

文章编号: 1001-3806(2002)05-0334-04

激光重熔工艺参数对热障涂层热震性能的影响^{*}

张 罡^{1,2} 武颖娜¹ 梁 勇¹ 冯钟潮¹ 巴瑞章³

(¹中国科学院金属研究所,沈阳,110016) (²沈阳工业学院材料科学与工程分院,沈阳,110015)

(³北京航空制造技术研究所高能束流加工技术重点实验室,北京,100024)

摘要: 在 GH536 高温合金基材上等离子喷涂氧化钇部分稳定氧化锆(8YSZ)热障涂层后,采用连续 CO₂ 激光进行表面陶瓷层激光重熔,得到了表面形貌、组织结构符合质量要求的涂层。热震试验结果表明,在本试验的失效判据下,等离子喷涂及激光重熔试样的失效形式和机理不同,等离子喷涂试样为热震应力失效,激光重熔试样以热震应力和 TGO 应力共同作用形式失效。激光能量密度为 4.0J/mm² 时,激光重熔试样具有略高于等离子喷涂试样的热震寿命,当激光能量密度较高时,激光能量分布不均导致的组织及结构的不均匀,柱状晶粗化是能量密度较高的表征,扩展到喷涂态陶瓷层中的裂纹是激光重熔试样热震寿命降低的主要原因。

关键词: 激光重熔;等离子喷涂;热障涂层;热震寿命

中图分类号: V261.8 **文献标识码:** A

Research on laser remelting of plasma sprayed thermal barrier coatings

Zhang Gang^{1,2}, Wu Yingna¹, Liang Yong¹, Feng Zhongchao¹, Ba Ruizhang³

(¹ Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 110016)

(² Shenyang Institute of Technology, School of Material Science and Engineering, Shenyang, 110015)

(³ Key Laboratory for High Energy Density Beam Processing Technology, Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing, 100024)

Abstract: A CO₂ continuous wave laser with defocused beam is used for laser remelting (LR) the surface of plasma sprayed (PS) thermal barrier coatings (TBCs) on GH536 superalloy substrate. The thermal shock tests are conducted to both PS samples and LR samples. With the different failure criterions, the mechanism of failure is discussed. It is indicated that the higher laser energy input is harmful for thermal shock lifetime of LR TBCs. The thin remelted thickness and improved laser beam quality are suggested for laser-plasma compound preparation of TBCs.

Key words: laser remelting; thermal barrier coatings; plasma spraying; thermal shock test

引 言

采用激光重熔等离子喷涂热障涂层(TBCs)是提高涂层热震性能的一种有前景的制备 TBCs 的方法。80 年代以来,激光重熔热障涂层的工艺及失效机理的研究一直是航空涡轮发动机领域研究的热点^[1,2]。

同等离子喷涂陶瓷层相比,激光重熔陶瓷层可获得致密的垂直陶瓷层表面生长的柱状晶组织和网状的微裂纹,有助于应变容限的提高^[3~5]。但重熔层微裂纹、表面质量、组织结构的控制,以及对热震

寿命的影响的研究依然很不充分,并存在疑点。如重熔层厚度、微裂纹尺寸、柱状晶界面间隙对热震寿命的作用程度及临界值等。

笔者研究了激光重熔试样在热震试验条件下涂层寿命的影响因素及失效机理,找出了同等离子喷涂试验相比,获得较高热震寿命的激光重熔最佳工艺参数及重熔层相关参数。

1 试验条件及方法

1.1 试样制备

试验采用等离子喷涂和激光重熔等离子喷涂试样,等离子喷涂设备为 METCO 公司 7M 等离子喷涂系统,激光加工设备为国产 HJ-4 工业用六轴联动 5000W 横流连续 CO₂ 激光加工机。

基材为 GH536 高温合金,厚度为 6mm,基材加

^{*} 高能束流国防科技重点实验室基金资助项目。

作者简介:张 罡,男,1963 年 10 月出生。工学硕士,博士研究生。研究方向为材料激光加工及材料焊接性。

收稿日期:2001-09-11;收到修改稿日期:2001-11-30

工成 50mm × 20mm × 6mm 的矩形试样,进行喷砂处理后,氩气保护等离子喷涂 NiCrAlY 结合层(BC: bond coat),厚度为 80μm ~ 100μm。然后大气等离子喷涂 8wt % Y₂O₃ 部分稳定的 ZrO₂ (8 YPSZ) 陶瓷顶层(TC: top coat),厚度为 280μm ~ 300μm。等离

子喷涂工艺参数见表 1。最后采用连续 CO₂ 激光,重熔等离子喷涂试样表面。激光模式为多模,进行多道扫描,搭接率为 30%,焦距为 135mm,下离焦量为 20mm,光斑近似为圆形光斑,直径为 5mm。

Table 1 Plasma spraying parameters

sample	arc	arc	Ar	H ₂	Ar	spray	powder
	current / A	voltage / V	flow rate / (L · min ⁻¹)	flow rate / (L · min ⁻¹)	carrier gas flow rate / (L · min ⁻¹)	distance / mm	feed rate / (g · min ⁻¹)
Ni22Cr10AlY	450	68 ~ 70	64	11	16	100 ~ 120	36
8 YSZ	500	78 ~ 80	57	13	14	80 ~ 100	40

在激光功率 P (400W, 600W, 800W, 1000W, 1200W) 和激光扫描速度 v (10mm/s, 20mm/s, 30mm/s, 40mm/s, 50mm/s, 60mm/s) 的范围内,采用激光比能量 S (或能量密度) 用于衡量在激光与陶瓷相互作用时间内,单位面积输入的功率, $S = P/vD$, 单位为 J/mm², 优选无变形及重熔陶瓷层表面质量符合要求的试样进行热震试验。等离子喷涂试样类型为 PS1, 激光重熔试样类型为 LR2 ~ LR4, 对应的能量密度分别为 (4.0, 6.7, 8.0, 6.0) J/mm²。

1.2 热震试验

为考察激光重熔对热震效果的影响,本试验采用热震试验的具体方案是:硅-碳棒热处理炉加热温度从 980 升到 1050 的升温时间 7min ~ 8min,在 1050 保温 12min,然后出炉,在盛装约 20 的自来水容器中将试样水淬至 80 ~ 90,试样表面自然晾干后,对试验表面情况进行观察。

试验以涂层非边角处,大面积的平面涂层出现剥落的程度作为失效判据,力图克服边角的外界离散几何因素的影响,提高实验结果的准确性。具体的失效判据是:(1) 涂层表面出现一处剥落,即单元面积的剥落,判据 A;(2) 涂层表面出现自原单元面积剥落基础上剥落面积的扩展,判据 B;(3) 涂层表面出现 3 处或 3 处以上多处单元面积的剥落,判据 C。

2 试验结果及讨论

2.1 热震寿命及失效形式

失效判据以 3 试样平均失效循环次数为准。等离子喷涂试样一般以表面多处单元剥落的形式失效,剥落面在陶瓷层中,深度较浅;激光重熔试样一般以表面单元剥落面积扩展形式失效,剥落面在 TC/TGO 界面附近。

在不同失效判据 A, B, C 下,热震试样的寿命如图 1 所示。同等离子喷涂试样相比,仅 LR2 类试样的热震寿命略有提高,其它激光重熔试样的热震寿命有明显下降。

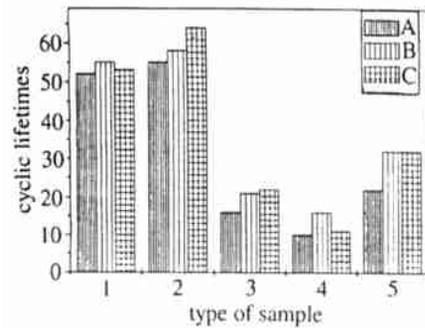


Fig. 1 Thermal shock lifetimes of samples under different failure criteria

2.2 表面形貌分析

2.2.1 等离子喷涂试样 等离子喷涂及激光重熔试样经热震试验失效后,剥落及未剥落部位表面的形貌如图 2 所示。

Fig. 2 SEM morphology of PS samples
a - with spallation b - without spallation

剥落面及未剥落面的 EDX 分析结果表明,剥落面存在 Zr, O, Y 等元素,未剥落表面元素为 Zr, O 和 Y,但有 Cr 元素出现,说明了连接层中的 Cr 已经扩散到达表面。图 2b 显示了喷涂态剥落面呈完全熔化后片状沉积形貌。表面形貌及 EDX 综合分析表明:剥落面由 YPSZ 构成,完全熔化后沉积的片层界

面是剥落的薄弱面,剥落面没有 Cr 的氧化产物形成,剥落在 PS 陶瓷层中发生。

同保温时间较长的热循环试验的 TGO 辅助诱发脱落失效机理不同^[6,7],在试验设计的热震条件下,整体陶瓷层中 TC/TGO 界面并非主要薄弱面,热震产生的内应力是涂层剥落的外在主要原因,等离子喷涂陶瓷层内部存在结合薄弱的层状界面是剥落的内在原因。

2.2.2 激光重熔试样 热震试验失效后,典型试样(LR3)的剥落及未剥落部位形貌如图 3 所示。图 3a 是 40 次热震失效后未脱落面形貌;图 3b 是脱落面



Fig. 3 SEM morphology of LR samples

a - without spallation b - with spallation c - higher magnification of b

热障涂层失效机理认为^[8,9]:热循环过程中,随着循环次数的增加,TGO 不断形成并增厚,阻氧的 $-Al_2O_3$ 在转化内生 $-Al_2O_3$ 的同时,又向陶瓷侧外生塑性、韧性差的脊椎状的 Cr-Ni 复合氧化物,并产生内应力,在热胀系数不匹配产生的热应力配合作用下,引起涂层剥落。但是,热震条件下的热震应力为外加宏观应力,其热冲击要远远大于逐渐增加的 TGO 应力的作用^[10,11]。因此,激光重熔试样失效行为与 Ni 能参与连接层与喷涂态陶瓷层界面中的氧化过程,与 Cr 共同形成脆性 Cr-N 氧化物有关,TGO 应力应该起辅助作用。

2.3 重熔层组织结构分析

激光重熔层由柱状晶组织构成,存在网状裂纹及表面凹陷,典型表面形貌如图 4 所示。随激光能量密度的提高,柱状晶尺寸、网状裂纹面积均增大。网状裂纹的深度等于重熔层厚度,但激光能量密度



Fig. 4 Plan view of the different size of cells with specific energy $80 \times$
a - $4.0J/mm^2$ b - $6.7J/mm^2$

形貌;图 3c 是图 3b 的放大形貌。

能谱分析说明,图 3c 中白色颗粒状组织为 Cr 的氧化物分散镶嵌在以 ZrO_3 为基底的喷涂态陶瓷层中。激光重熔后,重熔层表面仅有 Y、O、Zr 等元素,10 次热震后,重熔层表面出现 Cr 元素,由于激光重熔陶瓷层不含 Cr,而连接层为富 Cr 金属过渡层,说明重熔层表面的 Cr 来自连接层中 Cr 的扩散。经 40 次热震失效后,剥落面 Cr、Ni 明显出现。剥落面 Ni 的出现说明:尽管 Ni 的扩散程度低于 Cr,但当热震次数增加到一定程度时,其可从连接层扩散到陶瓷层一定深度。

较高时,因陶瓷的抗热冲击力较差,裂纹可扩展到喷涂态陶瓷层中,如图 5 所示。

2.4 涂层相结构分析

等离子喷涂和激光重熔试样表面的 X 射线衍射(XRD)分析如图 6 所示,热震试验



Fig. 5 Cross section of the crack expand to PS ceramic top coat at higher specific energy of $8.0J/mm^2$

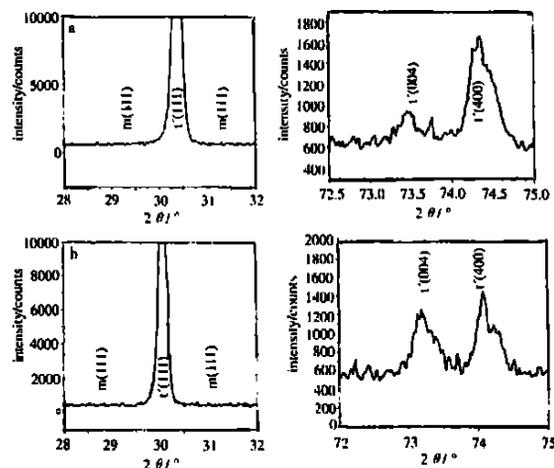


Fig. 6 XRD patterns of 8 YSZ top coating

a - as-sprayed b - laser remelted at $6.7J/mm^2$

后典型试样的 XRD 分析如图 7 所示。采用扫描速

度为 0.029 s 的步扫描方法,以 2θ 为 $27.5^\circ \sim 32^\circ, 72^\circ \sim 75.5^\circ$ 时的衍射强度确定陶瓷层 t 及 m 相结构^[12,13]。

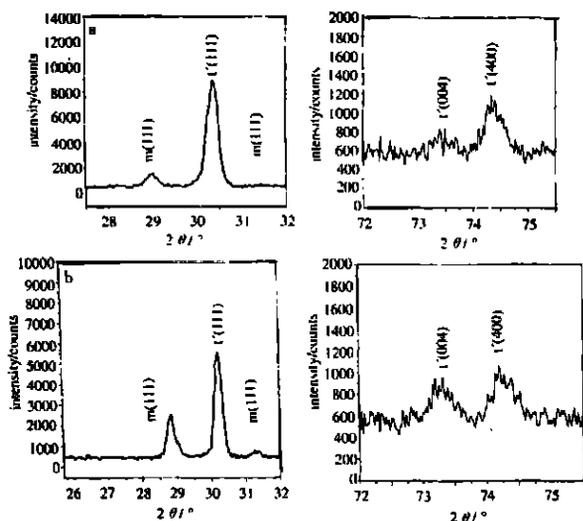


Fig. 7 XRD patterns of 8YSZ top coating after thermal shock test
a - as sprayed b - laser remelted at 6.7 J/mm^2

图 6 说明等离子喷涂和激光重熔试样陶瓷层主要由 t 相构成,激光重熔后相结构没有发生变化,相变应力可以忽略。图 7 说明,40 次热震后,在 1050 发生了部分相变,m 相有所增加,但等离子喷涂和激光重熔试样仍然保持 t 相为主。由于部分形成 m 相的相变增韧作用以及加速热震试验条件^[12,13],相变应力与热冲击应力相比对热震寿命的影响可以忽略。

2.5 失效机理分析

在本试验条件下,等离子喷涂和激光重熔试验体现了不同的失效方式。前者在表面一般以多处单元剥落的形式失效,剥落面在陶瓷层中,深度较浅,热震应力起主要作用。后者一般以单元剥落面积扩展形式失效,剥落面在 TC/TGO 界面附近,热震应力起主要作用和 TGO 应力起辅助作用。

同等离子喷涂试样相比,激光重熔试样由于重熔层中的柱状晶组织及网状裂纹可以释放较高的热震应力,其理应提高热震寿命。但本试验除 LR2 外,其它类型试样均出现低热震寿命现象。这种现象可以解释为:(1)激光重熔层的柱状晶组织尤其是网状裂纹导致了热震应力的释放,使剥落在重熔层下面的陶瓷层中发生,即裂纹向喷涂态陶瓷层中扩展,引起累积损伤,达到临界值时失效;随着激光能量密度的增加,重熔层深度增加,使剥落面向 TC/BC 界面移动,TGO 应力及近 TC/BC 界面 Cr-Ni 的脆弱氧化物界面的影响程度增加。(2)激光能量密

度增加,重熔层深度、网状裂纹面积、柱状晶尺寸均增加。当能量密度达到 8 J/mm^2 时,局部柱状晶粗大,甚至网状裂纹扩展到喷涂态陶瓷层中,形成裂纹源。裂纹在热震过程中扩展到 TC/BC 界面或在 PC 陶瓷层中平行界面扩展而恶化热震阻力,从而降低了热震寿命。说明应变容限的提高有极限值。(3)LR2 类试样激光能量最低(4.0 J/mm^2),重熔层平均厚度较薄($60\mu\text{m}$),且具有较密集的网状裂纹分布和较小的柱状晶尺寸,故具有相对较好的热震阻力。

上述分析说明:仅靠增加重熔层厚度并不能提高热震阻力。改善激光光束能量分布,提高 TGO 界面高温韧性和热震阻力,控制重熔层组织和结构才是提高热震寿命的方法。

3 结 论

在本设计的热震试验及失效判据下,得到的结论有:(1)等离子喷涂试样和激光重熔试样热震失效机理不同,分别以热震应力和以热震应力复合 TGO 诱发应力为涂层脱落的主要原因;(2)LR2 型的试样具有略优于等离子喷涂试样的热震寿命,其原因在于合适的激光能量产生的重熔层厚度、龟裂尺寸及柱状晶组织等因素;其它类型试样的热震寿命有明显降低;(3)改善激光光束能量分布以控制重熔层组织和结构有助于提高 TBCs 热震寿命。

作者对高能束流加工技术重点实验室的张小兵、汤昱、邹世坤、张东辉、耿家林等同志在等离子喷涂和激光重熔试验方面给予的帮助深表谢意。

参 考 文 献

- [1] Petitbon A, Boquet L, Delsart D. Surf Coat Technol, 1991, 49: 57 ~ 61.
- [2] Smurov I, Uglov A. J Mater Sci, 1992, 27: 4523 ~ 4530.
- [3] Jasim K M. J Mater Sci, 1991, 26: 909 ~ 916.
- [4] Zaplatynsky I. Thin Solid Films, 1982, 95: 275 ~ 284.
- [5] Tsai H L, Tsai P C. Mater Sci Engng, 1994, A177: 227 ~ 232.
- [6] Tsai H L, Tsai P C. Surf Coat Technol, 1995, 71: 53 ~ 59.
- [7] Tsai H L, Tsai P C. J Mater Engng Perform, 1995, 4: 689 ~ 696.
- [8] Joshi S V, Srivastava M P. Surf Eng, 1995, 11: 233 ~ 239.
- [9] Wu B C, Chang E. J Am Ceram Soc, 1989, 72: 212 ~ 218.
- [10] Miller R A. J Am Ceram Soc, 1984, 67: 517 ~ 521.
- [11] Lelait L, Alperine S, Mevrel R. J Mater Sci, 1992, 27: 5 ~ 12.
- [12] Freborg A M, Ferguson B L. Mater Sci Engng, 1998, A245: 182 ~ 190.
- [13] Ruckle D R. Thin Solid Films, 1980, 73: 455 ~ 461.
- [14] Leoni M, Jones R L, Scardi P. Surf Coat Technol, 1998, 108 ~ 109: 107 ~ 113.
- [15] Jasim K M, Dawtings R D D, West D R F. Mater Sci Technol, 1992, 8: 83 ~ 91.