

表面处理对热障涂层寿命及失效机理的影响

申造宇¹, 黄光宏¹, 何利民¹, 牟仁德¹, 顾金旺¹, 郑洪²

(1. 北京航空材料研究院, 北京 100095)

(2. 中航动力股份有限公司, 陕西 西安 710021)

摘要:采用真空电弧离子镀和电子束物理气相沉积技术在高温合金 DZ125 上沉积 NiCrAlYSi 金属粘结层和 YSZ 陶瓷面层。研究了抛光、振动光饰、砂纸打磨及吹砂 4 种不同的表面处理对金属粘结层表面微观结构和界面状态的影响。结果表明, 4 种表面处理都改善了金属粘结层表面结构, 降低了表面粗糙度。进一步探讨了表面处理对涂层结合强度的作用。结果表明, 经过表面处理后的样品结合强度都得到了提高。并分析了不同表面处理对涂层寿命的影响, 最终明确了热障涂层失效机理。

关键词:热障涂层; 电子束物理气相沉积; 表面处理; 界面微观结构; 失效机理

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)03-0776-06

目前, 热障涂层(Thermal Barrier Coatings, TBCs)是国内外先进航空发动机应用最为广泛的一种高温防护涂层, 它不仅具备良好的抗高温氧化腐蚀性能, 而且具有较好的隔热效果, 可以提高热端部件的服役温度, 满足高性能及高推重比发动机的工作要求^[1-4]。在航空发动机的涡轮叶片涂覆热障涂层, 可以降低叶片表面温度(100~200 °C), 从而达到提高发动机的服役温度、延长发动机使用寿命和提高发动机效率的作用^[5-7]。

典型的热障涂层主要由陶瓷面层(通常为 6%~8% Y₂O₃ 部分稳定的 ZrO₂)和金属粘结层(Bond Coat, BC)组成, 其中金属粘结层通常为 MCrAlYX (M-Ni, Co 或它们的组合, X-Hf, Ta, Re, Si 等)涂层。在高温环境下 MCrAlYX 的 Al 向外扩散, 在陶瓷层和金属粘结层之间形成一层致密的 Al₂O₃ 氧化物, 即热生长氧化层(Thermally Grown Oxide, TGO)。氧化层的形成在一定程度上将基体与腐蚀性环境分离, 降低了基体的氧化速度, 提高了基体抗氧化性的能力^[8,9]。大量的研究发现, 在热障涂层中界面氧化行为(TGO 的形成和生长)和界面微观结构对热障涂层的寿命有显著影响, 是造成热障涂层剥落失效的首要因素^[10-14]。美国 Evans 教授课题组分析了热障涂层界面形貌对 TGO 和内应力变化的影响, 得出影响热障涂层失效的主要因素为内应力变化和 TGO 生长^[15]。因此, 如何改善界面微观形貌成为延长热障涂层寿命的关键。在工程化应用当中, 表面处理是改善界面微观形貌的有效措施之一, 其通过改变界面形貌和降低界面粗糙度的方法来增强

界面结合力, 从而达到延长热障涂层使用寿命的目的。

针对这一工程背景及使用条件, 本研究采用真空电弧离子镀技术的高温合金 DZ125 上沉积 NiCrAlYSi 金属粘结层, 同时利用电子束物理气相沉积(Electron Beam Physical Vapor Deposition, EB-PVD)技术制备 YSZ 陶瓷面层。通过抛光、振动光饰、砂纸打磨及吹砂 4 种不同的表面处理, 研究不同表面处理对金属粘结层表面微观结构和界面状态的影响, 同时探讨了表面处理对涂层结合强度的作用, 并分析了不同表面处理对涂层寿命的影响, 最终考察了热障涂层失效机理。

1 实验

实验基体材料采用 DZ125 高温定向凝固合金(30 mm×10 mm×1.5 mm), 合金名义成分(质量分数, %): 9.5~10.5Co、8.4~9.4Cr、6.5~7.5W、4.8~5.4Al、3.5~4.1Ta、1.5~2.5Mo 及 0.7~1.2Ti, 其余成分为 Ni。制备涂层前, 按照 GB11373-89《热喷涂金属件表面预处理通则》, 对基体试片进行表面处理及活化。用 A-1000 真空电弧镀制备 NiCrAlYSi 金属粘结层, 粘结层厚度为 15~30 μm, 沉积后进行 870 °C 真空扩散处理。沉积金属粘结层后, 分别采用吹砂、抛光、振动光饰及砂纸打磨 4 种不同的方法对合金表面进行处理, 并用丙酮和乙醇清洗。最后用 EB-PVD 方法制备陶瓷面层, 陶瓷面层材料为 6%~8% (质量分数) 氧化钇部分稳定化的氧化锆(YSZ), 厚度为 70~90 μm。

收稿日期: 2015-03-15

作者简介: 申造宇, 男, 1987 年生, 硕士, 北京航空材料研究院, 北京 100095, 电话: 010-62497266, E-mail: shenzaoyu@163.com

采用环境扫描电镜(SEM, FEI quanta 600)分别对涂层的截面和表面进行组织形貌观察分析, 并采用能谱(EDS)仪进行涂层成分分析; 参考 ASTM C-633 标准在 Instron-5882 型拉伸试验机上测试涂层的结合强度, 用 E-7 胶将带涂层的试样与吹砂后的对偶件粘接, 试样拉伸速率为 1 mm/min; 热冲击实验在循环炉中进行, 在 1100 °C 条件下加热 5 min, 然后随炉冷却 5 min。热冲击过程中, 每 100 次热冲击观察 1 次试样形貌, 当样品热障涂层表面出现宏观裂纹时, 认为样品失效; 热循环实验在井式循环炉中进行, 按 HB5258-2000 在

1100 °C 条件下加热 55 min, 然后随炉冷却 5 min。热循环过程中, 每 5 次循环观测 1 次试样形貌, 当样品热障涂层表面出现宏观裂纹时, 认为样品失效。

2 结果与讨论

2.1 显微结构

图 1 为采用不同表面处理方法的金属粘结层表面和截面的 SEM 照片。图 1a 为未经任何表面处理的粘结层表面和截面的 SEM 照片, 分析发现金属粘结层表面平整度较差, 凹凸不平, 颗粒大小不一, 表面存在

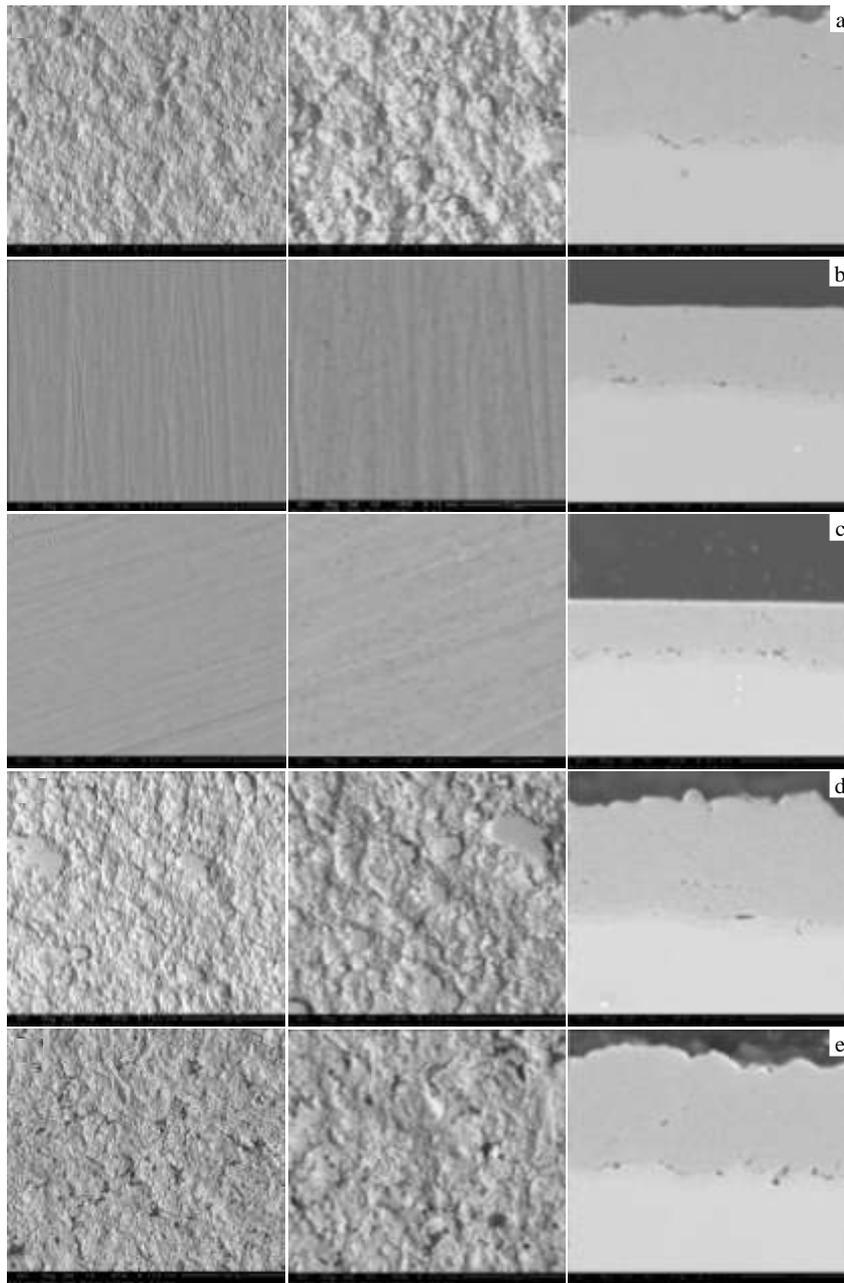


图 1 经过不同表面处理方法后得到的粘结层表面和截面扫描电镜照片

Fig.1 Micrographs of surface and cross-section after different bond coat surface treatments by SEM: (a) as-processed (AS), (b) sandpapered (SS), (c) polished (PS), (d) vibratory polished (VS), and (e) grit-blasted samples (GS)

较多间隙,进一步分析金属粘结层截面 SEM 照片可以看出,样品表面外层结构较为松散,孔隙较大。图 1b 为砂纸打磨处理后的金属粘结层表面和截面的 SEM 照片。观察发现试样表面平整度较好,外表面松散结构及部分孔隙得到去除,但样品表面存在较多砂纸打磨痕迹。图 1c 为抛光处理后的金属粘结层表面和截面的 SEM 照片。观察发现金属粘结层平整度进一步提高,并基本除去了外表面松散结构及孔隙,但样品表面仍然存在抛光过的痕迹。图 1d 为振动光饰处理后的金属粘结层表面和截面的 SEM 照片。分析发现金属粘结层表面平整度较原始试样得到改善,外表面较大的突起及孔隙结构被部分去除,样品表面致密性得到提高。图 1e 为吹砂处理后的金属粘结层表面和截面的 SEM 照片。分析发现金属粘结层表面平整度较原始试样得到改善,但吹砂后外表面存在较多孔隙和松散结构。综上所述,4 种表面处理方法对金属粘结层表面改善都有一定作用,都降低了金属粘结层表面的粗糙度,尤其是砂纸打磨和抛光处理,大大降低了表面粗糙度。进一步对金属粘结层表面元素进行分析后发现,4 种处理过后金属粘结层元素种类和含量与未处理试样基本保持不变,成分主要包括 Ni、Cr、Al、Y 和 Si 5 种元素,未引入其它杂质元素。

2.2 拉伸结合强度

陶瓷涂层与基体间结合强度是评价热障涂层性能的一个重要依据,直接影响热障涂层的使用寿命。因此,热障涂层体系界面结合力的研究受到国内外学者的广泛关注。通过试样的断口特征可以看出(图 2a),拉伸断裂位置位于陶瓷涂层与金属粘结层的界面结合处,断口平行于涂层,断裂为脆性断裂,陶瓷涂层与金属粘结层发生了明显的分离^[16]。进一步对断口进行 EDS 成分分析见图 2b。可以看出,断面上的主要成分为 Ni、Cr、Al、Y 和 Si,可以确定断裂面为粘结底层与陶瓷面层的界面。这说明陶瓷涂层与金属粘结层结合界面是整个体系中最薄弱之处。

进一步对不同表面处理方法的试样拉伸结合强度(5 次)进行比较,如表 1 所示。不经过任何处理的原始试样拉伸结合强度值最低,平均值为 63.42 MPa。采用砂纸打磨试样的平均拉伸结合强度为 67.76 MPa,比原始试样提高 6.8%;采用抛光方法处理的试样的平均拉伸结合强度为 71.33 MPa,比原始试样提高 12.5%;采用振动光饰方法处理的试样的平均拉伸结合强度为 64.94 MPa,比原始试样提高 2.4%;采用吹砂方法处理的试样的平均拉伸结合强度为 66.10 MPa,比原始试样提高 4.2%。经过 4 种不同表面处理方法,试样的结合强度都有一定的提高。

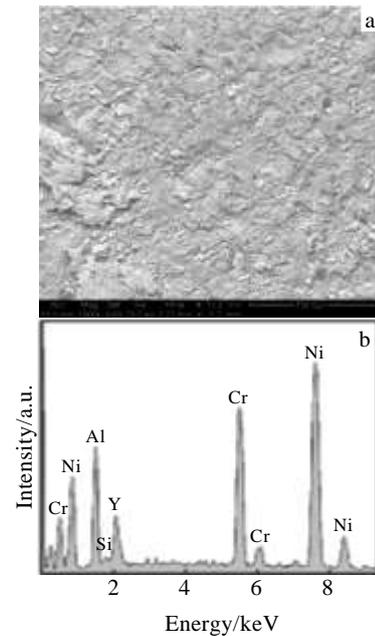


图 2 试样结合强度断口形貌及 EDS 能谱

Fig.2 Bonding strength fracture morphology (a) and EDS analysis (b) of the sample^[16]

表 1 不同表面处理试样拉伸结合强度

Table 1 Bonding strength of samples by different surface treatments (MPa)

Sample	1	2	3	4	5	Average
AS	63.40	64.73	61.25	65.35	62.78	63.42
SS	67.84	70.81	66.70	68.25	65.21	67.76
PS	72.82	68.73	73.11	70.82	71.15	71.33
VS	65.11	64.38	66.21	63.20	65.78	64.94
GS	66.28	66.35	68.34	65.12	64.37	66.10

2.3 热循环及热冲击性能

热障涂层长期工作在高温环境中,它的热循环寿命及热冲击寿命是影响涂层高温失效和寿命评估的关键因素^[17-19]。国内外研究表明,热障涂层的失效通常是高温下循环氧化和机械受力的综合作用^[20-22]。在高温循环状态下,粘结层表层的金属原子生成相应的氧化物。与此同时,粘结层内部金属原子向外扩散,不断生成相应的氧化物,在粘结层与陶瓷层界面形成具有保护性的氧化铝,大大地降低了合金的氧化速率。但在涂层使用过程中,温度变化、外加应力变化和热膨胀系数不一致将导致涂层内应力的产生,之后不可避免发生氧化膜的开裂与脱落,从而使涂层寿命降低,失去保护作用。

在 5 种表面状态的热障涂层的循环氧化过程中,随着循环氧化次数的不断增加,涂层中微裂纹不断在涂层内柱状晶中形成和扩展,外界的氧元素沿着微裂纹直接进入陶瓷层与粘结层的界面,在此界面发生反

应生成 Al_2O_3 、 NiO 及 $NiCrO_4$ 等尖晶石化合物。当裂纹数量不断增多、并产生交互作用时，涂层开始缓慢剥落，到达一定程度后，涂层失效。5 种表面状态的热障涂层 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 热冲击寿命如图 3a 所示。试验中 5 种表面状态的热障涂层失效的循环次数大致分别为 7000 次、2700 次、3000 次、7500 次和 7300 次。振动光饰和吹砂处理后的试样热冲击寿命优于未处理的试样寿命，砂纸打磨和抛光处理后的试样热冲击寿命远低于未处理的试样寿命。5 种表面状态的热障涂层 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 热循环寿命如图 3b 所示。从循环氧化试验数据可知，5 种试样热循环寿命分别为 825、325、400、1050 和 975 h。振动光饰和吹砂处理后的试样热冲击寿命同样优于未处理的试样寿命，而砂纸打磨和抛光处理后的试样热冲击寿命远低于未处理的试样寿命。结合 5 种表面处理的表面和截面 SEM 照片分析可知，砂纸打磨和抛光处理大大降低了试样的表面粗糙度，表面平整光滑。根据相关文献报道，粗糙度达到一定值后，继续降低粗糙度会大大降低涂层寿命，因此表现出砂纸打磨和抛光处理的循环寿命远低于未处理的试样^[23]。另一方面，振动光饰和吹砂处理改变了粘结层的表面状态，外表面较大的突起及孔隙结构被部分去除，提高表面致密度。因此提高了试样的循环寿命。

2.4 涂层失效机理研究

图 4 为不同循环时间下的试样截面状态图，其中图 4a 是制备试样的初始状态。可以看出陶瓷面层、粘结层和基体紧密接触，无热生长氧化物和间隙存在。图 4b 是 5% 循环寿命下的试样截面图。可以看出陶瓷

面层和粘结层开始分离，此时间隙较小，热生长氧化物开始生长。图 4c 是 10% 循环寿命下的试样截面图。可以看出陶瓷面层和粘结层间隙扩大，热生长氧化物开始增加。图 4d 是 25% 循环寿命下的试样截面图。可以看出陶瓷面层和粘结层间隙继续扩大，热生长氧化

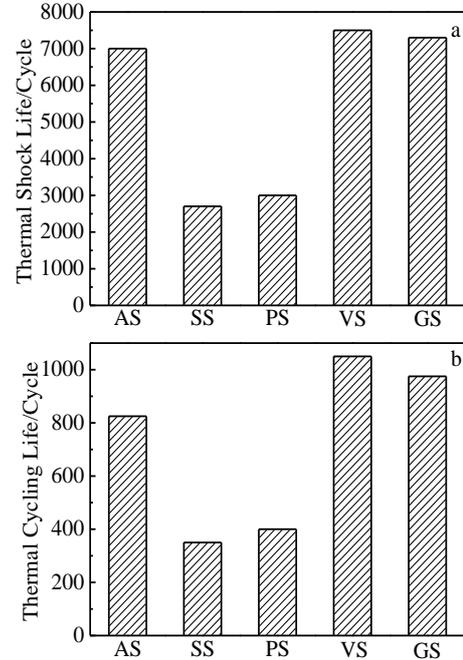


图 3 不同方法表面处理的样品涂覆热障涂层后的热冲击性能及热循环寿命

Fig.3 Thermal shock properties (a) and cyclic lifetime (b) of various TBC systems by the different bond coat surface treatments

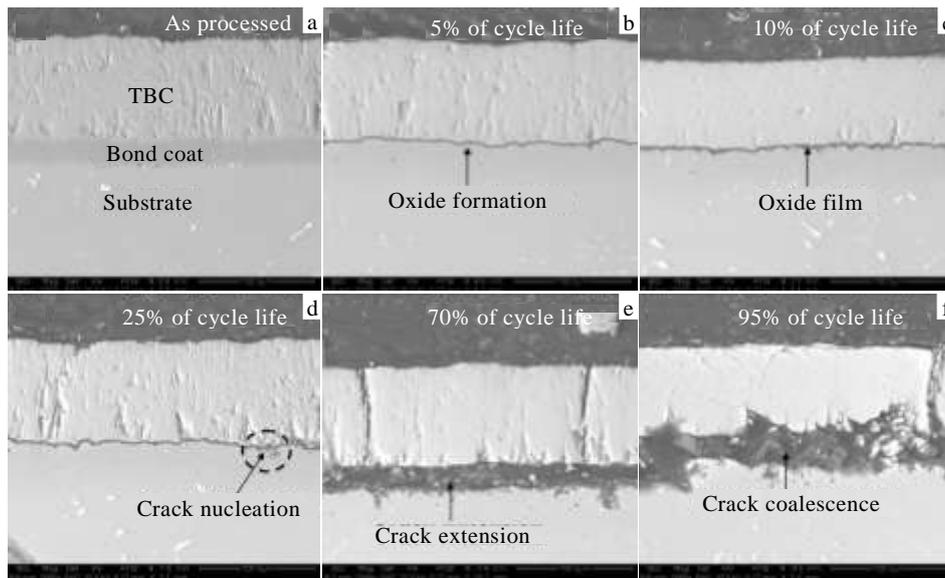


图 4 不同循环寿命下 TBC 系统的微观结构和形貌变化截面图

Fig.4 Cross-sectional images of the micro-structural and morphological evolution of the TBC system at various stages of life: (a) as processed, (b) 5%, (c) 10%, (d) 25%, (e) 70%, and (f) 95%

物生长明显,并在氧化物周围出现裂纹,在基体和粘结层上出现“镶嵌式”界面。图 4e 是 70% 循环寿命下的试样截面图。可以看出陶瓷面层和粘结层间隙进一步扩大,热生长氧化物生长明显,并开始堆积,周围裂纹扩展和链接,在基体和粘结层的“镶嵌式”界面进一步扩大,同时出现贯穿陶瓷面层的裂纹。图 4f 是 95% 循环寿命下的试样截面图。可以看出陶瓷面层和粘结层间隙逐渐达到临界值,热生长氧化物生长堆积在间隙中,周围裂纹不断扩展和链接,贯穿陶瓷面层的裂纹逐步扩大,陶瓷面层和粘结层明显被破坏,“镶嵌式”界面更大更多的出现,此时热障涂层系统已经趋近它的使用寿命。在整个过程中,应力生长是伴随热生长氧化物生长而变大的,并最终导致涂层失效。

热障涂层失效剥落是热障涂层应用的巨大障碍,其失效的主要原因是热循环过程中氧化物(TGO)生长导致的应力产生。应力来源包括:粘结层氧化物的生长应力、相变应力、温度差引起的热应力、热膨胀不匹配引起的热应力^[24-26]。在 NiCrAlYSi 粘结层与 YSZ 陶瓷面层之间的热生长氧化物被认为是涂层失效的根本原因。其中,涂层循环寿命与裂纹产生,裂纹扩展和裂纹连接密切相关^[27-29]。根据热障涂层系统循环过程的 SEM 照片和相关数据分析,最终总结概括得到机理如图 5 所示。首先,小裂纹和分离层成核在 TGO

附近。随之拉伸应力出现在这些缺陷和相应的应力及能量释放位置。一旦成核,小裂纹扩展和聚结,但此时 TBC 仍然附着在残余带上。直到足以造成涂层脱落的大规模弯曲或者边缘分层产生,最终导致涂层失效。

3 结 论

1) 表面处理改善了粘结层表面状态,降低了表面粗糙度。经过表面处理的样品较未处理样品涂层具有更好的结合力,其涂层结合强度得到了一定的提高。

2) 经过吹砂和振动光饰处理的样品表面平整光滑,较大的突起和孔隙结构被部分去除,表面致密度得到提高,具有较高的涂层热循环寿命。

3) 热障涂层体系的失效机理,即热循环过程中氧化物(TGO)生长导致内应力的增加,最终热障涂层失效。

参考文献 References

- [1] Hua J J, Zhang L P, Liu Z W *et al.* *J Inorg Mater*[J], 2012, 27(7): 680
- [2] Trageger F, Vaßen R, Rauwald K H *et al.* *Adv Eng Mater*[J], 2003, 5(5): 429
- [3] Padture N P, Gell M, Jordan E H. *Science*[J], 2002, 296(5566): 280
- [4] Chen X, He M Y, Spitsberg I *et al.* *Wear*[J], 2004, 256(7-8): 735
- [5] Mu Rende(牟仁德), He Shimei(贺世美), He Limin(何利民) *et al.* *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2009, 29(3): 55
- [6] Gell M, Xie L D, Ma X Q *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 2004, 177(5): 97
- [7] Wellman R G, Nicholls J R. *J Phys D: Appl Phys*[J], 2007, 40(16): 293
- [8] Xu Zhenhua(许振华), Mu Rende(牟仁德), Cao Xueqiang(曹学强) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2009, 37(2): 67
- [9] Wang Fenghui(王峰会), Wang Yongjun(王勇军), Wu Yingxi(吴应喜). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(12): 2122
- [10] Rabiei A, Evans A. *Acta Mater*[J], 2000, 48(15): 3963
- [11] Li C J, Li Y, Yang G J *et al.* *J Therm Spray Techn*[J], 2012, 21(22): 383
- [12] Han Yujun(韩玉君), Ye Fuxing(叶福兴), Lu Guanxiong(陆冠雄) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(5): 1148
- [13] Song Peng(宋鹏), Lu Jiansheng(陆建生), Huang Taihong

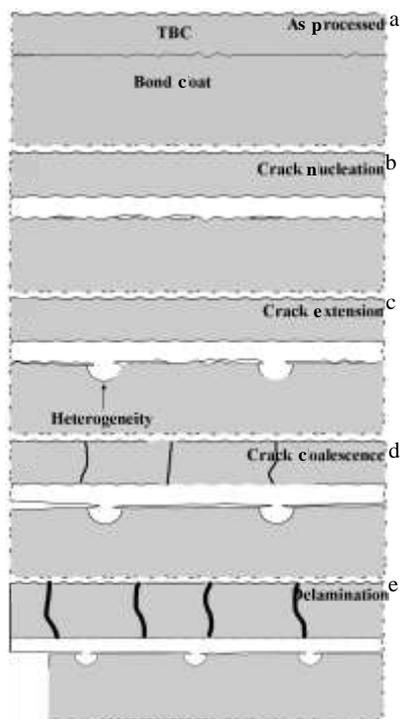


图 5 热障涂层失效机理示意图

Fig.5 Schematic illustrating a typical TBC failure sequence: (a) as processed, (b) crack nucleation, (c) crack extension, (d) crack coalescence, and (e) delamination

- (黄太红) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(3): 601
- [14] Zhang Xiaofeng(张小锋), Zhou Kesong(周克崧), Song Jinbing(宋进兵) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报)[J], 2013, 41(12): 1674
- [15] Mercer C, Faulhaber S, Evans A G *et al. Adv Mater*[J], 2005, 53(4): 102
- [16] Cui Yongjing(崔永静), Wang Changliang(王长亮), Tang Zhihui(汤智慧) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2011, 39 (11): 85
- [17] Zhu D M, Miller R A. *Int J Appl Ceram Technol*[J], 2004, 1(12): 86
- [18] NiCholls J R, Lawson K J, Johnstone A *et al. Surf Coat Technol*[J], 2002, 151(1): 383
- [19] Drexler J M, Gledhill A D, Shinoda K *et al. Adv Mater*[J], 2011, 23(21): 2419
- [20] Berndt C C, Miller R A. *Thin Solid Films*[J], 1983, 108(4): 427
- [21] Nicholls J R, Deakin M J, Rickerby D S. *Wear*[J], 1999, 233(99): 352
- [22] Miller R A. *J. Therm Spray Technol*[J], 1997, 6(10): 35
- [23] Guan Hengrong(管恒荣), Li Meiheng(李美姘), Sun Xiaofeng(孙晓峰) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2002, 38(11): 1133
- [24] Shillington E A G, Clarke D R. *Acta Mater*[J], 1999, 47(4): 1297
- [25] Bi X F, Xu H B, Gong S K. *Surf Coat Technol*[J], 2000, 130(2): 122
- [26] Chen X, Hutchinson J W, Evans A G. *Acta Mater*[J], 2004, 52(3): 565
- [27] Xu T, Faulhabera S, Mercer C. *Acta Mater*[J], 2004, 52(6): 1439
- [28] Chen Liqiang(陈立强), Gong Shengkai(宫声凯), Xu Huibin(徐惠彬). *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报)[J], 2005, 41(9): 979
- [29] Chena W R, Wu X, Marple B R. *Surf Coat Technol*[J], 2005, 197(1): 109

Effect of Surface Treatments on Lifetime and Failure Mechanism of Thermal Barrier Coatings

Shen Zaoyu¹, Huang Guanghong¹, He Limin¹, Mu Rende¹, Gu Jinwang¹, Zheng Hong²

(1. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

(2. Avic Aviation Engine Corporation Plc., Xi'an 710021, China)

Abstract: NiCrAlYSi bond coating was deposited on DZ125 alloy substrates by arc ion plating and YSZ was deposited on the bond coating by EB-PVD technology. The microstructure and interface morphology of the sandpapered (SS), polished (PS), vibratory polished (VS) and grit-blasted samples (GS) were investigated and compared. The results indicate that the four surface treatments can improve the bond coating surface and decrease the roughness. Furthermore, effects of surface treatments on bond strength were studied. It is shown that surface treatments increase the bond strength. The durability of these systems by different surface treatments was also measured. Based on the electron microscopy observations, the failure mechanisms of thermal barrier coatings were also investigated by the various stages of cycle life.

Key words: TBC; EB-PVD; surface treatments; interface morphology; failure mechanism

Corresponding author: Shen Zaoyu, Master, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China, Tel: 0086-10-62497266, E-mail: shenzaoyu@163.com