

陶瓷热障涂层和热循环试验研究

Study of Ceramic Thermal Barrier Coating and Thermal Cycling Test

陈孟成 吴凤筠 沈文雁 高阳 李建平

(北京航空材料研究院)

Chen Mengcheng Wu Fengyun Shen Wenyen Gao Yang Li Jianpin

(Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

[摘要] 对利用电子束物理气相沉积 (EB-PVD) 制备的 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 陶瓷层 (YSZ) 热循环试验进行了初步研究。试样在高温条件下经受了冷热循环试验。通过扫描电镜和 X-衍射等方法揭示了 TBC 涂层在热循环试验前后涂层形貌和相结构的变化。

[关键词] 陶瓷 热障涂层 热循环

[Abstract] In this paper, the thermal cycling test has been performed on the TBC coatings which made of Y_2O_3 stabilized ZrO_2 by electron beam physical vapour deposition (EB-PVD). The samples are subjected to thermal cycling test under the high temperature. The results reveal the morphology and phase transformation by means of SEM and XRD.

Keywords ceramic thermal barrier coating thermal cycling

热障涂层 (TBCs) 主要以 $MCrAlY$ 作为底涂层, Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 涂层作为面涂层。TBC 涂层对提高发动机的性能有很大作用, 已经在发动机涡轮叶片上得到广泛应用。但是在高温条件下, 由于 TBC 涂层的形貌、相结构的变化直接影响它的性能和使用寿命, 因而关于 TBC 涂层高温热循环及其失效机理的研究受到广泛的关注。

本工作对 TBC 涂层进行热循环试验, 对其形貌、相结构进行分析研究。力求对 TBC 涂层的成分、陶瓷层柱状结构的作用和相变机理以及失效有进一步的认识。

1 试验

1.1 材料

本试验中热障涂层所使用的基体材料是镍基高温耐热合金, 在合金上先沉积一层 $NiCrAlY$ 金属涂层, 再在其上沉积 ZrO_2 陶瓷涂层。金属涂层可以分二次涂敷, 靠近基体金属的涂层铝含量稍低, 平均铝含量为 5.8wt%, 远离基体部分铝含量稍高些, 平均铝含量为 8.7wt%。陶瓷涂层是含 7wt% Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 涂层, 这一涂层是利用电子束物理气相沉积设备制取。

在制备陶瓷涂层前, 对金属涂层进行了真空热处理和表面加工, 以达到适合 EB-PVD 沉积陶瓷面层的要

求, 取得所需的陶瓷层结构和其它性能。

1.2 试验方法

热循环试验是实验室考核 TBC 涂层性能的重要方法, 实际上也是一种热冲击试验, 它是评价 TBC 涂层在使用环境条件下抗氧化腐蚀性能和结合力的手段。

本研究采用的热循环试验条件如下: 将带有 TBC 涂层的工件或试样放入到 1100 条件的炉子中保温 25min, 然后取出吹压缩空气冷却 5min, 如此反复循环。当工件达到一定的循环次数后, 进行观察分析, 如金相、扫描电镜等, 同时也通过 X-衍射等方法对 TBC 涂层进行相结构的分析, 研究 TBC 涂层在热循环试验前后的变化。

2 试验结果和讨论

2.1 涂层成分

TBC 涂层目前一般都是使用金属涂层作为底涂层, 陶瓷层作面涂层。 $MCrAlX$ 是典型的 TBC 涂层底涂层, M 通常为 Ni、Co 和 Fe 等元素, X 通常为 Y、Si、Hf、T 和 Re 等元素; 陶瓷层一般使用 7wt% Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 涂层。

EB-PVD 制备的 TBC 涂层的底涂层成分分析结果列于表1, 分析位置示于图1。

表1 TBC 涂层底涂层成分 (wt %)

Table 1 Composition of TBC bondcoat

位置	Al	Si	Y	Zr	Fe	Ni	Cr	Co	W	Ti	Mo
1	8. 19	0. 65	1. 41	3	0. 74	69. 91	18. 19				
2	9. 21	0. 2			0. 48	71. 33	21. 14				
3	6. 93	0. 23			0. 31	74. 04	19. 18	1. 07			1. 38
4	6. 23				0. 17	71. 81	14. 26	3. 76	0. 88	1. 1	
5	4. 03				0. 14	63. 57	10. 20	10. 25	5. 07	2. 63	4. 12



图1 TBC 底涂层成分的分析取样位置 SEM 1000 ×

Fig. 1 Sampling location on TBC bondcoat SEM 1000 ×

表中点1、2是靠近陶瓷层的位置，点3、4是靠近基体金属的位置，点5是基体金属镍基高温耐热合金。从分析结果可知，点4处于金属和金属涂层互扩散区，其涂层含有与镍基合金相近的化学成分，这种涂层与基体金属间可以有着较好的结合。点1和点2含有较高的铝含量，铝对涂层的抗氧化有较大的贡献，且与陶瓷的结合比较有利。由此可以看出，这样的涂层结构能使基体金属、粘结涂层和陶瓷层之间有较好的匹配，对防止TBC涂层过早的老化是有利的。

金属涂层中足够的铝含量(一般在5% ~ 7%之间)有助于抗氧化性能的提高^[1]，如果铝含量低于5%就不能在NiCrAlY涂层表面生成连续的保护性的Al₂O₃膜，且合金的抗氧化性能低，这将导致涂层氧化速率提高，从而造成TBC涂层过早失效和陶瓷面层的脱落。

2.2 形貌

众所周知，EB-PVD制备的适用于涡轮叶片的TBC涂层中陶瓷涂层与金属涂层的结合在很大程度上取决于陶瓷涂层能否在金属涂层上生成柱状晶结构的陶瓷颗粒^[2]。由图2可以看到，本工艺制备的TBC涂层，其Y₂O₃-ZrO₂涂层结构正是所需要的柱状晶结构，NiCrAlY金属涂层经光饰处理后，表面比较致密，因而

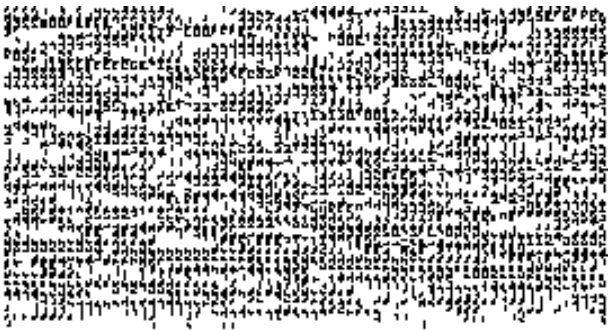


图2 陶瓷层界面的柱状晶结构 金相 200 ×

Fig. 2 Columnar grain structure on the surface of ceramic layer Metallograph 200 ×

柱状晶的成长比较好。

热循环试验是判断TBC涂层结合力好坏的重要方法。本试验中工件在1100 高温下TBC涂层经受了300次冷热循环，涂层表面虽然出现了微裂纹，但并没有脱落，说明该涂层具有良好的抗热循环性能。ZrO₂陶瓷涂层的热膨胀系数为10 × 10⁻⁶ -¹，而NiCrAlY的热膨胀系数为13 × 10⁻⁶ -¹，可以看出它们的热膨胀系数是不匹配的，在冷热变化的过程中，会使涂层的结合力受到很大影响^[3]。陶瓷的柱状晶结构由于存在着一定的间隙，在工件受热和冷却时，有足够的空间收缩扩展，可以消除体积效应和产生的应力，因而增加了TBC涂层的热循环次数，延长了工件的使用寿命。

图3表明了TBC涂层在300次循环氧化后工件的陶瓷层断面状况，可以看出涂层陶瓷面层出现了局部烧结。图4的断面结构也说明其柱状结构正逐渐消失，如继续进行热循环试验涂层的热应变容限会不断下降，致使表面出现裂纹，严重时TBC涂层会从表面剥落^[4]。

2. 3 相结构分析

氧化锆 (ZrO₂) 是一种耐高温的氧化物，其熔点为2680 。一般认为ZrO₂的晶型有三种：单斜 (M)、四方 (T) 和立方 (C)，在常温下稳定相是单斜型的，高温稳

定相是立方型的。 ZrO_2 各变相体的相变温度为:

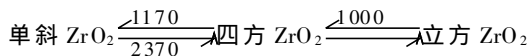


图3 热循环试验后TBC陶瓷层断面形貌 SEM1000×

Fig. 3 Morphology of cross section on ceramic layer after thermal cycling test SEM1000×

单斜型转变为四方型的相变温度受杂质的影响, ZrO_2 的一般相变温度为1170~1200℃, 而加入1mol% Y_2O_3 后, 相变温度会降到860℃, 约降低310℃^[5]。

ZrO_2 在晶型转变时具有明显的体积效应, 由单斜型向四方型转变时体积收缩7%~9%, 并吸收热量11.8kJ/mol, 这种体积效应在加热和冷却过程中都会

引起制品开裂, 这就限制了它的应用。为了防止这种现象发生, 在 ZrO_2 中加入外来剂使生成立方型固溶体, 据说CaO和 Y_2O_3 效果最好, 特别是yttria有着高的热稳

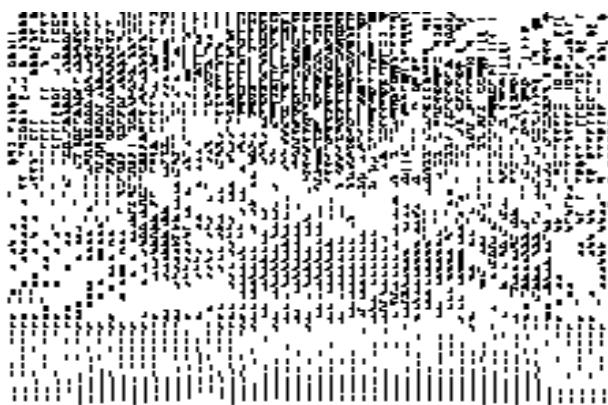


图4 热循环试验后TBC涂层的断面形貌 金相200×

Fig. 4 Morphology of cross section on TBC coating after thermal cycling test Metallograph 200×

定性^[6]。

本试验中, 在99.9%的 ZrO_2 中加入约7%的 Y_2O_3 , 构成目前公认的和正在应用的最好的稳定剂, 而6%~8%的 Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 涂层表现出了最佳的抗热剥落能力, 同时也具有较好的综合性能, 因此YSZ是目前应用最广泛的陶瓷涂层。图5表明, 在热循环试验前,

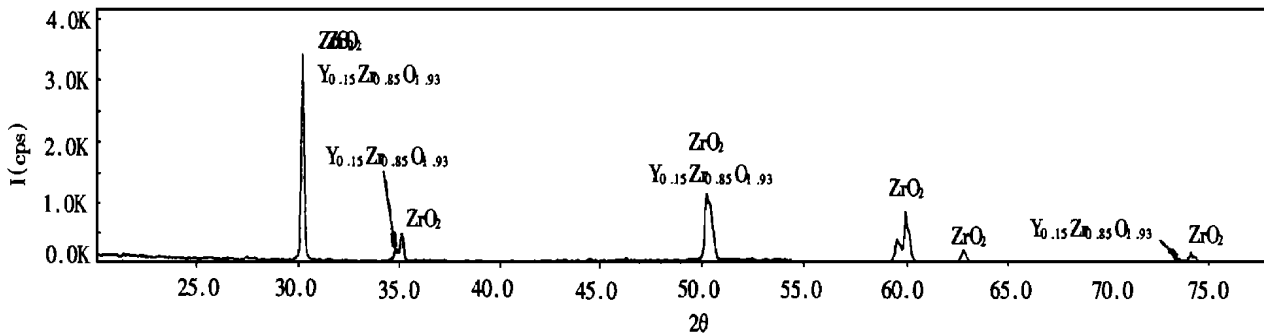


图5 陶瓷层原始态相结构 (XRD)

Fig. 5 Phase structure on ceramic layer of TBC coating before test (XRD)

TBC涂层的表面为立方型和四方型晶体。

图6a表明了经过300次热循环试验后的陶瓷层表面的相结构分析, 可以看到在陶瓷层的表面尚未出现M相结构, 说明这时陶瓷层仍具有很好的热稳定性。

热循环试验后陶瓷层的内表面的相结构分析示于图6b, 可以看出, 由于元素的内扩散, 在交界处的陶瓷层内表面实际形成了一个过渡带, 这里 ZrO_2 为立方相。但也有了 NiCrO_3 之类的菱型晶体的成分, 且 NiO 、 CoO

的含量也增多, 这些物质一般比较疏松, 因而会引起涂层抗氧化性能下降。使涂层界面处结合力降低。在更长期的高温条件下, 陶瓷层 ZrO_2 中的C相组分会变成T相, 而T相组分会在冷却过程中进一步变成单斜相, 因而丧失稳定 ZrO_2 材料的优点, 使涂层失效。

研究涂层长期在高温条件下及热循环条件下工作相结构的变化及其变化的原因, 对于设计研制不同材料及工作环境下的新型TBC涂层很有意义。

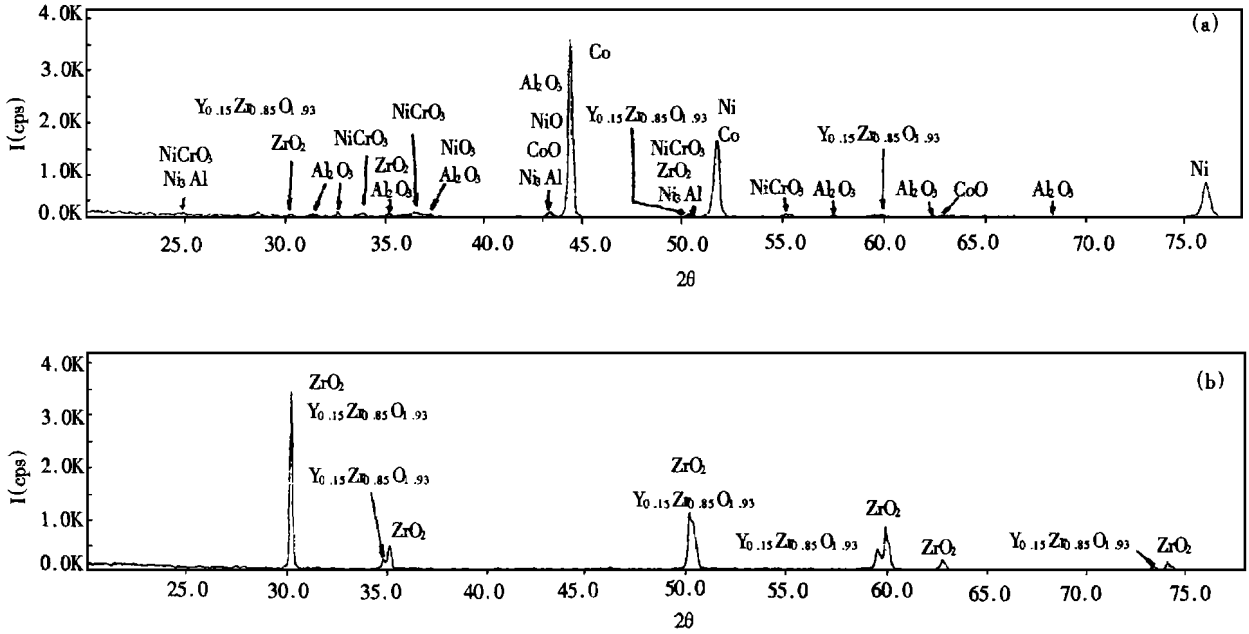


图6 热循环试验后陶瓷层表面 (a) 和内表面 (b) 的相结构 (XRD)

Fig. 6 Phase structure on surface and inner surface of ceramic layer after thermal cycling test (XRD)

3 结论

- (1) 以 MCrAlY 作底涂层, Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 作为面涂层的 TBC 涂层有较好的抗热循环氧化性能。
- (2) 在高温循环氧化试验中陶瓷涂层的柱状晶结构对提高 TBC 涂层与基体金属结合力起重要作用。
- (3) 利用 Y_2O_3 部分稳定 ZrO_2 制备的 YSZ 涂层在 300 次热循环试验后, 表面出现局部烧结和微裂纹, 但仍为 C 相结构, 没有出现容易引起体积效应的 M 相, 有效地延缓了工件表面老化和开裂。

参考文献

- 1 Edward H, Goldman, Ramgopal Darolia. U. S. Patent, Number 5, 316, 866, 1993
- 2 Walston W S, E W Ross, K S O'Hara, T. M. Pollock.

U. S. Patent, Number5, 270, 123, 1993

- 3 Boris A, Movchan. U. K. P GB2252567A, 1992
- 4 Shrikant V.Joshi, M. P. Srivastava Surface and Coatings Technology, 1993, 56: 21510-224
- 5 黄勇, 崔国文. 相图和相变 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1993
- 6 P. S. Dwyer, F. H. Brown, F. Odell. Ceram. Soc., 1952, 35 (5): 109

收稿日期: 1998-11-26

修订日期: 1999-02-25

作者简介: 陈孟成, 男, 1942 生, 高级工程师, 长期从事金属腐蚀与防护研究工作。联系地址: 北京市 81 信箱 5 分箱 (邮编 100095)

(上接第 8 页)

1981. (3)
- 2 渡道纯一郎, 最近的 Millable 型硅橡胶. 日本橡胶协会志, 1989, 62 (12)
- 3 硅氧烷弹性体的化学结构对其热氧化稳定性的影响, 橡胶参考资料, 1980 韩淑玉 译自 K. N. P. 1979 (1): 24-31
- 4 李星兰. 硅橡胶耐热性的探讨, 特种橡胶制品, 1987,

(3): 16-21

稿件收到日期: 1998-11-28

修改稿收到日期: 1999-01-26

苏正涛, 男 1970 年 3 月生, 博士, 工程师, 联系地址: 北京 81 信箱 70 分箱 (100095)