

垂直裂纹对 EB-PVD 热障涂层热循环 失效模式的影响*

陈立强 宫声凯 徐惠彬

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要 对电子束物理气相沉积 (EB-PVD) 双层结构热障涂层在热循环过程中形成的陶瓷层垂直裂纹对涂层失效模式的影响进行了研究. 结果表明, 陶瓷层表面垂直裂纹出现在热循环初期, 但并未造成涂层的早期剥落; 随着热循环次数增加, 垂直裂纹网格变密. 有限元计算表明, 垂直裂纹的形成在试样中部产生了类似于试样边缘的剪应力集中效应. 经过长时间热循环后, 当陶瓷层等轴晶区的强度或者热氧化生长层 (TGO) 的强度小于边缘效应产生的剪应力时, 涂层在试样的中部以垂直裂纹网格形状发生剥落失效.

关键词 热障涂层, 电子束物理气相沉积, 热循环, 失效模式

中图法分类号 TG174.451 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2005)09-0979-06

INFLUENCE OF VERTICAL CRACKS ON FAILURE MECHANISM OF EB-PVD THERMAL BARRIER COATINGS DURING THERMAL CYCLING

CHEN Liqiang, GONG Shengkai, XU Huibin

School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083

Correspondent: XU Huibin, professor, Tel: (010)82317117, Fax: (010)82338200,

E-mail: xuhb@buaa.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50171003) and Aviation Science Foundation of China (No.03H51025)

Manuscript received 2004-12-20, in revised form 2005-05-11

ABSTRACT The influence of surface vertical cracks in YSZ coating on the failure mechanism of thermal barrier coatings prepared by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) during thermal cycling was studied. The vertical cracks occurred at the initial stage of thermal cycling testing but did not directly cause the spallation of TBC. The mesh density of vertical cracks increased following thermal cycles. Calculation by finite elements analysis showed that a larger shear stress was generated by the formation of the vertical cracks just like what in the edge of the specimen. After thermal cycling testing, when the strength of equiaxial grain regions or thermally grown oxidation layer became lower than the shear stress, the spallation occurred along the vertical crack network.

KEY WORDS thermal barrier coating (TBC), electron beam physical vapor deposition (EB-PVD), thermal cycling, failure mechanism

涂覆于燃气涡轮发动机导向叶片、转子叶片等热端部件表面的热障涂层 (TBCs), 因其可以大幅度提高涡轮发动机的热效率和工作寿命, 已成为发展高推重比航空发动机的一项关键技术. 近年来, 为了实现对热障涂层服役寿命的评估预测, 人们对由 NiCoCrAlY 金属粘结层和 YSZ

(yttria stabilized zirconia) 陶瓷隔热顶层所构成的双层结构热障涂层的失效模式展开了深入研究. 热障涂层在服役环境下的失效形式主要为分层剥落. Nusier 等^[1] 和 Wang 等^[2] 认为, 热循环的冷却过程中形成的涂层面内应力导致在热氧化层 (thermally grown oxide, TGO)/粘结层界面或 TGO/陶瓷层界面产生突起或者起皱, 当这种层状裂纹扩展到一定长度满足屈曲失稳条件时, 热障涂层发生屈曲失稳剥落. Evans 等^[3] 认为, 在热障涂层制备过程中表面粗糙不平或在其后的热循环过程中 TGO 在局部的优先生长, 将在 TGO 层凸起的部位产生微裂纹,

* 国家自然科学基金项目 50171003 和航空科学基金项目 03H51025 资助

收到初稿日期: 2004-12-20, 收到修改稿日期: 2005-05-11

作者简介: 陈立强, 男, 1971 年生, 博士生

当热障涂层在冷却过程中经受压应力时,这些微开裂进一步扩展,当这些裂纹合并长大贯穿到整个界面时,将最终导致 TBCs 的失效. Sohn 等^[4]提出, TGO/MCrAlY 界面间的凸起和 Ni/Co 形成的氧化物导致 YSZ/TGO 层的最初损坏;当进一步热循环时,在 TGO/MCrAlY 界面形成空洞,同时 Ni/Co 氧化物在 TGO 层中形成. 空洞和氧化物导致裂纹扩展最终导致涂层剥落.

电子束物理气相沉积 (EB-PVD) 热障涂层陶瓷层的特点之一是柱状晶结构,具有柱状晶结构的陶瓷层在热循环过程中往往形成大量的垂直于表面的裂纹.但在上述热障涂层失效模式中忽略了垂直裂纹的存在,未能就垂直裂纹是否对涂层剥落失效产生影响进行讨论.陶瓷层中垂直裂纹的形成,一方面可以缓解由于热失配所产生的面内压应力,从而提高热障涂层的热循环抗力;但另一方面也可能造成在裂纹扩展区的局部应力集中.本工作采用实验观察分析与有限元计算相结合的方法,针对陶瓷层垂直裂纹对电子束物理气相沉积热障涂层热循环失效模式的影响进行了研究.

1 实验方法

本实验选用定向凝固镍基高温合金为基体材料,其化学成分(质量分数,%)为:Cr 8.4—9.4,Co 9.5—10.5,W 6.5—7.5,Al 4.8—5.4,Ti 0.7—1.2,Ta 3.5—4.1,Ha 1.2—1.8,Fe \leq 0.30,余为 Ni.采用电子束物理气相沉积(EB-PVD)法,首先在 10 mm \times 15 mm \times 2 mm 基片上沉积厚度为 40—50 μ m 的 Ni-20Co-22Cr-8Al-1Y 粘结层.粘结层经过中间处理工艺后,再沉积厚度约为 100 μ m 的 8%Y₂O₃(质量分数)稳定的 ZrO₂(YSZ)陶瓷层.

热循环实验在高温热循环炉中进行,热循环条件为 1050 $^{\circ}$ C 保温 1 h 后风冷 5 min 至室温.采用 OLYMPUS 光学显微镜观察试样热循环过程中表面形貌的变化,采用 S-3500 N 型扫描电子显微镜和 Inca 能谱仪对试样最终失效表面进行形貌观察和成分分析.

2 实验结果与讨论

2.1 表面形貌和微观结构

热障涂层试样分别经 10 和 350 次热循环以后的表面形貌见图 1a, b.由于热障涂层与高温合金基体热膨胀系数的不匹配以及非均匀加热和冷却所产生的温度梯度,在热循环升、降温过程中涂层面内会累积较高的应变能,当应变能超过陶瓷层应变容限时,具有柱状晶结构的陶瓷层通过沿柱状晶晶界的开裂来降低应变能,从而在试样表面形成垂直裂纹,如图 1a 所示,陶瓷层的垂直裂纹在热循环初期就开始出现,经 10 次热循环后涂层垂直裂纹网格宽度达到 500 μ m 左右.随着热循环次数增加,垂直裂纹继续扩展变宽的同时,在垂直裂纹尖端沿着裂纹扩展能量最低的方向不断地产生新的分支,从而使涂层表面垂直裂

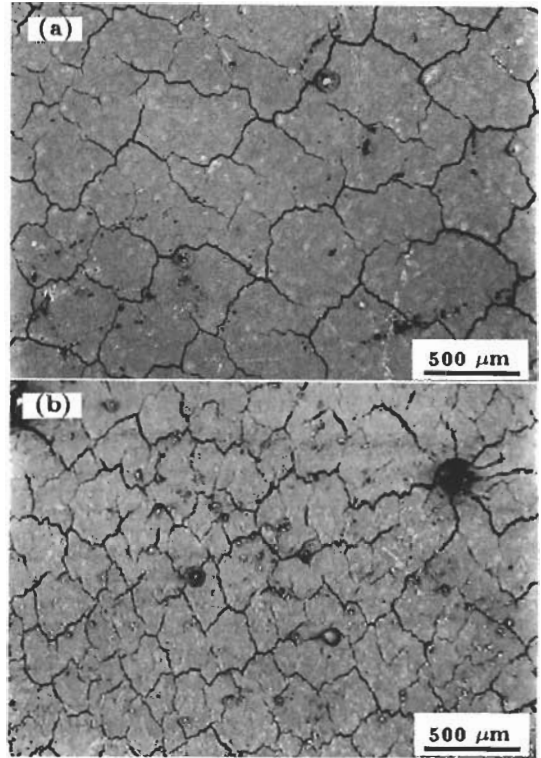


图 1 经过 10 和 350 次热循环后热障涂层的表面形貌

Fig.1 Surface macrographs of TBCs prepared by EB-PVD on Ni-based superalloy after thermal cycles at 1050 $^{\circ}$ C for 10 cyc, showing reticular vertical cracks arising (a), and for 350 cyc, the density of reticular vertical cracks increasing (b)

纹网络变密,经 350 次热循环后垂直裂纹网格平均宽度减至 200 μ m 左右,如图 1b 所示.进一步的观察表明,垂直裂纹的网格宽度并不是随着热循环次数增加一直减小,经过一定热循环次数后直至涂层发生剥落失效,垂直裂纹的网格宽度几乎不再发生变化.虽然经过 350 次热循环在陶瓷层产生大量垂直裂纹,但并未观察到涂层发生剥落.在一定程度上,垂直裂纹的萌生和扩展使陶瓷层面内的应变能降低,对热障涂层的寿命是有益的.Wang 等^[2]认为,只有当平行于界面的裂纹长度超过陶瓷层厚度的 16 倍左右时,涂层才可能发生屈曲失稳剥落.对于 100 μ m 厚的陶瓷层,要发生屈曲失稳,平行于界面的裂纹长度应该为 1.6 mm.实际上,由于网状垂直裂纹的存在,使平行界面裂纹的扩展受垂直裂纹网格宽度限制,当裂纹扩展到垂直裂纹边缘时,涂层将产生网格宽度大小的片状剥落.对失效的试样的表面形貌观察表明,在热循环过程之中所产生的网状垂直裂纹可以抑制因屈曲失稳造成的大片剥落.

图 2a 为片状试样经 440 次热循环后的表面形貌,热障涂层的剥落主要发生在试样的边缘,其局部放大如图 2b 所示.从图 2b 可以看出,涂层在边缘的剥落基本上是以垂直裂纹网格大小片状地向试样中间扩展.产生这种边缘剥落失效的原因之一是在热循环过程中边缘处产生的

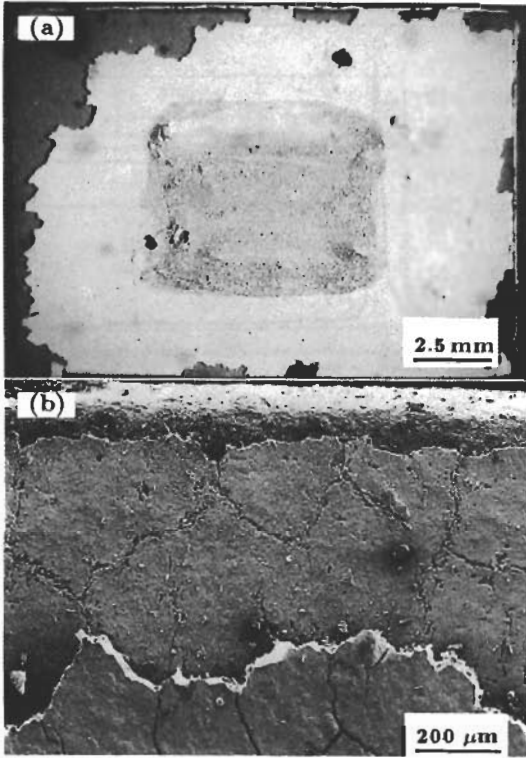


图 2 热循环 440 次片状试样剥落失效的宏观形貌及局部放大像
Fig.2 Spalling macrograph of TBC (a) and SEM image of specimen edge (b) after thermal cycling testing at 1050 °C for 440 cyc

剪应力远大于试样的中部，即所谓的边缘效应。进一步的观察显示，在试样的中部也有小片剥落，图 3a, b 分别给出试样中部即将发生剥落和涂层已经剥落的表面形貌。从图可见，涂层以网状垂直裂纹为边界发生剥落，剥落的大小在 2—3 个垂直裂纹网格宽度范围内。由于发动机叶片具有圆弧曲面过渡的结构特点，可以预见边缘效应导致的涂层剥落在叶片热障涂层上将得到有效抑制，而发生在如图 3 所示的在试样中间的小片剥落可能成为叶片热障涂层失效的主要形式。

对涂层剥落后表面形貌的进一步观察和能谱分析表明，涂层的剥落部分发生在 TGO 内部或 TGO/ 粘结层界面，主要发生在与 TGO 相邻的陶瓷层等轴晶区内，如图 4 所示。根据电子束物理气相沉积制备热障涂层的工艺特点，在陶瓷层柱状晶与 TGO 之间必然存在如图 5 所示的等轴晶区。通常认为，陶瓷层细小的等轴晶可以实现陶瓷层与粘结层或预氧化层的致密结合，有利于提高热障涂层的结合强度。在热循环过程中，始终存在着陶瓷层和 TGO 层应变能的累积和释放，TGO 的应变能主要通过粘结层的蠕变以及在 TGO 层中形成微裂纹从而得到缓解^[3-5]，陶瓷层则主要通过沿柱状晶界的开裂和等轴晶的晶界滑移产生协调变形使应变能得到释放。经过一定热循环次数后，陶瓷层的应变能水平降低不足以产生新

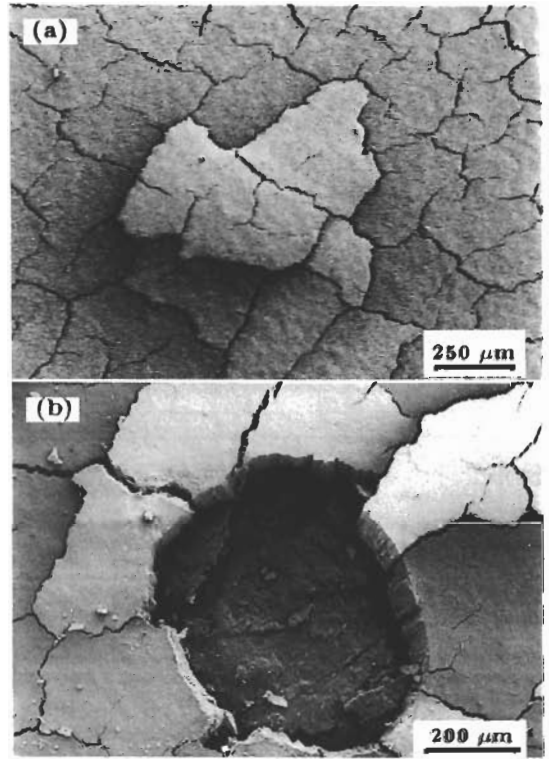


图 3 热循环 440 次试样中部未剥落和已剥落的表面形貌
Fig.3 SEM images before (a) and after (b) spallation for the specimen tested by thermal cycling for 440 cyc

的垂直裂纹，垂直裂纹的网格宽度将不再变化。等轴晶区则在热疲劳拉、压应力作用下经过损伤累积产生如图 6 所示的微裂纹，使得陶瓷层等轴晶区强度下降。经过长时间热循环后，垂直裂纹的形成在试样中部产生了类似于试样边缘的剪应力集中效应，当陶瓷层等轴晶区强度或 TGO 层的强度小于边缘效应产生的剪应力时，涂层将发生如图 3b 所示的剥落。

2.2 有限元应力计算

采用有限元模拟计算，对造成热障涂层在陶瓷层等轴晶区发生剥落的应力大小和分布进行了研究。文献 [6,7] 在进行热障涂层应力的有限元计算时，都假定陶瓷层是完整的，没有垂直裂纹，并且粘结层表面具有正弦曲线形状，振幅通常取 10—30 μm。本实验采用的热障涂层试样其粘结层是由 EB-PVD 方法制备，粘结层表面粗糙度 R_a 实际测量结果小于 1 μm，因此本工作在有限元计算中可忽略粘结层表面粗糙度对应力分布和大小的影响。假定涂层具有平直的界面，有限元建模时把陶瓷层分成等轴晶层和柱状晶层，柱状晶层的垂直裂纹平均间距为 500 μm，几何模型如图 7 所示。根据文献 [5] 报道的结果，假设在 1050 °C 经过 1 h 保温后，涂层为零应力状态。热障涂层各层材料的参数见文献 [5, 8, 9]。分别计算了热障涂层表面有、无垂直裂纹时陶瓷层等轴晶区的应力大小和分布，

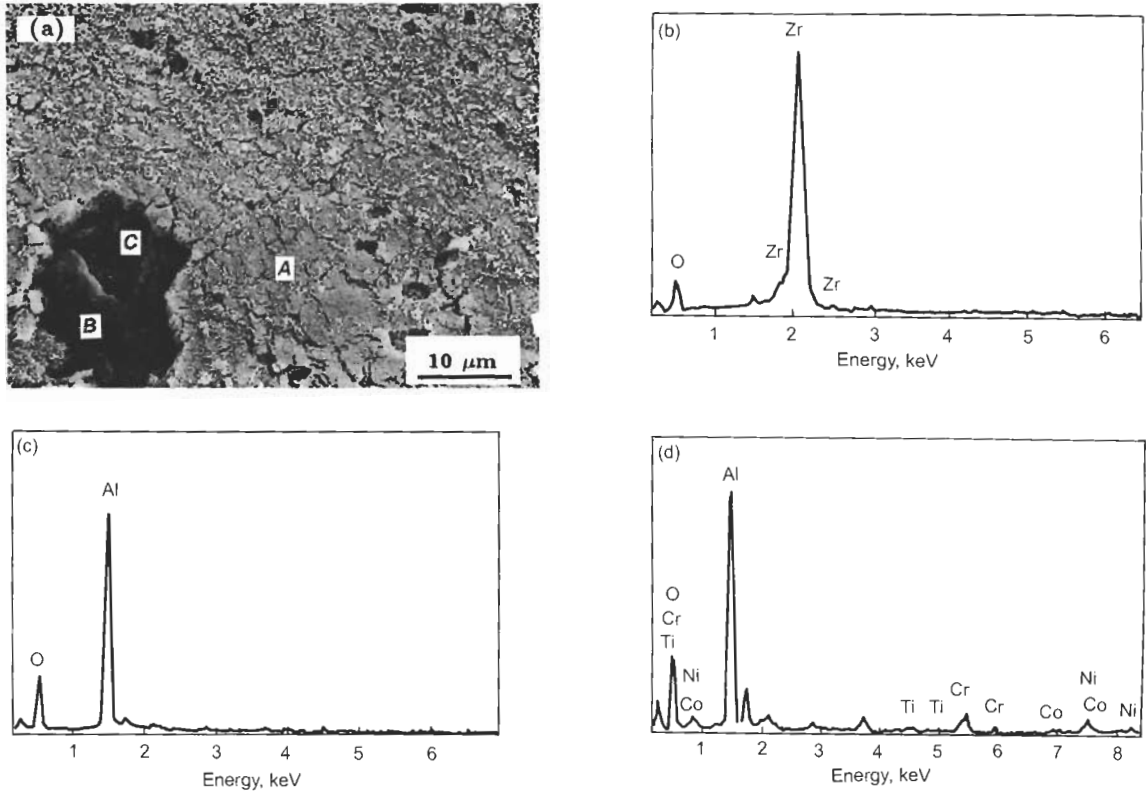


图 4 剥落表面的微观形貌及能谱分析

Fig.4 SEM micrograph (a) and EDX analysis of spalled surface in TBC (b—d) corresponding to positions A, B and C in Fig.4a, respectively, indicating that spallation occurred mostly in YSZ ceramic coating shown by A and partly in TGO or TGO/bond coat shown by B and C

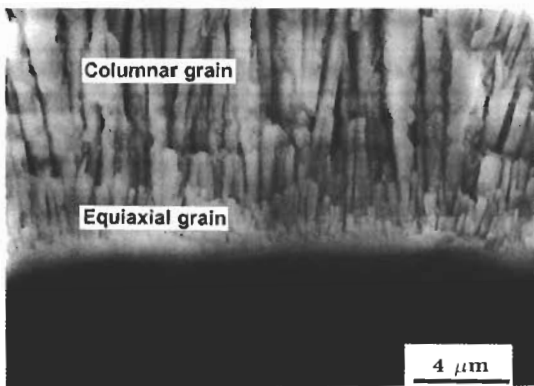


图 5 陶瓷层的断面形貌

Fig.5 Cross-sectional micrograph of TBC showing equiaxial grain and columnar grain in ceramic coating

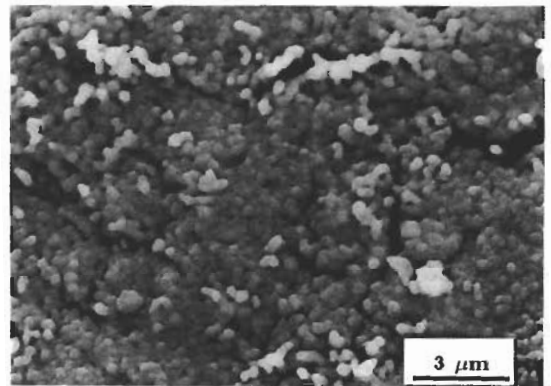


图 6 表面剥落后陶瓷层等轴晶区的微裂纹形貌

Fig.6 Micrograph of surface after spalling, showing micro-cracks formed in equiaxial grain region of ceramic coating

计算结果见图 8. 在模型的中心区域, 当热障涂层表面没有垂直裂纹时, 从 1050 °C 降至室温, 陶瓷层等轴晶与柱状晶过渡区应力 σ_x 分布均匀, 应力值约为 -200 MPa. 当热障涂层表面存在垂直裂纹时, 在垂直裂纹尖端附近应力 σ_x 较大, 达到 -700 MPa; 而在离开垂直裂纹尖端的位置, 陶瓷层等轴晶区应力低于涂层没有垂直裂纹时的应

力, 应力值约为 -150 MPa, 即热障涂层通过表面垂直裂纹时, 将使陶瓷层等轴晶区的 σ_x 得到了部分的缓解. 如图 8a 所示. 从图 8b 可以看出, 当涂层表面没有垂直裂纹时, 陶瓷层等轴晶区在垂直界面方向的应力 σ_y 很低, 而当涂层产生大量垂直裂纹时, σ_y 明显增加, 在垂直裂纹尖端附近陶瓷层等轴晶区 σ_y 应力值达到 500 MPa,

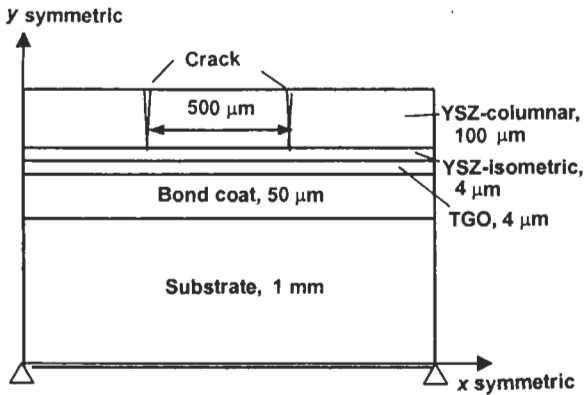


图 7 几何模型示意图

Fig.7 Schematic drawing of geometry modeling

但由于是压缩应力，所以并不会引起在陶瓷层等轴晶区的分层剥落；而在远离裂纹尖端的位置尽管在陶瓷层等轴晶区产生 25 MPa 左右的拉伸应力，但由于应力水平较低，亦不会直接造成涂层的分层剥落。剪切应力的计算结果表明，当涂层表面存在大量垂直裂纹时，在陶瓷层等轴晶区剪应力保持较高的水平，并且在垂直裂纹尖端附近的剪应力达到 150 MPa，如图 8c 所示。由此可见，热障涂层在陶瓷层等轴晶区发生剥落应该是由剪应力造成的。当剪应力大于陶瓷层等轴晶区强度时，热障涂层将在陶瓷层等轴晶区发生剥落。

2.3 剥落失效模式分析

通常认为，电子束物理气相沉积热障涂层的失效多发生在 TGO/ 粘结层界面或 TGO 内部 [1-4]，在热循环过程中，涂层 TGO 较快的生长速度或长时间氧化导致抗氧化元素贫化使 TGO/ 粘结层界面结合强度或 TGO 强度降低，并且由于 TGO/ 粘结层界面存在粗糙度，产生了垂直于界面的剥离应力，在剥离应力作用下涂层发生失效。在以前的研究中也观察到类似的失效模式 [10, 11]。而本研究表明，陶瓷层表面垂直裂纹对热障涂层失效模式产生显著影响。

图 9 给出了由垂直裂纹尖端剪应力和陶瓷层等轴晶区强度控制的热障涂层失效模式的示意图。在热循环初期，在陶瓷层产生垂直表面的裂纹，随着热循环次数的增加，陶瓷层垂直裂纹网格密度增加，陶瓷层内部平行于界面的应力减小，而陶瓷层等轴晶区的剪应力增加。当垂直裂纹网格密度不再增加时，陶瓷层等轴晶区的应力分布和大小趋于稳定，同时陶瓷层等轴晶区在热疲劳应力作用下不断地损伤累积形成微裂纹，微裂纹密度的增加降低了陶瓷层等轴晶区强度。当陶瓷层等轴晶区强度小于陶瓷层垂直裂纹尖端的剪应力时，涂层在陶瓷层等轴晶区发生剥落。在热循环过程中，热障涂层的剥落失效往往发生在涂层结构的薄弱环节。如果热障涂层粘接层抗氧化性能较差，TGO 生长较快或抗氧化元素贫化，TGO/ 粘结层界面粗糙度

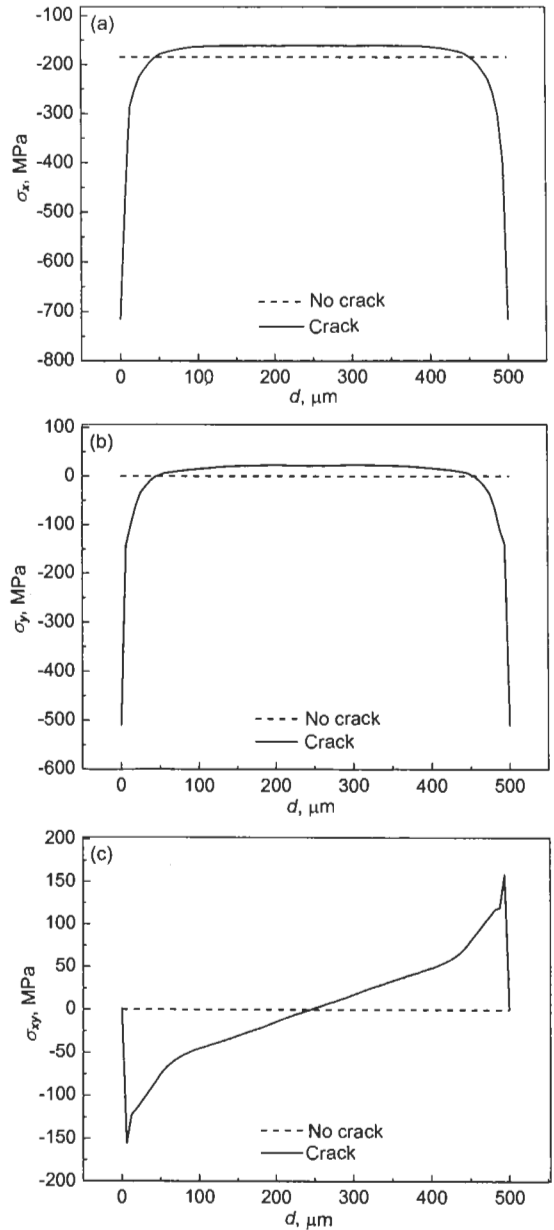


图 8 热障涂层无垂直裂纹和垂直裂纹间距为 500 μm 的陶瓷层等轴晶区的应力分布

Fig.8 Magnitude and distribution of stress σ in equiaxial grain region of ceramic coating without cracks and with vertical cracks with a spacing d of about 500 μm

- (a) stress σ_x parallel to interface
- (b) stress σ_y normal to interface
- (c) shear stress σ_{xy}

起主导作用，涂层剥落将发生在 TGO/ 粘结层界面或 TGO 内部；而当热障涂层粘接层抗氧化性较好，TGO 生长缓慢致密，且 TGO/ 粘接层界面平直，TGO 与粘接层和陶瓷层结合比较紧密，陶瓷层垂直裂纹产生的边缘效应就会起主导作用，热障涂层的剥落将发生在陶瓷层等轴晶区。而在一定的热障涂层制备工艺和热循环条件下，

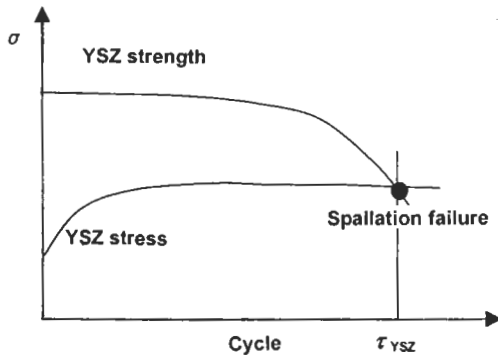


图9 热障涂层在陶瓷层等轴晶区发生剥落的失效模式示意图

Fig.9 Schematic drawing of spallation occurred in equiaxial grain region of ceramic coat (τ_{YSZ} —life of YSZ)

这两种失效模式将可能同时发生, 从而产生混合形式的剥落。

3 结论

对采用电子束物理气相沉积制备的双层结构热障涂层在热循环过程中的失效模式进行了研究。结果表明: 陶瓷层表面垂直裂纹出现在热循环初期, 但并未造成涂层的早期剥落。随着热循环次数增加, 陶瓷层垂直裂纹网格变密, 垂直裂纹的网状分布可以有效的抑制屈曲失稳造成的

大片剥落。在热疲劳应力作用下, 陶瓷层等轴晶区的损伤累积形成微裂纹, 微裂纹密度的增加导致陶瓷层等轴晶区强度降低, 在垂直裂纹尖端的剪应力作用下涂层发生剥落。

参考文献

- [1] Nusier S Q, Newaz G M, Chaudhury Z A. *Int J Solid Struct*, 2000; 37: 2495
- [2] Wang J S, Evans A G. *Acta Mater*, 1999; 47: 699
- [3] Evans A G, Mumm D R, Hutchinson J W, Meier G H, Pettit F S. *Progr Mater Sci*, 2001; 46: 505
- [4] Sohn Y H, Kim J H, Jordan E H, Gell M. *Surf Coat Technol*, 2001; 146: 70
- [5] Ali M Y, Nusier S Q, Newaz G M. *Int J Solid Struct*, 2001; 38: 3329
- [6] Sfar K, Aktaa J, Munz D. *Mater Sci Eng*, 2002; A333: 351
- [7] Rosler J, Baker M, Volgmann M. *Acta Mater*, 2001; 49: 3659
- [8] Editor Committee of *China Aviation Materials Manual*. *China Aviation Materials Manual*. Vol.2, 2nd ed., Beijing: China Standard Press, 2002: 771
(中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册. 第2卷, 第2版, 北京: 中国标准出版社, 2002: 771)
- [9] Zhou Y C, Hashida T. *Int J Solid Struct*, 2001; 38: 4235
- [10] Bi X F, Xu H B, Gong S K. *Surf Coat Technol*, 2000; 130: 122
- [11] Xu H B, Gong S K, Zhang Y, Zhang C X. *Intermetallics*, 2005; 13: 315