

文章编号: 1000-8055(2003)02-0195-06

热障涂层氧化和热疲劳寿命实验研究

杨晓光, 耿 瑞, 周燕佩

(北京航空航天大学 能源与动力工程学院, 北京 100083)

摘要: 本论文是热障涂层氧化和热疲劳寿命研究工作的第一部分, 主要针对等离子、EB-PVD 两种类型的涂层, 开展涂层的氧化和热疲劳实验研究, 并为后面建立和校核涂层的寿命预测模型奠定实验基础。整个研究工作的重点放在设计合适的实验方案或方法, 了解国内目前涂层喷涂工艺水平下涂层的寿命特点和失效模式, 并结合微观的分析, 了解涂层氧化和热疲劳失效的机理。整个实验工作分为涂层氧化实验和热疲劳实验; 氧化实验考虑到了氧化增重和氧化层厚度的两个参量的测量; 热疲劳考虑到了主要由循环热不匹配应力引起的寿命失效和带高温保持时间的热循环疲劳失效, 及其氧化的影响。

关键词: 航空、航天推进系统; 热障涂层; 热疲劳; 氧化; 寿命

中图分类号: V 216.4⁺ 3

文献标识码: A

An Experimental Study of Oxidation and Thermal Fatigue of TBC

YANG Xiao-guang, GEN G rui, ZHOU Yan-pei

(Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: The research results presented here are first part of the oxidation and thermal fatigue research of TBC (Thermal Barrier Coatings), which was mainly concerned with the experiments of oxidation and thermal fatigue for two types of TBC: plasma sprayed and electrical beam physical vapor deposition coatings, and prepared for further modeling of fatigue life prediction of TBC. At first, whole research work focuses on designing a set of suitable experiment methods for evaluating the failure characteristics and modes of oxidation and thermal fatigue of TBC at current domestic spray technique level. The failure mechanisms of oxidation and thermal fatigue of TBC are investigated with the aid of SEM. The project includes the TBC oxidation experiment and TBC thermal cyclic experiments. Both gain of oxidized weight and thickness of oxidized layer were measured during oxidation experiments, and used for modeling evolution of oxidation. Thermal cyclic fatigue experiments included the fatigue mainly induced by thermal cyclic mismatched stress and thermal cyclic fatigue with hold time at peak temperature. All experiments included the effect of pre-oxidation.

Key words: aerospace propulsion; Thermal Barrier Coating (TBC); thermal fatigue; oxidation; life

收稿日期: 2002-02-27; **修订日期:** 2002-07-03

作者简介: 杨晓光(1962-), 男, 上海人, 北京航空航天大学能源与动力工程学院教授、博导, 主要从事疲劳、本构理论及 CAD/CAE 研究

1 前言

热障涂层(TBC-Thermal Barrier Coating)是目前一种有效的航空发动机热防护技术。通常是通过特殊的工艺,如等离子和电子束物理气相沉积(EB-PVD)技术,把导热性很差的陶瓷材料喷涂到涡轮部件(导向器或涡轮叶片)表面,厚度一般不超过 0.5 mm。虽然很薄但取得的效果非常显著。目前典型的热障涂层体系是二元涂层结构,由陶瓷隔热层和粘接层组成。陶瓷层材料为氧化锆,粘接层材料为MCrAlY。

国内外的研究表明^[1~3],热障涂层的失效通常是高温下的氧化和热循环载荷综合作用的结果。由于陶瓷材料的特性,其在高温下一般不易氧化,所以涂层的氧化通常指的是粘接层的氧化。很薄的涂层当喷涂在基体上后,其热疲劳失效特点或寿命情况是与金属材料不同。因此,要开展全面的实验研究和理论研究,建立起涂层氧化和热疲劳寿命的实验方法及相关的预测或分析模型。

国外涂层寿命的实验研究表明^[4~6],无论是等离子还是 EB-PVD 涂层,典型的寿命失效模式是涂层的剥落、龟裂两种模式,并且氧化在涂层的失效中起到重要的作用。但是,国内目前工艺水平下的涂层,其失效特点怎样,寿命情况怎样还不清楚。国内开展这方面的研究也较少,没有一个较完整的实验方法和寿命预测模型。因此,实验研究的第一个重点放在如何设计建立起一套完整的涂层氧化和热疲劳实验方法或体系,并通过实际的涂层实验,验证方法的可行性;实验研究的另一个重点是通过实验了解涂层热疲劳失效的特点及寿命失效情况,更全面、系统地掌握隔热涂层的失效机理,为后面建立耦合氧化的涂层寿命模型和强度分析提供前提条件。

整个实验研究包含涂层氧化和热疲劳实验两大部分。热疲劳实验又依据可能的寿命失效特点分成两大类。

2 热障涂层氧化实验

描述涂层氧化一般采用氧化层厚度和氧化增重两个参量。两个参量的测试各有特点。对氧化层厚度来说,由于粘结层/陶瓷层界面比较粗糙(等离子工艺的涂层尤其),因此在该处增长的氧化层,其厚度沿界面是不均匀的,测量比较困难,但氧化实验和测量时没有其它额外的限制。氧化增重测量对象的是整个试样的氧化增重,这就克

服了氧化层不均匀引起的测量问题。其次,通过对单一试样的检测就可以获得整个氧化过程的全部数据,这又避免了不同试样结果的离散误差。该方法问题是测量条件要求严格,不仅金属基体需全部被涂层覆盖,而且工作时不能有额外质量损失。

无论是等离子还是 EB-PVD 涂层,高温状态下,外界氧原子透过陶瓷层向粘结层扩散,与粘结层表层的金属原子结合生成氧化物;同时粘结层内部金属原子向外扩散,继续生成氧化物;最终在粘结层/陶瓷层界面形成具有保护性的氧化膜,如氧化铝。根据传统理论中描述原子扩散机理的表达式,在加入时间变量后,氧化层厚度的演化方程为:

$$\delta = \left\{ t \cdot \exp \left[Q \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\}^n \quad (1)$$

式中: δ 为氧化层厚度(mm); t 为时间(sec), $Q = H/R$ (H 为氧原子向金属基体扩散的活性能(J/mol); R 为广义气体常数(8.134 J/mol·K); T 为绝对温度(K); T_0, n 由实验确定。

氧化引起的重量或厚度增加仅仅是涂层氧化的不同表现形式,其本质是完全一致的,所以厚度公式中所反映的变化规律对氧化增重来说同样适用。由于氧化层的主要成分是 Al_2O_3 , 在过程中该物质密度变化不大,可以得到单位面积的氧化重量增加与氧化层厚度增加的关系为:

$$w = W/S = k \cdot S \cdot \delta/S = k \cdot \delta \quad (2)$$

式中, w 为单位面积的氧化增重(mg/cm²), k 为氧化层密度(mg/cm³), δ 为氧化层厚度(μ m)。最终得到单位面积的氧化增重为:

$$w = k \cdot \left\{ t \cdot \exp \left[Q \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\}^n \quad (3)$$

2.1 粘结层氧化实验

根据发动机工作温度的情况,选择了两个氧化温度 1050℃和 700℃,氧化总时间至少为 100 小时,在此周期内可选择相应的时间点测量。其中氧化增重的时间点根据增重的规律随时调整,在测量氧化层厚度时,选取的 5 个时间点分别为 0, 10, 20, 60, 100 小时。

氧化增重测量:试样的基体材料为 K3 高温合金,为片状试样。试样只喷涂粘结层(厚度:0.08~0.1 mm);为避免金属氧化对结果的影响,喷涂粘结层时试样被全部覆盖。采用精密分析天平(测量精度 10^{-4} g),测量涂层试样在不同氧化时间的氧化增重。对每一种测量点均采用 2 个试样,对其结果取平均值。

氧化层厚度测量: 针对不同的氧化时间的试样, 采用 SEM 电镜观测氧化层厚度。实验用的基体材料同样为 K3, 涂层系统的各部分厚度粘结层为 0.08~0.10 mm; 陶瓷层为 0.1~0.12 mm。

2.2 实验结果分析

实验测得的数据根据式(1)或式(3)进行拟合。除 Al_2O_3 的密度参数外, 同一类型涂层的氧化增重式(3)及氧化层厚度演化规律式(1)是一样的, 图 1 显示了 1050℃ 下涂层氧化对应的曲线及

仅为 0.045~0.065 mg/cm^2 , 这说明与 1050℃ 的氧化增重相比, 该温度粘结层氧化很小, 基本可以忽略。

3 热障涂层热循环疲劳实验

两种涂层试样的基体材料为高温镍基定向结晶合金 DZ4, 其形状为 2 mm 壁厚的空心园管(尺寸如图 2)。喷涂工艺和涂层系统各个部分厚度及对应的试样数量如表 1。为研究涂层厚度对寿命的影响, 实验中还包括了两个陶瓷层厚度为 0.4 mm 的等离子试样。

3.1 热疲劳实验方案的设计

为模拟涡轮叶片(导向器叶片)的工作情况, 试样采用外壁加热、管内冷却的方式(如图 2)。实验时感应线圈加热套管把热量传递到试样的外表面, 为避免‘边缘效应’对涂层寿命的影响, 感应圈的有效加热段约为 50 mm; 冷却时圆管内部通高压冷却气流(温度 20℃)。根据涂层可能的工作情况, 设计了两类热疲劳实验。一类为较快速的升温 and 降温(无保温时间)热循环实验, 考虑涂层在这种工况下主要由热膨胀不匹配引起的热应力对涂层寿命的影响。另一类是带保温的热循环实验, 以综合考虑高温保持及热循环对寿命的影响。为了充分考虑氧化对寿命的影响, 每个试样还进行了不同程度的预氧化。因此, 典型的热循环过程为在预氧化的基础上快速加热 $D \rightarrow$ 高温保持(或无保持) $D \rightarrow$ 快速冷却三个阶段。具体方案及试样分配如表 2。这样的实验方案, 是为了了解三类影响涂层寿命的载荷工况: 热不匹配、氧化、混合(热不匹配+氧化)对寿命的影响。为了后面涂层寿命模型的建立和分析, 有预氧化的第一类实验安排了较多的实验。整个涂层寿命预测模型的参数是依据该类实验得到的。第二类实验主要是为了校核依据第一类实验建立的寿命模型, 验证所建立的涂层寿命模型是否可包含涂层在各类热循环载荷的寿命情况。因此, 在完整得到涂层氧化的演化规律及涂层在典型热循环载荷条件下的寿命情况, 可

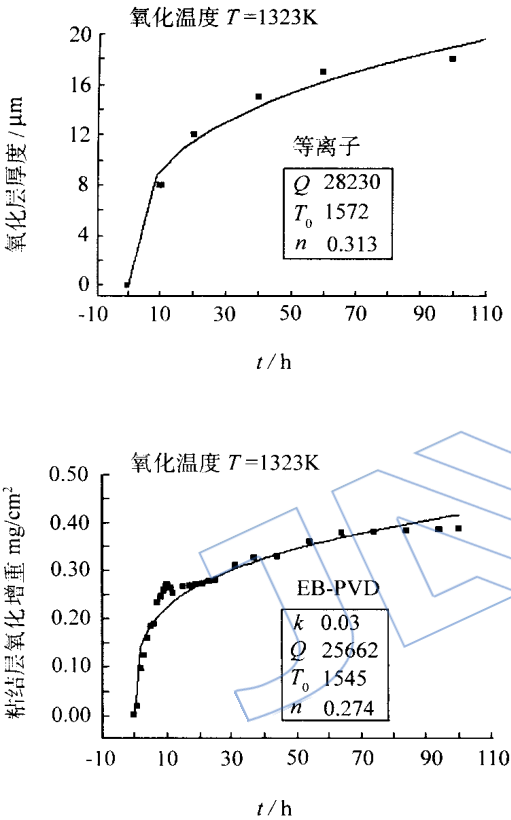


图 1 NiCoCrAlY 在 1050℃ 的氧化演化曲线
Fig 1 Oxide growth curves of NiCoCrAlY at 1050℃

相应参数拟合值。可以看出, 该温度下粘结层氧化表现得比较明显: 在初始阶段(0~20 小时)粘结层氧化较快, 之后随着时间的延长氧化速率逐渐降低。700℃ 时, 经过 120 小时氧化后涂层的增重

表 1 寿命实验中涂层系统结构和工艺
Table 1 TBC Systems and sprayed methods in fatigue life experiments

类型	数量	粘结层 NiCoCrAlY 厚度/mm	工艺	陶瓷层 8% Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ 厚度/mm	工艺
等离子	8	0.125	等离子	0.2(6 个), 0.4(2 个)	等离子
EB-PVD	6	0.10	EB-PVD	0.12	EB-PVD

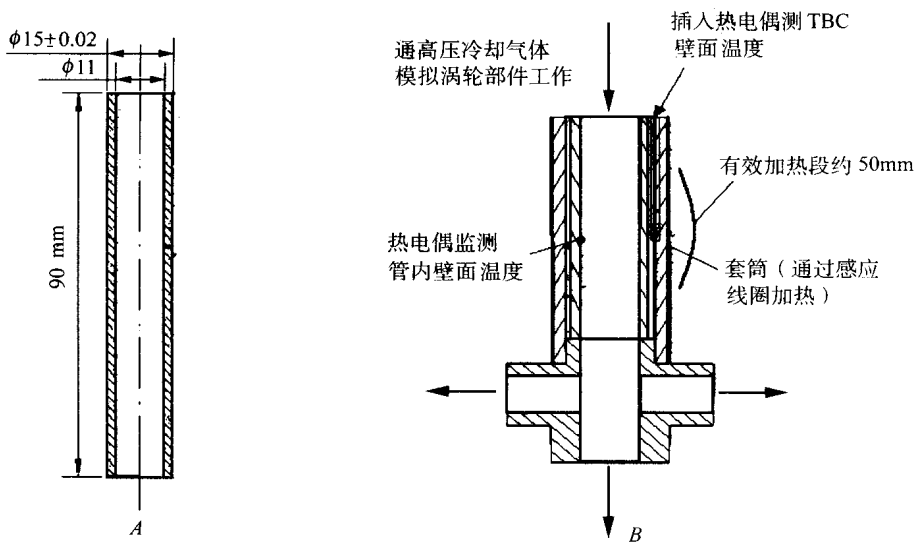


图 2 基体试样尺寸及寿命实验示意图

Fig 2 Confisuration of sepecimen and experiment draft

表 2 涂层寿命实验方案

Table 2 Experimental program of TBC fatigue life

序号	(1050℃) 预氧化时间/h	加热时间/m in	保持时间/m in	冷却时间/m in	最高温度/(℃)	最低温度/(℃)	试样数量	
							等离子	EB-PVD
1	50	2.5	0.5	4.5	1050	50		2
2	100	2.5	0.5	4.5	1050	50	2	2
3	200	2.5	0.5	4.5	1050	50	2	
4	300	2.5	0.5	4.5	1050	50	2	
5	50	2.5	35	4.5	1050	50	1	1
6	50	2.5	35	4.5	1050	50	1	1

注: № 5, № 6 等离子陶瓷层厚度均为 0.4 mm

表 3 等离子热障涂层快速循环升温/降温热疲劳寿命实验结果

Table 3 Experimental results of fast thermal cycle of plasma-spreyed TBC

序号	试样号	预氧化时间/h	实际循环次数	高温时间/h	总时间/h
1	PL 100a	100	430	103.5	153
2	PL 100b	100	350	103	143.8
3	PL 200a	200	280	202.3	235
4	PL 200b	200	380	203.2	247.5
5	PL 300a	300	210	301.8	326.3
6	PL 300b	300	256	302.1	329.5

注: 循环周期: 7.5 m in; 循环最高温度 1050℃, 最低温度 50℃

表 4 EB-PVD 热障涂层快速循环升温/降温热疲劳寿命实验结果

Table 4 Experimental results of fast thermal cycle of EB-PVD TBC

序号	试样号	预氧化时间/h	实际循环次数	高温时间/h	总时间/h
7	EB 50a	50	202	51.7	75.3
8	EB 50b	50	250	52.1	81.25
9	EB 100a	100	145	101.2	118.1
10	EB 100b	100	200	101.7	125

注: EB-PVD 循环周期: 7.5 m in; 循环最高温度 1050℃、最低温度 50℃

表 5 热障涂层带高温保持的循环升温/降温热疲劳寿命实验结果

Table 5 Experimental results of thermal cycle with hold time for TBC

试样号	类型	预氧化时间/h	加热时间/m in	保持时间/m in	冷却时间/m in	最高温度/(℃)	最低温度/(℃)	实际循环次数
TPL 1	等离子	50	2.5	35	4.5	1050	50	321
TEB1	EB-PVD	50	2.5	35	4.5	1050	50	181
TPL 2	等离子	50	2.5	35	4.5	1050	50	160
TEB2	EB-PVD	50	2.5	35	4.5	1050	50	160

充分了解目前国内喷涂工艺水平下的涂层热疲劳寿命特点和失效情况,并以此建立寿命预测模型。为建立带涂层的寿命设计体系奠定基础。

3.2 寿命实验结果及分析

表 3、表 4 和表 5 列出了等离子和 EB-PVD 两种类型涂层在不同预氧化时间及第一类热循环载荷条件下的寿命结果。从实验结果看,热循环寿命都不很高,这表明我国的涂层喷涂工艺还有待

提高,特别是 EB-PVD 涂层。表中的寿命结果也表明了氧化对寿命的影响。随着预氧化时间的增加,无论是等离子涂层还是 EB-PVD 涂层,从整体上看热循环疲劳寿命是在减少。整个实验结果有较好的一致性,可用于后面的涂层寿命预测模型的建立。说明实验方案的设计是合理的,实验结果也说明了目前我国两种喷涂工艺下的涂层寿命情况和特点。

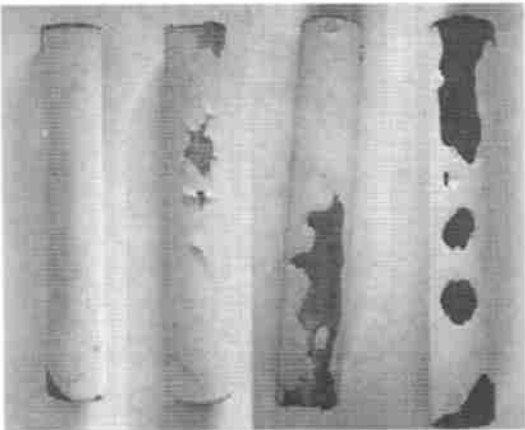


图 3 EB-PVD 失效试样形貌

Fig 3 Failure mode of EB-PVD TBC

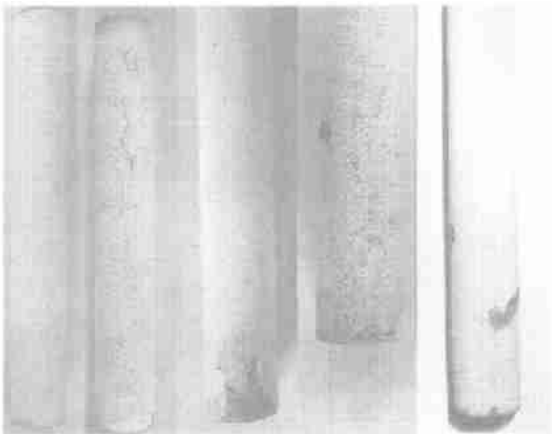


图 4 等离子涂层失效试样形貌

Fig 4 Failure mode of plasma-sprayed TBC

图 3 和图 4 分别为 EB-PVD 涂层和等离子

涂层热疲劳实验后,涂层的失效形态。对 EB-PVD 涂层来说,其主要失效模式是涂层剥落,图中 EB-PVD 涂层的大面积剥落主要还是喷涂工艺的不稳定引起的;且这种失效模式也是最有害的模式。对等离子涂层来说,虽然也有涂层剥落,但面积较小;此外,还有涂层龟裂的失效模式,与剥落的失效模式比,这类失效模式危害较小。这也反映了目前国内喷涂工艺条件下,由于等离子涂层工艺研究的较早,工艺比较稳定,等离子涂层的寿命要好于 EB-PVD。在实际应用时应先考虑等离子工艺的涂层。

4 结 论

从前面的氧化实验和涂层热疲劳的实验看,所设计的实验方案是可行的。从氧化增重及氧化层厚度测量看,两个参数的变化趋势比较一致。厚度观测还表明在涂层氧化初期,氧化层的生长沿粘结层/陶瓷层界面上并不是均匀变化的,因此氧化层厚度 SEM 观测过程中只能得到相应的平均值,使用这种观测结果来作为建立氧化层厚度模型的数据,会产生的比较明显的误差。相对而言,氧化增重可以很大程度上避免这类误差,这一规律在后来的等离子涂层氧化实验中体现得更为明显。所以目前为止建立涂层氧化模型的合理方式应该是,以氧化增重实验的数据为基础,拟合迭代出相应参数,最终由此初步推导出氧化厚度模型。涂层的热疲劳实验充分反映了涂层氧化对涂层寿命的影响,这是与金属的疲劳较不同的地方。因此,涂层的寿命预测模型中应计及其影响。所设计

的两类热疲劳实验,反映了涂层寿命受不同载荷因素的影响。实验结果可用于涂层热疲劳寿命的建模。实验结果也反映了目前我国涂层工艺还不十分稳定,总体上看,热疲劳寿命都偏低,但等离子工艺涂层要好于 EB-PVD 涂层。实际上,EB-PVD 由于其工艺的特点,其微结构是“柱状晶”,应变容限要大于等离子涂层。因此,理论上 EB-PVD 涂层热疲劳寿命要大于等离子涂层。但在国内,等离子工艺的研究要远早于 EB-PVD 工艺,所以其喷涂工艺较为稳定和成熟。待到 EB-PVD 工艺研究也达到同样的情况,其涂层寿命应好于等离子涂层。

参考文献

- [1] Sheffler K D. Current Status and Future Trends in Turbine Application of Thermal Barrier[J]. A S M E Journal of Engine for Gas Turbine and Power, 1988, 110: 605
- [2] 航空发动机热端部件技术研究文集[C]. 北京: 航空部 628 所出版, 1991.
- [3] Chang G C, Phuchareon W, Miller R A. Finite Element Thermal Stress for Thermal Barrier Coatings[J]. Surf Coat Technol, 1987, 32: 307.
- [4] Denasi J T. Thermal Barrier Coatings Life Prediction Model Development [R]. NA SA - CR - 189111, 1991.
- [5] Cruse T A. Thermal Barrier Coatings Life Prediction Model Development[J]. A S M E Journal of Engine for Gas Turbine and Power, 1988, 110: 611.
- [6] Hillery R V, Pilsner B H. Thermal Barrier Coatings Life Prediction Model Development[R]. NA SA - CR - 1808073, 1987.