

界面阻扩散层对热障涂层性能的影响

张晓囡, 付东兴, 汪礼敏, 张景怀, 杨中元

(北京有色金属研究总院 有研粉末新材料(北京)有限公司, 北京 100088)

摘 要: 热障涂层在高温环境服役过程中, 常常由于界面处大量元素的互扩散导致失效。文中选用 TiN 和 TiN-AlN 薄膜作为界面处的阻扩散层, 与无阻扩散层体系的性能进行对比。采用热震试验研究 3 种体系粘结层/基体界面的结合性能; 为了研究高温环境中界面处元素的扩散情况, 将 3 种体系在 1050 °C 下热氧化处理 100 h, 采用电子探针技术研究各个体系界面处元素的分布。试验结果表明: 经过 135 次热震, TiN 阻扩散层体系断裂面出现在粘结层与基体之间; 经过 240 次热震, TiN-AlN 阻扩散层体系和无阻扩散层体系断裂面均出现在面层与粘结层之间。微观检测发现无阻扩散层体系的界面处发生了严重的元素扩散; TiN 阻扩散层体系界面处几乎不发生元素扩散; 而 TiN-AlN 阻扩散层体系界面处发生少量的元素扩散。

关键词: TBCs; 互扩散; 阻扩散层; TiN; TiN-AlN

中图分类号: TG17; O484

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)04-0022-04

Influence of Interface Diffusion Barrier Films on Properties of Thermal Barrier Coatings (TBCs)

ZHANG Xiao-nan, FU Dong-xing, WANG Li-min, ZHANG Jing-huai, YANG Zhong-yuan

(GRIPM Advanced Materials Co. Ltd, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088)

Abstract: Serious interface elements diffusion always lead to TBCs failing ahead of time during servicing at higher temperature. In this paper, TiN film and TiN-AlN film were chosen as TBCs diffusion barrier films and contrast properties to the conventional TBCs. The coat/substrate interface adhesion property of the three systems was investigated by heat shock testing. In order to study on interface elements diffusion properties of the three systems servicing at higher temperature, the systems were treated at 1050 °C for 100h firstly, and then interface elements profile was detected by EPMA. Testing results indicated that abscission occurred at bond coat/substrate interface of the system with TiN diffusion barrier films after 135 cycles, and abscission occurred at coat/bond coat interface for the other two systems after 240 cycles. EPMA results indicated that there was serious elements diffusion of the TBCs system without diffusion barrier film, while there was little elements diffusion of the TBCs system with TiN diffusion barrier film and a little elements diffusion of the TBCs system with TiN-AlN diffusion barrier film.

Key words: TBCs; interdiffusion; diffusion barrier films; TiN film; TiN-AlN film

0 引 言

热障涂层常应用于航空工业中发动机高温零部件的表面改性, 防止热端部件受氧化等侵害, 从而延长发动机的使用寿命。传统的热障涂层由热绝缘陶瓷层 (YSZ) 和粘结层 (MCrAlY) 组成^[1-3]。随着航空航天技术的发展, 对热障涂层的使用温度和使用寿命提出了更高的要求^[4]。热障涂层的粘结

层/基体之间结合性能的稳定性对热障涂层的使用寿命具有重要的影响。传统热障涂层在高于1350 K 的温度中服役时, 粘结层/基体界面处元素的互扩散速率大大增加^[5-7], 将导致热障涂层过早的失效。

为了延长热障涂层在高温环境中的服役寿命, 研究控制粘结层/基体界面元素互扩散的方法是当今热障涂层研究领域最为关注的热门课题之一, 降低界面处元素的扩散速率将能够延长热障涂层的服役寿命^[8]。目前研究的热点是在界面处添加阻扩

收稿日期: 2010-01-28; 修回日期: 2010-03-31

作者简介: 张晓囡(1982—), 女(满), 辽宁省绥中县人, 硕士。

散层, 该阻扩散层既能消弱界面处元素之间的扩散, 又与粘结层和基体具有良好的结合, 常见的阻扩散层有 Al_2O_3 、 Al-O-N 、 TiN 和 AlN 层等^[5,9-10]。文中重点研究了 TiN 和 TiN-AlN 薄膜作为阻扩散层的性能, 这些研究对于延长热障涂层高温服役寿命具有重要的意义, 为新型热障涂层阻扩散层的研究工作提供了依据。

1 试验方法

基体材料采用镍基高温合金GH33棒材(其质量分数为C:0.06~0.08; Cr:19~22; Al:0.55; Ti:2.2~2.8; B:0.01; Ce:0.01; Fe:1.0; Ni:其余), 线切割成直径为19 mm, 厚度为5 mm的圆片状试样, 试样在镀膜前经过机械研磨抛光处理, 再分别经丙酮、酒精超声波振荡清洗20 min后吹干。采用离子混合注入技术制备 TiN 和 TiN-AlN 薄膜, 平均厚度为500 nm。溅射靶材选取99.99%的钛靶和铝靶, 工作气体选取氩气、高纯氮气和氧气。采用电子束物理气相沉积技术制备粘结层 NiCoCrAlY (各元素质量分数为Co:0.20~0.23; Cr:0.20~0.24; Al:0.11~0.13; Y:0.025~0.045; Ni:其余)及陶瓷面层 $\text{ZrO}_2-7\% \text{Y}_2\text{O}_3$, 二者的平均厚度分别为40 μm 和120 μm 。

热震试验在KSZX-1型箱式电阻炉中进行。试验条件为: 每组3个试样, 首先将试样加热到1050 $^{\circ}\text{C}$ 并保温5 min, 然后迅速水淬至室温作为一个热冲击循环, 直至表面涂层的剥落面积达到30%时试验终止。热氧化试验所用电阻炉为KSZX-1箱式电阻炉, 每组3个试样, 先分别放入不同的坩埚内, 然后把

坩埚放在炉膛中。热处理炉的功率为12 kW, 升温时间2 h, 温度1050 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间100 h, 采用空冷方式冷却。界面附近的微观形貌和成分分布采用北京大学的JXA-8100型电子探针分析仪进行测试, 二次电子分辨率6 nm, 加速电压范围0.2~30 KV, 探针电流范围 $10^{-12} \sim 10^{-5}$ A。

研究的试样共有3类: GH33/ NiCoCrAlY/YSZ , 文中称为无阻扩散层体系; GH33/ $\text{TiN/ NiCoCrAlY/YSZ}$, 文中称为 TiN 阻扩散层体系; GH33/ $\text{TiN-AlN/ NiCoCrAlY/YSZ}$, 文中称为 TiN-AlN 阻扩散层体系。

2 结果及讨论

2.1 热震试验

热震试验过程中加热与冷却周期性地变化, 致使涂层内的应力呈周期性变化, 即涂层经受循环应力作用。所以, 涂层的热震失效与循环应力的有关。图1为3种体系热震后的宏观形貌, TiN 阻扩散层体系(图1(b))热震135次后涂层产生大量的裂纹, 且表面变得疏松, 局部鼓起, 涂层的脱落面积超过了30%, 通过能谱对脱落处进行研究后发现断裂面发生在粘结层与基体之间; 无阻扩散层体系(图1(a))热震240次后脱落面积才达到30%, 且脱落面的边缘处存在大量的裂纹, 局部鼓起; TiN-AlN 阻扩散层体系(图1(c))热震240次后脱落面积也达到了30%, 但脱落面附近只有少量的裂纹, 没有出现明显的鼓包或裂纹现象。通过能谱检测后两种体系的断裂面均发生在面层与粘结层之间。分析认为: TiN 阻扩散层的添加没有提高粘结层与基体的

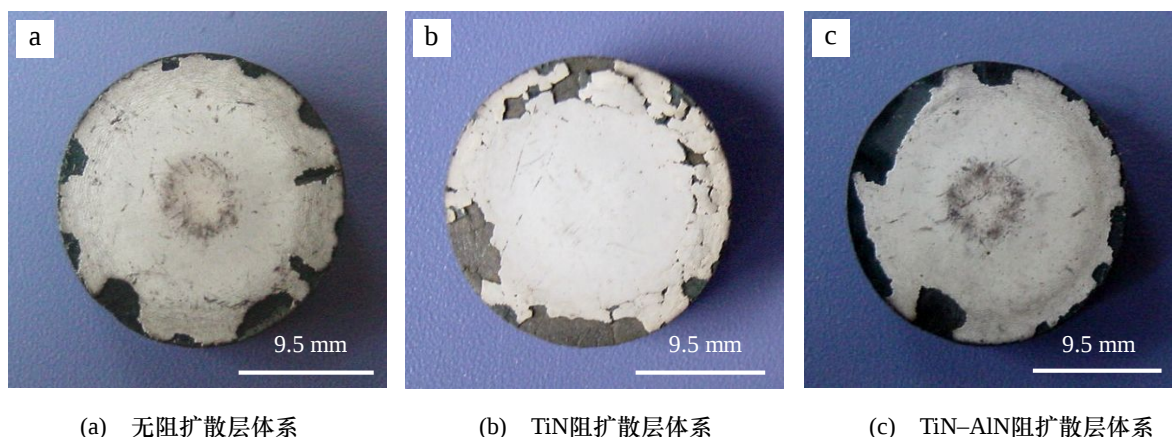


图1 3种体系热震试验后的宏观形貌

Fig.1 Three TBCs systems macro-pattern after heat shock testing (a) without diffusion barrier film (b) with TiN diffusion barrier film (c) with TiN-AlN diffusion barrier film

结合性能,反而具有一定的破坏作用;而TiN-AlN阻扩散层的添加对热障涂层体系界面的结合具有一定的改善作用。

2.2 界面元素扩散

针对热震试验结果,对3种体系进行了热氧化试验,氧化后粘结层/基体界面的电子探针测试结果如图2所示。图中可以看出:在无阻扩散层体系中,基体与粘结层间发生了明显的扩散现象(图2(a));在TiN阻扩散层体系中,基体与粘结层之间没有明显的元素互扩散(图2(b)),尤其是在基体中没有发现Al、Co元素,TiN层起到了有效的阻挡元素扩散的作用,但在基体和粘结层的界面仍有少量的Al元素富集;在TiN-AlN阻扩散层体系中,基体与粘结层之间产生了一定程度的元素互扩散(图2(c)),但扩散量明显低于无阻扩散层体系,并且基体中出现了Al、Co元素,但Al元素的平均含量约为1%,Co元素的平均含量约为2%,小于无阻扩散层体系的Al、Co扩散到基体中的量,因此TiN-AlN层对基体和粘结层之间元素的互扩散具有一定的阻挡作用。界面处Al元素含量较少,说明TiN-AlN层中的Al元素在高温下向粘结层和基体扩散,给粘结层补充一定量的Al,减缓了Al元素的贫化。

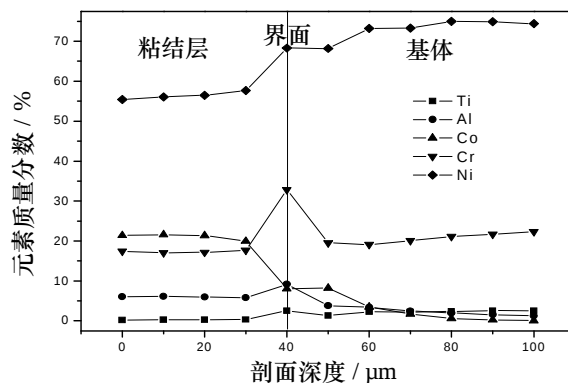
2.3 界面微观形貌

热氧化后各体系界面处的微观形貌如图3所示。在无阻扩散层体系粘结层/基体界面处和基体里有大量的深灰色区域(图3(a)),EDS的检测结果表明这些区域是Cr元素的富集相。从Cr元素富集相的分布区域可以看出,Cr元素来自粘结层,向基体方向扩散,大量Cr元素析出相在界面的出现必将破坏粘结层和基体之间的结合。

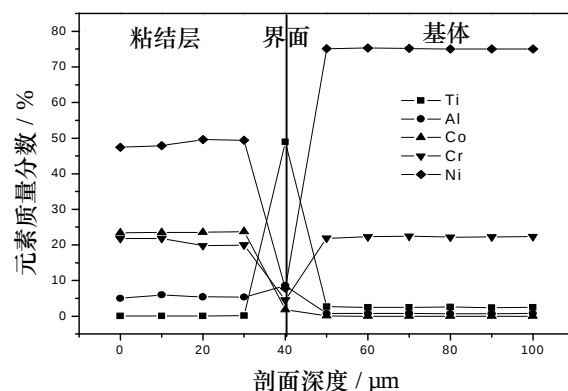
TiN阻扩散层体系的阻扩散层完好无缺,界面元素的互扩散得到了明显的抑制(图3(b))。从图中可以看出在基体中几乎没有Cr元素的富集相。结合电子探针分析可知,TiN层完全阻止了基体和粘结层之间的互扩散。但是,传统热障涂层体系中的界面结合强度一部分是来自于初期的界面扩散^[11]。TiN阻扩散层体系中界面扩散被完全抑制,这将影响界面的结合强度。

TiN-AlN阻扩散层体系热氧化后的界面形貌如图3(c)所示。与无阻扩散层体系相比,基体中Cr富集相的数量减少,说明TiN-AlN层部分阻止了Cr元

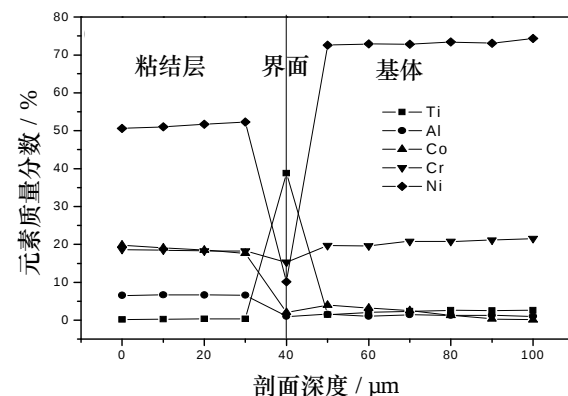
素从粘结层向基体的扩散。结合电子探针的分析结果可以看出,TiN-AlN层延缓了基体和粘结层之间的元素互扩散。同时,通过TiN-AlN层中Al元素的扩散和基体与粘结层间互扩散增强了阻挡层与基体和粘结层之间的结合强度。



(a) 无阻扩散层的体系



(b) TiN 阻扩散层体系



(c) TiN-AlN 阻扩散层体系

图2 三种体系在 1050℃下热氧化 100 h 后各元素在界面附近的分布

Fig.2 Elements distribution around interface of three TBCs systems after treated at 1050℃ for 100 h (a) without diffusion barrier film (b) with TiN diffusion barrier film (c) with TiN-AlN diffusion barrier film

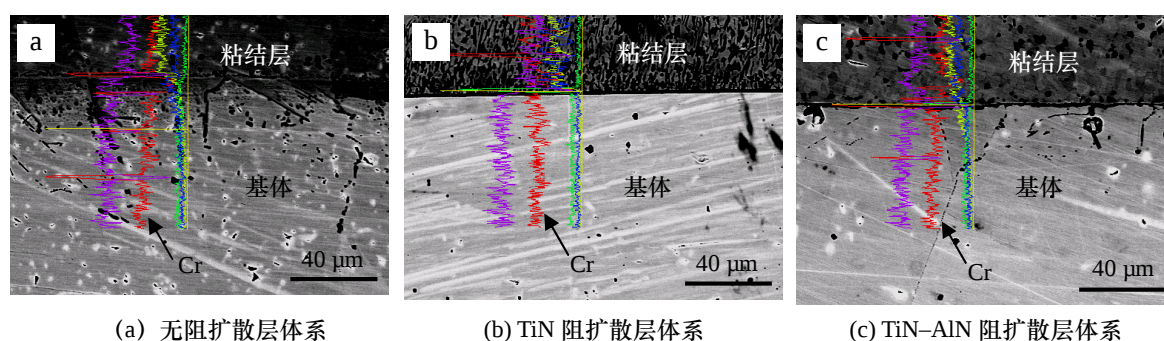


图3 3种体系在1050℃下热氧化100 h后截面微观形貌

Fig.3 Cross-sectional micro-morphology of three systems after treated at 1050°C for 100 h (a) without diffusion barrier film (b) TiN diffusion barrier film (c) TiN-AlN diffusion barrier film

3 结论

在高温环境中, ①无阻扩散层体系的基体与粘结层之间元素互扩散严重, 界面及基体中出现大量Cr元素的富集相; ②TiN阻扩散层体系中, TiN层阻止了粘结层与基体间的元素互扩散, 对界面的结合具有不利的影响, 因此TiN薄膜不能作为实用的扩散阻挡层; ③TiN-AlN阻扩散层体系中, TiN-AlN层延缓了粘结层与基体之间的元素互扩散, 同时TiN-AlN层中Al元素的扩散和基体与粘结层之间的少量互扩散改善了界面的结合性能, TiN-AlN薄膜有望成为一种新型的热障涂层阻扩散层。

参考文献

- [1] Wellman R G, Nicholls J R, Murphy K. Effect of microstructure and temperature on the erosion rates and mechanisms of modified EB PVD TBCs [J]. Wear, 2009, 267(11): 1927-1934.
- [2] Gurrappa I, Rao A S. Thermal barrier coatings for enhanced efficiency of gas turbine engines [J]. Surface and Coating Technology, 2006, 201(6): 3016-3029.
- [3] Schulz U, Leyensa 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.
- [4] Lima C R C, Guilemany J M. Adhesion improvements of thermal barrier coatings with HVOF thermally sprayed bond coats [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(8): 4694-4701.
- [5] Wang Q M, Wu Y N, Guo M H, et al. Ion-plated

Al-O-N and Cr-O-N films on Ni-base superalloys as diffusion barriers [J]. Surface and Coating Technology, 2005, 197(1): 68-76.

- [6] Rabiei A, Evans A G. Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal coatings [J]. Acta Materialia, 2000, 48(15): 3963-3976.
- [7] Padture N P, Gell M, Jordan E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications [J]. Science, 2002, 296(5566): 280-284.
- [8] Jürgen Müller, Dieter neuschütz. Efficiency of α -alumina as diffusion barrier between bond coat and bulk material of gas turbine blades [J]. Vacuum, 2003, 71(1-2): 247-251.
- [9] Zhenhua Xu, Limin He. et al. Formation of diffusion barrier on the Ni-based superalloy by low-pressure pre-oxidation [J]. Vacuum, 2008, 82(11): 1251-1258.
- [10] Uunonen M, Kettunen P. Development of diffusion barriers for the superalloy blades of gas turbine [C]. Fifth International Charles Parsons Turbine Conference, Cambridge, UK, 2000: 724-732.
- [11] 王启氏, 武颖娜, 纪爱玲, 等. 电弧离子镀沉积Al(Cr)-O-N扩散阻挡层的研究 [J]. 金属学报, 2004, 40(1): 83-87.

通讯作者地址: 北京怀柔区雁栖经济开发区雁栖南四街12号
有研粉末新材料(北京)有限公司 101407

Tel: (010) 6166 6082

E-mail: fdx2007@yahoo.com.cn