

文章编号: 1000-6893(2000)S0-0S30-05

大功率 EB-PVD 陶瓷热障涂层的研究与应用

刘福顺, 宫声凯, 徐惠彬

(北京航空航天大学 材料科学与工程系, 北京 100083)

RECENT DEVELOPMENT IN THERMAL BARRIER COATINGS PREPARED BY EB-PVD

L U Fu-shun, GONG Sheng-kai, XU Hui-bin

(Department of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

摘要: 陶瓷热障涂层用于涡轮发动机的热端部件可显著提高其使用温度, 延长部件的使用寿命, 并提高发动机的效率。介绍了制备陶瓷热障涂层的电子束物理气相沉积技术。分析了热障涂层的剥落失效机理, 同时对热障涂层的隔热效果的研究也进行了介绍。

关键词: 热障涂层; ZrO_2 ; 涡轮发动机叶片

中图分类号: V 254 2 **文献标识码:** A

Abstract: Ceramic thermal barrier coatings (TBCs) have been increasingly used to extend the durability of aircraft gas turbine engine. This not only increases components lifetime, but also allows higher engine temperatures and therefore better efficiency. Compared with the plasma spray technique, the electron beam physical vapor deposition has led to the incorporation of very durable coatings on the most demanding rotating turbine components. The failure mode and the thermal barrier effect of TBCs are also discussed.

Key words: TBCs; ZrO_2 ; gas turbine blades

热障涂层的设计思想是利用陶瓷材料优越的耐高温、耐腐蚀、耐磨损和低导热等性能, 以涂层形式将陶瓷与金属基体相复合, 在提高金属热端部件抵抗高温腐蚀能力的同时, 使其能承受更高的使用温度。热障涂层的制备可以通过多种途径实现, 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。本文主要介绍陶瓷热障涂层的结构设计、制备方法、涂层的失效机理以及隔热效果的评定的最新发展趋势。

1 热障涂层的结构

热障涂层主要包括双层系统、多层系统和梯度系统 3 种结构形式。这 3 种结构形式各有特点, 适用于不同的环境要求, 可以采用不同结构体系。

目前多数实际应用的热障涂层都采用双层结构, 如图 1 所示, 表层为以 ZrO_2 为主的陶瓷层, 起隔热作用; 陶瓷层与基体之间为 $M CrAlY$ 粘结层

(M 为过渡族金属 Ni, Co 或 Ni 与 Co 的混合), 起改善基体与陶瓷涂层物理相容性和抗氧化腐蚀的作用。双层结构制备工艺相对简单、耐热能力强。因此, 针对发动机叶片用的热障涂层以双层结构热障涂层为主。但由于涂层热膨胀系数在界面跃变较大, 在热载荷下, 将在涂层内积聚较大的应力, 因此抗热震性难以得到进一步提高。

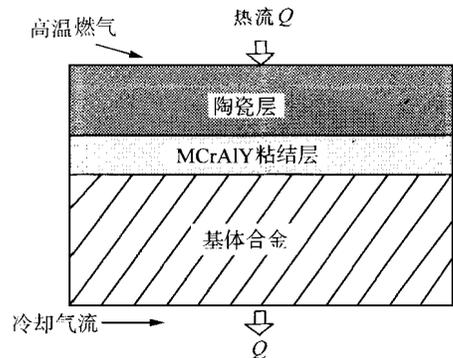


图 1 典型双层结构热障涂层

为了缓解涂层内的热效应不匹配, 提高涂层的整体抗氧化及热腐蚀能力, 发展了多层结构系统。图 2 表示了一种多层热障涂层体系, 其每一层都具有各自的特定功能, 外层的封闭层和阻挡层

收稿日期: 1999-06-19; 修订日期: 1999-10-19
基金项目: 国家自然科学基金(N0. 59771058)和航空科学基金(N0. 97H 51060)资助项目
文章网址: <http://www.hkxb.net.cn/hkxb/2000/S0/0S30/>

主要用于阻挡燃气腐蚀产物 SO_3 , SO_2 , VO_5 的侵蚀, 氧阻挡层则用于降低氧原子进一步向涂层内扩散的速率。多层体系热障涂层的热力学行为更为复杂, 涂层的制备也相对困难, 一系列的问题尚未得到解决。因此这种涂层体系尚未付诸实际应用。

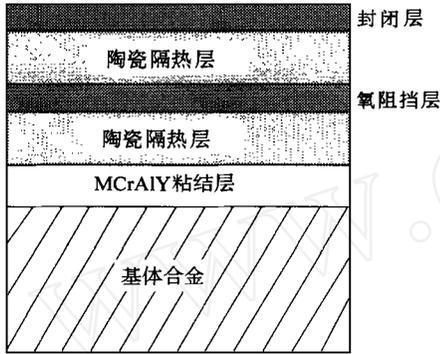


图2 多层结构热障涂层

近年来, 随着制备技术的发展, 热障涂层结构已由经典的“ $MCrAlY + YSZ$ ”双层结构向成分、结构连续变化的 $MCrAlY + ZrO_2$ 梯度结构发展, 如图3所示。这种梯度涂层消除了层状结构的明

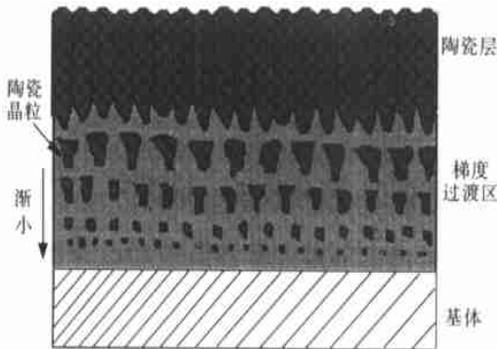


图3 EB-PVD 梯度结构热障涂层

显层间界面, 使得涂层力学性能由基体向陶瓷表层连续过渡, 从而避免了热膨胀系数等不匹配所造成的陶瓷层过早剥落现象。据乌克兰 Paton 焊接研究所报道, 采用 EB-PVD 工艺制备的梯度热障涂层抗热震性能得到了改善, 在 1135 (24h) 保温+ 风冷至 50 的热循环试验条件下, 涂层能持续 1500h, 使用寿命有了提高。由于在高温 (大于 800) 环境下, 梯度涂层内弥散分布的 $MCrAlY$ 金属组元的氧化对涂层寿命的影响机理尚不清楚, 因此, 梯度热障涂层目前主要应用于中低温场合, 如汽车发动机部件。要在涡轮叶片等高温部件上得到实际应用, 还有许多问题需要解决。

2 大功率电子束物理气相沉积热障涂层制备技术

进入 80 年代, 美国、英国、德国和前苏联等国开始把注意力转到用物理气相沉积法制备热障涂层上来, 早期 EB-PVD 技术主要应用于 $MCrAlY$ 涂层的制备, 与等离子喷涂技术相比, 由于设备价格昂贵, 制备成本较高, 使得对 EB-PVD 技术的开发一度停止。80 年代初美国的 Airco Temescal 公司 (现已更名为 Electron Beam Vacuum Coatings) 首次在实验室采用 EB-PVD 技术得到了重现性良好的、高质量的 TBCs^[1]。到 80 年代中期, Pratt & Whitney, General Electric 等公司研制的航空涡轮发动机开始采用 EB-PVD 技术制备的热障涂层来保护转子叶片和导向叶片。同期, 俄国和乌克兰也用 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。90 年代中期, 随着乌克兰 Paton 焊接研究所的低成本 EB-PVD 设备 (成本约相当于西方国家同类设备的 1/5~ 1/3) 在美国和欧洲的推广, 更是掀起了 EB-PVD 热障涂层技术开发的新一轮热潮^[2]。

电子束物理气相沉积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。由于坩埚通常采用水冷, 因此避免了高温下蒸镀材料与坩埚发生化学反应, 还可以避免坩埚放气而污染膜层。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。图4为

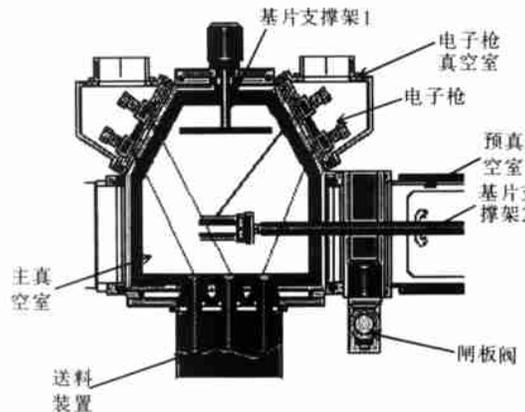


图4 EU-205 型电子束物理气相沉积设备及工作原理简图

120kW 电子束物理气相沉积设备及工作原理简图。其主要工艺过程为: 电子束通过磁场或电场聚焦在涂层的蒸发源锭子上, 使材料熔化, 在真空的低气压环境中, 蒸发源材料在熔池上方气化形成

云状物, 气相原子通常是以直线从熔池表面运动到基片表面并沉积在基片表面形成涂层。在制备涂层时, 为了提高涂层与基体的结合力, 零件通常进行加热。用这台大功率的 EB-PVD 设备可以高效率地制备热障涂层^[3]。图 5 是用该设备涂覆了热障涂层的航空发动机叶片。

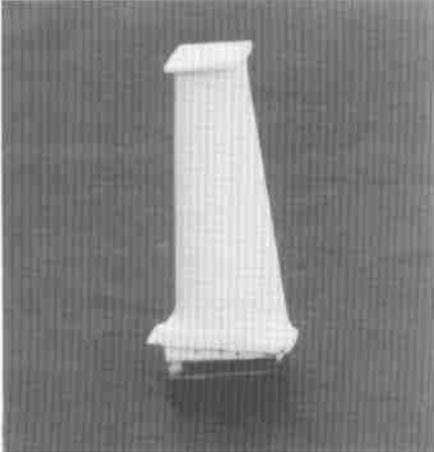


图 5 表面涂覆有陶瓷热障涂层的航空发动机叶片

EB-PVD 热障涂层与等离子喷涂热障涂层有很大区别, 研究表明 EB-PVD 热障涂层技术与等离子喷涂热障涂层技术相比具有下列明显的优势^[1,4]: 柱状晶结构使涂层具有更高的应变容限, 热循环寿命比等离子 TBCs 提高近 8 倍; EB-PVD 涂层更致密, 涂层的抗氧化、抗热腐蚀性能更好; 涂层的界面以化学结合为主, 结合力显著上升; 表面具有更高的表面光洁度, 有利于保持叶片的空气动力学性能; 需控制的涂层制备工艺参数较少, 而且通过改变工艺参数还可控制陶瓷层的结构。EB-PVD 热障涂层技术代表了目前和未来更高性能 TBC 制备技术的发展方向。因此, 各主要工业国都开展了对该项技术的研究, 90 年代中期, 有许多关于 EB-PVD 热障涂层研究的国际间的长期合作项目建立, 如 Pratt & Whitney 与 Paton 焊接研究所合作成立了 EB-PVD 热障涂层技术的生产、开发中心。欧洲也成立了基于 EB-PVD 热障涂层技术的 Interturbine 研究组。随着设备及使用成本的下降, 其应用范围正逐步向各民用领域扩展。

3 热障涂层的失效机理研究

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, 这一性能通常是以热循环实验中涂层剥落时的循环次数来衡量的。等离子喷涂热障涂层由于研究和应用比较早, 对影响涂层热

循环寿命的许多因素如涂层制备工艺、相变、涂层结构、抗氧化性等都有文献报道。总结起来影响热障涂层寿命的最主要因素有^[5]:

(1) 氧化锆隔热陶瓷层与高温合金基体热膨胀系数的差别较大, 导致在热循环过程中涂层内产生很大的热应力。涂层中这种热膨胀系数的差别在涂层的加热、冷却过程中会在涂层内产生不同的应力状态。其大小通常采用下式来估算

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

式中: ΔT 表示所计算应力的温度与无应力参考温度(通常取沉积时的基片温度)的差值; $\Delta \alpha$ 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。应该指出, 式(1)是以一种非常简化的形式来估算涂层内的均匀应力, 实际涂层中在厚度方向上必然存在应力梯度, 在考虑了温度的梯度分布后, 其应力状态更为复杂。

(2) 粘结层在高温时的氧化(及热腐蚀), 导致涂层中应力的加大和分布的变化。如 Chang 等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, 在加入简化后的氧化层后, 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失效^[4]。

(3) 氧化锆在热循环过程中的相变。这方面的研究很多, 通常认为 PYSZ 涂层中主要是 t 相在高温下分解为 t + c 相并最终导致 t \rightleftharpoons m 这种引起体积变化的相变, 造成涂层应力的增大, 是涂层失效的一个原因。这方面的相变研究通常采用 Miller 的方法来进行。

此外, 涂层在高温热循环过程中的蠕变、烧蚀效应(晶粒的长大)、制备过程中在涂层内产生的残余应力等也使涂层的应力状态发生改变, 并对热循环寿命造成影响。深入了解这些因素对涂层寿命的确切影响及程度, 对涂层使用寿命的预测及涂层工艺的改进也是有益的。

针对 EB-PVD 热障涂层失效的研究相对较少, 虽然许多研究可以借鉴等离子喷涂热障涂层的成果, 如热应力的计算、相变、氧化等等, 但由于涂层结构与等离子喷涂热障涂层存在较大差异, 使得 EB-PVD 热障涂层的失效机理必然会有新的特性。EB-PVD 热障涂层的失效方式不象等离子喷涂热障涂层那样发生在陶瓷层内部。Pratt & Whitney 公司 Meier 的研究显示 EB-PVD 热障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(them ally grown oxide -TGO)^[6]。

因此,热循环过程中,在此界面上生成的微米量级的热氧化层(TGO)成为涂层陶瓷层剥落的关键因素。其强度和与粘结层的结合力直接影响了涂层的抗剥落性能。另外,B. A. Movchan 等人采用 CoCrAlY 合金系作粘结层的热障涂层失效研究也观察到了以粘结层的开裂为主的失效形式^[7],这可能与 CoCrAlY 系粘结层的脆性较大有关。EB-PVD 热障涂层中,另一个影响涂层寿命的因素就是陶瓷层的结构。这方面的结果还有待进一步的证实,但无疑涂层结构的不同将直接影响涂层的各项力学性能,从而导致涂层内应力的改变,最终影响到涂层的寿命。

4 热障涂层隔热效果评定

热障涂层的隔热效果是涂层使用性能的主要评价指标,隔热效果与涂层材料的导热系数、涂层厚度、冷却气流的冷效、热端的热流量等因素有关。因此,对于热障涂层隔热效果的研究一直是涂层研究中的一个重要环节。对涂层隔热效果各影响因素的研究直接对涂层设计提供依据,并且也为涂层的改进提供方向。但是这方面的具体研究方法、评定方案没有公开的报道,仅在一些文献中提到过给出的隔热效果评价数据^[8]。由于缺乏相关的边界条件数据,因此,对其隔热性能尚无法作出确切评价。

试验评定热障涂层的隔热效果,通常以等离子喷枪或氧乙炔火焰喷枪产生的高温火焰作为加热源,在试样的背面点焊热电偶用以测量试样温度的变化。火焰对试样加热过程中,测定试样两个表面的温度随时间变化曲线及热流量,直至达到平衡状态,通过比较试样两表面的温差来评定涂层的隔热效果。

发动机地面实车实测隔热效果时,常采用对比金相测量的方法,即用与发动机零件相同的材料,预先查清加热时间及加热温度与材料硬度或金相组织的关系,再根据连续运转某一时间后零件的硬度或金相组织推定该零件的温度分布(推定的温度不能低于材料的退火温度),从而导出涂层的隔热效果。例如在中型发动机 PW 2000 的一项鉴定 EB-PVD 热障涂层隔热效果的试验中,即是采用鉴定一级涡轮叶片的 γ 相金相形态的方法,测出涂有 0.127mm 厚热障涂层的金属叶片表面温度降低了 139K^[9]。另外,还有一些借助其它材料某种随温度变化的特性来标定试样温度分布的方法,如把几种熔点比较接近的易熔合金埋

入需测温的零件,根据运转后熔化和不熔的情况,推定该部件的温度,或者把随温度变化而变色的涂料涂在零件上,根据运转后的颜色推定该处温度(对于 1000 左右高温尚无合适变温涂料)。

以上这些方法都需要在一种运转条件下,较长时间地运转,而且,这些方法的测量精度难以保证,且无法掌握过渡工况运转时温度的变化情况。

从测温技术的发展来看,热电偶在所有中、高温测温技术中是最直接有效的。70 年代初,美国 Pratt & Whitney 公司为了测量汽轮机一级叶片的表面温度,开展了薄膜热电偶的研究,并成功地应用到了叶片温度的测量中。薄膜热电偶由于接点的热容量极小,响应时间极短,可用来测量 10^{-7} s 的瞬变表面温度。因此,这项技术很快得以发展起来,并已成功应用于发动机和火箭喷嘴表面温度的测量。如果将这种技术应用到热障涂层性能的测试中,将有可能弄清发动机热端部件在整个使用过程中温度与时间的变化关系,从而全面掌握热障涂层的隔热性能。

5 结束语

热障涂层技术已经成为高性能发动机上必不可少的涂层技术。相对于高性能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。国际上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) 涂层技术与叶片制造技术协同考虑的一体化制备技术,即在叶片合金设计时将涂层技术包括在内,使得在叶片上可以直接涂覆陶瓷热障涂层,减少涂层制备的中间环节。

(3) 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,如对 MCrAlY 粘结层的成分、PSZ 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,包括对梯度热障涂层技术的进一步研究,使得涂层的寿命、隔热能力等性能进一步提高。

(4) 发展新的涂层性能检测技术,尤其是无损检测技术。准确表征如涂层与基体结合力、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。

(5) 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。

参 考 文 献

- [1] Miller R A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions[J]. *J Thermal Spray Tech*, 1997, 6(1): 35~ 42
- [2] Steven A. High-tech coatings for turbine blades[J]. *Mechanical Engineering*, 1995, 117(10): 66~ 69
- [3] XU Huibin, GONG Shengkai, DENG L iang. Preparation of thermal barrier coatings for gas turbine blades by EB-PVD[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 334(1-2): 98~ 102
- [4] James A S, Matthews A. Developments in R. F. plasma-assisted physical vapor deposition partially yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. *Surf & Coat Technol*, 1990, 43(1-3): 436~ 445
- [5] Joshi S V, Srivastava M P. Lifetime determining factors during thermal cycling of zirconia based thermal barrier coatings[J]. *Surface Engineering*, 1995, 11(3): 233~ 239
- [6] Meier S M, Nissley D M, Sheffler K D. Thermal barrier coating life prediction model development, Phase I/Final Report[R]. NASA CR-189111, 1991.
- [7] Movchan B A, Malashenko I S, *et al*. Two- and three-layer coatings produced by deposition in vacuum for gas turbine blade protection[J]. *Surf & Coat Technol*, 1994, 67(1-2): 55~ 63
- [8] Andersson C A, Lau S K, *et al*. Advanced ceramic coating development for industrial/utility gas turbine applications [R]. NASA CR-165619, 1982
- [9] Meier S M, Nissley D M, Sheffler K D. Status of ceramic thermal barrier coatings-gas turbine applications and life prediction[A]. *Proceedings of Coatings '90 for Advanced Heat Engines Workshop* [C]. USA: US Department of Energy, 1990. 57~ 65

作者简介:



刘福顺 男, 45岁, 副教授。毕业于北京航空航天大学材料科学与工程系, 并获得工学硕士学位, 留校工作至今。从事过X射线衍射结构分析和功能材料等方面的研究工作, 目前主要从事薄膜和涂层方面的研究工作。