基于TBC技术的航空发动机热端部件保护结构

吴彩彬,杨润浦,单智洋,李 娜

南昌航空大学飞行器工程学院, 江西 南昌

收稿日期: 2024年3月15日; 录用日期: 2024年4月23日; 发布日期: 2024年4月30日

摘要

热障涂层在航空发动机中被用作热端部件的保护结构,能有效保证航空发动机热端部件正常运转,是一种能显著提高其工作效率和寿命的表面防护技术。航空发动机的热端件占航空发动机总重量的40%~60%,这些热端件的性能几乎决定了航空发动机的主要性能,所以TBC技术的研究和发展在如今看来至关重要。本文主要介绍了热障涂层系统的分类、具体结构、制备方法,MCrAlY合金粘结层材料和Pt-Al合金粘结层材料的研究进展,介绍了单元素掺杂改性YSZ涂层陶瓷材料和多元素掺杂改性YSZ涂层陶瓷材料的研究进展,以及对热障涂层技术的失效机理进行简要的介绍。在文章的最后,对热障涂层材料方面和失效分析方面的未来发展趋势和方向进行展望。

关键词

航空发动机热端部件,热障涂层,保护结构,涂层材料,涂层失效机理

Protective Structure of Aero-Engine Hot End Components Based on TBC Technology

Caibin Wu, Runpu Yang, Zhiyang Shan, Na Li

Aircraft Engineering Institute of Nanchang Hangkong University, Nanchang Jiangxi

Received: Mar. 15th, 2024; accepted: Apr. 23rd, 2024; published: Apr. 30th, 2024

Abstract

Thermal Barrier Coating (TBC) is used as a protective structure for hot end components in aero-engine, which can effectively ensure the normal operation of aero-engine hot end components, and it is a kind of surface protection technology that can significantly improve their working efficiency and life time. Aero-engine hot end components account for 40~60% of the total weight of the aero-engine, and the performance of these hot end components almost determines the main performance of the aero-engine, so the research and development of the TBC technology

seems to be crucial nowadays. This paper mainly introduces the classification, specific structure, and preparation method of thermal barrier coating system, the research progress of MCrAlY alloy bonding layer material and Pt-Al alloy bonding layer material, the research progress of single-element doped-modified YSZ coating ceramic material and multi-element doped-modified YSZ coating ceramic material, as well as a brief introduction to the failure mechanism of thermal barrier coating technology. At the end of the article, the future development trends and directions of thermal barrier coating materials and failure analysis are prospected.

Keywords

Aero-Engine Hot End Components, Thermal Barrier Coatings, Protective Structures, Coating Materials, Coating Failure Mechanisms

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). <u>http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u> CC Open Access

1. 引言

航空发动机被形象地描述为飞机的心脏,它的性能和技术水平直接反映了一个国家的工业水平。因此,航空发动机被广泛认为是现代工业的重要支柱。为了提高航空发动机的推力和燃烧效率,则必须提高内部燃烧环境的温度[1],但是目前航空发动机热端部件所用材料的使用温度已经接近极限,意味着金属耐高温性能想要进一步的提高是非常困难的,尤其是发动机火焰筒在工作的时候处于高温高压的环境下,需长时间抵御燃气的灼烧、腐蚀作用,工作环境十分恶劣,致使火焰筒的寿命比起其他发动机零件要短得多[2]。因此,开发热障涂层(TBC)新技术作为航空发动机热端部件上的保护结构在如今看来已成大势所趋。

热障涂层(TBC, Thermal Barrier Coating)的概念最早由美国宇航局利维斯研究中心在 20 世纪 50 年代 提出,旨在提高燃气涡轮叶片和火箭发动机零部件的耐高温和抗腐蚀性能。随后,在 60 年代,美国宇航 局率先将这一技术成功应用于 X-15 火箭飞机的燃烧室和喷气管上,取得了显著效果[3],如图 1 所示。 经过一段时间的探索,在 20 世纪 80 年代初,美国取得了重大突破,为全球热障涂层技术打下坚实的基 础。



Figure 1. X-15 hypersonic rocket aircraft 图 1. X-15 超高声速火箭飞机

航空发动机热端部件主要包括涡轮叶片、燃烧室火焰筒、涡轮盘、导向叶片、尾喷管等与高温燃气

直接接触的发动机零部件,占航空发动机总重量的40%~60%,航空发动机的主要性能几乎取决于这些热 端零部件的性能,所以热障涂层技术作为提高这些零部件性能的关键技术,已经得到了广泛应用,图 2 所示为涂覆了热障涂层的发动机热端件。热障涂层保护结构可以明显提高发动机所能承受的温度,进一 步减少燃料的消耗,提高发动机效率,延长热端部件使用寿命,确保发动机安全及可靠运行,是航空发 动机热端部件不可缺少的一种保护结构。本文分别从热障涂层系统结构及材料和热障涂层失效机理两个 方面来介绍热障涂层体系及现如今的研究发展状况。



Figure 2. Engine hot end pieces coated with thermal barrier coating [4] [5] **图 2.** 涂覆了热障涂层的发动机热端件[4] [5]

2. 热障涂层系统结构及材料

2.1. 热障涂层(TBC)结构阐述

在过去数十年里,热障涂层(TBC)技术得到了很好的发展,结构体系方面发展出双层、多层、梯度等 结构形式[6],图 3 为不同结构的热障涂层简化图。在航空发动机上,常采用双层热障涂层保护结构,是 由金属粘结层和高耐热、隔热性好的陶瓷表层组成。这种层合型金属陶瓷复合涂层结构可以有效降低热 端部件的工作温度,提高其抗高温、耐腐蚀和抗磨损能力[7]。



Figure 3. Simplified diagram of thermal barrier coatings with different structures [8] 图 3. 不同结构的热障涂层简化图[8]

在航空发动机热端部件上,常采用等离子喷涂(PS)和电子束物理气相沉积(EB-PVD)这两种先进的技 术方法来制备热障涂层保护结构。这些热障涂层通常由耐高温材料组成,以提供对发动机部件的保护, 并提高其性能和寿命。目前世界上等离子喷涂技术已相对成熟,可根据设备形式的不同进行细分,如低 压等离子喷涂、真空等离子喷涂等。相较于 PS 工艺,EB-PVD 技术具有明显优势,如延长热循环寿命、 提高涂层表面光洁度、控制涂层结构更加简便、增强抗氧化和抗热腐蚀性能,并提高涂层结合力等。 热障涂层保护结构主要包括四个部分,具体介绍见表 1:

组成部分	具体材料	作用
基体(Matrix)	受保护的热端部件	对热障涂层起承载作用
金属粘结层(Bond Coat, BC)	一般为高温合金 MCrA1Y (M 代表 Ni、 Co 或 NiCo 合金)或高温合金 Pt-Al	起到提高涂层与基材间物理相容性的基 材的作用
热生长氧化物层(TGO)	致密的 Al ₂ O ₃ 薄膜	能够有效阻止外部氧气向基材内部扩散, 从而起到保护热端零部件的作用,延长其 寿命并增加其耐热性和抗氧化能力
陶瓷面层(TC: Top Coat)	通常为 6 wt.%~8 wt.% Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ (YSZ)	具有优越的热障和耐热冲击性能,减少了 高温环境下涂层内部的残余应力;其次较 高的断裂韧性,使得内部裂纹不易扩展, 从而使涂层在工作环境中能够有效地保 持良好的效果

 Table 1. Overview of thermal barrier coating protection structures [7]

 表 1. 热障涂层保护结构概述[7]

下面两张图片示意了热障涂层微观结构及工作原理,图 4 为微观下的热障涂层结构,图 5 为应用于 叶片的热障涂层工作原理示意图。



Figure 4. Thermal barrier coating structure in microscopic view [9] 图 4. 微观下的热障涂层结构[9]



Figure 5. Schematic diagram of the working principle of thermal barrier coatings applied to blades [10] 图 5. 应用于叶片的热障涂层工作原理示意图[10]

2.2. 热障涂层(TBC)---金属粘结层

粘结层一般选取高温合金 MCrAlY 或高温合金 Pt-Al 制备,该结构不仅可以减少因材料热膨胀系数 不匹配而产生的应力影响,同时其表面易生成 Al₂O₃,而 Al₂O₃正是保护性氧化膜 TGO 的主要成分,使 基体合金的抗氧化性能得到提升,在陶瓷涂层和基体材料之间起了至关重要的作用。

此外,粘结层还起到提高涂层与热端件间物理相容性的基材的作用,充当涂层与热端件之间良好的 介质。粘结层的组成对其在热循环过程中形成的热氧化膜性质以及与基体的结合和剥离行为等方面具有 至关重要的影响。在热循环中,粘结层应不形成脆性相,同时,能与金属基体形成良好的界面,以减少 在零件使用过程中基体和粘结层性能的降低[3]。

2.2.1. MCrAlY 合金粘结层材料

自上世纪 70 年代以来, MCrAIY 已被广泛应用于航空发动机叶片上的抗氧化防护涂层或者用作热障 涂层(TBC)的粘结层[11]-[17]。MCrAIY 材料具有优异的抗氧化性能和耐热强度,能够有效地保护叶片表 面免受高温气流和气体中的氧化物侵蚀。同时,MCrAIY 材料的热膨胀系数与基体金属相匹配,有助于 降低保护涂层与基体之间的残余应力,提高保护涂层的附着性和稳定性。由于其卓越的性能和可靠性, MCrAIY 涂层已经成为航空发动机热端部件首选的合金粘结层材料。这种涂层具有出色的抗氧化、抗热 腐蚀和粘附性能,能够有效保护基材并延长部件的使用寿命。在航空航天工业中,MCrAIY 涂层已经得 到广泛应用,为发动机零部件提供了可靠的保护和性能提升。

M 主要有 Fe、Ni、Co 以及 Ni 和 Co 共掺等几种选择; Co 可提高界面结合性; Cr 含量通常大于 20%, 含量占比较高,这是因为加入的 Cr 元素能够促进致密 Al₂O₃层的快速形成,同时提升抗热腐蚀性能; Al 元素在工作过程中会与环境中的 O₂发生反应,并生成一层具有抗氧化能力的 Al₂O₃层;稀土元素 Y 则在 其中起到钉扎氧化物的作用,改善界面结合性,减缓氧化层生成速度,提高粘结层的抗氧化性能[18]。在 低于 1050℃的环境中,MCrAlY 涂层表现出优异的抗氧化性能,但在高于 1100℃的工作环境下,涂层表 面会形成大量以 Al₂O₃为主的热生长氧化层(TGO)。由于 TGO 层与基体之间存在较大的热膨胀差异,层 间会受到较大的压应力累积,同时在 TGO-BC (粘结层)界面产生促使涂层界面分离的面外拉应力,导致 粘结层界面的变形加速氧化层的断裂[19]。图 6 所示为热障涂层 TGO 服役后附近区域截面 SEM 图。



Figure 6. SEM image of cross-section in the vicinity of the thermal barrier coated TGO after service [9] 图 6. 热障涂层 TGO 服役后附近区域截面 SEM 图[9]

为了满足更高的使用要求,提升 MCrAlY 涂层的性能,相关科研工作者对其进行了大量的研究, Andrea 等[20]通过 EB-PVD 法分别制备了添加了 Hf 和 Zr 的 NiCrAlY 涂层,研究发现,TBC 沉积后 TGO 的结构和厚度也取决于掺杂含量。稀土元素含量越高,纯 Al₂O₃ TGO 和 7 YSZ 之间的稀土氧化物层越厚、 越连续。稀土氧化物开始形成为局部岛屿,当稀土元素含量较低时,并随着掺杂水平的上升而增加数量 和大小,当掺杂水平达到 0.3 at.% Hf 和 1.0 at.% Zr 时,稀土氧化物层变得连续。与参考物相比,整个 TGO 厚度(Al₂O₃ + 稀土氧化物)随着更高的稀土元素含量呈现增加趋势(图 7 中的圆点虚线),两种 RE 元素的 情况类似,如图 8 所示。在 1100℃的循环测试中,改进过的 MCrAIY 涂层表现出了明显的寿命延长。Hf 的掺杂量在 0.15~0.6 at.%时,实现了超过 3000 次的循环。在 0.3 at.%的 Zr 掺杂量下涂层有着较高的寿命 (约 2800 次),但随着掺杂量的增加,尖晶石的生成量增多,寿命反而会降低,如图 7 所示。Meng 等[21] 对 MCrAIY 涂层的表面进行了表面预聚集(SPA)处理。在 SPA 处理过程中,沉积的氧化铝薄膜在表面形 成了大量的平均粒径为 200 nm 和 1 μm 的 α-Al₂O₃颗粒。这些 α-Al₂O₃颗粒分别使 LPPS 和 APS 涂层的抗 氧化性能提高了 3 倍和 8 倍。







Figure 8. Variation curve of TGO thickness with doping element content [20]
图 8. TGO 厚度随掺杂元素含量的变化曲线[20]

目前,改善 MCrAlY 涂层的微观结构特性和高温氧化行为的方法主要包括各种改性工艺和添加活性

元素或其氧化物等。改性工艺涵盖了纳米结晶、SPA (熔喷氧化)、活性元素合金化、ODS 改性[22]、火花 等离子烧结(SPS)、激光处理以及多层或梯度涂层开发等。然而,这些改性工艺大多会增加加工成本,同 时部分工艺可能会引起涂层的内部氧化倾向增加、附着力降低以及结构偏移等问题。因此,实现对 MCrAlY 涂层进行大规模改性并标准化规划仍然具有一定复杂性[18]。

2.2.2. Pt-Al 合金粘结层材料

另一种用于制备粘结层的材料是 Pt-Al,常用于镍基高温合金基体表面。制备方法一般有化学气相沉积法[23]或电镀 Pt⁺渗铝法[24]这两种方法。Pt-Al 粘结层具有优异的高温抗氧化和机械性能,能够提高合金基体的耐热性和抗腐蚀性,因此在航空发动机等高温工作环境下被广泛应用。通过选择合适的制备方法和工艺参数,可以实现 Pt-Al 粘结层的精密控制和优化,为高温合金的性能提升和部件寿命延长提供重要支持。

在制备过程中,由于 Ni 的扩散作用,在基体附近形成 β-(Ni, Pt)Al 相, Pt 使涂层与基体之间的元素 扩散减少,增强涂层组织的稳定性,使涂层长期保持较高的 Al 浓度,形成一层稳定的 α-Al₂O₃保护膜, 使循环氧化寿命显著延长。该金属粘结层的另一显著优点是具有极佳的高温断裂韧性,粘结层内部的动 态再结晶在使用温度超过 750℃时,会明显提高涂层的断裂韧性,从而有助于提高涂层的应变容限。但 形成大颗粒的 β-(Ni,Pt)Al,会导致基体高温合金的抗蠕变性能降低 10%~40%。这说明在设计 Pt-Al 涂层 时,需要权衡涂层结构之间的关系,才能使应用效果达到最佳[24] [25]。

现如今最常用的粘结层体系是 MCrAlY 和 Pt-Al,这两种体系都具有出色的抗氧化能力。相比于 MCrAlY, Pt-Al 更适合用于温度更高且对基体力学性能要求较低的叶片。除了以上两种高温合金,其他 的高温合金也非常具有应用价值,例如 NiAl 中含有较高的铝元素,在 1200℃及以上的高温下能够形成 稳定、平整的保护性氧化膜,因此被认为是未来新一代高温合金叶片的候选粘结层材料之一。

综合来看,不同的金属粘结层材料在涂层领域各有优劣,需要根据具体的使用情况选择适合自己的 材质。MCrAlY 涂层具有优异的氧化和热腐蚀抗性,适用于要求高循环寿命和抗蠕变性能的场合[3]。而 Pt-Al 合金具有很好的高温断裂韧性和氧化寿命延长效果,适用于要求高温下涂层稳定性和良好的断裂性 能的场合[3]。在选择金属粘结层材料时,需要考虑到涂层的性能要求、使用条件、成本等因素,综合权 衡各种因素才能选择到最适合的材料。此外,改性合金的研究和应用也为提高涂层性能提供了新的方向, 可以通过改变合金成分和工艺来优化涂层的性能,提高其在高温环境下的稳定性和耐受性。因此,在实 际工程中,需要根据具体情况灵活运用不同的金属粘结层材料,以满足不同的使用需求,最大限度地发 挥涂层的保护效果,确保所涂层材料的高效稳定运行。

2.3. 热障涂层(TBC)——陶瓷面层

热障涂层保护结构中的陶瓷面层,主要功能是减少热量传导,并具有抗高温氧化和耐热腐蚀的特性。 这种涂层材料通常具有较高的熔点、较低的密度、低导热率和高热发射率,并与基材的热膨胀系数相匹 配。常用 6%~8%氧化钇(Y₂O₃)部分稳定氧化锆(ZrO₂)来制备。

为了改善 YSZ 的热物理性能,研究人员正在尝试通过单一或共混添加稀土氧化物和其他氧化物来提高其性能。

2.3.1. 单元素掺杂改性 YSZ 涂层陶瓷材料

稀土氧化物 R₂O₃ (其中 R 为 La 至 Lu、Sc、Gd 等)改性 YSZ (氧化钇部分稳定的氧化锆)是目前研究 较多的一种改性方法。其中, Sc³⁺是一种常用的稀土改性元素[26] [27], 其离子半径与 Zr⁴⁺相近, 有助于 提高 YSZ 的结构稳定性和性能。Leoni M 等人[26]的研究表明, 在 YSZ 中加入适量的 Sc₂O₃ 可以显著提 高其在高温下的相稳定性。具体实验结果显示,含有 6.57% Sc₂O₃、1.00% Y₂O₃和氧化锆的材料在 1400 摄氏度热处理 100 小时后,再在 1480 摄氏度下处理 24 小时,仍然保持了 96.7%的亚稳态四方相结构[26], 图 9 为 1600 摄氏度下烧结 24 小时的掺杂改性 YSZ 材料的相分析。这表明 Sc₂O₃的加入可以有效增强 YSZ 的相稳定性,延长其在高温下的使用寿命,并提高其耐高温氧化和腐蚀性能。因此,稀土氧化物 R₂O₃ 改性 YSZ 是一种有潜力的改性方法,可以通过调节稀土氧化物的种类和含量,优化和改进 YSZ 的结构 和性能,为陶瓷材料在高温环境下的应用提供更好的保护和稳定性。



Figure 9. Phase analysis results of doped modified YSZ materials sintered at 1600 degrees Celsius for 24 hours [28]

LREE: Light Rare Earth Element (Big Ion Radius) HREE : Heavy Rare Earth Element (Small Ion Radius)



图 10. (a) 添加剂稀土离子的半径大小与单斜相形成之间的关系; (b) Zr 和 Hf 的原子质量差[28]

掺杂元素会对 YSZ 涂层的热物理性质产生显著影响。当掺杂元素的离子半径与 Zr⁴⁺有较大差异时,

图 9.1600 摄氏度下烧结 24 小时的掺杂改性 YSZ 材料相分析结果[28]

会造成晶格畸变,从而使 YSZ 涂层的导热性能烧结性能得到优化,但同时也会使涂层的力学性能减弱。 而当掺杂元素的离子半径与 Zr⁴⁺接近时,YSZ 涂层在高温稳定性方面表现出色。此外,当改性元素的离 子半径小于 Zr⁴⁺时,涂层的结合强度也会明显提高[18]。Raghavan 等[29]的研究结果表明,对于各种氧化 物,随着阳离子的半径从 Sc³⁺到 Y³⁺的增大,稳定能力会增强。这意味着当阳离子的半径逐渐增大时,氧 化物的稳定性也会相应提高。然而,随着阳离子半径从 Y³⁺到 La³⁺的进一步增大,稳定能力则会下降。这 说明在一定范围内,阳离子的半径大小对氧化物的稳定性有着显著影响,且存在一个最佳的半径范围, 超出此范围可能导致稳定性的降低。因此,在设计和选择改性元素时,需要综合考虑离子半径对 YSZ 涂 层性能的影响。合适的掺杂元素可以优化 YSZ 涂层的热物理性能,提高其在高温环境下的稳定性和耐久 性,同时维持其力学性能。这对于提高涂层的性能和延长其使用寿命具有重要意义。图 10 所示为添加剂 稀土离子的半径大小与单斜相形成之间的关系、Zr 和 Hf 的原子质量差。

2.3.2. 多元素掺杂改性 YSZ 涂层陶瓷材料

采用多元稀土元素共同掺杂 ZrO₂,不仅能降低热障涂层的导热性能,还能使材料的相稳定性、抗烧 结性等性能得到维持甚至提高,从而对稀土元素单一掺杂所带来的性能劣势进行部分弥补。此外,多元 素掺杂也有可能获得高温稳定性较好的亚稳态 t 相,使 YSZ 综合性能得到大幅提升,目前该材料已成为 当前研究 YSZ 改性的热点。



Figure 11. Thermal conductivity of three different ceramic layers of YSZ, EuYSZ, SmYSZ [30] 图 11. YSZ、EuYSZ、SmYSZ 三种不同的陶瓷层的热导率[30]

在中国民航大学李尧[30]的研究中,利用大气等离子喷涂技术制备了 YSZ 涂层、EuYSZ 涂层和 SmYSZ 涂层。研究结果表明,在温度升高的情况下,这三种涂料的热导率在 100℃至 900℃的范围内 都会降低。其中,EuYSZ 的热导率(1.21657 W/(m·K)~0.83525 W/(m·K))明显低于 YSZ 的(1.57065 W/(m·K)~1.20141 W/(m·K)),降幅约 30%。SmYSZ 的热导率(1.24167 W/(m·k)~0.86519 W/(m·k))较 YSZ 的热导率明显下降,降幅约为 28%,如图 11 所示。W. Fan 等[31]研究结论表明,在含氧量相同的样品中, 如果 Sc³⁺与 Zr⁴⁺的离子质量差值大于 Y³⁺与 Zr⁴⁺,不论是理论计算值还是试验测量值,Sc₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ 材料热导率均要比 6 wt.%~8 wt.% Y₂O₃-ZrO₂低 20%~28%。Shen Y 等[32]结论表明,Ta₂O₅和 Y₂O₃共同 掺杂 ZrO₂,不仅可以降低材料热导率,还能通过中和晶格内的氧空缺,对 TGO 的生长起到抑制作用。 Wang Y 等人的结论表明,通过等离子喷涂在大气中制备的 Gd₂O₃掺杂 YSZ 涂层,不仅能保证热导率下 降,还能提高抗烧结性[33] [34]。由此可见,多元稀土元素掺杂 ZrO₂ 可以很好地降低热障涂层的导热性 能,使 YSZ 材料具有更好的性能表现。随着科学研究的不断进步,相信多元素掺杂改性 YSZ 陶瓷材料 将在未来被广泛应用于更多领域。通过多元素掺杂优化材料的性能和功能,提高其热稳定性和机械性能, 使其适用于更广泛的应用场景,这或许将为材料科学和工程领域带来新的发展机遇和可能性。

3. 热障涂层(TBC)失效机理

飞机发动机叶片在工作环境中受到高温、高压、高速颗粒冲击、环境颗粒侵蚀等多种复合因素影响。此外,隔热涂层体系中存在多个界面,不同外部条件下会导致涂层产生各种应力,最终导致涂层失效。 隔热涂层的失效是一种三维断裂现象,可以通过使用二维模型来描述。如图 12 所示。数值分析和建模对 研究隔热涂层(TBC)的可靠性和耐久性方面起着重要作用,特别是有限元模型在探究 TBC 的隔热性能和 断裂破坏机制方面具有高效性[35]。例如 GuoDun 等[36]通过有限元法研究了 CMAS 渗透对使用 EB-PVD 技术制备的 TBC 中残余应力和界面裂纹扩展的影响。杜浩等[37]通过应用生死单元法和建立双层 TGO 扩 散-氧化生长模型,研究了双层 TGO 生长对热障涂层界面失效的影响。王士峰等[38]利用代表体积单元法 构建了 NiCoCrAIY/YSZ 梯度热障涂层的二维微观有限元模型,分析了梯度层在不同相成分配比下的热物 理性能参数,进而将参数推广到三维多层涂层的实体模型中,研究了双层结构涂层和梯度结构涂层在热 循环过程中的热力学性能。



Figure 12. Coating failure mode schematic [35] 图 12. 涂层失效模式示意图[35]

航空发动机热端部件普遍采用热障涂层防护技术以增强其耐高温能力,然而其失效机制是复杂且多变的。主要表现为涂层的破损与剥离,该现象在受控的实验条件下往往与热生长氧化层(TGO)的发展密切相关。然而,在现实运转条件下,燃气中携带的微小杂质如 CaO、MgO、Al₂O₃、SiO₂等与涂层发生复杂作用,特别是这些微粒构成的熔融沉积物(CMAS)与 Y₂O₃反应,导致涂层性能降低,从而缩短其使用寿命。此外,高温环境下的气流中携带的微粒冲击涂层,也是导致涂层损伤的重要因素。在此情形下,TGO 界面受到的面外力的增加,会促进界面缺陷的形成,并加速涂层的脱落。

随着温度的提高,热障涂层正在面临一个新的挑战,即需要着手解决熔融硅酸盐腐蚀的问题[39] [40] [41]。在特定的航空条件下,如高灰尘环境、低飞行高度或海军飞机的低空巡航任务,必须关注由 CMAS 和硫酸盐沉积引起的涂层失效问题。CMAS 对黏结层 Y₂O₃的腐蚀作用,会诱发 ZrO₂的高温相变,引起涂层体积变化,最终导致涂层的破碎和剥离。此外,CMAS 的渗透会导致涂层的逐步消耗,

进一步降低其应变容忍度。熔融硫酸盐的沉积对涂层的破坏机制与 CMAS 相似。郭磊等[42]针对 Y₂O₃ 部分稳定的 ZrO₂ (YSZ)热障涂层在不同熔融硅酸盐作用下的腐蚀行为对比研究表明,在研究选取的 CMAS、CMAS + NaVO₃、CMAS + 海盐三种不同的熔体中,CMAS + 海盐熔体是对热障涂层内部渗透 能力最强的,在经过1250℃热处理4h后,可以发现其对热障涂层的渗透深度已经超过400 μm。其原因 大概可归结为CMAS 自身的性质会因盐类的加入而发生改变,增强了原本熔体对于热障涂层的渗透能力, 进而导致涂层内部甚至底部结构失效。天津大学辛会[43]的研究指出,CN 对于热障涂层来说是一个不可 忽视的隐患,当10 wt.%的 NaVO₃ 混入,不仅会导致热障涂层熔融温度下降 50℃左右,还会使涂层的粘 度降低。上海交通大学毋敌[44]的研究进一步发现不同 YO_{1.5} 含量的 YSZ 材料都存在优先晶界腐蚀,致 使 8YSZ 材料相比于其他材料表现出较差的 CMAS 腐蚀抗力,在 8YSZ 材料中 CMAS 腐蚀速率大约为 15 μm/h。

烧结现象在温度高于 1373 K 时尤为显著,导致陶瓷层内部柱状晶体的形态发生根本性变化,晶体间 连接加强,导致整个陶瓷层弹性模量的提升。这种结构变化伴随着柱状晶体簇的体积收缩,形成纵向的 裂缝,增强了 TGO 界面的面外应力,加速了界面缺陷的扩展及涂层的脱落,如图 13 所示。因此寻找到 抗烧结性能良好的材料至关重要,Saruhan 等[45]对比研究了采用 EB-PVD 技术制备的 LZ 涂层的抗烧结 能力。研究结果表明,同时在 1373 K 温度下煅烧 100 h 的条件下,LZ 涂层的比表面积降低了 0.86%,而 8YSZ 涂层降低了 0.94%。这意味着 LZ 涂层在高温条件下能够更好地保持其比表面积,从而具有更好的 保护效果。这一结论有助于指导材料科学领域中对涂层材料的选择和设计[46]。Lehmann [47]通过研究发 现,稀土离子取代 La 对热膨胀系数的影响并不完全符合随着原子序数增加而键能降低的规律。举例来说,LaEuZr₂O₇的热膨胀系数先增后减,其峰值为 10.6×10⁻⁶/K;Nd₂Zr₂O₇的热膨胀系数则先减后增,峰值为 9.6×10⁻⁶/K;而 Gd₂Zr₂O₇的热膨胀系数则呈线性增加,峰值为 10.4×10⁻⁶/K。其他离子的取代也会对热膨胀系数产生影响,甚至会导致其形成杂质相,尤其是当取代量较低时会不利于 P-结构的稳定。这表明 稀土离子取代对热膨胀系数的影响具有一定的复杂性,需要进行深入研究以更好地理解这种影响。



Figure 13. Comparison of feather shape before and after sintering of EB-PVD ceramic layer [48] 图 13. EB-PVD 陶瓷层烧结前后羽毛形状对比图[48]

Table 2. Two types of FOD [4	49]
表 2. FOD 的两种类型[49]	

类型	实验条件	现象
I 型 FOD	在常温下(800℃以下)进行冲蚀实验	涂层有明显的压实和塑性变形,但 没有形成明显的弯曲区域
II 型 FOD	在高温条件下(800℃及以上)进行 冲蚀实验	涂层发生明显的塑性变形,且柱状晶 以生成弯曲带的形式吸收粒子碰撞 的能量

颗粒冲击损伤通常发生在高压涡轮叶片的前缘,尤其是当颗粒直径超过 100 微米时,其破坏力尤为 显著。颗粒的撞击不仅会侵蚀涂层,也会加剧涂层的剥落,对发动机性能构成严重威胁。在材料损伤体 系中,颗粒冲击诱发的失效现象多样,涵盖微粒腐蚀、塑性变形损害及异物撞击(FOD)等模式。尤其是 FOD,它涉及中速大质量颗粒或高速微粒对涂层的冲击破坏,阈值为塑性损害,并可能伴随高应变冲击 过程中诱生的横向及剪切型裂纹,正如图 14 的展示。在所有冲击损害类型中,FOD 的破坏性最为突出。 Wellman 等[49]通过冲蚀实验进一步研究了这种模式,并总结出了两种不同类型的 FOD,见表 2,图 15 为 EB-PVD 涂层冲蚀模式的 SEM 图。



Figure 14. Example of FOD destruction by TBC [50] 图 14. TBC 的 FOD 破坏示例[50]



Figure 15. SEM images of EB-PVD coating erosion patterns [51]: (a) Room temperature; (b) 800°C 图 15. EB-PVD 涂层冲蚀模式的 SEM 图[51]: (a) 常温; (b) 800°C

在热障涂层的失效机制研究中,热生长氧化层(TGO)的形成被认为是决定涂层寿命的核心因素[52]。 此外,烧结现象、循环加速热冲击(CAMS)以及颗粒冲击,共同制约涂层的实际应用环境及其寿命[52]。 失效机制研究通过对各种失效机理的模型进行深入分析,可以揭示热障涂层在实际使用条件下出现问题 的根本原因,从而指导工程师们改进涂层设计和制备工艺,延长涂层的使用寿命。例如,对 TGO 的形成 机制可以建立各种数学模型,考虑不同的氧化反应动力学、温度梯度和材料性质等因素,以预测 TGO 的 厚度和生长速率。对烧结现象的研究可以建立热力学和相变模型,探讨涂层在高温下的结构演变和稳定 性。颗粒冲击引起的涂层剥落和裂纹形成可以通过有限元分析等方法进行模拟,评估涂层的损伤程度和 寿命。

因此,深入分析各种失效机制的模型研究在热障涂层技术领域具有重要意义,可以推动该领域的进 一步发展和应用。失效机制机理研究结果不仅有助于深化对涂层失效机制的理解,也为设计和优化热障 涂层提供了重要的理论指导和实践参考。

4. 结论

随着航空工业的不断进步,航空发动机需要持续提升性能,涉及轻量化、推重比和长时间服役等方

面的要求。这将对保护热端部件的技术提出更高要求。热障涂层作为关键技术之一,需要进行各方面的 研究以满足这些新需求。未来,我们应该重视 TBC 材料方面的研究,探索新型优良材料的研发,同时建 立涂层失效理论和模型。这将有助于提高热障涂层的性能和可靠性,以应对航空发动机性能提升的挑战, 推动航空工业的进步和发展。以下两个方面是对 TBC 技术的展望。

在材料研究方面,金属粘结层和陶瓷面层的研究将会成为热点,在目前看来热障涂层的研究主要集中在 MCrAl 合金、Pt-Al 合金、单元素掺杂改性 YSZ 涂层陶瓷材料、多元素掺杂改性 YSZ 涂层陶瓷材料的掺杂改性,对改性后的材料进行处理,以及对相关结构的调整。但是随着航空发动机领域的快速发展,现如今的金属粘结层材料和陶瓷面层性能逐渐逼近极限,所以开发新的粘结层材料体系和陶瓷面层体系势在必行,以满足航空发动机热端部件需求。

在失效分析方面,由于热障涂层应用过程中,不同类型的失效现象常常发生,因此深入研究这些失效机理对于改进涂层设计和确立涂层性能评价标准具有重要意义。而在计算机仿真技术快速发展的背景下,数值分析和有限元模拟等方法在研究热障涂层(TBC)失效方面扮演着关键角色,有助于揭示失效的原因和评估涂层的性能表现。

综上所述,在未来,我们应该重视 TBC 材料方面的研究,探索新型优良材料的研发,同时建立涂层 失效理论和模型,帮助我们深入洞察 TBC 系统中涂层失效的机制和模式,为开发更耐高温、可靠性更强 的材料提供重要指导,从而推动航空发动机等高温部件的性能和寿命提升。

参考文献

- [1] Cao, X.Q. (2016) New Materials and New Structures of Thermal Barrier Coatings. Science Press, Beijing.
- [2] 陈光, 洪杰, 马艳红. 航空燃气涡轮发动机结构[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2010.
- [3] 赵云松, 张迈, 戴建伟, 等. 航空发动机涡轮叶片热障涂层研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(6): 73-79.
- [4] 肖力伟. 基于 ECT 技术的叶片热障涂层厚度测量方法研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌航空大学, 2020.
- [5] 温嵘, 王琦, 李璇, 等. 超快激光加工技术在航空发动机制造中的应用[J]. 电加工与模具, 2020(6): 56-59.
- [6] 郭洪波, 宫声凯, 徐惠彬, 等. EB-PVD 梯度热障涂层的制备及其热疲劳性能[J]. 金属学报, 2000, 36(7): 703-706.
- [7] 张文毓. 热障涂层的研究进展[J]. 全面腐蚀控制, 2015, 29(10): 11-14.
- [8] 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(5): 83-88.
- [9] 肖逸奇. 涡轮叶片热障涂层服役可靠性评价及其应用研究[D]: [博士学位论文]. 湘潭: 湘潭大学, 2019.
- [10] 温嵘,朱文宇,麻丁龙,等.带热障涂层高温合金材料飞秒激光制孔工艺试验研究[J]. 激光与红外, 2021(9): 1155-1159.
- [11] 王令双, 曹国剑, 唐光泽, 等. 热障涂层的制备及热震性能[J]. 航空材料学报, 2017, 37(2): 44-48.
- [12] 王逸群, 宋鹏, 季强, 等. H₂O 和 Y(O)对 NiCoCrAl 热障涂层高温氧化的影响[J]. 材料工程, 2017, 45(4): 65-69.
- [13] Zakeri, A., Bahmani, E. and Aghdam, A.S.R. (2020) Impact of MCrAIY Feedstock Powder Modification by High-Energy Ball Milling on the Microstructure and High-Temperature Oxidation Performance of HVOF-Sprayed Coatings. *Surface and Coatings Technology*, **395**, Article ID: 125935. <u>https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125935</u>
- [14] Huang, L., Sun, X.F., Guan, H.R. and Hu, Z.Q. (2006) Improvement of the Oxidation Resistance of NiCrAlY Coatings by the Addition of Rhenium. *Surface and Coatings Technology*, 201, 1421-1425. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.02.009
- [15] Lu, J., Chen, Y., Zhang, H., *et al.* (2020) Y/Hf-Doped AlCoCrFeNi High-Entropy Alloy with ultra Oxidation and Spallation Resistance. *Corrosion Science*, **166**, Article ID: 108426. <u>https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108426</u>
- [16] 高元明,马文,冯雪英,刘炯,白玉,李扬扬,李浙锋,李荣星,余力.热障涂层材料、制备技术的研究进展及失效分析[J].陶瓷学报,2024(2):248-268.
- [17] 徐苗苗. MCrAlY 粘结层的界面调控及高温氧化机理研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2024.
- [18] 贾宜委, 王鹤峰, 王宇迪, 等. 航空发动机涡轮叶片热障涂层研究现状[J]. 表面技术, 2023, 52(11): 139-154.

- [19] Chen, Y., Zhao, X., Bai, M., et al. (2017) A Mechanistic Understanding on Rumpling of a NiCoCrAlY Bond Coat for Thermal Barrier Coating Applications. Acta Materialia, 128, 31-42. <u>https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.003</u>
- [20] Ebach-Stahl, A., Schulz, U., Swadźba, R. and Munawar, A.U. (2021) Lifetime Improvement of EB-PVD 7YSZ TBCs by Doping of Hf or Zr in NiCoCrAIY Bond Coats. *Corrosion Science*, **181**, Article ID: 109205. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109205
- [21] Meng, G., Liu, H., Liu, M.-J., et al. (2020) Large-Grain A-Al₂O₃ Enabling Ultra-High Oxidation-Resistant MCrAlY Bond Coats by Surface Pre-Agglomeration Treatment. *Corrosion Science*, 163, Article ID: 108275. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108275
- [22] Ghadami, F., Sabour Rouh Aghdam, A., Zakeri, A., *et al.* (2020) Synergistic Effect of CeO₂ and Al₂O₃ Nanoparticle Dispersion on the Oxidation Behavior of MCrAlY Coatings Deposited by HVOF. *Ceramics International*, 46, 4556-4567. <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.184</u>
- [23] Chen, H., Zhang, C., Xuan, J., et al. (2020) Effect of TGO Evolution and Element Diffusion on the Life Span of YSZ/Pt-Al and YSZ/NiCrAIY Coatings at High Temperature. *Ceramics International*, 46, 813-823. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.037
- [24] Tao, X.P., Wang, X.G., Zhou, Y.Z., *et al.* (2020) Effect of Pt-Al Bond-Coat on the Tensile Deformation and Fracture Behaviors of a Second-Generation SX Ni-Based Superalloy at Elevated Temperatures. *Surface and Coatings Technol*ogy, **389**, Article ID: 125640. <u>https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125640</u>
- [25] Tao, X.P., Wang, X.G., Zhou, Y.Z., et al. (2021) Pt-Al Bond Coat Dependence on the Creep Stress Distribution, Deformation and Fracture Behaviour in a Second Generation Ni-Based Single Crystal Superalloy. Materials Science and Engineering: A, 805, Article ID: 140575. https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140575
- [26] Leoni, M., Jones, R.L. and Scardi, P. (1998) Phase Stability of Scandia—Yttria-Stabilized Zirconia TBCs. Surface and Coatings Technology, 108-109, 107-113. <u>https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00617-3</u>
- [27] Wei, X., Hou, G., An, Y., et al. (2021) Effect of Doping CeO₂ and Sc₂O₃ on Structure, Thermal Properties and Sintering Resistance of YSZ. Ceramics International, 47, 6875-6883. <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.032</u>
- [28] Jeon, H., Lee, I. and Oh, Y. (2021) Changes in High-Temperature Thermal Properties of Modified YSZ with Various Rare Earth Doping Elements. *Ceramics International*, 48, 8177-8185. <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.020</u>
- [29] Raghavan, S. (2001) Thermal Properties of Zirconia Co-Doped with Trivalent and Pentavalent Oxides. Acta Materialia, 49, 169-179. <u>https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00295-0</u>
- [30] 李尧. 多元稀土元素掺杂对热障涂层隔热性能的影响[D]: [硕士学位论文]. 天津: 中国民航大学, 2021.
- [31] Fan, W., Bai, Y., Wang, Z.Z., et al. (2019) Effect of Point Defects on the Thermal Conductivity of Sc₂O₃-Y₂O₃ Co-Stabilized Tetragonal ZrO₂ Ceramic Materials. *Journal of the European Ceramic Society*, **39**, 2389-2396. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.034
- [32] Shen, Y., Leckie, R.M., Levi, C.G., *et al.* (2010) Low Thermal Conductivity without Oxygen Vacanciesin Equimolar YO_{1.5}+TaO_{2.5} and YbO_{1.5}+TaO_{2.5} Stabilized Tetragonal Zirconia Ceramics. *Acta Materialia*, **58**, 4424-4431. <u>https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.04.040</u>
- [33] Wang, Y. and Zhou, C. (2016) Effect of Gd₂O₃ on the Microstructure and Thermal Properties of Nanostructured Thermal Barrier Coatings Fabricated by Air Plasma Spraying. *Progress in Natural Science: Materials International*, 26, 362-367. <u>https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.08.001</u>
- [34] Wang, Y. and Zhou, C. (2016) Microstructure and Thermal Properties of Nanostructured Gadolinia Doped Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Produced by Air Plasma Spraying. *Ceramics International*, 42, 13047-13052. <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.084</u>
- [35] 杨宏波, 刘朝辉, 丁逸栋, 等. 热障涂层的制备工艺及研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(14): 786-791.
- [36] Guo, D., Yu, Q.M. and Cen, L. (2020) Rare Metal Materials and Engineering: Effect of CMAS on Interfacial Crack and Residual Stress of Thermal Barrier Coatings. *Rare Metal Materials and Engineering*, **49**, 2937-2947.
- [37] 杜浩, 柴怡君, 杨雄伟. 双层氧化物生长下热障涂层的界面失效与应力演化[J]. 航空工程进展, 2023, 14(5): 109-119.
- [38] 王士峰, 夏明岗, 刘明, 等. NiCoCrAlY/YSZ 梯度涂层热力学性能的有限元模拟[J]. 航空材料学报, 2023, 43(1): 70-79.
- [39] Levi, C.G., Hutchinson, J.W., Vidal-Sétif, M.-H., et al. (2012) Environmental Degradation of Thermal-Barrier Coatings by Molten Deposits. MRS Bulletin, 37, 932-941. <u>https://doi.org/10.1557/mrs.2012.230</u>
- [40] Walsh, W., Thole, K. and Joe, C. (2006) Effects of Sand Ingestion on the Blockage of Film-Cooling Holes. Proceedings of the ASME Turbo Expo 2006: Power for Land, Sea, and Air, Volume 3: Heat Transfer, Parts A and B, Barcelona, 8-11 May 2006, 81-90. <u>https://doi.org/10.1115/GT2006-90067</u>
- [41] Stott, F., Taylor, R. and De Wet, D. (1992) The Effects of Molten Silicate Deposits on the Stability of Thermal Barrier

Coatings for Turbine Applications at Very High Temperatures. 24th International SAMPE Technical Conference, Toronto, 20-22 October 1992.

- [42] 郭磊,张馨木,杨硕.CMAS、CMAS+NaVO₃、CMAS+海盐作用下热障涂层的腐蚀行为与机理[J].中国表面工程, 2024, 37(1): 75-86.
- [43] 辛会. 熔盐+CMAS 混合熔体的结晶行为及其对热障涂层的腐蚀机理[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2020.
- [44] 毋敌. 热障涂层抗 CMAS 材料设计与腐蚀机制研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2021.
- [45] Saruhan, B., Francois, P., Fritscher, K., et al. (2004) EB-PVD Processing of Pyrochlore-Structured La₂Zr₂O₇-Based TBCs. Surface and Coatings Technology, 182, 175-183. <u>https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.08.068</u>
- [46] Saruhan, B. and Fritscher, K. (2002) La₂Zr₂O₇ Based EB-PVD Thermal Barrier Coatings. In: International Symposium on Advanced Thermal Barrier Coatings and Titanium Aluminides for Gas Turbines: DLR, Institut für Werkstoff-Forschung, Köln-Porz, 180-182.
- [47] Lehmann, H., Pitzer, D., Pracht, G., et al. (2003) Thermal Conductivity and Thermal Expansion Coefficients of the Lanthanum Rare-Earth-Element Zirconate System. Journal of the American Ceramic Society, 86, 1338-1344. <u>https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03473.x</u>
- [48] Lughi, V., Tolpygo, V. and Clarke, D. (2004) Microstructural Aspects of the Sintering of Thermal Barrier Coatings. *Materials Science & Engineering*, 368, 212-221. <u>https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.11.018</u>
- [49] Wellman, R.G. and Nicholls, J.R. (2008) Erosion, Corrosion and Erosion-Corrosion of EB-PVD Thermal Barrier Coatings. *Tribology International*, 41, 657-662. <u>https://doi.org/10.1016/j.triboint.2007.10.004</u>
- [50] Wellman, R., Deakin, M. and Nicholls, J. (2005) The Effect of TBC Morphology on the Erosion Rate of EB-PVD TBCs. Wear, 258, 349-356. <u>https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.04.011</u>
- [51] Wellman, R.G., Deakin, M.J. and Nicholls, J.R. (2005) The Effect of TBC Morphology and Aging on the Erosion Rate of EB-PVD TBCs. *Tribology International*, 38, 798-804. <u>https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.02.008</u>
- [52] 温泉, 李亚忠, 马薏文, 等. 热障涂层技术发展[J]. 航空动力, 2021(5): 60-64.