

热障涂层的研究现状与发展方向*

周宏明, 易丹青, 余志明, 肖来荣

(长沙中南大学材料科学与工程学院, 410083)

摘要 热障涂层(TBCs)是目前最先进的高温防护涂层之一,具有良好的隔热效果和抗高温氧化性能。综述了热障涂层的陶瓷材料、粘结层材料、涂层结构、制备工艺及涂层失效机理等5个方面的研究现状,在此基础上提出了热障涂层的发展方向。

关键词 热障涂层(TBCs) 研究现状 发展方向

中图分类号: TG 174.45 **文献标识码**: A

Research Status and Development Tendency of Thermal Barrier Coatings

ZHOU Hongming, YI Danqing, YU Zhiming, XIAO Lairong

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract Thermal barrier coatings (TBCs) become one of the most advanced coatings for high-temperature protection presently, which show excellent thermal barrier effect and high-temperature oxidation resistance. In this paper, the research status of ceramic materials, metal-bonding materials, construction, preparing technology and failure mechanism of TBCs are reviewed. Finally, the development tendency of TBCs is presented.

Key words thermal barrier coatings (TBCs), research status, development tendency

热障涂层(TBCs)是目前最先进的高温防护涂层之一,具有良好的高温化学稳定性、抗冲刷性和隔热性等特点^[1,2],可使高温燃气和工作基体金属部件之间产生很大的温降(可达170或更高),达到延长热机零件寿命、提高热机热效率的目的,因而自20世纪70年代初问世以来^[3]受到广泛重视并得到迅速发展。

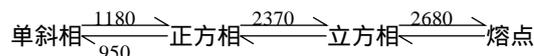
据报道,目前美国几乎所有的陆用和船用燃气轮机都采用了TBCs,每年约有300t氧化锆材料用在TBCs上,在未来10年中TBCs将达到12%的年增长率,其中在发动机部件中的年增长率将达到25%^[2],具有广阔的应用开发前景。近年来,随着航空燃气轮机向高流量比、高推重比、高进口温度方向发展,燃烧室中的燃气温度和压力也不断提高。目前,燃气温度已接近2000K,因此航空发动机涡轮叶片的合金材料上需喷涂热障涂层以承受1600以上的涡轮进口温度^[4]。实际应用的热障涂层大多采用由陶瓷隔热表层和金属粘结底层组成的双层结构,6%~8%氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)是目前使用最广泛的陶瓷隔热表层材料,金属粘结底层主要为MCrAlY合金,其中M代表Ni、Co或NiCo^[5]。由于YSZ热障涂层的长期使用温度为1200,超过1200,相变加剧,易烧结,氧传导率高,过渡金属易被氧化,导致涂层失效,已难以满足涡轮进口温度进一步提高的需要。

为提高热障涂层的使用温度和延长其使用寿命,世界各国投入大量的人力和物力在热障涂层的陶瓷材料、粘结层材料、涂层结构、制备工艺及涂层失效机理等5个主要方面进行了大量研究,本文分别对其研究现状进行分析和讨论。

1 陶瓷隔热表层材料的研究

热障涂层系统要求涂层既有良好的隔热效果,又有良好的

抗高温、热冲击性能及高温耐腐蚀性能。选择优良的涂层材料对提高其性能至关重要。早期使用的陶瓷隔热表层材料为Al₂O₃陶瓷,由于它的热膨胀系数太小,目前已经完全被ZrO₂陶瓷材料取代。ZrO₂成为首选是因为具有很高的熔点、良好的高温稳定性、低的热导率以及与基体材料最为接近的热膨胀率^[2]($9 \times 10^{-6} \sim 11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。纯的ZrO₂有3种晶型:单斜相、正方相和立方相,其转化条件如下:



从正方相向单斜相转变,伴随3%~5%的体积膨胀,导致涂层破坏,为延长涂层的使用寿命,ZrO₂中需加入稳定剂。20世纪60年代用MgO和CaO作为稳定剂,后来发现以这两种氧化物作为稳定剂的涂层组织稳定性不好,燃气的硫化作用使MgO和CaO从涂层中析出,降低了对ZrO₂相的稳定作用,使涂层的热循环寿命降低,目前这两种稳定剂已基本被Y₂O₃所替代^[6,7]。Stecura等对不同Y₂O₃含量稳定的ZrO₂陶瓷涂层的热物性能进行了分析,结果表明在Y₂O₃含量为6%~8%时^[8],陶瓷涂层抗热循环性能最好,寿命最长。

选择更好的ZrO₂氧化物稳定剂,进一步提高热障涂层的抗热循环性能是一个热点方向。目前,除ZrO₂-Y₂O₃以外,正在开发的一些涂层系统有ZrO₂-CeO₂、ZrO₂-Yb₂O₃、ZrO₂-Er₂O₃、ZrO₂-Dy₂O₃、ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃以及稀土氧化物^[7,9]。例如,Brandon等^[10]采用CeO₂作为ZrO₂的稳定剂取得了良好的效果,用25%(质量分数)CeO₂稳定的氧化锆在1600时效1000h才会分解,且热机械性能良好。Schulz等^[11]研究发现25/2.5wt% CeO₂/Y₂O₃作为稳定剂时,ZrO₂为介稳定的t相,且其稳定性优于8wt%YSZ,但耐V、S腐蚀介质燃气的抗腐蚀

*国家自然科学基金资助项目(20306031)

周宏明:男,1974年生,博士生,讲师,从事无机涂层材料制备方面的研究 Tel:0731-883009 E-mail:ipezhm@yahoo.com.cn

能力较差。 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (SYSZ) 具有高温下的 t 相稳定性和抗热盐腐蚀能力^[12]。Raghavan 等^[13] 研究了 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (Nb_2O_5) 陶瓷材料的性能, 结果表明该材料在 1000 ~ 1500 范围内均为四方结构, 无明显相变, 并具有低的热导率 (1.8 ~ 2.8 W/(m·K)), 宽的弹性模量范围 (150 ~ 232 GPa) 以及与 YSZ 相近的热膨胀系数。Rao 等^[7] 研究了 $\text{CaO-Ce}_2\text{O}$ 部分稳定的 ZrO_2 涂层的热物性能, 结果表明该涂层在 1200 下具有良好的抗热震性能。但是上述涂层系统中, 其热物性能还没有一种明显优于 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 。

为开发满足下一代超音速发动机用热障涂层, 人们除了继续研究新型稳定剂的 ZrO_2 陶瓷材料外, 还努力开发新的热障涂层材料^[14]。目前, 针对新的热障涂层陶瓷材料的开发主要集中于稀土锆酸盐。Vassen 等^[15] 合成了 SrZrO_3 、 BaZrO_3 和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 三种陶瓷粉体, 并采用等离子喷涂法制备了热障涂层, 发现在 1200 下, SrZrO_3 、 BaZrO_3 的热稳定性较差, 不适用于用作涂层材料, 而 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 表现出优异的热稳定性和抗热震性能, 是一种极有发展前景的下一代热障涂层陶瓷材料。Wu Jie 等^[16] 测定了 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (烧绿石结构)、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (氟石结构)、 $\text{Gd}_{2.58}\text{Zr}_{1.57}\text{O}_7$ (氟石结构)、 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (烧绿石结构) 和 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (烧绿石结构) 的导热系数, 发现它们的导热系数很小, 且相差甚微, 但比 YSZ 的导热系数低 30% 以上。Dietrich 等^[17] 报道了一种新的陶瓷材料—— LaYbO_3 , 在室温至 1300 范围内, 其结构均为钙钛矿型, 并具有比 YSZ 更低的烧结速率和热导率, 更小的杨氏模量和更低的硬度。国内, 华南理工大学的陈汉存和中科院金属所的关侃等^[18] 研究了 SiO_2 添加剂对等离子喷涂 ZrO_2 涂层结构和性能的影响, 表明添加 3wt% 左右的 SiO_2 可使涂层的粘结强度和热冲击寿命提高 4 ~ 5 倍。

新型陶瓷隔热表层材料的研究是开发适用于下一代超音速发动机的新的热障涂层材料体系的关键, 也是未来热障涂层技术发展的重要方向之一。

2 金属粘结层材料的研究

金属结合层主要用于增强陶瓷涂层与基体的结合力、提高热膨胀系数匹配, 同时也为了提高基体的抗氧化性。目前, 常用作结合层的合金为 MCoCrAlY , 其中 M 代表 Ni、Co 或 NiCo。高温时, 结合层中的 Al 可以和从陶瓷层中扩散来的氧反应形成一层非常薄但很致密的 Al_2O_3 保护膜 (TGO: Thermally grown oxide), 阻止高温氧化的进一步进行, 达到保护基体的目的, 但 Al 过多会增大涂层的脆性, 提高延性-脆性转变温度, 因此结合层中的 Al 含量一般在 5% ~ 12% (wt) 之间^[19]。添加 Cr 可促使 TGO 的形成, 降低形成氧化铝保护膜所需的临界铝含量, 对于航空发动机, 叶片主要发生高温热腐蚀, 要求结合层中的 Cr 含量高于 20wt%; Y 用于改善 TGO 和结合层的粘附性, 而且能阻止结合层高温氧化的进行, 降低结合层的氧化速率, 但由于 Y 在合金中的溶解度很低, 若 Y 含量过高时, 会偏聚在晶界处, 使结合层的抗高温氧化和热腐蚀性下降, 因此涂层中 Y 的加入量一般小于 1wt%。

MCoCrAlY 的成分对 TGO 的生长速度、成分、完整性以及与基体的结合力等因素有决定作用, 而这些因素直接影响热障涂层的寿命。人们就 MCoCrAlY 中的成分对涂层寿命的影响机制进行了深入研究。Bringdley 等^[20] 对 Cr 的影响进行了研究, 结果表明 Cr 含量较高时 (18% ~ 35% (wt)), 涂层中有 $\gamma\text{-Cr}$ 相出现, $\gamma\text{-Cr}$ 的存在可降低结合层的热膨胀系数, 减小热应力, 从而

延长涂层寿命。Stecura 等^[21] 的研究表明高铬低铝涂层比低铬低铝涂层的寿命长。Longa 等^[22] 认为 Y 提高结合层抗氧化性的主要原因为: Y 可以抑制金属相中空位的聚集, 阻止金属阳离子向外扩散; 通过形成柱状氧化物, 增加氧化物的粘附性; 提高氧化物的塑性; 抑制氧化物的横向生长, 减小横向压应力。

为提高结合层的抗氧化能力, 延长涂层的使用寿命, 在 MCoCrAlY 中添加一些改变结合层抗氧化及耐热腐蚀性能的元素 (Si、Ti、Ta、W、Co、Mo、Hf) 的研究^[23] 自 20 世纪 70 年代以来一直在进行。X. Huo 等^[24] 发现, 在 NiCoCrAlYSi 涂层中加入 Si, 由于 SiO_2 本身抗氧化和热腐蚀, 而且具有高温自愈合特性, 因此提高了涂层的抗氧化和热腐蚀性能。近期 Czech 等^[25] 的研究表明, 在 CoNiCrAlY 中添加少量的 Re 后, 可显著改善结合层的高温抗氧化性能, 更重要的是能够较大地延长涂层的热疲劳寿命。邓畅光等^[26] 通过低压等离子喷涂技术在 Ni 基金属表面制备了 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-TZP/NiCoCrAlY}$ 梯度热障涂层, 其中加入稀土硅铁会提高涂层的抗热震和抗高温氧化性能。

对结合层预氧化及渗铝处理也得到了研究和应用。W. Lih 等^[27] 在 MCoCrAlY 结合层中加入 Al_2O_3 成分, 并对这种复合结合层进行激光重熔, 可显著提高结合层在 1050 ~ 1100 时的抗高温氧化性能。通过预氧化可在结合层表面形成以 Al_2O_3 为主的氧化物层, 降低涂层在高温循环氧化中的氧化速度, 并通过实验得出最优的预氧化温度和时间分别为 1000 和 50h。

3 涂层结构的研究

目前, 热障涂层的结构主要可分为双层结构、多层结构和梯度结构 3 种结构形式^[28], 如图 1 所示。双层结构主要由陶瓷表层和结合底层所组成, 由于双层结构简单, 制备工艺成熟, 热障效果好, 目前应用最为广泛。

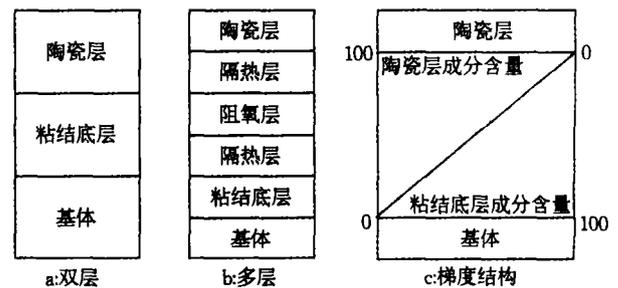


图 1 热障涂层的结构形式

Fig. 1 Structures of thermal barrier coatings

由于双层结构中陶瓷与金属的热膨胀系数及弹性模量相差较大, 在使用过程中容易脱落, 为缓解界面热效应的不匹配, 提高涂层的抗氧化及耐蚀性能, 发展了多层结构。多层结构热障涂层一般由金属粘结层、多层隔热层、 Al_2O_3 阻氧层以及陶瓷顶层等构成。Rickerby 等^[29] 把粘结层设计为双层: 靠近基体的一层为 MCoCrAlY 涂层, 靠近陶瓷的为 Pt-Al 涂层, 由于 Pt-Al 化合物表面涂层的存在, 降低了氧化层的生长速度, 促进了氧化铝的均匀生长而不会产生其它晶体结构的尖晶石, 因而提高了粘结层的抗氧化能力。与双层结构涂层相比, 多层结构涂层的抗氧化性好, 但热震性能改善不大, 且工艺复杂, 重复性、可靠性较差, 主要以厚涂层形式应用于 800 以下低温场合, 在飞机发动机领域尚未得到广泛应用。

为提高涂层的抗氧化性能和力学性能, 延长涂层的使用寿命

命,根据功能梯度材料的设计思想,提出了梯度涂层,使涂层的化学成分、组织结构及力学性能沿涂层厚度方向呈连续变化,实现陶瓷涂层与高温合金的最佳性能匹配,提高其结合强度,并使涂层中的热应力梯度得到缓解,有效地防止了涂层的剥落。Wolfe等^[30]把热障涂层系统设计成低铝钇 MCrAlY 层 高铝钇 MCrAlY 层 薄铝层 薄 Al₂O₃ 层 低空隙率 ZrO₂-25 wt % Y₂O₃ 层 高空隙率 ZrO₂-25 wt % Y₂O₃ 全梯度结构,在 1135 (24h,空气)的热循环试验中,获得了历经 65 次循环后结构完整的理想结果。在王伊卿等^[31]的研究中,非梯度的热障涂层在热震 55 次后失效,而梯度涂层在热震 168 次后才发生破坏。胡望宇等^[32]研究了 ZrO₂/Ni 系热障涂层在火焰喷烧条件下的热冲击失效行为,双层结构的涂层在第 7 次升温时就出现裂纹,而 6 层热障涂层在第 45 次升温时才出现比其它涂层细小得多的裂纹。徐小荣等^[33]对等离子喷涂法制备的 ZrO₂-金属梯度热障涂层的显微结构特征进行了研究,结果表明以金属为主要组分的过渡层主要为层状“鱼鳞”形结构,并有大量的空隙和微裂纹;以陶瓷为主要组分的过渡层层状特征不明显,涂层中存在微裂纹和亚晶界。目前,梯度热障涂层主要由 EB-PVD 方法制备,依靠多枪共同沉积不同成分靶材,改进沉积工艺及控制参数进行研究,由于其制备技术复杂,仍处在设计及实验研究阶段。

为提高热障涂层的结构完整性和工作寿命,许多学者对粘结层和陶瓷层进行了更为精心的结构设计,提出了多层膜材料涂层。Marijnissen 等^[34]首次在热障涂层系统中采用了多层膜结构,这种结构的陶瓷面层由两种晶粒取向不同的柱状晶陶瓷交替沉积而成。该陶瓷共有 15 层,每层厚度约 10 μ m,总厚度约 150 μ m。激光散射法测量热导率的结果表明,多层膜结构陶瓷层在 200~1100 之间的平均值为 1.13 W/(m·K),比传统柱状晶陶瓷面层在同样条件下的热导率降低了 30%。目前,多层膜材料涂层也处于设计及实验研究阶段。

4 涂层制备工艺的研究

理论上说,凡是制备出陶瓷涂层和金属陶瓷复合涂层的表面工程技术均可以用来制备热障涂层,如:磁控溅射、离子镀、电弧蒸镀、等离子喷涂和电子束物理气相沉积等。新的技术方法还在不断出现,如离子辅助电子束物理气相沉积、自蔓延高温合成技术、激光熔覆技术、高速氧燃气喷涂法等,但从热障涂层技术的发展及应用来看,涂层的制备技术以等离子喷涂(PS)和电子束物理气相沉积(EB-PVD)两种为主^[35]。

等离子喷涂技术^[36]是于 20 世纪 50 年代开发出来的一种表面处理工艺。等离子喷涂设备及工艺是采用等离子弧发生器(喷枪)将通入喷嘴内的气体(常用氩气、氮气和氢气等)加热和电离,形成高温高速等离子射流,熔化和雾化金属或非金属材料,使其以很高速度喷射到经预处理的工件表面上以形成涂层。

由于等离子喷涂工艺具有规程稳定、操作简单、等离子射流速度大(200~600m/s)、涂层与基体具有较高的结合强度、喷涂过程中对基体的热影响较小、几乎适用于所有难熔材料的喷涂等优点,被广泛应用于制备各种热障、抗氧化、耐蚀涂层。用于制备热障涂层的等离子喷涂技术主要是大气等离子喷涂(APS),但该工艺制备的涂层中杂质含量高,而且涂层致密度和结合强度低。为了减少 APS 工艺过程中有害氧化物的生成,并

提高涂层致密度,发展了低压等离子喷涂(LPPS)、保护气氛(氩气)等离子喷涂(ASPS)和真空等离子喷涂(VPS)^[37]等技术。真空等离子喷涂法从根本上克服了等离子射流同环境气氛的相互作用,因此可获得与原始喷涂材料成分一致的纯净涂层,而且形成的涂层致密,结合强度比 APS 涂层高。通常 MCrAlY 粘结层的制备都采用 LPPS 工艺,YSZ 则采用 APS 工艺。

由于等离子喷涂法不适于喷涂结构复杂的工件,并且所得到的 TBC 为层状的等轴晶,涂层与金属基体的结合力相对较低,在冷热循环的作用下极易剥落,所以等离子喷涂热障涂层一直无法向涡轮发动机转子叶片等工作环境更为恶劣的热端部件进一步推广应用。

电子束物理气相沉积法^[38](EB-PVD 法)是在 20 世纪 80 年代开发出来的一种新方法。美国的 Airco Temescal 公司首次在实验室采用 EB-PVD 技术得到了重现性良好、高质量的 TBC。80 年代中期,General Electric 等公司在航空涡轮发动机的转子叶片和导向叶轮上开始采用 EB-PVD 技术制备热障涂层。同期,前苏联也用 EB-PVD 技术成功地在转子叶片上制备了热障涂层,并已用在军机上。

EB-PVD 法是以电子束作为热源的一种蒸镀方法,其蒸发速率较高,几乎可以蒸发所有物质,而且涂层与基体的结合力非常好,并且由于坩埚采用水冷,避免了高温下蒸镀材料与坩埚发生化学反应,此外,电子束功率易于调节,束斑尺寸和位置易于控制,有利于精确控制膜厚和均匀性。

许多制备工艺参数都会影响 EB-PVD 涂层的结构和性能,其中最主要的是基片加热温度的选择。Bunshah 等^[39]详细研究了基片温度与真空度对涂层微观结构的影响,建立了基片温度与涂层结构的关系模型,低温时形成多空隙的柱状晶结构,较高温度时长成相互紧密结合的柱状晶粒,在更高温度下形成再结晶结构。Sohn 等^[40]对不同沉积条件下柱状晶的择优取向进行了研究,发现真空室温度为 1173 K、1373 K、1403 K 时,PSZ 涂层的择优取向分别为(111)、(311)、(200);基片旋转和厚度改变也间接影响涂层的择优取向和形貌,在真空室 1373 K 的温度下,旋转叶片表面沉积的 PSZ 为垂直界面生长的(100)取向柱状晶。

EB-PVD 法与等离子喷涂法相比,具有以下明显优势^[41]:柱状晶结构使涂层具有更高的应变容限,热循环寿命提高近 8 倍;涂层更致密,抗氧化和抗热腐蚀性能更好;涂层界面以化学结合为主,结合力显著增大;表面更光洁,有利于提高叶片的空气动力学性能;可在复杂构件上沉积。EB-PVD 技术的设备系统操作复杂,工艺时间相对较长,因此生产效率较低,技术难度大,目前只有美国、乌克兰等少数国家实现了工业化生产。

除了前面所介绍的可用于制备梯度热障涂层的工艺技术外,还开发了多种工艺方法,如真空熔烧法、电镀法、干粉喷射喷涂法、溶胶-凝胶法和粉浆浇注法等^[42]。这些方法多处于实验室研究阶段,尚未有工业化的报道。总的来说,有关 EB-PVD 法与等离子喷涂法制备热障涂层的制备工艺方面的文章很少见诸报道,这与西方发达国家的技术保密有关。

5 涂层失效机制研究进展

在热障涂层的各项性能中,最关键的是热障涂层的使用寿命。这一性能通常以热循环实验中涂层剥落时的循环次数来衡

量。等离子喷涂热障涂层的研究和应用比较早,针对其失效机理的研究也比较多,总结起来影响热障涂层寿命的主要因素如下:

(1)氧化锆隔热陶瓷层与高温合金基体热膨胀系数相差较大,导致在热循环过程中涂层内产生很大的热应力。其大小可以用式(1)^[43]估算:

$$\sigma = T \cdot \alpha \cdot E / (1 - \nu) \quad (1)$$

式中: T 表示所计算应力的温度与无应力参考温度(沉积时的基片温度)的差值; α 为陶瓷层与金属基体热膨胀系数的差值; E 和 ν 分别为涂层材料的弹性模量和泊松比。

式(1)是以一种非常简化的形式来估算涂层内的均匀应力,实际上涂层在厚度方向必然存在应力梯度,在考虑了温度的梯度分布后,其应力状态更加复杂。目前许多学者正在研究采用有限元法来计算应力,并取得了一定的成效。王鲁等^[44]采用热弹性有限元方法对 ZrO_2 -NiCrAl 系功能梯度热障涂层界面的残余热应力进行了研究。

(2)粘结层在高温氧化时会形成热长大氧化物(TGO),这是一个体积膨胀的过程。由于TGO的韧性与基体的相比微不足道,在界面会限制这种体积变化,因此会出现残余压应力,冷却到环境温度时,残余压应力会进一步增大。Chang等^[45]采用有限元对用正弦曲线模拟的陶瓷/金属界面进行理论计算显示,在加入简化的氧化层后,界面的应力分布将发生反转,导致涂层在交变应力作用下发生裂纹的扩展并最终导致涂层失效。

(3)氧化锆在热循环过程中的相变。 ZrO_2 陶瓷在不同的温度存在正方相、立方相、单斜相等晶型,随着温度的改变会发生相变,而单斜相向四方相转变刚好落在燃气涡轮机使用温度范围内,这种相变常伴随体积变化,会增加涂层内的应力,导致 ZrO_2 涂层碎裂,使涂层失效。

(4)热腐蚀引起的退化。航空燃气涡轮发动机使用的燃料中含 Na 和 S 等杂质,以 Na_2SO_4 形式沉积在高温部件上,因此热障涂层经常会遇到 Na_2SO_4 的腐蚀问题。尽管 ZrO_2 的抗硫化能力较好,但稳定组元 Y_2O_3 在上述气氛中易受腐蚀,而从 ZrO_2 中析出,导致 ZrO_2 由 t 相和 c 相转变为 m 相,引起涂层的失效。

针对 EB-PVD 热障涂层失效机理的研究相对较少。由于 EB-PVD 涂层的结构与等离子喷涂热障涂层的结构存在较大差异,其失效机理也必然会有新的特性。Pratt & Whitney 公司 Meier 的研究显示,EB-PVD 涂层的剥落起源于粘结层/YSZ 陶瓷层界面上形成的热氧化层,因此热循环过程中,在此界面上生成的微米级的热氧化层为涂层陶瓷剥落的关键因素。其强度和与粘结层的结合力直接影响涂层的使用寿命。Movchan 等^[46]对以 CoCrAlY 合金为粘结层的热障涂层的失效行为进行了研究,也观察到了以粘结层的开裂为主的失效形式。另一个影响涂层寿命的因素为陶瓷层的结构,Schulz 等研究表明,形成大尺寸规则柱状晶涂层的寿命反而不如多空隙的柱状晶结构。

此外,涂层在高温热循环过程中的蠕变、烧结效应等也会对涂层的热循环寿命产生影响,深入研究这些因素对涂层寿命的确切影响及程度大小将有利于建立涂层使用寿命预测模型和改进涂层制备工艺。

6 发展方向

综上所述,热障涂层技术已经成为未来高性能发动机上必

不可少的涂层技术。相对于未来发动机用高温结构材料的发展,热障涂层技术所能带来的耐热效果更经济有效。国内外对热障涂层的技术研究保持着强劲的活力,未来热障涂层技术的发展将着重研究以下几个方面。

(1)研究适用于下一代超音速发动机的新的热障涂层材料体系。寻找能替代 ZrO_2 的、具有更好相稳定性、更低烧结速率和导热系数的陶瓷材料是其中的关键。

(2)对现有涂层体系的材料及制备工艺的优化研究和机理研究。包括对 MCrAlY 粘结层的成分、YSZ 陶瓷新的稳定氧化物的选择及涂层微观结构的改进和优化、以及对梯度涂层技术的进一步研究,从而提高涂层的工作温度、使用寿命和隔热性能。

(3)热障涂层寿命预测模型的进一步研究,包括对涂层的失效机理、热循环工况下力学行为的深入研究,为热障涂层的实际应用提供可靠的保障。

(4)发展新的涂层性能检测技术,尤其是无损检测技术。准确表征涂层与基体的结合力、涂层开裂程度、相变程度等性能,更好地实现对涂层质量的控制。

与国外热障涂层技术的研究相比,国内有关 TBCs 的理论和试验研究起步较晚,实际应用较少,且多是在非航空部门的非转动部件上。与先进国家相比,无论是装备、工艺、材料和基础研究等方面,都存在较大的差距,特别是对厚层——低应力热障涂层技术缺乏研究,涂层难以有高的疲劳寿命和可靠性,这已严重地制约着我国航空发动机工业和飞机制造业的发展。为推动航空航天技术的发展,亟需开展高性能热障涂层技术研究。

参考文献

- 1 Czech N, Fietzek H, Juez-Lorenzo M, et al. Studies of the bond-coat oxidation and phase structure of TBCs [J]. Surf Coat Techn, 1999, 113(1/2): 157
- 2 张玉娟, 张玉驰, 孙晓峰, 等. 热障涂层的发展现状[J]. 材料保护, 2004, 37(6): 26
- 3 谢冬柏, 王福会. 热障涂层研究的历史与现状[J]. 材料导报, 2002, 16(3): 7
- 4 Uwe S, Christoph L, Klaus F. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings [J]. Aerospace Sci Techn, 2003, 7: 73
- 5 Sohn Y H, Lee E Y, Nagaraj B A, et al. Microstructure characterization of thermal barrier coatings on high presser turbine blades [J]. Surf Coat Techn, 2001, 146-147: 132
- 6 Chwa S O, Ohmori A. Microstructures of ZrO_2 -8 wt % Y_2O_3 coatings prepared by a plasma laser hybrid spraying technique [J]. Surf Coat Techn, 2002, 153: 304
- 7 Ramaswamy P, Seethatamu S. Evaluation of CaO-CeO₂-partially stabilized zirconia thermal barrier coating [J]. Ceram Int, 1999, 25(4): 317
- 8 Miller R A, Smialek J L, Garlick R G. Science and technology of zirconia [J]. Adv Ceram, 1981, 3: 241
- 9 David R C. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings[J]. Surf Coat Techn, 2003, 163-164: 67
- 10 Brandon J R, Taylor R. Phase stability of zirconia-based thermal barrier coatings Part . Zirconia-ceria alloys [J].

- Surf Coat Techn, 1991, 46(1): 91
- 11 Schulz U, Fritscher K, Peters M. EB-PVD Y_2O_3 - and CeO_2/Y_2O_3 - stabilized zirconia thermal barrier coatings- crystal habit and phase composition [J]. Surf Coat Techn, 1996, 82: 259
 - 12 Leoni M, Jones L, Scardi P. Phase stability of Scandia yttria-stabilized zirconia TBCs [J]. Surf Coat Techn, 1998, 108/109: 107
 - 13 Raghavan S, Wang H, Dinwiddie R B, et al. Ta_2O_5/Nb_2O_5 and Y_2O_3 Co-doped zirconias for thermal barrier coatings [J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87(3): 431
 - 14 David R C, Simon R P. Thermal barrier coating materials [J]. Materials Today, 2005, 6:22
 - 15 Vassen R, Cao X Q, Tietz F, et al. Zirconates as new materials for thermal barrier coating [J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(8): 2023
 - 16 Wu J, Wei X Z, Padture N P, et al. Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications [J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85(12): 3031
 - 17 Dietrich M, Vassen R, Stover D. $LaYbO_3$, a candidate for thermal barrier coating materials [J]. Ceram Eng Sci Proc, 2003, 24(3): 637
 - 18 陈汉存, 关侃. SiO_2 添加剂对等离子喷涂 ZrO_2 涂层结构和性能的影响[J]. 材料科学进展, 1992, 6(2): 146
 - 19 Strosnijder M F, Mevrel R, Bennett M J. The interaction of surface engineering and high temperature corrosion protection [J]. Mater at High Temperatures, 1994, 12(1): 53
 - 20 Brindley W J, Miller R A. Thermal barrier coating life and isothermal oxidation of low-pressure plasma-sprayed bond coat alloys [J]. Surf Coat Techn, 1990, 43-44: 446
 - 21 Stecura S. Two-layer thermal barrier coatings: effects of composition and temperature on oxidation behavior and failure [J]. Thin Solid Films, 1989, 182: 121
 - 22 Longa Y, Takemoto M. IR-laser treatment of thermal sprayed MCrAlY coatings and their high temperature corrosion behavior [J]. Mater Manu Proc, 1995, 10(2): 217
 - 23 Brandl W, Grabke H J, Toma D, et al. The oxidation behavior of sprayed MCrAlY coatings [J]. Surf Coat Techn, 1996, 86-87: 41
 - 24 Huo X, Zhang J S, Wang B L, et al. Evaluation of a NiCo-CrAlY overlay coating on Ni_3Al based alloy IC-6 after an engine test [J]. Surf Coat Techn, 1999, 114: 174
 - 25 Czech N, Schmitz F, Stamm W. Studies of bond coat oxidation and phase structure of TBCs [J]. Surf Coat Techn, 1999, 113: 157
 - 26 邓畅光, 邝子奇. 稀土硅铁对 TBCs 梯度热障涂层组织与性能影响的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(3): 176
 - 27 Lih W, Chang E. Effects of bond coat preoxidation on the properties of ZrO_2 -8 wt % $Y_2O_3/Ni-22Cr-10Al-1Y$ thermal barrier coatings [J]. Oxidation of Metals, 1991, 36(3-4): 221
 - 28 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
 - 29 Rickerby D S, White D K, Bell S R. Thermal barrier coating for a super-alloy article. US Pat, 5763107, 1998-06-09.
 - 30 王学兵, 张幸红, 杜善义. 梯度热涂层的研现状[J]. 中国表面工程, 2004, 5:5
 - 31 王伊卿, 方其先, 韩志海, 等. 热障涂层(TBCs)的结构及其对热震性能的影响[J]. 金属热处理, 1998, 4: 14
 - 32 胡望宇, 管恒荣, 孙晓峰, 等. ZrO_2/Ni 阶梯热障涂层的热冲击行为[J]. 金属学报, 1998, 34(10): 1104
 - 33 徐小荣, 潘春旭. ZrO_2 陶瓷-金属梯度热障涂层的显微结构特征[J]. 材料科学与工艺, 2003, 11(1): 68
 - 34 Marijnissen G H, Lieshout A H F, Ticheler G J, et al. Thermal barrier coating ceramic structure. US Pat, 5876860. 1999-03-02
 - 35 Schmit T. Modifications of thermal barrier coatings (TBCs) [J]. Surf Coat Techn, 1997, 94-95(1-3): 149
 - 36 莲井淳著. 喷涂技术[M]. 《喷涂技术》翻译组译. 北京: 科学出版社, 1981. 95
 - 37 Miller R A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions [J]. J Thermal Spray Techn, 1997, 6(1): 35
 - 38 Bold S E. Materials technology for aero gas turbines [R]. Rolls-Royce plc, Report in BUAA, 1997. 5
 - 39 Bubshah R F. Structure/ property relationships in evaporated thick films and bulk coatings [J]. J Vac Sci Techn A, 1974, 11: 633
 - 40 郭红波. 电子束物理气相沉积梯度热障涂层疲劳行为及失效机制[D]. 北京: 北京航空航天大学, 2001
 - 41 Schulz U, Fritscher K. Thermal cyclic behavior of microstructurally modified EB-PVD thermal barrier coatings [J]. Mater Sci Forum, 1997, 251-254: 957
 - 42 程继贵, 雷纯鹏, 邓莉萍. 梯度功能材料的制备及其应用研究的新进展[J]. 金属功能材料, 2003, 10(1): 28
 - 43 Chang G C, Phucharoen W. Behavior of thermal barrier coatings for advanced gas turbine blades [J]. Surf Coat Techn, 1987, 30: 13
 - 44 王鲁, 王富耻, 张丽华, 等. $ZrO_2-ZrCrAl$ 系功能梯度热障涂层界面残余热应力研究[J]. 北京理工大学学报, 1998, 18(5): 630
 - 45 Chang G C, Phucharoen W, Miller R A. Finite element thermal stress for thermal barrier coatings [J]. Surf Coat Techn, 1987, 32: 307
 - 46 Movchan B A, Yakovchuk K Y. Graded thermal barrier coatings, deposited by EB-PVD [J]. Surf Coat Techn, 2004, 188-189: 85

(责任编辑 海 鹰)