

热障涂层的研究进展

李晓海 陈贵清 孟松鹤 韩杰才

(哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150001)

文 摘 主要介绍了热障涂层在现阶段的研究和应用, 以及它们的组成和性能。讨论了热障涂层现有的三种涂层制备工艺和寿命预测模型, 并对等离子喷涂和电子束物理气相沉积作了详细的对比, 同时指出了热障涂层未来的研究方向。

关键词 热障涂层, 电子束物理气相沉积, 寿命预测模型

Research Development of Thermal Barrier Coatings

Li Xiaohai Chen Guiqing Meng Songhe Han Jiecai

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract The applications, compositions and properties of thermal barrier coatings are briefly introduced. Three kinds of existing preparation technologies and lifetime prediction modeling are described, and the differences between plasma spraying and electron beam-physical vapor deposition are compared. Future direction of these researches is also indicated.

Key words Thermal barrier coatings (TBCs), Electron beam physical vapor deposition, Lifetime prediction modeling

1 引言

热障涂层(TBCs)技术是一种表面技术,是由绝热性能良好的陶瓷材料构成。氧化钇部分稳定的氧化锆(PSZ)涂层就是目前最常用的TBCs。由于TBCs具有降低金属基体的使用温度、保护基体免遭氧化、磨损等许多优点,因此在航空、舰船领域以及汽车制造行业中有着极其广泛的应用^[1,2]。

TBCs主要应用在航空发动机的热端部件上,这些部件主要是燃气涡轮发动机导向叶片、涡轮转子叶片和燃烧室。TBCs可以有效地提高这些部件的冷却效率、延长它们的使用寿命,避免发生高温合金的热腐蚀^[3];还可以显著提高发动机的功率、降低油

耗、减少冷却气体。航空发动机的高压涡轮叶片是承载最大的部位,为了满足其高温强度、刚度、耐热等要求,它们使用了镍基高温合金材料。这些合金从锻造合金到单晶合金经历了一个漫长的发展阶段,如图1所示^[4]。但是在当前使用发动机的工作环境中,燃气温度超过镍基合金的熔点将近250℃,如果采用过多的内部和外部冷却,就会降低发动机的工作效率;因此应该使用TBCs,这有利于提高发动机的工作效率、减小油耗。据估算,采用0.25 mm厚的氧化锆涂层可以使基体合金温度降低170℃左右,这比1985年前20年中人们不断努力所获得叶片的温度提高的总和还要大。同时涂层的采用延长

收稿日期:2003-06-24

李晓海,1974年出生,博士研究生,主要从事防热材料的研究工作
宇航材料工艺 2004年 第1期

了叶片的使用寿命,使高压转子叶片前缘的蠕变寿命延长了三倍以上。而且由于削弱了局部或瞬间的温度峰值,从而消除了热机械疲劳损伤。由此可以看出,TBCs的作用越来越明显,甚至不可代替。但同时使用TBCs也存在一些问题,主要是金属基体和陶瓷涂层的线膨胀系数的差异较大,在恶劣循环条件下,这种差异将导致陶瓷涂层提前破坏,因此必须从涂层材料、沉积工艺、结构设计和涂层处理等方面予以解决。毋庸置疑,TBCs将会成为未来发动机热端部件高温防护涂层技术的发展方向。在汽车工业中,使用TBCs的部位主要是发动机、活塞、阀门和进气口等,TBCs可以减小这些部位的磨损和腐蚀^[5]。同时,TBCs在轮船、能源等领域的热端部件上也会有广泛的应用与研究^[6]。

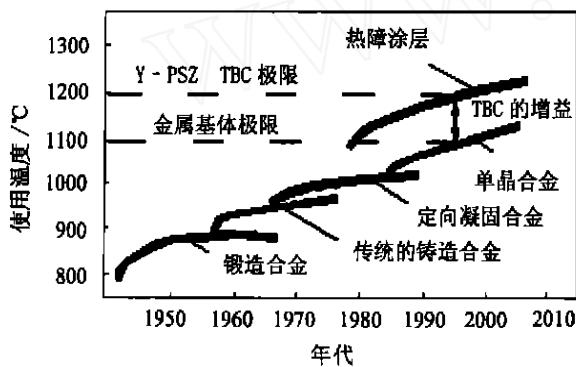


图1 不同年代发动机部件材料的使用温度
Fig. 1 Service temperatures of turbine components with decades

2 TBCs 的结构体系

TBCs 主要有 3 种结构^[7]: 双层系统、多层系统和梯度系统,如图 2 所示。

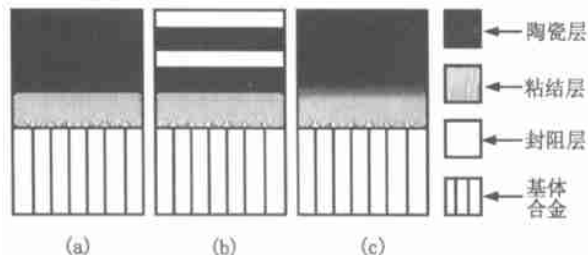


图2 TBCs 的 3 种结构
Fig. 2 Three structures of TBCs
(a) 双层系统; (b) 多层系统; (c) 梯度系统。

双层系统,如图 2(a) 所示,面层是以 ZrO_2 -

Y_2O_3 为主的陶瓷层;中间层为粘结层。这种双层结构制备工艺简单,是 TBCs 主要采用的结构形式。但粘结底层与陶瓷层的线膨胀系数在界面跃变较大,热载荷作用下,在涂层内部将会产生较大的应力,抗热震性能难以得到进一步提高。

多层系统,如图 2(b) 所示,是在双层结构的基础上多加了几层封阻层。在高温工作环境中封堵层可以阻止外部的 V_2O_5 、 SO_2 等腐蚀性介质侵蚀粘结层,降低氧通过陶瓷层向粘结层的扩散速度,从而使这种多层结构能有效地防止粘结层氧化。但这种系统对抗热震性能改善不大,而且工艺复杂,因而逐渐被梯度涂层所取代。

梯度系统,如图 2(c) 所示,是在陶瓷层和基体金属之间采用成分、结构连续变化的一种系统。它可以减小陶瓷层与粘结底层因线膨胀系数不同而引起的内应力,提高涂层的结合强度和抗热震性能。这种涂层消除了层状结构的明显层间界面,使力学性能和线膨胀系数连续过渡,因此得到研究人员的广泛重视^[8]。

3 TBCs 的材料体系

3.1 陶瓷层材料

由于陶瓷涂层具有优异的机械、热和化学特性,所以它们经常出现在承受高温的结构上。在工程应用中,陶瓷可分为三类^[9]: 氧化物类 (Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 等); 氮化物类 (TiN 、 SiN 、 AlN 、 CN 等); 碳化物类 (TiC 、 SiC 、 AlC 、 ZrC 、 HfC 等)。因为金属氧化物涂层在富氧的环境中具有较好的高温热稳定性和较低的热导率,所以它们常用于发动机的热端部件上。通过对几种氧化物类陶瓷作对比,发现 ZrO_2 的综合性能最好。在加热升温过程中, ZrO_2 的晶体结构由单斜结构向正方结构转变,同时伴随着 4%~6% 的体积变化,体积变化产生的内应力将导致陶瓷层的破裂,使涂层失效,因此必须减小这类相变的发生,使 ZrO_2 在热循环过程中能保持稳定的高温正方相(或立方相),在 ZrO_2 中添加稳定剂就可以控制这种相变的发生。通常表面陶瓷层材料选用含 6%~8% (质量分数,下同) Y_2O_3 的 ZrO_2 ^[10],即部分稳定 ZrO_2 。 $ZrO_2 + (6\% \sim 8\%) Y_2O_3$ 具有许多优异的特性^[11]: (1) 高熔点; (2) 低热导率; (3) 高线膨胀系数 ($1.1 \times 10^{-5} K^{-1} \sim 1.3 \times 10^{-5} K^{-1}$),与基体合金的线膨胀系

数($1.4 \times 10^{-5} \text{K}^{-1} \sim 1.7 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$)接近;(4)良好的抗热冲击性能;(5)耐高温氧化;(6)优良的高温化学稳定性;(7)优异的综合机械性能。在未来发展高性能热障涂层的研究中,选用更好的 ZrO_2 的氧化物稳定剂,进一步提高 TBCs 的抗热震性能是一个研究的热点方向。例如 Sodeoka 等人^[12]用等离子喷涂的方法制备了双层陶瓷涂层,即底层采用了高强度的 $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$,面层采用了具有热屏蔽作用的 $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$,该涂层的抗热震性能得到明显改善。

3.2 粘结层材料

TBCs 采用金属粘结底层的目的是为了改善涂层和基体的物理相容性并使基体能够抗氧化腐蚀。粘结底层材料通常采用 MCrAlY , M 是过渡族金属 Fe、Ni、Co 或 NiCo。由于 Fe_2O_3 、CoO 等在高温下易与 ZrO_2 的单斜相或立方相发生化学反应,降低 ZrO_2 陶瓷的热稳定性,因此 FeCrAlY 和 CoCrAlY 不宜做 TBCs 的粘结底层,粘结层更多地采用 NiCoCrAlY 。Al 是生成 Al_2O_3 氧化膜所必需的元素,高的 Al 含量能够延长高温氧化条件下涂层的寿命,但又会使脆性提高;因此在 MCrAlY 抗氧化层中通常使 Al 的含量为 8%~12%。组元 Cr 主要用来提高粘结底层的抗氧化性和抗硫化性。高温条件下,在粘结底层中的 Al 优先氧化完毕后,Cr 会继续在氧化铝膜与粘结底层之间形成氧化铬膜,起到屏蔽基体合金的作用,同时它还能够促进 Al_2O_3 膜的生成。但是如果氧化膜过厚,就会降低结合层的粘性,当 MCrAlY 层与陶瓷层之间氧化膜厚度达到 $3 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 时,就会引起陶瓷层剥落^[13]。同时,加入 0.3%~1% 的微量元素 Y 不仅能够提高氧化物膜层与基体间的结合力,而且可以改善涂层的抗热震性能。此外,涂层中还可添加其他合金化元素,如 Si、Hf、Ta、Zr 等来改善涂层的力学性能和抗氧化性能。例如, N. Czech 等人^[14]在 INCO738LC 材料上用低压等离子喷涂获得了含有 1.5%~10%Re 的 MCrAlY 涂层,并用试验证实了该涂层的热疲劳寿命和抗氧化能力都得到提高。

4 TBCs 的制备方法

制备 TBCs 的方法主要有等离子喷涂(PS)、电子束物理气相沉积(EB - PVD)^[15]和等离子体增强化学气相沉积(PE - CVD)。

4.1 等离子喷涂(PS)

PS 是目前应用最广泛的制备 TBCs 的方法。常宇航材料工艺 2004 年 第 1 期

用的 PS 是大气等离子喷涂(APS),它利用氮和氩等离子体可提供 4 400 到 5 500 的粉末加热区,当惰性气体由直流电弧加热后,粉末被引入并带至工件上。APS 的一般功率为 30 kW~80 kW,典型的喷涂率为 0.1 kg/h。低压等离子喷涂(LPPS)的功率范围为 50 kW~100 kW,通常是在 10 kPa~50 kPa 的低压室中采用常规的等离子枪。由于压力低,等离子体束径粗而长、速度高,同时含氧量很低,可在高温条件下工作,所以可以提供较致密、低氧化物含量的 TBCs。图 3 为 PS 制备 TBCs 的示意图^[16]。由右侧的等离子体发生器(等离子喷枪)产生等离子体,同时送粉管中输送的粉末在等离子焰流中被加热到熔融状态,并高速喷涂在零件表面上。当撞击零件表面时,熔融状态的球形粉末发生塑性变形,附着在零件表面,各颗粒之间也依靠塑性变形而相互粘结起来,随着喷涂时间的增长,零件表面就获得了一定尺寸的喷涂层。

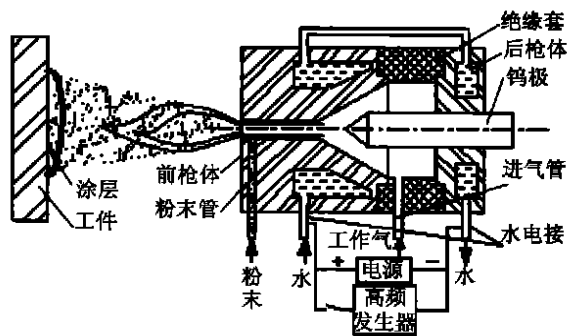


图 3 用等离子喷涂制备 TBCs 的示意图

Fig. 3 Schematic of preparation of TBCs by plasma spraying

通过 PS 制备的 TBCs 会因为快速冷却而产生微孔片层组织及微裂纹,其典型结构如图 4 所示^[17]。



图 4 用 APS 制备 TBCs 的显微结构

Fig. 4 Microstructure of TBCs by APS

从图 4 中可以看到涂层中含有平行于表面结构的裂纹,而且有明显的层状结构,同时还有很多微孔,粗糙的结合面成波纹状。这些微孔和微裂纹虽然可减小涂层的弹性模量,但是氧在其中扩散到达粘结层也很容易,粘结层氧化所引起的体积膨胀易使陶瓷层剥落。等离子喷涂 TBCs 的性能还受到涂层制备时涂层结构和成分、喷涂时的基体温度、涂层孔隙率和涂层中残余应力分布的影响^[18]。

4.2 电子束物理气相沉积(EB-PVD)

近来发展起来的 EB-PVD TBCs 是用高能电子束加热并气化被加工材料,材料蒸气以原子或分子为单位沉积到基体上而形成的。其涂层组织多为垂直于基体表面的柱状晶。高温下,柱状晶可以分开来缓解由于线膨胀系数的差异而造成的热应力,从而大幅度地提高涂层的热疲劳抗力^[19]。根据沉积材料性质的不同可以使涂层具有隔热性、耐磨性、耐腐蚀性和耐冲刷性,从而起到保护作用。由于涂层制备过程都是在真空环境下进行的,因此可以防止涂层被污染和氧化。在控制好工艺的前提下,可以使涂层与被加工材料中的相和元素含量保持一致,这是 EB-PVD 的一大优点。图 5 为典型的 EB-PVD 设备示意图^[9],涂层工艺是在真空室里进行的。首先,设备通过真空泵来抽真空,电子枪发射的电子束直接照射到水冷坩锅中被蒸发的材料,使材料加热、蒸发,并冷凝到预热的基体上形成涂层。该涂层典型的结构如图 6 所示^[17]。从图 6 中可看到明显的柱状晶和平滑的界面。PS 制备的 TBCs 粗糙度达 7.7 μm,而 EB-PVD 制备的 TBCs 可重现原来底层的粗糙度,无需处理就可满足叶片的气动要求。EB-PVD 比 APS 的 TBCs 抗磨损性高两倍,已经成功

地应用到涡轮转子叶片上。

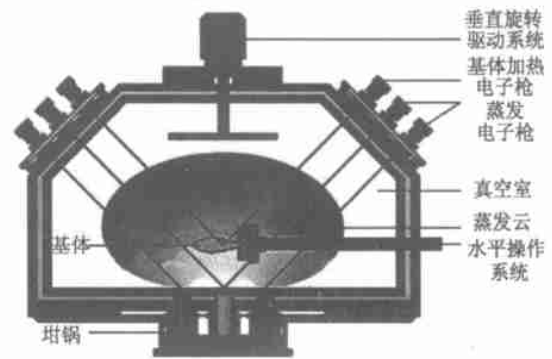


图 5 用 EB-PVD 制备 TBCs 的示意图

Fig. 5 Schematic of preparation of TBCs by EB-PVD



图 6 用 EB-PVD 制备 TBCs 的显微结构

Fig. 6 Microstructure of TBCs by EB-PVD

美国惠普公司对 JT90 第一级涡轮叶片的飞行试验证实^[20]:由 PS 制备的 TBCs 经过 1 500 h 飞行后就已破坏,但是 EB-PVD 制备的 TBCs 经过 5 000 h 后,仍处于良好状态,所以用 EB-PVD 制备的 TBCs 成为未来发展的重点。表 1 对用 LPPS 和 EB-PVD 两种方法制备热障涂层的特点进行了详细比较^[21, 22]。

表 1 LPPS 与 EB-PVD 涂层的特性对比

Tab. 1 Character comparison of LPPS and EB-PVD coatings

工艺	陶瓷层显微组织	周期寿命	喷涂后 Ra/μm	处理后 Ra/μm	工作后 Ra	涂层厚度 /μm	致密度	沉积速度	真空度 /Pa	抗侵蚀性	成分控制
LPPS	片层、多孔、微裂纹	短	大于 50	小于 2	增大	250 ~ 350, 可达 1 000	低	高	$5 \times 10^3 \sim 7 \times 10^3$	中等	易
EB-PVD	柱状	长	小于 2	小于 0.7	变化较小	130, 可达 350	一般	中	$10^{-2} \sim 10^{-4}$	高	精确
工艺	热疲劳强度	热导率	结合强度	耐应变性	延性	界面	界面结合	中间层	沉积材料	表面清洗	设备成本
LPPS	好	小	低	低	大	粗糙	机械结合	需用包覆涂层	合金、陶瓷及其混合物	简单	设备简单、投资低
EB-PVD	极好	中等	高	高	一般	光滑	冶金结合	可用梯度涂层	各种材料	复杂	设备复杂、昂贵

4.3 等离子体增强化学气相沉积(PE-CVD)

目前 TBCs 所使用的制备方法都是定向的(基体相对于能源),形状复杂的零件就难于甚至无法制备涂层;另外,由于 PS 制备的 TBCs 的性能较差(如抗剥落能力较差和涂层结合强度较低),而 EB-PVD 所使用到的设备成本很高。所以发展了一种沉积率相对较高($> 250 \mu\text{m/h}$)、成本相对低廉、能保持与 EB-PVD 技术制备的组织形态相似的 PE-CVD 方法^[23]。

PE-CVD 制备 TBCs 的原理如图 7 所示^[24]。ZrCl₄ 和 Y(thd)₃(钇的四甲基代庚烷二酮)在独立的炉子里被升华(170 ~ 230 °C),99.9995% 的氩气作为承载气体将升华的蒸气传送到混合室,同时含有氩气和氧气的混合气体被输送进来,然后这些均匀混合的气体被注射到沉积室,沉积室是一个保持低真空直径为 100 mm 的石英管。在微波的作用下发生气体放电,产生等离子体,并引起气体分子的分解,生成活性反应物,最后这些活性反应物发生化学反应合成 ZrO₂-Y₂O₃ 产物沉积在基片上而形成 TBCs。基片的温度通过加热电阻丝或者等离子体的热转变被控制在 300 ~ 900 °C 左右。

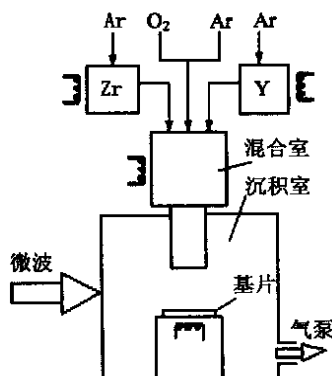


图 7 PE-CVD TBCs 的制备

Fig. 7 Preparation of TBCs by PE-CVD

5 TBCs 寿命预测模型

TBCs 寿命预测模型是 TBCs 系统的重要组成部分,而涂层失效机理是建立寿命预测模型的前提。现在大多数设计者所使用的寿命预测模型都是基于 Miller 提出的方法^[25],他的方法中包括了与粘结层氧化和机械循环有关的累积破坏,后者已经得到了证实。经过考虑各自的使用经验,这些设计者不断发展形成了各自不同的模型。一致的是这些模型中

宇航材料工艺 2004 年 第 1 期

都假设了一个普遍的幂律寿命模式^[26]:

$$N = A \epsilon^b$$

式中, N 是循环次数, A 是经验常数, b 是经验系数, ϵ 是 TBCs 的非弹性应变范围。常数 A 考虑了在操作中粘结层与陶瓷层之间形成热氧化(TCO)层的影响。普遍认为 TCO 层的形成是一个可以增加裂纹扩展和导致 TBCs 系统失效的重要因素。除此之外,其它因素象氧化锆稠化或盐膜破坏也在一些模型中被引入。

尽管近几年来,对既有机械加载又有热加载的 TBCs 的失效行为做了大量研究,但是这些模型的匹配参数是在简单的试验条件下获得的,并没有通过对发动机部件的测试来进行验证;因此,要对 TBCs 的破坏机制进行研究,才能进一步将通过试验条件确定的模型外推到更广泛的外部条件中去。总的来说,在界面上出现的高压应力是由于氧化物长大、热分布不均匀和所施加的载荷所引起的。应力引起裂纹萌生并扩展,从而使得陶瓷层剥落,最后导致系统崩溃。描述这些物理现象首先需要了解 TBCs 的微观结构和组元特性,以及时间和温度的函数。但是,当前的研究还不够全面,有几个方面仍需要进行详细的探索^[27]: (1) 氧化锆层残余应力的测定; (2) 粘结层力学行为的测定; (3) 用有限元方法模拟裂纹产生; (4) 界面几何学的应用。如果综合运用上述研究成果来重新完善 TBCs 寿命预测模型,这将会给设计者提供一个进一步优化 TBCs 的机会。

6 未来的研究方向

由于 TBCs 在航空发动机上应用前景十分广阔,所以应该开发出更高级的 TBCs 系统,进一步提高质量和降低成本,以满足未来航空发动机的使用要求。因此,今后应该在如下几个方面进行研究:

- (1) 低成本、高性能 TBCs 陶瓷材料的研究;
- (2) TBCs 的修复技术;
- (3) 非破坏性的 TBCs 检验技术。

参考文献

- 1 Siegmann S D, Brown C A. Scale-sensitive fractal analysis for understanding the influence of substrate roughness in thermal spraying. In: Berndt C C ed. Proceedings of the first united thermal spray conference, Materials Park, OH - USA: ASM International, 1998: 149 ~ 158
- 2 Dayanda M A, Sohn Y H. Interdiffusion between MCrAlY

- coatings and selected Ni-base alloys. In: Narendra BD, Janet MH, Jacob J eds. Proceedings of the symposium on high temperature coatings I, Warrendale, Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 1995:107~120
- 3 Heimann R B. Plasma-spray coating. New York, USA: VCH Publishers, Inc., 1996:12
- 4 Mørell P, Rickerby D S. Thermal barrier coatings. Vol: AGARD Report 823, France: Neuilly-sur-Seine, 1998:20
- 5 Sharafat S, Kobayashi A, Chen Y et al. Plasma spraying of micro-composite thermal barrier coatings. Vacuum, 2002; 65:415~425
- 6 Kvernes I, Lugscheider E. Thick thermal barrier coatings for diesel engines. Surface Engineering, 1995; 11(4):296~300
- 7 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. 航空学报, 2000; 21(1):7~12
- 8 Movchan B A. Functionally graded EB PVD coatings. Surface and Coatings Technology, 2002; 149:252~262
- 9 Wolffe D E, Movchan M B, Jogender. Architecture of functionally graded ceramic/metallic coatings by electron beam-physical vapor deposition. The Minerals, Metals & Materials Society, 1997:93~110
- 10 Duvall D S, Ruckle D L. Ceramic thermal barrier coatings for turbine engine components. ASME, 1982:82~332
- 11 Goward G W. Progress in coatings for gas turbine airfoils. Surface and Coatings Technology, 1998; 108~109:73~79
- 12 Sodeoka S, Suzuki M, Inoue T et al. Thermal barrier coatings with two ZrO_2 based ceramic layers. Surface Engineering, 1998; 14(2):152~154
- 13 Phys-Jones T N. Coatings for blade and vane applications in gas turbine. Corrosion Science, 1989; 29:623
- 14 Czech N, Schmitz F, Stamm W. Improvement of MCrAlY coatings by addition of Rhenium. Surface and Coatings Technology, 1994; 68~69:17~21
- 15 Lau H, Leyens C, Schulz U et al. Influence of bondcoat pre-treatment and surface topology on the lifetime of EB-PVD TBCs. Surface and Coatings Technology, 2003; 165:217~223
- 16 徐滨士, 刘世参. 表面工程. 北京:机械工业出版社, 2000:115~116
- 17 Beele W, Marijnissen G, Lieshout A van. The evolution of thermal barrier coatings—status and upcoming solutions for today's key issues. Surface and Coatings Technology, 1999; 120~121:61~67
- 18 Song Yoseung, Lee Ingyu, Lee Deukyong et al. High-temperature properties of plasma-sprayed coatings of YSZ/NiCrAlY on Inconel substrate. Materials Science and Engineering, 2002; A332:129~133
- 19 Steven A. High-tech. coatings for turbine blades. Mechanical Engineering, 1995; 117(10):66~69
- 20 陈炳贻. 航空发动机用热障涂层的发展. 推进技术, 1996; 17(4):82~86
- 21 徐滨士, 刘世参. 表面工程新技术. 北京:国防工业出版社, 2002:260~263
- 22 高阳, 梁勇, 师昌绪. 梯度热障涂层的发展和未来应用. 材料工程, 1996;(12):3~7
- 23 Boris Preauchat, Stefan Drawin. Isothermal and cycling properties of zirconia-based thermal barrier coatings deposited by PECVD. Surface and Coatings Technology, 2001; 146~147:94~101
- 24 Boris Preauchat, Stefan Drawin. Properties of PE-CVD deposited thermal barrier coatings. Surface and Coatings Technology, 2001; 142~144:835~842
- 25 Miller R A. Life modeling of thermal barrier coatings for aircraft gas turbine engines. J. Eng. Gas Turb. & Power, 1989; 111:301~305
- 26 VaBen R, Kerkhoff G, Stover D. Development of a micro-mechanical life prediction model for plasma sprayed thermal barrier coatings. Materials Science and Engineering, 2001; A303:100~109
- 27 Uwe Schulz, Christoph Leyens, Klaus Fritscher et al. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings. Aerospace Science and Technology, 2003; (7):73~80

(编辑 李洪泉)