

激光改性对 YSZ 热障涂层结构与性能的影响

刘林涛¹, 李争显^{1,2}, 宗洋洋³, 胡 祯¹, 李江涛³

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 采用电子束物理气相沉积技术(EB-PVD)在 Ni 基单晶基体表面制备双层结构的热障涂层后, 利用脉冲 Nd:YAG 激光对其进行表面改性处理, 获得具有复合陶瓷层结构的热障涂层试样。然后, 对激光改性前后 2 组试样同时进行了 1100 °C 高温氧化处理, 并采用 SEM 和 XRD 分析了激光改性对涂层微观形貌和组织结构, 以及抗氧化性能和耐腐蚀性能的影响。结果表明: 激光改性处理后, 试样表面形成平整致密的重熔层组织, 该组织与原柱状晶组织共同构成了复合结构的陶瓷层, 复合结构的陶瓷层减缓了有害元素向基体的扩散行为, 提高了涂层的抗氧化性能和耐腐蚀性能。

关键词: 热障涂层; 激光改性; 抗氧化性能; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)04-1238-05

热障涂层技术(thermal barrier coatings, TBCs)被认为是发展高性能航空发动机高压涡轮叶片的三大关键技术之一^[1,2], 长久以来一直是高温防护涂层领域研究的重点问题。目前, 航空发动机涡轮叶片表面的热障涂层多采用电子束物理气相沉积(EB-PVD)和等离子喷涂(APS)制备, 涂层结构一般由 NiCrAlY 粘结层和 YSZ 陶瓷层组成^[3,4]。随着发动机推重比的不断提高, 燃烧室温度达到 1700 °C 以上^[5,6], 传统的热障涂层已经无法满足应用环境的需求。为此, 研究者们多采用表面改性技术对 YSZ 陶瓷层进行处理^[7,8], 使其表面形成致密结构, 增强隔热性能, 减少有害元素的扩散通道, 制备出具有复合结构的新型热障涂层, 进一步提高叶片基体的高温服役性能。

目前, 研究者们对于 YSZ 陶瓷层的表面改性主要分为 2 个方面, 一方面是在 YSZ 陶瓷层表面增加一层致密层作为阻挡层, 如 Zhang 等人^[9,10], 采用磁控溅射方法在 YSZ 涂层表面溅射一层厚度约 5 μm 的金属 Al 薄膜, 通过真空处理使其表面形成致密的 Al₂O₃ 层, 从而降低有害元素的透过率, 提高热障涂层的高温性能; 另一方面是采用激光处理等手段对 YSZ 表面结构进行改性处理^[11-13], 主要包含激光重熔、激光表面上釉、激光原位重熔等。与增加阻挡层相比, 激光改性处理方法简单, 工艺可控, 更有益于新一代热障涂层的制备及应用。

因此, 本研究首先采用电子束物理气相沉积

(EB-PVD)技术在 Ni 基单晶合金 N5 表面制备出粘接层为 NiCrAlY, 陶瓷层为 YSZ 的双层结构的热障涂层, 然后利用激光束技术对涂层进行了表面上釉改性, 制备出重熔层/柱状晶结构的复合陶瓷层的热障涂层。然后, 通过 SEM、XRD 等方法分析了激光改性对 YSZ 涂层组织微观结构的影响; 通过高温氧化处理研究了激光改性对涂层抗氧化性能的影响; 通过电化学方法测量了激光改性对涂层耐腐蚀性能的影响。

1 实验

采用的基体材料为 Rene N5 镍基单晶高温合金(Cr 7%, Co 8%, Mo 2%, W 5%, Ta 7%, Re 3%, Hf 0.15%, Al 6.2%, Ni 61.65%, 质量分数), 试样尺寸为 Φ15 mm×2 mm。EB-PVD 靶材材料分别为 8-YSZ (纯度 99.9%) 和 60.5Ni-28Cr-11Al-0.5Y (纯度 99.9%)。

涂层制备过程: 首先对基体材料进行逐级打磨和超声波清洗, 然后采用 EB-PVD 设备在镍基单晶高温合金(Rene N5)表面分别沉积厚度约 40 μm 的 NiCrAlY 粘结层和厚度约为 160 μm 的 YSZ 陶瓷层, 制备出 N5/NiCrAlY/YSZ 体系热障涂层。制备过程中工件表面温度约为 800 °C, 平均沉积电流为 1.3 A。最后采用脉冲 ND:YAG 激光对试样表面进行激光改性处理, 得到复合结构的热障涂层。

随后采用马弗炉对激光改性前后试样同时进行 1100 °C/50 h 和 1100 °C/200 h 恒温氧化处理, 以及

收稿日期: 2017-04-15

作者简介: 刘林涛, 男, 1987 年生, 博士生, 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055, 电话: 029-86231077, E-mail: llt_2013@126.com

1100 °C 恒温条件下的氧化增重实验。其中氧化增重实验参考标准 HB5258-2000《钢及高温合金的抗氧化性测定实验方法》，对 2 种试样保温 10 h 后同时取出，冷却至室温后采用电子天平(精度 0.1 mg)称取试样重量，从而获得氧化时间与质量增重曲线。采用三电极体系测试激光改性前后试样的极化曲线，其中待测试样为工作电极，Pt 丝为对比电极，饱和甘汞电极(SCE)为参比电极，电解质溶液为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液，测试面积约为 1 cm²；具体极化曲线测试在 IM6e 型电化学工作站上进行，电位扫描范围-2~2 V (vs SCE)，扫描速率 0.01 V/s。

采用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察涂层界面及表面的显微结构。采用 ADVANCE X 射线衍射仪 (XRD) 研究了涂层的物相结构。

2 结果与讨论

2.1 激光改性前后涂层微观组织分析

为了对比研究激光改性对涂层组织结构的影响，首先对改性前后涂层的界面形貌进行分析，结果如图 1 所示。其中，图 1a 和图 1b 分别是激光改性前试样的表面及截面微观形貌，由图 1a 可以看出，采用 EB-PVD 制备的热障涂层由 NiCrAlY 粘结层和 YSZ 双层结构组成，其中 NiCrAlY 粘结层与基体结合平整致密无缺陷，厚度约为 40 μm，而 YSZ 陶瓷层表现为细微的柱状晶结构，存在较多空隙缺陷且厚度约为 150

μm，结合图 1b 可以发现，YSZ 陶瓷层是由平均尺寸约为 2 μm 的颗粒堆积而成，颗粒与颗粒间结合致密，且表面存在一定起伏和少量的空隙缺陷；而图 1c 和 1d 分别是经过激光改性后试样表面及截面的微观形貌，与改性前试样对比可以发现，经过激光改性处理后涂层结构主要由三部分组成 (见图 1c)，由基体向外，分别是厚度为 40 μm 左右的平整致密的 NiCrAlY 粘结层、厚度约为 110 μm 的柱状晶结构的 YSZ 陶瓷层，以及表面结构致密厚度约为 40 μm 的重熔层。重熔的 YSZ 涂层与原柱状晶结构的 YSZ 层之间过渡良好、结合紧密，但也出现了一定的纵向裂纹。并且由图 1d 可以发现，经过激光改性后表面 YSZ 涂层的结构由原先的颗粒堆积状转变为致密的平面结构。

图 2 是激光改性前后试样物相分析 (XRD) 结果，对比发现，激光改性并未改变表面 YSZ 涂层的物相结构，改性前后 YSZ 涂层都主要是由四方相的氧化锆 (t-ZrO₂) 组成的。这是由于在 EB-PVD 制备和激光改性处理过程中 YSZ 涂层都是经过快速冷却形成的。因此，涂层的物相结构并未发生改变，但进一步对比，可以看出改性前后氧化锆衍射峰的强度存在一定差异，这可能是由表面 YSZ 涂层的微观结构的改变引起的^[11]。

2.2 高温环境中涂层结构演变分析

为进一步对比激光改性处理前后试样的抗高温氧化性能，同时对改性前后 2 组试样进行了 1100 °C/50 h 和 1100 °C/200 h 的恒温氧化处理，并采用 SEM 分析了 2 组试样的涂层结构演变过程，结果如图 3 所示。

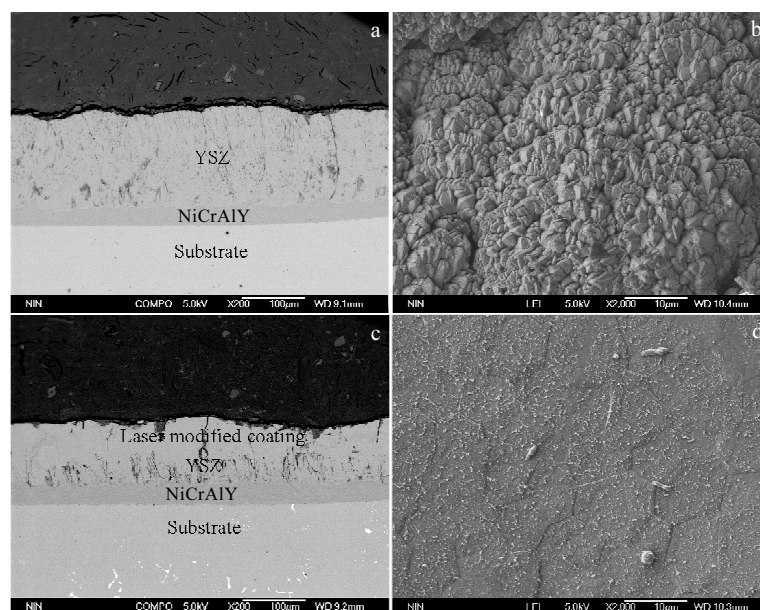


图 1 激光改性前后试样微观形貌分析

Fig.1 Microstructures of the samples before (a, b) and after (c, d) the laser-modification: (a, c) cross-section and (b, d) surface

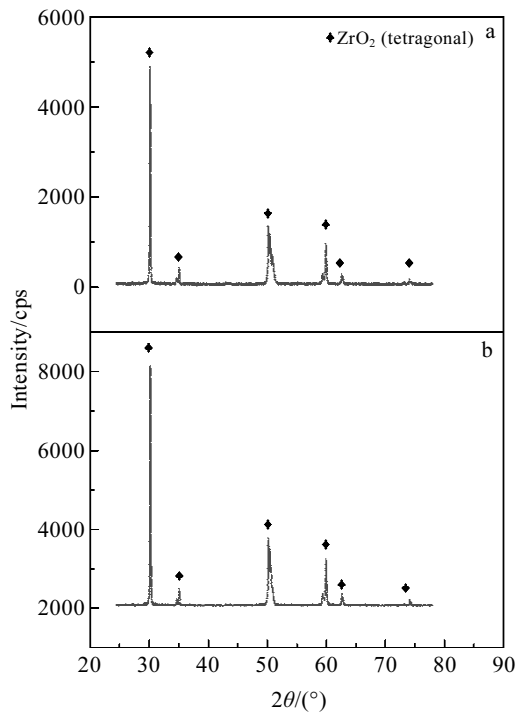


图 2 激光改性前后试样 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of laser-modified sample (a) and the EB-PVD sample (b)

从中可以看出，在经过 50 h 氧化处理后，2 种 TBCs 涂层结构基本相同，都在粘结层/陶瓷层界面处形成了一层热生长氧化物(TGO)，并且从图 3b 中还发现经过激光改性处理后试样的 YSZ 涂层中存在一定的纵向裂纹，这与其制备态的结构相同(见图 1c)。而在经过

200 h 处理后，未激光改性处理的试样中的 TGO 层厚度显著增加，变为约 10 μm，并且在 TGO 层内部出现了大量的横向裂纹，部分裂纹重叠扩展，说明此时的 TBCs 涂层即将失效。对比图 3d 可知，激光改性 TBCs 试样经过 200 h 氧化后，涂层结构主要主要分为 4 层，最底层为 NiCrAlY 粘结层，紧挨着粘结层的是 TGO 层，厚度约 6 μm，与未激光改性处理试样相比，激光改性处理后试样的 TGO 层结构平整连续，未出现微裂纹，与涂层界面结合良好。与 TGO 层相邻的是厚度约为 40 μm 的柱状晶结构的 YSZ 层，最表面是厚度约 40 μm 激光重熔的 YSZ 层，其中重熔的 YSZ 层结构比柱状晶结构致密光滑，并且涂层与涂层之间结合良好，过渡良好。这说明激光改性处理后试样表面形成的复合结构的陶瓷层，能够降低外界氧向涂层内的扩散，有益于涂层服役过程中界面的演变。

2.3 抗氧化性能研究

图 4 是 2 种涂层在 1100 °C 经过 200 h 的氧化动力学曲线。从图中可以看出，2 种涂层氧化动力学曲线形状相似，呈抛物线形状，在氧化初期，激光改性处理试样和 EB-PVD 制备的热障涂层试样的氧化速率分别是 0.0169 和 0.0215 mg/h，其中激光改性处理后试样的氧化速率较慢。从曲线中也可以看到，在 90 h 后，EB-PVD 制备的热障涂层试样首先达到了饱和，曲线变得平缓，增重不明显，而经过激光改性处理后的试样在 110 h 后曲线才变得平缓，氧化饱和的时间比未改性试样延长了 22%，说明涂层的抗氧化性得到提高。最终，EB-PVD 制备的热障涂层试样在 1100 °C/200 h

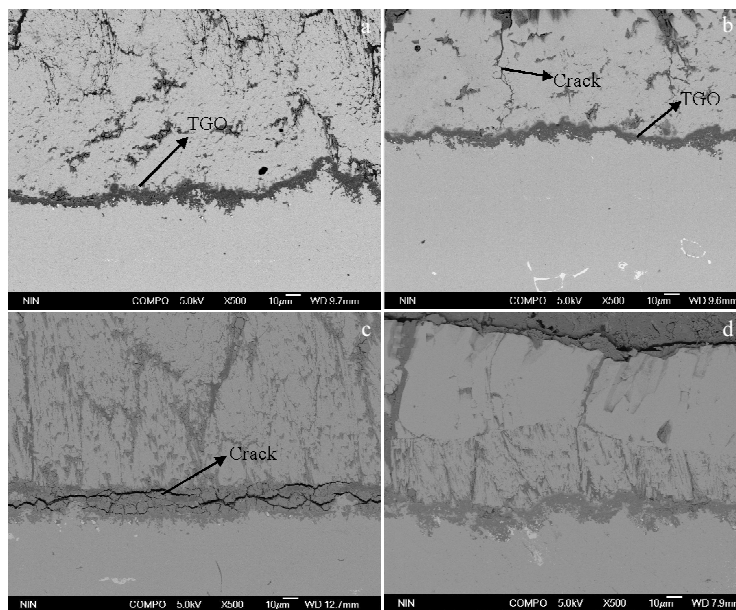


图 3 EB-PVD 制备及激光改性试样高温氧化后截面形貌

Fig.3 Cross-section morphologies of EB-PVD (a, c) and laser-modified (b, d) samples: (a, b) 1100 °C/50 h and (c, d) 1100 °C/200 h

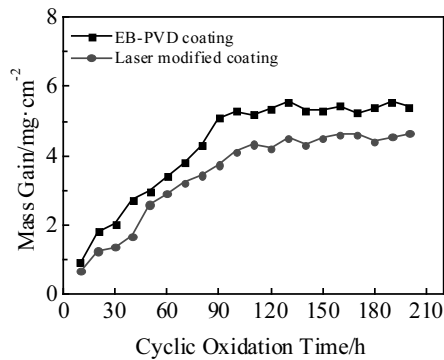


图4 改性前后试样 1100 °C 的氧化动力学曲线

Fig.4 Variation of mass gain of EB-PVD and laser-modified samples during oxidation test at 1100 °C

条件下的恒温氧化增重为 $5.42 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 而激光改性处理试样氧化增重为 $4.65 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 比未改性试样的增重减少了 16%, 氧化动力学曲线明显低于 YSZ 涂层, 说明经过激光改性处理能够显著提高 EB-PVD 制备的热障涂层的抗氧化性能。

2.4 抗腐蚀性能研究

图 5 是 2 种涂层在盐溶液中腐蚀的极化曲线, 从中可以看出, 激光改性处理后的试样自腐蚀电位正移, 自腐蚀电流密度也比未改性试样小, 这说明经过激光改性后涂层的耐腐蚀性能有所提高。激光改性后涂层的耐蚀性能之所以高是由于电子束物理气相沉积制备的涂层呈典型的柱状结构 (图 1a), 存在着扩散通道, 腐蚀介质可以通过这些通道扩散至基体表面, 导致涂层的防护性能较差, 而经过激光改性后的涂层, 表面形成了致密的组织结构, 能够改变腐蚀介质的扩散行为使离子活度降低, 从而提高了涂层的抗腐蚀性能。并且, 经过激光改性的涂层组织致密, 起到了净化晶

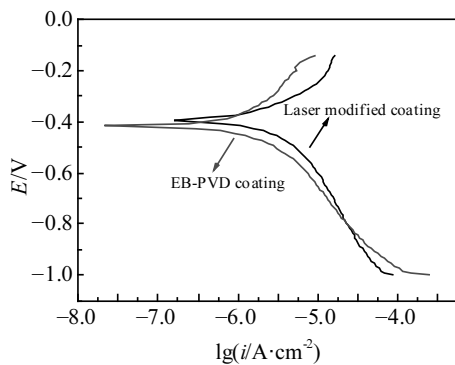


图5 改性前后试样在 3.5%NaCl 溶液中极化曲线

Fig.5 Polarization curves of EB-PVD and laser-modified samples in 3.5% NaCl solution

界的作用, 减弱了 Cl^- 等腐蚀性离子沿着这些部位进行的几率和速度, 使电极电位发生正移阳极腐蚀受阻, 也有利于涂层耐腐蚀性能的提高^[14]。

3 结论

1) 在激光改性处理过程中 YSZ 涂层表面形成了一定区域的重熔层, 该层结构致密并与柱状晶结构的 YSZ 层结合良好, 二者构成了复合结构的陶瓷层。

2) 复合结构的陶瓷层改变了外面有害元素向基体内的扩散行为, 减缓了 TGO 层的生长, 提高了涂层的抗氧化性能及耐蚀性能。

3) 激光改性处理过程不改变表面 YSZ 陶瓷涂层的物相组成, 改性处理前后试样的表面均以四方相的 ZrO_2 为主。

参考文献 References

- [1] Padture N P, Gell M, Jordan E H. *Science*[J], 2002, 296(5566): 280
- [2] Clarke D R, Levi C G. *Annual Review of Materials Research*[J], 2003, 33: 383
- [3] Bernard B, Bianchi L, Malié A et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2016, 36(4): 1081
- [4] Schubert A B, Wellman R, Nicholls J et al. *Journal of Materials Science*[J], 2016, 51(6): 3136
- [5] Almeida D S, Silva C R M, Nono M C A et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200(8): 2827
- [6] Guo Hongbo(郭洪波), Wei Liangliang(魏亮亮), Zhang Baopeng(张宝鹏) et al. *Aeronautical Manufacturing Technology (航空制造技术)*[J], 2015, 49(22): 26
- [7] Chao C C, Kim Y B, Prinz F B. *Nano Letters*[J], 2009, 9(10): 3626
- [8] Choi S, Wang J, Cheng Z et al. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2008, 155(5): B449
- [9] Song J B, Zhang X F, Deng C G et al. *Ceramics International* [J], 2016, 42(2): 3163
- [10] Zhang X F, Zhou K S, Xu W et al. *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2015, 31(10): 1006
- [11] Ghasemi R, Shoja-Razavi R, Mozafarinia R et al. *Ceramics International*[J], 2014, 40(1): 347
- [12] Batista C, Portinha A, Ribeiro R M et al. *Applied Surface Science*[J], 2005, 247(1-4): 313
- [13] Ahmadi-Pidani R, Shoja-Razavi R, Mozafarinia R et al. *Materials and Design*[J], 2014, 57: 336
- [14] Lei Y Q, Wu Y M, Yang Q M et al. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*[J], 1994, 183(1-2): 379

Influence of Laser Treatment on the Microstructure and Properties of YSZ Thermal Barrier Coatings

Liu Lintao¹, Li Zhengxian^{1,2}, Zong Yangyang³, Hu Zhen¹, Li Jiangtao³

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(3. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The double structure thermal barrier coatings on Ni-based single crystal substrate were prepared by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) technique. Then, a Nd:YAG laser was used to modify the surface of the as-deposited samples to obtain a thermal barrier coatings with a composite structure. The oxidation resistance and corrosion resistance of EB-PVD deposited as well as laser-modified coatings were investigated by isothermal oxidation treatment at 1100 °C. The microstructure and phase composition of the coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD). The results show that the surface of the coating forms a dense layer after the laser modifying, which produces a composite ceramic coating together with the original columnar crystals YSZ layer, deposited by EB-PVD. Consequently, the composite ceramic coating slows down the diffusion behavior of harmful element into the substrate, thus improving the oxidation resistance and corrosion resistance of the samples.

Key words: thermal barrier coatings; laser modification; oxidation resistance; corrosion resistance

Corresponding author: Li Zhengxian, Ph. D., Professor, School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-86231077, E-mail: lzxqy725@163.com