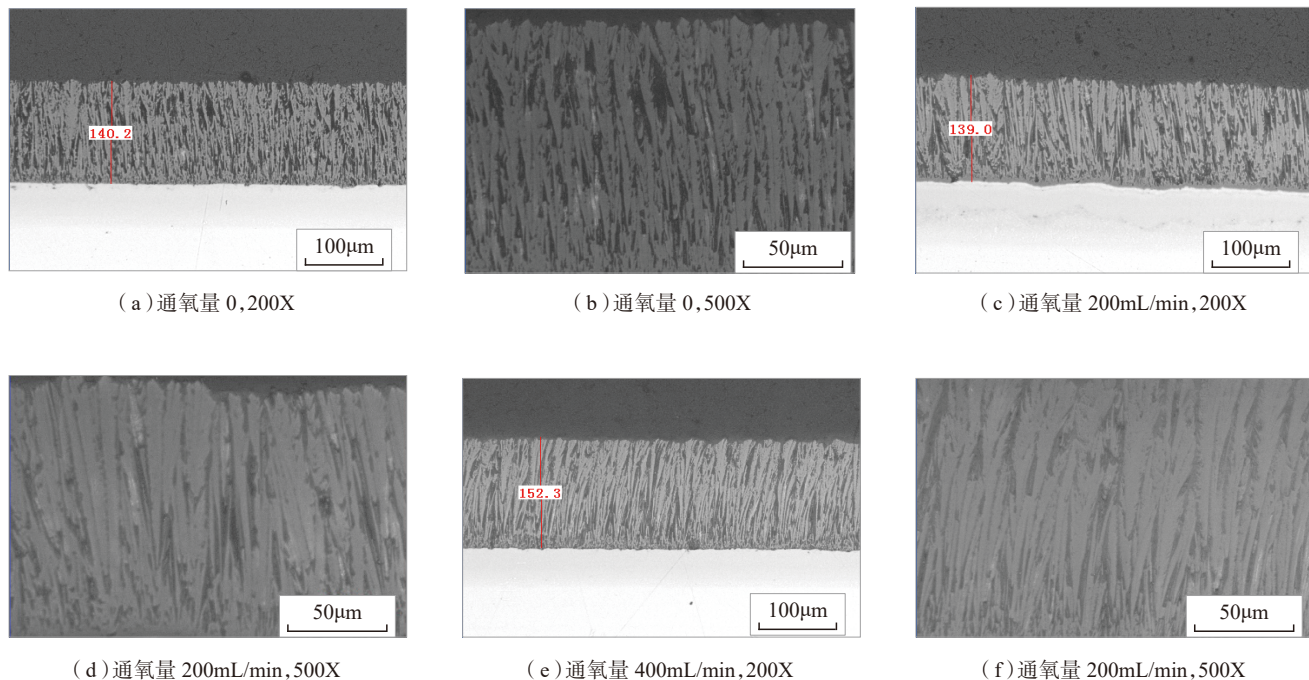


图6 不同通氧量通氧后沉积的涂层显微组织截面形貌
Fig.6 Cross sectional morphologies of coatings deposited following oxygen filling at different flow rates

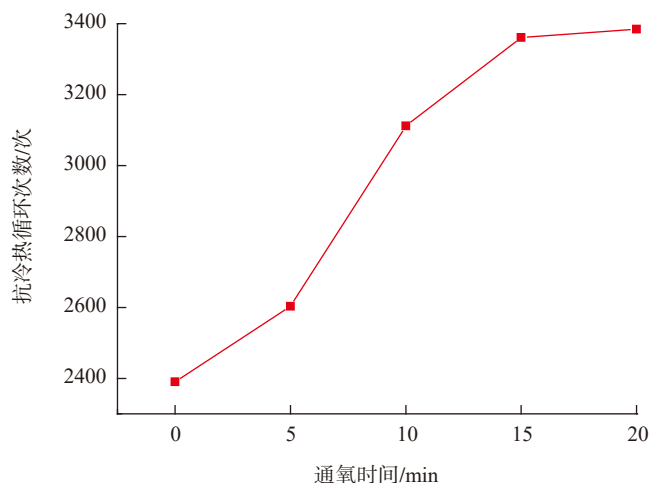


图7 不同通氧时间预氧化后沉积YSZ涂层的热冲击性能

Fig.7 Thermal shock resistance of YSZ coatings deposited following preoxidation with different oxygen filling time

表4 三因素三水平正交试验结果
Table 4 L9(3³) orthogonal test results

试样号	预热温度 / °C	预氧化通氧流量 / (mL · min ⁻¹)	预氧化通氧时间 / min	热冲击 / Cycle
1	800	100	5	1566
2	800	200	10	1775
3	800	300	15	1997
4	900	100	10	2761
5	900	200	15	3363
6	900	300	5	2588
7	1000	100	15	2875
8	1000	200	5	2665
9	1000	300	10	2381
K ₁	5338	7202	6819	—
K ₂	8712	7803	6917	—
K ₃	7921	6966	8235	—
k ₁	1779	2401	2273	—
k ₂	2904	2601	2306	—
k ₃	2640	2322	2745	—
极差 R	1125	279	472	—
较优水平	900	200	15	3363

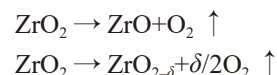
注:因素主次为预热温度 > 预氧化通氧时间 > 预氧化通氧流量。

空气中具有优异的抗氧化性能。

4.2 氧化形貌

试样放在相同的条件下进行 1150℃ 高温氧化试验。试验前氧化试样的涂层颜色呈现为灰黑色,如图 9 所示。图 9 (b)~(f)分别为高温氧化 10h、50h、100h、150h 和 200h 后试样的宏观形貌照片。可以看出,氧化 10h 取出的试样颜色较原始样品变白,随着氧化时间的增加涂层颜色逐渐变浅,当氧化时间为 200h 时涂层颜色呈现为灰白色。在氧化过程中涂层表面状态完好,未出现明显的裂纹和剥落现象。当氧化至 200h 时仅有个别试样的边角处由于应力集中较大而发生局部剥落,说明涂层在该试验条件下经过 200h 氧化试验后涂层结合良好,未发生失效。

在制备氧化锆面层时,如果轰击靶材的温度很高时将会发生如下分解反应:



可见部分氧化锆会发生高温分解,分解出来的氧原子很快以氧分子形式被真空泵抽走,造成 ZrO 的气态原子沉积到基体表面过程中只有少量的一部分和 O 重新结合生成 ZrO₂,而大多数则以缺氧的状态存在,使得沉积材料的晶格内形成了额外的氧空位。带电的氧空位容易与材料表面的电子形成色心,使涂层显示一定的颜色,制备态的氧化锆涂层为灰黑色。涂层在高温氧化过程中,由于空气中的氧很容易填充涂层材料内额外的氧空位,氧空位的消失使得氧化锆的颜色逐步变浅,在 200h 高温氧化后试样都转变为灰白色。

图 10 为不同氧化时间的黏结层与陶瓷层界面的截面形貌变化。氧化初期 TGO 只由 Al₂O₃ 组成,这主要是由于 Al 对氧的亲合力比黏结层中其他元素强,因此在低氧压条件下出现 Al 的选择性氧化。黏结层用真

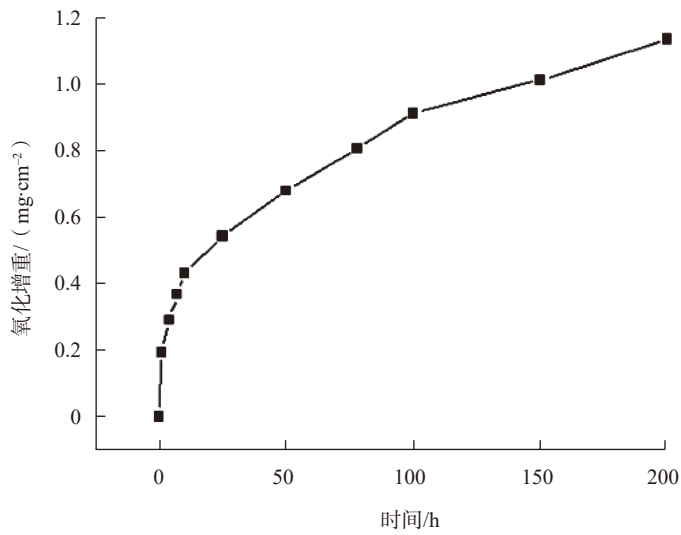


图8 热障涂层1150 的静态氧化动力学曲线
Fig.8 Static oxidation kinetics of TBC coating at 1150

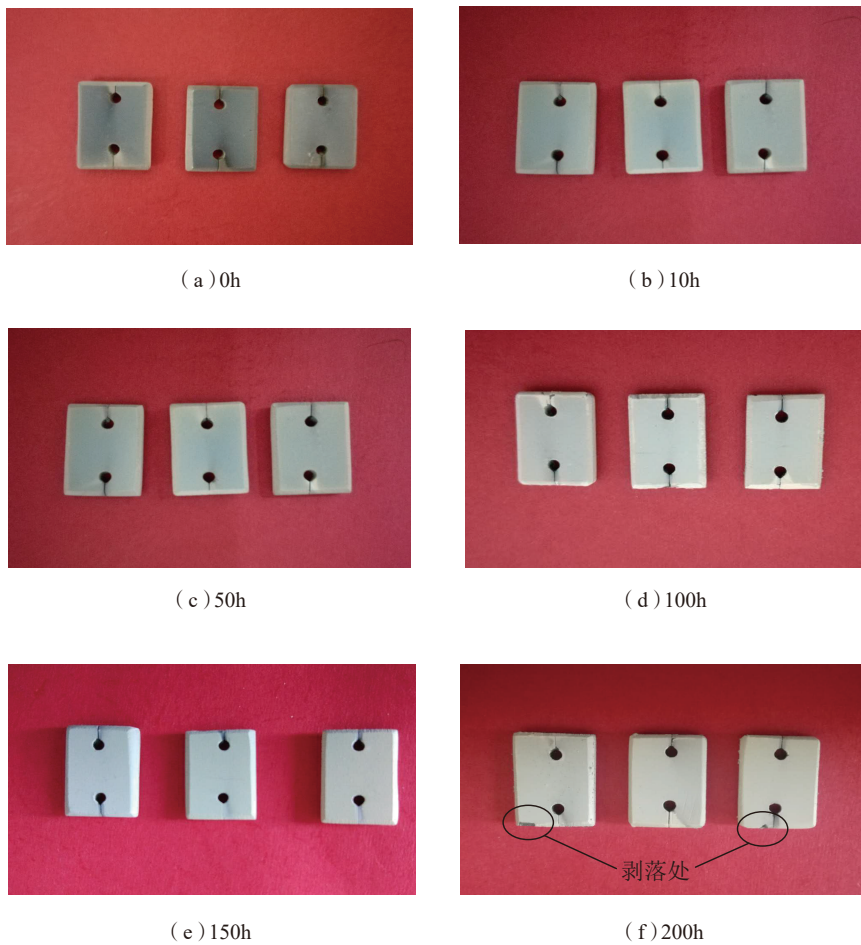


图9 1150 高温氧化不同时间后涂层试样的宏观形貌照片
Fig.9 Surface morphologies of coatings following high temperature oxidation at 1150 for different time

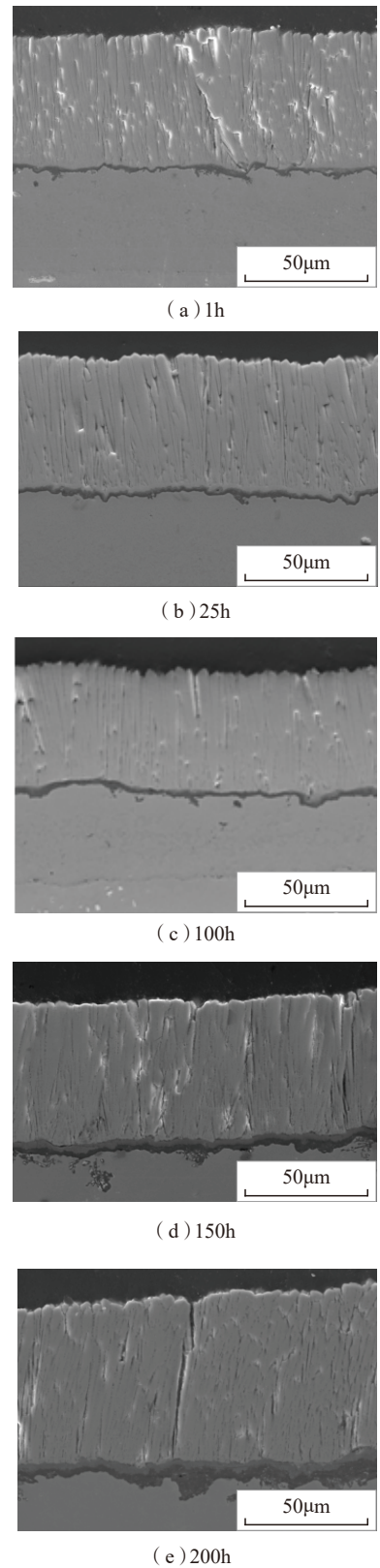


图10 1150 不同氧化时间的黏结层与陶瓷层界面形貌
Fig.10 Interface morphologies between bond coat and top coat following oxidation at 1150 for different oxidation time

空电弧度方法制备而成,细小晶粒使大量的晶界存在,增加了涂层中Al的扩散系数(因晶界扩散比体扩散快得多),促进Al的选择性氧化,从而使生成 Al_2O_3 氧化膜的临界Al含量大大降低,同时众多的晶界为 Al_2O_3 形核提供了场所,而Al的快速扩散促进了 Al_2O_3 膜横向生长,这也有利于形成单一 Al_2O_3 氧化相。与NiO、 Cr_2O_3 等氧化物相比, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜更致密、生长缓慢,对其下面的金属具有更好的保护性。因此,热障涂层样品氧化100h后,TGO膜仍然均匀连续,且厚度仅为4~6mm。随着氧化的不断进行,黏结层中的Al逐渐贫化,当黏结层成分不能满足完全生成 Al_2O_3 所需的临界Al含量要求时,则生成保护性较差的氧化物混合相或尖晶石相,即在氧化铝层的外表面生成铝、镍和铬等元素的混合氧化物,表现为氧化速率和TGO膜厚度增加,从而加速了热障涂层的失效过程。

5 陶瓷层相稳定性

图11为涂层经过不同时间高温氧化试验后的X射线衍射图,可以看到,在经过200h高温氧化试验过程中,面层陶瓷涂层没有发生明显相变,仍为四方相,说明涂层相结构十分稳定。研究表明,氧化锆主要以3种相结构存在:单斜相(M-ZrO₂)、四方相(T-ZrO₂)和立方相(C-ZrO₂),密度分别为5.65g/cm³、6.10g/cm³和6.27g/cm³。纯氧化锆只有在1443~2643K之间才能以四方相存在,为了在室温下获得这一高温稳定相,目前主要采用掺杂稳定剂的方法。制备过程中通常采用的稳定剂为氧化钇(Y₂O₃),当氧化钇质量分数为6%~8%时可得到室温下稳定的四方氧化锆。只有在涂层制备和使用过程中四方氧化锆相结构保持稳定,不发生从四方相向单斜相的转变时,涂层才不会发生失效,因为单斜相和四方相转变过程中伴随3%~4%的体积变化,由单斜相转变

为四方相,体积收缩;由四方相转变为单斜相时,体积膨胀,产生的剪切应力导致涂层材料粉化和开裂。

结论

(1)针对本文使用的EB-PVD设备,影响热障涂层抗热冲击性能的主要EB-PVD工艺参数的主次顺序为预热温度>预氧化通氧时间>预氧化通氧流量,在该试验条件下,使EB-PVD制备YSZ涂层具有较优抗热冲击工艺参数组合为:预热温度900℃,预氧化通氧流量200mL/min,预氧化通氧时间15min。

(2)工艺优化后的EB-PVD制备YSZ涂层抗高温氧化性能好。

参考文献

- [1] 张天佑,吴超,熊征,等.热障涂层材料及其制备技术的研究进展[J].激光与光电子学进展,2014,51(3):1-6.
- [2] 于海涛,牟仁德,谢敏,等.热障涂层的研究现状及其制备技术[J].稀土,2010,31(5):83-88.
- [3] CAI C Y, CHANG S, ZHOU Y C, et al. Microstructure characteristics of EB-PVD YSZ thermal barrier coatings corroded by molten volcanic ash[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 286: 49-56.
- [4] MUNAWAR A U, SCHULZ U, SHAHID M. Microstructure and lifetime of EB-PVD TBCs with Hf-doped bond coat and Gd-zirconate ceramic top coat on CMSX-4 substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 299: 104-112.
- [5] MUNAWAR A U, SCHULZ U, CERRI G, et al. Microstructure and cyclic lifetime of Gd and Dy-containing EB-PVD TBCs deposited as single and double-layer on various bond coats[J]. Surface and Coatings

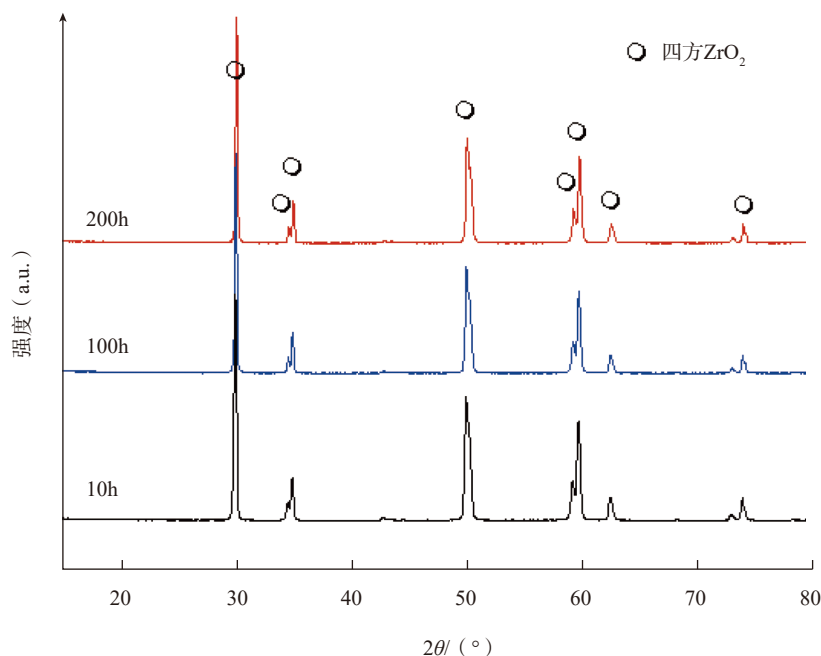


图11 热障涂层经过1150 °C不同时间高温氧化试验后的X射线衍射图

Fig.11 X-ray diffraction patterns of TBC coatings following high temperature oxidation at 1150 °C for different time

Technology, 2014, 245: 92–101.

[6] CHAUDHURY Z A, NEWAZ G M, NUSIER S Q, et al. Interfacial damage in EB–PVD thermal barrier coatings due to thermal cycling[J]. Materials Science and Engineering: A, 1997, 231(1–2): 34–41.

[7] EVANS A G, MUMM D R, HUTCHINSON J W, et al. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings[J]. Progress in Materials Science, 2001, 46(5): 505–553.

[8] SHILLINGTON A G, CLARKE D R. Spalling failure of a thermal barrier coating associated with aluminum depletion in the bond-coat[J]. Acta Materialia, 1999, 47(4): 1297–1305.

[9] RANJBAR-FAR M, ABSI J, MARIAUX G, et al. Simulation of the effect of material properties and interface roughness on the stress distribution in thermal barrier coatings using finite element method[J]. Materials & Design, 2010, 31(2): 772–781.

[10] HERNANDEZ M T, KARLSSON A M, BARTSCH M. On TGO creep and

the initiation of a class of fatigue cracks in thermal barrier coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(23): 3549–3558.

[11] SONG J, LI S, YANG X, et al. Numerical investigation on the cracking behaviors of thermal barrier coating system under different thermal cycle loading waveforms[J]. Surface & Coatings Technology, 2018, 349: 166–176.

[12] GUPTA M, ERIKSSON R, SAND U, et al. A diffusion-based oxide layer growth model using real interface roughness in thermal barrier coatings for lifetime assessment[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 271: 181–191.

[13] 郭洪波, 徐惠彬, 宫声凯, 等. 基板温度对EB–PVD梯度热障涂层的微观结构和性能的影响[J]. 金属学报, 2001, 37(9): 997–1000.

GUO Hongbo, XU Huibin, GONG Shengkai, et al. Effects of the substrate temperature on microstructure and property of EB–PVD gradient thermal barrier coatings[J].

Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(9): 997–1000.

[14] TOLPYGO V K, CLARKE D R. The effect of oxidation pretreatment on the cyclic life of EB–PVD thermal barrier coatings with platinum-aluminide bond coats[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(5–6): 1276–1281.

[15] MATSUMOTO M, KATO T, HAYAKAWA K, et al. The effect of preoxidation atmosphere on the durability of EB–PVD thermal barrier coatings with CoNiCrAlY bond Coats[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(12): 2743–2748.

[16] MATSUMOTO M, HAYAKAWA K, KITAOKA S, et al. The effect of preoxidation atmosphere on oxidation behavior and thermal cycle life of thermal barrier coatings[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 441: 119–125.

通讯作者: 王博, E-mail: 125515792@qq.com.

EB–PVD Thermal Barrier Coatings Process Optimization and Antioxidant Performance

WANG Bo^{1,2}, LIU Yang³, YUAN Fuhe², CHENG Yuxian², ZHANG Chungang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;

2. AECC Shenyang Liming Aero-Engine Co., Ltd., Shenyang 110043, China;

3. Luxun Academy of Fine Arts, Shenyang 110004, China)

[ABSTRACT] The effects of substrate preheating temperature, flow rate and time of filling oxygen on the thermal shock and oxidation resistance at 1150°C of an YSZ thermal barrier coatings prepared by EB–PVD were studied by means of an orthogonal test. The thermal shock cycle number of the coating increases to a maximal value as the substrate preheating temperature rises up to a temperature of 900°C. Nonetheless, it decreases as the preheating temperature further rises. Meanwhile, the thermal shock resistance of the YSZ coating increases with the filling oxygen flow rate and filling time, and it becomes approximately constant with the flow rate and filling time fall over a certain range of values. The optimized process parameters for the EB–PVD YSZ coating involve 900°C of substrate preheating temperature, 200mL/min of oxygen flow rate and 15min of oxygen filling time.

Keywords: EB–PVD; YSZ coatings; Orthogonal experiment; Thermal shock; Oxidation resistance

(责编 古系)