

梯度热障涂层的设计和性能与失效研究

唐达培 高庆

(西南交通大学应用力学与工程系,成都 610031)

文 摘 介绍了梯度热障涂层的表层、底层及梯度过渡层材料的选用和设计原则,对梯度热障涂层的抗热震性能、抗氧化性能和力学性能的研究成果作了综述,探讨了梯度热障涂层的失效机理,并指出了需进一步研究的问题。

关键词 梯度热障涂层,设计,性能,失效机理

Design, Performance and Failure Mechanism of Gradient Thermal Barrier Coatings

Tang Dapei Gao Qing

(Department of Applied Mechanics and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031)

Abstract Thermal shock resistance, oxidation resistance and mechanical performances of the gradient thermal barrier coatings are reviewed. The principles of selection and design of the materials for surface layer, bottom layer and gradient transition layer are given. The failure mechanism of them is explored. Some problems are also presented for further investigation.

Key words Gradient thermal barrier coatings, Design, Performance, Failure mechanisms

1 引言

随着热能发动机向高温高效方向发展,在其燃烧系统中工作的许多零部件将经受更严酷的高温、高应力、热冲击、燃气腐蚀、粒子冲蚀作用等。例如,当前先进发动机的涡轮进口温度已超过 1650,而现代高温合金的使用温度是 1000, Ni₃Al 单晶的耐高温极限也只有 1150。为此需在这些零部件表面覆盖热绝缘涂层即热障涂层(TBCs),以起到隔热、抗氧化、防腐蚀的作用^[1]。随着应用领域的不断扩大,这种传统的热障涂层已暴露出不足之处,例如涂层开裂或剥落损坏、涂层过早地失效等^[2],其原因主要是它为典型的“双层结构”,即由抗高温氧化的合金粘结底层和热绝缘的陶瓷表层组成,其间存在明显的界面,陶瓷和金属的线膨胀系数及弹性

模量等性能不相匹配而存在突变,导致沿涂层厚度方向材料性能的不连续,产生较大的应力集中等。解决这些问题的有效办法之一是将这种传统的“双层结构”热障涂层更改设计为“梯度热障涂层”。

梯度热障涂层是近年来各国广泛研究的功能梯度材料中的一种,即在合金粘结底层和陶瓷表层间添加过渡层,利用陶瓷和合金组分的梯度变化来实现其物性和功能的梯度变化,避免了材料间的界面和性能突变,达到隔热和缓和热应力的目的。由于这种涂层工作在高温氧化、腐蚀及热冲击等十分恶劣的条件下,传统的“双层结构”热障涂层的一些典型的失效模式如开裂、分层、剥落、屈曲等在梯度热障涂层中也可能发生,但是由于引入了新的因素,其破坏规律不同。功能梯度材料所有的性能都依赖于

收稿日期:2005-12-19;修回日期:2006-05-10

基金项目:西南交通大学科学基金资助(2005B08)

作者简介:唐达培,1966年出生,博士,主要从事复合材料力学方面的研究工作

组成的变化,这一点对材料的设计非常重要。为提高梯度热障涂层工作的可靠性、进一步改进其性能、延长其使用寿命、推动其发展与应用,需对涂层材料的选用和设计、涂层的性能和失效机理等进行深入的研究和探讨。

2 梯度热障涂层的选用和设计

2.1 粘结底层材料的选用和设计

粘结底层的作用主要有两个:一是缓解陶瓷层和基体金属的热不匹配;另一个是提高基体的高温抗氧化性能。目前,常用作粘结底层的合金为 $M\text{CrAlY}$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{NiCo}$),其中 Cr 用于提高合金的抗氧化、耐热腐蚀能力;Al 用于形成 Al_2O_3 氧化膜;Y 用于改善热生长氧化层(TGO)与粘结底层的黏附性,而且能阻止粘结底层高温氧化的进行、降低粘结底层的氧化速率。

粘结层的成分选择对于热障涂层的使用寿命至关重要,这是由于粘结层的成分对热循环过程中氧化层的生长速度、成分、完整性与基体的结合力和剥落行为有决定作用。研究表明,Ni+Co 的组合有利于涂层的综合抗热腐蚀(氧化)性能,Co 的质量分数在 20%~26% 时,Ni+Co 组合的涂层具有最佳的韧性^[3]。Cr 可以提高涂层的抗热腐蚀能力,当 Cr 质量分数达到 15%~20% 时,可以保护涂层免于 I 型热腐蚀,而且 Cr 的存在还可以促进 Al_2O_3 的生成。Al 可以提高涂层的氧化性能,其含量过低时不能保证涂层的抗氧化性能,而含量过高时,影响了涂层的抗热疲劳性能,其通常的质量分数为 8%~12%。微量元素 Y 通过钉扎作用和细化晶粒,可以提高 Al_2O_3 与涂层的结合力,通常质量分数在 1% 左右。

2.2 表层材料的选用和设计

对于热障涂层来讲,要求表层材料的熔点高、热导率低、高温抗氧化性能和抗热震性能好等。目前在满足这一要求的陶瓷材料中,筛选出了 ZrO_2 和 Al_2O_3 两种材料,其中尤其以 ZrO_2 最为常用^[4],原因是 ZrO_2 具有更低的热导率及与镍基合金更接近的线膨胀系数。而 Al_2O_3 因其来源充足、价格低廉,也有一定范围的应用。 ZrO_2 涂层的抗热震性能优于 Al_2O_3 涂层,而 Al_2O_3 涂层的抗氧化性能优于相应的 ZrO_2 涂层^[5]。

由于 ZrO_2 在高温时易发生相变,会带来体积变化,所以需对其进行稳定化。现采用的稳定剂大多

为 Y_2O_3 。 Y_2O_3 的含量对 ZrO_2 的热导率影响不大,但对陶瓷层的相膨胀系数影响非常大,进而影响热应力的大小及涂层的寿命。研究发现,质量分数为 6%~8% Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 涂层(YPSZ)的性能最佳。

2.3 梯度过渡层的设计

梯度热障涂层与传统的“双层结构”热障涂层的一个重大区别,就是它在粘结底层与陶瓷表层之间添加了组分和结构呈梯度变化的过渡层,以达到降低或消除界面、物性突变和界面应力的目的。因此,过渡层的合理设计,对于显示和发挥梯度热障涂层的优越性至关重要。根据梯度材料的设计思想,成分梯度越小,则组织和性能的过渡越平缓,界面间物化性能相差越小,利于涂层界面结合强度的提高及抑制通孔的形成,从而防止外界氧透过通孔从涂层进入基体造成氧化,即有利于涂层的高温抗氧化性能,但成分梯度越小,会造成涂层总体厚度变大,涂层的孔隙率变小,减弱孔隙的应力松弛效应,使工件受冷热温差作用时造成的热应力和组织应力难以松弛,不利于抗热震性的提高。梯度热障涂层的高温抗氧化性能和抗热震性能在对涂层的组织结构要求上有相互矛盾之处。如何通过科学合理的设计来协调和解决这一矛盾,正是研究者面临的一大课题。

梯度过渡层的设计主要是从降低热应力的角度进行优化设计,目标实际上就是选取一个最优的梯度分布函数,最大限度地缓和热失配。徐千军等^[6]采用幂函数描述了梯度分布,对梯度涂层/基体结构的剥落现象进行了分析,给出了在梯度功能涂层的基体中平行于界面稳态扩展的裂纹的能量释放率和应力强度因子的解析表达式,由此计算了最优的梯度分布指数。郭洪波等^[7]通过有限元方法对梯度热障涂层进行热应力分析,优化了 Al_2O_3 -YSZ 梯度过渡层的组成,计算结果表明,当 YSZ 在 Al_2O_3 -YSZ 过渡层内的理想浓度分布曲线形状指数为 0.25 时,梯度涂层的热应力显著降低,而且界面及其附近应力和应变变化较平缓。胡深洋等^[8]建立了梯度涂层材料平面轴对称问题热应力分析的力学模型及相应的计算方法,并模拟计算了 4 种不同形式的过渡层[均匀(A),线性变化(L),指数变化(E),抛物线变化(P)]及不同的过渡层厚度对残余热应力的影响。结果表明,界面附近残余热应力均

有大幅度下降,尤其以引入较软的过渡层如抛物线(P)形式的梯度涂层界面残余热应力下降最多。

2.4 厚度的设计

表层材料的主要功能是隔热,其厚度设计主要应考虑以下两个因素:(1)金属基体服役环境所要求的隔热效果;(2)陶瓷层所产生的应力水平及对涂层使用寿命的影响。一般用 200~500 μm 即可。

粘结层的厚度设计应基于以下两方面考虑:

(1)对热障涂层应力分布的影响,一般地,粘结层厚度的增加能够缓解陶瓷层的应力,减小这些部位的应变;(2)粘结层的氧化量,为了保证粘结层的抗氧化性,必须在粘结层表面形成一层连续性的 Al_2O_3 保护膜,由于这层氧化膜是在外氧化过程中形成的,Al 的外扩散将导致涂层内部 Al 浓度降低,一旦粘结层厚度过低,将不能持续向外层提供高质量的 Al,从而不能保证连续性氧化膜的形成。一般选取 40~50 μm 为宜。

梯度过渡层厚度的选择非常关键,主要应从降低热障涂层内应力的角度出发进行优化设计。郭洪波等人^[7]取过渡层内 YSZ 的浓度分布形状指数为同一理想值 0.25,然后对三种不同过渡层厚度 5、10 及 20 μm 的梯度涂层内界面及其附近的应力和应变分布情况进行了模拟计算。结果表明,过渡层厚度为 20 μm 时,涂层界面及其附近的应力和应变水平最低、应力和应变的梯度变化最为平缓,由此推测,增加过渡层的厚度,有助于降低涂层的内应力。所以在设计过渡层时除应选择合适的材料外,也有必要对过渡层变化形式及厚度进行优化设计。

3 梯度热障涂层的性能和失效机理

3.1 抗热震性能及失效机理

梯度热障涂层抗热震性能与其中金属相含量有关,金属相含量增加可改善涂层抗热震性能。热震过程中,涂层中的金属显微组织保持完好,表明金属具有良好的抗热震性能。陶瓷中加入金属不仅实现了线膨胀系数的过渡以及提高了涂层的膨胀极限,而且,由于韧性裂纹比脆性裂纹扩展速度慢得多,金属的韧性较好,客观上对裂纹的扩展起到了抑制和延缓作用,热震过程中,陶瓷显微组织发生明显的破坏,且随着热循环次数的增加,破坏程度呈增加趋势^[9]。

在对热震后的试样用扫描电镜观察发现,试样

中的裂纹主要是由于涂层内部的热应力和组织变化引起的。经不同次数的热震后,试样中裂纹形成的形式不同。在单面热震情况下,随热震次数的增加,首先在涂层的纵截面上形成水平裂纹,随后在水平裂纹不断扩展的同时,逐渐产生龟裂纹。水平裂纹是由轴向应力引起的,龟裂纹是由径向应力引起的^[10]。水平裂纹和龟裂纹的裂纹源均为纯 ZrO_2 层内部的孔隙,裂纹的生长及扩展过程就是孔隙在应力作用下的连通过程。最薄弱的区域不是位于纯 ZrO_2 层与 80% ZrO_2 层的界面上,而是位于界面以上大约 80 μm 处,其主要原因是由于涂层的成分及组织存在较为剧烈的变化。热震失效最危险截面位置的确定,为依热应力设计涂层结构提供了实验依据。

粘结层氧化促进了裂纹和涂层的剥落,是导致涂层破坏的主要原因。一般工况条件下,粘结层抗氧化、抗腐蚀是基于在其表面形成了致密的 Cr_2O_3 或 Al_2O_3 保护膜,这是一些脆性氧化物,它们作为氧的障碍层阻止氧化或腐蚀作用的进一步发生。热震条件下,这些脆性氧化物保护膜被破坏而失效,氧通过裂纹(包括原始裂纹和因破坏而产生的新裂纹)向内传输,使靠近裂纹的粘结层表面发生深度氧化,并生成不稳定的金属氧化物,导致热障涂层整体破坏失效。

梯度过渡层的引入,改善了涂层的抗热震性能,是决定梯度热障涂层寿命的关键^[11],梯度热障涂层的耐热循环次数是同样厚度的传统“双层结构”的热障涂层的 5 倍^[12]。

3.2 抗氧化性能及失效机理

等离子喷涂 $\text{ZrO}_2 - \text{NiCoCrAlY}$ 梯度热障涂层在大气条件下,经高温长时间保温后,梯度涂层中的 NiCoCrAlY 组元发生了严重的氧化,形成了 NiO 、 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 等氧化物。高温下梯度热障涂层中由于 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 到 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的相变,会引起附加的残余应力,若 Al_2O_3 较厚,则会导致涂层剥落、过早地失效,但较薄的一层 Al_2O_3 对增强涂层的抗氧化能力是有效的^[13]。大量氧化物形成并不断向 ZrO_2 表面层中生长,是导致涂层在大气环境中热稳定失效的主要原因之一。

3.3 力学性能

在 $\text{ZrO}_2 - \text{NiCoCrAlY}$ 复合涂层中,随 ZrO_2 组元质量分数的升高,涂层密度基本呈线性降低;涂层硬

度则先降低后升高,含 60% (体积分数) ZrO_2 的复合涂层硬度值最低。与双层涂层相比,成分梯度化的分布使梯度涂层的内聚强度和涂层与基体的结合强度都得到了明显地提高;涂层与基体的结合界面是梯度涂层/基体体系中的最薄弱之处。

王鲁等人^[14]将分形理论用于梯度功能材料的性能表征,研究了等离子喷涂工艺制备的 $ZrO_2/NiCrAl$ 系梯度功能材料,测量了其水平面与垂直面的分形维数。结果表明,随着 $NiCrAl$ 质量分数的升高,分形维数呈曲线变化,分形维数与弯曲强度有较好的对应关系;在 $NiCrAl$ 质量分数为 30% 附近存在渗流区域,弯曲强度值出现突变,初步建立了分形维数与宏观性能之间的关系。

4 结语

(1) 进一步加强从成分和结构上的优化设计,注重涂层成形机理的研究,对工艺参数进行合理优化和准确控制,使实际制备出的梯度涂层与理论设计更加吻合,达到真正的“梯度热障涂层”。

(2) 开发新材料、发展新工艺。目前,梯度热障涂层的表层材料大多以 Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 陶瓷为主,为发展高性能的热障涂层,有必要探寻更好的稳定剂或高温抗氧化性能更好的陶瓷材料。

(3) 协调和解决“高温抗氧化”与“抗热震”间的矛盾。加强在腐蚀及更高温度等恶劣环境下的研究和应用。

参考文献

- 1 Strangman T E Thermal barrier coatings for turbine airfoils. *Thin Solid Films*, 1985; 127: 93 ~ 105
- 2 Teixeira V et al Effects of deposition temperature and thermal cycling on residual stress state in zirconia-based thermal

barrier coatings. *Surf Coat Technol*, 1999; 120 ~ 121: 103

3 Hecht R J, Goward G W, Elam R C. High temperature $NiCoCrAlY$ coatings. United States Patent, No. 3928026, 1975

4 Jones R L et al Scandia, yttria-stabilized zirconia for thermal barrier coatings. *Surf Coat Technol*, 1996; 82: 70 ~ 76

5 徐雪霞,阎殿然,何继宁. Al_2O_3 梯度陶瓷涂层高温抗氧化性能的研究. *河北科技大学学报*, 2002; 23 (1): 19 ~ 23

6 徐千军,余寿文. 梯度功能涂层的剥落现象分析与梯度分布的优化. *复合材料学报*, 1998; 15 (4): 113 ~ 118

7 郭洪波,宫声凯,徐惠彬. 梯度热障涂层的设计. *航空学报*, 2002; 23 (5): 467 ~ 472

8 胡深洋,李玉兰,王天民. 梯度涂层材料残余热应力分析. *兰州大学学报 (自然科学版)*, 1995; 32 (3): 67 ~ 73

9 徐小荣,潘春旭,杨世柏. 金属/陶瓷梯度热障涂层热震过程中的显微组织研究. *武汉交通科技大学学报*, 2000; 24 (1): 82 ~ 85

10 沈金文,吕广庶,马壮等. 在热震试验中热障涂层的裂纹形成和扩展. *新技术新工艺*, 2002; (4): 39 ~ 41

11 Guo Hongbo, Gong Shengkai, Xu Huibin. Evaluation of hot-fatigue behaviors of EB-PVD gradient thermal barrier coatings. *Mater Sci Eng*, 2002; A325: 261 ~ 269

12 Khor K A, Gu Y W. Thermal properties of plasma-sprayed functionally graded thermal barrier coatings. *Thin Solid Films*, 2000; 372: 104 ~ 113

13 Sujanto W idjaja et al. Oxidation behavior of a plasma-sprayed functionally graded ZrO_2/Al_2O_3 thermal barrier coating. *Materials Letters*, 2002; 57: 628 ~ 634

14 王鲁,李雪利,王富耻等. 功能梯度材料表面分形维数的研究. *材料工程*, 2001; (11): 25 ~ 27

(编辑 李洪泉)