

热障涂层技术发展

Development of Thermal Barrier Coating Technology

■ 温泉 李亚忠 马慧文 荆甫雷 / 中国航发研究院

高温合金将涡轮前温度从 1033K 提升到 1323K，涡轮叶片冷却结构的设计又一次将涡轮前温度提升了几百 K。但从长远来看，高温合金以及冷却结构的发展使得涡轮叶片温度承受极限再一次提升几百 K 将极为困难。在此情形下，热障涂层（TBC）将是一种有潜力可大幅度提升涡轮前温度的技术。

更高的涡轮进口温度始终是高性能航空发动机的不懈追求。目前，推重比 10 一级的航空发动机涡轮前温度已经超过 1800K。未来，随着推重比需求的提高，涡轮前温度将进一步提升。当前，用于制造涡轮叶片的镍基高温合金的耐高温能力只有 1373K，因此为了保证长期可靠工作，涡轮叶片普遍由镍基单晶基体、热障涂层（TBC）以及复杂气冷结构组成。其中，热障涂层是一种有效的热防护手段，它在提高涡轮前温度和延长叶片使用寿命方面成效显著，已成为高性能发动机研制的关键技术之一。

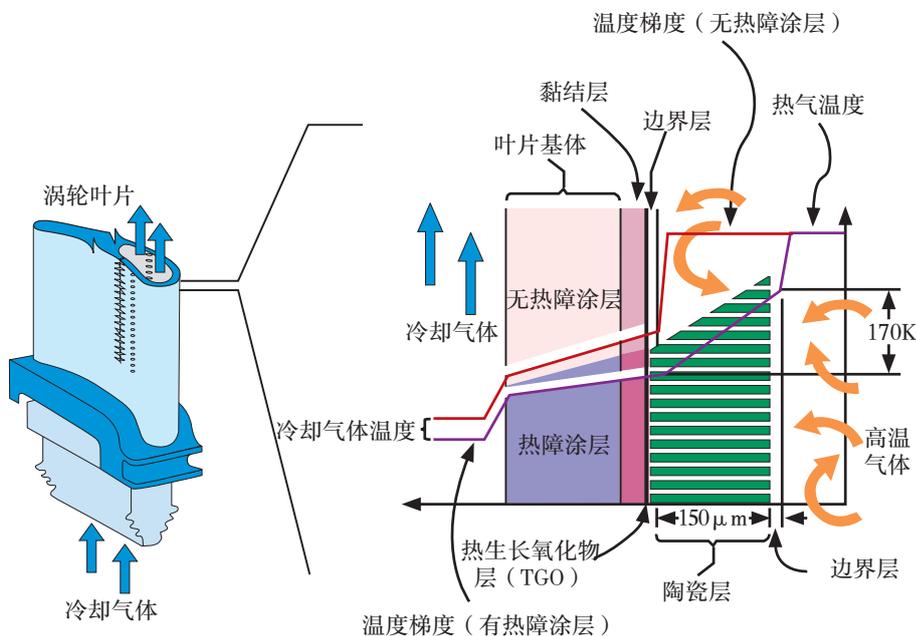


图 1 热障涂层典型结构^[1]

热障涂层技术概况

热障涂层技术是指将具有高耐热性、高抗腐蚀性以及低导热率的陶瓷材料以涂层的形式覆盖在热端部件表面的一种热防护技术，能够在一定程度上阻止燃气温度向基体材料传递，降低基体的工作温度，从而保障以涡轮叶片为主的热端部件在高温环境下的稳定运行，典型的热障涂层如图 1 所示。目前热障涂层技术已经在现役的军用、民用涡扇发动机的燃烧室、涡轮以及喷管等部件得到广泛应用，据报道，150 μm 厚的热障涂层可以提供

约 170K 的降温效果。

热障涂层结构形式主要包括双层材料结构、多层材料结构以及梯度材料结构 3 种，如图 2 所示。双层材料结构制备工艺成熟，是目前主流热障涂层材料结构，主要由金属黏结层和表面陶瓷涂层组成。其中，金属黏结层位于基体与陶瓷涂层之间，起到减小界面应力以及抗氧化的作用，防止陶瓷表面过早剥落，双层材料在高温环境下还会在陶瓷层与黏结层之间生成热生长氧化物层（TGO）。TGO

对于双层材料结构是把“双刃剑”：它一方面可以阻止氧气的进一步渗透，起抗氧化腐蚀作用；另一方面，TGO 破坏了涂层系统的力学相容性，使陶瓷与金属界面成为限制涂层使用寿命的最薄弱环节。

多层材料结构是为了提高涂层的抗腐蚀和抗氧化性能，同时缓解涂层内的热力不匹配，在双层结构的基础上增加了封阻层和隔热层。但由于多层材料结构界面应力更加复杂，制备工艺繁琐，目前大多还

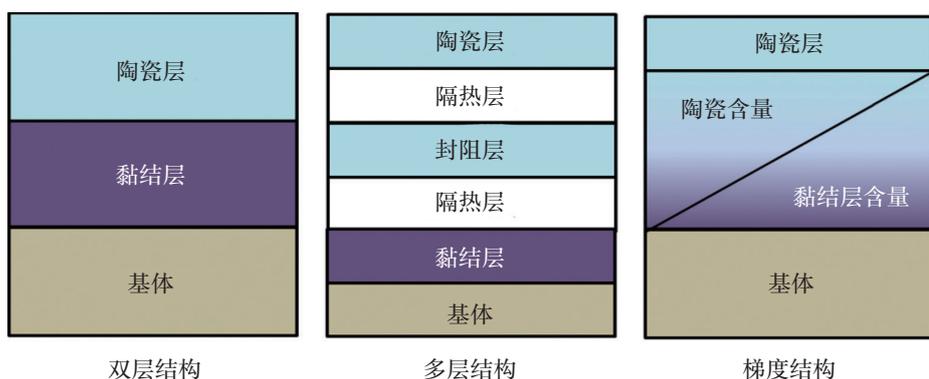


图 2 典型热障涂层结构^[3]

处于研究阶段。经研究发现，双陶瓷结构，即在典型热障涂层之上再添加一层热稳定性更高的陶瓷层，对热障涂层的寿命延长和使用温度的提高有着显著的效果，且其制备工艺相对简单，是目前最具有发展潜力的热障涂层结构^[2]。梯度结构是陶瓷层和黏结层的成分结构在基体上连续变化的一种结构，该结构在涂层力学性能改善和降低热膨胀系数不匹配问题上具有明显优势，但在制备技术上还存在诸多问题待解决。

热障涂层的沿革

热障涂层的研究起源于20世纪40年代末至50年代初，首次应用是在60年代。美国国家航空航天局(NASA)将热障涂层技术用于X-15高超声速

飞机的火箭发动机喷管和燃气轮机燃烧室，该飞行器在1967年10月创造了Ma 6.72的速度纪录，如图3所示。同时期，JT8D发动机和JT9D发动机的燃烧室、涡轮以及其他热端部件也开始使用热障涂层。

1975年，英国罗罗公司在RB211发动机的环形燃烧室上应用热障涂层后使得局部温度降低了50K，寿命延长了近1倍。而70年代后期，在J75发动机燃烧室上成功应用的等离子喷涂热障涂层标志着热障涂层的发展进入一个新的时代，该涂层也被称为第一代热障涂层。

20世纪80年代，美国普惠公司成功研发了第二代等离子体喷涂(PS)热障涂层PWA264，该热障涂层首先在JT9D发动机的涡轮叶片上

成功应用，之后在PW2000、PW4000和V2500等发动机的涡轮叶片上逐渐使用。20世纪80年代末，普惠公司开发了第三代电子束物理气相沉积技术(EB-PVD)热障涂层PWA266，其金属黏结层采用低压等离子喷涂(LPPS)技术制备。该涂层首先在JT9D和PW2000上成功得到验证之后，陆续应用于JT9D-7R4、V2500、F100-PW-229和F119发动机上。其中，热障涂层在F119发动机的涡轮叶片的应用使其工作温度相比没有热障涂层时提高了150K左右。值得指出的是，PWA264和PWA266的陶瓷层均采用了 $ZrO_2-7Y_2O_3$ ，黏结层采用了NiCoCrAlY合金。20世纪90年代初，美国GE公司成功开发了大气等离子喷涂(APS)和EB-PVD热障涂层，分别用于CF6-80发动机的第二级涡轮导向叶片和CF6-80发动机的第一级涡轮工作叶片，同时将EB-PVD陶瓷热障涂层应用于CFM56-7发动机的第一级涡轮导向叶片和F414发动机。

20世纪，美、英、法、日、俄等国家都在积极研究热障涂层的设计与制备，并大量应用于航空发动机热端部件上。进入21世纪，热障涂层技术逐渐成熟并得到广泛应用。俄罗斯的苏-30和苏-35战斗机的喷管都使用了热障涂层材料，而美国目前几乎所有的军用和民用航空发动机都采用了热障涂层技术。



图 3 X-15高超声速飞机

热障涂层材料分类

热障涂层的材料主要包括热障涂层表面的陶瓷材料和热障涂层的黏结层材料。

热障涂层表面陶瓷材料

热障涂层的陶瓷层主要起隔热

作用,要求材料具有高熔点、低密度、低导热率、高热发射率、化学惰性和高相稳定性等重要物理化学特征,同时应该具有与基体材料相匹配的热膨胀系数。在高温燃气环境下还应该具有抗高温氧化和热腐蚀,以及具有较低烧结率和高抗热冲击能力。目前,常用的热障涂层陶瓷材料是6%~8%氧化钇(Y_2O_3)部分稳定氧化锆(ZrO_2),即YSZ。

YSZ是目前最成功、应用最广泛的热障涂层陶瓷材料,主要由基体材料 ZrO_2 和稳定剂 Y_2O_3 组成。 ZrO_2 具有熔点高、导热系数低以及与金属材料有着相近的热膨胀系数等特点,且相比 Al_2O_3 和 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, ZrO_2 有着更好的综合性能。但由于 ZrO_2 在1373K左右时会发生相变,引起4%左右的体积变化,体积的变化会使得涂层内部应力增加,最终会引起涂层破裂而失效。因此,为了保证 ZrO_2 能够在相变温度区间稳定工作,需要在 ZrO_2 中添加金属氧化物 Y_2O_3 来控制相变的发生。研究表明,当 Y_2O_3 的质量分数占比在6%~8%时,YSZ具有高硬度、高熔点、低密度、低弹性模量、低热导率和高膨胀系数等特性,且具有较高的抗腐蚀性能和更好的相稳定性。YSZ尽管是目前主流的热障涂层材料,但在使用温度高于1473K时容易发生相变和烧结,引起涂层产生裂纹或剥落,最终导致涂层失效。因此,在温度超过1473K以后,YSZ热障涂层的使用具有较大的局限性。

为了适应更高的使用温度,需要进一步开发新的热障涂层材料。目前,开发耐更高温、具有更高隔热效果的新型陶瓷材料主要通过两种方式,即对现有热障涂层材

料YSZ进行改良和寻找新的具有潜力的热障涂层材料。研究表明,在 ZrO_2 中掺杂两种以上的稀土氧化物可进一步降低其热导率和改善其高温相的稳定性,且提升热障涂层的热循环寿命,如 $ZrO_2(Y_2O_3)+HfO_2$ 、 $ZrO_2(Y_2O_3)+Gd_2O_3$ 、 $ZrO_2(Y_2O_3)+SiO_2$ 、 $ZrO_2(Y_2O_3)+Sc_2O_3$ 等。除了在YSZ中增加稀土氧化物,有研究者还通过在 ZrO_2 中添加不同稀土氧化物来获得性能更好的涂层材料^[4]。

第二种方式是寻找耐超高温且高隔热的热障涂层陶瓷层材料。目前,研究发现具有潜力的材料包括钙钛矿结构化合物、烧绿石和萤石结构化合物、磁铅石型结构化合物等。钙钛矿结构化合物具有高熔点、低热导率以及高膨胀系数等特点,是热障涂层陶瓷的备选材料之一,典型的包括 $SrZrO_3$ 、 $CaZrO_3$ 、 $BaZrO_3$ 等。其中, $SrZrO_3$ 的熔点高达2650℃,且相比YSZ具有更高的热膨胀系数、更低的弹性模量和更好的韧性。烧绿石和萤石结构化合物($A_2B_2O_7$)具有比YSZ更低的导热系数和高温下更好的相稳定而被广泛研究,但由于热膨胀系数较低且与黏结层和基体的匹配性不好等原因,导致目前还难以在工程应用中。石榴石型化合物则因具有高的相稳定性和极低的氧透过率而成为陶瓷材料的候选材料之一,如典型的石榴石型化合物 $Y_3Al_5O_{12}$ 直至熔点都不会发生相变,且其氧透过率比 ZrO_2 低10个数量级,可有效防止黏结层被氧化,但其热膨胀系数低以及制备困难是主要应用难点。磁铅石结构化合物因其具有高熔点、高膨胀系数、低热导率、低烧结速率和良好的抗氧化腐蚀性等特点,是目前

最有可能取代YSZ成为新的TBC材料。

热障涂层黏结层材料

黏结层是连接陶瓷层和基体的中间层,其主要作用是改善基体材料与陶瓷表面涂层热膨胀系数不匹配问题,同时也起到抗氧化腐蚀的作用。目前常用的黏结层主要有MCrAlY合金和PtAl。

MCrAlY合金的抗氧化机理是在高温环境下,黏结层表面首先形成 Al_2O_3 保护性氧化层,进一步阻止涂层的氧化,达到保护基体的目的。MCrAlY中M是合金中的基体材料,主要指Fe、Ni、Co或NiCo,其中除了FeCrAlY以外,其他3种合金都在热障涂层中使用过,且NiCo组合则兼具了Co、Ni的优点,有着较好的抗氧化腐蚀性能和较好的韧性^[5]。Cr不仅可以保证涂层的抗腐蚀性能,还可以促进 Al_2O_3 的生成,Al是生成 Al_2O_3 的主要元素。元素Y可以提高 Al_2O_3 氧化层与基体的结合力,改善涂层的抗震性能,其含量一般低于1%。同时,涂层中还可以通过添加Re、Th、Si、Hf、Ta等元素改善涂层的性能。但是MCrAlY黏结层在高温环境下生产的 Al_2O_3 氧化膜会不断增厚,同时还会在氧化膜和陶瓷层之间形成脆性氧化物,导致抗震性和寿命下降。

PtAl具有优异的抗氧化性能和抗高温蠕变性能,其氧化层的黏附性相对较强,是未来大推力发动机热障涂层黏结层的主要材料。目前在GE公司的CFM56-7B、GE90和GENx发动机以及罗罗公司的遑达1000、遑达900的发动机涡轮部件的工作叶片或导向叶片上,大多采用PtAl作为黏结层。

热障涂层制备工艺

热障涂层的制备主要是将颗粒状的金属或陶瓷材料熔化之后均匀地覆盖在基体表面，形成具有隔热特性的涂层。目前已有的热障涂层制备技术包括超声速火焰喷涂(HVOF)、高频脉冲爆炸喷涂(HFPD)、化学气相沉积(CVD)、等离子喷涂(PS)和电子束物理气相沉积(EB-PVD)等方法，目前使用最广泛的是PS和EB-PVD。

PS应用于热障涂层制备的研究始于20世纪50年代末，其工作原理是利用等离子弧发生器(喷枪)将通入喷嘴内的气体加热电离，形成高温高速的等离子流，等离子流将金属或陶瓷粉末加热到熔化的状态，然后通过高速焰流喷射到预处理器件的表面，快速凝固形成热障涂层。等离子体喷涂技术主要包括大气等离子体喷涂技术(APS)和低压等离子体喷涂技术(VPS)两种，其中APS主要用于陶瓷层的制备，而VPS主要用于制备黏结层。EB-PVD是以聚焦的高能电子束将金属或陶瓷材料加热熔化至蒸发，然后将气相的涂层材料沉积在基体上形成热障涂层。EB-PVD的蒸发速率高，几乎可以蒸发所有的物质，且其沉积得到的涂层与基体的结合力非常好。

用不同工艺制备的TBC微观结构存在较大差异,如图4所示。APS制备的涂层呈层状结构，涂层比较疏松，涂层内部存在较多孔隙和微小裂纹。而EB-PVD制备的陶瓷层是由许多垂直于基体表面的柱状晶体组成。相比于APS涂层，EB-PVD涂层的柱状晶体结构具有更高的应变容限、涂层更加致密且有更高的结合力，从而具有更高的热循环寿

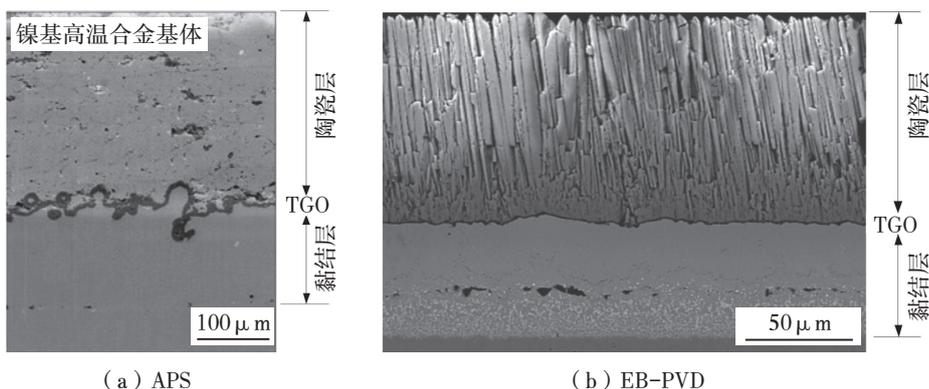


图4 不同制备方法的TBC截面SEM形貌^[6]

命、更好的抗氧化和抗热腐蚀性能。EB-PVD涂层尽管比PS涂层具有更好的性能，但是其沉积速率低、涂层热导率较PS高，且其制备成本高，目前EB-PVD涂层主要应用于运行环境比较恶劣的部件如涡轮叶片的涂层制备。而PS制备具有成本低、操作简单、制备速度快、对涂层材料的要求较宽松和沉积率高等特点，尤其适应于大面积涂层制备，如燃气轮机燃烧室和喷管部件的热障涂层制备。

热障涂层的失效机理

热障涂层的失效机理包括涂层破碎或剥落、烧结和颗粒冲击等。涂层破碎或剥落是热障涂层失效的主要表现形式，在纯净的燃气环境中，

TGO的发展是涂层破碎或剥落的主导因素。实际运行中，燃气中混合的杂质也会对涂层寿命造成影响，如环境中含有的CaO、MgO、Al₂O₃、SiO₂颗粒(CMAS)的熔融沉积侵入到陶瓷层与Y₂O₃反应，而导致涂层寿命降低。同时，燃气中颗粒的冲击、挤压以及外物损伤也会造成涂层失效。此外，高温下黏结层的蠕变强度很低，当叶尖速度和温度较高时，厚的TBC可能会从叶尖滑脱。

烧结主要发生在1373K以上，造成陶瓷柱状晶羽毛状形貌消失，相邻柱状晶连接，陶瓷层弹性模量增加，如图5所示。同时，烧结的柱状晶簇收缩，在陶瓷层形成纵向泥滩状裂纹，引起TGO界面的面外应力，加速界面缺陷形成和剥落。

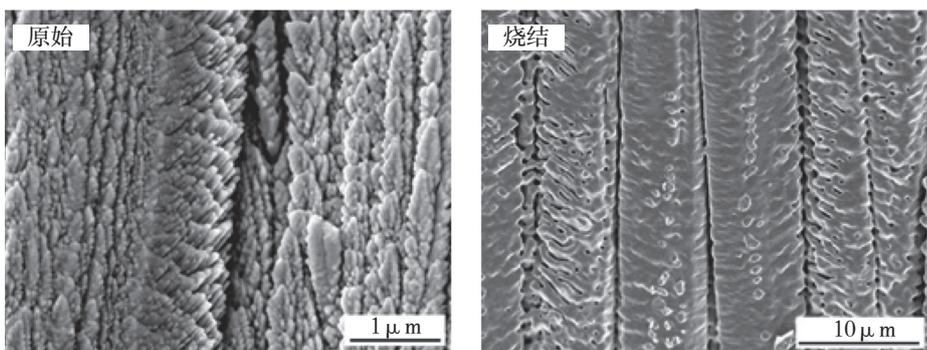


图5 烧结前后EB-PVD陶瓷层的羽毛状形貌对比^[7]

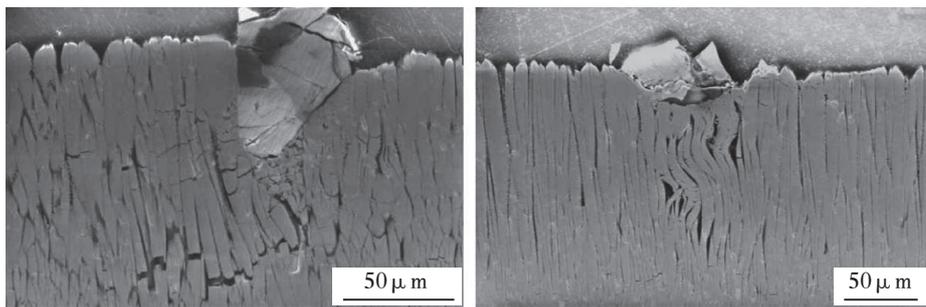


图6 TBC的FOD示例^[8]

在高灰尘吞咽的航路、较低的飞行高度以及海军使用的（低空巡航）的飞机发动机中，需考虑CMAS与硫酸盐沉积引起的涂层失效。CMAS引起的失效主要是因为黏结层中 Y_2O_3 容易在CMAS与硫酸盐沉积腐蚀中脱落，导致 ZrO_2 在高温下发生相变，使得涂层体积发生变化，最终导致涂层破碎而脱落，同时CMAS侵入到TBC中会导致涂层损耗，进而减小涂层的应变柔度。熔融硫酸盐的沉积引起的涂层损伤机理也与CMAS类似。

颗粒冲击损伤是指发动机热端部件在受到颗粒冲击之后引起的侵蚀和剥落现象，主要发生在高压涡轮叶片前缘，所涉及的颗粒直径大于 $100\mu m$ 。颗粒冲击引起的失效模式主要包括小颗粒侵蚀、挤压损伤以及外来物（FOD），其中FOD主要指用中速的大颗粒或高速小颗粒冲击引起的涂层损伤，其下限为挤压损伤，可能会带有冲击期间大应变产生的横向/剪切裂纹，如图6所示。在3种冲击损伤模式中，FOD的危害也是最大的。

目前，从几种失效机理来看，氧化产生的TGO是决定热障涂层使用寿命的最根本因素，而烧结、CAMS和颗粒冲击等则制约着涂层的使用环境和温度。

热障涂层发展方向

对于航空发动机热端部件的热防护而言，热障涂层技术是极为有效且不可替代的热防护手段。为了进一步推动热障涂层的工程化应用，同时提高热障涂层的使用温度、延长涂层使用寿命以及可靠性，未来热障涂层的研究可针对以下3个方面进行。

一是进一步改进热障涂层材料体系。一方面，针对下一代航空发动机需求，提升涂层耐温能力和抗烧结、颗粒冲击能力等，使涂层正常使用温度达到1473K以上；另一方面，针对现有涂层材料系统，优化陶瓷层与黏结层成分，提高工艺稳定性，提高服役性能，推动涂层在发动机型号中的应用；此外，还应在新材料、新工艺以及新型结构上面开展相关研究。

二是加强对热障涂层系统性能检测与量化表征技术以及热障涂层隔热效果评价技术的研究，为热障涂层工程应用提供理论指导。

三是进行热障涂层寿命预测研究。热障涂层寿命预测已成为其工程应用所面临的关键基础问题，与传统的金属材料疲劳破坏机理明显不同，涂层剥落本质上是双层材料系统界面失效问题，其寿命预测及模型建立的难点在于其涉及由微观、准稳态的损伤层离向宏观、瞬态屈

曲剥落的跨尺度转换，以及氧化与力学的耦合作用。因此，需加强对热障涂层失效机理和寿命预测模型的研究，实现对热障涂层服役寿命的准确评估，为热障涂层的实际应用提供可靠的保障。

航空动力

（温泉，中国航发研究院副院长、总研究员，研究员，主要从事航空发动机研究）

参考文献

- [1] Hass D. Thermal barrier coatings via directed vapor deposition[M]. University of Virginia, 2001.
- [2] 曹学强.热障涂层材料[M].北京:科学出版社,2007.
- [3] 于海涛,牟仁德,谢敏,等.热障涂层的研究现状及其制备技术[J].稀土, 2010, 31(5):83-88.
- [4] Sun L, Guo H, Peng H, et al. Influence of partial substitution of Sc_2O_3 with Gd_2O_3 on the phase stability and thermal conductivity of Sc_2O_3 -doped ZrO_2 [J].Ceramics international, 2013, 39(3):3447-3451.
- [5] 郭洪波,宫声凯,徐惠彬.先进航空发动机热障涂层技术研究进展[J].中国材料进展,2009.
- [6] Caliez M, Chaboche J, Feyel F, et al. Numerical simulation of EB-PVD thermal barrier coatings spallation[J]. Acta materialia, 2003, 51(4):1133-1141.
- [7] Lughy V, Tolpygo V, Clarke D. Microstructural aspects of the sintering of thermal barrier coatings[J]. Materials science & engineering, 2004, 368(1-2):212-221.
- [8] Wellman R, Deakin M, Nicholls J. The effect of TBC morphology on the erosion rate of EB PVD TBCs[J]. Wear, 2005, 258(1-4):349-356.