

热障涂层在热载荷下的高温氧化和热烧蚀性能研究

刘晓辉¹, 李鹏²

(1. 河南建筑职业技术学院, 郑州 450064 ;

2. 中国科学院力学研究所, 北京 100190)

摘要: 热障涂层具有良好的隔热性能, 保护高温合金基底正常工作, 提高部件工作寿命。由于涂层部件服役于高温环境, 会产生热烧蚀并发生高温氧化等作用, 造成涂层表面裂纹的产生, 甚至涂层/基底的界面破坏, 缩短部件使用寿命。所以研究热障涂层体系在热载荷下的破坏行为极其重要。通过设计试样在相同温度下不同氧化时间的研究实验。结果表明热生长氧化层成分主要是 Al 的氧化物, 其厚度与氧化时间的关系服从抛物线规律(氧化动力学曲线); 对高温氧化后的试样进行纳米压痕实验, 发现随着氧化时间的增加, 涂层的弹性模量和硬度都会增加并趋于稳定。

关键词: 热障涂层; 高温氧化; 热烧蚀; 纳米压痕

中图分类号: TG148

文献标识码: A

文章编号: 1001-9642(2020)07-0006-08

Research on High Temperature Oxidation and Thermal Ablation Performance of Thermal Barrier Coatings under Thermal Load

LIU Xiaohui¹, LI Peng²

(1. Henan Technical College of Construction, Zhengzhou 450064, China;

2. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Thermal barrier coatings(TBCs) with good excellent thermal insulation property, are widely used in advanced gas turbines to protect the alloy substrate from the high temperature and improve its working life. Because of working in the high temperature, TBCs will bear the thermal fatigue and some other environmental damage. These will result in surface cracks or the interface cracks in the TC/Sub interface. Then the substrate will expose in the high temperature environment and shorten the service life. So investigating the structure of thermal barrier coatings under thermal loads is extremely important. In this paper, we conduct experiments about the coating which suffer the temperature in the different time. We can conclude that the thickness of thermal grown oxidation (TGO), which is mainly the aluminum (Al) oxide, follows the oxidation kinetic curve. Then we conduct a nano-indentation experiment on the samples, and found that the modulus and hardness of the coating will increase and come to stability as time increases.

Key words: Thermal barrier coatings; High temperature oxidation; Thermal ablation; Nanoindentation

收稿日期: 2019-12-17

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(11372318)

作者简介: 刘晓辉(1990-), 男, 河南鹤壁人, 助教, 硕士。研究方向: 热障涂层实验和模拟。

E-mail: 13140425650@163.com

0 引言

随着航空事业的发展, 航空发动机不断向高涵道比、高推重比、低油耗方向发展, 要求发动机有更高的增压比和热效率, 而涡轮前温度是衡量热效率的一个重要指标。由此, 人们提出了热障涂层 (thermal barrier coatings, TBCs) 这种复合材料, 它沉积在高温合金表面, 从而保护基底材料, 使得用其制成的发动机涡轮叶片可以在 1600 °C 的温度下工作。热障涂层可以降低金属表面温度 100 ~ 300 K^[1,2] 左右, 结合空冷的方法可以使得服役温度远远高于早期材料, 包括单晶镍基高温合金^[3]。热障涂层的服役环境恶劣, 会由于材料的相变引起的体积膨胀^[4]、材料属性不同引起的应力失配^[5-7]或者热生长氧化层 (TGO) 的生长^[8-11]等因素, 造成涂层表面裂纹的产生、扩展, 最终导致界面裂纹的发展和涂层的脱落, 使得热障涂层体系破坏。研究表明, 陶瓷涂层体系在热载荷^[5-7]、力载荷^[12-15]作用下的典型失效模式包括涂层内部开裂和界面层裂, 且通常两种失效模式相互作用。高温氧化过程中粘结层会发生氧化反应生成热生长氧化层 (TGO), 这也是涂层失效最重要的因素之一^[16,17]。当热障涂层体系的温度达到 900 °C 以上时, 陶瓷层就会出现明显的烧结现象^[18,19], 从而导致涂层的孔隙率下降并且涂层内的微裂纹也会逐渐减少, 涂层的物理性质会进一步增强, 这样不断加速了热障涂层的最终失

效。有关研究者还发现热障涂层的烧结现象会增加热障涂层的热导率, 使得涂层的隔热能力降低, 基底所承受的温度会进一步升高, 缩短其使用寿命^[20]。部分学者研究了不同材料对热障涂层烧结现象的影响, 发现提高基体氧化物和掺杂物质的化学稳定性, 可以提高材料的抗烧结能力^[21]。

本文为方便更深一步研究热障涂层体系, 从热障涂层的烧蚀方向出发, 结合 EDS 能谱分析, 研究热障涂层经过不同时间烧蚀后的结构和成分变化, 通过纳米压痕技术, 探究烧蚀时间对热障涂层材料的物理属性的影响。

1 试验方法

由于高温氧化和烧蚀都是高温环境的作用, 即两种现象会同时发生, 因此我们只需要设计一种实验方案即可。实验样品采用等离子喷涂技术加工所得的热障涂层材料, 基底为高温镍基合金 (GH3128), 其厚度为 1.2 mm; 粘结层为 NiCrAlY 合金, 其厚度为 30 μm; 热障涂层为 8 wt% 的氧化钨部分稳定氧化锆 (ZrO₂-8 wt% Y₂O₃), 其厚度为 300 μm, 样品长度为 30 mm。

(1) 本文将样品的高温氧化控制在稳态阶段, 将样品放入处于 1050 °C 高温陶瓷马弗炉中进行保温加热, 氧化时间分别为 0 h、5 h、20 h、50 h、80 h、

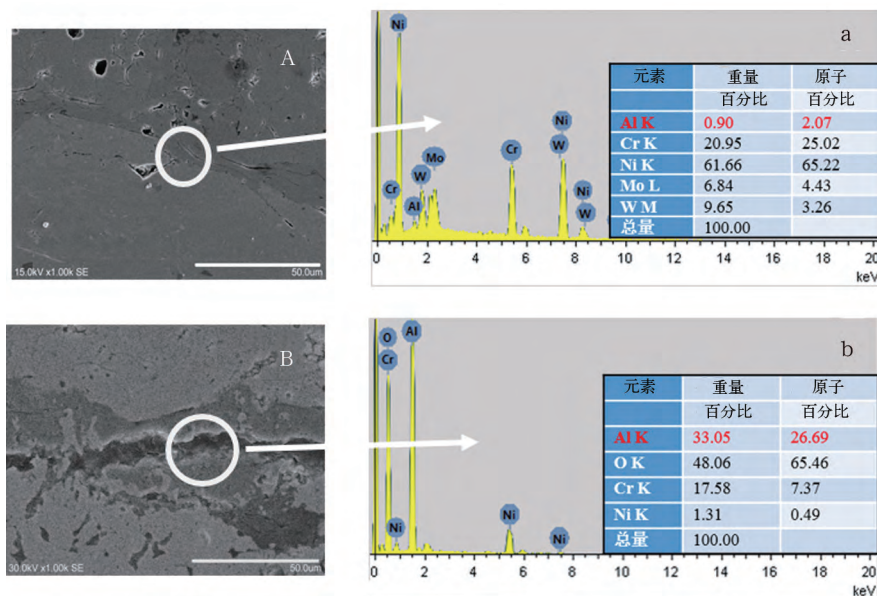


图1 高温氧化前后 TC/BC 界面处的 EDS 分析

(A) 和 (a) 高温氧化前, (B) 和 (b) 高温氧化 180h 后

Fig.1 EDS analysis at the TC/BC interface before and after high temperature oxidation (A) and (a) before high temperature oxidation (B) and (b) after high temperature oxidation of 180h

180 h, 然后将样品取出降至室温后, 对其侧面进行打磨、抛光, 由于涂层是一种不导电材料, 观察其侧面形貌需要将试样进行喷金后放入 SU1510 扫描电镜 (SEM), 利用 EDS 能谱分析判断在基底与涂层界面处所产生的热生长氧化层 (TGO) 的主要氧化物成分, 并观察 TGO 不同氧化时间的厚度变化。

(2) 对高温氧化后的样品的表面和侧面涂层分别进行纳米压痕实验, 我们采用连续刚度法测量涂层的弹性模量和硬度, 并采用位移控制压入深度, 使用力学研究所实验平台的纳米压入仪 Nano Indenter G200, 压入深度为 1000 nm, 为了避免压入点之间的干扰, 我们设置每个纳米压痕测试点间距至少为 50 μm 。

2 试验结果与讨论

2.1 热生长氧化层

针对高温氧化前后的涂层 / 基底界面, 利用 X 射

线能谱分析仪 (EDS) 进行 TGO 成分分析。高温氧化前和高温氧化 180 h 后的结果如图 1 所示, 从 (a) 和 (b) 的表中可以看出 Al 元素的原子百分比从 2.07% 增加到 26.69%, O 元素的原子百分比从 0% 增加到 65.46%。这是由于在高温条件下 Al 元素会向界面处扩散聚集并和空气发生氧化反应生成热生长氧化层 (TGO), 造成局部的 Al 和 O 元素的百分比增加。由此可判断出 TGO 主要成分是氧化铝。

在扫描电镜 (SEM) 下通过对不同氧化时间的样品的侧面观察 TGO 厚度随着时间的变化, 可以观察到 TGO 的厚度随着时间的增加逐渐增厚 (如图 2 所示)。进一步对 TGO 厚度进行数学统计分析, 如图 3 所示。TGO 厚度随着时间的变化遵从抛物线定律, 即氧化动力学曲线:

$$\delta^2 = k_p \times t \quad (1)$$

其中抛物线参数 $k_p = 0.15$, δ 为 TGO 厚度, t 为氧化时间。

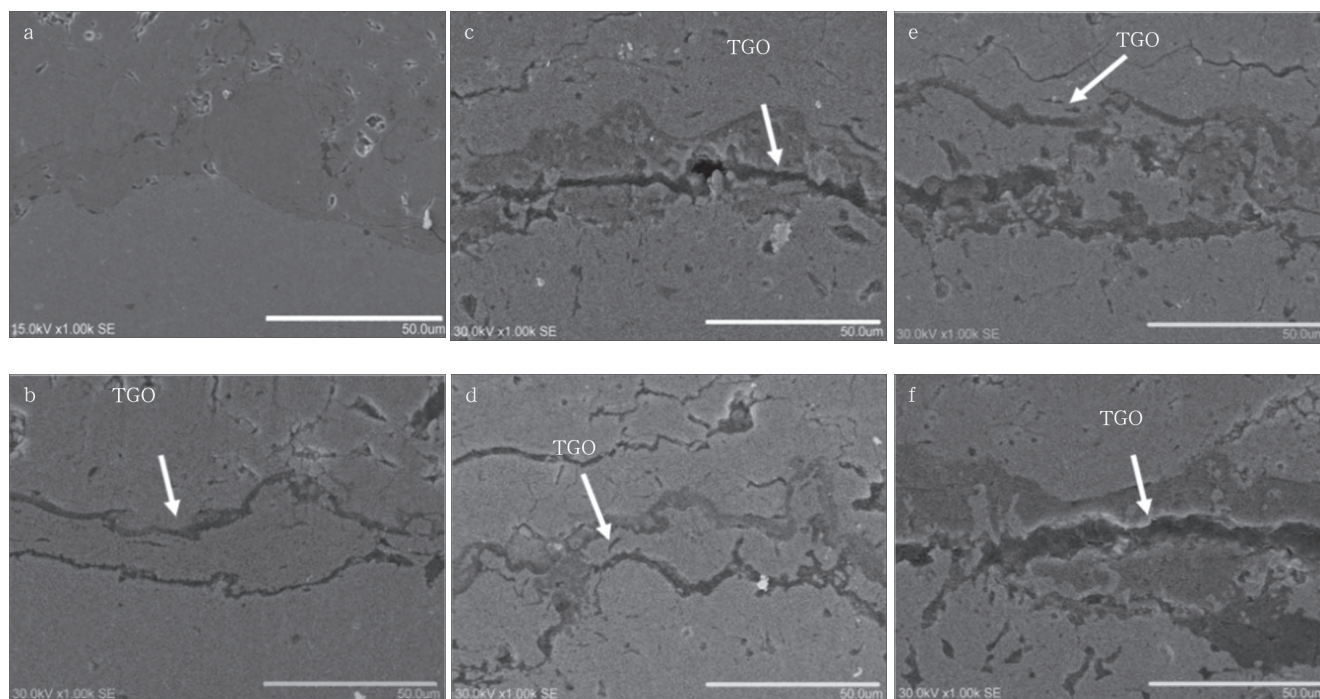


图 2 TGO 随高温氧化时间的变化 (a) 0h; (b) 5h; (c) 20h; (d) 50h; (e) 80h; (f) 180 h

Fig.2 Changes of TGO with high temperature oxidation time

(a) 0h; (b) 5h; (c) 20h; (d) 50h; (e) 80h; (f) 180h

2.2 纳米压痕

在纳米压痕实验中, 通过直接测量作用在压针上

的载荷和压入样品的深度, 分析压痕的载荷 - 位移曲线, 计算材料的硬度和弹性模量等力学参量^[22]。

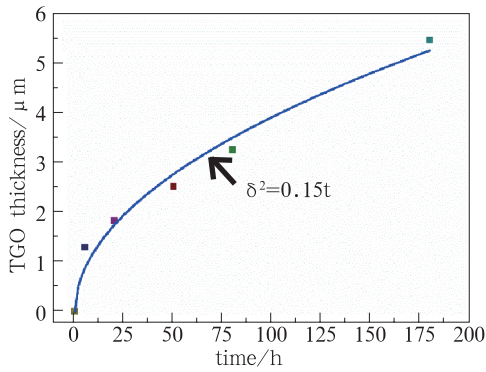


图 3 氧化时间和 TGO 厚度的关系

Fig.3 Relationship of oxidation time and thickness of TGO

压痕实验过程中，为了减小由于涂层的孔隙度和粗糙度的影响所造成实验结果的误差，更好的得到涂层物理性质的变化，尽量避开表面结构粗糙的部位，选择结构比较均匀的表面进行测量，并在后期进行数据处理时将明显存在问题的数据进行舍弃。

如图 4 所示，给出不同氧化时间 (0 h、5 h、20 h、50 h、80 h、180 h) 涂层表面的弹性模量和硬度的测量结果。在纳米压痕实验中，由于初始阶段压头和材料表面接触不稳定，材料表面会发生塌缩，面积突然增大导致初始硬度值下降，随着压痕深度继续增大接触稳定，材料硬度值上升，此时数据即为材料真实属性。

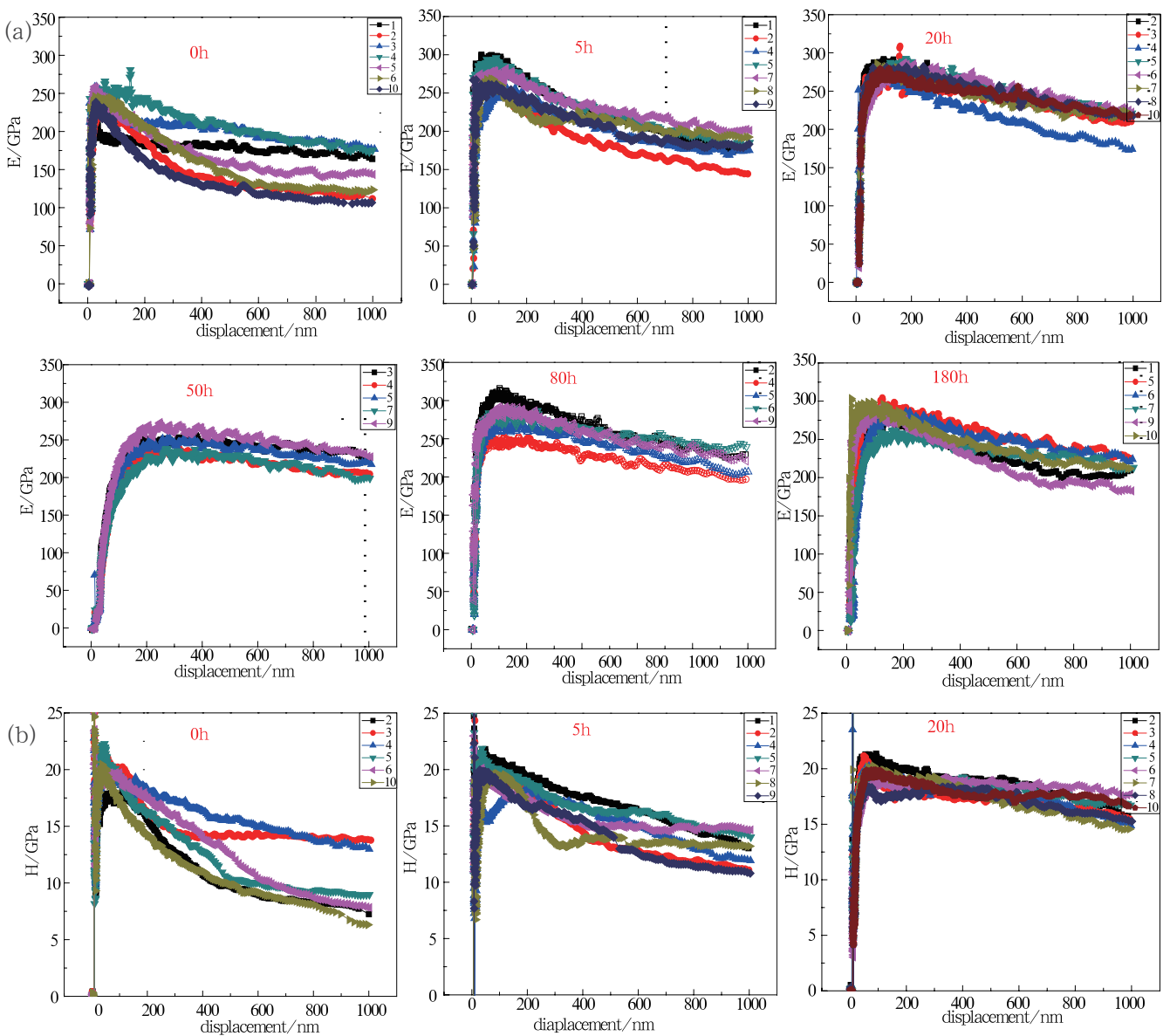


图 4 不同氧化时间热障涂层表面的压痕试验结果：(a) 弹性模量 (b) 硬度

Fig.4 Indentation test results of surface of thermal barrier coatings with different oxidation times

(a) modulus of elasticity (b) hardness

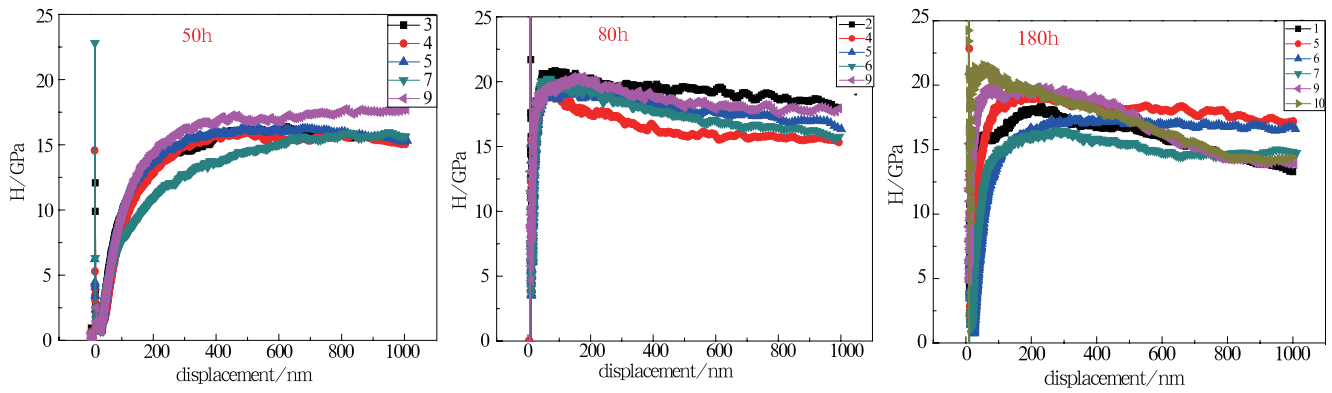


图4 不同氧化时间热障涂层表面的压痕试验结果：(a) 弹性模量；(b) 硬度 (续)

Fig.4 Indentation test results of surface of thermal barrier coatings with different oxidation times (a) modulus of elasticity (b) hardness

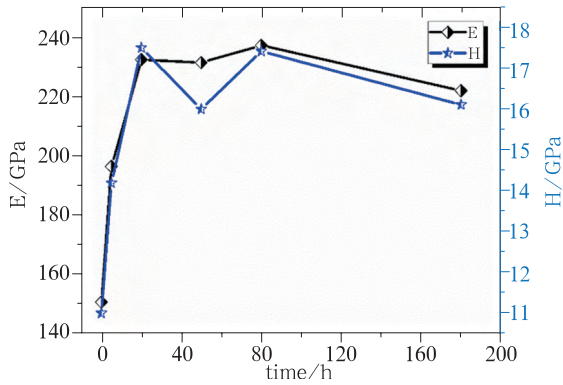


图5 热障涂层表面的弹性模量和硬度随氧化时间的变化

Fig.5 Variation of the modulus of elasticity and hardness at the surface of thermal barrier coatings

同时会发现随着压入深度继续增大，弹性模量 (E) 和硬度 (H) 又都会有略微的降低，这是由于涂层的不均匀性 (裂纹、缺陷、孔洞等) 和尺度效应的影响造成的。这里我们为了定量分析弹性模量 E 和硬度 H 随着高温氧化时间变化的关系，采用 600 ~ 700 nm 处的测量结果进行分析。如图 5 所示，对于表面压痕，未进行高温氧化时 E=151.1 GPa 和 H=11.03 GPa，在 20 h 的阶段内，弹性模量 E 和硬度 H 随着氧化时间急剧增长到 222 GPa 和 16.1 GPa，随后平稳变化，并在 180 h 时都略微有所降低。图 6 和图 7 分别是不同氧化时间热障涂层侧面的压痕实验结果，其结果和表面的压痕实验趋势基本保持一致。我们可以从图 5 和图 7 发现，在 50 h 时表面和侧面的物理性质都会明显降低，这可

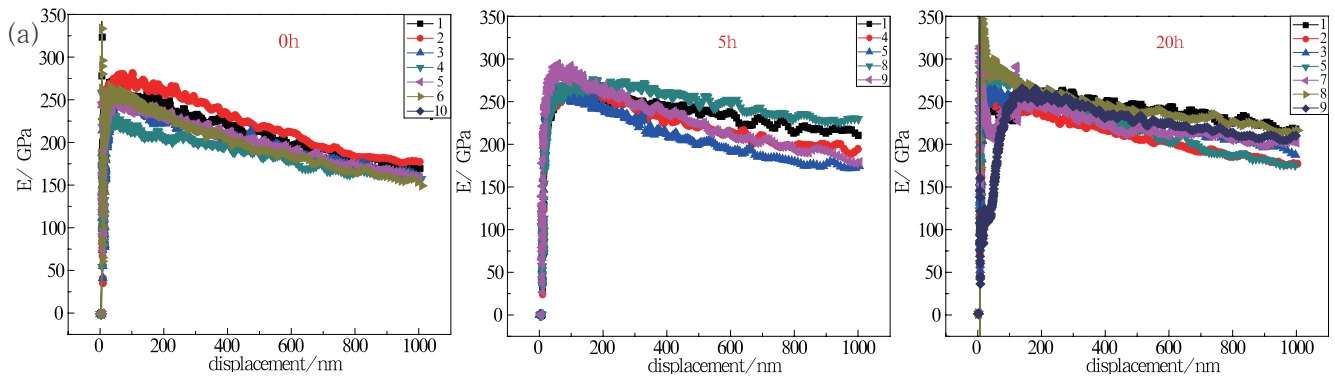


图6 不同氧化时间热障涂层侧面的压痕试验结果 (a) 弹性模量 (b) 硬度

Fig.6 Indentation test results of surface of thermal barrier coatings with different oxidation times (a) modulus of elasticity (b) hardness

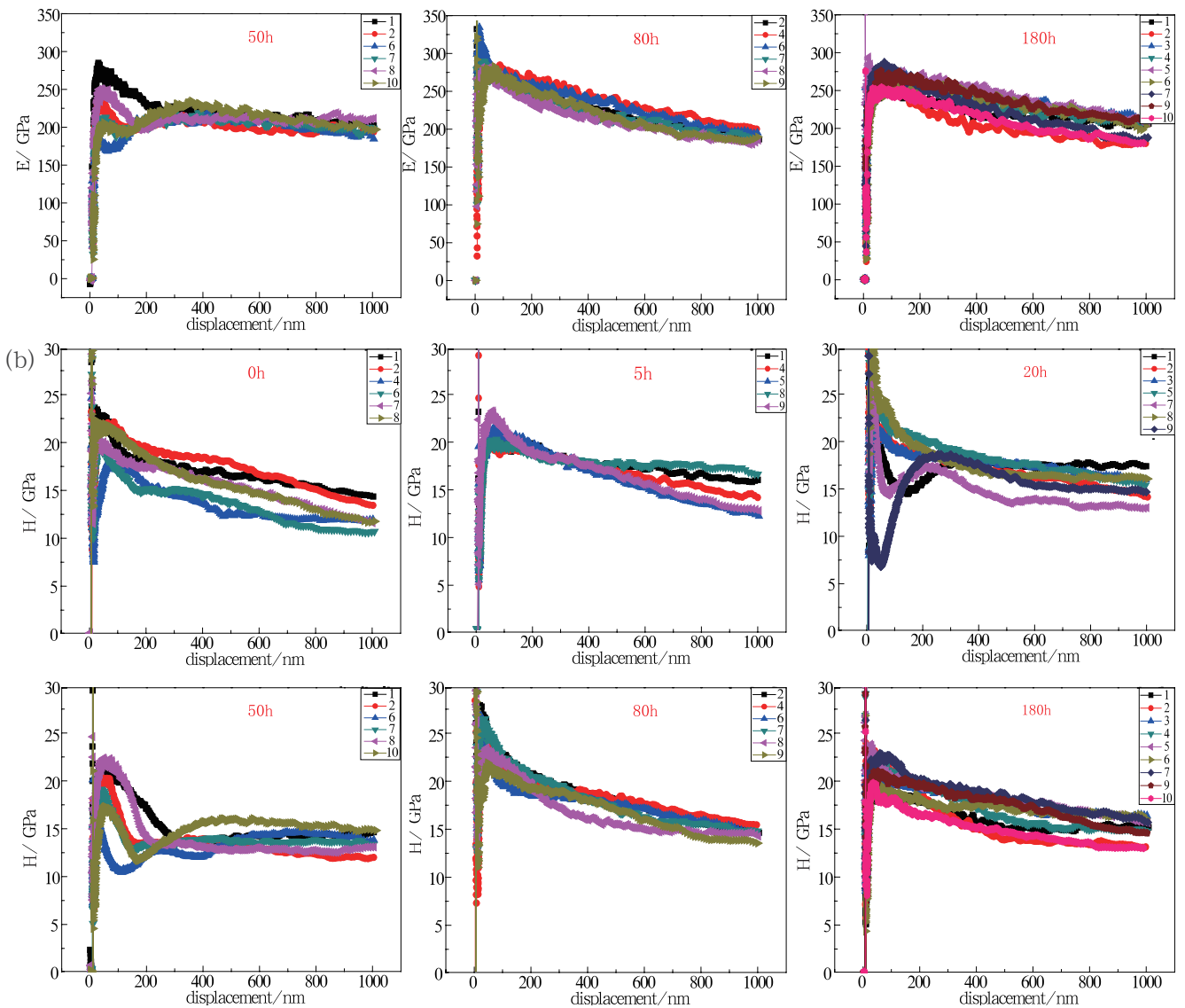


图 6 不同氧化时间热障涂层侧面的压痕试验结果 (a) 弹性模量 (b) 硬度 (续)

Fig.6 Indentation test results of surface of thermal barrier coatings with different oxidation times (a) modulus of elasticity (b) hardness

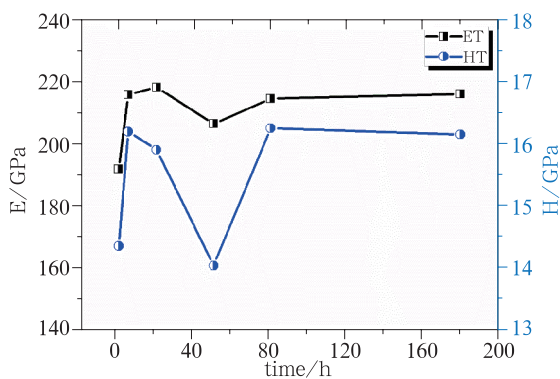


图 7 热障涂层侧面的弹性模量和硬度随氧化时间的变化

Fig.7 Variation of the modulus of elasticity and hardness at the side of the thermal barrier coating

能是由于样品孔隙度或粗糙度过大造成结果的不稳定性。

将表面和侧面的弹性模量和硬度分别放到一起进行比较, 如图 8 所示, 在 0 h 时涂层的表面硬度和弹性模量均小于侧面的, 并且涂层有明显的各向异性特征。随着烧蚀时间的增加, 涂层表面硬度和弹性模量增长较快且大于侧面。在 80 ~ 180 h 之间涂层表面的硬度和弹性模量有略微的降低, 但是侧面基本维持稳定, 并且表面和侧面的两个方向的材料属性逐渐接近, 有可能再进一步进行高温烧蚀会达到各向同性的特征 (待继续验证)。

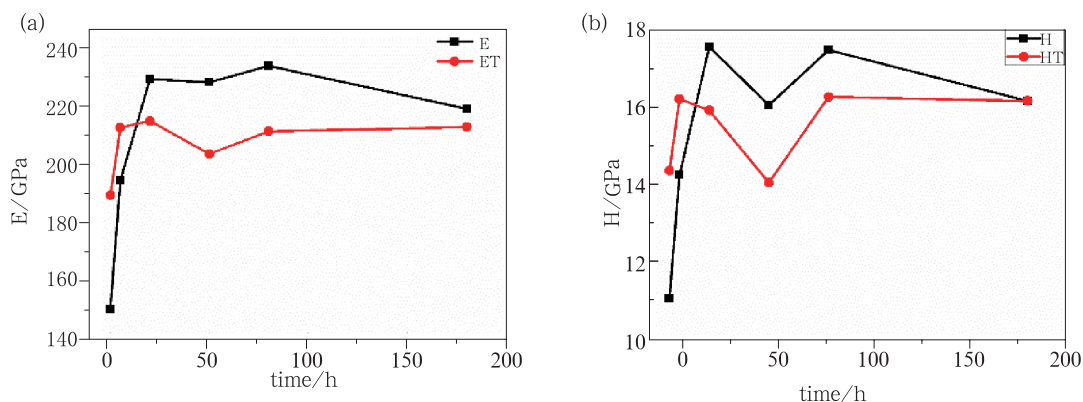


图8 热障涂层表面和侧面的 (E、H 和 ET、HT 分别代表涂层表面和侧面弹性模量和硬度)

(a) 弹性模量和 (b) 硬度随时间的变化

Fig.8 Variation of (a) the modulus of elasticity and (b) hardness at the surface and side of TBCs (E、H and ET、HT represent the coating surface and the side elastic modulus and hardness)

3 结论

研究了热障涂层在高温氧化后的结构和材料属性的变化,通过对的涂层开展 X 射线能谱分析仪 (EDS) 进行了成分分析,通过纳米压痕实验开展了不同烧蚀时间涂层弹性模量和硬度的测量:

(1) 通过 EDS 分析可知热生长氧化层 (TGO) 主要成分为 Al 的氧化物,和文献中结论一致;并发现 TGO 厚度随时间增长逐渐增厚,符合氧化动力学曲线 (抛物线) 规律 (δ 为 TGO 厚度, t 为时间)。

(2) 通过对不同氧化时间的热障涂层样品的表面和侧面进行纳米压痕实验,发现涂层的弹性模量和硬度随着高温氧化即烧蚀时间的增加而增加,高温氧化 20 h 后热障涂层表面的弹性模量由 151.8 GPa 变为 222 GPa,硬度由 11 GPa 变为 16.1 GPa,增长幅度最大;20 h 以后趋于稳定,涂层侧面的弹性模量只有 30 MPa 的波动,而硬度只有 2 GPa 的变化,并且表面和侧面体现了各向异性的特征。

参考文献:

- [1] Xie L, Jordan E H, Pature N P, et al. Phase and microstructural stability of solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings[J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 381(1-2): 189-195.
- [2] Belmonte M. Advanced ceramic materials for high temperature applications[J]. Advanced Engineering Materials, 2006, 8(8): 693-703.
- [3] Clarke D R, Oechsner M, Pature N P. Thermal-Barrier Coatings for More Efficient Gas-Turbine Engines[J]. Bulletin of Materials Research Society Bulletin, 2012, 37(10): 891-898.
- [4] 曹学强. 热障涂层材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [5] 张龙, 郑安节, 田祖安, 等. 热冲击下含椭圆形裂纹热障涂层热力耦合分析 [J]. 中国陶瓷, 2017, 53(01): 50-54.
- [6] 钟颖虹, 陆辛, 计亚平, 等. 等离子喷涂梯度热障涂层的抗热震性能 [J]. 金属热处理, 2015, 40(07): 176-179.
- [7] Patel N V, Jordan E H, Sridharan S, et al. Cyclic furnace testing and life predictions of thermal barrier coating spallation subject to a step change in temperature or in cycle duration[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 275: 384-391.
- [8] 刘艳玲, 唐健江, 贾华, 等. 纳米 YSZ 热障涂层中 TGOs 的生长行为 [J]. 金属热处理, 2019, 44(10): 173-176.
- [9] Wen M, Jordan E H, Gell M. Effect of temperature on rumpling and thermally grown oxide stress in an EB-PVD thermal barrier coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(6): 3289-3298.
- [10] 李燃, 张敏良. 悬浮液等离子喷涂 YSZ/GZ 热障涂层的等温氧化性能研究 [J]. 中国陶瓷, 2016, 52(03): 82-87.
- [11] Sridharan S, Xie L, Jordan E H, et al. Stress variation with thermal cycling in the thermally grown oxide of an EB-PVD thermal barrier coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 179(2-3): 286-296.
- [12] Li X N, Liang L H, Xie J J, et al. Thickness-

- dependent fracture characteristics of ceramic coatings bonded on the alloy substrates[J].Surface & Coatings Technology,2014,258:1039-1047.
- [13] Zhou Y C,Tonomori T,Yoshida A,et al.Fracture characteristics of thermal barrier coatings after tensile and bending tests[J].Surface & Coatings Technology, 2002,157(2-3):118-127.
- [14] Liu H,Liang L,Wang Y,et al.Fracture characteristics and damage evolution of coating systems under four-point bending[J].International Journal of Applied Ceramic Technology,2016,13(6):1043-1052.
- [15] Ray A K,Roy N,Godiwalla K M.Crack propagation studies and bond coat properties in thermal barrier coatings under bending[J].Bulletin of Materials Science,2001,24(2):203-209.
- [16] Nijdam,T.J.,et al.On the Microstructure of the initial oxide grown by controlled annealing and oxidation on a Ni Co Cr Al Y bond coating[J].Oxidation of Metals,2005,64(5/6):355-377.
- [17] Jürgen M,Isabel E,Rol H,et al.Determination of the fracture toughness of thermally grown oxide (TGO) in a thermal barrier system[J].Responsibility of International Organizations,2005:303-312.
- [18] Zhu D,Miller R A.Sintering and creep behavior of plasma-sprayed zirconia- and hafnia-based thermal barrier coatings[J].Surface & Coatings Technology, 1998,108-109(1):114-120.
- [19] Lorenzoni L,Ahmaniemi S.Studies of the sintering kinetics of thick thermal barrier coatings by thermal diffusivity measurements[J].Journal of the European Ceramic Society,2005,25(4):393-400.
- [20] Zhu D,Miller R A.Sintering and creep behavior of plasma-sprayed zirconia-and hafnia-based thermal barrier coatings[J].Surface & Coatings Technology, 1998,108-109(1):114-120.
- [21] 戴维 W. 里彻辛竹边,徐秀芳译. 现代工程陶瓷(M). 北京: 中国建筑工业出版社,1992.
- [22] 莫明珍,曹标,李俊杰. 纳米压痕法测试微纳米涂层的力学性能[J].理化检验(物理分册),2018,54(07):483-486+491.