50/51

# 电子束物理气相沉积 YSZ 热障涂层 热循环性能

于海涛 1,2, 宋希文 2, 牟仁德 3

(1.内蒙古包钢钢联股份有限公司,内蒙古包头 014010;2.内蒙古科技大学 材料与冶金学院 内蒙 古包头 014010;3.北京航空材料研究院,北京 100095)



于海涛(1983),男,硕士,从事新材料研 究及能源测试工作。

收稿日期:2010-08-19

## 1 引言

热障涂层(TBCs)广泛用于航空 发动机的高温部件。显著提高其 使用温度,延长其使用寿命和提 高其效率<sup>[1-4]</sup>。

热障涂层是由隔热性能优良 的陶瓷氧化物面层和起粘结作用 的底涂层组成的防热系统<sup>[3]</sup>。其制 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,主要是等离子喷涂(PS)和电子 束物理气相沉积(EB-PVD)2种<sup>►-1</sup>。 摘要:考察了 YSZ 热障涂层的抗热循环性能;分别利用 SEM、XRD 分析了热循环前 后涂层的显微结构和相组成。经分析可知,YSZ 热障涂层具有典型的柱状晶结构,沉积 态时 YSZ 涂层为 th'相,经过 600 次热循环后,YSZ 涂层未发现脱落。 关键词:热障涂层;电子束物理气相沉积;相成分;热循环

Thermal Cycle Characteristics of YSZ TBCs Deposited by EB-PVD YU Hai-tao<sup>1,2</sup>, Song Xi-wen<sup>2</sup>, MU Ren-de<sup>3</sup>

(1. Technical Center of Steel Union Co. Ltd. of Baotou Steel (Group) Crop., Baotou 014010, China; 2. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China; 3. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The thermal cycle characteristics of yttrium stabilized zirconia (YSZ) thermal barrier coatings (TBCs) was studied. The microstructure and phase composition of YSZ coatings before and after thermal cycle were analysed respectively by SEM and XRD. The analysis show that YSZ coating is the representative morphology for the EB-PVD coatings ...The phase composition of YSZ coatings is the th' phases on the depositon stae.and the spallation is not observed after 600 thermal cycles.

Key words: TBCs; EB-PVD; phase composition; thermal cycling

EB-PVD 制备的热障涂层采用化 学性结合,与等离子喷涂层的机 械锚固的粘结机理不同。一般来 说,EB-PVD 制备的热障涂层先 形成1层细的等轴晶,然后在其 上面形成织构及柱状晶。其显微 组织由许多彼此分离的柱状晶体 组成,且每个柱状晶体又与底层 牢固结合。EB-PVD 制备的热障 涂层的柱状晶结构能提高涂层的 应变容限,使热障涂层抗剥落寿 命比等离子喷涂层的延长7倍。 另外由于 EB-PVD 制备热障涂层 的整个过程都是在真空环境下进 行的,可以防止涂层被污染和氧化。与等离子喷涂相比,EB-PVD制备的热障涂层还有与切口表面的粘结力好、抗蚀性好、冷却通道不易堵塞等优点<sup>111-13</sup>。热障涂层陶瓷顶层常用的材料为质量比为6%~8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>部分稳定的ZrO<sub>2</sub>(即YSZ材料)<sup>[14-19]</sup>。

本文通过电子束物理气相沉 积法制备了 YSZ 热障涂层,并对 此热障涂层的热循环性能进行了 研究。

## 2 试验过程

试验用基体材料为定向凝固 铸造镍基高温合金 DZ125,利用 A-1000 型电弧离子镀物理气相 沉积设备制备 NiCoCrAIY 金属粘 结层,采用 UE204B 型电子束物 理气相沉积设备制备 YSZ 热障涂 层,涂层厚度约为 90~100 μm。

利用 FEI-QUANTA400 型环 境扫描电子显微镜(SEM)观察热 障涂层的形貌。用 Bruker D8 Advance 型 X 射线全自动衍射仪 (XRD)对热障涂层相成分进行分 析,分析条件为 CuK α 辐射,工作 电压为 40 kV,工作电流为 200 mA,扫描速度为 6°/min,扫描范 围为 20°~80°。

热循环试验过程如下:将制 备的 YSZ 热障涂层试样放入 1100 ℃的高温炉中,保温 30 min; 取出试样,自然冷却 5 min。如此 反复试验。当试样达到一定的热 循环次数后,利用环境扫描电子 显微镜观察试样的形貌,同时通 过 X 射线全自动衍射仪对试样的 相成分进行分析,进而研究 YSZ 热障涂层的形貌和相成分在热循 环试验前后的变化。

## 3 试验结果与讨论

## 3.1 微观形貌

3.1.1 热障涂层沉积态的微观形貌

EB-PVD 制备的 YSZ 热障涂 层的断面和表面形貌分别如图 1、 2 所示。从图 1 中可见, YSZ 热障 涂层具有典型的 EB-PVD 制备执 **障涂层的柱状晶结构.该柱状晶结** 构可以提高热障涂层的应变容 限,使热障涂层具有更长的使用 寿命凹。但是由于柱状晶之间的间 隙平行于热流方向,因而无法有 效阻止热流向金属粘结层扩散凹。 从图 2 中可见, YSZ 热障涂层柱 状晶的顶端呈棱锥状,与文献 [10.18]中的描述相似。这一特点使 热障涂层表面光洁度较高,不封堵 热端部件的冷却气体通道,有利于 保持热端部件的气动力学能回。



图 1 YSZ 热障涂层的断面形貌



图 2 YSZ 热障涂层的表面形貌 3.1.2 热障涂层热循环后的微观 形貌 600 次热循环后 YSZ 热障涂 层的表面形貌如图 3 所示。从图 3 中可见,YSZ 热障涂层经过 600 次热循环后没有发生脱落。但是, 与沉积态时相比,柱状晶有所增 大,这主要是由柱状晶在等温氧 化过程中烧结造成的<sup>111</sup>。



图 3 YSZ 热障涂层 600 次热循环 后的表面形貌

YSZ 热障涂层经过 600 次热 循环后的截面形貌如图 4 所示。 从图 4 中可见,YSZ 热障涂层经 过 600 次热循环后没有发生脱 落,此时涂层厚度约为 100~110 μm,但是热障涂层柱状晶之间产 生了一些裂缝。EB-PVD 制备热 障涂层的柱状晶之间的间隙平行 于热流方向,因而并不能有效阻 止热流向金属粘结层扩散。当柱 状晶之间的间隙进一步增大时, 热障涂层的隔热效果将进一步降 低,金属粘结层的氧化速度加快, 产生应力集中,从而影响 YSZ 热 障涂层的使用寿命。

在高温环境中,由于受到热 应力作用,热障涂层陶瓷面层的 柱状晶之间很容易产生微裂纹。 如果这些微裂纹没有延长至或与 金属粘结层接触,对减小热障涂 层陶瓷面层和基体的热膨胀不匹 配而产生的热应力有很大作用。 但是,当微裂纹延长至或与金属

#### 于海涛雾:电子束物理气相沉积 YSZ 热躁涂层热爆抹牲能

粘结层接触,外部的热流很容易 通过微裂纹向金属粘结层扩散, 从而加速金属粘结层的氧化,进 而影响热障涂层的使用寿命<sup>(8)</sup>。



## 图 4 YSZ 热障涂层经过 600 次热循 环后的截面形貌

#### 3.2 相成分

利用 X 射线全自动衍射仪对 YSZ 热障涂层经过 600 次热循环 后的相成分进行了分析,结果如图 5 所示。结果表明,YSZ 热障涂层沉 积态时的相成分以 *th*'相为主,这 一结果与文献[18, 19]的一致。将 YSZ 热障涂层经过 600 次热循环 后的 XRD 与沉积态时的对比发 现.其相成分并没有发生变化。



图 5 YSZ 热障涂层经过 600 次热循 环的 XRD(1--0 次, 2--600 次)

## 4 结论

通过对 YSZ 热障涂层试验 结果进行分析,得到如下结论。

(1)电子束物理气相沉积法 制备的 YSZ 热障涂层为柱状晶结 构。

(2) YSZ 热障涂层在沉积态 时以 *th*'相为主。

(3)YSZ 热障涂层经过 600 次热循环后没有发生脱落现象, 其相成分没有发生变化。

#### 参考文献

- [1]Mohamed N R, Jacob R G, Rollie E D, et al. Phase Stability, Sintering, and Thermal Conductivity of Plasma–sprayed ZrO<sub>2</sub>–Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Compositions for Potential Thermal Barrier Coating Applications [J]. Acta Materialia, 2006, 54: 1615–1621.
- [2]Liu Y, Gao Y F, Tao S Y, et al. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified YSZ Coatings: High-temperature Stability and Improved Thermal Barrier Properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203: 1014–1019.
- [3]Xu ZH H, He L M, Mu R D, et al. Formation of Diffusion Barrier on the Ni- based Superalloy by Low-pressure Re-oxidation [J]. Vacuum, 2008, 82: 1251-1258.
- [4]Cao X Q, Vassenb R, Stoeverb D. Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings [J]. Journal of the European Ceramic Society,2004, 24: 1-10.
- [5]张玉娟,张玉驰,孙晓峰,等.热障涂层的发展现状[J].材料保护,2004,37(6): 26-29.
- [6]Gell M, Jordan E, Vaidyanathan K, et al. Bond Srength, Bond Stress and Spallation Mechanisms of Thermal Barrier Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120: 53–60.
- [7]Guo S Q, Kagawa Y. Isothermal and Cycle Properties of EB-PVD Yttria-partially-stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings at 1150 and 1300°C[J]. Ceramics International, 2007, 33 (3): 373-378.
- [8]Li M H, Sun X F, Hua W Y, et al.

57/53

Thermocyclic Behavior of Sputtered NiCrAlY/EB-PVD 7wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Thermal Barrier Coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 3770-3774.

- [9]Matthew K, Jogender S, Judith T, et al. Metallographic Techniques forEvaluation of Thermal Barrier Coatings Produced by Electron Beam Physical Vapor Deposition [J]. Materials Characterization, 2008, 59: 863–870.
- [10]Wu F, Jordan E H, Ma X, et al. Thermally Grown Oxide Growth Behavior and Spallation Lives of Solution Precursor Plasma Spray Thermal Barrier Coatings [J]. Surface and Coatings Technology. 2008, 202: 1628–1635.
- [11]曹学强.热障涂层材料[M].北京:科学 出版社, 2007.
- [12]牟仁德.热障涂层隔热性能研究[D]. 北京:北京航空材料研究院,2007: 12-14.
- [13]牟仁德、何利民,陆峰,等.热障涂层制 备技术研究进展[J].机械工程材料, 2007, 31(5): 1-4.
- [14]J ang B K.Thermal Conductivity of Nanoporous ZrO<sub>2</sub>-4mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  Multilayer Coatings Fabricated by EB-PVD [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202: 1568-1573.
- [15]Chen Z, Speakman S, Howe J, et al. Investigation of Reactions between Vanadium Oxide and Plasma-sprayed Yttria-stabili-zed Zirconia Coatings [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29: 1403–1411.
- [16]Kakuda T R, Limarga A M, Bennett T D, et al. Evolution of Thermal Properties of EB-PVD 7YSZ Thermal Barrier Coatings with Thermal Cycling [J]. Acta Materialia, 2009, 57: 2583-2591.
- [17]魏秋利,郭洪波,宫声凯.电子束物理 气相沉积 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 (下转第 57 页)

也可在此合金材料基础上涂加 Hf、Th 等合金元素。

(2)氧化物类陶瓷面层材料。 即高纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和经稳定化处理的 ZrO<sub>2</sub>基陶瓷材料。目前,在航空发 动机上使用最普遍的是氧化钇部 分稳定的氧化锆粉末材料。 4.1.3 应用效果

(1)提高了发动机功率和热效 率。例如:涡轮叶片背涂覆1厚 27μm的TBCs,可使高温叶片的表 面温度由1055℃降低到866℃,减 少因采用强制空气冷却而消耗的 叶片热量。喷涂TBCs的涡轮叶 片,可以降低40%的冷却气消耗, 从而提高发动机热效率;这亦相 当于降低了高温合金的受热温 度,从而可进一步提高涡轮的燃 气初温,进一步提高发动机功率。

(2)降低了燃油消耗。降低了 热耗,使燃油消耗降低约1.3%。 如美国250架喷气式飞机的全部 高压涡轮叶片喷涂TBCs后,1年 即可节约航空燃油3.78万m<sup>3</sup>,即 每架飞机节约151m<sup>3</sup>/(年.架)。

(3)延长了使用寿命和大修 期。发动机热端部件喷涂 TBCs 后,使用寿命提高 3~4倍,从而 大大延长了发动机大修期,减少 了停机和维修所带来的损失。

## 4.2 展望

(1)新型 TBCs,如双陶瓷涂
层的 TBCs 结构。日本国家研究所
的 Kazuo UENO 等人在对 ZrO<sub>2</sub> 基

- (上接第53页)Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共掺杂的YSZ 热障涂层研究[J]. 航空学报,2007, 28(8):163-167.
- [18]Schulz U, Schmucker M. Microstructure of ZrO<sub>2</sub>Thermal Barrier Coatings Applied

TBCs 研究时发现, 稀土氧化物 CeO<sub>2</sub> 是 ZrO<sub>2</sub>陶瓷的改性稳定剂, 能显著降低 ZrO<sub>2</sub>陶瓷的热导率, 提高 TBCs 的绝热屏蔽效果,还能 提高 TBCs 的绝热屏蔽效果,还能 提高 ZrO<sub>2</sub>陶瓷材料的热膨胀系 数,使 CeO<sub>2</sub>~ZrO<sub>2</sub>热障陶瓷涂层 与高温合金基体黏结涂层之间的 热膨胀系数的差别减小。当 CeO<sub>2</sub> 的含量为 20%~30%时,其热导 率降低 4~5倍;当 CeO<sub>2</sub>的含量 达 30%时,其热膨胀系数约为 12×10<sup>-6</sup>/K,非常接近高温合金 的热膨胀系数,从而显著降低 TBCs 的热应力,提高其耐热震性 能和使用寿命。

在此基础上,通过涂层应力 计算,设计出具有双陶瓷层的新 型热障陶瓷涂层系统,即在基体 上首先喷涂 MCrAlY 黏结底层,然 后喷涂氧化钇稳定的氧化锆 (YSZ)热障陶瓷涂层,最后喷涂添 加 CeO2的 YSZ(CeYSZ-CeO2/Y2O2/ ZrO<sub>2</sub>)三元复合氧化锆涂层。YSZ 涂层硬度较低,韧性好,主要起承 受热震引起的强热冲击的作用; 而 CeYSZ 涂层的热导率极低,是 性能优异的绝热屏蔽涂层。当 TBCs 厚度比为 50:50 时(2C<sub>2</sub>Y 试 样),其热循环试验寿命超过 3000 次, 比只有 YSZ 单层 TBCs 的试 样(OC₄Y)的热循环寿命提高上百 倍。

(2)纳米 ZrO2 基 TBCs。采用 液体等离子喷涂技术制备纳米 ZrO2 基 TBCs 是未来的发展方向, 用 SPS 法沉积的 ZrO2 基纳米热障

陶瓷涂层,综合了 EB-PVD 法和 APS 法的优点,克服了各自的缺 点,有可能成为第4代和第5代 航空发动机用的 TBCs。

### 5 结束语

TBCs 是航空发动机技术发展的必然要求,目前的研究已经 取得了很大进展,在燃烧室火焰 筒、燃油总管、加力简体隔热屏及 涡轮叶片上均得到成功的应用。

作为发动机热端部件重要的 高温防护技术,国内部分型号发 动机的工作叶片、导向叶片、加力 筒体隔热屏和燃油总管等已涂覆 了TBCs,但还不能满足发动机发 展的需求。对此,应借鉴国外的经 验,加快TBCs材料制造技术和涂 层制备技术的研究和验证工作。

#### 参考文献

- [1] 邓世均.高性能陶瓷涂层[M].北京:化 学工业出版社,2004.
- [2]关桥,刘方军.高能束流加工技术在 航空发动机上的应用[M].北京:北京 航空制造工程研究所,2005.
- [3] 刘方军. 电子束物理气相沉积技术[M].北京:北京航空制造工程研究所,2006.
- [4] 赵振业,周莉珊,陈亚莉,等.航空材 料发展研究报告 [R].北京航空制造 工程研究所,2007.

by EB- PVD [J]. Materials Science and Engineering, 2000, 276: 1-8.

[19]Ma W, Gong SH K, Li H F, et al. Novel Thermal Barrier Coatings Based on La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/8YSZ Double-ceramic-layer Systems Deposited by Electron Beam Physical Vapor Deposition [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202: 2704–2708.