

CoCrAlY 表面改性后热障涂层高温氧化及热震性能

韩志勇, 丘珍珍, 史文新, 丁坤英

(中国民航大学 天津市民用航空器适航与维修重点实验室, 天津 300300)

摘 要: 采用大气等离子喷涂技术 (APS) 在镍基高温合金表面制备了 CoCrAlY 粘结层, 利用电子束蒸发镀膜在 CoCrAlY 表面蒸镀纳米铝膜, 并使用强流脉冲电子束熔敷纳米铝膜进行表面改性, 最后使用 APS 在表面改性后的 CoCrAlY 表面沉积陶瓷层制备了热障涂层. 在空气环境中对热障涂层进行高温氧化试验和热震试验. 结果表明, CoCrAlY 表面改性后热障涂层经 1 050 °C 静态空气氧化后, 界面处生成的热生长氧化物 (TGO) 具有较高的连续性和致密性, 有效阻碍了氧化的进一步发展且避免尖角型氧化物的形成, 提高了热障涂层的抗氧化能力; 在 1 050 °C 高温加热后 10 °C 水淬热震条件下, 脱落率仅为 2% 左右.

关键词: 强流脉冲电子束; 微观形貌; 高温氧化; 热震

中图分类号: TG 495; TG 174.4

文献标识码: A

doi: 10.12073/j.hjxb.2019400148

0 序 言

随着航空航天技术的快速发展, 航空发动机的叶片及其它热端部件面临着更加苛刻的高温氧化问题. 因此, 提高航空发动机关键结构部件的抗高温氧化能力是目前亟待解决的问题^[1-2]. 热障涂层 (thermal barrier coating, TBC) 是应用在高温合金表面的一种多层材料, 它起到保护基底高温合金的作用^[3]. 典型的热障涂层体系由粘结层和 Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 陶瓷层组成, 与高温合金基体直接接触的是粘结层, 最外层是陶瓷层. 粘结层的作用是将陶瓷层和基底更好地结合到一起, 起到改善高温合金与陶瓷层之间的物理相容性和高温抗氧化的作用^[4]. 陶瓷层主要起隔热作用, 降低高温合金的工作温度, 同时还起抗腐蚀、冲刷和侵蚀作用^[5]. 热障涂层具有良好的耐高温、耐冲刷、抗腐蚀和低导热性能, 被广泛应用于航空发动机高温部件如燃烧室、叶片的热防护^[6-10]. 服役于高温且富氧环境中的热障涂层受到热循环的反复作用会发生剥落失效, 主要是由粘结层中的金属元素氧化后形成热生长氧化物 (thermally grown oxide, TGO) 与粘结层之间界面的破坏造成的, TGO 的成分和形态决定了热障涂层的使用寿命^[1, 11-13]. 随着热循环的不断进行, 热

障涂层过渡层中的 Al 元素逐渐贫化, 最终在粘结层与 TGO 界面处留下 Al 元素空位, 生成其它大颗粒氧化物, 造成应力集中, 形成裂纹源, 最终导致热障涂层失效^[14].

通过增大粘结层表层的 Al 含量来抑制贫铝带的产生, 加快 Al 氧化来抑制 Co, Cr 等金属的氧化. 同时使用表面改性技术来改善粘结层表面成分的不均匀, 是提高热障涂层使用寿命的有效手段^[15-16].

文中结合电子束真空镀膜技术和强流脉冲电子束技术, 对预先在金属基体表面制备 CoCrAlY 粘结层进行表面改性后, 使用 APS 技术在 CoCrAlY 表面沉积陶瓷层制备了 CoCrAlY 表面改性后热障涂层, 并以航空发动机应用为背景, 研究了热障涂层在高温环境下的微观形貌、抗氧化和抗热震性能, 为提高热障涂层服役寿命研究提供试验和理论依据.

1 试验方法

热障涂层制备所用的金属基体材料为 GH4169 镍基高温合金, 合金的主要化学成分如表 1. 粘结层材料选用型号为 Praxair Co-110, 成分为 Co-23Cr-13Al-0.5Y 的 CoCrAlY 粉末. 陶瓷层材料选用型号为 Praxair Al-1075, 成分为 7% (质量分数) Y_2O_3 和 ZrO_2 混合物的 YSZ 粉末. 铝膜材料选用纯度为 99.999%, 颗粒直径和高度为 3 mm 的圆柱形铝颗粒.

采用 Praxair 3710 型大气等离子喷涂 (APS) 设备在 金属基体上制备粘结层和陶瓷层, 喷涂参数见表 2.

表 1 镍基高温合金 GH4169 主要化学成分 (质量分数, %)
Table 1 Main chemical components of Ni-based superalloy GH4169

Ni	Cr	Nb + Ta	Mo	Ti	Al	Si	其它
52.51	19.54	5.42	3.05	1.07	0.63	0.14	18.41

表 2 大气等离子喷涂热障涂层工艺参数
Table 2 Processing parameters of thermal barrier coating by APS

涂层	电压 U/V	电流 I/A	喷涂距离 L/mm	氩气流量 $Q_{Ar}/(L \cdot min^{-1})$	氢气流量 $Q_H/(L \cdot min^{-1})$	氮气流量 $Q_N/(L \cdot min^{-1})$
粘结层	37.9	845	85	60	110	40
陶瓷层	38	850	72	60	30	30

热障涂层制备用金属基体尺寸为 25 mm × 25 mm × 6 mm. 喷涂前对金属基体进行预处理, 用丙酮清洗去除基体表面污渍并喷砂处理, 从而获得有利于粘结层沉积的表面粗糙度. 喷涂粉末需要预先放置在 80 ℃ 的箱式保温炉进行干燥处理. 采用 APS 在预处理后的基体表面沉积厚度为 160 μm 的 CoCrAlY 粘结层; 利用 DZS-500 型电子束蒸发镀膜设备在粘结层上蒸镀约 600 nm 厚度的铝膜, 蒸镀完成后, 待腔室冷却迅速取出试样; 利用 HOPE-1 型强流脉冲电子束设备对沉积铝膜后的试样进行轰击处理熔敷铝膜; 为了增大陶瓷层沉积过程中的结合力, 将经过强流脉冲电子束轰击处理的 CoCrAlY 表面进行喷砂处理后, 用 APS 沉积厚度为 300 μm 的陶瓷层制备了热障涂层.

高温氧化试验是在型号为 KSL-1500X 的电阻炉中进行, 热障涂层试样置于已经进行干燥处理的氧化铝坩埚内, 并放置在 1 050 ℃ 电阻炉中, 氧化时间为 100 h, 每隔一定时间取出试样冷却至常温后, 用精度为 0.01 mg 的电子天平进行称重. 在高温氧化试验过程中的前 10 h, 每间隔 1 h 取出称重; 之后的 90 h, 每间隔 10 h 取出称重. 将高温氧化增重结果绘成氧化动力曲线. 高温氧化前后, 利用扫描电镜进行热障涂层的微观形貌观察分析, 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 对热障涂层的界面进行物相分析.

热震试验也是在型号为 KSL-1500X 的电阻炉中进行, 热障涂层试样置于 900 ℃ 的电阻炉中, 恒温氧化 2 h, 随后将电阻炉温度提升至 1 050 ℃, 恒温氧化 15 min 后, 迅速取出并淬入 10 ℃ 的水中, 试样完全冷却后, 取出并使用压缩空气吹干, 将此

记作一次热震. 重复进行热震试验, 直至试样表面出现微裂纹和脱落. 记录热障涂层表面宏观及微观变化.

2 试验结果与分析

2.1 高温氧化前后热障涂层的显微组织

图 1 为高温氧化前热障涂层的截面形貌, 热障涂层界面存在几十微米大小的胞状体, 这些胞状体形成了波浪型形貌. 这是因为热障涂层粘结层表面经过强流脉冲电子束轰击处理后, 粘结层表面发生了重熔形成了离散的胞状体.

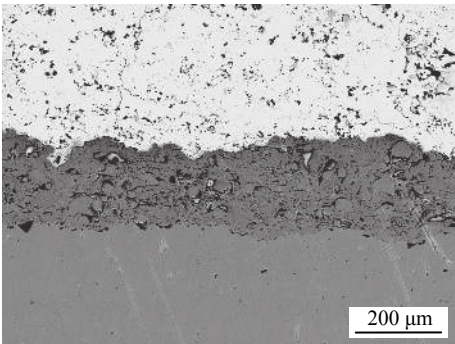


图 1 高温氧化前热障涂层的截面形貌
Fig. 1 Section morphology of thermal barrier coating before high temperature oxidation

图 2 为热障涂层高温氧化后的截面形貌, 与高温氧化前相比, 高温氧化后陶瓷层和粘结层界面生成一层均匀的 TGO. 将图 2 中 TGO 局部放大, 并进行线扫描如图 3 所示.

热障涂层高温氧化后生成的 TGO 的形貌十分规整, 其内部以及边界均保持完整, 而且热障涂层内部致密性十分高. 陶瓷层、TGO 和重熔层三者之

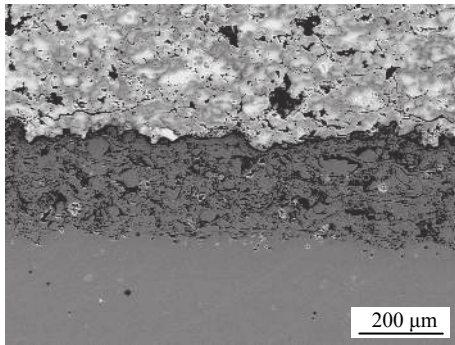


图 2 高温氧化后热障涂层的截面形貌

Fig. 2 Section morphology of thermal barrier coating after high temperature oxidation

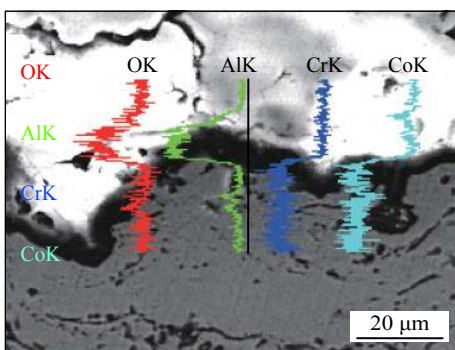


图 3 高温氧化后热障涂层的截面线扫描

Fig. 3 Section line-scanning of thermal barrier coating after high temperature oxidation

间结合的较为紧密; TGO/陶瓷层界面处的铝的含量维持较高水平, Co 和 Cr 的含量在靠近 TGO 区域开始下降且维持在很低水平后不再变化。

图 4 为热障涂层高温氧化前和在 1 050 ℃ 经 100 h 高温氧化后的 XRD 图谱。通过对高温氧化前后热障涂层界面处物质的相分析, 发现高温氧化后热障涂层界面处生成的 TGO 是由大量氧化铝和微量的氧化钴组成。

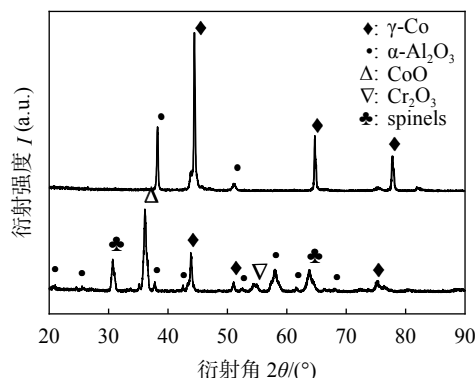


图 4 高温氧化前后热障涂层的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of thermal barrier coating before and after high temperature oxidation

2.2 热障涂层高温氧化动力学分析

图 5 为热障涂层在 1 050 ℃ 的高温氧化动力学曲线。由图 5 可知, 高温氧化过程中, 热障涂层持续增重, 界面处不断有 TGO 生成, 随着高温氧化时间推移热障涂层增重速率逐渐降低。高温氧化初期 (0 ~ 10 h), 热障涂层增重较为明显, 平均增重率为 0.72 mg/h; 高温氧化中期 (10 ~ 70 h), 随着时间延长, 热障涂层增重趋于缓慢, 平均增重率为 0.027 mg/h; 在高温氧化 70 h 之后, 热障涂层增重基本趋于稳定状态, 平均增重率为 0.01 mg/h。

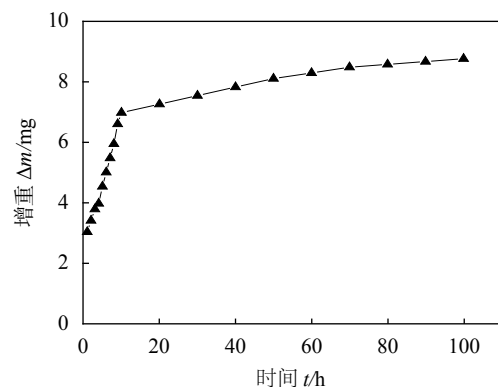


图 5 热障涂层高温氧化动力学曲线

Fig. 5 High temperature oxidation kinetic curve of thermal barrier coating

高温氧化前期热障涂层增重速率快是因为在氧化初期为氧化膜形成期, 经过表面改性的热障涂层界面铝含量较多, 氧含量也多, 促使氧化速度加快, 铝迅速被氧化生成致密的氧化铝。而随着过程的进行, 高温氧化后期几乎增重趋于缓慢至几乎稳定状态, 是由于高温氧化初期生成的致密氧化铝有效阻止了外界氧进入热障涂层内部进一步的发生氧化反应。

2.3 热震性能分析

热障涂层的热震试验共进行了 200 次, 在第 150 次热震试验后, 热障涂层表面边缘处局部出现少量细微裂纹, 裂纹未贯穿整个涂层, 局部出现开裂现象如图 6a 所示。热震 200 次后, 热障涂层表面边缘处发生脱落, 脱落面积约占热障涂层总面积的 2% 左右, 如图 6b 所示。

热障涂层在热震过程中未出现垂直于试样表面的裂纹和贯穿性裂纹, 且脱落率仅为 2% 左右, 说明该热障涂层的热震性能较好。粘结层熔覆铝膜后热障涂层界面形貌得到改善, 消除了热喷涂技术本身所带的缺陷, 重熔层的形成缓解了原先热障涂

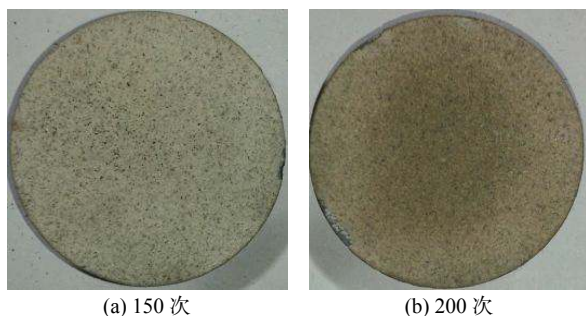


图 6 热障涂层热震后的宏观形貌

Fig. 6 Macroscopic morphology of thermal barrier coating after thermal shock

层中界面存在尖锐起伏所导致的应力集中问题。此外,电子束改善热障涂层界面应力集中问题同时,使得一定量的铝熔敷进热障涂层粘结层,促进其快速生长出致密的均匀氧化铝,抑制 TGO 生长,很大程度上减少生长应力,使得界面处的开裂倾向降低,从而保证热障涂层的热循环服役寿命。

3 结 论

(1) CoCrAlY 表面改性后热障涂层经 1 050 ℃ 静态空气氧化后,界面处生成的 TGO 具有较高的连续性和致密性,有效阻碍了氧化的进一步发生且避免尖角型氧化物的形成,提高了热障涂层的抗高温氧化能力。

(2) CoCrAlY 表面改性后热障涂层在 1 050 ℃ 高温加热后 10 ℃ 水淬热震条件下,脱落率仅为 2% 左右,具有较好的热震性能。

(3) 采用电子束真空镀膜技术和强流脉冲电子束技术相结合对粘结层进行熔敷铝膜的表面改性处理,可以将铝原子熔敷进粘结层表层,实现对热障涂层界面铝含量的干预,有效控制 TGO 的生长,抑制界面处贫铝带的形成,增大界面的结合力,提高涂层的服役寿命。

参考文献:

- [1] Han J C, Guo P, Luo J X, *et al.* Interface fracture toughness and fracture mechanisms of thermal barrier coatings investigated by indentation test and acoustic emission technique[J]. *China Welding*, 2016, 25(3): 63 – 70.
- [2] 朱 晨, 于建海, 郭亚飞, 等. 航空发动机热障涂层存在的问题及其发展方向 [J]. *表面技术*, 2016, 45(1): 13 – 19.
Zhu Chen, Yu Jianhai, Guo Yafei, *et al.* Problems of aircraft engine thermal barrier coating and its developing direction[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(1): 13 – 19.
- [3] 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.
Zhou Yichun, Liu Qixing, Yang Li, *et al.* Failure mechanism and life prediction of thermal barrier coatings[J]. *Journal of Solid Mechanics*, 2010, 31(5): 504 – 531.
- [4] Schulz U, Leyens C, Fritscher K, *et al.* Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings[J]. *Aerospace Science and Technology*, 2003, 7(1): 73 – 80.
- [5] Beck T, Trunova O, Herzog R, *et al.* TBCs for gas turbines under thermomechanical loadings: failure behaviour and life prediction[J]. *Energy and Power Engineering*, 2013, 33(4): 647 – 653.
- [6] 周宏明, 易丹青, 余志明, 等. 热障涂层的研究现状与发展方向 [J]. *材料导报*, 2006, 20(3): 4 – 8.
Zhou Hongming, Yi Danqing, Yu Zhiming, *et al.* Research status and development tendency of thermal barrier coatings[J]. *Materials Review*, 2006, 20(3): 4 – 8.
- [7] Lima R S, Marple B R. Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects[J]. *Materials Science and Engineering*, 2008, 485(1): 182 – 193.
- [8] Jamali H, Mozafarinia R, Razavi R S, *et al.* Comparison of thermal shock resistances of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(8): 6705 – 6712.
- [9] Daroonparvar M, Yajid M A M, Yusof N M, *et al.* Investigation of three steps of hot corrosion process in Y₂O₃ stabilized ZrO₂ coatings including nano zones[J]. *Journal of Rare Earths*, 2014, 32(10): 989 – 1002.
- [10] 王红英, 李志军, 汤伟杰, 等. 等离子喷涂氧化锆涂层及激光重熔涂层的摩擦磨损性能 [J]. *焊接学报*, 2014, 35(4): 41 – 44.
Wang Hongying, Li Zhijun, Tang Weijie, *et al.* Friction and wear properties of the zirconia coatings prepared by plasma spraying and laser remelting[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2014, 35(4): 41 – 44.
- [11] Trunova O, Beck T, Herzog R, *et al.* Damage mechanisms and life-time behavior of plasma sprayed thermal barrier coating systems for gas turbines-Part I: experiments[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(20): 5027 – 5032.
- [12] Jin Y, Yu H, Yang D, *et al.* Effects of complexing agents on acidic electroless nickel deposition[J]. *Rare Metals*, 2010, 29(4): 401 – 406.
- [13] 蔡 杰. 强流脉冲电子束作用下热障涂层热生长氧化物生长行为与应力状态 [D]. 江苏: 江苏大学, 2015.
- [14] 纪朝辉, 王敏转, 冯日宝, 等. 超音速颗粒轰击处理对 MCrAlY 涂层氧化行为的影响 [J]. *焊接学报*, 2008, 29(11): 29 – 32.
Ji Zhaohui, Wang Minzhuan, Feng Ribao, *et al.* Effect of supersonic fine particles bombarding on oxidation behavior of MCrAlY coating[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2008, 29(11): 29 – 32.

参考文献:

- [1] Mayappan R, Ahmad Z A. Effect of Bi addition on the activation energy for the growth of Cu_5Zn_8 intermetallic in the Sn-Zn lead-free solder[J]. *Intermetallics*, 2010, 18: 730 – 735.
- [2] Lee Y G, Duh J G. Interfacial morphology and concentration profile in the unleaded solder/Cu assembly[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1999, 10(1): 33 – 43.
- [3] Wang M C, Yu S P, Chang T C, *et al.* Kinetics of intermetallic compound formation at 91Sn-8.55Zn-0.45Al lead-free solder alloy/Cu interface[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 381: 162 – 167.
- [4] Huang H Z, Wei X Q, Zhou L. Growth kinetics of intermetallic compounds at the interface of liquid Sn-9Zn/Cu[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 233 – 235: 2323 – 2327.
- [5] 薛 鹏, 王克鸿, 周 琦, 等. Sn-Zn-Nd 钎料焊点高温时效界面组织演变 [J]. *焊接学报*, 2016, 37(1): 33 – 36.
- Xue Peng, Wang Kehong, Zhou Qi, *et al.* Transformation of interfacial microstructure in aged Sn-Zn-Nd solder joint[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2016, 37(1): 33 – 36.
- [6] Wang F J, Huang Y, Tian S, *et al.* Effect of cooling and aging on microstructure and mechanical properties of Sn-9Zn solder[J]. *China Welding*, 2017, 26(1): 37 – 43.
- [7] 帅歌旺, 周清泉, 黄惠珍. Sn-9Zn/Cu 焊点界面金属间化合物层结构研究 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2016, 36(5): 548 – 551.
- Shuai Gewang, Zhou Qingquan, Huang Huizhen. Interface structure of Sn-9Zn/Cu lead-free solder joints[J]. *Special Casting and Non-ferrous Alloys*, 2016, 36(5): 548 – 551.
- [8] Wei X Q, Li Y H, Huang H Z. Effects of sulfur on the properties of Sn-9Zn as lead-free solder[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 46(2): 1067 – 1071.
- [9] Sharma R C, Chang Y A. *Bulletin of alloy phase diagrams*[M]. ASM: Ohio, 1986.
- [10] Suganuma K, Niihara K, Shoutoku T, *et al.* Wetting and interface microstructure between Sn-Zn binary alloys and Cu[J]. *Journal of Materials Research*, 1998, 13(10): 2859 – 2865.
- [11] Lee C S, Shieu F S. Growth of intermetallic compounds in the Sn-9Zn/Cu joint[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, 35(8): 1660 – 1664.
- [12] Chen W X, Xue S B, Wang H, *et al.* Reliability studies of Sn-9Zn/Cu and Sn-9Zn-0.3Ag/Cu soldered joints with aging treatment[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2010, 21: 779 – 786.
- [13] Suganuma K. *Advances in lead-free electronics soldering*[J]. *Current Opinion in Solid State Materials Science*, 2001, 5: 55 – 64.
- [14] Yu S P, Hon M H, Wang M C. The adhesion strength of a lead-free solder hot-dipped on copper substrate[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, 29(2): 237 – 243.
- [15] Kim D G, Jang H S, Jung S B. Kinetics of intermetallic layer growth and interfacial reactions between Sn-8Zn-5In solder and bare copper substrate[J]. *Materials Science & Technology*, 2013, 21(3): 381 – 386.
- [16] Lin W H, Chuang T H. Interfacial reactions between liquid Sn-8Zn-3Bi solders and Cu substrates[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2003, 12(4): 452 – 455.

第一作者简介: 黄惠珍, 女, 1977 年出生, 博士, 副教授. 主要研究方向为电子封装材料. 已发表论文 30 余篇. Email: hzhuang@ncu.edu.cn

[上接第 22 页]

- [15] 韩志勇, 韩 剑, 靖珍珠. HCPEB 作用下镀铝 CoCrAlY 涂层的表面微观结构状态 [J]. *焊接学报*, 2016, 37(11): 31 – 34.
- Han Zhiyong, Han Jian, Jing Zhenzhu. Surface microstructure of aluminized CoCrAlY coating irradiated by high current pulsed electron beam[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2016, 37(11): 31 – 34.

- [16] 靖珍珠. 表面铝分布对 MCrAlY 粘结层高温氧化行为的影响 [D]. 天津: 中国民航大学, 2016.

第一作者简介: 韩志勇, 男, 1970 年出生, 博士, 教授. 主要从事涂层材料制备与计算. 发表论文 10 余篇. Email: zyhan@cauc.edu.cn