

文章编号: 1003-7837(2002)02-0116-04

等离子喷涂热障涂层失效机理的研究

陈和兴^{1,2}, 周克崧², 金展鹏¹

(1. 中南大学材料科学与工程系, 湖南长沙 410083; 2. 广州有色金属研究院, 广东广州 510651)

摘要: 对等离子喷涂热障涂层热震失效和高温氧化失效机理进行了研究. 结果表明, 热障涂层具有良好的抗热震性; ZrO_2 与基体间热膨胀系数的差异所产生的热应力是热震失效的主要原因; 在 $NiCrAlY$ 与 ZrO_2 的界面生成氧化物是高温氧化失效的主要原因.

关键词: 热障涂层; 失效机理; 热震; 高温氧化试验

中图分类号: O485, TG174.442 **文献标识码:** A

许多学者对热障涂层(Thermal Barrier Coatings 简称 TBCs)的失效机理做了研究. 早期, 美国的 Miller 认为 TBCs 的失效主要是由于陶瓷和金属基体之间的热膨胀不匹配诱发的, 陶瓷涂层的非弹性变形是关键的生命参数^[1]. 但文献(2~5)指出, TBCs 的失效是由于在中间层与外层界面热生长的氧化物(Thermally grown oxide 简称 TGO)层与金属基体之间界面的破坏造成的. 本文研究了等离子喷涂 TBCs 热震失效和高温氧化失效机理.

1 试验方法

试验用基体材料为镍基高温合金, 试样尺寸为 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 5\text{mm}$, 底层的喷涂材料用 $NiCrAlY$ 粉末, 粒度 $30 \sim 60 \mu\text{m}$; 面层的喷涂材料用 $ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$ (质量分数) (YSZ) 粉末, 粒度 $40 \sim 65 \mu\text{m}$; 试验材料的化学成分见表 1. 基体经喷砂处理(Al_2O_3 , 粒度 0.125 mm , 0.6 MPa)后, 采用低压等离子喷涂(LPPS)方法, 喷上厚约 $160 \mu\text{m}$ 的底层($NiCrAlY$), 然后采用大气等离子喷涂(APS)方法喷上厚约 $350 \mu\text{m}$ 的面层(ZrO_2), 喷涂工艺参数如表 2 所列.

高温氧化试样在 10 kW 的高温箱式电阻炉中进行扩散退火处理, 加热温度 1100°C , 加热时间分别为 50 h 和 100 h .

热震试验的 TBCs, 在 KSY-12-1 型箱式电阻炉中分别加热至 $900, 1000, 1100^\circ\text{C}$, 保温 10 min , 随后放入水中急冷, 重复循环试验, 记录在不同温度下 TBCs 试样的部分角上的 ZrO_2 层出现剥落时对应的热震次数.

显微结构分析用菲立蒲公司生产的 XL30ESEM 环境扫描电镜.

表 1 基体和涂层材料的化学成分

Table 1 Chemical compositions of the materials of the substrates and coatings

	元素 w/%									
	Co	Cr	Al	Y	W	Mo	Ti	Ta	Hf	Ni
基体(DZ125)	10.0	8.9	5.2		7.0	2.0	0.9	3.8	1.5	余量
底层($NiCrAlY$)		19.1	8.7	0.5						余量
面层(ZrO_2)					$ZrO_2 - 8\%Y_2O_3$ (质量分数)					

收稿日期: 2002-03-11

作者简介: 陈和兴 (1961-), 男, 福建泉州人, 教授级高工, 在职博士研究生.

表2 LPPS和APS的喷涂参数

Table 2 Spraying parameters for LPPS and APS

喷涂方式	氩气流量 /(L·min ⁻¹)	氢气流量 /(L·min ⁻¹)	电流 /A	输入功率 /kW	送粉速度 /(g·min ⁻¹)	喷涂距离 /mm	腔体压力 /Pa	走枪速度 /(mm·s ⁻¹)
LPPS	46	3~5	500	35	24	260	8000	15
APS	46	3~5	600	42	22	90	14630	15

2 结果及分析

2.1 TBCs的热震失效及分析

本文设计和制备的TBCs的热震试验结果表明,该TBCs具有良好的抗热震性能,这与基体和涂层材料、涂层厚度以及喷涂参数的控制有关.在900,1000,1100℃下,TBCs的平均热震次数分别为23,12,2次.

在本文热震试验条件下,发现ZrO₂面层只是在试样的角部小部分脱落,可以认为TBCs未完全失效.这是因为ZrO₂面层还有来自侧面的相互约束,当ZrO₂面层的裂纹扩展形成裂纹网,来自侧面的约束失去后,ZrO₂即发生大面积的剥落,TBCs视为完全失效.

TBCs的热震破坏在很大程度上是由于ZrO₂与金属基体间热膨胀系数的差异所产生的剪应力而造成的,剪应力的大小为:

$$\sigma = \Delta\alpha\Delta T \frac{E}{1-\mu}$$

式中: $\Delta\alpha$ ——ZrO₂与基体的热膨胀系数之差; ΔT ——温度差; E ——杨氏模量,通常取48 GPa; μ ——ZrO₂的泊松比,通常取0.26.

应力的大小与ZrO₂和金属基体间热膨胀系数的差异成正比.作为底层的NiCrAlY,其膨胀系数为 $13.48 \times 10^{-6}/\text{℃}$,恰好介于金属基体DZ125($19 \times 10^{-6}/\text{℃}$)与ZrO₂($10.5 \times 10^{-6}/\text{℃}$)的膨胀系数之间,因此,它可以实现金属基体材料和ZrO₂膨胀系数的过渡.

本文认为在上述的试验条件下涂层破坏的机理主要是涂层在受到高温应力后产生相应的应变,应变能驱使涂层内裂纹扩展(图1),当涂层的裂纹长度超过临界值时导致涂层的破坏.

TBCs经1000℃热震试验,面层ZrO₂剥落后,底层NiCrAlY的形貌如图2.经X射线衍射分析,图中白色的相是粘结在底层上的ZrO₂.这说明ZrO₂层剥落时不是完全从NiCrAlY-ZrO₂界面处分开,而是部分从ZrO₂层中间裂开,同时也说明了ZrO₂层与NiCrAlY层有良好的结合.

2.2 TBCs的高温氧化失效及分析

将试样加热至1100℃,于空气中分别退火25,50,100 h后,在NiCrAlY-ZrO₂界面形成的氧化物厚度分别为1.93,2.65,3.68 μm.

图3为TBCs加热至1100℃,并在空气中退火100 h,面层ZrO₂剥落后,底层NiCrAlY的显微结构.X射线衍射分析表明,图3中的白色相是ZrO₂,黑色氧化物经测定是Al₂O₃和NiAl₂O₄(图4).陶瓷面层剥落后的失效界面的表面非常粗糙,在上面附着一些ZrO₂陶瓷颗粒,底层表面大部分的氧化膜是连续的,且附着良好;剥落下来的陶瓷片背面亦凹凸不平,上面粘附着一些黑色的氧化物.

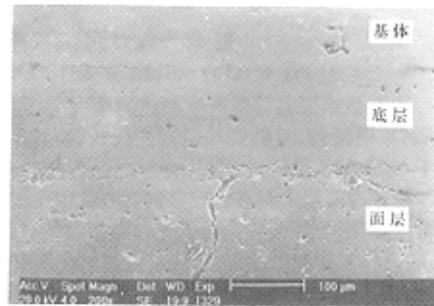
图1 热震试验中ZrO₂涂层裂纹的形貌

Fig. 1 Image of cracks of the ZrO₂ coating after the thermal shock test

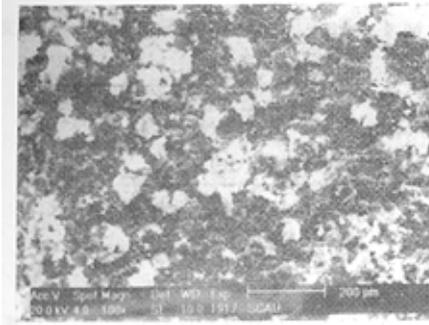


图2 热震试验中 ZrO_2 面层剥落后TBCs底层的显微结构

Fig. 2 Microstructure of a bond coat of TBCs after the ZrO_2 spalling during the thermal shock cycles

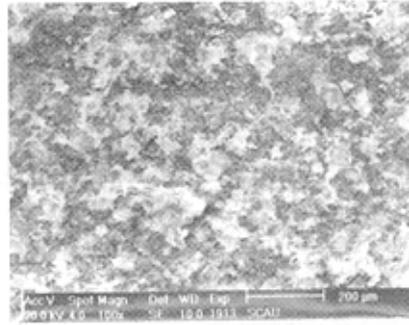


图3 1100°C加热,空气中退火100 h后底层的显微结构

Fig. 3 Microstructure of bond coat during annealing 100 h in air at 1100°C

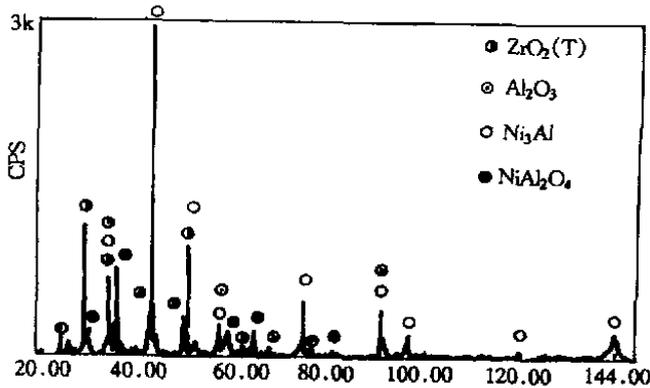


图4 ZrO_2 面层剥落后NiCrAlY层的X射线衍射图谱

Fig. 4 XRD patterns of the NiCrAlY coat after the ZrO_2 coating spalling

图5是涂层剥落前产生裂纹的情况.从图5可以看出,裂纹起源于NiCrAlY- ZrO_2 界面,向 ZrO_2 层延伸,且随加热时间的延长,裂纹不断扩展,直至 ZrO_2 层剥落.裂纹产生时,既有垂直于NiCrAlY层面的裂纹,也有平行于NiCrAlY层面的裂纹,但以前者为多.

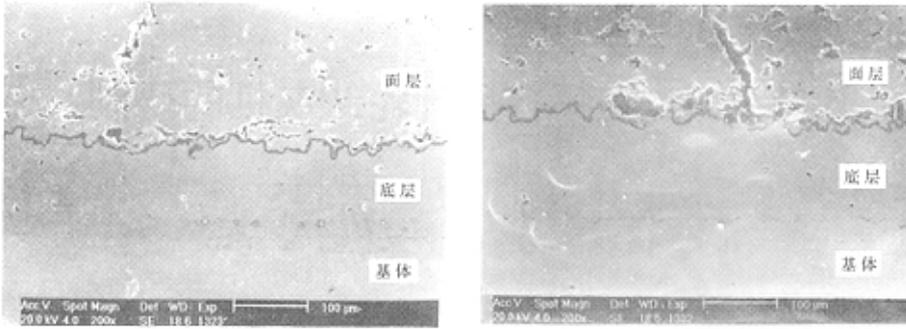
陶瓷表面层中存在着较多的微裂纹和孔隙等缺陷,在高温作用下,当底层氧化物形成尚不严重时,热膨胀不匹配应力可以通过微裂纹的自由扩展或愈合释放,或者通过形成新裂纹释放.但是,随高温氧化的继续进行,底层金属氧化严重,其氧化物沿陶瓷面层内的裂纹或孔隙生长,阻碍陶瓷表面层中的微裂纹的愈合,热膨胀不匹配应力得不到释放,最后造成TBCs失效.

研究表明,TBCs的失效断裂通常发生在陶瓷表面层与金属底层的界面处,其断裂是一个裂纹形成与扩展的过程.失效过程具有连续性:首先在界面形成微裂纹,然后微裂纹连接形成粗大网状裂纹,最后导致涂层脱落.

3 结论

(1)TBCs有良好的抗热震性:900°C水淬23次,1000°C水淬12次,1100°C水淬2次涂层剥落.

(2)TBCs热震失效的原因主要是由于 ZrO_2 与金属基体间热膨胀系数的差异所产生的热应力使涂层内产生裂纹,当裂纹长度超过临界值时导致涂层剥落、失效.



(a)加热 1100 C,空气中退火 50 h

(b)加热 1100℃,空气中退火 100 h

图 5 ZrO_2 面层剥落前的裂纹形貌Fig. 5 Image of cracks before the ZrO_2 coating spalling

(3) TBCs 经 1100℃ 加热, 长时间空气中退火后, 在 $NiCrAlY-ZrO_2$ 界面生成 Al_2O_3 和 $NiAl_2O_4$. 随保温时间的延长, 氧化物膜增厚. 保温时间为 25, 50, 100 h 时, 氧化物厚度分别为 1.93, 2.65, 3.68 μm . 随氧化物厚度的增加, 应力也随之增大, 导致氧化膜开裂, 最终导致 TBCs 剥落、失效.

参考文献:

- [1] 陈炳贻. 迅速发展的热障涂层[J]. 航空制造工程, 1994, (6): 25—26.
- [2] Brindley W J, Miller R A. Thermal Barrier Coating Life and Isothermal Oxidation of Low Plasma-Sprayed Bond Coat Alloys[J]. Surface and Coating Technology, 1990, 43/44: 446—457.
- [3] Demasi T, Sheffler K D, Ortiz M. Thermal Barrier Coating Life Prediction Model Development Phase 1—Final Report[R]. Washington: NASA Lewis Research Center, 1989.
- [4] Kruslind T. Advanced TBCs Oxidation of the bond coat in plasma sprayed thermal barrier coatings [D]. Louisville: Volvo, 1995.
- [5] Zhu D, Miller R A. Evaluation of Oxidation Damage in Thermal Barrier Systems[R]. Washington: NASA, 1996.

Study of failure mechanisms of thermal barrier coatings by plasma spraying

CHEN He-xing^{1,2}, ZHOU Ke-song², JIN Zhan-peng¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The mechanisms of thermal shock and high temperature oxidation for TBCs by plasma spraying have been studied. The results show that the TBCs possesses the well thermal shock resistance and the main cause of the thermal shock failure is the thermal stress caused by the thermal expansion coefficient difference between the ZrO_2 coating and the substrate, the main cause of the high temperature oxidation failure is the oxide forming on the interface $NiCrAlY$ and ZrO_2 .

Key words: thermal barrier coatings; failure mechanisms; thermal shock; high-temperature oxidation test