

文章编号:1673-9981(2019)01-0008-07

不同粘结层材料的 PS-PVD 热障涂层热震性能*

毛 杰¹,刘 飞^{1,2},邓子谦¹,邓春明¹,刘 敏¹,曾德长²,梁兴华³

1. 广东省新材料研究所,现代材料表面工程技术国家工程实验室,广东省现代表面工程技术重点实验室,广东 广州 510650;2. 华南理工大学材料科学与工程学院,广东 广州 510641;3. 广西科技大学,广西 柳州 545006



摘 要:为探索不同粘结层材料对等离子喷涂-物理气相沉积(PS-PVD)YSZ 陶瓷层的热震性能的影响,采用 PS-PVD 工艺在 DZ40M 高温合金上制备了 NiCoCrAlYTa 和 NiCrAlY 两种不同的金属粘结层及 YSZ 陶瓷层,用 SEM 及 XRD 等方法表征两种粘结层表面沉积的 YSZ 陶瓷层的形貌结构、显微硬度及物相,研究了两种涂层的 1100 ℃ 水淬热震性能及失效模式.结果表明:PS-PVD 制备的 NiCoCrAlYTa 和 NiCrAlY 两种粘结层均非常致密,陶瓷层均为典型羽毛型柱状结构;NiCoCrAlYTa-7YSZ 和 NiCrAlY-7YSZ 两种羽柱状陶瓷层的孔隙率分别为 16.1% 和 16.5%,显微硬度 HV_{0.025} 分别为 615.8 和 683.6;陶瓷层的形貌结构及孔隙率、硬度等基本性能,对粘结层成份差异不敏感.1100 ℃ 水淬试验结果表明,NiCrAlY-7YSZ 涂层的抗热震性能优于 NiCoCrAlYTa-7YSZ 涂层.失效模式是涂层在频繁的低温-高温热循环中羽柱状陶瓷层内部裂纹萌生和扩展,以及表面花菜头先剥落形成点蚀坑.随着热震次数增加,更多的点蚀坑随机出现并扩大,进而相连后形成大面积剥落区.

关键词:PS-PVD;金属粘结层;YSZ 陶瓷层;热震性能;点蚀
中图分类号:TG174.453 **文献标识码:**A

典型热障涂层一般为双层结构:中间层为金属粘结层,常为 MCrAlY (M 为 Ni, Co, Ni + Co 等) 和 PtAl 体系;面层为陶瓷层,一般为 ZrO₂ + 7% Y₂O₃. 陶瓷层起到隔热以降低热端部件表面温度的作用,而金属粘结层则提供抗氧化保护和协调陶瓷面层与基体间的热匹配性^[1-3]. 随着航空航天、能源冶金领域的技术发展,对热障涂层的承温、性能和寿命提出了更高的要求^[4-6],使各种新型的热障涂层材料和先进的热障涂层制备技术得到了重点发展. 等离子喷涂-物理气相沉积技术 (Plasma Spray-Physical Vapor Deposition, PS-PVD) 是基于低压等离子喷涂 (Low Pressure Plasma Spray, LPPS) 技术发展而来的热障涂层新型制备技术^[7-8]. PS-PVD 气相沉积制备的涂层为类似羽毛的独特的柱状结构^[9-10],具有优异隔热和抗热震的综合性能. 通过工艺调节控制射

流中喷涂材料的状态,可实现固-液、气-液或多相混合沉积,从而获得不同结构、具备特色功能的先进涂层^[11-14].
航空发动机的起停和推力变化会导致热端部件,如叶片上的热障涂层经历反复的高低温热循环过程,因此抗热震性能是评价热障涂层热循环寿命的一个重要指标,也是评价涂层抗剥落能力的重要指标^[15-17]. 热障涂层的粘结层/基体之间以及面层/粘结层之间的界面结合是整个热障涂层体系的薄弱环节,也是影响热障涂层使用寿命的关键所在^[2, 18-20].
研究不同粘结层材料的 PS-PVD 热障涂层热震性能对拓宽热障涂层的应用领域具有非常重要的意义. 在 DZ40M 高温合金上制备 NiCoCrAlYTa 和 NiCrAlY 两种不同的金属粘结层,采用 PS-PVD 在粘

收稿日期:2019-01-22
* 基金项目:国家自然科学基金(51771059);广东省科技计划项目(2014B070705007,2017A070701027,2017B030314122);广东省科学院项目(2017GDASCX-0111,2018GDASCX-0950).
作者简介:毛杰(1979-),男,湖南常德人,高级工程师,博士,研究方向为先进高温功能涂层,E-mail: jmao0901@163.com.

结层上制备 YSZ 陶瓷层,利用 SEM 及 XRD 等方法表征两种不同粘结层表面沉积的 YSZ 陶瓷层的形貌结构、显微硬度和物相,研究两种不同粘结层表面沉积的 YSZ 陶瓷层的热震性能及失效模式,初步总结了 NiCoCrAlYTa 和 NiCrAlY 两种粘结层对 PS-PVD 工艺所制备的 YSZ 陶瓷层热震性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 样品制备

基体为 DZ40M 钴基沉淀硬化型定向凝固柱晶高温合金(中科院金属所制造),圆片尺寸为 25.4 mm×6 mm. 粘结层材料为 NiCoCrAlYTa 粉末(粒度

15~45 μm,Amdry 997,Oerlikon-Metco 公司生产)和 NiCrAlY 粉末(粒度 15~48 μm,Amdry 9624,Oerlikon-Metco 公司生产),陶瓷层材料为 ZrO₂-7Y₂O₃(粒度 5~22 μm,Metco 6700TM,Oerlikon-Metco 公司生产的 7YSZ)微纳米团聚粉末。

使用 PS-PVD 设备(瑞士 Oerlikon-Metco 公司制造)喷涂制备粘结层和陶瓷层。喷涂之前,先磨掉喷涂试样表面的氧化皮,用丙酮和酒精进行超声清洗后取出干燥,然后进行喷砂粗化。喷砂处理采用 CS-600D 型喷砂机,喷砂气压约为 0.35~0.5 MPa、喷砂角度呈 45~60°,喷至基体表面色泽均匀且无金属光泽,使用压缩空气清除残余的砂粒。制备粘结层及陶瓷层的工艺参数列于表 1。

表 1 PS-PVD 制备热障涂层工艺参数
 Table 1 Parameters of TBCs prepared by PS-PVD

涂层	电流/A	气体流量/(L·min ⁻¹)					走枪速度 /(mm·s ⁻¹)	送粉速率 /(g·min ⁻¹)	喷涂距离 /mm
		Ar	He	H ₂	O ₂	载气 Ar			
粘结层	1650	110	—	6	—	6	300	20	350
陶瓷层	2600	35	60	—	2	16	1000	7.5	950

1.2 涂层表征

涂层样品用精密切割机(Secotom-15,Struers 制造)切割并冷镶制成金相样品,用半自动磨抛机(Tegramin-30,Struers 制造)对金相试样进行研磨抛光处理。采用 Nova-Nano-430 型(Holland 制造)场发射电子显微镜(FEI)对涂层形貌结构进行观察,其主要参数为加速电压 0.2~300 kV、最大放大倍数 30 万倍、分辨率 1.0 nm。用 X 射线衍射仪(Smartlab,Rigaku)对试样的相结构进行表征,XRD 采用 Cu 靶 Kα 特征射线,单色器的最大输出功率为 9 kW、入射狭缝为 1.0°、扫描角度 2θ 范围为 10~90°、扫描步长为 0.02°。用维氏显微硬度计(MH-5D,Everone)测试热障涂层的截面显微硬度,在研磨抛光后的涂层截面金相试样上进行显微硬度测量,随机选取 10 个位置,其中载荷 25 g、加载时间 15 s,硬度值取平均值。

采用水淬法测试热障涂层的抗热震性能,测试所依据的标准为航空工业标准 HB-7269,涂层表面剥落面积超过 20% 时,涂层判定为完全失效。首先将 KSF1400 箱式电阻炉升温至 1100℃ 后,将制备好的样品放入恒温炉中保温 5 min,然后迅速取出样

品,放入室温(25℃)去离子水中急冷,待样品冷却至室温后从水中取出吹干,再放入炉中开始下一次的热震实验。循环以上操作过程,同时记录实验次数及涂层形貌。

2 结果与讨论

2.1 不同粘结层材料 PS-PVD 热障涂层的形貌与结构

在高温合金基体上分别制备 NiCoCrAlYTa 和 NiCrAlY 粘结层,厚约 150 μm。两种试样经过相同的打磨抛光及 280 号白刚玉砂喷砂处理后,进行陶瓷层喷涂,制得的试样分别为 NiCoCrAlYTa-7YSZ 和 NiCrAlY-7YSZ。图 1 为两种试样的截面形貌。从图 1 可见:两种粘结层结构非常致密,粘结层内孔隙很少;在不同粘结层上沉积形成的陶瓷层均为典型的羽毛型柱状结构,并且之间存在大量的缝隙,孔隙率较高;粘结层/陶瓷层界面结合非常紧密,没有界面开裂和剥落现象。从 SEM 微观尺度上看,两种试样的涂层结构并无显著差异,说明粘结层成份的少量差异不会显著影响 PS-PVD 陶瓷层的形貌,表明陶

瓷层材料气相沉积的主要生长机制并没有发生明显地变化.

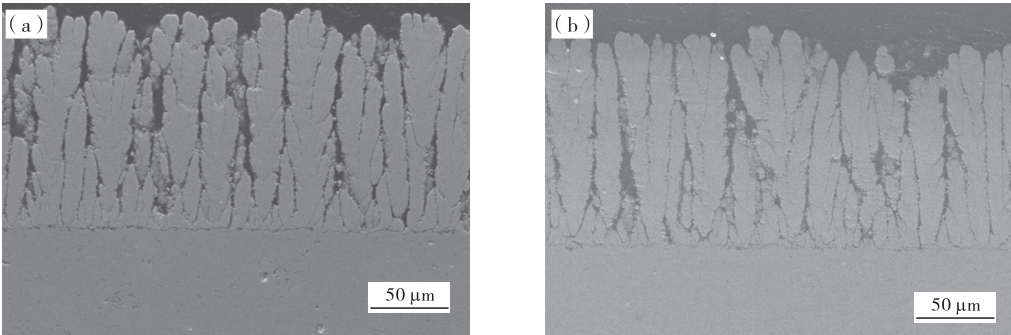


图1 不同材料 PS-PVD 热障涂层的截面形貌
(a) NiCoCrAlYTa-7YSZ; (b) NiCrAlY-7YSZ

Fig. 1 Cross section micrograph of different materials TBCs prepared by PS-PVD

在两种样品的羽毛型柱状结构陶瓷层上随机选取 10 个位置,采用 SEM 法在 1000 倍视野中用图像处理软件计算两种涂层的孔隙率. 由于羽毛型柱状结构陶瓷层存在大量的孔隙,为减少误差,显微硬度测试位置应为单个柱体的中心位置. 图 2 为 NiCrAlY 和 NiCoCrAlYTa 不同粘结层的 YSZ 陶瓷层的孔隙率及显微硬度.

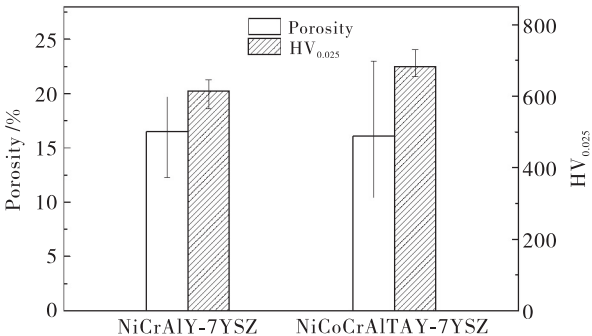


图2 不同粘结层的 YSZ 陶瓷层的孔隙率及显微硬度
Fig. 2 Porosity and micro-hardness of feather-like columnar YSZ coatings with different bond coating

从图 2 可见:在 NiCrAlY 和 NiCoCrAlYTa 粘结层上制备得到的羽毛型柱状结构陶瓷层,其孔隙率分别为 16.5% 和 16.1%,二者基本没有区别;陶瓷层的显微硬度 HV_{0.025} 分别为 615.8 和 683.6,其中 NiCoCrAlYTa-7YSZ 涂层的硬度要稍高一些,但总体而言两者的硬度差别不大. 试验结果表明,在 NiCrAlY 和 NiCoCrAlYTa 粘结层上制备得到的 PS-PVD 羽-柱状陶瓷层,其孔隙率和显微硬度均没有显著区别. 结合宏观结构可以说明, NiCrAlY 和

NiCoCrAlYTa 两种粘结层虽然在材料种类和含量上存在少量差异,但几乎不影响后续陶瓷层的形貌结构与孔隙率、硬度等基本性能.

2.2 不同粘结层材料 PS-PVD 热障涂层的抗热震性能

2.2.1 抗热震性能对比

燃气涡轮发动机的起停和推力变化会使发动机叶片涂层处于频繁的低温 – 高温热循环过程中,热障涂层的热循环寿命或抗热震性能是评价其在低温 – 高温热循环过程中抗剥落能力优劣的一个重要指标,根据涂层表面剥落情况,判定试样的失效情况. 图 3 为两组试样不同水淬次数后的表面宏观照片.

图 3(a1) ~ 图 3(a5) 为 NiCoCrAlYTa-7YSZ 热障涂层试样由喷涂态至水淬 60 次后的涂层状态. 发现:经水淬 20 次后,涂层表面不同位置出现大小不一的点蚀剥落区,边缘位置有部分涂层整体剥落,露出灰褐色的粘结层,该部分剥落与淬火时样品同金属桶底部撞击有关;水淬 30 次后,中部区域的原有的点蚀剥落区面积扩大,而边缘位置的整体剥落区未向中部位置扩展;经 40 次后,边缘区域的涂层剥落超过 1/3,中部区域点蚀坑密度增加,基本遍布整个表面;经 60 次后,剥落区的面积已经超过试样表面积的 20%,涂层完全失效.

图 3(b1) ~ 图 3(b5) 为 NiCrAlY-7YSZ 热障涂层试样水淬前至水淬 70 次后的涂层状态. 发现:经 20 次水淬后,试样边缘位置有少量剥落,中部位置存在散落分布的孔状点蚀,未出现连续的剥落区;经 40 次后,中心位置出现少量一定面积的连续剥落区,剥落区总体面积小于 NiCoCrAlYTa-7YSZ 试样经

30 次水淬后的剥落区面积;经 60 次后,中部区域原有剥落区面积有较大的扩展,小点蚀区增多,边缘位置涂层剥落严重;经 70 次后,剥落区面积超过 20% ,涂层失效.

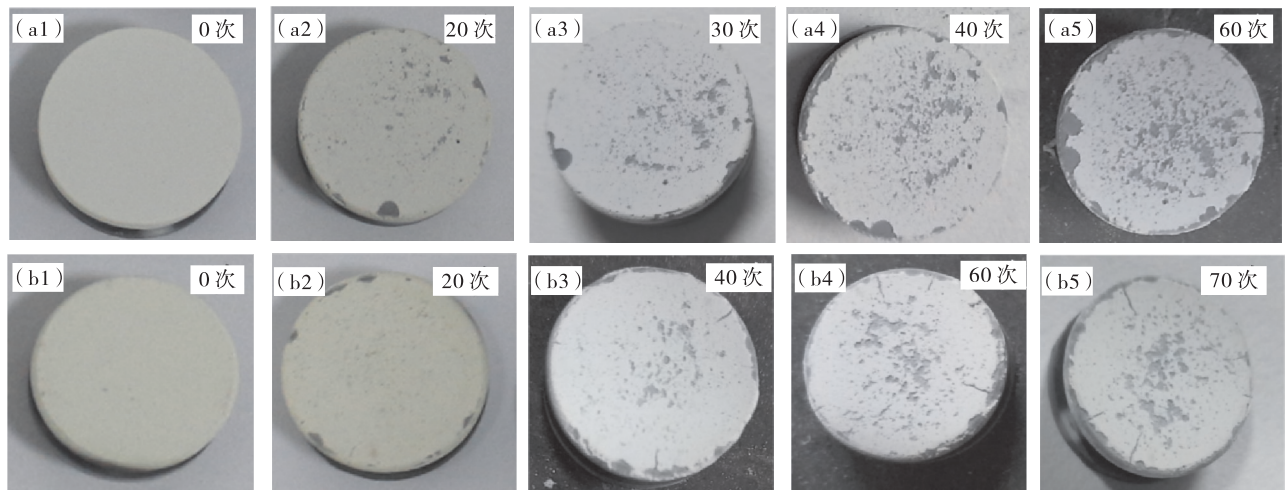


图 3 两种试样 1100 ℃ 条件下不同次数热震后的表面宏观照片
(a1) ~ (a5) NiCoCrAlYTa-7YSZ; (b1) ~ (b5) NiCrAlY-7YSZ
Fig. 3 Optical images of two kind of TBCs after thermal shock cycles at 1100℃

通过对比两组试样涂层状态,发现在相同水淬次数条件下,NiCoCrAlYTa-7YSZ 涂层的剥落面积均大于 NiCrAlY-7YSZ 涂层,且 NiCoCrAlYTa-7YSZ 涂层最终失效所经历的水淬次数更少. 结果表明,NiCrAlY-7YSZ 涂层的抗热震性能好于 NiCoCrAlYTa-7YSZ 涂层.

2. 2. 2 涂层水淬失效分析

对 NiCoCrAlYTa-7YSZ 和 NiCrAlY-7YSZ 两组试样水淬失效后的残余涂层表面进行 XRD 衍射分析,结果如图 4 所示. 从图 4 可见,两组试样 YSZ 涂层中的物相组成相同,主要包括非平衡四方相 t' -ZrO₂ 和少量单斜相 m -ZrO₂,说明两组试样抗热震性能的差异与 7YSZ 涂层的相结构无关. 实验结果与陈文龙^[10]等人的研究结论相符,即 PS-PVD 工艺制备的羽柱状 7YSZ 热障涂层的水淬剥落失效并非陶瓷层的相变应力所诱发的.

图 5 为两种材料体系涂层水淬失效后的表面形貌. 图 5(a) 和图 5(c) 分别为 NiCoCrAlYTa-7YSZ 和 NiCrAlY-7YSZ 涂层在低倍率下的形貌,通过观察可以发现,涂层表面同时存在大面积剥落区和点蚀坑,大面积剥落区周围点蚀坑随机分布,点蚀坑通常为数个菜花头大小,几个点蚀坑相连后形成大面积剥落区. 将大面积剥落区(图中方框部分)放大观察发现(图 5(b) 和图 5(d)),根部组织明显为陶瓷层结构,说明涂层剥落发生在陶瓷层而非涂层界面. 从图

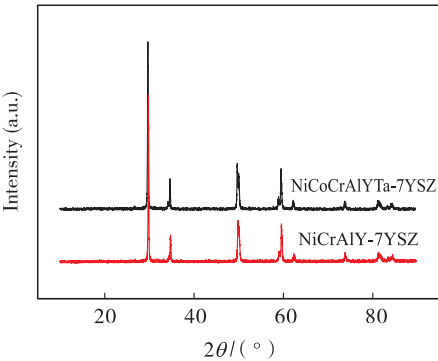


图 4 两组试样水淬失效后表面 XRD 衍射图谱
Fig. 4 XRD patterns of two kind of TBCs' surface after thermal shock cycles

5 还可见:未剥落区的结构仍保持完整的羽柱状,其菜花头保持完整,柱状晶之间间隙明显,说明热震过程未发生明显的烧结,即烧结不是涂层水淬失效的主要原因;两种材料体系热障涂层水淬失效后,表面点蚀坑的深度有明显的不同. 在图 5(c) 所示的 NiCrAlY-7YSZ 涂层的单个存在的点蚀坑深度明显较浅,表明涂层失效位置在柱状结构的中上部;在图 5(a) 所示的 NiCoCrAlYTa-7YSZ 涂层的单个点蚀坑深度要明显更深,表明失效位置更靠近涂层中下部.

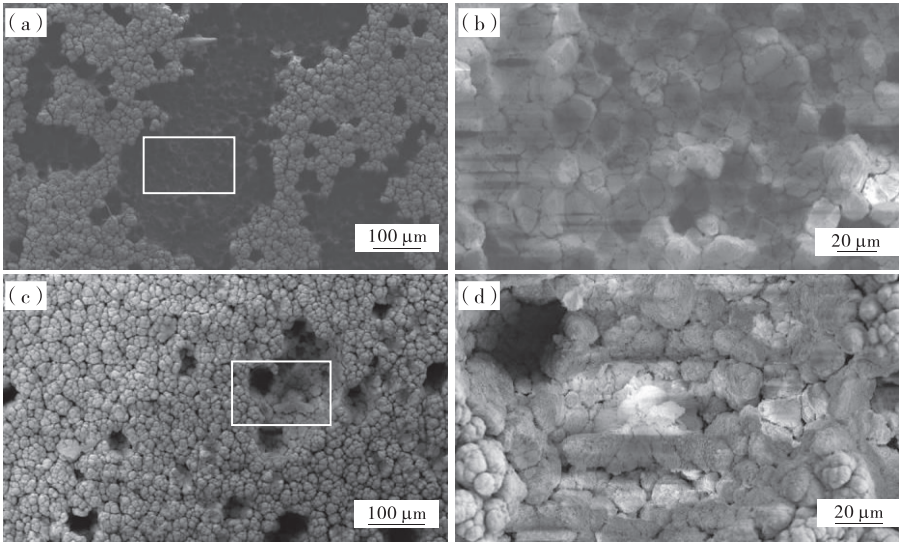


图5 水淬失效后涂层表面形貌

(a),(b) NiCoCrAlYTa-7YSZ;(c),(d) NiCrAlY-7YSZ

Fig. 5 Surface micrographs after thermal shock failure of two kind of TBCs

图6为两种材料体系涂层水淬失效后的截面形貌图.从图6可见,经过一定次数的水淬热震循环实验后,在陶瓷层和粘结层界面上都出现了一层热生长氧化层(TGO);NiCoCrAlYTa-7YSZ涂层经1100℃水淬后,柱状晶上形成的裂纹更加靠近根部,在形成的大面积剥落区域内虽然失效位置依然是在陶瓷

层,但是已经很靠近涂层界面;而NiCrAlY-7YSZ涂层经1100℃水淬后,大部分裂纹及断裂区都比较靠近柱状晶的中上部.说明在1100℃水淬过程中,相比于NiCoCrAlYTa-7YSZ涂层,NiCrAlY-7YSZ涂层根部所能承受的应力水平更高,或者说NiCrAlY-7YSZ涂层的结合强度更高.

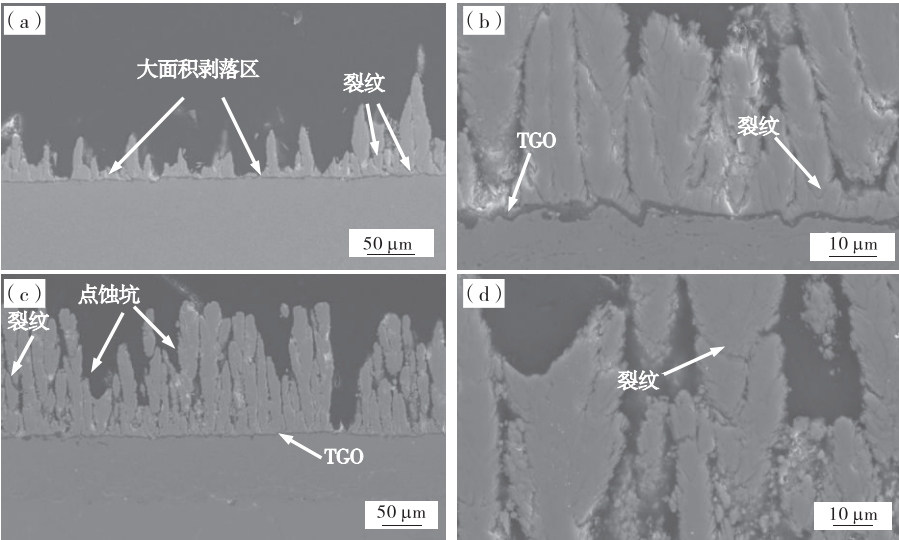


图6 水淬失效后涂层截面形貌

(a),(b) NiCoCrAlYTa-7YSZ;(c),(d) NiCrAlY-7YSZ

Fig. 6 Cross section micrographs after thermal shock failure of two kind of TBCs

3 结 论

(1) PS-PVD 制备的 NiCoCrAlYTa-7YSZ 和 NiCrAlY-7YSZ 两种涂层,粘结层均非常致密,孔隙少;在不同粘结层之上沉积形成的陶瓷层都为典型的羽毛型柱状结构. NiCoCrAlYTa-7YSZ 和 NiCrAlY-7YSZ 两种涂层的羽柱状陶瓷层孔隙率分别为 16.1% 和 16.5%、显微硬度 $HV_{0.025}$ 分别为 615.8 和 683.6,陶瓷层的形貌结构及孔隙率、硬度等基本性能对粘结层成份差异不敏感,陶瓷层材料的气相沉积生长机制没有明显变化.

(2) 1100 ℃ 水淬实验结果表明, NiCrAlY-7YSZ 涂层的抗热震性能好于 NiCoCrAlYTa-7YSZ 涂层. 失效模式并非陶瓷层的相变应力所诱发导致,而是涂层在频繁的低温 – 高温热循环过程中,羽柱状陶瓷层内部产生裂纹萌生和扩展,涂层表面花菜头先剥落,并且形成点蚀小坑. 随着热震次数增加,更多的点蚀小坑随机出现并扩大,进而相连后形成大面积剥落区. PS-PVD 涂层的抗热震性能与涂层孔隙率和单个羽柱状结构的晶内结合强度相关.

参考文献:

[1] GURRAPPA I, SAMBASIVA RAO A. Thermal barrier coatings for enhanced efficiency of gas turbine engines [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201 (6): 3016-3029.

[2] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications [J]. Science, 2002, 296(12): 280-284.

[3] CLARKE D R, OECHSNER M, PADTURE N P. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines [J]. MRS Bulletin, 2012, 37: 891-898.

[4] ANDI M L, TUAN L G, GIULIANO G, et al. High-temperature vibration damping of thermal barrier coating materials [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(4-7): 693-697

[5] 郑蕾, 郭洪波, 郭磊, 等. 新一代超高温热障涂层研究 [J]. 航空材料学报, 2012, 32 (6): 14-24.

[6] 周益春, 刘奇星, 杨丽, 等. 热障涂层的破坏机理与寿命预测 [J]. 固体力学学报, 2010, 31(5): 504-531.

[7] VON N K, GINDRAT M. Plasma spray-PVD: a new thermal spray process to deposit out of the vapor phase [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20(4): 736-743.

[8] SAMPATH S, SCHULZ U, JARLIGO M O, et al. Processing science of advanced thermal-barrier systems [J], MRS Bulletin, 2012, 37: 903-910.

[9] SHINOZAWA A, EGUCHI K, KAMBARA M, et al. Feather-like structured YSZ coatings at fast rates by plasma spray physical vapor deposition [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(1-2): 190-197.

[10] MAUER G, HOSPACH A, VABEN R. Process development and coating characteristics of plasma spray-PVD [J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 220 (1): 219-224.

[11] GORAL M, KOTOWSKI S, NOWOTNIK A, et al. PS-PVD deposition of thermal barrier coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 237(1): 51-55.

[12] MAO J, DENG Z Q, LIU M, et al. Regional characteristics of YSZ coating prepared by expanded Ar/He/H plasma jet at very low pressure [J], Surface and Coatings Technology, 2017, 328: 240-247.

[13] DENG Z Q, MAO J, LIU M, et al. Regional characteristic of 7YSZ coatings prepared by PS-PVD technique [J]. Rare Metals, doi: s12598-018-1041-y.

[14] MAO J, LIU M, DENG C G, et al. Preparation and distribution analysis of thermal barrier coatings deposited on multiple vanes by plasma spray-physical vapor deposition technology [J]. Journal of Engineering Materials and Technology, 2017, 139(4): 041003.

[15] 陈亚军, 林晓娉, 王志平, 等. 超音速火焰喷涂 MCrAlY 粘结层对热障涂层热震性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2010, 31 (11): 155-160.

[16] 孙文改, 王汉功, 孙淑玲. 锆酸钡热障涂层的热震性能研究 [J]. 热加工工艺, 2010, 39(14): 66-68.

[17] ZHU W, ZHANG Z B, YANG L, et al. Spallation of thermal barrier coatings with real thermally grown oxide morphology under thermal stress [J]. Materials and Design, 2018, 146(15): 180-193.

[18] RABIEI A, EVANS A G. Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal coatings [J]. Acta Materialia, 2000, 48(15): 3963-3976

[19] SHEN Zaoyu, HE Limin, XU Zhenhua, et al. Rare earth oxides stabilized $La_2Zr_2O_7$ TBCs: EB-PVD, thermal conductivity and thermal cycling life [J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 357(15): 427-432.

[20] LIM L Y, MEGUID S A. Temperature dependent dynamic growth of thermally grown oxide in thermal barrier coatings [J]. Materials and Design, 2019, 164(15): 107543.

Thermal shock performance of PS-PVD thermal barrier coatings
with different bond coating materials

MAO Jie¹, LIU Fei^{1,2}, DENG Ziqian¹, DENG Chunming¹, LIU Min¹, ZENG Dechang², LIANG Xinghua³

1. Guangdong Institute of New Materials, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650, China; 2. Faculty of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 3. Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China

Abstract: In order to explore the influence of different bond coating materials on the thermal shock performance of YSZ ceramic coating prepared by plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD), two different NiCoCrAlYTa and NiCrAlY bond coatings and YSZ ceramic coating were prepared on DZ40M superalloy by PS-PVD process. The bond coating and YSZ ceramic coating were characterized by SEM and XRD. The morphology, microhardness and phase of the YSZ ceramic coating deposited on the surface of the two bond coatings were characterized. The thermal shock performance at 1100 °C and failure mode was studied for the two coatings. The results show that the two bond coatings of NiCoCrAlYTa and NiCrAlY prepared by PS-PVD are very dense, and ceramic coatings are typical feather-like columnar structures. The porosity of NiCoCrAlYTa-7YSZ and NiCrAlY-7YSZ ceramic coatings are 16.1% and 16.5%, respectively. The microhardness $HV_{0.025}$ is 615.8 and 683.6, respectively. The coating structure, porosity and hardness of YSZ ceramic are not sensitive to differences in bond-coating composition. The water quenching test at 1100 °C showed that the thermal shock resistance of NiCrAlY-7YSZ coating was better than that of NiCoCrAlYTa-7YSZ coating. The failure mode is that during the frequent low-temperature-high temperature thermal cycle, the cracks inside the feather-like columnar structure begin to be generated and expanded, and the surface of the cauliflower head is first peeled off to form pitting pits. As the number of thermal shocks increases, more pitting pits appear randomly and expand, and then connect to form a large-area spalling zone.

Key words: plasma spray-physical vapor deposition; metal bonding layer; YSZ ceramic layer; thermal shock performance; pitting corrosion