

# 航空发动机及燃气轮机涡轮叶片热障涂层 技术研究及应用

王 博<sup>1,2</sup>, 刘 洋<sup>3</sup>, 王福德<sup>4</sup>, 张艺馨<sup>2</sup>, 宋 佳<sup>2</sup>

(1. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191; 2. 沈阳黎明航空发动机有限责任公司, 沈阳 110043; 3. 鲁迅美术学院, 沈阳 110004; 4. 空军装备部驻沈阳地区第二军事代表室, 沈阳 110042)

**摘要:**介绍了航空发动机及燃气轮机涡轮叶片热障涂层技术的研究和应用情况,对热障涂层黏结层和陶瓷层的材料、制备、应用及主要失效原因等4个方面的现状和发展趋势进行了综述。详细介绍了应用广泛的黏结层材料MCrAlY以及近几年新兴的PtAl;包括多元稀土氧化物掺杂ZrO<sub>2</sub>、萤石结构化合物、稀土锆酸盐等的陶瓷层材料;目前广泛用于生产的等离子喷涂、电子束物理气相沉积等制备技术;着重介绍了热障涂层在中国的应用情况。主要从TGO和CMAS 2方面对热障涂层的失效原因分别进行了分析。简要论述了涡轮叶片热障涂层研究未来将向着1300℃以上超高温陶瓷层、1200℃以上抗氧化并与先进单晶高温合金界面匹配良好的金属黏结层、长寿命且抗CMAS性能良好的方向发展。

**关键词:**涡轮叶片;热障涂层;制备技术;失效分析;航空发动机

**中图分类号:**V261.93+3

**文献标识码:**A

**doi:**10.13477/j.cnki.aeroengine.2021.S1.005

## Research and Application of Thermal Barrier Coatings for Aeroengine and Gas Turbine Blades

WANG Bo<sup>1,2</sup>, LIU Yang<sup>3</sup>, WANG Fu-de<sup>4</sup>, ZHANG Yi-xin<sup>2</sup>, SONG Jia<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China; 2. Shenyang Liming Aero-Engine Co., Ltd., Shenyang 110043, China; 3. Luxun Academy of Fine Arts, Shenyang 110004, China; 4. Air Force Equipment Department Second Military Representative Office in Shenyang, Shenyang 110042, China)

**Abstract:** The research and application of TBCs for aeroengine and gas turbine blades were introduced. The present situation and development trend of TBCs adhesive layer and ceramic layer were reviewed in terms of material, fabrication, application and main failure reasons. MCrAlY, which was widely used as binder, and PtAl, which was emerging in recent years, were introduced in detail. The ceramic layer materials, including multiple rare earth oxides doped with ZrO<sub>2</sub>, fluorite structure compounds and rare earth zirconates, were introduced in detail. Plasma spraying and electron beam physical vapor deposition, which were widely used in production, were introduced in detail. The application of TBCs in China was emphatically introduced. The failure reasons of the TBCs were mainly analyzed from TGO and CMAS. Finally, it is briefly discussed that the development direction will be more than 1300℃ ultra-high temperature ceramic layer, more than 1200℃ oxidation resistant metal bonding layer and match well with advanced single crystal superalloy interface, long life and good CMAS resistance.

**Key words:** turbine blade; thermal barrier coatings(TBCs); fabrication technology; failure analysis; aeroengine

## 0 引言

涡轮叶片是航空发动机及燃气轮机的核心部件,处于高温、高压、高速的燃气腐蚀工作环境中,承受着离心力、气动力、温度应力等循环交变载荷与动载荷作用,服役环境非常恶劣。热障涂层(Thermal Barrier

Coatings, TBCs)具有降低叶片表面温度、提高叶片抗高温氧化腐蚀能力、延长叶片服役寿命、降低发动机油耗等优点,是与先进高温结构材料技术、高效冷却技术并重的涡轮叶片三大关键技术之一<sup>[1]</sup>。

随着航空发动机涡轮前进口温度的逐渐提高,苛

收稿日期: 2020-12-18 基金项目: 国家科技重大专项(2017-VII-0007-0100)资助

作者简介: 王博(1985),男,在读博士研究生,高级工程师,主要从事热喷涂和物理气相沉积技术研究工作;E-mail: 125515792@qq.com。

引用格式: 王博,刘洋,王福德,等.航空发动机及燃气轮机涡轮叶片热障涂层技术研究及应用[J].航空发动机,2021,47(增刊1):25-31. WANG Bo, LIU Yang, WANG Fude, et al. Research and application of thermal barrier coatings for aeroengine and gas turbine blades[J]. Aeroengine, 2021, 47(S1): 25-31.

刻的服役温度对涡轮叶片性能提出更高要求,对热障涂层技术的需求更为迫切,目前航空发动机及燃气轮机涡轮叶片已经大量使用热障涂层技术。研究表明,第1级涡轮叶片表面涂覆热障涂层后,可使冷却空气流量减少50%,叶片寿命提高4倍以上<sup>[2]</sup>。同时,相对于发展更高使用温度的新型高温合金或新一代高温合金单晶叶片材料,热障涂层技术还具有成本低、工艺技术可行的优点,因此,热障涂层已经成为提高中国燃气涡轮发动机性能的重要技术保障。

近年来,各国对热障涂层技术的研究与应用加大了投入力度,在热障涂层基本理论、材料、工艺、设备等方面均取得了长足进展,在役、在研的先进航空发动机和燃气轮机涡轮叶片均应用了热障涂层技术。

## 1 涡轮叶片热障涂层材料

### 1.1 黏结层材料

热障涂层中金属黏结层主要起到减缓合金和陶瓷功能层热不匹配性、提高合金基体的抗高温氧化和腐蚀性能等功能,其中黏结层抗高温氧化腐蚀性能、韧脆转变温度、热膨胀系数和力学性能均会对热障涂层服役寿命产生较大的影响。国外已经在铸造等轴晶、定向凝固和单晶高温合金表面成功应用了MCrAlY和PtAl等系列涂层材料,其中PtAl涂层主要应用在第2、3代单晶高温合金表面。中国目前在役航空发动机和燃气轮机涡轮叶片主要以铸造等轴晶和定向凝固高温合金为主,主要应用了MCrAlY金属黏结层;针对在研及未来高性能发动机单晶合金应用需求,国内外也系统地开展了对改性MCrAlY、阻扩散层、PtAl涂层、铝化物涂层等金属黏结层的研究。各种铝化物涂层和MCrAlY涂层的化学成分以及抗高温氧化和热腐蚀性能的比较如图1所示。

MCrAlY是目前普遍使用的一种涡轮叶片热障涂层黏结层材料。涡轮叶片在高温氧化环境下,MCrAlY黏结层中的Al向外表面扩散,形成1层致密的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 保护膜,可阻止MCrAlY层的进一步氧化,达到保护合金基体的目的<sup>[3]</sup>。MCrAlY黏结层中的Ni和Co是基

体元素,Ni具有优良的缓和基体热应力的作用,Co主要的作用是提高抗氧化和耐腐蚀性能,Al用来提高涂层的抗氧化性能,Cr用于促进 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的生成并提高涂层的抗热腐蚀性,稀土元素Y(通常质量分数小于1%)可起到钉扎氧化物和细化晶粒的作用,从而提高热循环条件下 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜与合金基体的结合力,改善涂层的抗热循环性能<sup>[4]</sup>。

Tolpygo等<sup>[5]</sup>研究Pt改性NiAl合金发现,Pt在涂层中可以起到缓和有害元素(C或S)的作用,氧化膜的生长得到抑制,提高氧化膜的黏附性等。Haynes等<sup>[6]</sup>还发现使用Hf改性NiAl涂层时,Hf不但提高了氧化膜的结合力,而且降低了合金的氧化速率;Pint等<sup>[7]</sup>研究 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 改性NiAl合金发现,弥散氧化物降低了合金的氧化速率,并使氧化膜由单一等轴晶结构转变为底层柱状晶和顶层等轴晶双层结构,改变了氧化膜的生长模式。

郭洪波等<sup>[8]</sup>发现在电子束物理气相沉积(Electron Beam-Physical Vapor Deposition, EB-PVD)制备NiAlHf涂层过程中通入一定量的氧气可在涂层中形成弥散氧化物,能有效阻止Hf在涂层内部的外扩散。含弥散氧化物的NiAlHf涂层的抗氧化性能明显高于普通的NiAlHf涂层的。

作为热障涂层黏结层,服役过程中NiAl涂层中Al向合金基体中扩散,合金基体中的Ni、Cr、W和Ti等元素向涂层中扩散,导致基体合金中拓扑密排(Topolologically Closed Packed, TCP)相的析出,对于Re、Ru、W和Mo等强化元素质量分数比较高的先进单晶高温合金,涂层与合金的互扩散还将导致二次反应区(Secondary Reaction Zone, SRZ)的形成,如何阻止基体合金中强化元素外扩散和涂层元素Al内扩散,从而有效抑制TCP有害相和SRZ的形成,将成为黏结层材料的重要研究方向。

### 1.2 陶瓷层材料

国外热障涂层材料的研究始于20世纪50年代,起初在工程化应用方面的进展相对缓慢,自70年代末8YSZ(Zirconium Oxide 8%Yttria Stabilized)热障涂层材料问世以来,在国外获得了成功的应用和系列化(适配不同工艺)的发展,目前已经形成几十种航空体系认证的喷涂粉体货架产品和多种沉积用陶瓷靶材产品。国外开展了8YSZ材料的高纯化、纳米化等工作,特别是其高纯化材料可以实现涂层使用温度提升

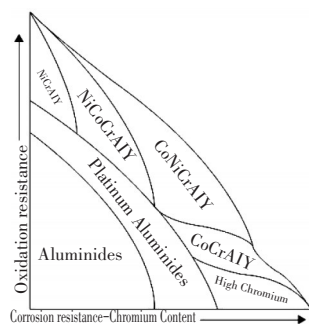


图1 各种铝化物涂层和MCrAlY涂层的化学成分以及抗高温氧化和热腐蚀性能比较

(长时间使用温度达到 1250 ℃以上,提高涂层使用温度裕度)、长时间抗高温烧蚀性能提升、隔热效果和力学性能提升等,近十年来相关高纯化材料在国外已经获得批量应用,且部分高性能高纯材料为欧美三大航空发动机公司内部使用材料。

### 1.2.1 多元稀土氧化物掺杂 ZrO<sub>2</sub>

郭磊等<sup>[9]</sup>发现 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共掺杂可提高 YSZ 的相稳定、力学性能和隔热性能,掺杂后的 YSZ 表现出更好的断裂韧性。Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共掺杂明显降低 YSZ 的热导率。5Gd1Yb-YSZ 在 1300 ℃的热导率为 1.23 W/m·K,比 YSZ 的低近 25%。

孙磊磊等<sup>[10]</sup>采用化学共沉淀方法制备了摩尔分数为 7.5% 的 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共掺杂 ZrO<sub>2</sub>(ScGdSZ)。随着掺杂元素中 Sc 相对摩尔分数的增大,ScGdSZ 中 c 相增多,但 t' 相仍然是主要相。1400 ℃热处理 150 h, ScGdSZ 保持相稳定,没有发生 t' 相分解。随着掺杂元素中 Gd 相对摩尔分数的增大,ScGdSZ 的热导率降低。当 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的摩尔分数相同时,ScGdSZ 的热导率最低,比 YSZ 的低约 40%。

### 1.2.2 萤石结构化合物

萤石结构化合物具有与 ZrO<sub>2</sub> 相似的晶体结构,因此被选作热障涂层陶瓷层材料。与 ZrO<sub>2</sub> 相比,CeO<sub>2</sub> 具有较低的热导率和较高的热膨胀系数。在 CeO<sub>2</sub> 掺入稀土氧化物形成的化合物依然具有萤石结构。La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(LC)是一种新型的热障涂层材料,是 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶到 CeO<sub>2</sub> 中形成的具有萤石结构的固溶体。LC 具有高热膨胀系数(在 573~1473 K 下约为 13×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>)、低热导率(在 1273 K 下为 0.60 W/m·K)、良好的高温相稳定性能(室温至 1400 ℃无相变),等离子喷涂 LC 涂层具有与 YSZ 相当的热循环寿命<sup>[11]</sup>。马文等<sup>[12]</sup>还通过靶材成分设计和制备工艺调整,制备得到化学计量比 LC 热障涂层。LC/YSZ 双层结构热障涂层经过 2007 次热冲击试验后涂层仅有 5% 面积发生剥落,相同试验条件下 8YSZ 热障涂层经过 1556 次热冲击试验后即已失效。

### 1.2.3 稀土锆酸盐

La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 目前被认为是最有前景的热障涂层材料之一<sup>[13]</sup>。La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 由 ZrO<sub>6</sub> 八面体形成网络骨架,La<sup>3+</sup> 离子填充到 6 个 ZrO<sub>6</sub> 八面体形成的空隙中。La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的熔点为 2300 ℃,热导率为 1.6 W/m·K(在 1000 ℃下),低于传统的 YSZ 材料的。在室温至熔点温度范

围内,其热稳定性好、抗烧蚀性能好、氧扩散率低。但是 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 热障涂层热循环寿命较低,主要是由于 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 材料热膨胀系数低(9.1×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>)、断裂韧性较差。

郭磊等<sup>[14]</sup>设计了 (Gd<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/YSZ 双陶瓷层热障涂层,采用 EB-PVD 制备了成分近似化学计量比的 GYbZ/YSZ 涂层。研究了不同热循环条件下 GYbZ/YSZ 涂层的寿命。在 1100 ℃保温 5 min 后水淬至室温的条件下,涂层寿命达到 230 次;在 1100 ℃保温 55 min 后风冷至室温的条件下,涂层寿命超过 530 次;在涂层表面温度为 1350±20 ℃,保温 5 min 后冷却 90 s 的条件下,涂层寿命超过 3700 次。在不同的试验条件下,GYbZ/YSZ 涂层均表现出优异的热循环性能,涂层的失效形式相似,均表现为逐层剥落式失效。

## 2 涡轮叶片热障涂层制备技术

热障涂层的金属黏结层制备技术主要有低压等离子喷涂(Low Pressure Plasma Spray, LPPS)、超声速火焰喷涂(High-Velocity Oxygen-Fuel, HVOF)、真空电弧镀、等离子喷涂、电子束物理气相沉积、电镀+气相渗/化学气相沉积等;陶瓷涂层制备工艺以等离子喷涂和电子束物理气相沉积工艺为主。

### 2.1 APS 制备技术

大气等离子喷涂(Air Plasma Spray, APS)工艺制备的热障涂层呈典型的片层状结构,热导率较低,隔热效果好,但其表面粗糙度高,喷涂过程中容易导致叶身气膜孔堵塞,涂层抗冲蚀性能差,应变容限低,一般用于静子件。自 20 世纪 60 年代等离子喷涂技术应用于热障涂层制备以来,等离子喷涂工艺获得了长足的发展,主要向高能、高速、真空(可控气氛)等方向发展,同时在高稳定性、高制备效率、轴向送粉、液体给料、多功能集成技术和实时控制技术等方面也获得了较大的进展,国外等离子喷涂技术制备的热障涂层质量稳定性和服役寿命得到了进一步提升,至今为止,多数导向叶片表面仍然采用等离子喷涂技术制备热障涂层。

### 2.2 EB-PVD 制备技术

EB-PVD 技术的设备及工作原理如图 2 所示。使用该技术几乎可以蒸发所有物质,涂层与基体的结合力优异,且涂层致密,成分控制准确,达到低污染及较高的热效率。EB-PVD 热障涂层呈典型的柱状晶结



构,具有较高的应变容限和抗冲蚀性能,使其具有比等离子喷涂热障涂层更优越的耐热循环性能和更长的使用寿命,因此被用于涡轮转子件和要求苛刻的静子件。

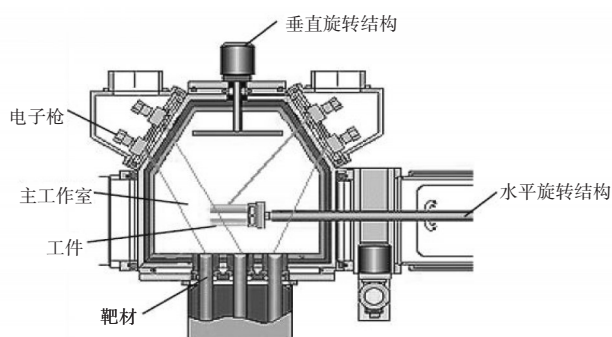


图2 EB-PVD设备及工作原理

### 2.3 其他制备技术

在其他热障涂层制备技术方面,国外近年来虽然陆续开发了液料等离子喷涂、激光增强化学气相沉积、电子束直接蒸发沉积、等离子物理气相沉积等工艺,但多数工艺技术成熟度尚不能满足应用需求。其中等离子物理气相沉积工艺结合了等离子喷涂和电子束物理气相沉积工艺的优点,使得涂层具有支晶生长强烈的柱状晶结构,在保证涂层隔热效果优于EB-PVD涂层的同时,其涂层寿命已经与EB-PVD涂层寿命水平相当,甚至略高,西方发达国家航空发动机公司已经展开该工艺制备热障涂层的应用研究工作。

## 3 涡轮叶片热障涂层技术的应用

### 3.1 国外应用情况

欧美等西方发达国家一直高度重视热障涂层技术的研究与应用,双层结构热障涂层在国外已经获得大规模应用。俄罗斯和乌克兰等国家采用电子束物理气相沉积制备的热障涂层也应用于发动机上,乌克兰巴顿焊接研究所现已具备为美国PW公司与GE公司批量生产热障涂层的能力。美国推重比8.7~10的F414发动机的高、低压涡轮叶片、推重比10一级F119发动机的高压涡轮叶片上均涂覆了热障涂层;国外E/F/G级重型燃气轮机中涡轮叶片表面也均采用了热障涂层技术。

20世纪70年代中期,双层涂层系统热障涂层研究获得突破性进展,在J75涡喷发动机涡轮工作叶片上得到了成功的试验验证<sup>[15]</sup>;80年代初,PW公司成功

开发了等离子喷涂热障涂层PWA264,其陶瓷面层是质量分数为8%的氧化钇部分稳定的氧化锆(8YSZ);90年代,GEAE公司成功地在CF6-50发动机第2级涡轮导向叶片上采用了真空等离子喷涂MCrAlY黏结层和大气等离子喷涂陶瓷层的热障涂层,在CF6-80发动机的第1级工作叶片上采用PtAl黏结层和电子束物理气相沉积陶瓷层的热障涂层,第2级涡轮导向叶片采用了大气等离子喷涂MCrAlY黏结层和大气等离子喷涂陶瓷层的热障涂层。

国外地面重型燃气轮机热障涂层的研制以西门子、GE和三菱公司为代表,F级燃机曾采用低压等离子喷涂NiCoCrAlY黏结层制备,虽然致密度高,抗氧化性能好,但考虑到成本因素,早已将低压等离子喷涂工艺改成了超声速火焰喷涂且应用至今,其涂层一般由超声速火焰喷涂NiCoCrAlY黏结层和大气等离子喷涂YSZ层组成。国外燃机涂层的黏结层采用双层结构,内层靠近基体侧采用小粒径粉末,结构致密,主要提供Al的供应,外层采用大粒径粉末,主要形成粗糙的表面,以提高黏结层与YSZ陶瓷层的结合程度。

目前,国外在役发动机高压涡轮叶片热障涂层应用的主要材料及制备技术见表1。从表中可见,欧美发达国家MCrAlY黏结层制备技术主要以低压等离子喷涂和超声速火焰喷涂为主,8YSZ陶瓷层制备技术主要以APS和EB-PVD为主。

表1 国外主要型号发动机高压涡轮叶片热障涂层批量应用情况

| 类型        | 型号                | 部件      | 涂层               | 工艺            |
|-----------|-------------------|---------|------------------|---------------|
| 战斗机用发动机   | F414              |         | 8YSZ             | EB-PVD        |
|           | F119              | 工作叶片    | 8YSZ             | EB-PVD        |
|           | F110              | 工作叶片    | PtAl/8YSZ        | 电镀+渗层/EB-PVD  |
| 大运/大客用发动机 | CF6-80            | 第1级工作叶片 | PtAl/8YSZ        | 电镀+渗层/EB-PVD  |
|           | CF6-50            | 第2级导向叶片 | MCrAlY/8YSZ      | LPPS/APS      |
|           | CFM56-7           | 第1级导向叶片 | 铝化物/8YSZ         | 渗层/EB-PVD     |
|           | PW2000            | 第1级工作叶片 | MCrAlY/8YSZ      | EB-PVD/EB-PVD |
| 重型燃气轮机    | 7FA TECO baseline | 第1级导向叶片 | CoCrAlY/8YSZ     | HVOF/APS      |
|           |                   |         | NiCrAlY/8YSZ     | LPPS/EB-PVD   |
|           |                   | 第1级工作叶片 | NiCoCrAlY/8YSZ   | LPPS/APS-DVC  |
|           |                   |         | 改性NiCoCrAlY/8YSZ | LPPS/EB-PVD   |

### 3.2 中国应用情况

中国在热障涂层的制备工艺研究方面起步较晚。20世纪80年代初开始采用等离子喷涂工艺制备热障涂层,并逐步在航空发动机燃烧室的部件上应用。

Guo 等<sup>[16]</sup>于 2002 年在国内最先报道了将 EB-PVD 技术用于涡轮工作叶片热障涂层的制备。经过多年的研制及逐步应用,中国涂层的制备工艺获得了显著的发展,超声速高能等离子喷涂工艺在导向叶片表面获得了批量应用。同时国内各高校和科研院所系统研究了 EB-PVD、APS 工艺过程中的物理化学本质及涂层形成机理,为涂层性能调控和质量控制奠定了良好的基础。目前中国航空发动机和燃气轮机涡轮导向叶片表面应用的黏结层主要为 NiCrAlY、NiCrAlYSi、NiCoCrAlY、CoCrAlY 等,其制备工艺主要以 APS 和 HVOF 为主;陶瓷面层成分均为 8YSZ,制备工艺为 APS 和 EB-PVD;高压涡轮工作叶片热障涂层的黏结层材料主要为 NiCrAlYSi、NiCoCrAlY、CoCrAlY,制备工艺以真空电弧镀、EB-PVD 为主,8YSZ 陶瓷面层使用 EB-PVD 工艺制备。由于对工艺过程的自动化控制和参数的闭环控制做得不到位,热障涂层制备工艺稳定性和一致性与国外发达国家差距较大。

中国的重型燃气轮机由于长期采用对外合作方式,其热障涂层尚未形成体系,对于燃气轮机叶片热障涂层生产成本的关注度也不够。没有针对燃气轮机叶片的实际工况和叶片实际情况,有针对性地开展技术研究,其工艺路线与航机类似,但叶片尺寸和功能却完全不同,势必造成性价比低的现状。目前燃气轮机高压涡轮导向叶片应用了 CoCrAlY 或 NiCoCrAlY 金属黏结层及 APS-8YSZ 热障涂层,其第 1 级工作叶片(动叶片)应用了 EB-PVD 热障涂层。针对国外 F 级燃气轮机开展了叶片热障涂层的修理工作,中国初步掌握了燃机叶片热障涂层去除和再涂覆技术,目前修理的燃机叶片已经完好服役 6000 h。

#### 4 涡轮叶片热障涂层主要失效行为

热障涂层的特殊性能取决于涂层材料特性以及涂层特殊的组织结构,而上述材料特性及组织结构优化设计及精细化控制取决于涂层在复杂多耦合因素下的退化失效机制,热障涂层寿命周期内性能影响因素如图 3 所示。

热障涂层内存在环境/陶瓷层/热生长氧化层/金属黏结层/高温合金基体多个界面,这些界面在高温使用过程中随温度和时间发生动态变化并由此引起涂层内应力的动态变化;同时,航空发动机叶片服役环境非常恶劣,承受复杂的热、力、环境沉积物、高频

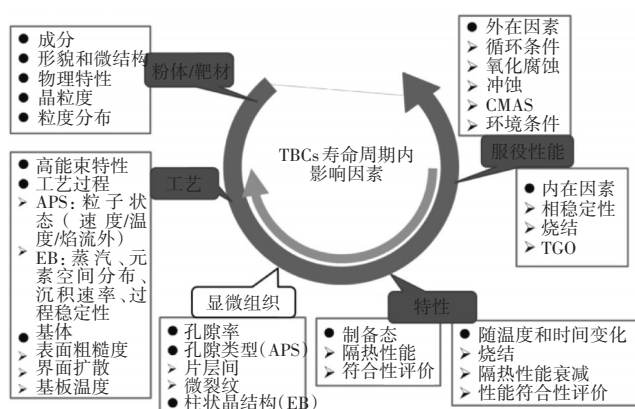


图3 热障涂层寿命周期内性能影响因素

振动等多载荷的耦合作用,由于以上原因,发动机叶片热障涂层被公认为是结构最复杂、服役环境最恶劣而失效模式最复杂多变、工作寿命最难以预测的一种防护涂层。

#### 4.1 TGO 引起失效

国外针对热障涂层组织结构演变与失效机理开展的研究表明<sup>[8]</sup>,热障涂层材料热膨胀系数的不匹配引起的热应力以及涂层内热氧化层(Thermally Grown Oxide, TGO)的形成与生长是导致涂层失效的主要原因。由于 TGO 与基体的热膨胀不匹配, TGO 附近可产生高达 3~6 GPa 的压应力。此外,在 TGO 层生长过程中发生  $\theta$  相到  $\alpha$  相的转变,并伴随着一定程度的体积膨胀,将产生高达 1 GPa 的压应力。与任何处在压应力状态下的薄膜一样, TGO 总是倾向于在平面内扩展,以释放储存在其中的晶格畸变能,降低应力。当受到相邻涂层的束缚时, TGO 便倾向于在垂直于界面的方向上变形,以获得较大的表面积,即发生褶皱,同时也伴随着黏结层的黏塑性形变。在这一过程中, TGO 向相邻涂层施加了较大的拉应力,导致其周围涂层内裂纹的萌生。在经过等温氧化处理或热循环之后,裂纹逐渐扩展,并且当一定数量的相邻裂纹发生桥连时,涂层最终剥落。

随着 Al 的消耗和 Ni、Co、Cr 等元素向 TGO 方向的扩散并穿过 TGO 层,在 TGO 和黏结层/TGO 和 TBC 之间生成了以 Ni、Co、Cr、Al 等混合氧化物组成的尖晶石等新相,由于尖晶石是脆性相,在应力作用下容易发生脆性断裂,从而造成涂层分层剥裂而失效。值得注意的是,涂层制备过程引起的界面和层内的残余应力分布、样品的几何尺寸和外形引起的应力分布以及测试方法等对涂层的失效模式及寿命均有很大影响。

## 4.2 CMAS引起失效

近年来,国内外均在关注环境沉积物 CMAS ( $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ )是导致热障涂层过早失效和逐层剥落的主要诱因<sup>[1]</sup>,某高导叶片叶盆涂层因 CMAS 沉积严重而脱落(如图4所示),且 CMAS 沉积物是无法从根源防治的外来物,其具有较低的熔点,会熔融渗入涂层内部,不但会溶解 8YSZ 陶瓷层,且会加速涂层的烧结和相变失稳;同时由于其具有脆性,且表面附着后会引致热不匹配性等,均会导致涂层过早失效。因此 CMAS 引起的失效被学术界和工程界认为是目前高性能热障涂层应用所必须解决的核心问题。

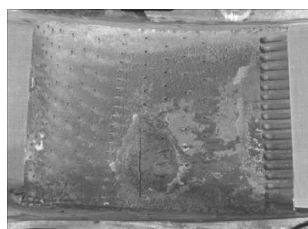


图4 某高导叶片叶盆涂层因 CMAS 沉积严重而脱落

CMAS 作为环境沉积物的一种,来自于大气中悬浮的微小灰尘颗粒等。航空发动机运行时,CMAS 颗粒被吸入发动机内部,堵塞发动机的连接部件和管道,冲刷飞机发动机叶片,熔融状态的 CMAS 侵蚀腐蚀叶片上的热障涂层。随着飞机发动机技术的快速发展,涡轮前进口温度显著提高,逐渐达到并超过了 CMAS 的低共晶熔点,由 CMAS 引起的热障涂层失效愈发严重,因此受到越来越多的重视。

总而言之,CMAS 对 TBCs 的破坏主要是热化学和热机械作用。CMAS 侵蚀腐蚀,CMAS 对 YSZ 陶瓷层的密实作用,引起涂层的热膨胀系数和热导率等关键性能发生改变,最终导致涂层产生分层、开裂和剥落。关于热障涂层的 CMAS 防护思路主要有:(1)阻止 CMAS 熔化后的渗入(在涂层表面形成致密层,阻止 CMAS 的渗入);(2)阻止渗入后引起的氧化锆晶型转变(促进形核使 CMAS 结晶);(3)阻止在陶瓷层渗入区域产生压缩等。

Julie 等<sup>[17]</sup>发现等离子喷涂  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  和  $\text{YSZ+Al+Ti}$  热障涂层能与 CMAS 发生反应生成稳定的结晶产物而有效阻止 CMAS 的渗入;Krämer 等<sup>[18]</sup>发现 EB-PVD  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  热障涂层的柱状晶间隙能迅速被 CMAS 与  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的反应产物填充而阻止 CMAS 的进一步渗入。

## 5 结束语

经过几十年的发展,中国航空发动机和燃气轮机

涡轮叶片热障涂层虽然已经广泛应用,但仍没有真正掌握涂层组织结构与涂层服役环境、材料、制备工艺的匹配性,没有建立材料—制备工艺—性能—服役环境匹配性的有机关联,必须从工程化应用稳定性入手,在基础理论的指导下彻底解决,才能满足中国航空发动机和燃气轮机飞速发展的需求。

随着航空发动机向高推重比方向发展,原有的热障涂层已不能满足航空发动机的发展需求,因此亟需发展新型热障涂层。新一代热障涂层未来的发展方向主要包括以下几方面:

- (1) 1300℃以上新型超高温热障涂层陶瓷层材料。
- (2) 1200℃以上抗超高温氧化并与先进单晶高温合金界面匹配的新型黏结层材料。
- (3) 新一代长寿命热障涂层的制备技术。
- (4) 先进热障涂层表征方法。
- (5) 抗 CMAS 防护技术。

### 参考文献:

- [1] 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,2009,28(9):18-26.  
GUO Hongbo, GONG Shengkai, XU Huibin. Progress in thermal barrier coatings for advanced aeroengines[J]. Materials China, 2009, 28(9): 18-26. (in Chinese)
- [2] 徐庆泽,梁春华,孙广华,等.国外航空涡扇发动机涡轮叶片热障涂层技术发展[J].航空发动机,2008,34(3):52-56.  
XU Qingze, LIANG Chunhua, SUN Guanghua, et al. Development of thermal barrier coating for foreign turbofan engine turbine blade [J]. Aeroengine, 2008, 34(3): 52-56. (in Chinese)
- [3] DeMasi-Marcin J T, Gupta D K. Protective coatings in the gas turbine engine[J]. Surface & Coatings Technology, 1994, 68-69: 1-9.
- [4] Nickel H, Clemens D, Quadackers W J, et al. Development of NiCrAlY alloys for corrosion resistant coatings and thermal barrier coatings of gas turbine components[J]. Journal Pressure Vessel Technol, 1999, 121(4): 384-387.
- [5] Tolpygo V, Clarke D. Surface rumpling of a (Ni, Pt) Al bond coat induced by cyclic oxidation[J]. Acta Materialia, 2000, 48(13): 3283-3293.
- [6] Haynes J, Pint B, More K, et al. Influence of sulfur, platinum, and hafnium on the oxidation behavior of CVD NiAl bond coatings[J]. Oxidation of Metals, 2002, 58(5-6): 513-544.
- [7] Pint B, Hobbs L. The oxidation behavior of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -dispersed  $\beta$ -NiAl[J]. Oxidation of Metals, 2004, 61(3-4): 273-292.
- [8] Guo H B, Cui Y J, Peng H, et al. Improved cyclic oxidation resistance of electron beam physical vapor deposited nano-oxide dispersed  $\beta$ -NiAl coatings for Hf-containing superalloy[J]. Corrosion Science, 2010, 52(4): 1440-1446.



- [9] Guo L, Guo H B, Gong S K, et al. Improvement on the phase stability, mechanical properties and thermal insulation of  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$  by  $Gd_2O_3$  and  $Yb_2O_3$  co-doping[J]. Ceramics International, 2013, 39(8):9009-9015.
- [10] Sun L L, Guo H B, 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, 2012, 39(3):3447-3451.
- [11] Cao X Q, Vassen R, Stoeber D. Ceramic materials for thermal barrier coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(1):1-10.
- [12] Ma W, Gong S K, Xu H B, et al. The thermal cycling behavior of Lanthanum-Cerium Oxide thermal barrier coating prepared by EB-PVD [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(16-17):5113-5118.
- [13] Vassen R, Cao X Q, Tietz F, et al. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(8):2023-2028.
- [14] Guo L, Guo H B, Gong S K, et al. Improvement on the phase stability, mechanical properties and thermal insulation of  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$  by  $Gd_2O_3$  and  $Yb_2O_3$  co-doping[J]. Ceramics International, 2013, 39(8):9009-9015.
- [15] Miller R A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1997, 6:35-42.
- [16] Guo H B, Peng L Q, Gong S K, et al. Progress in EB-PVD thermal barrier coatings[J]. Thermal Spray Technology, 2009, 1(2):7-14.
- [17] Drexler J M, Gledhill A D, Shinoda K, et al. Jet engine coatings for resisting volcanic ash damage[J]. Advanced Materials, 2011, 23(21):2419-2424.
- [18] Kramer S, Yang J, Levi C G. Infiltration-inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(2):576-583.

(编辑:刘 静)