

EB-PVD 热障涂层的结构演变与表面拉曼光谱特性^{*}

陈建伟, 赵 扬

(山东省科学院激光研究所 无损检测平台, 济南 250014)

摘 要: 热障涂层被广泛应用于航空发动机和燃气轮机等高温部件, 其破坏机理和无损检测手段是研究中急需解决的问题。采用 EB-PVD 方法制备了陶瓷层厚度分别为 180、120 和 90 μm 的 3 组热障涂层试样, 经 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 高温氧化 0、1、10、50 和 100 h 后, 用 HR800 激光显微拉曼光谱仪测得试样表面的拉曼光谱特性, 利用扫描电镜 (SEM) 观测了试样内部裂纹及氧化层 (TGO) 厚度的演变。研究表明, EB-PVD 热障涂层裂纹主要发生在陶瓷层内部及陶瓷层与粘结层的界面处, 粘结层和基体界面处产生裂纹的概率相对较小; 同等条件下, 增大陶瓷层的喷涂厚度, 可以减缓氧化层的生长速度, 但是会增大陶瓷层表面应力; 热障涂层表面残余应力会随着热氧化时间的增加而增大, 当表面残余应力减小时表明陶瓷层中有明显的裂纹或脱落产生。

关键词: 热障涂层; 热疲劳; 拉曼光谱; 损伤机理; 氧化层

中图分类号: TG174.444; V254.2

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)03-0030-06

Structure Evolution and Surface Raman Spectral Characteristics of EB-PVD Thermal Barrier Coatings

CHEN Jian-wei, ZHAO Yang

(NDT Lab, Laser Institute of Shandong Academy of Science, Jinan 250014)

Abstract: Thermal barrier coatings have been widely used in high temperature components such as aero engines and gas turbines. The failure mechanism and non-destructive failure testing are urgent to be solved in the research on thermal barrier coatings. Three groups of thermal barrier coating specimens were prepared using electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) method. The thickness of the ceramic layer of the specimens are 180, 120 and 90 μm . The specimens were oxidized at 1 000 $^{\circ}\text{C}$ for 0, 1, 10, 50 h and 100 h. The Raman spectroscopy of each sample surface was measured by HR800 laser Raman microscope. The crack and thermally grown oxide (TGO) thickness were observed using scanning electron microscopy (SEM). Results show that the cracks mainly initiate inside the ceramic layer and at the interface between the top coating (TC) and the bonding coating (BC). The probability of crack initiation at the interface between the BC and the substrate is relatively small. The growth of the oxidation layer decrease with the increase of ceramic thickness. The surface residual stresses will increase with the increase of ceramic layer thickness. The surface residual stress of the thermal barrier coating will also increase with the increase of the oxidation time. The reduction of the surface residual stress means the generation of the cracks or peelings.

Keywords: thermal barrier coatings; thermal fatigue; Raman spectroscopy; damage mechanism; thermally grown oxide (TGO)

收稿日期: 2015-03-11; **修回日期:** 2015-04-28; **基金项目:** * 国家自然科学基金 (51205240); 山东省杰出青年科学家计划 (BS2011ZZ016); 济南市高校科研院所创新项目 (201401220)

通讯作者: 赵扬 (1981—), 男 (汉), 副研究员, 博士; **研究方向:** 超声无损检测与评价; **Tel:** (0531) 8872 8316/601; **E-mail:** yang.aisin.zhao@gmail.com

网络出版日期: 2015-05-13 10:53; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150513.1053.002.html>

引文格式: 陈建伟, 赵扬. EB-PVD 热障涂层的结构演变与表面拉曼光谱特性[J]. 中国表面工程, 2015, 28(3): 30-35. Chen J W, Zhao Y. Structure evolution and surface Raman spectral characteristics of EB-PVD thermal barrier coatings [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(3): 30-35.

0 引 言

热障涂层沉积在高温金属或合金的表面,用以保护基体材料,使得用其制成的高温部件能在 1 600 ℃ 的高温下运行,这样可以提高发动机的热效率达 60% 以上^[1-4],这些部件广泛应用在航空发动机和燃气轮机中。在应用过程中,界面剥离以及陶瓷层的脱落大大降低了热障涂层的使用寿命,而热障涂层的剥落会使合金基体暴露在高温燃气中,从而导致灾难性的后果^[5]。因此,研究热障涂层的失效机理具有十分重要的意义。

热障涂层通常是由基底(S)、金属粘结层(Bonding coating, BC)、热氧化层(Thermally grown oxide, TGO)和顶部陶瓷层(Top coating, TC)组成,其制备方法较多,目前工业中较常用的有等离子喷涂(APS)和电子束物理气象沉积(Electron beam physical vapor deposition, EB-PVD)^[6-7]。其中,EB-PVD 方法的成本高喷涂质量好,在许多关键部件的喷涂中应用越来越广泛^[8-10]。由于热障涂层的结构和工作环境都较为复杂,因此导致涂层失效的因素很多,但归根结底主要是热循环下涂层的应力场和高温氧化腐蚀(TGO 的形成及增厚)所致^[11-13]。复杂的残余应力场主要是由于制备产生的初始应力、温度梯度、涂层界面几何参数、材料参数不匹配、材料高温软化应力松弛等综合作用所致,传统的应力检测手段有应变片、钻孔法及 X 射线衍射等,而激光拉曼光谱技术具有无损、无接触、空间分辨率高等优点,近年来在复合材料的界面研究中有广泛应用^[14]。由于 TGO 生长过程中还伴随相变,会引起体积变化,内部形成很大的应力,因此氧化层厚度的变化是评价涂层服役寿命的一个重要指标。

EB-PVD 制备的热障涂层界面开裂一般发生在粘结层/TGO 或 TGO/陶瓷层的界面^[15-18],失效机理主要有 3 种^[5],其无损检测方法也一直是热障涂层研究的关键^[19]。许多学者已经对热障涂层的应力场进行了研究^[20-22],而通过无损的方式精确检测内部结构演变尚有很大难度。

文中研究了不同陶瓷层厚度下热障涂层的结构演变规律,并在此基础上进一步研究了表面拉曼光谱特性与 TGO 厚度演变的关系,对于探索通过表面应力表征涂层内部结构演变的方法具有一定的意义。

1 试 验

1.1 材料与试剂

用 EB-PVD 方法制备了规格不同的 3 组热障涂层试样,每组 5 个均为双层结构,其中粘结层(BC)材料为 NiCoCrAlY (各元素质量分数:23.0% Co, 19.0%Cr, 12.5%Al, 0.3%Y 其余为 Ni),喷涂在基体上,陶瓷层(TC)材料为 8YSZ^[23],喷涂在粘结层上。具体基体材料及参数见表 1 所示。

表 1 3 组不同规格试样的基体尺寸及涂层厚度
Table 1 Substrate size and thickness of the coatings of three group samples in different size

Group	Substrate	Samples size/mm	Thickness of BC/ μm	Thickness of TC/ μm
1	0Cr25Ni20	Φ 25 $\times$ 5	120	180
2	GH3030	Φ 30 $\times$ 4	120	120
3	GH3030	Φ 30 $\times$ 4	120	90

1.2 循环氧化处理

热处理采用箱式电阻炉,额定加热温度为 1 200 ℃,额定功率为 10 kW。将电阻炉加热到 1 000 ℃,把试样放入其中加热 1 h 取出,经 10 min 后冷却到 50 ℃ 以下,此过程作为一次热循环,每组试样各 5 个,热循环的次数分别为 0、1、10、50 和 100 次。

1.3 拉曼光谱及电镜观测

采用法国 HORIBA JobinYvon 公司的 LabRAM HR800 激光显微拉曼光谱仪,选用波长 473 nm 的激光器对每个试样陶瓷层表面的中心进行拉曼光谱扫描,激光拉曼光谱仪的步进约为 0.38 cm⁻¹,扫描范围为 100~700 cm⁻¹。将经过拉曼光谱扫描的 15 个试样沿着直径方向切开,各选一半对切开界面进行研磨抛光,把经过抛光的试样界面用 HCl (20 mL) + CuSO₄ (5 g) + H₂O (100 mL)溶液腐蚀,然后用电子显微镜观测。

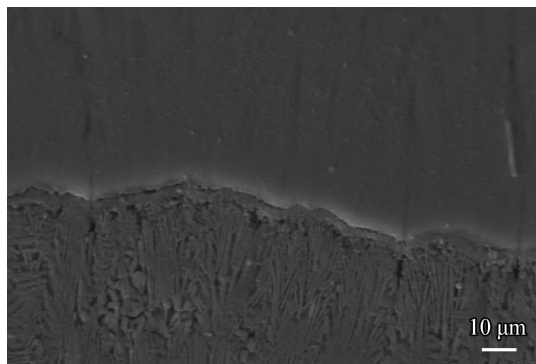
2 结果与分析

2.1 TGO 生长规律

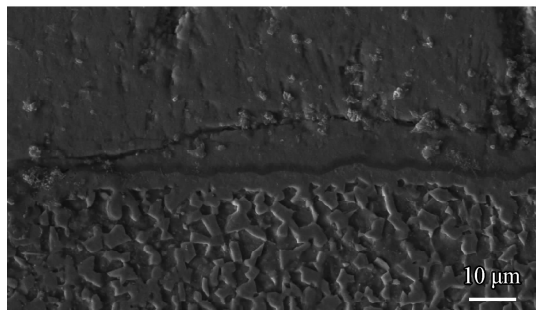
图 1 所示为第 1 组试样中氧化 0 h 和 100 h 两个试样的扫描电镜观测结果,其中黑色部分是氧化产生的 TGO 层,上方为 TC 层,下方为 BC

层。图中可见,未经氧化的热障涂层基本不存在 TGO,氧化 100 h 后 TGO 的厚度约为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。

3 组试样的 TGO 随着氧化时间的变化规律如图 2 所示,从图中可以看出氧化层的生长速度随着氧化时间的增大逐渐减慢,这与文献[24]中的实验结论一致;当氧化时间越来越长时,TC 层越厚的热障涂层其 TGO 层的生长速度越慢,因此在实际应用中,可以通过增加 TC 层厚度的方法降低 TGO 层的生长速度。



(a) Oxidation time of 0 h



(b) Oxidation time of 100 h

图 1 EB-PVD 热障涂层氧化不同时间后的界面形貌
Fig.1 Interface morphologies of the EB-PVD thermal barrier coatings after different oxidation times

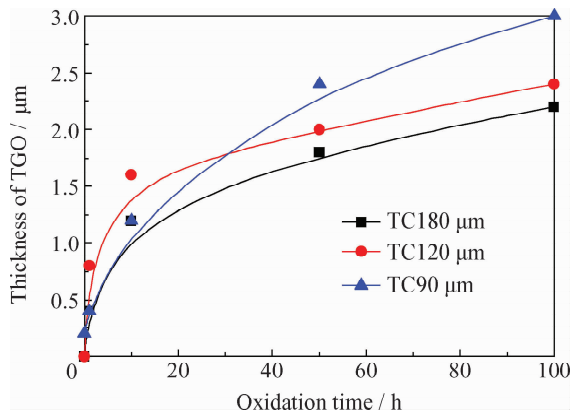


图 2 TGO 厚度随氧化时间的生长曲线

Fig.2 TGO thickness of the TBC as a function of oxidation time

2.2 裂纹产生方式

一般认为,采用 EB-PVD 方法制备的热障涂层界面相对平整,裂纹主要发生在 TC 层和 TGO 及 TGO 和 BC 层的界面上^[25],文中通过电镜观测热障涂层内部的裂纹产生方式。图 3 所示为第 1 组试样氧化 50 h 后 BC 层和基体界面处的形貌,可以看出 BC 层和基体之间存在材料间的相互扩散,因此增加了结合强度。相比而言,如图 1 所示,TC 层与 BC 层之间由于 TGO 的产生结合强度减小且应力场复杂,因此 TC 层和 BC 层之间是产生裂纹的主要区域。

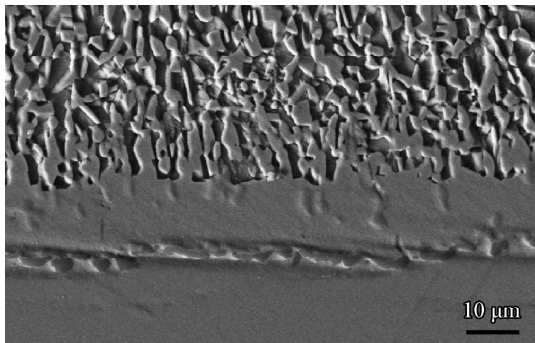


图 3 热障涂层氧化 50 h 后 BC 层和基体之间的界面形貌

Fig.3 Interface morphology between the BC layer and the substrate after 50 h oxidation

图 4 所示为试验中观测到的典型裂纹产生方式,其中,图 4(a)(b)中裂纹发生在第 1 组试样氧化 100 h 时,4(c)中裂纹发生在第 2 组试样氧化 100 h 时,4(d)中裂纹发生在第 2 组试样氧化 1 h 时,4(e)中裂纹发生在第 3 组试样氧化 1 h 时。图 4(a)~(c)所示为最为常见的 3 种裂纹产生和扩展方式,这 3 种裂纹的产生都是源于 TC 层和 TGO 的界面,且产生原因是复杂的应力场所致,4(a)中的裂纹横向扩展入 TC 层内部,4(b)中的裂纹继续沿界面扩展,4(c)中的裂纹则沿竖向扩展入 TC 层内部。图 4(d)所示为由于 TGO 中压应力作用导致涂层大规模屈曲、剥落。图 4(e)的裂纹发生在 BC 层和基体的界面上,且对应的 TC 层和 TGO 层都完好,这种裂纹相对少见。由此可见,热障涂层长时间服役时产生裂纹的区域主要是 TC 层和 TGO 界面附近,其它区域产生裂纹主要是涂层制备质量较差的原因。

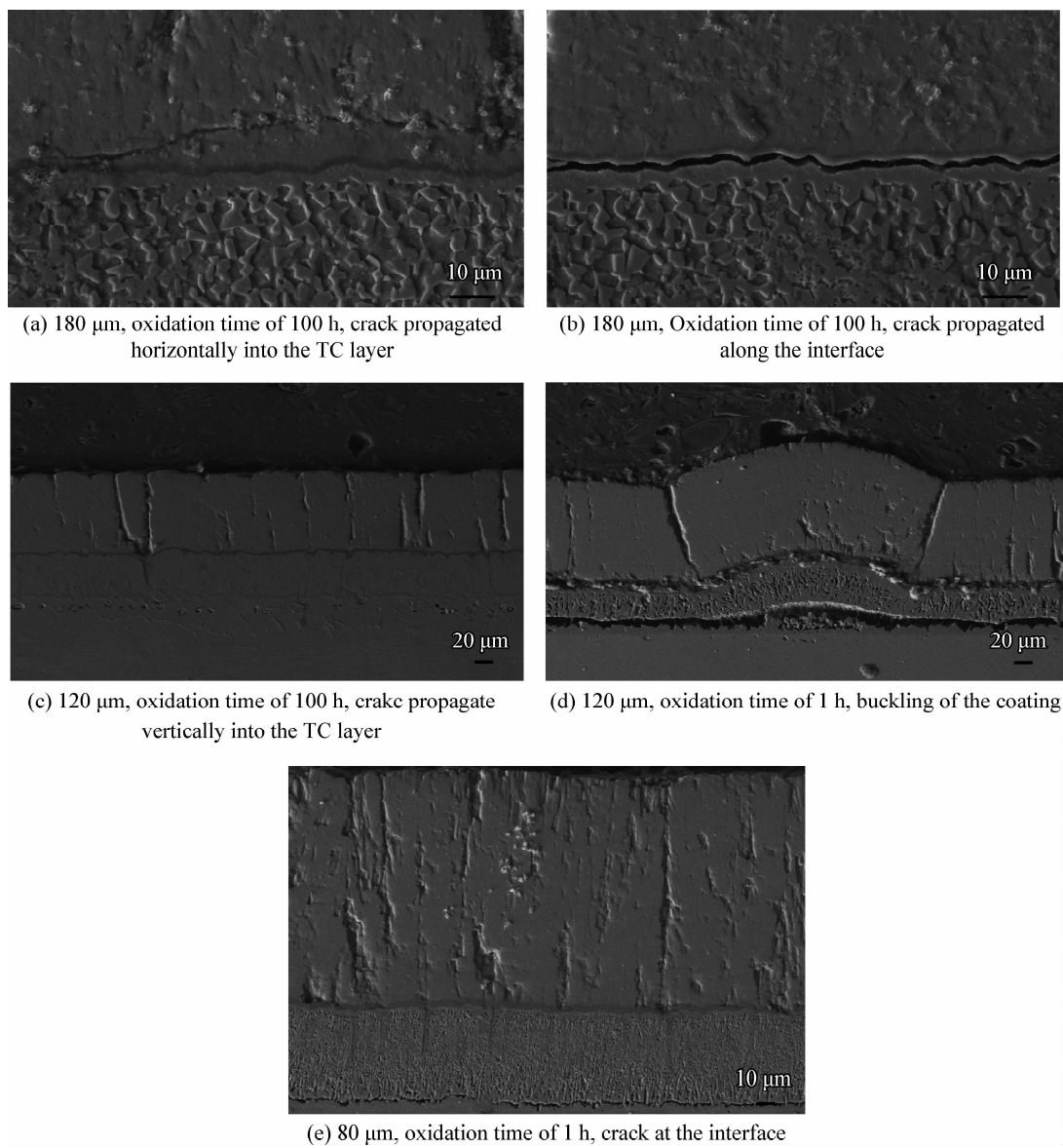


图 4 EB-PVD 热障涂层下不同氧化时间时内部的裂纹产生及扩展方式

Fig. 4 Crack initiation and propagation inside the EB-PVD thermal barrier coatings after different oxidation times

2.3 表面拉曼光谱特性

许多学者已经研究了拉曼光谱频移与热障涂层表面残余应力的关系^[14,21,26]。为了减小拉曼峰值的捕捉误差,实验中选用最小的步进 0.38 cm^{-1} ,利用产生的点进行曲线拟合。图 5 给出了采用 EB-PVD 方法制备的热障涂层表面的典型拉曼频移,通常采用 640 cm^{-1} 附近的峰值分析表面应力^[24],8YSZ 陶瓷粉末的激光拉曼峰位为 631.59 cm^{-1} ^[14]。

文中用文献^[24]给出的经验公式经过修正后计算应力系数,氧化 0、1、10、50 和 100 次对应的应力系数分别为,50.57、48.48、34.07、15.08 和

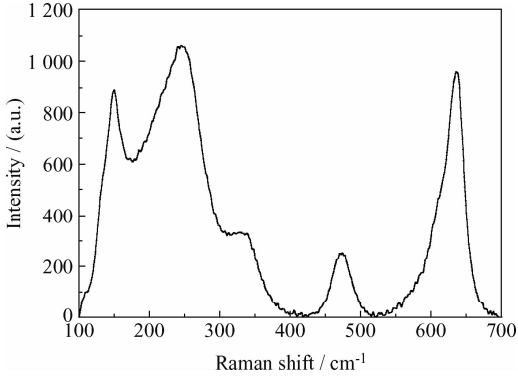


图 5 EB-PVD 热障涂层表面的典型拉曼频移

Fig. 5 Typical Raman spectrum of the EB-PVD TBC surface

13.12 cm⁻¹/GPa。残余应力和拉曼峰值的频移关系为:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\Delta\omega}{2\Pi_u} \quad (1)$$

计算得不同厚度下表面余应力与拉曼频移的关系曲线如图 6 所示。

其中,TC 层厚度为 180 μm 的试样只选用了氧化次数为 0、10 和 50 次的 3 个试样。由图 6 可知,厚度为 180 μm 的初始的拉曼峰值位置最大,表明残余应力的值越大,因此为减小残余应力值,应当减小 TC 层的喷涂厚度。图 6 中可以看出,在氧化的过程中 TC 层最厚的试样表面残余应力的增长速度最慢,第 2 组和第 3 组试样由于制备误差的存在,TC 层厚度差别不大,因此测试结果差别不大。

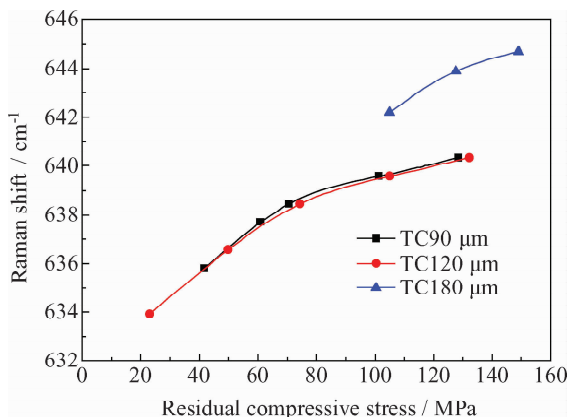


图 6 热障涂层残余应力与拉曼频移的关系曲线

Fig.6 Residual stress of TBC surface as a function of Raman shift

图 7 所示为不同 TC 层厚度下拉曼峰值随 TGO 厚度生长的变化曲线,可以看出随着厚度的增加峰值位置不断增大,这是由于随着氧化时间的加长 TC 层的杨氏模量增大导致表面压应力增大的缘故。图 7 中,当 TC 厚度为 180 μm TGO 厚度达到 1.8 μm 后,随着 TGO 厚度继续增加,拉曼的峰值位置反而减小,通过电镜观测的结果可知此时 TC 层内部已经产生了较多的裂纹,而 TC 层厚度为 90 μm 和 120 μm 的两组试样中裂纹相对较少,因此可以推断拉曼光谱峰值的突然减小反应了热障涂层内部大量裂纹或局部脱落的产生。由于影响涂层表面应力的因素很多,因此要研究拉曼峰值位置和具体裂纹的定性关系,需做进一步的实验研究和理论分析。

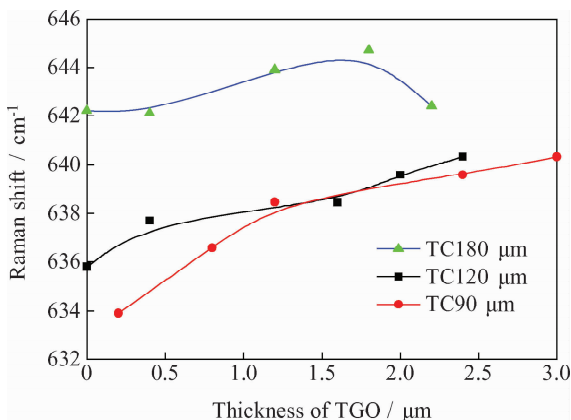


图 7 拉曼峰值随 TGO 厚度生长的变化曲线

Fig.7 Raman peak of the TBC surface as a function of TGO thickness

3 结 论

(1) 随着氧化时间的增加,氧化层的生长速度减慢;增大 TC 层的喷涂厚度,可以降低 TGO 的生长速度。

(2) 在热障涂层的服役过程中,BC 层和基体之间会相互扩散,增强了结合性,因而产生裂纹的概率减小,而 TC 层和 BC 层之间由于 TGO 层的产生和生长是裂纹萌生的主要区域,裂纹的扩展方式主要有 3 种:沿界面扩展,横向扩展入 TC 层中,竖向扩展入 TC 层中。

(3) 随着氧化时间的增大,热障涂层的表面残余应力逐渐增大;TC 层喷涂厚度越大,表面残余应力越大,表面残余应力的减小可以定性的反应内部裂纹的增多或脱落的产生。

参考文献

- [1] Schloesser J, Fedorova T, Baker M, et al. Thermal barrier coatings on copper substrates for rocket applications[J]. Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 2010, 4(2): 189-195.
- [2] Miller R A. Current status of thermal barrier coatings an overview [J]. Surface & Coatings Technology, 1987, 30: 1-11.
- [3] Meier S M, Gupta D K. The evolution of thermal barrier coating in gas turbine engine applications [J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1994, 116: 250-257.
- [4] Miller R A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1997, 6(1): 35-42.

- [5] Padture N P, Gell M, Jordan E H. Thermal barrier coatings for gas turbine engine application [J]. *Science*, 2002, 296(55): 280-284.
- [6] Chen D Y, Gell M. Thermal stability of air plasma spray and solution precursor plasma spray thermal barrier coatings [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90: 3160-6.
- [7] 王栋, 巴德纯, 杜广煜, 等. EB-PVD在热障涂层中的研究及应用 [J]. *真空*, 2013, 50(5): 6-8.
Wang D, Ba D D, Du G Y, et al. Recent development in the thermal barrier coating prepared by EB-PVD [J]. *Vacuum*, 2013, 50(5): 6-8 (in Chinese).
- [8] Schulz U, Fritscher K. Thermocyclic behavior of microstructurally modified EB-PVD thermal barrier coatings [J]. *Materials Science Forum*, 1997, 957: 251-254.
- [9] Vidal-Setif M H, Rio C, Boivin D, et al. Microstructural characterization of the interaction between 8YSZ (EB-PVD) thermal barrier coatings and a synthetic CAS [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 239: 41-48.
- [10] He J, Guo H B, Peng H, et al. Microstructural mechanical and oxidation features of NiCoCrAlY coatings produced by plasma activated EB-PVD [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 274: 144-150.
- [11] Evans A G, Mumm D R, Hutchinson J W. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings [J]. *Progress in Materials Science*, 2001, 46: 505-513.
- [12] Tsui Y C, Clyne T W. An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings part 1: planar geometry [J]. *Thin Solid Films*, 1997, 306: 23-33.
- [13] He M Y, Hutchinson J W, Evans A G. Simulation of stresses and delamination in a plasma sprayed thermal barrier system upon thermal cycling [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 345: 172-178.
- [14] 韩志勇, 张华, 王志平. 热障涂层残余应力的拉曼光谱测量及数值分析 [J]. *航空学报*, 2012, 33(2): 369-374.
Han Z Y, Zhang H, Wang Z P. Study of residual stress of thermal barrier coatings by Raman spectroscopy and numerical analysis [J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2012, 33(2): 369-374 (in Chinese).
- [15] Yao J Q, He Y D, Wang D R, et al. Thermal barrier coatings with $(\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3)/(\text{Pt}$ or $\text{Pt}-\text{Au})$ composite bond coat and 8YSZ top coat on Ni-based superalloy [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 286: 298-305.
- [16] Song P, Naumenko D, Vassen R, et al. Effect of oxygen content in NiCoCrAlY bondcoat on the lifetimes of EB-PVD and APS thermal barrier coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 221: 207-213.
- [17] Sohn Y H, Kim J H, Jordan E H, et al. Thermal cycling of EB-PVD/MCrAlY thermal barrier coatings: I. Microstructural development and spallation mechanisms [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2001, 146: 70-78.
- [18] Kitazawa R, Kakisawa R, Kagawa Y. Anisotropic TGO morphology and stress distribution in EB-PVD $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ thermal barrier coating after in-phase thermo-mechanical test [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 238: 68-74.
- [19] 赵扬, 马志远, 陈建伟. 热障涂层失效的无损检测与评价研究进展 [J]. *河北科技大学学报*, 2013, 34(6): 494-500.
Zhao Y, Ma Z Y, Chen J W. Research progress on nondestructive testing and evaluation of TBC failure [J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 34(6): 494-500 (in Chinese).
- [20] Tanaka M, Hasegawa M, Dericioglu A F, et al. Measurement of residual stress in air plasma-sprayed $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ thermal barrier coating system using micro-Raman spectroscopy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 419: 262-268.
- [21] Guo S Q, Tanaka Y, Kagawa Y. Effect of interface roughness and coating thickness on interfacial shear mechanical properties of EB-PVD yttria-partially stabilized zirconia thermal barrier coating systems [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27: 3425-31.
- [22] Tanaka M, Kitazawa R, Tomimatsu T, et al. Residual stress measurement of an EB-PVD $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ thermal barrier coating by micro-Raman spectroscopy [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 204: 657-660.
- [23] Tomimatsu T, Zhu S, Kagawa Y. Effect of thermal exposure on stress distribution in TGO layer of EB-PVD TBC [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 2397-405.
- [24] Mao W G, Chen Q, Dai C Y, et al. Effects of piezo-spectroscopic coefficients of 8 wt. % Y_2O_3 stabilized ZrO_2 on residual stress measurement of thermal barrier coatings by Raman spectroscopy [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 204: 3573-7.
- [25] 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 Y C, Liu Q X, Yang L, et al. Research on failure mechanism and life prediction of thermal barrier coatings [J]. *Chinese Journal of Solid Mechanics*, 2010, 31(5): 504-531 (in Chinese).
- [26] 邱明, 毛卫国. 热障涂层应力场的微拉曼光谱技术测试研究 [J]. *长沙交通学院学报*, 2006, 22(2): 76-80.
Qiu M, Mao W G. Micro-Raman spectroscopy technique applications to measure stress fields in thermal barrier coatings [J]. *Journal of Changsha Communications University*, 2006, 22(2): 76-80 (in Chinese).