

CMAS 渗入对等离子喷涂 YSZ 热障涂层形貌的影响

何 箐¹, 刘新基¹, 柳 波², 吕玉芬¹, 汪瑞军¹, 王伟平¹

(1. 中国农业机械化科学研究院 北京金轮坤天特种机械有限公司, 北京 100083; 2. 贵州黎阳航空动力有限公司, 贵州 平坝 561114)

摘 要: 研究了等离子喷涂不同结构 YSZ 涂层在 CMAS 渗入作用下的形貌演变规律。对带有模拟 CMAS 沉积物的 YSZ 涂层进行高温热处理试验,并在低 CMAS 输送量条件下对 YSZ 涂层进行冲刷试验,试验后涂层均出现了严重的层间剥离失效。通过试验前后涂层的截面形貌及 Raman 光谱分析,结果表明:涂层的显微形貌变化主要表现在高温下熔融态 CMAS 沿涂层表面微裂纹和孔隙渗入内部,引起 YSZ 陶瓷层孔隙收缩、表层致密化,同时在涂层表面粘附的 CMAS 耦合作用下,YSZ 涂层表层中产生大量横向微裂纹和明显分层;另外,YSZ 涂层表层在 CMAS 中溶解并导致 YSZ 加速相变失稳也是影响涂层形貌变化和过快失效的因素之一。CMAS 沉积层厚度增加时,同等条件下 CMAS 对涂层失效的影响会加剧。

关键词: CMAS 沉积物; YSZ; 热障涂层; 失效

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)03-0042-07

Influence of CMAS Infiltration on Microstructure of Plasma-sprayed YSZ Thermal Barrier Coating

HE Qing¹, LIU Xin-ji¹, LIU Bo², LV Yu-fen¹, WANG Rui-jun¹, WANG Wei-ping¹

(1. Beijing Jinlunkuntian Special Machine Co, Ltd, Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing, 100083; 2. GuiZhou Liyang aviation power CO., LTD, Pingba 561114, Guizhou)

Abstract: The evolvement disciplinarians of microstructure after CMAS infiltrating into various YSZ coatings were researched. Both YSZ coatings with simulated CMAS deposits that were heat-treated and YSZ coatings eroded by CMAS were delaminated. The coatings were analyzed through SEM and Raman spectrum. Results show that CMAS infiltrates through the crack and pore at high temperature, which can result in the pores shrinkage and surface layer densification. Together with the CMAS adhering to surface of coatings, this leads to the high volume cracks and obvious delamination in the surface layer. Additionally, accelerating phase transform destabilization of YSZ coating, which is caused by coating surface layer dissolved in the CMAS, was one of the main factors of microstructure change and prematurity failure. The influence of CMAS on coatings failure will increase with increasing thickness of the coatings.

Key words: CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS); deposits; YSZ; thermal barrier coating; failure

0 引 言

热障涂层广泛应用于航空发动机、燃气轮机的热端部件防护,而随着航空发动机推重比和燃气轮机效率的不断提高,等离子喷涂和电子束物理气相沉积氧化钇部分稳定氧化锆(7%Y₂O₃-

ZrO₂,7YSZ)(质量分数/%)热障涂层已成为先进航空发动机和燃气轮机中高温部件制造的关键技术^[1-4]。

在热障涂层高温服役环境中,大气中的灰尘、高空火山灰、燃油中的杂质会沉积到热障涂

收稿日期: 2012-04-09; 修回日期: 2012-07-03

作者简介: 何箐(1983-),男(汉),湖北黄冈人,工程师,在职博士生;研究方向:热障涂层

网络出版日期: 2012-07-06 10:55; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120706.1055.008.html>

引文格式: 何箐,刘新基,柳波,等. CMAS 渗入对等离子喷涂 YSZ 热障涂层形貌的影响 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(4): 42-48.

层的高温表面,形成玻璃相 CMAS 沉积物($\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)^[5-6],CMAS 渗入热障涂层陶瓷层内部,降低涂层应变容限,加速 YSZ 涂层相变失稳和烧结,同时冷却凝固后在涂层中会产生较大的应力,从而导致涂层过早的剥离失效^[7-8]。热生长氧化层 TGO 生成所导致的界面残余应力 and 热膨胀系数不匹配是热障涂层失效的主因,同时颗粒和高速燃气的侵蚀以及外来颗粒的撞击是导致涂层失效的重要因素之一。随着热障涂层的服役温度越来越高,燃烧和环境作用沉积物 CMAS 熔融沉积在热障陶瓷层表面并导致涂层过早的剥离失效已经引起了广泛的关注^[9-13]。CMAS 渗入导致 YSZ 涂层成分偏析(Y_2O_3 溶解于 CMAS 中)、YSZ 陶瓷层内部孔隙收缩严重,会导致 YSZ 涂层的加速相变和烧结;同时 CMAS 冷却凝固过程中会对涂层产生较大应力,加快热障陶瓷层内部开裂和逐步剥离,以上均是 CMAS 导致涂层失效的重要因素。部分研究结果认为,热障涂层表面 CMAS 沉积物的极限厚度为 $30\text{ }\mu\text{m}$,超过这一临界厚度涂层将剥离失效^[10]。CMAS 沉积物的防护技术中,陶瓷层表层致密化处理、贵金属惰性层或氧化铝陶瓷致密层、YSZ 涂层材料中氧化钛的掺杂改性等技术途径均可有效减缓 CMAS 的影响。

文中重点研究了 CMAS 沉积物对等离子喷涂 YSZ 热障陶瓷层显微组织的影响。在 YSZ 陶瓷层表面,使用等离子喷涂工艺制备不同厚度的 CMAS 层,研究高温热处理后 CMAS 对 YSZ 涂层的影响。利用超音速火焰喷涂系统和微量 CMAS 粉末输送,研究了循环冲刷条件下涂层失效后的微观形貌特征,初步探讨了 CMAS 沉积物对不同结构等离子喷涂 YSZ 涂层的影响。

1 试验

1.1 试验材料

以 GH3030 高温合金为基体,热障涂层金属粘结层为 NiCrAlY 喷涂粉末($15\sim 45\text{ }\mu\text{m}$,沈阳金属研究所),热障涂层陶瓷面层使用低杂质含量纳米 YSZ 喷涂粉末($38\sim 61\text{ }\mu\text{m}$,北京金轮坤天特种机械有限公司)。CMAS 沉积物的成分分配综合了国内外相关文献报导,其成分为(质量分数/%) $33\text{CaO} + 7.2\text{MgO} + 12.7\text{Al}_2\text{O}_3 + 46.7\text{SiO}_2 + 1\text{Bal}$ 。按以上成分分配比将混合粉末制

备成浆料,球磨均匀后使用喷雾干燥造粒工艺制备团聚粉末,在升温速率为 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 下,将团聚粉末在 $1\text{ }200\text{ }^\circ\text{C}$ 保温热处理 2 h ,最后对 CMAS 粉末进行筛分,其粒径为 $10\sim 90\text{ }\mu\text{m}$,CMAS 粉末形貌如图 1 所示。

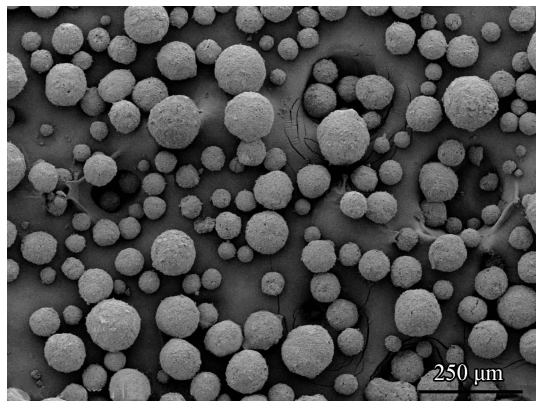


图 1 CMAS 粉末微观形貌

Fig. 1 Morphology of CMAS powder

1.2 CMAS 沉积层制备及后处理

使用超音速氧-煤油火焰喷涂工艺制备 NiCrAlY 金属粘结层,粘结层厚度为 $80\sim 120\text{ }\mu\text{m}$;使用大气等离子喷涂系统制备 7YSZ 陶瓷面层,采用配备 7MB 喷枪的 80 kW 等离子喷涂系统,陶瓷面层厚度为 $230\sim 270\text{ }\mu\text{m}$ 。在不同的工艺条件下分别制备了常规结构(CON)和垂直裂纹结构(SEG)纳米 YSZ 陶瓷涂层,其中垂直裂纹结构涂层是在粉末颗粒取得良好融化效果的前提下制备的。从涂层表面来看,具有网状结构;从涂层截面来看,陶瓷层内部具有垂直于基体的贯穿微裂纹,这种结构有利于提高等离子喷涂 YSZ 热障涂层的应变容限。两种结构涂层截面形貌如图 2 所示。

对喷涂 YSZ 后的热障涂层进行 CMAS 影响试验。①高温热处理:首先将 2 种结构热障涂层在 $1\text{ }100\text{ }^\circ\text{C}$ 下分别保温 50 h 、 150 h ;然后使用等离子喷涂方式分别在 YSZ 陶瓷层表面制备厚度约为 30 、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的 CMAS 沉积层,并在 $1\text{ }250\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温处理 5 h ,冷却至室温后取出进行后续测试分析。②高温冲刷:在 CMAS 送粉量为 $2.5\text{ g}/\text{min}$ 条件下,使用喷枪简易外送粉方式送入超音速氧-煤油火焰当中,试验过程中喷枪与涂层表面距离为 200 mm ,喷枪的横向移动行程为 300 mm ,整个行程以涂层样品为中心。试验过程中样品

背面使用 0.2MPa 压缩空气进行持续强冷却,涂层表面瞬时最高温度约 1 100 ℃,不同样品均持续进行 50 次冲刷后冷却至室温。

涂层样品编号及主要试验条件如表 1 所示。

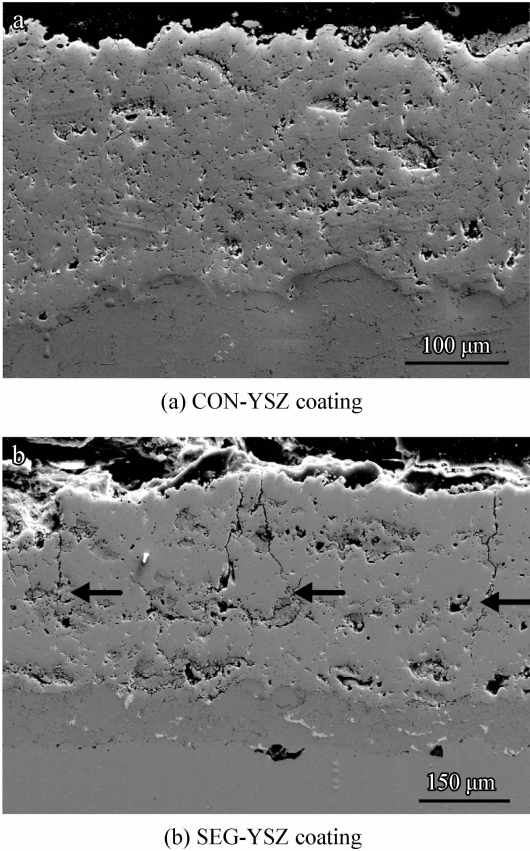


图 2 7YSZ 陶瓷涂层截面形貌

Fig. 2 Section microstructure of the sprayed coating

表 1 不同涂层试验样品编号

Table 1 Number of various coating samples

No.	Sample	Heattreatment conditions for spayed coatings	CMAS deposition
1	CON-1	1 100 ℃ , 50 h	~30 μm
2	CON-2	1 100 ℃ , 150 h	~100 μm
3	SEG-1	1 100 ℃ , 50 h	~30 μm
4	SEG-2	1 100 ℃ , 150 h	~100 μm

1.3 粉末及涂层性能检验

使用 ZEISS 场发射扫描电镜观察 CMAS 粉末形貌和 CMAS 渗入前后 YSZ 热障涂层形貌;EDS 分析了 CMAS 粉末及 YSZ 热障涂层不同区域的成分;激光拉曼光谱仪分析了 CMAS 渗入前

后 YSZ 热障涂层不同区域的相结构。

2 结果与讨论

2.1 不同厚度 CMAS 沉积层对 YSZ 涂层形貌的影响

将图 2 中的两种涂层分别在 1 100 ℃ 保温 50 h、150 h 条件下进行热处理。热处理过程主要是模拟高温服役环境后涂层中陶瓷层烧结及粘结层表面 TGO 层的生成,而在不同热处理时间后涂层表面沉积不同厚度 CMAS 层主要为了模拟不同服役时间后对应 CMAS 沉积厚度(见表 1)。在涂层表面喷涂 30 μm CMAS 层(CON-1,见表 1)后,部分区域出现了 CMAS 层的剥落,这可能是由于 CMAS 层凝固冷却过程中,产生的收缩应力过大导致的(如图 3(a))。而当喷涂 CMAS 层 100 μm 时,CMAS 沉积层内部存在一定量孔隙,同时 YSZ 表层局部出现横向微裂纹(图 3(b))。SEG-1 和 SEG-2 涂层表面沉积 CMAS 后截面形貌与图 3 类似。

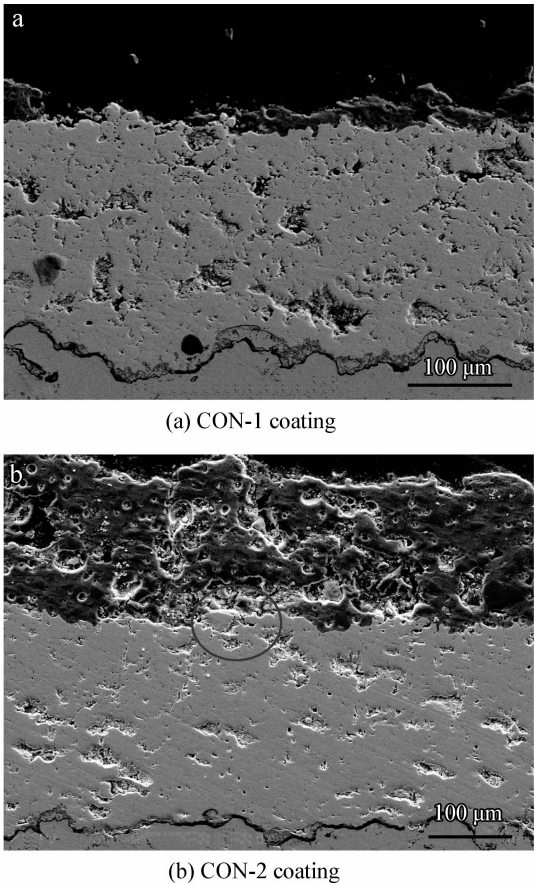


图 3 喷涂 CMAS 后不同样品截面形貌

Fig. 3 Microstructure of the samples after CMAS spayed

将 CON-1、CON-2、SEG-2、SEG-2 表面涂层在 1 250 ℃下保温热处理 5 h,随炉冷却至室温后取出。发现 CON-1、SEG-1 涂层中部分陶瓷层在 TGO 界面处剥离,但仍然有部分陶瓷层残留;而 CMAS 层较厚的涂层(CON-2、SEG-2)出现了陶瓷层的整体剥离,但存在部分陶瓷层层间剥离后残留在基体表面。

将剥离的陶瓷层进行镶嵌、磨抛处理后,使用扫描电镜观察了涂层的截面形貌。涂层表面

CMAS 较薄时,部分 CMAS 渗入了 YSZ 陶瓷涂层内部,同时涂层表面出现了局部的片层状剥离;而对于垂直裂纹结构涂层而言,部分 CMAS 沿着垂直裂纹渗入到 YSZ 陶瓷层内部,同时陶瓷层出现了明显的 CMAS 渗入后的疏松化现象,通过能谱分析发现,该区域存在一定含量 Ca、Si、Al、Mg 的氧化物,说明此区域中 CMAS 的渗入和作用导致了涂层局部的疏松,结果如图 4 所示。

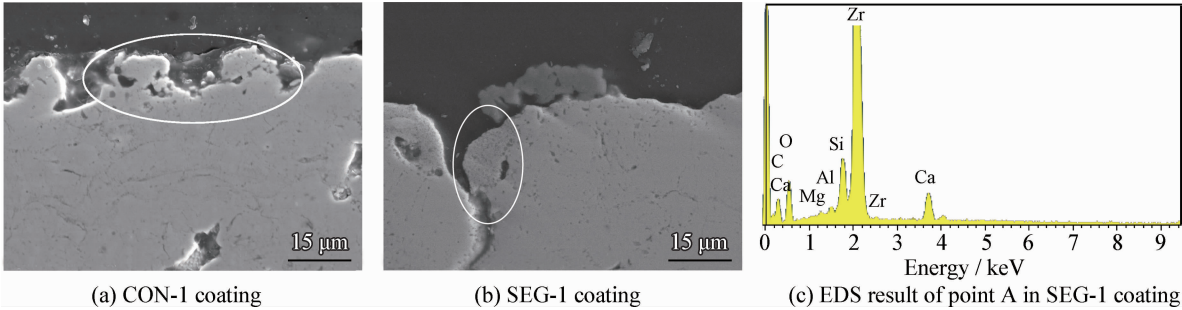


图 4 CON-1 和 SEG-1 涂层 1 250 ℃, 5 h 热处理后截面形貌及能谱分析
Fig. 4 Microstructure of the coating after heat treated at 1 250 ℃, 5 h

当 CMAS 沉积层较厚时,经过 1 250 ℃, 5 h 热处理后,CMAS 渗入到 YSZ 陶瓷层内部较深位置。图 5 中 CON-2 涂层内部黑色区域均为 CMAS 玻璃相,同时渗入的 CMAS 导致了 YSZ 陶瓷层层间开裂(除了陶瓷层整体剥离位置),这种开裂是由于 CMAS 渗入后凝固收缩所致。CMAS 本身为玻璃态物质,具有较大脆性,同时与 YSZ 涂层热膨胀系数存在较大的差别,因而导致 YSZ 涂层的层间开裂。放大到较高倍数后(如图 5(b)),YSZ 涂层中的微裂纹、CMAS 导致的涂层“粉状”疏松化等现象明显存在。Grant^[13] 等人详细研究了含 Y 的 EBC 涂层材料与 CMAS 的作用,Y 会在 CMAS 中溶解形成 $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$,这是 YSZ 涂层疏松化的主要原因。

图 6 为 SEG-2 样品经过 1 250 ℃, 5 h 热处理后的截面形貌,由于 CMAS 的渗入和凝固过程中的收缩作用,剥离后陶瓷层在低倍下无明显垂直裂纹结构特征。从 SEG-2 涂层截面形貌可看出,陶瓷层表层的开裂、YSZ 涂层的孤岛化、YSZ 涂层在 CMAS 中的溶解和“粉状”疏松化特征十分明显。如不考虑垂直裂纹特征因素,CMAS 对 YSZ 涂层的作用及影响与 CON-2 涂层一致。

相对于较薄的 CMAS 层而言,CON-2 和 SEG-2 样品的 CMAS 层厚度增加,在高温环境

中 CMAS 的渗入深度和对陶瓷层的侵蚀、破坏作用明显加强。

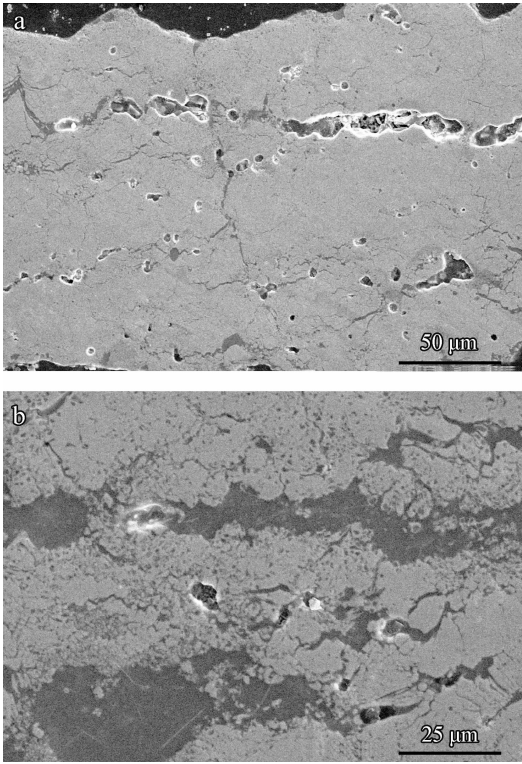


图 5 CON-2 涂层 1 250 ℃, 5 h 热处理后截面形貌
Fig. 5 Microstructure of the coating CON-2 after heat treated at 1 250 ℃, 5 h

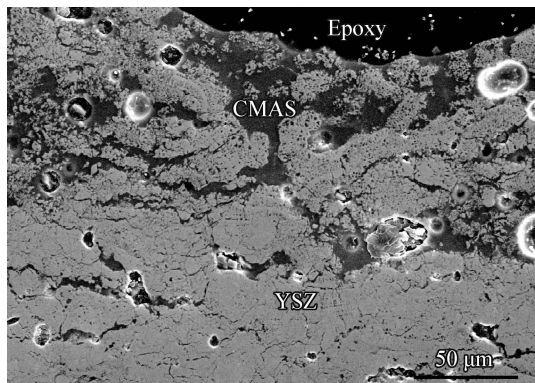


图 6 SEG-2 涂层 1 250 °C, 5 h 热处理后截面形貌

Fig. 6 Microstructure of the coating SEG-2 after heat treated at 1 250 °C, 5 h

为了分析 YSZ 涂层材料中稳定剂 Y_2O_3 溶解于 CMAS 后陶瓷层的相结构变化规律,使用拉曼光谱对 CMAS 渗入剥离失效的 SEG-2 和 CON-2 涂层的相结构进行了分析,其中 SEG-2 涂层的分析结果如图 7 所示。从涂层表层至内部,CMAS 渗入和溶解 YSZ 较严重的点 1 位置明显出现了单斜相衍射峰(m),而未经处理的等离子喷涂 YSZ 涂层为单一四方相,点 2 和点 3 位置中也出现了少量的单斜相衍射峰,但不是十分明显。在无 CMAS 作用条件下对比了垂直裂纹(SEG)结构 YSZ 涂层在 1 400 °C, 100 h 热处理后的拉曼光谱分析结果(图 7 中最上面一条曲线),涂层中有少量单斜相出现,但相对 SEG-2 涂层在表面喷涂 100 μm CMAS 后,在 1 250 °C, 5 h 热处理后产生更多的单斜相。可见 CAMS 的渗入导致 Y_2O_3 固溶于 CMAS 中,导致 YSZ 涂层加速相变失稳。

2.2 超音速焰流+CMAS 冲刷作用下涂层的微观形貌变化规律

CON-50 和 SEG-50 分别为 50 次冲刷周期内常规结构和垂直裂纹结构样品冲刷初期 CMAS 薄层在高速焰流作用下和冷却凝固过程中会出现剥离的现象。冲刷至 20 次后,循环冲刷过程中 CMAS 剥离现象不明显,CMAS 呈增厚状态;当冲刷至 50 次后,在冷却至室温过程中,CMAS 及部分陶瓷涂层出现了剥离,剥离后涂层外观如图 8 所示。

图 9(a)、(b)为 CON-50 样品失效后的截面形貌。在具有一定温度梯度、冷热交替的冲刷过程中,陶瓷层中出现了垂直于基体的裂纹,这是由于温度梯度和高加热速率所致。在冷却过程中,由于

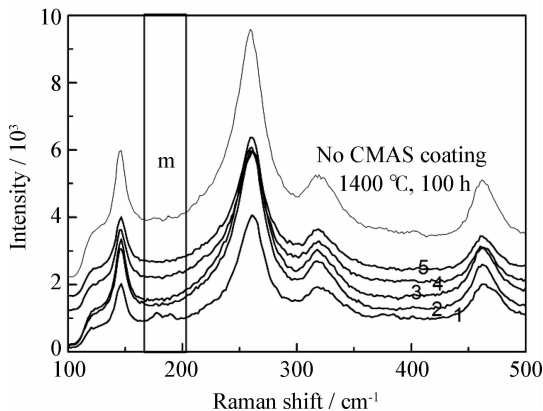
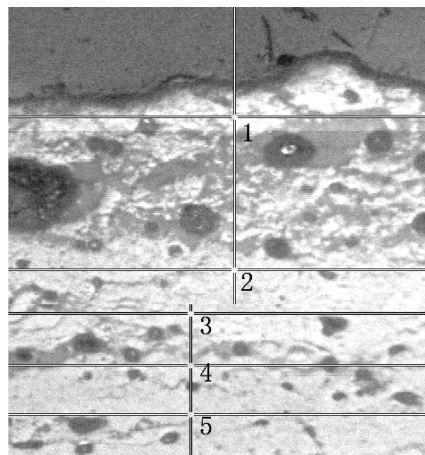


图 7 SEG-2 涂层 1 250 °C, 5 h 热处理后截面不同位置的拉曼光谱分析结果

Fig. 7 Raman spectroscopy of the SEG-2 coating after heat treated at 1 250 °C, 5 h

热应力的存在,陶瓷层产生垂直于基体的裂纹。通过背散射截面形貌图可以看出,冲刷失效后,CMAS 层较薄,这是由于部分 CMAS 在冲刷过程中或冲刷后冷却至室温过程中剥落的原因;部分 CMAS 渗入到了陶瓷层内部和垂直于基体的裂纹内部,渗入深度约为 20 μm。在 CMAS 的高温冲刷作用下,陶瓷层表层发生了明显开裂,同时可见明显的 CMAS 渗入到微孔内部、YSZ 在 CMAS 中溶解等现象。

图 9(c)、(d)为 SEG-50 样品失效后的截面形貌。垂直裂纹结构涂层可以提高等离子 YSZ 涂层的应变容限和热循环寿命,且已经获得了应用。在高速焰流和 CMAS 冲刷作用下,CMAS 熔融后沿垂直裂纹渗入到陶瓷层内部,导致垂直裂纹之间的涂层出现了贯穿的横向裂纹。同时在 CMAS 渗入和表层凝固沉积的作用下,陶瓷层表层中微裂纹明显增多,陶瓷层中出现了由于 CMAS 渗入所导致

的逐层剥离现象。由于垂直裂纹结构涂层本身较致密,相对图 9(b)中常规结构涂层,在无贯穿垂直裂纹结构区域(图 9(d)),CMAS 的渗入和破坏作用较缓慢,说明涂层的致密化是缓解 CMAS 对涂

层失效的有效途径之一。
另外从图 9(a)和图 9(c)可明显看出,CMAS 渗入后,YSZ 陶瓷层表层的孔隙明显收缩,孔隙含量明显低于靠近粘结层方向的陶瓷层内部。

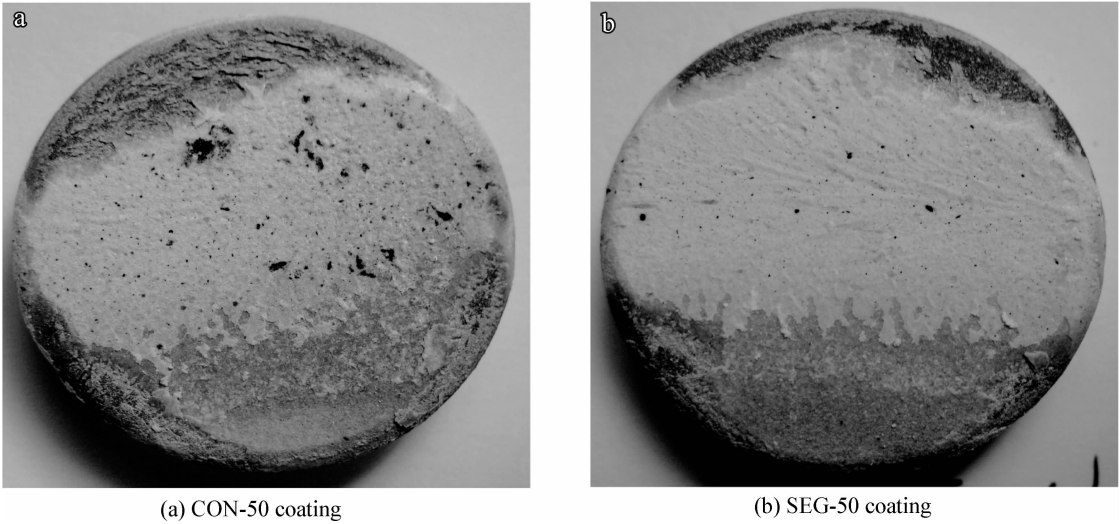


图 8 涂层冲刷 50 次后失效外观
Fig. 8 The failure image of the coatings after washing 50 times

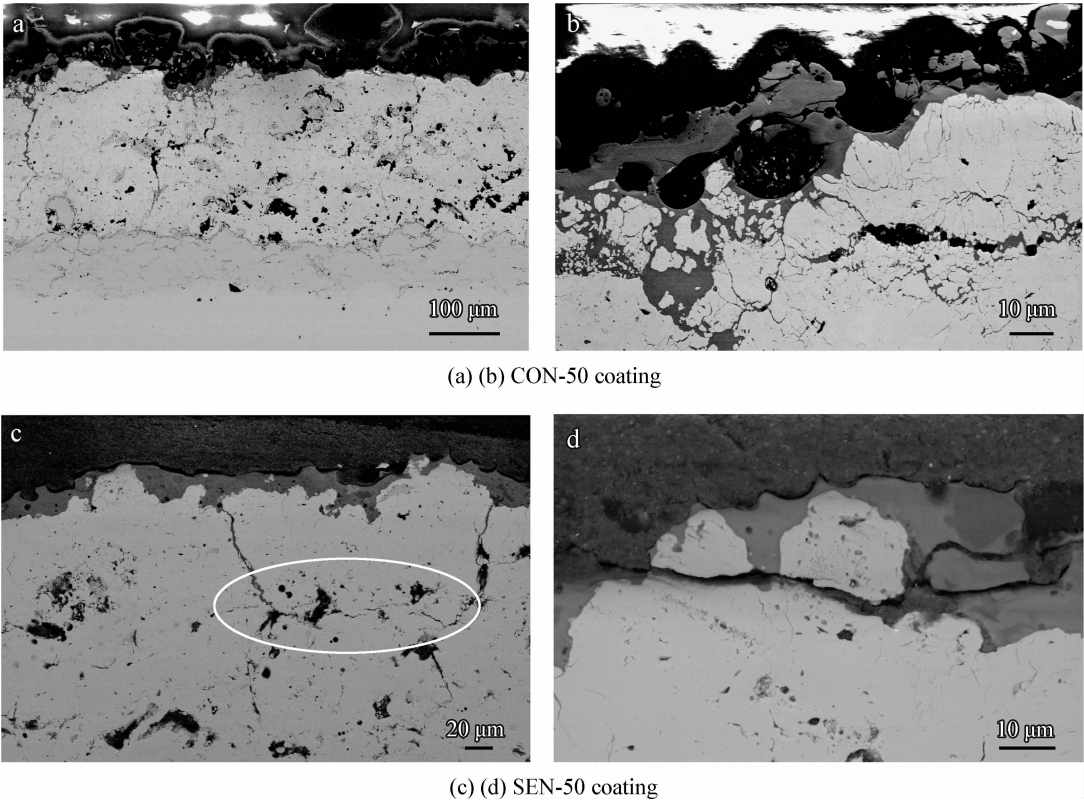


图 9 冲刷失效后样品截面形貌
Fig. 9 Microstructure of the samples after failure by erosion

3 结 论

(1) 在 YSZ 涂层表面使用等离子喷涂 CMAS,并在 1 250 ℃,5 h 条件下热处理后,CMAS 渗入到陶瓷层内部较深位置,冷却过程中导致 YSZ 涂层剥离;超音速火焰+微量 CMAS 粒子冲刷条件下,导致常规和垂直裂纹结构涂层的局部剥离。

(2) CMAS 渗入会导致 YSZ 涂层表层致密化,引起 YSZ 陶瓷层的层间横向裂纹增多和层间开裂分层;YSZ 会溶解在 CMAS 中,导致 YSZ 涂层出现疏松化,同时会加速 YSZ 涂层相变,导致单斜相的过早出现。

(3) 垂直裂纹结构涂层中垂直于基体的贯穿裂纹是 CMAS 渗入的通道,会导致横向裂纹的产生,但贯穿性裂纹中间的致密区域,CMAS 渗入和破坏作用相对较小。

(4) CMAS 的渗入对涂层具有较大的破坏作用,未来 CMAS 防护技术,如表层致密化和表层惰性层的制备技术是今后研究的重点方向。

参考文献

[1] 郭洪波, 宫声凯, 徐惠彬. 先进航空发动机热障涂层技术研究进展 [J]. 中国材料进展, 2009, 28(9/10): 19-25.

[2] Meier S M, Gupta D K. The evolution of thermal barrier coatings in gas turbine engine applications [J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1994, 116(1): 250-257.

[3] Goward G W. Progress in coatings for gas turbine airfoils [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108-109: 73-79.

[4] 何箐, 吕玉芬, 汪瑞军, 等. 等离子喷涂常规和纳米 8YSZ 热障涂层的性能 [J]. 中国表面工程, 2008, 21(6): 18-22.

[5] Borom M P, Johnson C A, and Peluso L A. Role of environmental deposits and perating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86-87: 116-126.

[6] Smialek J L, Archer F A, Garlick R G. Turbine airfoil

degradation in the persian gulf war [J]. Jom Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 1994, 46(12): 39-41.

[7] Aygun A, Vasiliev A L, Padture N P, et al. Novel thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits [J]. Acta Materialia, 2007, 55(20), 6734-45.

[8] Kramer S, Yang J, and Levi C G, Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ (CMAS) deposits [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(10): 3167-75.

[9] Mercer C, Faulhaber S, Evans A G, et al. A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) infiltration [J]. Acta Materialia. 2005, 53(4): 1029-39.

[10] Chen Xi. Calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) delamination mechanisms in EB-PVD thermal barrier coatings [J]. Surface and Coatings Technology. 2006, 200(11): 3418-27.

[11] Kramer S, Faulhaber S, Chambers M, et al. Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 490(1/2): 21-35

[12] Mohan P, Patterson T, Yao Bo, et al. Degradation of thermal barrier coatings by fuel impurities and CMAS: thermochemical interactions and mitigation approaches [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(1/2): 156-167.

[13] Li L, Hitchman N, Knapp J. Failure of thermal barrier coatings subjected to CMAS attack [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(1/2) : 148-155.

[14] Grant K M, Kramer S, et al. CMAS interactions with yttrium monosilicate environmental barrier coatings [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 93(10): 3973-80.

作者地址: 北京市德胜门外北沙滩一号 100083
Tel: (010) 6488 3291
E-mail: heqing68@gmail.com