

文章编号: 1000-8055(2009)08-1726-05

APS 热障涂层氧化动力方程适用性实验

李志永, 张建宇, 鲍蕊, 胡浩炬, 费斌军
(北京航空航天大学 航空科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 使用实验的方法研究了大气等离子喷涂 (APS) 热障涂层在 4 种不同高温环境下的氧化层生长规律, 并且使用目前常见的两种氧化层生长动力学曲线方程拟合了涂层氧化的实验数据, 分别得到了相应的方程特征参数值. 研究表明: APS 热障涂层在所研究的 4 种温度下的动力学曲线形式上是一致的; 抛物线形式的动力学方程只能描述较高温度下的氧化层生长规律, 而幂函数形式的动力学方程对氧化温度的适应能力比较强, 能很好的描述在所研究的 4 种温度下 APS 热障涂层的生长规律.

关 键 词: 氧化动力方程; 热障涂层 (TBCs); 大气等离子喷涂 (APS); 实验
中图分类号: V216.5+2 **文献标识码:** A

Experimental study on adaptivity of oxidation kinetics equations in APS thermal barrier coatings

LI Zhi-yong, ZHANG Jian-yu, BAO Rui, HU Hao-ju, FEI Bin-jun
(School of Aeronautic Science and Engineering,
Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: The experiment method was adopted to study the oxidation kinetics of air plasma sprayed (APS) thermal barrier coatings (TBCs) in four different temperatures, and the state parameters were given by matching the experimental data with these two popular oxidation kinetics formulas. The investigation shows that the kinetic curves are the same in the form under four different temperatures, and the oxidation kinetics of APS TBCs can be expressed properly by the parabolic function formula only under higher temperatures, but the power function formula is powerful for the expression of oxidation kinetics, and it can express the oxidation kinetics perfectly in all the four temperatures.

Key words: oxidation kinetics formula; thermal barrier coatings (TBCs);
air plasma spray (APS); experiments

热障涂层 (TBCs) 是目前最先进的高温防护涂层之一, 具有良好的高温化学稳定性、抗冲刷和隔热性等特点, 可以使高温燃气和工作基体金属部件之间产生比较大的温度降, 从而减弱向基体的传热. 用于涡轮发动机叶片上的热障涂层可以提高叶片的工作温度, 从而提高发动机的推质比和效率, 同时也可以减轻冷却系统的负担, 从而实现简化发动机结构和减轻发动机质量的目的^[1-5].

热障涂层系统是一种多层结构, 一般由基体、

黏结层 (BC)、陶瓷层, 还有在涂层制备和使用的过程中黏结层和陶瓷层的界面上形成的一层很薄的氧化层 (TGO) 组成. 基体的材料一般是镍基或钴基的高温合金, 黏结层的材料为 $M\text{CrAlY}$ (M : Ni 或/和 Co), 陶瓷层材料一般是 6%~8% Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 (YSZ), TGO 层的主要成分是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[6]. 经过国内外工作者几十年的研究表明 TGO 存在和生长对涂层的失效有重要的影响^[7]. 制备热障涂层的方法主要有大气等离子喷涂

收稿日期: 2008-07-25; 修订日期: 2008-12-02

作者简介: 李志永 (1979-), 男, 河北唐山人, 博士生, 主要从事结构疲劳可靠性的研究.

(APS) 和电子束物理气相沉积 (EB-PVD) 方法。

热障涂层的失效原因包括很多种,其中氧化层的产生与生长是一个非常重要的因素,故本次研究的重点放在用实验的方法研究分析 APS 热障涂层在不同高温温度下的氧化性能,并且分析比较了目前常用的两种涂层氧化动力学方程对涂层氧化性能的描述能力,为以后研究者采用合适的热障涂层氧化的动力学方程形式提供了参考。

1 热障涂层氧化原理

1.1 热障涂层氧化的描述

热障涂层具有抗氧化的性能,而这种性能主要是由黏结层的氧化来实现的。当涂层工作在高温环境的时候,外界气体中氧元素会透过隔热陶瓷层向黏结层扩散,与黏结层中的铝元素进行化学反应生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,也就是所说 TGO 层。氧化层具有氧离子扩散率低,黏结强度高特点,但是氧化层增厚的过程会产生应力^[8-9],这个应力对材料性能的影响很明显,所以研究热障涂层的氧化动力学规律对涂层失效的研究是非常有意义的。

到目前为止,国内外评价黏结层氧化程度的变量使用最多的是氧化层厚度和氧化层质量,其中使用氧化层厚度作为评价变量时,由于黏结层/陶瓷层界面比较粗糙(等离子喷涂涂层更甚),加上氧化物的生长通常是从界面凹陷处的晶核上开始,因此实际厚度的不均匀导致了一定的测量误差;另外由于国内工艺水平的限制和涂层自身的特点,导致不同试件间质量的分散性大,所以研究者大都采用氧化层质量作为评测涂层氧化程度的变量,其测量对象是针对单个试件在整个氧化过程中不同时间点上的试件氧化增量,因此克服了氧化层不均匀引起的误差,而且测量一个试样就可以获得整个氧化过程的全部数据,这又避免了不同试样结果的离散性^[10]。

综上所述,本文采用氧化层质量这个变量作为本次研究涂层氧化的表征变量。

1.2 热障涂层的氧化动力学方程

目前用来描述涂层氧化的动力学方程一般包括两种:一种是抛物线方程;一种是幂函数方程^[10-11],两种方程的表达式如式(1)和式(2)

$$h^2 = 2kt \quad (1)$$

式中 h, t, k 分别为氧化层厚度、扩散时间和扩散系数。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形成和生长主要是通过阴离子沿晶界扩散,扩散系数受阳离子扩散机制和温度

影响。

$$h = A [C \exp(-\Delta H / RT) t]^n \quad (2)$$

式中 h 为氧化层厚度; t 为氧化时间; T 为绝对温度; ΔH 是表面活性能; R 是气体常数; A, C 和 n 是需要根据实验数据确定的参数。

为了和实验中获得的氧化层质量相关联,可以对式(1)和(2)进行一定的数学变换,从而得到涂层单位面积上氧化层质量的公式,最后的变换公式分别如下:

$$m = W / S = \rho h = \rho \sqrt{2kt} \quad (3)$$

$$m = W / S = \rho h = \rho A [C \exp(-\Delta H / RT) t]^n \quad (4)$$

其中 m 是单位面积上氧化层质量, W 是氧化层总质量, S 是试件带涂层部位的表面积, ρ 是氧化层密度,为一个常值^[12],值为 3.75 g/cm^3 。

2 热障涂层氧化实验

2.1 实验试件与实验设备

本次氧化试样采用的是直径为 10 mm 的小圆柱试样,利用 APS 喷涂方法在其整个外表面涂覆上热障涂层,以保证在实验过程中发生氧化的是黏结层而不是基体,如图 1。试件的喷涂单位是专门给发动机叶片喷涂 APS 热障涂层的某单位,从而保证了试件喷涂质量,喷涂工艺为:试件表面清洗—喷砂处理—APS 喷涂。涂层的黏结层材料为 Ni22Cr10Al1.0Y,陶瓷层材料为 7%~9% Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 。加热设备是硅碳棒式高温箱式电阻炉,高温炉利用热电偶测量炉内温度,热电偶与温度控制装置相联组成闭环控制系统,以保证炉内温度能够准确控制在所需要的温度。采用精密电子天平称量热障涂层的氧化层质量,其精度可以达到 0.1 mg,这种测量精度可以满足本次实验的要求。

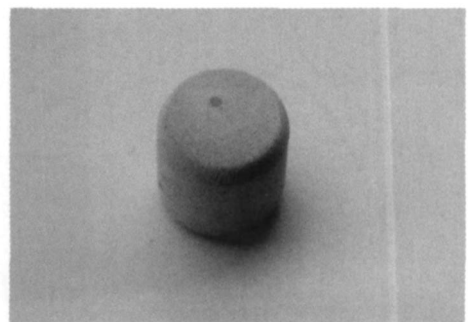


图 1 氧化试件

Fig. 1 Oxidation specimen

2.2 实验方法与流程

因为涂层的氧化层质量很小,所以在实验过程中一定要保证氧化和测量过程没有其它的杂质等物的影响,故本次研究采用的方法是:把试件放入一个小型的刚玉坩埚中,之后再把这个坩埚放入另一个带有盖子的刚玉坩埚中,每次测量冷却到室温状态的小坩埚和试件总质量(坩埚在氧化实验温度下没有质量变化).这样既可以防止试件在加热过程中加热炉内的粉尘等附着到试件上,也可以避免测量过程中直接用镊子夹持试件,实验的盛放器皿如图2.

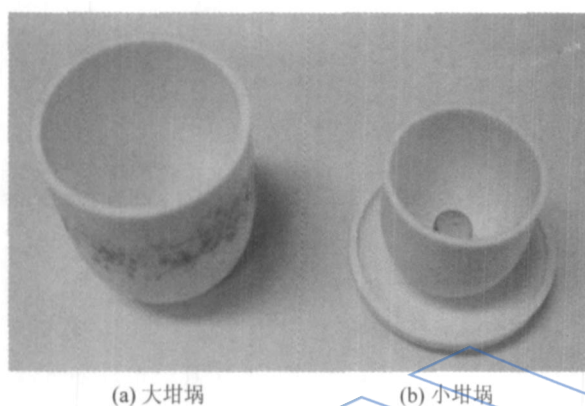


图2 涂层氧化用盛放器皿

Fig. 2 Vessel for oxidation experiment

因为涂层在氧化实验的前20 h内氧化层质量增加比较明显^[10],所以,为了能更好的观测涂层氧化层质量的变化特点,在前20 h内观测的频率比较高,观测的时间点分别为:0,2,4,6,8,10,12,14,16,18,23,28,39,50,61,72,83,94,105 h,氧化的总时间为105 h.这样安排实验测量时间点的好处是,既可以合理的观测数据,又可以减少实验的工作量.

实验的步骤为:在某一指定的氧化温度下,采用一个试件分别在上述氧化时间点对试件进行质量测量,得到各氧化时间点上的试件质量变化数值.由于电子天平不能测量高温下的试件,所以在试件从高温的炉内拿到室温环境后,需要大约20 min冷却到室温后再进行质量的测量.高温的试件在空气中很快就能降到涂层发生氧化的临界温度^[10]之下,所以在涂层的冷却过程中氧化层质量的增加相对于其在炉内的质量增加可以忽略不计,那么就保证了在室温状态下测得的氧化层质量是发生在高温炉内,从而剔除了涂层在冷却过程中氧化层质量变化对实验数据的误差影响.

实验中采用的氧化温度分别为900,950,

1000,1050 °C四种温度.

3 热障涂层氧化实验结果与分析

由于式(1)与(3)和式(2)与(4)之间分别只差一个密度常数,所以两组公式所表达的曲线在形式上是完全一致的,如图3.四条氧化动力学曲线外形上是很相似的:在氧化的初始阶段,等离子涂层的氧化速率比较大;而在氧化的后阶段里,氧化速率明显降低.出现这种规律的主要原因是与黏结层中Al元素的含量变化和氧化层的产生有关.在氧化初期,黏结层中的Al元素含量比较高,容易与从陶瓷隔热层扩散过来的O元素发生化学反应生成氧化层.随着氧化层的增厚,黏结层中的Al元素含量不断下降,使得氧化层生长速度降低;随着氧化层不断增厚,氧化层对O元素向黏结层扩散的阻隔能力也越来越大,同样使得氧化层的形成越来越困难.在这两种因素共同作用下,热障涂层的氧化动力性能出现了如上的变化规律.

从图3中还可以观察到,在相同氧化时间不同温度下,涂层氧化层的质量是不一样的,在较高的温度下氧化层的质量要比较低温度下的大,这说明氧化温度是氧化层生长的一个必不可少的特征参数,这要求研究者在选用热障涂层氧化动力学方程时要把温度参数列入考虑范围.

由于在4种不同氧化温度下,热障涂层的氧化动力学规律相似,所以可以使用统一的动力学方程来描述4种氧化温度下氧化层生长规律.

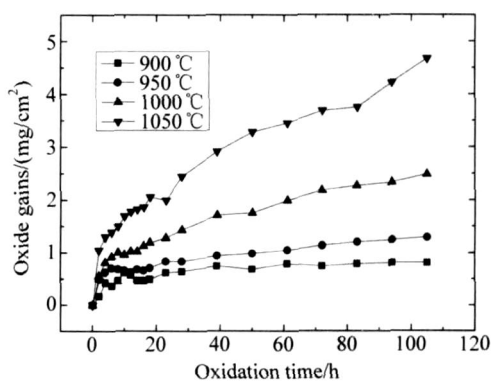


图3 氧化质量曲线

Fig. 3 Oxide gains curves

为了直观,把测得的涂层氧化层质量数据进行处理,利用式(1)和(2)对4种温度下的涂层氧化层质量数据分别进行拟合,其拟合的曲线如图4所示,其中F1曲线代表利用式(1)产生的拟合曲线,F2曲线代表利用式(2)产生的拟合曲线.从

这 4 组拟合曲线可以看出,在所研究的氧化温度范围内,使用抛物线形式的氧化动力学方程对于较低温度(900 °C和 950 °C)下的氧化层厚度生长情况的拟合效果不理想,拟合出的曲线只能大概的显示出涂层氧化层质量变化的趋势,但在具体的时间点上实验数据与拟合曲线有很大的误差,利用这样的拟合曲线基本上不能用于涂层的厚度变化的数量化描述;而只有在较高温度(1 000 °C和 1 050 °C)的时候,拟合的效果才比较理想,拟合曲线与实验数据之间有很高的可靠度.所以利用抛物线形式的动力学方程对所研究的 APS 涂层的氧化层厚度生长规律的描述能力有限,非常明显地受到氧化温度的限制.

但是,利用幂函数形式的动力学方程在 4 种氧化温度下都能够很理想地拟合氧化层厚度的生长规律,不存在抛物线动力学方程的局限性,出现这种情况主要是因为两个方程中的自变量 t 的幂不同而导致的,这点可以从对式(1)和式(2)取对数后的式子很明显地看出

$$\lg(h) = \lg \sqrt{2k} + 1/2 \cdot \lg t \tag{5}$$
$$\lg(h) = \lg[A C^n \exp(-\Delta Hn/RT)] + n \lg t \tag{6}$$

从式(5)和(6)可以看出,对数坐标系下的氧化层厚度与氧化时间体现出的是直线方程关系,但自变量的系数一个是定常数 0.5,一个是变量 n .而从表 1 中拟合出来的 n 值来看, n 不是一个定常数,它本身的数值随着氧化温度的不同而发生变化,随着氧化温度的逐渐升高, n 越来越接近 0.5.在这个时候抛物线形式的动力学方程才能比较好的拟合 APS 热障涂层的氧化动力学性能,这也就是为什么只有在较高温度下,抛物线动力学方程能较好的描述氧化层生长情况的原因.

综上所述,式(2)比式(1)描述 APS 热障涂层的氧化动力学特征的适应性要强,在不同的氧化温度条件下,可以利用一个幂函数动力学方程来统一描述涂层氧化特性,从而给研究热障涂层氧化动力学特征带来了很大的便利.

表 1 拟合的特征参数值
Table 1 Fit values of parameter

$t/^\circ\text{C}$	k	A	C	n
900	0.0358	19.9606	7.7454	0.2473
950	0.0750	21.8401	13.4066	0.2594
1000	0.2393	41.5234	65.0989	0.3851
1050	0.7265	51.4256	102.6876	0.4208

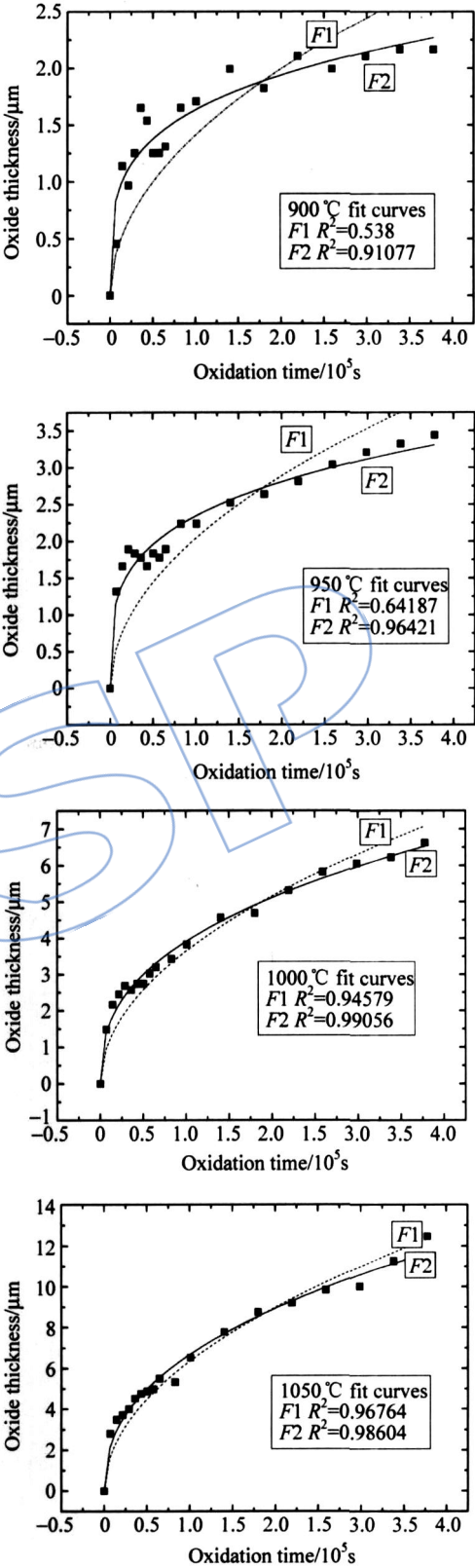


图 4 涂层氧化拟合曲线
Fig. 4 Fit curves of oxidation

4 结 论

本文通过 APS 热障涂层的高温氧化实验,研究了涂层的氧化性能,采用了简单易行的测量涂

层氧化层质量的方法来描述氧化层的生长.这种方法克服了直接测量氧化层厚度的弊端.在4种氧化温度下分别进行了氧化实验,获得了每个温度下的氧化层生长动力学曲线,并使用目前常用的两种涂层氧化动力学方程来对实验数据进行适应性分析,结果表明:

1) 在4种氧化温度下APS热障涂层的氧化动力学曲线在形式上是一致的,可以使用一个统一的氧化动力学方程进行描述.

2) 抛物线形式的动力学方程对APS涂层的氧化描述能力受到氧化温度的制约,在使用上存在着一定的局限性.

3) 幂函数形式的动力学方程对所研究的APS热障涂层的描述能力比较强,可以很好地描述在4种温度下的涂层氧化性能.

参考文献:

- [1] Mao W G, Zhou Y C, Yang L, et al. Modeling of residual stresses variation with thermal cycling in thermal barrier coatings[J]. *Mechanics of Materials*, 2006, 38:1118-1127.
- [2] Czech N, Fietzek H, Juez-Lorenzo M, et al. Studies of the bond-coat oxidation and phase structure of TBCs[J]. *Surf. Coat. Techn.*, 1999, 113:157-164.
- [3] 张玉娟,张玉驰,孙晓峰,等. 热障涂层的发展现状[J]. *材料保护*, 2004, 37(6):26-29.
ZHANG Yujuan, ZHANG Yuchi, SUN Xiaofeng, et al. Present development of thermal barrier coatings[J]. *Material Protection*, 2004, 37(6):26-29. (in Chinese)
- [4] 马维,潘文霞,吴承康(缩译). 热障涂层材料性能和失效机理研究进展[J]. *力学进展*, 2003, 33(4):548-559.
MA Wei, PAN Wenxia, WU Chengkang(trans.). Progress in research on the material properties and failure mechanisms of thermal barrier coatings[J]. *Advances in Mechanics*, 2003, 33(4):548-559. (in Chinese)
- [5] 周宏明,易丹青,余志明,等. 热障涂层的研究现状与发展方向[J]. *材料导报*, 2006, 20(3):4-8.
ZHOU Hongming, YI Danqing, YU Zhiming, et al. Research status and development tendency of thermal barrier coatings[J]. *Material Review*, 2006, 20(3):4-8. (in Chinese)
- [6] LIU Aiguo, WEI Yanhong. Finite element analysis of anti-spallation thermal barrier coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 165:154-162.
- [7] Busso E P, Wright L, Evans H E, et al. A physics-based life prediction methodology for thermal barrier coating systems[J]. *Acta Material*, 2007, 55:1491-1503.
- [8] Busso E P, Lin J, Sakurai S, et al. A mechanistic study of oxidation-induced degradation in a plasma-sprayed thermal barrier coating system: Part II—Life prediction model[J]. *Acta Material*, 2001, 49:1529-1536.
- [9] Lipkin D M, Clarke D R. Measurement of the stress in oxide scales formed by oxidation of aluminum-containing alloys[J]. *Oxid Metals*, 1996, 45:267-280.
- [10] 耿瑞. 热障涂层强度分析及寿命预测研究[D]. 北京:北京航空航天大学, 2001.
GENG Rui. Thermal barrier coatings strength analysis and life prediction[D]. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2001. (in Chinese)
- [11] Meier S M, Nissley D M, Sheffler K D. Thermal barrier coating life prediction model development[R]. NASA CR-189111, 1991.
- [12] 师昌绪,李恒德,周廉. 材料科学与工程手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:7-14.