

# 粘结层中的 Co 对热障涂层界面结合因子的影响

李志林 吴远启

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 用固体与分子经验电子理论(EET)和改进的TFD理论的结合,计算了热障涂层不同粘结层Co含量下的陶瓷层/粘结层界面的界面结合因子,结果表明:含Co界面的最小电子密度差 $\rho_{\min}$ 比不含Co时小,Co有利于缓解界面的应力;加Co后使该界面电子密度保持连续的原子状态组数 $N_{\text{equal}}$ 比不加Co至少增加一个数量级,Co有利于使界面稳定,且从 $\rho_{\text{equal}}$ 和 $\rho_{\text{super}}$ 可知这种稳定性不会由于应力的升高受到破坏;当粘结层的表面为(110)时,加Co后电子密度总是提高,有利于提高界面的结合力;当粘结层的表面为(100)和(111)时,界面的结合力不受Co含量影响。所以,Ni基粘结层中的Co可改善热障涂层的陶瓷层/粘结层的界面结合。

**关键词:** 热障涂层;Co;粘结层;界面结合因子

**中图分类号:** TG174.453

## 引言

热障涂层(Thermal barrier coatings, TBC)目前主要用于航空发动机高温工作部分的隔热,使高温合金的零件在热循环、氧化等工作条件下可以耐受更高的工作温度。目前应用的热障涂层多为基底+粘结层+陶瓷隔热层的双层结构,即在Ni基高温合金基体上沉积一层MCrAlY(M= Ni, Co, Ni+Co)合金粘结层,再在表面沉积一层ZrO<sub>2</sub>陶瓷隔热层。MCrAlY合金不仅提高抗氧化性,更重要的是改善陶瓷涂层与基体高温合金物理相容性,从热膨胀系数、力学性能、界面结合等方面起过渡作用<sup>[1-3]</sup>。研究表明虽然Ni-35Cr-6Al-0.95Y涂层的抗氧化性不如Ni-18Cr-12Al-0.3Y涂层,但其热循环寿命却更长。因为前者具有低的热膨胀系数和较高的抗蠕变能力,从而使界面在热循环时更稳定,使热循环寿命提高。因此,综合考虑粘结层的力学性能是粘结层成分优化的一个发展方向<sup>[3]</sup>。

高温合金基体是成熟的牌号,其成分相对固定。隔热陶瓷层的成分主要考虑隔热效果及其组织稳定性。因此要提高热障涂层的力学性能,关键是对粘结层的成分进行优化,使其与基体和陶瓷层都具有

良好的界面结合。由于粘结层和基体都是高温合金,粘结层/基体界面的结合一般比陶瓷层/粘结层界面好得多,所以对粘结层的成分进行优化的关键之一是改善陶瓷层/粘结层界面的界面结合。热障涂层中实际应用的粘结层成分报导不多,目前尚无粘结层成分与涂层的性能、寿命关系的系统研究。要确定这一关系,需配制大量不同成分的合金进行大量的实验,这是一项令人生畏的工作。因此从理论上预测成分对性能的影响是一项有意义的工作。

刘志林等将余氏固体与分子经验电子理论<sup>[4-6]</sup>与程氏改进的TFD理论<sup>[7]</sup>结合,提出了合金中具有 $A_{(hkl)} B_{(uvw)}$ 位向关系的异相界面的价电子结构计算方法<sup>[8]</sup>,进而提出了界面结合因子的概念,其中包括界面两侧的电子密度 $\rho_{(hkl)}$ 、 $\rho_{(uvw)}$ ,界面两侧的电子密度差 $\rho_{\min}$ ,使界面电子密度保持连续的原子状态组数 $N_{\text{equal}}$ (或 $N_{\text{super}}$ )。并且认为 $\rho_{(hkl)}$ 、 $\rho_{(uvw)}$ 越大,界面结合越强; $\rho_{\min}$ 越小,界面应力越小;(或 $N_{\text{equal}}$ )越大,界面越稳定<sup>[9-10]</sup>。通过计算钢中奥氏体、马氏体、渗碳体、特殊碳、氮化物等合金相之间的大量界面的界面结合因子,刘志林等成功地在电子结构层次揭示了钢中的相变增韧、加工硬化、弥散强化、表面改性、再结晶细化等现象的本质,提出了从界面结合因子出发进行合金成分设计的方法,并成功地以之设计了多种工业合金<sup>[10-12]</sup>。

文献[13]将界面结合因子的概念扩展到了涂层,计算了不同Al含量下的t-ZrO<sub>2</sub>/Ni-Al合金界面的界面结合因子,结果表明,以前为提高抗氧化性在

收稿日期: 2003-12-11

基金项目: 教育部重点研究项目(02018);北京化工大学青年教师科研基金项目(QN0126)

第一作者: 男,1964年生,教授,博士

E-mail: zhilinlibj@sohu.com

MCrAlY 粘结层中片面地提高 Al 含量不一定有利于提高涂层寿命,并从理论上印证了目前粘结层成分优化中质量分数为 5%~8% 的低 Al 含量的发展方向<sup>[3]</sup>。本文就是在上述工作的基础上研究了 Co 对热障涂层的陶瓷隔热层/粘结层界面的界面结合因子的影响。

1 陶瓷层/粘结层界面的界面结合因子的计算

虽然涂层与基体无固定的位向关系,但涂层在不同的工艺条件下形成不同的织构则是常见的现象<sup>[14]</sup>。为简化计算,仿文献[13]的方法,认为陶瓷层为  $t\text{-ZrO}_2$ , 粘结层为 Ni 基含 Co 固溶体(相, fcc 结构),二者之间存在  $t\text{-ZrO}_2$  的 (110) 晶面分别平行于 Ni-Co 固溶体的 (100), (111), (110) 晶面的位向关系。以此为基础进行陶瓷层/粘结层界面的界面结合因子的计算。

1.1 粘结层的价电子结构及其相应晶面的电子密度

1.1.1 粘结层的价电子结构 根据 Ni-Co 合金的晶格常数随 Co 含量变化的曲线<sup>[15]</sup>, 回归出 Co 含量与 Ni-Co 固溶体的晶格常数的关系为  $a = a_0 + 0.000015w$  (nm), 其中  $w$  表示 Co 的质量分数,  $a_0$  表示 Ni 的点阵常数。按平均原子模型<sup>[16]</sup>, Co 加入后所有的点阵位置都是由一种 X 原子所占据, X 原子既不是 Ni 原子, 也不是 Co 原子, 而是一种假设的 Ni + Co 原子混合成的原子, 其单键半距、共价电子数等性质为组成固溶体的各种元素的原子的加权平均值, 即

$$R_X(1) = m_{\text{Ni}} R_{\text{Ni}}(1) + m_{\text{Co}} R_{\text{Co}}(1)$$
$$n_c^X = m_{\text{Ni}} n_c^{\text{Ni}} + m_{\text{Co}} n_c^{\text{Co}} \quad (1)$$

其中,  $R(1)$  代表单键半距,  $m$  代表 Ni 和 Co 的原子分数,  $n_c$  代表原子的共价电子数。

至此, 可确定粘结层的 BLD 分析模型如图 1 所示, 其 (100), (110), (111) 晶面也在该图中同时给出。其中不可忽略的共价键仅有两种, 其键名、键距和等同键数  $I$  分别为:

$$B_A^{X-X}, D_A = \frac{\sqrt{2}}{2} a, I_A = 1 \times 12 \times 1 = 12;$$

$$B_B^{X-X}, D_B = a, I_B = 1 \times 6 \times 1 = 6。$$

据此可对粘结层合金进行 BLD 分析, 得出其价电子结构。表 1 是该合金价电子结构的一个例子。由表 1 可见, 当 Ni 和 Co 分别处于 A 种杂化第 13

阶和 C 种杂化第 4 阶时, Co 的质量分数为 2% 的 Ni-Co 固溶体中的  $B_A^{X-X}$ ,  $B_B^{X-X}$  键上分别有  $n_A = 0.52134$  和  $n_B = 0.00999$  个共价电子对。

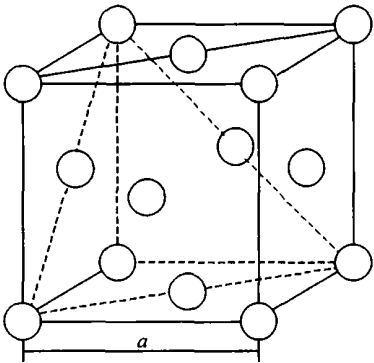


图 1 粘结层的晶胞及其 (100)、(110) 和 (111) 晶面  
Fig. 1 Crystal cell of the bonding layer and its crystal planes of (100), (110) and (111)

1.1.2 粘结层相应晶面的电子密度 晶面上的电子密度 即晶面参考单元的总共价电子数  $n_c$  除以该参考单元的面积  $S$ 。如图 1 所示, 粘结层 (100) 晶面上共有  $B_A^{X-X}$  和  $B_B^{X-X}$  两种共价键, 在  $S_{(100)} = a^2$  的面积内, 其晶面上的等同键数  $I^p$  分别为:  $I_A^p = 2 \times 4 \times 1 = 8$ ;  $I_B^p = 2 \times 4 \times 1 = 8$ 。 $n_c^{(100)} = I_A^p n_A + I_B^p n_B$ 。各共价键上的共价电子对数已由 BLD 分析给出。如对含质量分数 2% Co 的 Ni-Co 固溶体, 其 (100) 晶面的  $n_c^{(100)} = 8 \times 0.52134 + 8 \times 0.00999 = 4.25064$ ,  $S_{(100)} = (0.35180 \text{ nm})^2 = 0.12376 \text{ nm}^2$ , 所以该晶面的电子密度  $\rho_{(100)} = 4.25064 / (0.12376 \text{ nm}^2) = 34.34583 \text{ nm}^{-2}$ 。

表 1 Co 质量分数为 2% 的 Ni-Co 固溶体的价电子结构

Table 1 Valence electron structure of the NiCo solid solution with 2 %(weight content) of Co					
$a$ :0.35180 nm	Ni A13		$n_c^{13}$ :6.37227		$R(1)^{13}$ 0.11558 nm
	Co C4		$n_c^4$ 3.55015		$R(1)^4$ 0.13097 nm
键名	$I$	$D_n$ / nm	$\overline{D_n}$ / nm	$n$	$D_n$ / nm
$B_A^{X-X}$	12	0.24876	0.24875	0.52134	0.00001
$B_B^{X-X}$	6	0.35180	0.35179	0.00999	0.00001
$I_r$	12.11500	$n_c$ 6.31604		0.0600 nm	

类似地, (110) 晶面上也有  $B_A^{X-X}$  和  $B_B^{X-X}$  两种共价键, 在  $S_{(110)} = \sqrt{2} a^2$  的面积内, 其晶面上的等同键数分别为:  $I_A^p = 2 \times 2 \times 1 = 4$ ;  $I_B^p = 2 \times 2 \times 1 = 4$ 。

$n_c^{(110)} = I_A^p n_A + I_B^p n_B$ 。故可求出 (110)。

(111)晶面上仅有  $B_A^{X-X}$  键,在  $S_{(111)} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2$  的面积内,其晶面上的等同键数  $I_A^p = 2 \times 6 \times 1 = 12$ ;

$n^{(111)} = I_A^p n_A$ 。故可求出 (111)。

## 1.2 陶瓷层/ 粘结层界面的界面结合因子的计算

文献[13]已计算了  $t\text{-ZrO}_2$  的价电子结构及其 (110)晶面的电子密度。所以陶瓷层/ 粘结层界面两侧的共价电子密度  $A$ ,  $B$  都已求出,界面的电子密度差可用下面的公式求出

$$= \frac{|A - B|}{(A + B)/2}$$

对 Ni, Co, Zr, O 试取所有杂阶,用计算机进行循环计算,就可求出界面上最小电子密度差  $\min$  以及在最小电子密度差下的共价电子密度  $A$ ,  $B$  和使界面电子密度保持连续的原子状态组数 (当  $\min < 10\%$ ) 或 (当  $\min > 10\%$ )。

## 2 计算结果及讨论

### 2.1 Co 含量与陶瓷层/ 粘结层界面的电子密度差

图 2 是不同 Co 质量分数  $w_{Co}$  下的陶瓷层/ 粘结层界面电子密度差  $\min$  的计算结果。可见在所有的 Co 含量下,  $\min$  都比不含 Co 时小。按界面的电子密度差越大,界面应力越大的观点,Co 的加入有利于缓解界面的应力。而且当粘结层的表面为 (100) 和 (111) 晶面时,Co 含量越高,  $\min$  越小;当粘结层的表面为 (110) 晶面时,  $\min$  在 Co 质量分数为 16% ~ 18% 时趋于最小。

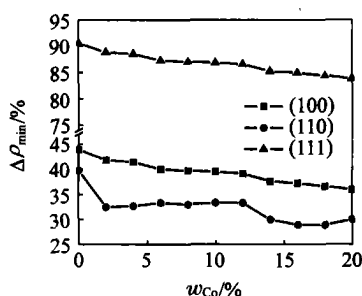
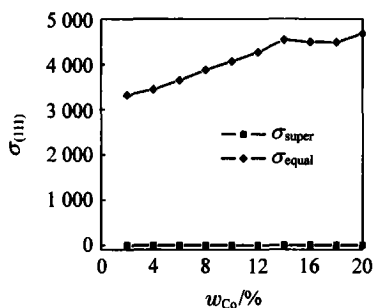


图 2  $t\text{-ZrO}_2$  的 (110) 晶面与 Ni-Co 固溶体的不同晶面的电子密度差

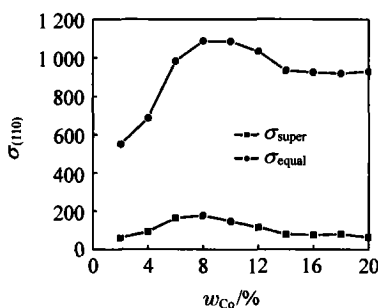
Fig. 2 Electron density difference between the (110) crystal plane of  $t\text{-ZrO}_2$  and various crystal planes of Ni-Co solid solution

### 2.2 Co 含量与陶瓷层/ 粘结层界面的电子密度的连续性

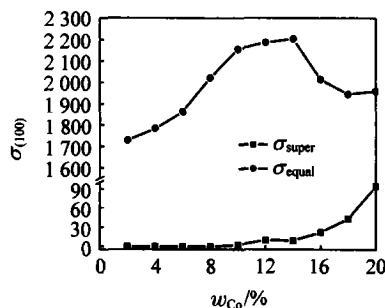
计算表明,不论基体合金处于何种位相,加 Co 后使陶瓷层/ 粘结层界面电子密度保持连续的原子状态组数 都比不加 Co 至少增加一个数量级。因此在外界条件改变时,Co 的加入有利于使界面电子密度保持连续,例如当应力引起界面上的原子尺寸变化时,有更多的原子状态可以适应这一变化保持界面电子密度的连续性,提高界面的稳定性。然而,如果 Co 的加入在提高了界面适应外界条件变化能力的同时又使界面应力升高,则难于判断其对界面的综合作用。为此仿文献[13]考察不同含量的 Co 加入后电子密度差  $\min$  与未加 Co 时相近 (偏差不超过 10%) 和明显比不加 Co 时小 (偏差大于 - 10%) 的原子状态组数  $equal$  和  $super$ , 其计算结果如图 3 所示。



(a) 粘结层表面为 (111)



(b) 粘结层表面为 (110)



(c) 粘结层表面为 (100)

图 3 不同 Co 含量时的  $equal$  和  $super$

Fig. 3  $equal$  and  $super$  under various Co contents

由图 3 可见,  $equal$  都达到了  $10^3$  数量级,当粘结层取向为 (100) 和 (111) 时,在 Co 质量分数为 14% 左右趋于最大;当粘结层取向为 (110) 时,在 Co 质

量分数为 10% 左右趋于最大。当粘结层取向为 (100) 和 (111) 时,  $super$  都很小,在大部分的 Co 含量下都为 0;当粘结层取向为 (110) 时,在所有的 Co 含

量下  $\rho_{\text{super}}$  都大于 0, 但其最大值也不超过 200。所以虽然有大量的原子状态可以使界面的电子密度差与不加 Co 时相近, 但使界面的电子密度差减小的原子状态组数不多。不过可以肯定的是, 由于 Co 的加入导致的  $\rho_{\text{min}}$  升高、界面稳定性提高的作用不会由于应力的升高受到破坏。

### 2.3 Co 含量与陶瓷层/ 粘结层界面的电子密度

按界面电子密度越大, 界面结合力越大的观点, 界面的结合力应取决于电子密度较低的一侧。当基底取向为 (100) 和 (111) 时, 陶瓷层的电子密度较低, 不论粘结层 Co 含量如何变化, 陶瓷层的电子密度始终是  $\rho_{(100)} = 20.44000 \text{ nm}^{-2}$ , 所以 Co 含量的变化不会导致界面结合力的变化。粘结层取向为 (110) 时, 粘结层的电子密度较低, Co 含量对其影响的计算结果如图 4 所示。由图 4 可见, 加 Co 后电子密度总比不加 Co 时提高, 即加 Co 后有利于提高界面的结合力。而且 Co 质量分数超过 12 % 时  $\rho_{(110)}$  迅速上升, 在 16 % ~ 18 % 趋于最高。

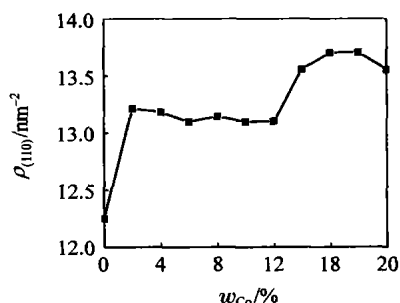


图 4 Ni-Co 固溶体 (110) 晶面电子密度与 Co 含量的关系

Fig. 4 Relationship between electron density of the (110) crystal plane of Ni-Co solid solution and Co content

### 2.4 综合分析

综合考虑陶瓷层/ 粘结层界面的界面结合因子  $\rho_{\text{min}}$ ,  $\rho_{\text{equal}}$ ,  $\rho_{\text{super}}$ , 可以认为 Co 总是改善该界面的结合。因为从  $\rho_{\text{equal}}$ ,  $\rho_{\text{super}}$  可以肯定 Co 的提高界面稳定性的作用不会由于应力的升高受到破坏, 所以从  $\rho_{\text{min}}$  考察当 Co 质量分数超过 12 % 后, 无论粘结层的取向如何, 这些界面结合因子一般都趋向于较佳的状态, 并且在 16 % ~ 20 % 趋于最佳。当 Co 质量分数超过 20 % 后, 就可能有 Co 的化合物析出, 此时固溶体中的 Co 含量维持在溶解度不变, 因此 Co 含量再增加应该不会影响涂层的界面结合。

在 Ni 基粘结层中加 Co 是为了通过固溶强化、生成 (Ni, Co)<sub>3</sub>(Al, Ti) 强化 相等途径提高高温强

度<sup>[15]</sup>、提高涂层韧性 (Co 质量分数 20 % ~ 26 %)<sup>[17]</sup> 和抗热腐蚀性<sup>[3]</sup>。从这些方面希望 Co 的含量高些。因此实际涂层中的 Co 质量分数都在 18 % ~ 33 %<sup>[13]</sup>。但过高的 Co 含量是否影响涂层的界面结合一直是有疑问的。本文的研究结果表明, 满足强度、韧性、抗热腐蚀性要求的 Co 含量均可改善涂层的界面结合, 即在 Ni 基粘结层中加入足够量的 Co 可改善热障涂层的界面结合。

## 3 结论

1) 在所有的 Co 含量下, 粘结层/ 陶瓷层界面的最小电子密度差  $\rho_{\text{min}}$  都比不含 Co 时小, 因此 Co 的加入有利于缓解界面的应力。

2) 不论基体合金处于何种位相, 加 Co 后使陶瓷层/ 粘结层界面电子密度保持连续的原子状态组数  $\rho_{\text{equal}}$  都比不加 Co 时至少增加一个数量级, 因此 Co 的加入有利于使界面电子密度保持连续。而且从  $\rho_{\text{equal}}$  和  $\rho_{\text{super}}$  的计算结果可知这一界面稳定性提高的作用不会由于应力的升高受到破坏。

3) 当粘结层的表面为 (110) 时, 加 Co 后电子密度总比不加 Co 时提高, 这有利于提高界面的结合力。当粘结层的表面为 (100) 和 (111) 时, 界面的结合力不受 Co 含量影响。

4) 综合考虑陶瓷层/ 粘结层界面的界面结合因子  $\rho_{\text{min}}$ ,  $\rho_{\text{equal}}$ ,  $\rho_{\text{super}}$ , 可以认为 Ni 基粘结层满足强度、韧性、抗热腐蚀性要求的 Co 含量均可改善热障涂层的陶瓷层/ 粘结层的界面结合。

## 参 考 文 献

- [1] Xu Huibin, Gong Shengkai, Deng Liang. Preparation of thermal barrier coatings for gas turbine blades by EB-PVD[J]. Thin Solid Films, 1998, 334(1): 98 - 102
- [2] Movchan B A, Malashenko I S, Yu K, et al. Two and three-layer coatings produced by deposition in vacuum for gas turbine blade protection[J]. Surface and Coatings Technology, 1994, 67(1): 55 - 63
- [3] 徐惠彬, 宫声凯, 刘福顺. 航空发动机热障涂层材料体系的研究[J]. 航空学报, 2000, 21(1): 7 - 11
- [4] 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论[J]. 科学通报, 1978, 23(4): 217 - 224
- [5] Guo Yongquan, Yu Ruihuang, Zhang Ruilin, et al. Calculation of magnetic properties and analysis of valence electron structures of  $\text{LaTi}_{13-x}\text{Al}_x$  ( $T = \text{Fe, Co}$ ) compounds[J]. J Phys Chem B, 1998, 102(1): 9 - 16

- [6] Liu Zhilin, Li Zhilin, Sun Zhenguo. Catalysis mechanism and catalyst design of diamond growth[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30(11): 2757 - 2766.
- [7] Cheng Kaijia. Application of the TFD model and Yu's theory to material design[J]. Progress in Natural Science, 1993, 3(3): 211 - 230
- [8] Liu Zhilin, Li Zhilin, Sun Zhenguo. Electron density of austenite/ martensite biphas interface [J]. Chinese Science Bulletin, 1996, 41(5): 367 - 370
- [9] Liu Zhilin, Sun Zhenguo, Li Zhilin. Application of Yu's theory and Cheng's theory to alloy research[J]. Progress in Natural Science, 1998, 8(2): 134 - 146
- [10] 刘志林,李志林,刘伟东. 界面电子结构与界面性能[M]. 北京:科学出版社,2002,163 - 240
- [11] Liu Zhilin, Li Zhilin, Liu Weidong, *et al.* Interface conjunction factors of the second phase particles in alloys and their effects[J]. Science in China, Series E, 2002, 45(2): 195 - 205
- [12] Li Zhilin, Liu Zhilin, Liu Weidong. Valence electron structures of cementite phase and its interface and the tempering phenomenon[J]. Science in China, Series E, 2002, 45(3): 282 - 290
- [13] Li Zhilin, Xu Huibin, Gong Shengkai. Interface conjunction factors of thermal barrier coatings and the relationship between factors and composition[J]. Science in China, Series E, 2003, 46(3): 234 - 244
- [14] Sohn Y H, Biederman P P, Sisson R D. Microstructural development in physical vapour-deposited partially stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. Thin Solid Films, 1994, 250(1): 1 - 7
- [15] 冶 军. 美国镍基高温合金[M]. 北京:科学出版社, 1978, 8, 49
- [16] 张瑞林. 固体与分子经验电子理论[M]. 长春:吉林科学技术出版社, 1993, 314 - 315
- [17] Hecht R J, Goward G W, Elam R C. High temperature NiCoCrAlY coatings [P]. United States Patent, 3928026. 1975-12-05

## Influence of Co content of the bonding layer of the thermal barrier coatings on its interface conjunction factors

Li Zhi-lin Wu Yuan-qi

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Interface conjunction factors of the interface of ceramic layer/ bonding layer of thermal barrier coatings were calculated on various bonding layer Co contents with the combination of the empirical electron theory of solid and molecule (EET) and the improved Thomas-Fermi-Dirac theory. The following conclusions can be drawn with the calculated results. The minimum electron density difference  $\rho_{\min}$  of Co containing interface is smaller than that without Co, so Co is in favor of releasing interface stress. The number of atom state group which keeps continuous interface electron density  $\rho_{\min}$  increases at least one order of magnitude because of the adding of Co, so Co is in favor of the stability of the interface. Furthermore, it can also be seen from  $\rho_{\text{equal}}$  and  $\rho_{\text{super}}$  that this stability will not be damaged by the increasing of stress. When the surface of the bonding layer is (110) crystal plane, the electron density  $\rho_{\min}$  is always promoted by the adding of Co, which is in favor of promoting the binding force of the interface. When the surface of the bonding layer is (100) or (111), the binding force will not be influenced by the Co content. Therefore, Co in the Ni based bonding layer can improve the conjunction of the ceramic layer/ binding layer interface of the thermal barrier coatings.

**Key words:** thermal barrier coatings; Co; binding layer; interface conjunction factors

(责任编辑 朱晓群)