综述与专论

热障涂层高温抗氧化性能研究的现状与发展

马岳[1],段祝平[2],席军[2],陈思颖[2]
(1. 北京航空航天大学材料学院,北京 100083;2. 中科院力学研究所,北京 100080)

[摘要] 从热障涂层(TBCs)的制备方式,长期高温氧化环境中服役的失效机制及高温抗热氧化性能的改善等方面,综述了近年来热障涂层(TBCs)中存在的热氧化生长(TGO)导致涂层失效及改善高温抗氧化性能研究的热点问题,并提出了作者的一些观点。

[关键词] 热障涂层;抗氧化性能;现状
[中图分类号]TG174.4　[文献标识码]A　[文章编号]1001-3660(2002)02-0001-04

The Survey and Development of Investigation on Oxidation Resistance at High Temperature in Thermal Barrier Coating

MA Yue[1], DUAN Zhu-ping[2], XI Jun[2], CHEN Shi-ying[2]
(1. LNM, The Institute of Mechanics, CAS, Beijing 100080, China;
2. Institute of Material Science and Engineering, BUAA, Beijing 100083, China)

[Abstrate] The recent investigations of failure of thermal barrier coating (TBC,) due to thermal growth oxidation (TGO) and improvement of oxidation resistance have been summarized in the technology of TBC, failure mechanism of TBC and property of TBC.

[Keywords] Thermal barrier coating; Oxidation resistance; The survey

0 引言

随着航空、航天及民用技术的发展,热端部件的使用温度要求愈来愈高,高温合金及单晶已达到材料的极限状况,为了获得更高的材料使用温度,采用等离子喷涂 (PS)[1]或电子-物理沉积(EB - PVD)[2]在金属基体上制备陶瓷热障涂层(TBCs),以达到隔热、抗氧化、防腐蚀的目的。陶瓷热障涂层 TBCs 长期工作在高温氧化气氛中,它的高温抗氧化性能是关系到涂层的高温失效、疲劳寿命和安全系数估算的关键因素。因此,文中通过综述 TBCs 的氧化机理、破坏机制研究概况,提出采用传统的涂层失效理论[3]预测涂层在服役过程中的工作状况、寿命和估算安全系数,存在很大的误差,而这些问题限制了 TBCs 涂层在关键部件中的应用。为此,迫切需要对 TBCs 的失效理论及 TGO 的冶金学原理进行深入研究。

1 国内外研究概况

通常 TBCs 系统包括金属基体;氧化钇稳定的氧化锆涂层;NiCrAlY 结合层;结合层的作用:①涂层-基体的结合桥梁[4];②阻止基体浸蚀;③缓解涂层-基体界面的热应力、相变应力和机械应力[5]。当前 TBCs 的制备方法,主要有两种:等离子喷涂 (PS) 和电子束物理沉积 (EB - PVD),由于两者获得涂层的微观组织结构不同,其失效方式也不同[5,6],如图 1 所示。在 EB - PVD 中,涂层的剥离发生在结合层及热氧化层(TGO)之间[7];在 PS 中,涂层的破坏发生在涂层与 TGO 之间。在两种 TBCs 系统中,TGO 附近的局部应力与界面强度有很大差别。

[收稿日期]2001-10-20
[作者简介]马岳(1962 -),女,河北南宫人,北京航空航天大学副教授,博士,从事陶瓷热障涂层研究。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

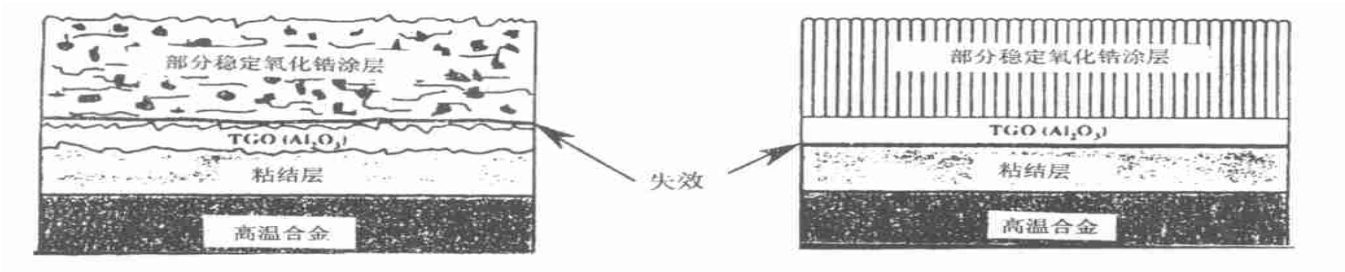

图 1 EB - PVD 和 SP 典型的破坏示意图

文献[2]给出一个简单的随机模型,如图 2,说明涂层的失效机理。即在初始时,涂层与基体的结合强度较大,拉伸应力较小。随着涂层的高温氧化环境中服役时间的增长,热循环次数的增加,涂层与基体的结合强度减小,此处的应力集中愈严重,导致涂层局部开裂、产生裂纹[6]。更加精确地描述涂层开裂,是采用界面韧性及应变能释放速率[8~11]。

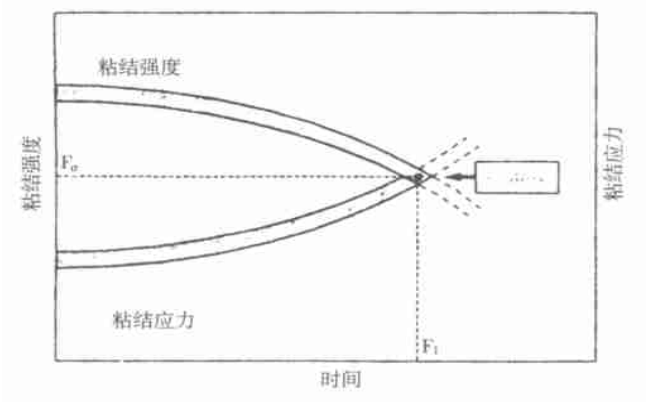

图 2 根据结合层强度的变化及热循环的应力得出的涂层失效模型

2 结合层制备方法对高温氧化性能的影响

目前,制备结合层主要用 PS 和 EB - PVD 两种方法;MCrAlY 结合层通常用 PS 法,而 Pt - Al 层通常用 EB - PVD 法,两者对氧化的敏感因素不同,EB - PVD 制备的 Pt - Al 层,表面凸起容易引起氧化加速、出现裂纹;而 PS 制备的 MCrAlY 层的表面缺陷(孔洞、晶格缺陷)加速氧化,出现裂纹[2,11]。

3 TBCs 涂层系统的失效机理研究

以前,人们认为 TBCs 失效主要是由于:(1)陶瓷涂层自身是多孔性介质,强度低,在温度和外载荷的交互作用下,发生断裂、脱落;(2)由于涂层-基体两种物质的热胀系数、组织结构等性能上差别,产生应力集中,使 TBCs 服役过程中涂层沿基体脱落[12,13],针对上述因素,提出一系列解决措施[4]。然而,近两年来,人们通过对长期高温氧化气氛中服役的 TBCs 进行了分析,发现原本 3 层结构的 TBCs 系统,变成了 4 层,多一层热氧化 TGO,如图 1[2]。

因此,人们对 TBCs 中的 TGO 引起了极大的关注,各国研究人员纷纷采用不同方法,不同手段进行研究,但大家都有一个共同的观点:TGO 是 TBCs 在长期高温氧化环境中服役引起涂层失效不可忽视的因素,如图 3。

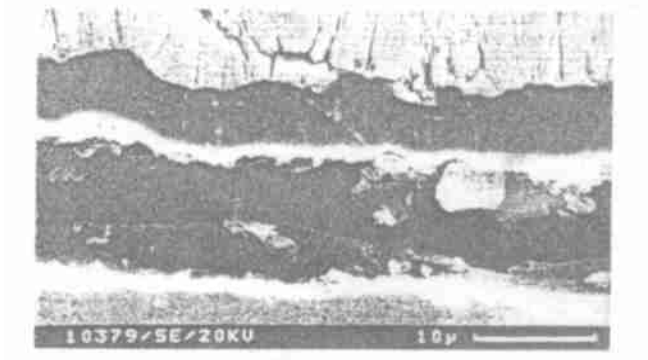

图 3 1000 ℃暴露 1000h EB-PVD 涂层的脱落

3.1 TGO 的形成过程

分析表明:MCrAlY 粉末混合制备过程中,涂层沉积过程中,合金中 Al 氧化成 Al_2O_3,在涂层表面和氧气接触处形成 Al_2O_3 层,隔绝了金属和氧气的接触阻止了内部金属的进一步氧化[14]。但当涂层在长期高温氧化气氛中,结合层表面的氧化膜在热、动力学驱动条件下,进一步向内侧生长、加厚,形成 TGO,在此处产生较大的应力,见图 4。

3.2 TGO 的作用

实验结果[14]表明:

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

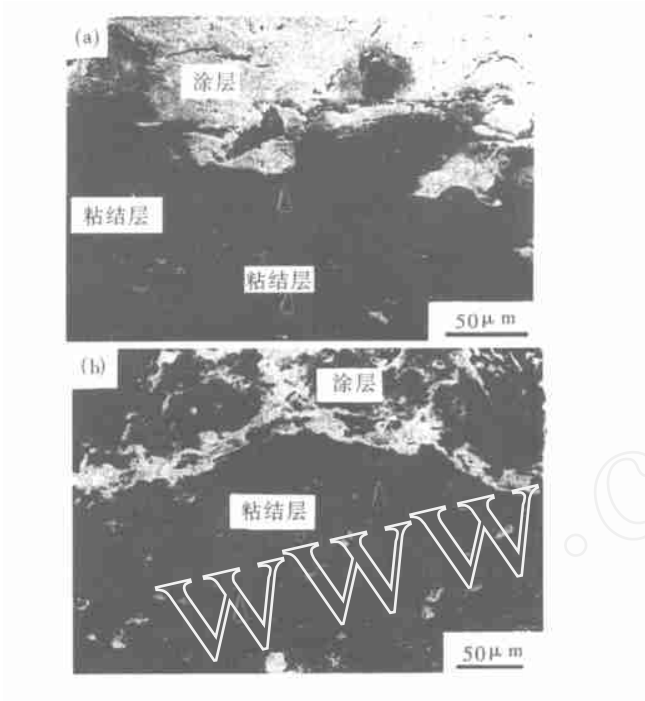

图 4　TGO 的形成过程

(1)　结合层-涂层之间形成 TGO ,引起周围的 Al 含量迅速减少 ,使得其它的元素 ,如 Ni ,进一步氧化成大体积氧化物 ,在此处而产生较大的应力。

(2)　形成 TGO ,在粘结层中发生相变 ,产生相变应力。

(3)　由于 Al_2O_3 ,强度低 ,韧性差 ,弱化界面。

(4)　TGO 中存在微孔洞 ,连续成大裂纹。

综上所述 ,TGO 在 TBCs 系统中的失效起至关重要的作用 ,TGO 是裂纹源、裂纹扩展的通道 ,是 TBCs 系统中的最薄弱环节 ,因此抑制 TGO 是改善 TBCs 疲劳性能 ,提高寿命的重要举措。

3.3　TGO 测量评价

关于 TGO 的测量 ,目前还没有直接的方法 ,主要通过测量 TGO 层的相变 ,计算其应力 ;或直接测 TGO 的应力参数 ,表示 TGO 对涂层失效的作用。有代表性的 ,如文献[2]报道的 :用高温 X 射线衍射仪 ,原位观察 TGO 在不同温度 ,不同时间的相变 ,来分析其相变而产生的应力。文献[2 ,7]报道 :用 Clarke 辅助激光先导技术 ,研究 TGO 中的应力特征。

结合层中的缺陷(包括 TGO) ,通常加速涂层的破坏。在 Pt-Al 粘合层中破坏过程包括贯穿 TGO 厚度的裂纹 ;预先晶界氧化 ;晶界开裂及随后 ;循环塑性过程中 ,晶界裂纹扩展成孔洞[2] (图 5) 。

MCrAlY 粘结层破坏过程为 :

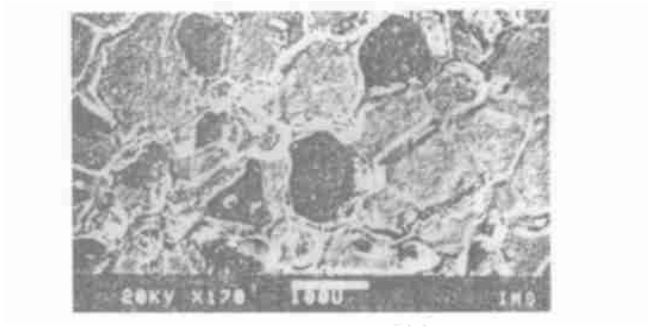

图 5　晶界氧化产生裂纹而导致 EB - PVD 涂层失效

(1) 结合层表面区域 β - NiAl 相 ; (2) 结合层中氧化物附近的金属加速氧化 ; (3) 氧化物中微裂纹扩展成孔洞[2] (图 6) 。最终导致 TBCs 涂层失效。

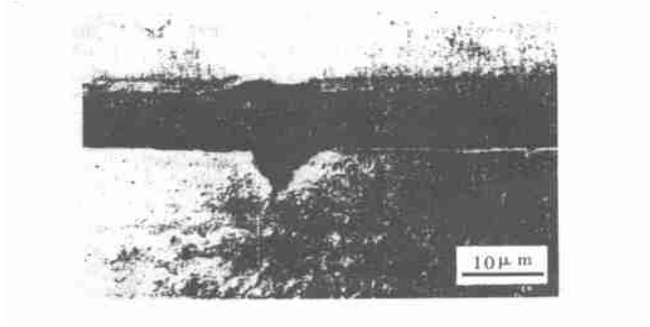

图 6　EB - PVD 的结合层表面的氧化

4　控制 TGO 改善 TBCs 抗热氧化性的研究

既然 TGO 是导致 TBCs 涂层失效的主要原因之一 ,那么就要采取相应控制措施。控制 TGO、提高 TBCs 疲劳寿命 ,归纳有以下几种方法 :

(1)　HIP(Heat Isothermal Press) 处理 ,闭合陶瓷涂层中的孔隙 ,阻塞氧气向内渗透的通道 ,防止金属的进一步氧化 ,提高抗氧化性[14] 。

(2)　双倍激光重熔陶瓷涂层表面 ,形成密封的保护层 ,也能阻碍氧气向内扩散 ,防金属氧化 ;控制 TGO 的厚度[1] 。

(3)　在 MCrAlY 表面 ,进行脉冲电子束 (束斑 10cm) 处理 ,形成非晶的单相 α-Al_2O_3 层 ,它具有良好的抗氧化性。因而 减小了 TGO 的生长 ,提 高了 TBCs 的抗氧化性。

(4)　采用电镀或化学沉积方法 ,在 MCrAlY 表面制备一层 3～4μm 厚的 Pt-改性 Al 保护层。通过扩散热处理 ,形成结构复杂、较厚的氧化保护层 ,防止氧气

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

渗入,抑制 TGO 的生长,提高抗氧化性[15]。

以上 4 种方法都不同程度地控制了 TGO 的生长、增厚,改善了 TBCs 的抗氧化性能。但都存在一定不足,如 HIP 处理方法:由于陶瓷涂层中存在一些与表面连通的孔洞,因此通过 HIP 处理,闭合内部孔洞的效果就会较差。用激光重熔或脉冲电子束处理,由于处理温度高,会使涂层、基体产生热残余应力;用 CVD 或电镀 Pt - 改性 Al 层处理,需要长时间扩散处理,费工时,成本高,难以用于生产实际。

作者认为采用上述 2 种以上方法复合,能够克服单一方法的某些不足,明显提高抗氧化性,抑制 TGO,改善 TBCs 的高温使用性能,延长使用寿命,以解决 TBCs 长期服役中存在的问题。

[参 考 文 献]

[1] Chang K C, Wei W J and Chen C.. Oxidation behavior of thermal barrier coatings modifiedby laser remelting[J]. Surface and Coating Technology, 1998, 102: 197～204.

[2] Maurice Cell, Eric Jordan. Bond strength, bond stress and spallation mechanisms ofthermal barrier coating[J]. Surface and Coating Technology, 1999, 120～121: 53～60.

[3] Pei Y T. Laser cladding of ZrO_2-(Ni alloy) composite coating [J]. Surface & CoatingTechnology 1996, 81: 131～135.

[4] 阎洪. 金属表面处理新技术[M]. 北京:冶金工业出版社, 1996.

[5] Jordan E H, Gell M. Bond strength and stress measurements in thermal barrier coatings[C]. New York American Society of Mechanical Engineers, 1997, ASME paper 97 - GT - 363.

[6] He M Y, Evans A G. Effects of Morphology on the Decohesion of Compressed Thin Films[J]. Phys. Status Solidi A, 1998, 166 (1): 3754.

[7] Gong X Y, Clarke D R. On the Measurement of Strain in Coatings Formed on a Wrinkled Elastic Substrate[J]. Oxidation of Metals, 1998, 50(5～6): 355.

[8] ASTM C633 - 79: Standard Test Method for Adhesive or Cohesive Strength of Flame Sprayed Coatings, ASTM, Philadelphia, PA, 1980.

[9] Han W, Rybicki E F. J. Therm. Spray Technol. [J]. 1993, 2: 145.

[10] Gell M, Vaidyanathan K. Synthesis of One - Dimensional Nanostructures - B - SiC Nanorods with and without Amorphous SiO_2 Wrapping Layers[J]. Metall. Trans. A, 1999, 30: 213.

[11] Cheng J, Jordan E H. Thermal/residual stress in an electron beam physical vapor deposited thermal barrier coating system [J]. Acta Mater, 1998, 46: 5839.

[12] 刘正林. ZrO_2 隔热梯度涂层制备技术及其性能研究[J]. 表面技术, 1997, 26(4).

[13] Akira Kobayashi. Formation of high hardness zirconia coatings by gas tunnel type plasma spraying [J]. Surface & Coating Technology, 1997, 90: 197～220.

[14] Dong Z L, Khor K A. Microstructure formation in plasma - sprayed functionally graded NiCoCrAlY/Yttria - stabilized Zirconia coatings[J]. Surface and Coating Technology, 1999, 114: l81～186.

[15] Choules B D. Thermal fracture of thermal barrier coatings in a high heat flux environment[J]. Surface and Coating Technology, 1998, 106: 23～29.

投资办厂的好机会

只需投资 3～4 万元,年产值即可上百万。上海龙生助剂厂常年提供技术培训,内容包括十种畅销的除油脱脂剂,二种缓蚀剂,三种磷化液原理、生产工艺。全部培训费一万元。随到随学。

欢 迎 来 函 来 电 联 系

厂址:青浦区重固镇福泉山工业区

电话:(021) 59781688 联系人:李工

手机:13601759480

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net