

航空发动机用高温防护涂层研究进展

李 民¹, 程玉贤²

(1. 中国人民解放军驻沈阳黎明公司军代表室, 沈阳 110043; 2. 中航工业沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司, 沈阳 110043)

摘 要: 航空发动机热端部件服役环境恶劣, 往往遭受机械载荷、高温、腐蚀、冲蚀等多种耦合作用。目前先进航空发动机热端部件无一例外地采用高温防护涂层以提高高温部件的使用温度, 延长部件服役寿命, 提高发动机效率。针对热端部件具体的服役环境特点, 合理的设计和选择高温防护涂层体系对于提高发动机性能具有重要意义。文中对国内外近年来航空发动机热端部件的高温防护涂层设计、材料、制备工艺等方面进行了综述, 展望了航空发动机用高温防护涂层的研究和应用发展趋势。

关键词: 航空发动机; 铝化物涂层; MCrAlY 涂层; 热障涂层

中图分类号: TG144.44; V263 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)01-0016-06

Progress in Research on High Temperature Protective Coatings for Aero-engines

LI Min¹, CHENG Yu-xian²

(1. Representative Office of PLA Stationed in Shenyang Liming Aero-engine Group Corporation Ltd., Shenyang 110043; 2. Shenyang Liming Aero-engine Group Corporation Ltd., AVIC, Shenyang 110043)

Abstract: Aero-engines provide one of the demanding environments challenging material systems. Engine components are subject to rigorous mechanical loading conditions, high temperatures, and corrosive or erosive media. High temperature protective coatings were applied to increase the durability and field performance of hot sections of aero-engines. In this paper, recent progress in research on the design, materials and processing for high temperature protective coatings were reviewed. Trends of research and application on high temperature protective coatings for aero-engines of the next generation were also anticipated.

Key words: aero-engine; aluminide; MCrAlY; thermal barrier coatings(TBCs)

0 引 言

长期以来, 为了不断提高发动机的性能(高推重比、低油耗), 要求不断提高涡轮进口燃气温度。涡轮叶片(包括导向叶片、工作叶片)长期经受高温燃气的冲击和侵蚀, 这对涡轮叶片材料提出了严峻的要求。在这种恶劣环境下使用的金属材料构件既要有优异的高温力学性能(蠕变性能、持久性能、疲劳性能、韧塑性能等), 又要具备良好的抗腐蚀性能。单靠改进合金很难同时解决这两个问题。一般的设计原则是: 选择高温强度足够高的合金作为基体提供部件所需的力学

性能, 表面施加防护涂层提供抗高温氧化和耐热腐蚀能力^[1-2]。

图 1 为不同年代发动机材料的工作温度曲线^[3]。可以看出, 采用高温防护涂层可以大幅度提高发动机材料的工作温度。

目前, 根据高温防护涂层的发展历史, 人们习惯将高温防护涂层分为下列 4 类^[4-5]: ①铝化物涂层(第一代涂层); ②改性的铝化物涂层(第二代涂层); ③ MCrAlY (M=Fe、Ni、Co 或其组合) 包覆涂层(第三代涂层); ④热障涂层(第四代涂层)。

铝化物涂层及改性的铝化物涂层属扩散涂

收稿日期: 2011-10-23; 修回日期: 2011-12-22

作者简介: 李民(1973—), 男(汉), 吉林省吉林市人, 工程师, 本科; 研究方向: 航空发动机

网络出版日期: 2012-02-13 22:22; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120213.2222.006.html>

引文格式: 李民, 程玉贤. 航空发动机用高温防护涂层研究进展 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(1): 16-21.

层,而 MCrAlY 及热障涂层属包覆涂层。文中将结合这些涂层在航空发动机上的应用做介绍。

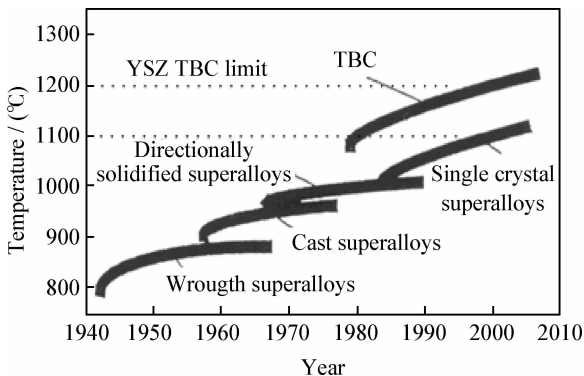


图 1 发动机材料工作温度的发展^[3]

Fig. 1 The temperature development of turbine engine materials^[3]

1 铝化物涂层

铝化物涂层是在工业上应用最早且应用范围最广的高温防护涂层。它是经扩散渗铝而在基体表面形成的 β -NiAl、 β -CoAl 或 FeAl 等金属间铝化物,这些富 Al 的金属间化合物氧化时会形成保护性的 Al_2O_3 膜,从而为基体提供良好的保护作用^[3]。铝化物涂层最早由 Van Aller 提出并最先采用粉末包埋技术制备。之后人们陆续发展了热浸渗铝、料浆渗铝、气体渗铝、电泳渗铝、电解渗铝、化学气相沉积(简称 CVD)等渗铝方法。铝化物涂层的结构和沉积速度取决于渗剂中铝的活度、渗铝温度、基材成分及后处理工艺等因素^[6]。以镍基高温合金上渗铝涂层为例,在相对较低的温度范围,如 $700\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,铝的活度比镍的活度高,渗铝过程中铝通过初始形成的 NiAl 表层向内扩散速度高于镍向外扩散速度,涂层的生长主要靠 Al 的内扩散,由此形成内扩散型涂层,又称高活度渗铝(HALT)。这种涂层由 Ni_2Al_3 相或 $\text{Ni}_2\text{Al}_3 + \text{NiAl}$ 相组成,使用前应先经高温扩散处理使 Ni_2Al_3 相转变成 NiAl 相。图 2 显示了典型的内扩散型铝化物涂层结构^[6]。在相对较高的温度范围,如 $980\sim 1090\text{ }^\circ\text{C}$ 时,铝的活度相对镍的活度较低,涂层的生长主要是靠 Ni 向外扩散与表面沉积的 Al 结合形成 NiAl 相,由此形成外扩散型涂层,又称低活度渗铝(LAHT)。图 3 显示了典型的外扩散型铝化物涂层结构^[6]。

铝化物涂层具有良好的抗氧化性能,而且工艺简单,性能稳定,成本低廉。但在严重的热腐蚀条件下,或者温度高于 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 时,这类涂层对基体只能提供有限的保护。为了改善涂层的抗热腐蚀性能和高温氧化性能,上世纪 70 年代以来,人们发展了改性铝化物涂层和 MCrAlY 包覆涂层。

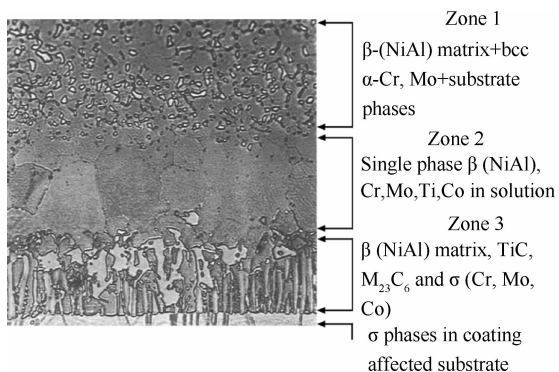


图 2 镍基高温合金高活度渗铝显微组织^[6]

Fig. 2 Microstructure of a cross section of a nickel-base superalloy aluminized in a high activity aluminum pack^[6]

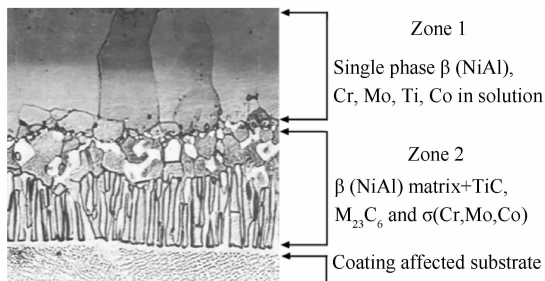


图 3 镍基高温合金低活度渗铝显微组织^[6]

Fig. 3 Microstructure of a cross section of a nickel-base superalloy aluminized in a low activity aluminum pack^[6]

2 改性铝化物涂层

改性铝化物涂层可以明显提高简单渗铝涂层的抗高温腐蚀性能,包括降低氧化膜生长速度,提高氧化膜粘附性和延长涂层的防护寿命等。目前人们已经发展了 Al-Cr、Al-Si、Al-R. E. (稀土)、Al-Ti、Al-Ta、Al-Pt 等改性铝化物涂层。表 1 列举了一些在国外已经商业应用的改性铝化物涂层^[7]。在这些改性铝化物涂层中, Pt 改性铝化物涂层的改善效果最显著。关于 Pt 改善铝化物涂层抗高温氧化及热腐蚀机理,比较一致的看法是 Pt 有助于减少氧化膜/涂层界面

表 1 商业用改性铝化物涂层^[7]

Table 1 Current Statuses of Some Modified Aluminide Coatings^[7]

Fabrication Procedure	Coating Specification (Designation/Manufacturer)	Status *
Pack Aluminide (LTHA, HTLA)	Proprietary/numerous (20 variations available)	3
Pack Chromized	PWA70, HI12; MDC3V; PT5. A ₁ /numerous	3
2-Step Pack Chromized	PWA62, HI32; RT17; SylCrAl/numerous	3
+ Pack Aluminized		
Codeposition		
Chromium + Aluminum	HI 15/Alloy surfaces	3
Zirconium + Aluminum		1
Yttrium + Aluminum		1
Pt Coating (electroplated)	LDC2/TEW	3
+ Pack Aluminized	RT22/Chromalloy	3
Ta Coating (PVD)	TanCrAl/	1,2
+ Pack Aluminized		
Ti/Si Slurry Diffusion	Elcoat 360/Elbar	3
Al/Si Slurry Diffusion	Sermaloy 1515/Sermetel	3
	Sermaloy J/Sermetel	3

注：* 1-laboratory tests; 2-burner rig test; 3-specified for engine service

孔洞的形成,吸附界面处的 S,抑制合金中的 Ti、Ta 等元素向涂层中扩散,从而改善 Al₂O₃ 膜的黏附性,使其在氧化过程中不易剥落。此外,Pt 能促进 Al 的选择性氧化,使涂层形成生长缓慢的纯 Al₂O₃ 膜。

该涂层的制备工艺一般是:首先通过电镀或物理气相沉积等方法在基体合金上制备一定厚度的 Pt,然后进行退火处理。退火后再进行渗铝,从而形成 Pt 改性的铝化物涂层。依据不同的工艺条件,所获得的涂层有两种结构类型。一种是单一的 PtAl₂ 相,这种涂层较脆;另一种为 PtAl₂+NiAl 双相组成。这两种涂层都已应用在工业燃气轮机叶片的表面防护上。

3 MCrAlY 包覆涂层

扩散涂层(铝化物涂层和改性铝化物涂层)的成分不容易按照要求控制,涂层对基体合金的机械性能影响很大。MCrAlY(M 表示 Ni、Co、Fe 或其组合)包覆涂层克服了这个缺点,它利用各种物理(喷涂、多弧离子镀、溅射、电子束物理

气相沉积等)或化学(复合电镀)的沉积手段在合金表面直接制备^[8-9]。图 4 比较了铝化物涂层、改性铝化物涂层和 MCrAlY 包覆涂层的抗高温氧化、耐热腐蚀性能^[7]。从图可以看出,通过调

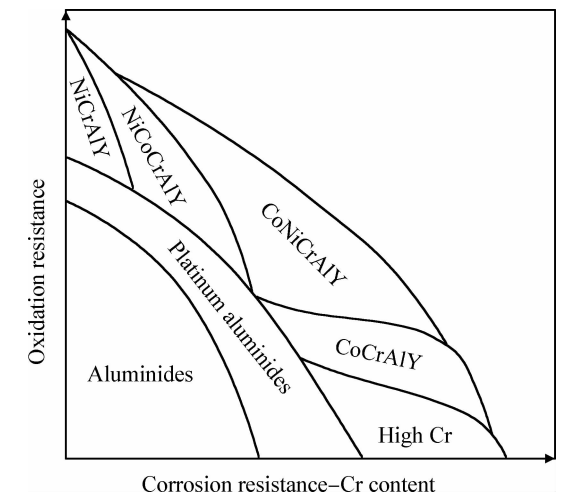


图 4 涂层成分与抗氧化、抗热腐蚀性能比较^[7]

Fig. 4 Coating compositions as related to oxidation and corrosion resistance^[7]

整 MCrAlY 涂层成分可以实现抗氧化型涂层和耐热腐蚀型涂层,从而满足不同的工作环境和不同基体合金的需要。也就是说,可按要求控制 MCrAlY 涂层的成分和厚度,使之兼顾抗氧化、耐腐蚀性能与力学、机械性能,满足不同的使用工况,MCrAlY 包覆涂层作为高温防护涂层材料或热障涂层的粘结底层材料得到了广泛的研究和应用。

4 热障涂层

热障涂层一般由导热系数低的陶瓷面层和金属粘结底层构成^[10-11]。目前广泛使用陶瓷面层质量分数为 7%~8% Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 (YSZ) 作为热障涂层的陶瓷层材料。金属粘结层的主要作用是改善陶瓷面层和基体合金的物理相容性及提高基体的抗氧化性能,它的成分多为 MCrAlY。在实际工作环境中,热障涂层的粘结层/陶瓷层界面将形成一个热生长氧化层 (Thermally Grown Oxides),其主要成分为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,抑制氧元素向涂层内部扩散,起到保护基体的作用。

目前,通过内通道冷却和热障涂层(厚度 100~500 μm)的使用,可以使高温合金表面温度大大降低(100~300 $^{\circ}\text{C}$),从而使现代航空发动机轮机可以工作在高温合金的熔点温度以上,提高了效率和性能。图 5 为 EB-PVD 方法制备的涡轮叶片用热障涂层的典型结构^[10]。

最近,一些其它的低热导率陶瓷材料,如具有萤石结构的氧化物 HfO_2 、 CeO_2 和 ThO_2 ,以及

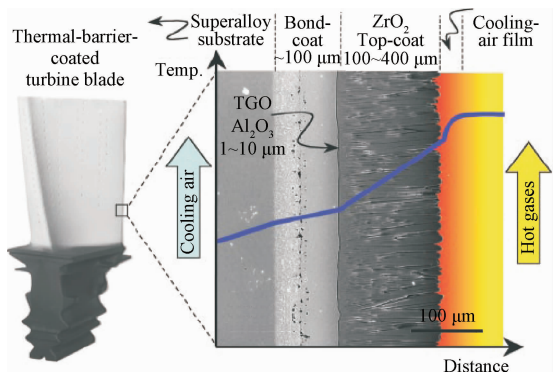


图 5 EB-PVD 方法制备的涡轮叶片用热障涂层的典型结构^[10]

Fig. 5 Cross-sectional scanning electron micrograph (SEM) of an electron-beam physical-vapor deposited (EB-PVD) TBC^[10]

具有烧绿石结构的氧化物如 $\text{A}_2^{3+} + \text{B}_2^{4+} + \text{O}_7$ (A 一般为 La 或 Gd, B 为 Zr),被认为可能作为新型热障涂层中陶瓷面层的候选材料,但都处于研究阶段,真正将其用于热端部件的防护涂层还需克服许多问题^[12]。

5 高温防护涂层的新进展

为了克服前述高温防护涂层的一些本征弱点,人们就新型防护涂层进行了广泛研究并取得了许多有意义的结果。

5.1 高温合金微晶涂层

楼翰一和王福会等人发展了一种全新的高温合金防护涂层-高温合金微晶涂层^[13-14]。用磁控溅射方法制备出来的微晶涂层与传统的扩散型铝化物涂层,MCrAlY 包覆涂层及 Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 陶瓷涂层完全不同,它可以采用与基体合金成分完全相同的微晶进行自防护,从而避免了传统涂层的一些缺点。传统涂层存在的问题是涂层与基体合金由不同材料组成。在高温下,涂层与基体间的互扩散,在过渡区形成脆性的有害相及 Kirkendall 空洞,影响其力学性能。微晶涂层可采用与基体成分相同的合金制成微晶涂层,从而实现自防护,而且涂层黏附性好。

5.2 搪瓷涂层

搪瓷就是在金属表面通过高温涂烧一层或多层不透明的非金属无机材料(涂层),搪烧时金属和无机材料(搪瓷釉)在高温下发生物理化学反应,在界面形成化学键,使涂层(无机材料)与基体材料(金属基体)牢固结合^[15-17]。搪瓷涂层的热膨胀系数可调,且热化学稳定性高、结构致密、抗腐蚀能力优异;同时,涂层制备工艺简单,成本低,具有很好的开发前景。

5.3 智能涂层

智能涂层是指在工业高温腐蚀环境里,涂层的功能可以对环境做出最优化响应或调整,以使单一涂层可在宽广温度范围或不同介质中具有抗多种类型腐蚀的能力。英国克兰菲尔德大学(Cranfield University)的 Nicholls^[7,18-19]教授首次提出了具有化学成分呈梯度分布的 MCrAlY 智能涂层体系,其涂层模型如图 6 所示^[7]。通过渗 Al 使涂层外层充分富 Al;在渗 Al 前进行预处

理使中间层富 Cr。在 800 ℃ 以上,外层形成 Al_2O_3 膜,涂层抗高温氧化和高温热腐蚀;在 600 ~ 800 ℃,外层缺乏保护性,而富 Cr、Si 的中间层可形成生长速度更快具保护性的 Cr_2O_3 、 SiO_2 膜,涂层抗较低温度的氧化与低温热腐蚀。因此,上述成分梯度分布的 MCrAlY 涂层能够适应环境,或者生成 Al_2O_3 膜,或者生成 Cr_2O_3 、 SiO_2 膜,从而提供最优的抗高温氧化和热腐蚀性能。

目前人们就化学成分呈梯度分布的 MCrAlY (M=Ni 或 Co+Ni) 涂层体系进行了广泛的研究。任鑫^[20]、戴文君^[21] 等人研究了经过渗铝处理和未经渗铝处理的 NiCrAlY 涂层的高温氧化和热腐蚀行为。研究表明:在温度低于 1 000 ℃ 时,经过渗铝处理的 NiCrAlY 涂层的抗高温氧化性能与未经过渗铝处理的 NiCrAlY 涂层相当;但在更高的温度下,前者表现出优于后者的抗高温氧化性能。在耐热腐蚀性能方面,经过处理的涂层无论是在纯粹的硫酸盐还是在硫酸盐和氯化盐的混合盐下都强于未经处理的涂层。

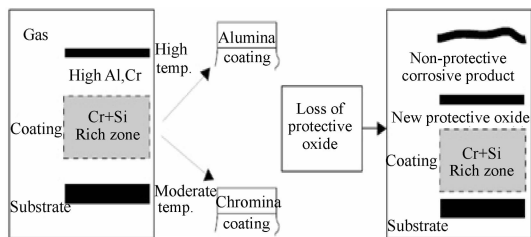


图 6 智能涂层的概念^[7]

Fig. 6 Smart overlay coating concepts^[7]

5.4 功能梯度涂层

传统的基体/涂层体系中,不同材料之间的热学与力学参数是突然变化的,在热循环载荷作用下界面附近会产生严重的热失配,从而造成应力集中进而使涂层体系沿界面开裂而失效。功能梯度涂层就是在这样的应用背景下开发出来的一种新型多元复合涂层^[22-23]。在该涂层体系中,组分、结构和物性参数都呈连续变化或阶梯变化,从而消除了涂层体系的宏观界面,减小和克服界面处性能不匹配程度,缓和涂层体系界面处的应力集中,减缓热应力场。因此功能梯度涂层设计的目标实际上就是选取一个最优的梯度分布函数最大限度地缓和热失配。

目前人们针对功能梯度涂层进行了广泛研

究,并提出了图 7 所示的功能梯度涂层结构^[22]。功能梯度涂层的化学成分、组织结构及力学性能沿涂层厚度方向呈梯度连续变化,成分分布的梯度化使涂层的内聚强度和涂层与基体的结合强度都得到明显提高。对于梯度结构热障涂层,由于梯度层的引入减小了纯陶瓷层的厚度,使得涂层中热应力梯度得到缓解,从而改善涂层的抗热震性,延长涂层的服役寿命。Wolfe^[23] 等人把热障涂层系统设计成低铝钇 MCrAlY 层→高铝钇 MCrAlY 层→薄铝层→薄 Al_2O_3 层→低孔隙率 $\text{ZrO}_2-25\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 层→高孔隙率 $\text{ZrO}_2-25\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 层这样的全梯度结构。在 1 135 ℃ (24 h, 空气) 的热循环试验中取得了历经 65 个循环后涂层结构完整的理想结果。

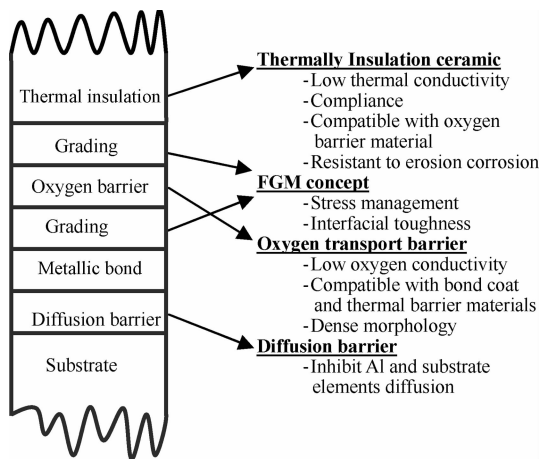


图 7 功能梯度涂层设计示意图^[22]

Fig. 7 Materials criteria for designing a functionally graded, multilayer coating system for thermal insulation as well as oxidation resistance^[22]

6 结 语

高温防护涂层对于提高发动机材料的耐温性能进而提高航空发动机的总体性能具有举足轻重的作用。目前,铝化物涂层、改性铝化物涂层、MCrAlY 涂层及热障涂层在航空发动机上均得到广泛应用。随着高性能、长寿命新型机种的研制开发,高温环境下涂层与基体材料相互作用愈来愈强烈,在选择涂层时应将涂层与基体作为一个整体来考虑。加强新型高温防护涂层的制备方法、涂层服役过程中微观组织结构变化及寿命预测等方面的应用研究,对大幅提高航空发动机综合性能和服役寿命具有重要意义。

参考文献

[1] Reed R C. The Superalloys: Fundamentals and applications [M]. New York: Cambridge University Press, 2006.

[2] 徐滨士, 谭俊, 陈建敏. 表面工程领域科学技术发展 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(2): 1-12.

[3] Schulz U, Leyens C, Fritscher K, et al. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings [J]. Aero. Sci. Tech., 2003(7): 73-80.

[4] Nicholls J R. Advances in coating design for high-performance gas turbine [J]. MRS Bull., 2003, 28: 659-670.

[5] Goward G W. Progress in coatings for gas turbine airfoils [J]. Surf. Coat. Tech., 1998, 108/109: 73-79.

[6] Goward G W, Boone D H. Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys [J]. Oxid. Met., 1971(3): 475-495.

[7] Nicholls J R. Designing oxidation-resistant coatings [J]. JOM, 2000, 52: 28-35.

[8] 程玉贤, 刘莉, 王文, 等. 多弧离子镀 NiCrAlY 涂层对 γ -TiAl 氧化行为的影响 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(3): 83-88.

[9] 鲁金涛, 朱圣龙, 王福会. 共渗制备 NiCrAlY 涂层及抗高温腐蚀研究 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(2): 15-19.

[10] Padture N P, Gell M, Jordan E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications [J]. Science, 2002, 296: 280-284.

[11] 何伶俐, 张坤, 陈光南. 热障涂层皱曲现象的数值模拟研究 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(2): 46-49.

[12] Clarke D R, Levi C G. Materials design for the next generation thermal barrier coatings [J]. Annu. Rev. Mater. Res., 2003, 33: 383-417.

[13] 王福会. 高温合金微晶涂层 [D]. 中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 1992.

[14] Wang F H. The effect of nanocrystallization on the selec-

tive oxidation and adhesion of Al_2O_3 scales [J]. Oxid. Met., 1997, 48: 215-224.

[15] 郑德有. 搪瓷涂层和氮化钛铝涂层高温腐蚀机理的研究 [D]. 中国科学院金属研究所, 2007.

[16] Zheng D Y, Zhu S L, Wang F H. Oxidation and hot corrosion behavior of a novel enamel- Al_2O_3 composite coating on K38G superalloy [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 200: 5931-5936.

[17] Dietrich M, Verlotski V, Vassen R, et al. Metal glass based composites for novel TBC-systems [J]. Mater. Sci. Eng. Technol., 2001, 32(8): 669-672.

[18] Nicholls J R. Smart coatings-a bright future [J]. Mater. World, 1996(4): 19-21.

[19] Nicholls J R, Simms N J, Chan W Y, et al. Smart overlay coatings-concepts and practice [J]. Surf. Coat. Technol., 2002, 149: 236-244.

[20] Ren X, Wang F H. High temperature oxidation and hot corrosion behavior of a sputtered NiCrAlY coating with and without aluminizing [J]. Surf. Coat. Tech., 2006, 201: 30-37.

[21] 戴文君. 电弧离子镀 MCrAlY 涂层的改进研究 [D]. 中国科学院金属研究所, 2006.

[22] Lee W Y, Stinton D P, Berndt C C, et al. Concept of functionally graded materials for advanced thermal barrier coating applications [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1996, 79: 3003-3012.

[23] Wolfe D E, Movchan M B, Singh J. Architecture of functionally graded ceramic/metallic coatings by electron beam-physical vapor deposition. Advances in Coatings Technologies for Surface Engineering, Orlando, FL, USA, 9-13 Feb [C]. 1997: 93-110.

作者地址: 沈阳市大东区东塔街 6 号 110043
Tel: (024) 2438 2754(程玉贤)
E-mail: leo100223@163.com

• 学术动态 •

《再制造产品目录(第二批)》发布

为推动再制造产业健康有序发展,加强再制造行业管理,引导再制造产品消费,工信部于 2012 年 2 月 9 日发布了第二批再制造产品目录,三一重工股份有限公司、卡特彼勒再制造工业(上海)有限公司、武汉千里马工程机械再制造有限公司、上海宝钢设备检修有限公司、安徽皖南电机股份有限公司、三立(厦门)汽车配件有限公司 6 家企业 4 大类 35 种产品列入《再制造产品目录(第二批)》。

(摘自 工信部网)