

EB-PVD 热障涂层热循环过程中 粘结层的氧化和相结构*

李美姮¹⁾ 孙晓峰¹⁾ 张重远¹⁾ 宫声凯²⁾ 胡望宇³⁾ 管恒荣¹⁾ 胡壮麒¹⁾

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

2) 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083

3) 湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082

摘 要 采用磁控溅射方法在镍基单晶高温合金基体上沉积 Ni-30Cr-12Al-0.3Y (质量分数, %) 粘结层, 采用电子束物理气相沉积方法 (EB-PVD) 沉积 7%Y₂O₃(质量分数)-ZrO₂ 陶瓷顶层。结果表明, 在热循环过程中, 非平衡相 t'-ZrO₂ 中的 Y₂O₃ 含量逐渐减少, t'-ZrO₂ 相逐渐分解成平衡相 t-ZrO₂ (冷却时会转变成单斜相) 和立方相 ZrO₂。1050 °C 循环 200 次, 粘结层氧化物 (Al₂O₃) 厚度约为 3 μm, 表明 Ni-Cr-Al-Y 适宜作粘结层。继续热循环, 陶瓷层中出现单斜相, 粘结层中 Al 贫化, 氧化层中出现 NiO 及尖晶石等, 引起应力集中, 导致涂层失效。

关键词 热障涂层, 粘结层氧化, 相变, 热循环

中图分类号 TG146.1, TG113.12 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2002)01-0079-05

OXIDATION AND PHASE STRUCTURE OF THE BOND COAT IN EB-PVD THERMAL BARRIER COATINGS DURING THERMAL CYCLING

LI Meiheng¹⁾, SUN Xiaofeng¹⁾, ZHANG Zhongyuan¹⁾, GONG Shengkai²⁾, HU Wangyu³⁾,
GUAN Hengrong¹⁾, HU Zhuangqi¹⁾

1) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083

3) College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082

Correspondent: LI Meiheng, Tel: (024)23843531-55432, Fax: (024)23891320.

E-mail: limeiheng@hotmail.com

Manuscript received 2001-05-28, in revised form 2001-08-27

ABSTRACT After depositing Ni-30Cr-12Al-0.3Y (mass fraction, %) bond coat on a Ni base single crystal superalloy by magnetron sputtering, a ceramic top coat (7%Y₂O₃-ZrO₂) was deposited by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD). During thermal cycles, the Y₂O₃ content in non-equilibrium phases t'-ZrO₂ decreased gradually and the t'-ZrO₂ decomposed gradually to equilibrium t-ZrO₂ (transforming to monoclinic phase after cooling) and cubic ZrO₂ phase. After 200 thermal cycles, the thermally grown oxides (TGO) layer with 3 μm thickness consists of Al₂O₃ exclusively, indicating that the sputtered Ni-Cr-Al-Y coating is suitable as bond coat for EB-PVD thermal barrier coatings. With increasing thermal cycles, a small amount of monoclinic m-ZrO₂ formed from t-ZrO₂. Al was depleted, and NiO and Ni(Al, Cr)₂O₄ formed near the interface between TGO and bond coat. Stress concentration due to oxide growth and phase transformation between t-m ZrO₂ would weaken the combination between top and bond coats, and then cause thermal barrier coating to spall from the substrate.

KEY WORDS thermal barrier coating, bond coat oxidation, phase transformation, thermal cyclic

现代航空燃气涡轮发动机的发展趋势是大推力、高效率、低油耗和长寿命。为了达到这些目标, 通常在发动机

热端部件使用热障涂层 (TBCs) 技术。热障涂层一般由 MCrAlY 金属粘结层和 Y₂O₃ 稳定的 ZrO₂ 陶瓷 (YSZ) 组成。热障涂层中的陶瓷层可为热端部件起隔热作用, 从而降低金属部件的温度提高使用寿命, 降低对冷却空气的需求量以及提高燃气温度而改善发动机性能, 提高效

* 收到初稿日期: 2001-05-28, 收到修改稿日期: 2001-08-27

作者简介: 李美姮, 女, 1969 年生, 博士生

率^[1]。通常陶瓷层与金属之间的热膨胀系数不匹配,陶瓷层中 ZrO_2 的相变,以及粘结层的高温氧化使粘结层/陶瓷层交界面的氧化物增厚等因素所引起的应力在很大程度上影响着热障涂层的寿命。

本文采用磁控溅射方法沉积 NiCrAlY 粘结层,随后用电子束物理气相沉积 (EB-PVD) 方法沉积陶瓷层,为了研究粘结层的氧化和陶瓷层的相变,对 EB-PVD 热障涂层样品进行了 1050 °C 的热循环实验,并利用扫描电镜 (SEM) X 射线衍射 (XRD) 等手段对样品进行了观察和分析。

1 实验方法

用磁控溅射方法在一种镍基单晶高温合金基材表面沉积 NiCrAlY 粘结层,溅射靶材的成分(质量分数,%)为 Ni-30Cr-12Al-0.3Y,涂层厚度约为 20 μm 。样品经过 1000 °C、4 h 真空热处理后,用电子束物理气相沉积 (EB-PVD) 方法沉积 7% Y_2O_3 (质量分数)部分稳定的 ZrO_2 陶瓷 (YSZ),陶瓷层厚度约为 40 μm 。循环氧化实验在配有循环氧化控制仪的立式管式炉中进行,在 1050 °C 的炉中保持 40 min,然后在空气中冷却 20 min 作为一个循环,用扫描电镜 (SEM),X 射线衍射 (XRD) 及能谱分析 (EDXS) 对样品进行分析。

用 X 射线衍射 ($CuK\alpha$) 分析了陶瓷层的相稳定性,主要研究了 2θ 为 27°—33° 和 71°—77° 两区。第一区 (27°—33°) 包含了正方相和立方相的 111 峰,如果存在单斜相,在此区可发现单斜相的 $\bar{1}11$ 峰和 111 峰,同样,在第二区 (71°—77°) 可探测出正方相的 400 峰和 004 峰以及立方相的 400 峰。虽然对多相的等离子喷涂 YSZ 涂层能计算出每相的相分数^[2],但对于 EB-PVD YSZ 涂层,由于采用不同的工艺参数,结晶学组织会有很大的变化^[3],衍射峰的积分强度也会发生显著变化,故 EB-PVD YSZ 涂层的结晶学组织阻碍了对其进行定量的相分析。

通过计算正方相的 c/a 轴比可对 EB-PVD YSZ 涂层的相稳定进行研究。大量文献报道^[2,4,5],正方相的 c/a 轴比随着 Y_2O_3 含量的增加而减小,并且可根据 Miller 等人^[2]得出的方程(见式(1))计算出正方相中的 Y_2O_3 的含量(原子分数,%) $x_{YO_{1.5}}$,或者根据 Brandon 和 Taylor^[6]得出的室温时的关系式(见式(2)),计算出 Y_2O_3 的含量(质量分数,%) $w_{Y_2O_3}$ 。

$$x_{YO_{1.5}} = \frac{1.0223 - c/a}{13.09 \times 10^{-4}} \quad (1)$$

$$w_{Y_2O_3} = \frac{1.0185 - c/a}{11.07 \cdot 10^{-4}} \quad (2)$$

利用上式可检测非平衡正方相 t' - ZrO_2 (Y_2O_3 含量比平衡正方相高)向平衡正方相 t - ZrO_2 (冷却时转变为单

斜相)和立方 ZrO_2 的分解

2 实验结果与讨论

2.1 EB-PVD 热障涂层的相结构

图 1 是未经热循环热障涂层的 XRD 图谱。

分析表明,陶瓷层存在大量的非平衡正方相 t' - ZrO_2 ,还有少量的立方 ZrO_2 和单斜相 m - ZrO_2 。 t' 相与稳定剂 Y_2O_3 含量低的平衡正方相 t 一样,都属于正方晶型,只是显微结构不同^[7]。 t' 相存在大量的孪晶和反相畴界 (APBs)^[4],能与 t 相区分。从 Y_2O_3 - ZrO_2 相图^[5]可知:6%—8%(质量分数) Y_2O_3 - ZrO_2 加热到 Y_2O_3 - ZrO_2 相图中的立方相区或液相区并迅速淬火,就可以形成亚稳的 t' 相^[1]。与平衡正方相 t 不同,非平衡正方 t' 相在冷却时不会转变为单斜相 m ,因而又常把它叫做“不可转化正方相”(nontransformable tetragonal phase)。 t' 相在 Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 陶瓷中起着十分重要的作用,一是因为它的显微裂纹结构可减少热应力或机械应力;二是因为它有利于避免热循环时 t 相向 m 相的破坏性相变(伴有 3%—5% 的体积变化)^[1,5]。因此要获得令人满意的性能, ZrO_2 必须主要由亚稳的非平衡正方相 t' 组成。出现单斜相和立方相是由于陶瓷层沉积后随 EB-PVD 真空室缓冷的结果。Valzah 和 Eaton^[8]报道, Y_2O_3 (8%)- ZrO_2 从高温随炉冷却会形成体积分数约为 50% 的单斜相和立方相,但若快速淬火则可完全保留正方相而不出现单斜相。

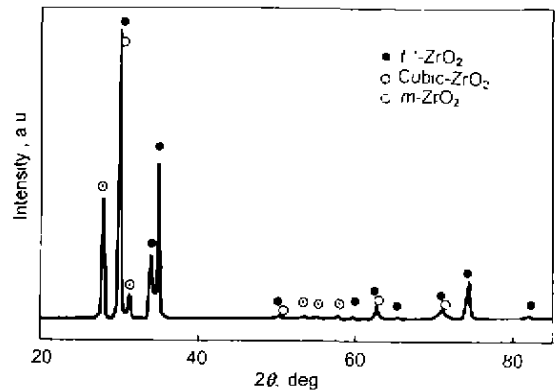


图 1 沉积态热障涂层的 X 射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction pattern of the as deposited ZrO_2 -7% Y_2O_3 coating

2.2 EB-PVD 热障涂层在热循环中的相稳定性分析

从热障涂层在 1050 °C 炉中热循环后的 XRD 图谱(图 2)可以看到,循环 10 次后在 27°—33° 区间出现了正方相或 t' 和立方相的衍射峰,但未发现单斜相衍射峰。在 71°—77° 区间观察到正方相的 004 和 400 峰(图 2a)。通过计算,正方相的晶格常数为 $a=0.51016$ nm, $c=0.51567$ nm,轴比 $c/a=1.0108$,比平衡正方相 t 的轴比值 (1.0160) 低很多,根据式 (1) 或式 (2) 进行计算,对

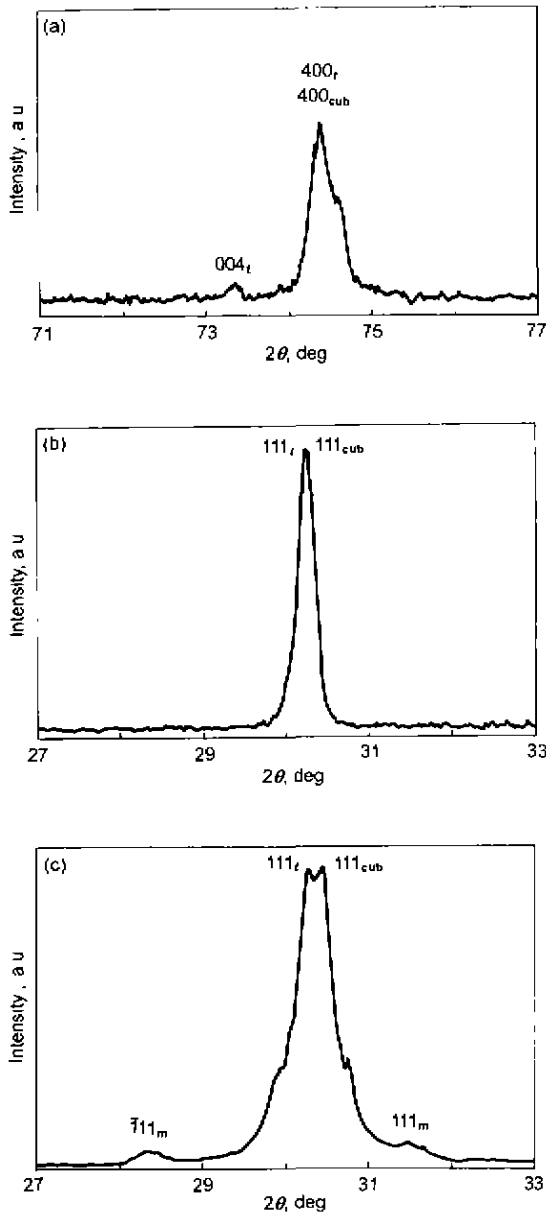


图 2 热障涂层 1050 °C 循环不同次数的 X 射线分析图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ coating after thermal cycling at 1050 °C

(a) 10 cyc (b) 200 cyc (c) 300 cyc

应于轴比 $c/a=1.0108$ 的 Y_2O_3 含量大约是 8.79%(原子分数)或 6.96%(质量分数),从 $ZrO_2-Y_2O_3$ 相图^[5]可知,此成分已超过 Y_2O_3 溶解于平衡正方相 $t-ZrO_2$ 的溶解度极限(原子分数为 4.81%或质量分数为 2.26%),显然循环 10 次后的正方相是 Y_2O_3 含量高的非平衡正方相 $t'-ZrO_2$ 。由于立方相的 400 峰几乎与正方相的 004 和 400 峰相重叠,很难把它们区分出来,故不能分析立方相的存在以及计算它的晶格常数。如果存在立方相,也可能是以 Y_2O_3 含量低的平衡立方相保留,因此可以认为循环 10 次后的陶瓷层由非平衡正方相 $t'-ZrO_2$ 以及可能滞

留的立方 ZrO_2 组成,循环 200 次后仍未观察到单斜相的衍射峰(图 2b)。循环 300 次后,可观察到 ZrO_2 非平衡正方相 t' 分解出来的立方 ZrO_2 (图 2c),并且出现了由平衡正方相 t 转变而来的单斜相 $m-ZrO_2$,但数量很少。通过下述简单的峰高比公式^[10],可粗略估算单斜相含量(质量分数)

$$w_m = \frac{H_{\bar{1}11_m}}{H_{\bar{1}11_m} + H_{111_t}} \quad (3)$$

其中, $H_{\bar{1}11_m}$ 为 $\bar{1}11_m$ 的峰高, H_{111_t} 为 111_t 的峰高。计算得出 $w_m \approx 0.92\%$ 。

表 1 列出了不同循环次数在 400 区计算出的正方相晶格常数轴比 c/a ,以及根据式(1)或式(2)计算出的相应正方相内的 Y_2O_3 含量。可以发现随着热循环次数的增加, c/a 轴比值增加,相应正方相内的 Y_2O_3 含量降低。从 $ZrO_2-Y_2O_3$ 相图^[5]可知,非平衡正方相暴露于高温时,会分解成平衡正方相 t 和立方相^{2,5,11} (t 和立方相中均固溶有 Y_2O_3 ,只是 t 相中 Y_2O_3 含量低,立方相中 Y_2O_3 含量高)。 Y_2O_3 含量低的非平衡正方相 t' 更易于分解成高温平衡正方相 t ,当冷却时高温平衡正方相 t 很容易转变成单斜相 m 。本实验中,随着热循环不断进行,正方相轴比 c/a 增加, Y_2O_3 含量逐渐降低,非平衡正方相逐渐发生高温分解,分解到一定程度就观察到了 $t \rightarrow m$ 转变而来的单斜相。文献^[12,13]报道, $t \rightarrow m$ 转变不仅受 Y_2O_3 成分的影响,而且还受正方相晶粒尺寸以及部分稳定氧化锆 (PSZ) 内应力状态的影响。 $t \rightarrow m$ 转变会引起约 3%—5% 的体积变化,形成大量的微裂纹,从而加速了氧透过 YSZ 涂层的传输,加快了金属粘结层的氧化。

表 1 热循环陶瓷层 X 射线衍射分析

Table 1 X-ray diffraction analysis of top coat $7\%Y_2O_3+ZrO_2$ after thermal cycling

Thermal cycle	a nm	c nm	c/a	Atomic fraction of Y_2O_3 , %
10	0.51016	0.51567	1.0108	8.79
50	0.51016	0.51582	1.0113	8.40
120	0.51028	0.51640	1.0120	7.87
200	0.50984	0.51616	1.0124	7.56
300	0.50912	0.51604	1.0136	6.65

2.3 粘结层的氧化

图 3a 和图 4 是热障涂层 1050 °C 分别循环 100、200 和 300 次后横截面的 SEM 像,中间黑色区域是粘结层氧化产物 (TGO)。可以看出,循环 100 次后氧化膜平均厚度约为 $2 \mu m$ (图 3a)。EDXS 分析表明,此氧化膜层几乎只由 Al_2O_3 组成,但在 Al_2O_3 内各处都探测到 Zr 的存在,值得指出的是, Zr 含量随着离氧化层与陶瓷层分界面距离的增加而减少(图 3b)。循环 200 次后氧化膜厚度

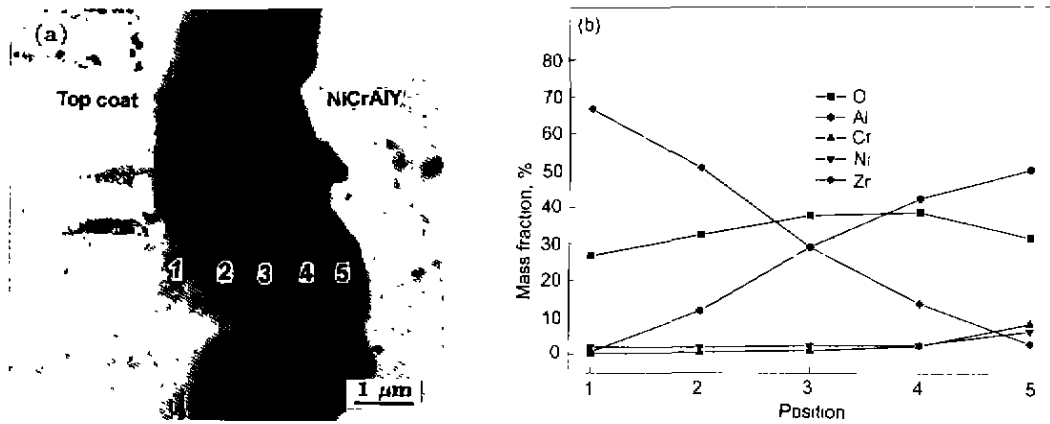


图3 经100次热循环后热障涂层的横截面SEM像及元素分布

Fig.3 Cross-sectional SEM image (a) and element distributions (b) in oxide (black zone in Fig.3a) of TBCs after 100 cyc thermal cycling

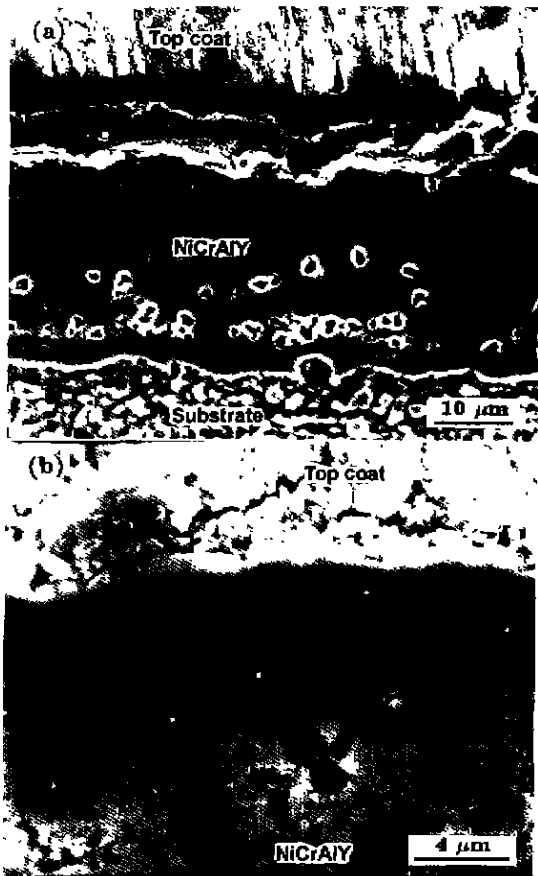


图4 经200和300次热循环后热障涂层的横截面SEM像

Fig.4 Cross-sectional SEM images of TBCs after thermal cycling for 200 cyc (a) and 300 cyc (b) showing oxide layer (Al_2O_3 +little amounts of $\text{Ni}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$) thickness increasing

约为 $3 \mu\text{m}$ (图4a)。EDXS 分析表明, 氧化膜仍几乎只由 Al_2O_3 组成, 可看到氧化膜附近的粘结层出现厚度约

为 $5-6 \mu\text{m}$ 的贫 Al 带。循环 300 次后, 氧化膜主要由 Al_2O_3 组成, 在陶瓷层附近的 Al_2O_3 中观察到少量富 Zr 沉淀相, 而在粘结层附近的 Al_2O_3 中存在较多的富 Ni 及 Cr 的氧化物。在截面的许多区域观察到比较严重的内氧化, 粘结层氧化物呈手指状 (finger-like) 伸入到粘结层内 (图4b)。伸入到粘结层内的黑色手指状氧化物以 Al_2O_3 为主, 含有少量 $\text{Ni}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 尖晶石。从循环 300 次后的热障涂层样品取下部分陶瓷层, 观察到其内表面呈深灰色。XRD 分析显示, 陶瓷内表面主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, NiO , $\text{Ni}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$, NiCrO_4 及 NiCr_2O_7 尖晶石等组成。

热障涂层在氧化过程中, 陶瓷层与 NiCrAlY 粘结层分界面最初形成几乎只由 Al_2O_3 组成的氧化物。这主要是由于 Al 对氧的亲合力比粘结层中其它成分强, 出现 Al 的选择性氧化^[14]。粘结层晶粒细小(平均晶粒尺寸小于 100 nm)^[15], 纳米晶化也可促进 Al 的选择性氧化^[16]。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 长大缓慢, 保护性良好, 因此, $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 循环 200 次以后, 氧化膜仍然是均匀连续且厚度约为 $3 \mu\text{m}$ 的一薄层。

氧化层内存在元素 Zr, 从 NiCrAlY 粘结层与 TGO 分界面向 TGO 与陶瓷层分界面方向呈正梯度, 表明在 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 循环氧化的过程中, 部分 Al_2O_3 膜是通过还原 ZrO_2 形成的 (在此温度下, 热力学条件是允许的, 因为在 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\Delta G_{\text{ZrO}_2} (= -844.2 \text{ kJ/mol}) > \Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3} (= -832.1 \text{ kJ/mol})$), 这样 Zr 原子被陷在 Al_2O_3 膜内, 并能进一步向氧化膜的内部区域扩散。在 TGO 与 ZrO_2 分界面附近存在富 Zr 沉淀相, 表明此处 Zr 达到了在 Al_2O_3 中的溶解度极限。

Ni-Cr-Al-Y 合金氧化形成 Al_2O_3 氧化膜时以氧向内扩散为主^[17]。随着循环氧化的不断进行, 粘结层中的 Al 逐渐贫化, 当粘结层不足以提供完全生成 Al_2O_3 氧化

膜所需的 Al 量时, 层内的 Ni、Cr 就会氧化, 形成 Ni 及 Cr 的氧化物, 因而随后形成的 Al_2O_3 膜把 Ni、Cr 氧化物包围其中。随着氧化的继续进行, Al 进一步贫化, 发生了比较严重的内氧化 (如图 4), 形成更多的 NiO 和尖晶石等。

NiO 和尖晶石的形成, 导致应力增加, 从而大大降低陶瓷涂层的抗剥落力; 1050 °C 循环 300 次后, 尽管出现的单斜相数量很少, 但所引起的相变应力对陶瓷层的抗剥落也会产生一定的影响。随着热循环的继续进行, 氧化物长大应力、相变应力等因素能引起热障涂层失效。

3 结论

(1) 用 EB-PVD 方法沉积的陶瓷层主要由非平衡正方相和少量立方相及单斜相 ZrO_2 组成。在 1050 °C 循环氧化过程中, 随着循环次数的增加, 陶瓷层非平衡正方相 (t') 的 c/a 轴比值逐渐增加 (即 Y_2O_3 含量逐渐减少), 非平衡正方相逐渐分解成平衡正方相 (t) 和立方相。循环 300 次后, 观察到少量从 $t \rightarrow m$ 相变而来的单斜相 ZrO_2 。

(2) EB-PVD 热障涂层 1050 °C 循环 200 次, 粘结层氧化物非常薄, 厚度约为 3 μm , 且几乎只由 Al_2O_3 组成, 表明溅射 NiCrAlY 涂层适宜作热障涂层的粘结层。氧化层内存在元素 Zr, 表明部分 Al_2O_3 是通过还原 ZrO_2 形成的。

(3) 随着热循环的继续进行, 陶瓷层中出现单斜相, 粘结层中 Al 不断贫化, 氧化层中出现 NiO 及尖晶石等, 这些都能引起应力集中, 导致涂层失效。

感谢金涛研究员提供镍基单晶高温合金及楼翰一研究员为制备 NiCrAlY 涂层给予的热情指导和帮助

参考文献

- [1] Miller R A. *Surf Sci Technol*, 1987; 30: 1
- [2] Miller R A. *Sci Technol Zirconia*, 1981, 3: 241
- [3] Rigney D V, Viguie R, Wortmann D J, Shelby D W. *J Thermal Spray Technol*, 1997; 6(2): 167
- [4] Heuer A H, Chaim R, Lanteri V. In: Sōmiya S, Yamamoto N, Yanagida H eds., *Advances in Ceramics, Vol 24A: Science and Technology of Zirconia III*. Westerville, OH: American Ceramic Society, 1988: 3
- [5] Scott H G. *J Mater Sci*, 1975; 10: 1527
- [6] Brandon J R, Taylor R. *Surf Coat Technol*, 1991, 46: 75
- [7] Sheu T S, Tien T Y, Chen I W. *J Am Ceram Soc*, 1992; 75: 1108
- [8] Miller R A, Garlick R G, Smialek J L. *Am Ceram Soc Bull*, 1983; 62: 1355
- [9] Valzah J R V, Eaton H E. *Surf Coat Technol*, 1991, 46: 289
- [10] Jones R L, Mess D. *Surf Coat Technol*, 1996; 86/87: 94
- [11] Lange F F, Dunlop G L, Davis B I. *J Am Ceram Soc*, 1986; 69: 237
- [12] Lange F F. *J Mater Sci*, 1982, 17: 240
- [13] Matsui M, Soma T, Oda I. *Adv Ceram*, 1984, 12: 198
- [14] Stecura S. *Thin Solid Films*, 1989, 182: 121
- [15] Li M H, Zhang Z Y, Sun X F, Hu W Y, Guan H R. *Mater Rev*, 2001; 15(1): 71
(李美娟, 张重远, 孙晓峰, 胡望宇, 管恒荣. 材料导报, 2001, 15(1), 71)
- [16] Wang F. *Oxid Met*, 1997; 48: 21
- [17] Reddy K P R, Smialek J L, Cooper A R. *Oxid Met*, 1982, 30: 429