

三种热障涂层的组织性能

潘可耕¹, 黄成全², 范洪峰³

(1. 黑龙江工程学院 产学研合作办公室, 哈尔滨 150050; 2. 沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司, 沈阳 110043;

3. 大唐七台河发电有限责任公司, 黑龙江 七台河 154600)

摘 要: 采用等离子喷涂技术制备了三种不同材料的热障涂层(TBC), 对涂层进行了组织性能的分析比较。结果表明, Al-1075 的 TBC 结合强度最高, 为 24.66 MPa, 具有良好的抗热震性能; KF-230 的 TBC 结合强度最低, 为 16.06 MPa; LG-210 的 TBC 结合强度居中, 抗热震性能最差。分析认为, 氧化物层(TGO)在热障涂层中的失效起至关重要的作用, TGO 是裂纹的产生源, 是裂纹扩展的通道, 是热障涂层系统中的最薄弱环节。因此抑制 TGO 是提高涂层结合强度、改善涂层抗热震性能的重要措施。

关键词: 热障涂层; 涂层组织性能; 等离子喷涂

中图分类号: TG148 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2007)07-049-04



潘可耕

0 序 言

热障涂层(TBC)的作用是将基体金属和高温环境隔离开来, 以便在不提高基体金属耐温能力的情况下提高整体结构的使用温度。基于这种使用条件的特点, 热障涂层应具有耐高温、绝热、抗热震、高的化学稳定性、低的涂层密度、高的结合强度和长的使用寿命的特点^[1,2]。热障涂层通常是由两层涂层组成, 底层为 MCrAlY 粘结层, 工作面层为陶瓷涂层。

工作面材料一般选用 ZrO_2 , 因为它具有熔点高、热导率低、线膨胀系数较大的特点; 与金属基体较接近, 具有良好的抗热冲击性能; ZrO_2 涂层具有高孔隙率和应变容限性, 能够缓解热循环带来的热应力; ZrO_2 耐高温氧化, 具有优良的高温化学稳定性等。

单纯的 ZrO_2 具有单斜(M)、四方(T)与立方(C)三种晶型, 在实际应用中, 要加入一定的稳定剂(如 CaO, MgO, Al_2O_3 , Y_2O_3 , CeO 等)对 ZrO_2 进行改性稳定化处理, 改变马氏体相变温度范围或抑制它的发生, 使陶瓷材料在使用温度范围内保持 C 或 T 结构。含 6%~8% Y_2O_3 的 ZrO_2 涂层主要是由非平衡四方相(T)、少量 M 和 C 组成。T 相是介稳定相, 主要特征是不可转变性, 即在热循环条件下不发生 T \rightarrow M 的转变, 保证热障涂层的高温稳定性^[3], 已经广泛应用于航空航天、冶金、电力等各个行业。

作者针对三种不同成分和不同含量稳定剂的

ZrO_2 热障涂层, 进行了涂层结合强度、热震性能和氧化物层(TGO)对涂层裂纹影响的研究, 为热障涂层的研究和应用提供一定的依据。

1 试验条件

1.1 试验材料

试件为 GH536 镍基高温合金。打底层材料均为 NiCoCrAlY 粉末材料。工作面分别选用牌号为 Al-1075 进口的 $ZrO_2 + 13\% Y_2O_3$, 牌号为 KF-230 自行研制的 $ZrO_2 + 8\% Y_2O_3$ 和牌号为 LG-210 国产的 $ZrO_2 + 24\% MgO$ 三种陶瓷粉末材料, 粉末粒度均为 70~50 μm 。

1.2 试验设备及试验方法

涂层的制备选用瑞士生产的 R-750C 等离子喷涂设备, 喷涂工艺参数如表 1 所示。试件表面先进行喷砂处理, 然后进行打底层的喷涂, 涂层厚度 100 μm , 最后进行工作面涂层的喷涂, 涂层厚度 300 μm 。

涂层结合强度的测试参照国家标准 GB 8642—2002《热喷涂抗拉结合强度的测定》进行。拉伸试验机选用日本生产的 AG-5000A 万能拉伸机, 在室温条件下进行拉伸, 加载速度 2 mm/min。在 SX2-25-13 型高温箱式电阻炉中进行 1100 $^{\circ}C$ 条件下的涂层热震试验。将高温箱式电阻炉缓慢升温到 1100 $^{\circ}C$ 后, 将试样放入炉中保温 4 min 后取出立即放入室温下的水中进行循环水淬, 直至涂层剥落失效。采用德国莱卡公司生产的 MEF-4 型金相显微镜对腐蚀后的试样进行显微组织分析。采用

表 1 喷涂工艺参数
Table 1 Plasma spraying parameters

参数	电流 I/A	电压 U/V	主气压力 p_1/MPa	氩气流量 $q_1/(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$	辅气压力 p_2/MPa	氩气流量 $q_2/(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$	送粉速率 $v/(\text{g}\cdot\text{min}^{-1})$	喷涂距离 d/mm	喷涂角度 $\alpha(^{\circ})$
LG-210	550	55	0.48	80	0.42	20	40	100	90
工作层 KF-230	550	55	0.48	80	0.42	20	40	100	90
Al-1075	550	55	0.48	80	0.42	20	40	100	90
打底层涂层 NiCoCrAlY	480	55	0.48	80	—	—	40	100	90

英国剑桥 LEO 公司生产的 S360 型扫描电镜对腐蚀后的金相试样及热震后的试样进行分析。

2 试验结果及分析

2.1 三种涂层对结合强度的影响

图 1 为三种涂层的结合强度试验结果,从图中可以看出,Al-1075 涂层的结合强度最高,为 24.66 MPa; KF-230 涂层的结合强度最低,为 16.06 MPa; LG-210 涂层的结合强度居中。从试验数据的分散性上看, KF-230 涂层的数据分散性最小,而其它两种涂层的数据分散性较大。另外,在试验中发现,结合强度高的试样,涂层失效大部分发生在打底层与基体界面,即在打底层与基体之间脱落;而结合强度低的涂层失效几乎完全发生在陶瓷工作层与打底层之间,陶瓷工作层整体从打底层上脱落。

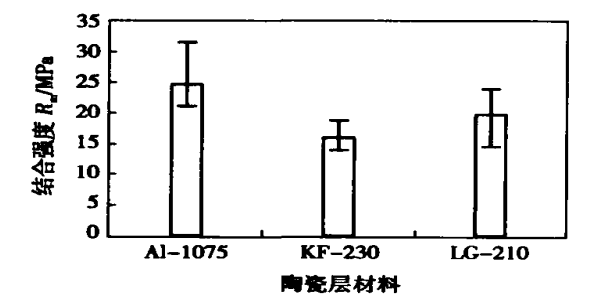


图 1 不同涂层的结合强度
Fig. 1 Bonding strength of different ceramic coatings

图 2 是不同涂层的显微组织。图 2a 为 Al-1075 涂层组织,熔化状况很好, Y_2O_3 和 ZrO_2 的分布很均匀,因此表现出较好的结合性能;图 2b 为 KF-230 的涂层组织, Y_2O_3 和 ZrO_2 分布不均匀,因此结合强度较低;图 2c 为 LG-210 涂层组织,熔化状态不良,未完全熔化颗粒较多,结合强度不高;图 2d 为打底层涂层组织,与基材结合良好。

2.2 三种涂层对热震性能的影响

表 2 为三种涂层材料的热震性能试验结果,图 3 为 Al-1075 涂层热震前后的组织形貌。

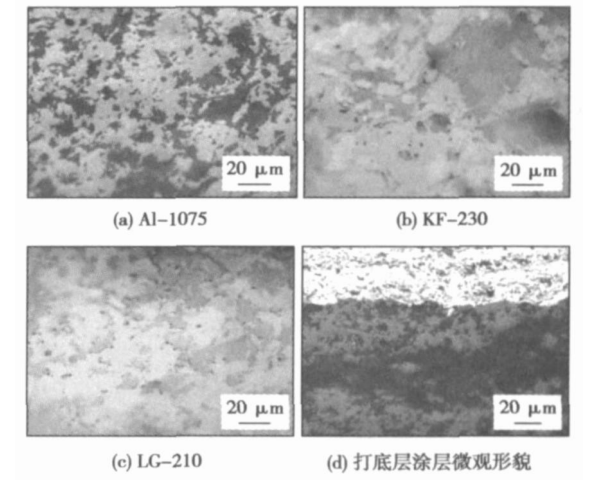


图 2 不同涂层的显微组织
Fig. 2 Microstructures of different ceramic coatings

表 2 不同陶瓷涂层的热震试验结果
Table 2 Thermal shocking results of different TBCs

陶瓷工作层材料	出现微裂纹的热震次数	出现涂层脱落的热震次数
Al-1075	17	19
FK-230	10	15
LG-210	6	13

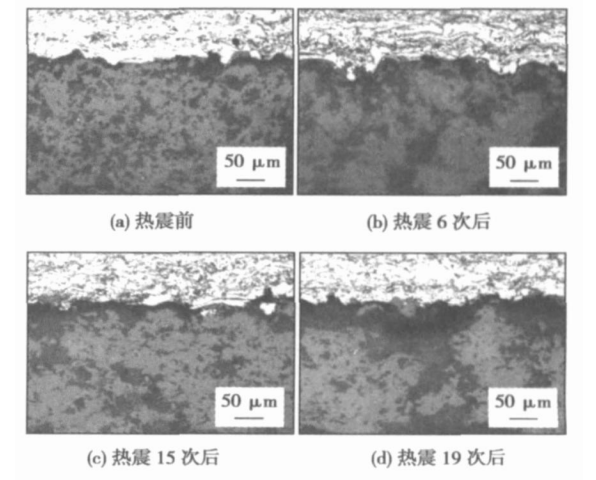


图 3 Al-1075 涂层热震前后的组织形貌
Fig. 3 Microstructures of Al-1075 coating before and after thermal shocking test

从热震试验结果和组织形貌看, Al-1075 为工作层的热障涂层表现出良好的抗热震性能, 图 3a 是热震前的涂层组织形貌; 图 3b 是在热震 6 次时的涂层组织形貌, 涂层的组织结构无明显变化; 图 3c 是在热震 15 次时的涂层组织形貌, 涂层出现网络状的微小裂纹; 图 3d 是在热震 19 次时的涂层组织形貌, 可以看到在底层和工作层之间有裂纹产生, 并且工作层内有纵向裂纹出现, 有一试样的一角有少许涂层脱落。KF-230 为工作层的涂层在热震进行到 10 次时有微裂纹出现, 15 次时试样的一角有少许涂层脱落。LG-210 为工作层的涂层热震性最差, 在热震进行到 6 次时有微裂纹出现, 到 7 次时就已经有一试样的涂层脱落, 其余试样热震进行到第 13 次。

2.3 三种涂层热震前后 SEM 微观组织结构的分析

为了分析三种涂层热震性能差别的原因, 将涂层进行了 SEM 组织的分析。图 4 是 Al-1075 涂层热震前后的 SEM 形貌。

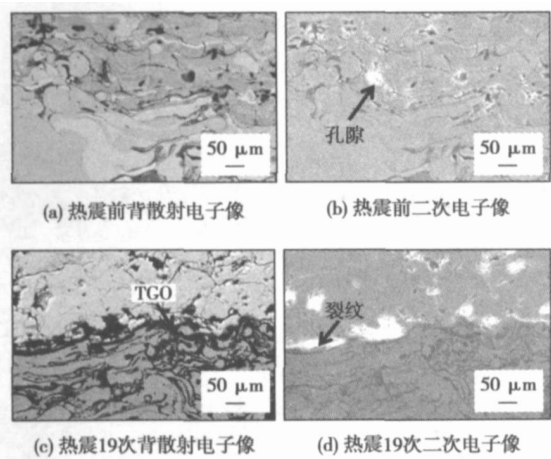


图 4 Al-1075 涂层热震前后的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM microstructures of Al-1075 coating before and after thermal shocking test

由图 4a, b 中可以看出, 陶瓷涂层和打底层结合良好, 界面处不存在裂纹、氧化等不良现象, 陶瓷涂层比较致密, 仅存在少量的孔隙。热震 19 次后, 在陶瓷层与打底层之间产生了一层热生成氧化物 (TGO), 如图 4c 所示。经分析认为, 在高温下的 ZrO_2 对氧来说几乎没有阻挡作用, 氧可以穿过 ZrO_2 和打底层金属并发生反应。TGO 是打底层中的铝、铬等元素在热循环过程中和氧结合生成的产物。这层氧化膜非常致密, 有阻止打底层进一步氧化的作用。但是, 这层氧化膜的生成会在界面处形成很高的应力, 常成为热障涂层剥离的启裂源。从图 4d 热震 19 次后试样横截面的二次电子像中可以看出, 此

时界面处已经产生了裂纹。

图 5 是 KF-230 涂层热震前后的 SEM 形貌。

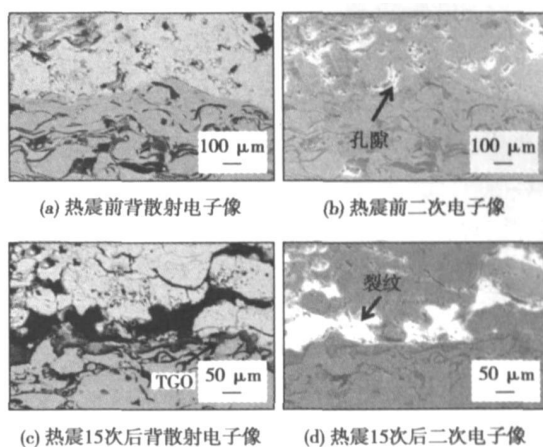


图 5 KF-230 涂层热震前后的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM microstructures of KF-230 coating before and after thermal shocking test

由图 5a, b 中可以看出, KF-230 陶瓷涂层的致密性比 Al-1075 要差, 涂层中孔隙较多。热震 15 次后, 在陶瓷层与打底层之间产生的热生成氧化物较多, 如图 5c 所示。从图 5d 热震 15 次后试样横截面的二次电子像中可以看出, 陶瓷层和打底层界面处出现了大量裂纹, 和 Al-1705 作为工作层的热震 19 次后的热障涂层相比, 开裂情况更加严重, 已经形成了贯穿裂纹, 并且扩展到了陶瓷涂层中。

图 6 是 LG-210 涂层热震前后的 SEM 形貌。

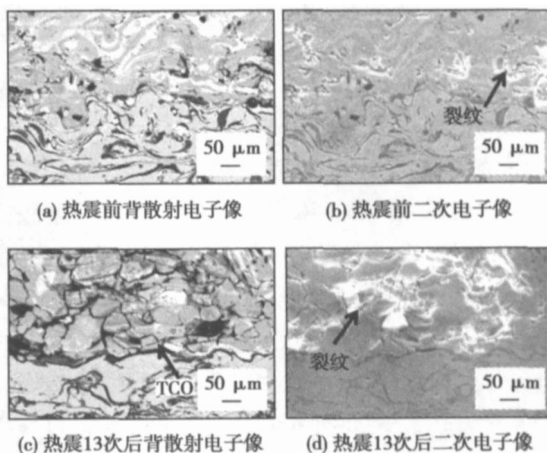


图 6 LG-210 涂层热震前后的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM microstructures of LG-210 coating before and after thermal shocking test

由图 6a, b 中可以看出, LG-210 涂层在热震前陶瓷涂层内已经出现了一些裂纹。热震 13 次后, 在

陶瓷层与打底层之间也产生了较多的热生成氧化物,如图 6c 所示。从图 6d 热震 13 次后试样横截面的二次电子像中可以看出,陶瓷层内产生了大量裂纹,涂层已完全失效。

2.4 氧化物层对涂层裂纹的影响

通过三种涂层在热震前后的 SEM 微观组织结构对比可以看出,它们在热循环过程中,在打底层/陶瓷层界面处都形成了连续的氧化物层(TGO),截面的许多区域观察到了比较严重的内氧化,打底层氧化物不规则地伸入到打底层内,如图 4c,图 5c,图 6c 所示,而且裂纹多产生于 TGO 附近。

TGO 通常由 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 组成,这主要是由于铝、铬对氧的亲合力比打底层中其它成分强,出现铝、铬的选择性氧化,同时还存在少量富镍、铬的氧化物。经分析认为,在打底层中,最初氧化生成的氧化物几乎只由 Al_2O_3 组成,随着热循环的不断进行,打底层中的铝逐渐贫化,当打底层不足以提供完全生成 Al_2O_3 氧化膜所需的铝量时,层内的镍和铬就会氧化,形成镍、铬氧化物。同时热循环过程中,TGO 附近产生裂纹,并且不断沿横向及纵向扩展。当出现穿透陶瓷层的表面裂纹时,氧向内的传播速度加快,导致铝的进一步贫化,发生比较严重的内氧化,形成更多的 NiO 等。

由于氧化造成体积增大,特别是 NiO 的生成,使体积增大更快,在陶瓷层/TGO/打底层分界面能产生很大的应力,使氧化物层翘曲,与打底层发生剥离,随着热循环的不断进行,进一步氧化所产生的氧化物长大产生的应力和其它应力迭加在一起,使氧化膜破裂,最终导致热障涂层失效。

涂层的抗热震性能还取决于涂层中热应力的大小和涂层的结合强度。在热震试验条件下,由于 ZrO_2 , NiCoCrAlY 和基体的线膨胀系数不相同,导致在涂层的各部分内部形成热应力,并在结合界面上形成应力集中和在打底层与陶瓷层界面产生较高的残余应力,打底层与陶瓷层的热物理性质(如导热系数)和力学性能(如弹性模量)不匹配也会使热应力在打底层与陶瓷层界面处出现突变,产生应力集中效应。尽管同时还存在涂层表面的单元剥落的扩展,但随着热震循环次数的增加,在热震应力作用下和这种界面不均匀性的作用下,打底层与陶瓷层界面的疲劳累积损伤程度渐渐提高,达到并超过陶瓷

层片层界面或复合陶瓷涂层与单一陶瓷涂层界面之间的疲劳累积损伤程度,并且在界面附近裂纹不断形成、扩展,当打底层与陶瓷层界面的疲劳累积损伤程度达到该界面累积损伤极限时,形成陶瓷涂层在连接层界面整体剥落。

众所周知,热障涂层失效的原因主要是热应力、热喷涂时在涂层中产生残余应力、氧化锆相变、热腐蚀等造成的,通过试验和分析研究,认为 TGO 在热障涂层系统中的失效同样起至关重要的作用,TGO 是裂纹的产生源,是裂纹扩展的通道,是热障涂层系统中的最薄弱环节。因此抑制 TGO 是改善热障涂层疲劳性能、提高寿命的重要举措。

3 结 论

(1) Al-1075 涂层的结合强度最高,为 24.66 MPa; KF-230 涂层的结合强度最低,为 16.06 MPa,但数据分散性最小; LG-210 涂层的结合强度居中。结合强度高的涂层失效大部分发生在打底层与基体界面,结合强度低的涂层失效几乎完全发生在陶瓷工作层与打底层之间。

(2) Al-1075 涂层表现出良好的抗热震性能, LG-210 涂层热震性最差,在热震进行到第 7 次时涂层脱落。

(3) 在热障涂层系统中 TGO 对失效起着至关重要的作用,TGO 是裂纹的产生源,是裂纹扩展的通道,是热障涂层系统中的最薄弱环节。因此抑制 TGO 是改善热障涂层疲劳性能、提高寿命的重要措施。

参考文献:

- [1] 马 岳,段祝平,席 军,等.热障涂层高温抗氧化性能研究的现状与发展[J].表面技术,2002,31(2):1-4.
- [2] 范希梅,林洁琼,杜贤昌.陶瓷热障涂层的研究现状[J].长春工业大学学报,2003,24(1):65-67.
- [3] 郭洪波,徐惠彬,宫声凯,等.EB-PVD 梯度热障涂层的热循环失效机制[J].金属学报,2001,37(2):151-155.

作者简介:潘可耕,男,1970 年出生,高级工程师,硕士研究生。研究方向为机械制造。发表论文 10 余篇。

Email: pkg2003c911@126.com

mushy zone and solid zone during laser plasma hybrid welding which takes into account the surface tension, heat buoyancy and electromagnetic force in the welding pool. The velocity and temperature distributions in weld pool were numerically computed to study the effect of electromagnetic force on the flow and convection heat transfer in weld pool. Results show that the electromagnetic force's effect is negligible and the surface tension is predominant at the initial formation phase of weld pool. With the increasing of the depth of weld pool, the eddy induced by electromagnetic force appears at the bottom of weld pool and results in deeper and wider weld pool. The hybrid welding experiments on 1420 Al-Li alloy show that the computational results agree well with experimental results.

Key words: laser-plasma arc hybrid welding; convection heat transfer; numerical analysis; aluminum alloy

Effect of nanostructured ceramic powder on particles characteristics and coatings properties FANG Jianjun, LI Zhuoxin, SHI Yaowu, JIANG Jiarmin (School of Material Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China). p41—44, 48

Abstract It has already been got attention that excellent wear resistance and corrosion resistance nanostructured coatings can be prepared by thermal spraying nanostructured powders. The velocity, temperature and size of particles of arc spraying different contents micron/nanostructured powder were measured by spraying watch and scan electron microscope. And the deformation of different particles was observed by optical microscope and 3D surface profile, the effect of micron and nanostructured powder on the flight characteristics and deformation of the particles was analyzed. Mechanical properties of coating were tested. The results show that micron/nanostructured powder can improve bonding strength and toughness of the coatings, and non-direct relationships exist between the powder size and the particle wearing resistance of coating, however, the erosion resistance of the coatings intensively depends on the powders size. The influence mechanism of micro/nanostructured powder on the particles characteristics and coating properties were investigated.

Key words: arc spraying; micron/nanostructured ceramic; ceramic composite coating; particles characteristics; properties of coatings

NiCrBSi coatings by microplasma spraying HE Dingyong¹, ZHAO Lidong² (School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; 2. Surface Engineering Institute, RWTH Aachen University, Aachen D-52070, Germany). p45—48

Abstract The NiCrBSi coatings were deposited onto St37 steel substrates by microplasma spraying (MPS). The influence of the spraying parameters such as substrate temperature, plasma gas flow rate, electric current intensity and spray distance on the microstructure and properties of coatings was investigated by means of statistical experimental design. The coatings were studied in terms of their microstructure using optical microscope. The surface roughness of the coatings was measured by a Pentameters M4P 150. And the

oxygen content of the coatings was determined by a IECO TC316 gas extract equipment. The results showed that the spraying parameters influenced significantly on the properties of the coatings. The coating roughness decreased with increasing current intensity and substrate temperature. The oxygen content in the coatings increased with increasing substrate temperature and spray distance. Most of the coatings had a hardness over 600 HV0.2. The coatings exhibited a high bonding strength about more than 50 MPa despite relatively low particle velocities.

Key words: microplasma spraying; NiCrBSi coating; spraying parameter; coating properties

Microstructures and properties of three kinds of thermal barrier coatings PAN Kegeng¹, HUANG Chengquan², FAN Hongfeng³ (1. Production and Study Office, Helongjiang Engineering Institute, Harbin 150050, China; 2. Shenyang Liming Aero-Engine Group Corporation, Shenyang 110043, China; 3. Datang Qitaihe Power Generation Co., Ltd, Qitaihe 154600, Heilongjiang, China). p49—52

Abstract Three kinds of thermal barrier coatings (TBC) were prepared with plasma spraying, and microstructures and properties of the coatings were analyzed and compared. The results show that the bonding strength of Al-1075 TBC is 24.66 MPa which is the highest strength and has great thermal shocking resistance. The bonding strength of KF-230 TBC is the lowest, 16.06 MPa. The bonding strength of LG-210 TBC is higher, but has the worst thermal shocking resistance. The analysis shows that the thermal grown oxide (TGO) plays an important role in failure of the TBCs. TGO is the origin of cracking, and is the passage of crack expansion. It is the weakest in the system. So restriction of TGO is a key method to increase the bonding strength and improve the thermal shocking resistance of the coating.

Key words: thermal barrier coatings; microstructure and property of the coating; plasma spraying

Influence of longitudinal direct current magnetic field on microstructure and property of AZ31 magnesium alloy TIG welded joint LUO Jun, LIU Zhengjun, SU Yunhai, TIAN Yu (Department of Material Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China). p53—56

Abstract Longitudinal direct-current magnetic field is used in TIG (tungsten inert-gas) welding of AZ31 magnesium alloy to improve the welding property of magnesium alloy, the influence of different magnetic current on welded joint is analyzed. It is found that the joint is texture varied apparently after magnetic field is added. The microstructure in weld is refined. Lots of sphere-like second phase particles appear on the grain boundary and the quantity increases apparently, the microstructure in HAZ (heat-affected zone) is also refined. The quantity of second-phase is decreased from weld to HAZ. It is revealed that weld consists of α -Mg and β -Al₁₂Mg₁₇ by X-ray diffraction. With proper processing parameter, when the magnetic current is 4 A, the tensile strength and hardness of welded joint are increased apparently, thus the mechanical properties of welded