

# 热障涂层中 TGO 的生长行为

## Growth Behavior of TGO in Thermal Barrier Coating

中航工业北京航空制造工程研究所 陈慧君 李其连  
武汉理工大学 程旭东

**[摘要]** 采用等离子喷涂法在高温合金 IC10 上先后沉积粘结层为 NiCrAlYSi, 陶瓷层为  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  的样品。样品在热循环炉中  $1100^\circ\text{C}$  恒温氧化, 观察样品不同氧化时间的断面形貌, 并绘制了样品的增重曲线, 以此分析高温时 TGO 的生长过程。

**关键词:** 恒温氧化 断面形貌 增重曲线

**[ABSTRACT]** Bond coat NiCrAlYSi is fabricated firstly by plasma spraying method on the high-temperature alloys IC10, and ceramic layer  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  is deposited on the bond coat. The coating samples are subjected to isothermal heat treatment at  $1100^\circ\text{C}$ , the fracture surface of different oxidation times is observed, a weight gain curve of sample is drawn, and the growth characteristics of TGO during high temperature is analyzed.

**Keywords:** Isothermal oxidation Fracture surface Weight gain curve

为了提高涡轮发动机系统的效率, 热障涂层被应用于先进汽轮机系统的热端部件, 一般认为热障涂层的失效如开裂、分层、剥落的发生与涂层内的热应力、涂层与基体的结合强度有关, 而热生长氧化物 TGO 的形成及长大是涂层失效的根本原因。高温条件下, 粘结层的氧化使陶瓷层、粘结层之间生成了 TGO。由于  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  为致密的氧化膜, 而且具有低的扩散率, 如果 TGO 是由连续的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  组成, 就能减缓基体被进一步氧化<sup>[1-2]</sup>, 提高热障涂层的使用寿命。然而试验结果显示在 TGO 层中含有其他的氧化物, 如  $(\text{Cr, Al})_2\text{O}_3$ 、NiO、尖晶石等<sup>[3-5]</sup>。氧化初期, 由于 Al 具有选择氧化, 先形成不稳定的  $\gamma, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  相, 随着高温氧化时间的增加不稳定相逐渐向稳定相转变,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  生成逐渐增多; 同时由于粘结层元素的扩散, Cr 的氧化物也开始出现。在随后的氧化过程中, NiO、 $\text{Ni}(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$  等混合氧化物生成增多, TGO 逐渐增厚, 氧化物形成过程的相变造成涂层内热应力增加、热失配增加, TGO、陶瓷中出现微裂纹。TGO 继续长大、增厚, 冷热交替造成的应力、相变应力、残余应力使微裂纹逐渐长大或合并为贯穿的长裂纹, 涂层从而剥落失效。

## 1 试验

本试验采用的陶瓷层材料为  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , 粘结层和高温合金基体成分如表 1 所示。先将基体表面除油, 通过清洗处理除去基体表面油污和氧化层, 并进行喷砂处理使表面粗化和活化, 以提高涂层与基体的结合强度。采用 METCO INC. TYPE 7 MC 型等离子喷涂设备, 使用不同的工艺参数喷涂粘结层和陶瓷层, 如表 2 所示。其中粘结层和陶瓷层的厚度分别为 0.01mm、0.25mm。样品在  $1100^\circ\text{C}$  累计保温 350h, 采用光学天平测量氧化过程中的增重, 分析样品的断面形貌, 对元素含量做定性半定量分析。

## 2 形貌分析

将试样放入热循环炉中, 累计保温 25h 后, 观察其断面形貌, 发现陶瓷层不够平整, 凸起的部分与  $\text{ZrO}_2$  高温相变造成的体积变化有关。TGO 分布于陶瓷层和 BC 层之间, 没有清晰、严格的界限(图 1)。TGO 的上部有较大的凸起, 如图 1(b) 的 A, EDS 分析结果显示 Cr、Al、O 的含量分别为: 38.8%、17.12%、39.2%, 可知 A 处为富 Cr 区。Cr 的存在形式有以下几种可能:  $\text{Ni}(\text{Cr, Al})$

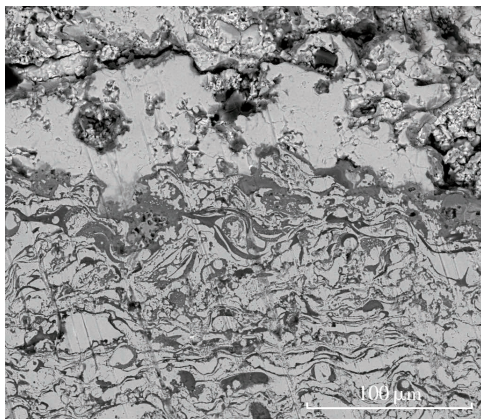
表 1 本试验采用的粘结层和基体的化学组成质量分数 %

元素	基体	粘结层
C	0.07~0.12	$\leq 0.02$
Co	11.5~12.5	—
Cr	6.5~7.5	24.0~26.0
Al	5.6~6.2	4.0~6.0
W	4.8~5.2	—
Mo	1.0~2.0	—
Ta	6.5~7.5	—
Hf	1.3~1.7	—
B	0.01~0.02	—
Y	—	0.30~0.70
Si	—	0.30~0.70
Fe	—	$\leq 0.2$
O	—	$\leq 0.05$
Ni	余量	余量

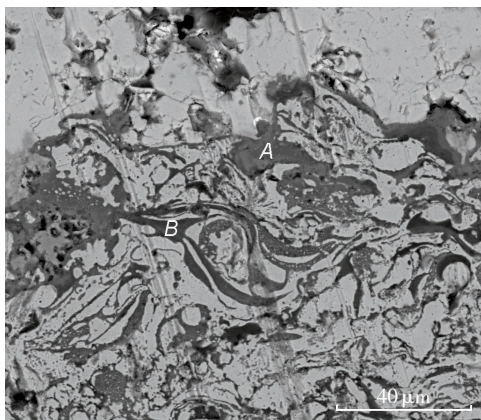
$\text{Ni}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-CrNi}$ 、 $\text{CrO}_3$ , 此处 Ni 含量为 5%~8%, 可判断此处应为  $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$  而不是  $\text{Ni}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  (一般认为  $\text{Ni}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  中 Ni 含量需达到 13%~16%)。由于粘结层合金元素中 Al、Cr 的金属性较强, 氧原子优先与它们结合,  $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$  也可能存在。Ni 为面心立方奥氏体, 相稳定性好, 可固溶多种金属, Cr、Al 均可固溶于 Ni 中。B 处 Cr、Al、O 含量为 24.01%、33.04%、39.58%, 与 A 处比较发现, Al 含量几乎翻了 1 倍, B 处颜色比 A 处黑, 且呈带状分布, 可判断此处主要氧化物

表2 等离子喷涂粘结层和陶瓷层的工艺参数

工艺参数	粘结层	陶瓷层
电流 /A	500	600
电压 /V	70	70
Ar 流量 / (L·min <sup>-1</sup> )	50	40
H <sub>2</sub> 流量 / (L·min <sup>-1</sup> )	7	10
喷涂距离 /mm	15	3
送粉速度 / (g·min <sup>-1</sup> )	40	30



(a) × 500

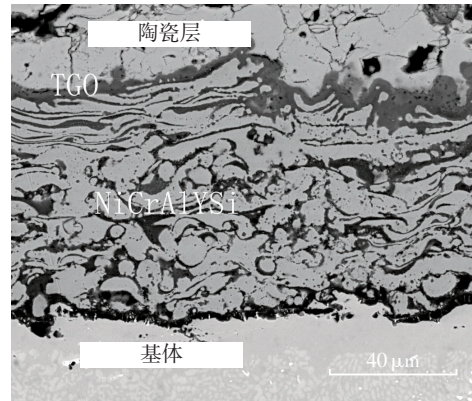


(b) × 1000

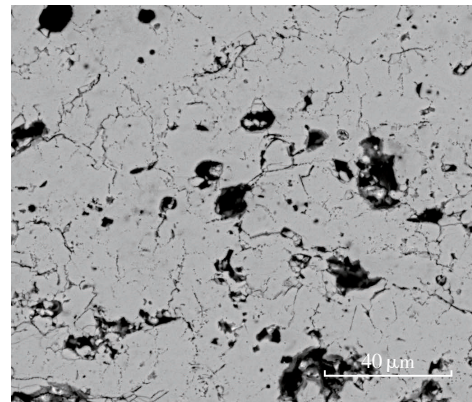
图1 1100℃保温25h后不同放大倍数的断面形貌

Fig.1 Section microstructural feature of magnifying different times for coatings after a dwell time of 25h at 1100℃

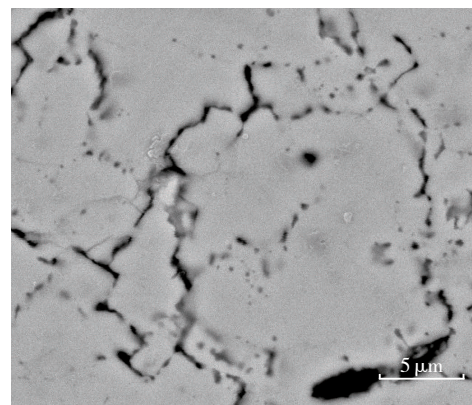
为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。温度高于 900℃时,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  逐渐转变成  $\text{CrO}_3$ , A 处可能含有  $\text{CrO}_3$ 。涂层在 1100℃保温 125h 后, 陶瓷层和粘结层之间有明显的 TGO 层生成, 如图 2 (a) 所示, TGO 有些地方厚度均匀, 有些地方呈颗粒状起伏, 这些与粘结层组分的不均匀扩散有关。保温 125h 后陶瓷层的微裂纹较多, 纵横交错分布, 裂纹开口有大有小, 尚未发现连续的长的裂纹(图 2 (b) 和图 2 (c))。由于陶瓷粉末熔点较高、热导率较低, 喷涂过程中未熔化的颗



(a) 1100℃保温 125h 后 TGO 在陶瓷层和粘结层间界面处清晰可见



(b) 空隙、微裂纹分布于陶瓷层

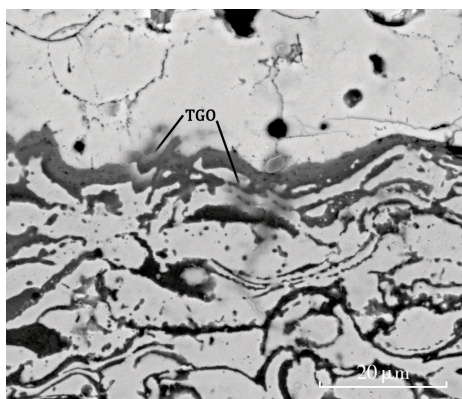


(c) 陶瓷层的微裂纹为沿晶断裂

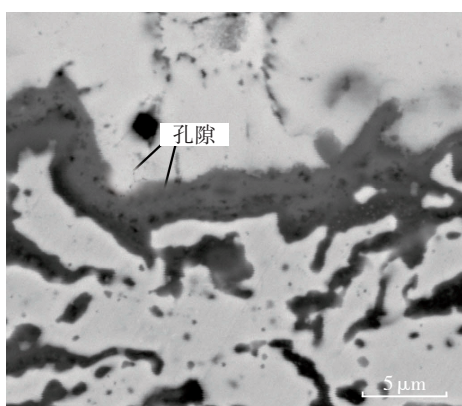
图2 1100℃热处理125h后微观形貌

Fig.2 Microstructure of NiCrAlYSi coatings after 125h heat treatment

粒堆积造成了陶瓷层的空隙;同时,由于喷涂过程中熔融颗粒不可避免的包裹气体,快速凝固时气体逸出也产生了细孔。粘结层氧化过程中相变导致体积变化, TGO



(a) ×2000



(b) ×5000

图3 1100℃保温125h后不同放大倍数的TGO特征

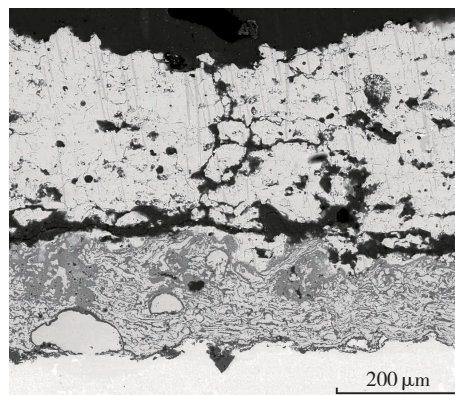
Fig.3 TGO feature of magnifying different times for coatings after a dwell time of 125h at 1100℃

中会出现空隙(图3),空隙的出现也释放了部分应力。

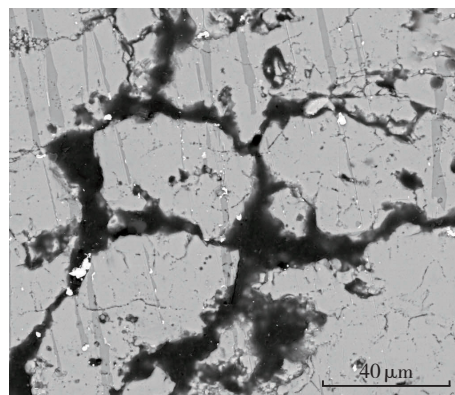
涂层保温 350h 后,样品只在侧面发生剥落,圆面并未出现裂纹。清楚地发现在 TGO 与陶瓷层界面有长的、几乎连续的横向开口(图 4(a))。图 4(c)显示,靠近 TGO 较厚的地方裂纹连续、开口大,因为陶瓷层内的热膨胀系数差异和涂层的高温相变,导致 TGO 厚的地方应力较大,连续的、开口大的裂纹有助于释放应力,相应的 TGO 较薄的地方裂纹短。在陶瓷层内出现的裂纹大致可分为 3 种:短的无规则的微裂纹、较长的横向裂纹和连续的呈环形的裂纹(图 4(b))。陶瓷层的裂纹与保温、冷却过称中  $ZrO_2$  的相变有关。TGO 内也出现裂纹,多出现在 TGO 较厚的区域。

### 3 氧化物形成机理

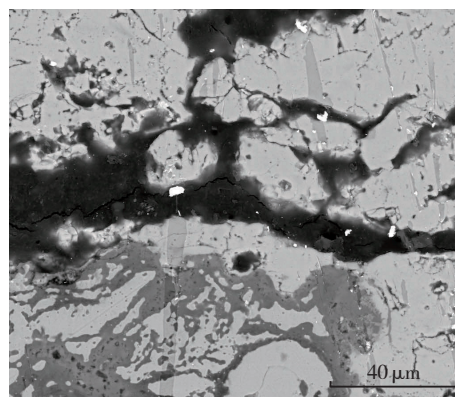
氧化增重曲线可分为 3 阶段:初期的快速氧化阶段(0~25h)、中期的稳定氧化(25~150h)、末期的缓慢氧



(a) 纵横交错的裂纹



(b) 环状裂纹



(c) 明显的横向裂纹

图4 1100℃保温350h后不同放大倍数的断面形貌

Fig.4 Section microstructural feature of magnifying different times for coatings after a dwell time of 350h at 1100℃

化阶段(150h~失效)(图5)。氧化初期由于 Al 的选择氧化,  $Al_2O_3$  处于快速氧化阶段,此时,还未形成连续的  $\alpha-Al_2O_3$ 。P.Y. Hou<sup>[6]</sup>研究了合金界面处  $\alpha-Al_2O_3$  的形成过程,根据试验结果认为随着氧化时间的增加,在 Al 向外扩散、O 向内扩散的作用下,Al 和 O 发生化学反应,首先生成连续的、较厚的  $\gamma, \theta-Al_2O_3$  层,随着时间的增加在  $\gamma, \theta-Al_2O_3$  下面形成团状的、不连续的  $\alpha-Al_2O_3$ ,继续氧化的结果是  $\alpha-Al_2O_3$  形成连续的薄层,继续氧

化,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  变厚,同时原先的  $\gamma, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  层消失;  
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  层的形成既是 Al 与 O 直接反应生成的结果,  
也是  $\gamma, \theta$  相向  $\alpha$  相转换的结果。

资料显示,当温度低于  $950^\circ\text{C}$ ,形成非稳态的  $\gamma, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,随着温度升高、热处理时间的增加,非稳态相逐渐向稳态  $\alpha$  相转变,本次试验氧化第一阶段,未形成连续的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,TGO 靠近陶瓷层界面的主要成分为  $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ ,靠近粘结层的主要成分为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。氧化的第二个阶段连续的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  快速生成,由于 Al 大量消耗,但是 Al 的扩散速度远远小于 Al 化学反应消耗的速度,此阶段反应速度受 Al 的扩散速度影响,主要为 Al 的选择氧化,一些尖晶石类氧化物如  $\text{Ni}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  也开始形成。第三个阶段,Al 贫化使粘结层中其他元素如 Ni、Cr、Si、Y 等扩散加剧,尖晶石、NiO 等混合氧化物继续生成,最终导致涂层失效。

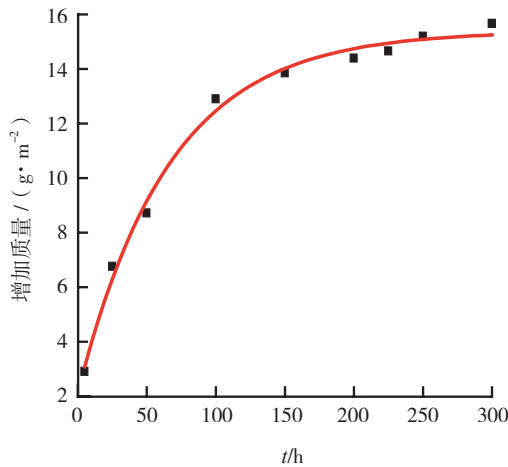


图5 1100°C涂层的增重曲线  
Fig.5 Curve of weight gain for TBCs at 1100°C

## 4 结论

(1) 高温氧化过程中,先形成的非稳态的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  逐渐向稳态相转变;随着氧化时间的增加,  $\text{NiO}、(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$  生成逐渐增加;最后  $\text{Ni}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4、\text{NiO}、\text{Al}_2\text{O}_3$  等混合氧化物的形成加速了涂层的失效。

(2) TGO 的生长过程可分为 3 个阶段:初级增长斜率最大,主要为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的快速生成过程;第二个阶段增长略微放缓,由于 Al 的消耗导致;第三个阶段增长最缓慢,为混合氧化物的生长过程。

### 参考文献

[1] Richer P. Oxidation of CoNiCrAlY bond coats produced by plasma, HVOF, cold gas dynamic spraying. *Suf Coat Technol*, 2010, 204: 3962-3974.

[2] Chen W R, Wu X, Marple B R. Pre-oxidation and TGO growth behavior of air-plasma-sprayed thermal barrier coating. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202: 3787-3796.

[3] Mercedes T, Anette K M. On TGO creep and the initiation of a class of fatigue cracks in thermal barrier coatings. *Surface & Coating Technology*, 2009, 203: 3549-3558.

[4] Selcuk A, Atkinson A. The evolution of residual stress in the thermally grown oxide on Pt diffusion bond coats in TBCs. *Acta Mater*, 2003, 51: 535-549.

[5] Chen W R, Wu X, Marple B R. The growth and influence of thermally grown oxide in a thermal barrier coating. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201: 1074-1079.

[6] Hou P Y. Segregation phenomena at thermally grown  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /alloy interfaces. *Annu Rev Mater Res*, 2008, 38: 275-298.

(责编 良辰)

(上接第 66 页)

降低焊接应力。YZGH4169 应在固溶态焊接焊后进行时效处理,以发挥焊接接头和基体的组织性能优势,焊接时应避免接头的多次焊接,防止造成材料的过热及热影响区晶粒粗大,零件焊后应及时进行热处理消除应力。

### 3.2 焊接变形的控制

后轴颈采用焊接结构,控制焊接变形也是非常重要的。后轴颈焊接接头为对接结构,焊接变形主要表现为零件的轴向收缩,焊前预留一定的焊接收缩量可很好的解决零件的变形问题。后轴颈宜在半精加工状态焊接,厚度应尽可能小。其原因有 2 点:(1) 该状态组件的焊接厚度较小,对防止焊接缺陷的产生有利;(2) 零件尚有一定的尺寸余量,易于消除焊接变形的影响,该控制焊接变形方案在试环的焊接中得到了验证,认为是合理可行的。经过正式件的焊接发现此方法可以满足零件的尺寸要求。

## 4 结论

通过以上试验研究,分析试验结果,得出以下结论:

(1) 采用合理的电子束焊接参数及工艺方法,可以保证 27mm 厚 YZGH4169 焊接接头的质量,满足标准中一级焊缝的要求。

(2) YZGH4169 焊接接头的性能指标与母材相当,只是塑性指标略低。焊接接头高温持久(光滑、缺口持久)性能比母材低,但均满足标准要求。

(3) YZGH4169 焊接接头的室温、高温抗拉强度和屈服强度均高于 GH698,其延伸率和断面收缩率略低于 GH698。

(4) 采用 YZGH4169 材料代替 GH698 材料进行某燃气轮机后轴颈制造的工艺方案可行,可应用到实际零件的加工制造中去。

(责编 三丰)