

基于热喷涂技术制备的热障涂层

邢亚哲 郝建民

(长安大学材料科学与工程学院,西安 710064)

文 摘 着眼于热喷涂技术在热障涂层制备方面的研究现状,在分析热障涂层失效原因的基础上,介绍了等离子喷涂技术及冷喷涂技术和在热障涂层结合层和陶瓷层制备方面的研究进展。

关键词 热障涂层,失效,等离子喷涂,冷喷涂

Thermal Barrier Coatings Assembled by Thermal Spray Techniques

Xing Yazhe Hao Jianmin

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064)

Abstract This paper focuses our attentions on the TBCs assembled by spraying techniques. On the basis of understanding of failure mechanism of TBCs, the progress in the research on the TBCs assembled by plasma spray and cold spray techniques is reviewed in detail.

Key words Thermal barrier coatings, Failure, Plasma spray, Cold spray

1 引言

热障涂层(TBCs)常作为航空发动机和燃气轮机受高温零件的保护涂层,以提高设备的工作温度和效能,同时减少温室气体的排放量。典型的TBCs在结构上包含四个部分^[1]:(1)基体,即被保护的零件;(2)金属结合层(BC;Bond Coat),通常为高温合金MCrAlY(M代表Ni、Co或NiCo合金);(3)热生长氧化物层(TGO),TGO是在高温条件下外部氧气通过TC层到达BC层表面并使其氧化而形成的,通常为一致密的 Al_2O_3 薄膜,在随后的工作过程中能够阻止外部氧气向BC层内部和基体的扩散,起到保护基体(零件)的作用;(4)陶瓷面层(TC:Top Coat),一般为6wt%~8wt% Y_2O_3 - ZrO_2 (YSZ),正是由于YSZ低的热导率和相对较高的线胀系数,使其具有优越的热障和耐热冲击性能。目前,TBCs研究的难点和重点主要为对其失效的控制^[1-4]。为此,TBCs的制备工艺就成了国内外学者们关注的热点。热喷涂技术,以其较高的沉积速度、较低的制备成本、涂层结构的可控性以及易于实现自动化作业的优势,在TBCs制备方面获得了广泛的应用^[1-5]。近年来,冷喷涂(CS;Cold

Spray)技术在TBCs制备方面也得到了重视^[6-7]。

2 热障涂层的制备

2.1 TC层的等离子喷涂制备

目前用于制备TC层的工艺为等离子喷涂(PS)和电子束物理气相沉积(EB-PVD)^[1]。PS YSZ,之所以广泛用于航空发动机、燃气轮机发动机的热障涂层,首先取决于等离子喷涂方法可以灵活地在任意形状表面制备陶瓷涂层;其次,由于等离子喷涂陶瓷涂层的粒子层间结合有限且单个粒子中分布着网状微裂纹^[8],致使陶瓷涂层的表观弹性模量较低、呈现较好的缓和热应变的能力,加上YSZ具有相对较高的线胀系数,从而使等离子喷涂呈现良好的高抗热震性能,表现为在反复热循环工作条件下具有较长的使用寿命;再次,构成涂层的扁平粒子之间大量的未结合界面,进一步降低了YSZ涂层的热导率,显著提高热障效果。

2.2 BC层的热喷涂制备

目前常用于制备MCrAlY BC层的喷涂工艺有大气等离子喷涂(APS)、低压等离子喷涂(LPPS)和超声速火焰喷涂(HVOF)等。LPPS工艺由于生产效率

高、涂层厚度可调范围大、与基体的结合较好且致密,同时较 APS 具有较低的孔隙率和含氧量,现已成为 MCrAlY 涂层的主要制备方法。但 LPPS 制备涂层所需成本较高^[2,5]。对于 HVOF 制备的 MCrAlY 涂层具有粉末颗粒沉积速度高的优点,涂层密度、结合强度、硬度和耐磨性均优于 PS MCrAlY 涂层,然而喷涂过程是在高氧环境气氛中进行,由于 Al 和 Y 与氧之间具有较高的亲和性,因此在喷涂过程中不可避免地会产生氧化^[9]。Tang 等人^[10]发现氧化物的含量越低,越有利于 α -Al₂O₃ 保护性氧化膜的生成,因其低的氧离子扩散率和强的附着能力^[2],该成分的致密 TGO 膜才可以起到明显的抗氧化失效的作用。

由于喷涂产生的孔洞、氧化物夹杂和裂纹都是氧的快速扩散通道,降低了涂层抗高温氧化和高温腐蚀性能。因此,低孔隙率和低含氧量的 MCrAlY BC 层通常具有良好的抗高温氧化和热腐蚀性能。当涂层中氧化物含量较高时,说明涂层中有限的 Al 在喷涂过程中就会被消耗掉一部分而造成 MCrAlY 涂层中贫 Al,导致在高温氧化过程中形成多孔的含 Cr 和 Co 的尖晶石氧化物、Y₃Al₅O₁₂ 和 Y₂O₃ 等氧化物^[5,11],这些氧化物相的形成不利于 TGO 的完整性,并通过提供氧的快速通道而加速涂层和基体的局部氧化。

3 APS TC 层的研究进展

对于 APS TBCs,其失效主要表现为 TC 层内部、沿 TC/TGO 界面和沿 TGO/BC 界面的开裂^[5]。对于 TC 层内部沿涂层表面方向的开裂失效,其主要是 TBCs 服役过程中产生的各种应力释放的结果。为了防止 TC 层内部的开裂,一是增加 TC 层沿涂层表面方向的断裂韧性以抵抗裂纹的扩展;二是通过涂层微观结构设计以缓释应力释放引起的应变。

由于 APS TC 层呈现层状结构特征,内部存在大量的粒子间未结合界面,这些未结合界面充当了裂纹扩展的源头,使得裂纹易于沿未结合界面不断扩展而造成失效。正是这些未结合界面的存在,使得涂层的层间结合率最大只有 32%^[12-13],造成涂层沿涂层表面方向的断裂韧性只有不到相应块材的三分之一^[13]。因此,提高涂层层间结合率有助于提高涂层断裂韧性。最近的研究发现^[14-15],通过提高沉积过程中基体温度可以大幅提高涂层的层间结合率,从而使得涂层沿涂层表面方向的断裂韧性大幅提高。然而,随着涂层结合率的提高,涂层的热导率由于未结合界面的减少而相应地升高^[16],从而降低了涂层的热障效果。另外,通过制备纳米结构的 YSZ 涂层可以获得较传统微米结构 YSZ 涂层更高的韧性^[17-18]。

缓释由于应力释放引起的应变来提高 TC 层的寿命,可以通过两种途径:一是在涂层中引入宏观裂

纹;二是改变喷涂工艺优化涂层微观结构。Guo 等人的研究表明^[19-21],在较高温度下制备的厚涂层中可以获得垂直于涂层表面方向的宏观裂纹(图 1^[18]),从涂层表面一直延伸到涂层中心以下,该涂层的热循环寿命明显提高。

近年来研究表明^[22-26],纳米结构 YSZ 涂层存在相当数量分布均匀的纳米尺寸的孔洞,不存在穿透性裂纹和平行于涂层表面的裂纹,大量未完全熔化的纳米尺寸颗粒被包围在完全熔化的颗粒之中(图 2^[27])。纳米结构涂层在服役过程中热循环寿命较微米结构涂层得到显著提高,其主要归因于纳米结构 YSZ 涂层中较低的应力^[27]。Lima 和 Marple^[28]发现纳米 YSZ 涂层特殊的双膜结构(纳米级未完全熔化颗粒和完全熔化粒子)能够抑制热循环过程中的烧蚀,从而抑制了高温环境下涂层的热导率和弹性模量的升高。另外,热循环过程中垂直裂纹和晶间裂纹的产生以及四方 YSZ 向单斜 YSZ 的相变对纳米结构涂层热循环寿命的提高也有贡献^[26]。

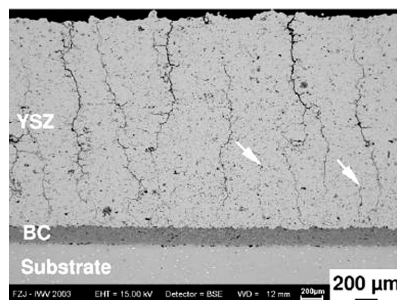


图 1 等离子喷涂制备的含有宏观裂纹的热障涂层的断面照片
Fig. 1 Polished cross-section of as-sprayed TBC with segmentation cracks

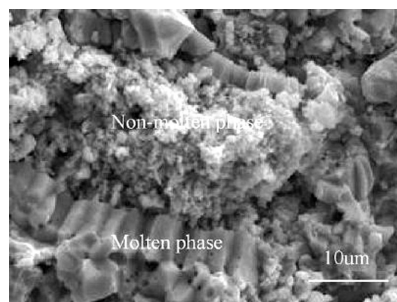


图 2 纳米结构 YSZ 涂层的断面照片
Fig. 2 Fractured cross-section of as-sprayed nanostructured YSZ coating

近年来发展起来的悬浮液等离子喷涂 (SPS) 和溶液前驱体等离子喷涂 (SPPS) 在 TBCs 制备方面也得到了广泛的关注^[29-32], SPS 是用亚微米级以下尺寸的涂层材料颗粒的悬浮溶液作为等离子喷涂喂料,而 SPPS 则是由含涂层材料元素的溶液作为等离子

喷涂材料。SPS 和 SPPS 都可以用来制备纳米 YSZ 涂层,其中 SPPS 在制备 TBCs 方面的研究最为活跃。SPPS TBCs 具有独特的微观结构特征^[32]:(1)大量的微米级和纳米级孔洞;(2)超细的扁平粒子;(3)垂直裂纹;(4)层间界面。正是这种微观结构特征才使得 SPPS TBCs 的断裂韧性(沿平面方向)比相应 APS TBCs 的高^[33]。研究表明^[31-32,34],SPPS TBCs 的主要失效模式为鼓泡剥落,而且在相同的基体和 BC 层上 SPPS TBCs 的寿命明显比 APS TBCs 的寿命长(图 3^[32])。同时,垂直裂纹的存在可以有效缓释热应变,而高的孔隙率也使得 SPPS TBCs 的热导率比相应 APS TBCs 的低^[35]。这也是 SPPS TBCs 的热循环寿命要比 APS TBCs 长的原因。

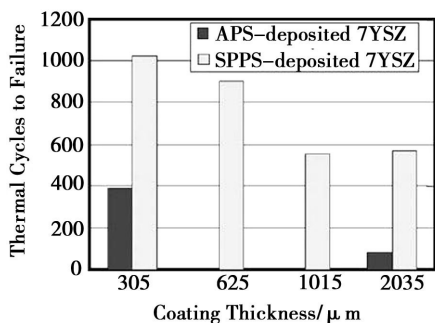


图3 SPPS TBCs 和 APS TBCs 的热循环寿命比较
Fig. 3 Comparison of cyclic durability between SPPS and APS TBCs as function of thickness

4 CS BC 层的研究进展

TGO 的粘结强度和生长速率是影响热障涂层使用寿命的重要因素。BC 层的组织结构和成分不仅影响合金的蠕变性能(蠕变可以降低残余应力,提高热障涂层的稳定性),而且更重要的是决定 TGO 的结构、生长速度和均匀性,并最终决定了热障涂层的使用寿命。由于单一均匀 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ TGO 膜具有低的氧离子扩散率和强的附着能力^[2],并且 TGO 生长应力取决于其生长速度及厚度,因此,TBCs 在服役过程中获得单一 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的均匀 TGO 膜是提高其寿命的关键。反应表面高的 Al 含量有助于获得单一 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的均匀 TGO 膜。大量研究表明^[36-38],纳米晶可以提高合金涂层高温氧化性能,这是由于纳米晶合金涂层中含有大量的晶界,在氧化初期大量 Al 通过晶界向合金表面快速扩散补给了合金表面 Al 的消耗,因而在合金表面会快速形成一层连续的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜。Zhang 等人的研究表明^[6],利用 CS 可以制备无氧化的纳米 NiCrAlY 涂层,结合后续的喷丸处理可以获得均匀 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜。进一步研究发现^[7],以 APS 制备纳米 YSZ 为 TC 层,CS 制备纳米 NiCrAlY 为 BC 层组装的纳米结构 TBCs 系统的热循环寿命明显高于传

统微米结构 TBCs 系统。

5 结语

热障涂层剥落的主要原因是其服役过程中产生的各种应力,包括由温度梯度和热膨胀不匹配引起的热应力、TGO 的热生长应力及相变应力。对于 TBCs 系统,为了提高其使用寿命,可以从以下几个方面考虑。

(1)尽可能采用低热导率的材料制备 TC 层,以最大限度地降低 BC 层和高温合金基体的表面温度。一旦材料选定,可以通过制备过程中对涂层微观结构的调整来降低其沿垂直涂层表面方向的热导率,如以 APS、SPS 和 SPPS 制备纳米结构的 TC 层。

(2)通过对 TC 层成分和结构的优化提高其缓释热应变的能力,通过控制 BC 层成分和结构实现对 TGO 生长过程的调控,如以 CS 制备纳米结构的 BC 层(NiCrAlY 和 NiAl 等)。

(3)在 BC 层的制备过程中,通过对其表面形貌的优化来降低因此产生的应力。

参考文献

- [1] Tzimas E, Müllejans H, Peteves S D, et al. Failure of thermal barrier coating systems under cyclic thermomechanical loading[J]. Acta Mater., 2000, 48: 4699-4707
- [2] Evans A G, Mumm D R, Hutchinson J W, et al. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings[J]. Prog. Mater. Sci., 2001, 46(5): 505-553
- [3] Schlichting K W, Pature N P, Jordan E H, et al. Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. Mater. Sci. Eng. A, 2003, 342: 120-130
- [4] Spitsberg I T, Mumm D R, Evans A G. On the failure mechanisms of thermal barrier coatings with diffusion aluminide bond coatings[J]. Mater. Sci. Eng. A, 2005, 394: 176-191
- [5] Pature N P, Gell M, Jordan E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296: 280-284
- [6] Zhang Q, Li C J, Li C X, et al. Study of oxidation behavior of cold-sprayed nanostructured NiCrAlY bond coatings[J]. Surf. Coat. Technol., 2008, 202(14): 3378-3384
- [7] Zhang Q, Li C J, Li Y, et al. Thermal failure of nanostructured thermal barrier coatings with cold sprayed nanostructured NiCrAlY bond coat[J]. J. Thermal Spray Technol., 2008, 17(5/6): 838-845
- [8] Ohmori A, Li C J. Quantitative characterization of the structure of plasma sprayed Al_2O_3 coating by using copper electroplating[J]. Thin Solid Films, 1991, 201: 241-252
- [9] Toma D, Brandl W, Köster U. The characteristics of alumina scales formed on HVOF-sprayed MCrAlY coatings[J]. Oxid. Met., 2000, 53(1/2): 125-137
- [10] Tang F, Ajdelsztajn L, Schoenung J M. Characterization of oxide scales formed on HVOF NiCrAlY coatings with vari-

ous oxygen contents introduced during thermal spraying [J]. Scripta Mater., 2004, 51(1): 25-29

[11] Mumm D R, Evans A G. On the role of imperfections in the failure of a thermal barrier coating made by electron beam deposition[J]. Acta Mater., 2000, 48(8): 1815-1827

[12] Wang W Z, Li C J, Sonoya K. Study of lamellar microstructure of plasma-sprayed $ZrO_2-8wt\% Y_2O_3$ coatings[C]//Lugscheider E. Proceedings of the 2005 International Thermal Spray Conference. Basil: ASM International, 2005:1506-1510

[13] 王卫泽. 等离子喷涂涂层结构的定量表征及涂层结构与性能之间的关系[R]. 西安:西安交通大学, 2004

[14] Xing Y Z, Li C J, Zhang Q, et al. Influence of microstructure on the ionic conductivity of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia deposits [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2008, 91(12): 3931-3936

[15] Xing Y Z, Li C J, Li C X, et al. Relationship between the interlamellar bonding and properties of plasma sprayed $Y_2O_3-ZrO_2$ coatings [R]//Marple B R, Margaret M H, Lau Y C, et al. Proceedings of the 2009 international thermal spray conference. Las Vegas: ASM International, 2009:939-944

[16] Li Y, Li C J, Xing Y Z, et al. Influence of microstructure on thermal conductivity of plasma-sprayed YSZ coating. Marple B R, Margaret M H, Lau Y C, et al. In: Proceedings of the 2009 international thermal spray conference [R]. Las Vegas: ASM International, 2009:51-55

[17] 陈煌, 林新华. 热喷涂纳米陶瓷涂层研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(2): 235-238

[18] 王全胜, 王富耻, 吴旭, 等. 等离子喷涂纳米氧化锆涂层韧性研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2006, S1: 15-18.

[19] Guo H B, Vaßen R, Stöver D. Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coatings with high segmentation crack density[J]. Surf. Coat. Technol., 2004, 186: 353-363

[20] Guo H B, Vaßen R, Stöver D. Thermophysical properties and thermal cycling behavior of plasma sprayed thick thermal barrier coatings[J]. Surf. Coat. Technol., 2005, 192: 48-56

[21] Guo H B, Kuroda S, Murakami H. Microstructures and properties of plasma-sprayed segmented thermal barrier coatings[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89(4): 1432-1439

[22] Jiang X L, Jordan E H, Gell M, et al. Plasma spray forming of nanostructured composite coatings [J]. Mater. Sci. Technol., 2002, 18: 287-288

[23] Zeng Y, Lee S W, Gao L, et al. Atmospheric plasma sprayed coatings of nanostructured zirconia[J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2002, 22(3): 347-351

[24] Wang W Q, Sha C K, Sun D Q, et al. Microstructural feature, thermal shock resistance and isothermal oxidation resist-

ance of nanostructured zirconia coating[J]. Mater. Sci. Eng. A, 2006, 424(1/2): 1-5

[25] 王宁, 赵维勋, 王平, 等. 纳米结构热障涂层的制备与性能研究[J]. 航空材料学报, 2006(3): 157-162

[26] Liang B, Ding C X. Thermal shock resistances of nanostructured and conventional zirconia coatings deposited by atmospheric plasmaspraying[J]. Surf. Coat. Technol., 2005, 197(1): 185-192

[27] Zhou C, Wang N, Xu H. Comparison of thermal cycling behavior plasma-sprayed nanostructured and traditional thermal barrier coatings[J]. Mater. Sci. Eng. A, 2007, 452/453: 569-574

[28] Lima R S, Marple B R. Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects[J]. Mater. Sci. Eng. A, 2008, 485: 182-193

[29] Bhatia T, Ozturk A, Xie L, et al. Mechanisms of ceramic coating deposition in solution-precursor plasma spray [J]. J. Mater. Res., 2002, 17(9): 2363-2372

[30] Kassner H, Siegert R, Hathiramani D, et al. Application of suspension plasma spraying (SPS) for manufacture of ceramic coatings[J]. J. Thermal Spray Technol., 2008, 17(1): 115-123

[31] Gell M, Xie L, Jordan E H, et al. Mechanisms of spallation of solution precursor plasma spray thermal barrier coatings[J]. Surf. Coat. Technol., 2004, 188/189: 101-106

[32] Gell M, Jordan E H, Teicholz M, et al. Thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma spray process [J]. J. Thermal Spray Technol., 2008, 17(1): 124-135

[33] Jadhav A, Padture N P, Wu F, et al. Thick ceramic thermal barrier coatings with high durability deposited using solution-precursor plasma spray [J]. Mater. Sci. Eng. A, 2005, 405: 313-320

[34] Gell M, Xie L, Ma X, et al. Highly durable thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma spray process[J]. Surf. Coat. Technol., 2004, 177/178: 97-102

[35] Ma X, Wu F, Roth J, et al. Low thermal conductivity thermal barrier coating deposited by the solution plasma spray process[J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 201: 4447-4452

[36] Chen G F, Lou H Y. Effect of nanocrystallization on the oxidation behavior of a Ni-8Cr-3.5Al alloy [J]. Oxid. Met., 2000, 54(1/2): 155-162

[37] Liu Z Y, Gao W, Dahm K L, et al. Improved oxide spallation resistance of microcrystalline Ni-Cr-Al coating [J]. Oxid. Met., 1998, 50(1/2): 51-69

[38] Ajdelsztajn L, Tang F, George E K, et al. Synthesis and oxidation behavior of nanocrystalline MCrAlY bond coatings [J]. J. Thermal Spray Technol., 2005, 14(1): 23-30

(编辑 任涛)