

## 陶瓷涂层在航空发动机上的应用研究

## Study on Application of Ceramic Coating on Aeroengine

海军驻株洲地区航空军事代表室 姚 灿

**[摘要]** 海军用航空发动机工作环境相当恶劣,其热端部件极易受到腐蚀,在涡轮叶片喷涂陶瓷涂层可以有效解决这一问题。本文通过试验验证的方法,分析了陶瓷涂层的抗高温氧化、抗高温热腐蚀和抗热震性能,以及介绍了陶瓷涂层在航空发动机上的应用及发展前景。

**关键词:** 表面涂层 涂覆技术 航空发动机

**[ABSTRACT]** Marine aviation engine work environment is very bad, its hot end component is extremely easy to be corroded, coating ceramic coating in the turbine blade can effectively solve this problem. The experiments show that the ceramic coating has properties of high temperature oxidation resistance, resistance to high temperature corrosion and thermal shock performance, and the application and development prospect of ceramic coating in aeroengine is introduced.

**Keywords:** Surface protection Coating technology Aeroengine

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2015.S1.110

海军用航空发动机工作环境相当恶劣,其热端部件极易受到腐蚀。腐蚀的一种情况是热端部件与环境中的氧发生化学反应生成氧化物,从而导致金属破坏的过程,即高温氧化。另一种腐蚀是由于燃烧介质中含有一定量的硫,硫燃烧后生成 $\text{SO}_2$ ,随后氧化成 $\text{SO}_3$ ,在低温下, $\text{SO}_3$ 与水反应生成硫酸。在高温下, $\text{SO}_3$ 与燃烧介质中存在的 $\text{NaCl}$ 和水结合形成硫酸钠。纯净的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的熔点是 $884^\circ\text{C}$ ,如果还溶有其他盐,其熔点还会降低。当温度足够高时, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 呈液态沉积在金属表面上,对金属造成腐蚀,由此而导致的腐蚀即高温热腐蚀。高温氧化和高温热腐蚀均会导致工件过早失效破坏,严重限制了航空发动机的使用寿命和工作可靠性。针对涡轮叶片严重腐蚀的状况,为解决燃气轮机高温热腐蚀问题,急需研制一种防腐能力更强的涂层来延长涡轮叶片高温下的使用寿命,提高热效率,增强工作可靠性。

陶瓷材料具有优越的耐高温、耐腐蚀、耐磨损和低导热性能,将陶瓷材料以涂层的形式覆盖在金属基体上,形成覆盖型防护涂层,可以大大地提高涡轮叶片等

热端部件的抗高温氧化、抗高温腐蚀以及抗热震性能,提高涡轮叶片的耐热温度。

陶瓷涂层是以碳化物、氮化物、氧化物、硅化物、硼化物、金属陶瓷和其他无机物为原料,通过各种不同的方法将涂层涂覆在金属等基材表面而赋予基材以耐热、耐蚀、耐磨以及某些光电特性的一种涂层,主要起到高温防护作用<sup>[1]</sup>。随着航空航天、电子等行业的迅猛发展,近半个世纪以来,陶瓷涂层正得到迅猛的发展。美国在20世纪90年代的陶瓷涂层应用的年增长率连续保持在12%以上,有的领域,诸如航空发动机,甚至可以高达25%。这表明,陶瓷涂层作为一种新技术,在先进国家,正成为一种新兴产业。通过更多的研究发展,陶瓷涂层一定会得到更加广泛的应用<sup>[2]</sup>。

## 1 陶瓷涂层抗高温氧化性分析

为分析陶瓷涂层的抗高温氧化性能,采用试验方法进行分析,制作了试验样件。试样涂层结构采用双层结构,表层为以 $\text{ZrO}_2$ 为主的陶瓷层,陶瓷与基体之间为 $\text{NiCrAlY}$ 粘结层,粘结层起改善基体与陶瓷涂层物理相容性和抗氧化腐蚀的作用。采用电子束物理气相沉积(EB-PVD)<sup>[3]</sup>方法在合金基体上首先沉积厚度 $50\mu\text{m}$ 的 $\text{NiCrAlY}$ 粘结层(成分见表1),然后涂层经过了如下的中间处理:前真空热处理 $1050^\circ\text{C} \times (2\sim4)\text{h}$ —喷丸(强度 $0.3\text{MPa}$ )—后真空热处理 $1050^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ —轻度喷砂。然后,在经过中间处理的粘结层上采用EB-PVD方法沉积 $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷顶层,陶瓷顶层的厚度为 $40\sim 50\mu\text{m}$ 。

表1 粘结层材料的主要成分 %

成份	Ni	Cr	Al	Y
含量	基	33	9	1

将原始试样(1#)、沉积了 $\text{NiCrAlY}$ 涂层<sup>[4]</sup>的试样(2#)以及沉积了陶瓷涂层的试样(3#)分别放置在石英坩埚中,在 $1050^\circ\text{C}$ 的高温空气炉中保温100h后,经过测量,1#、2#和3#试样的增重分别为 $2.8\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 和 $0.35\text{mg}/\text{cm}^2$ ,由此可以判断, $\text{NiCrAlY}$ 涂层大大提高了高温合金基体的抗氧化性能,而 $\text{ZrO}_2$ 陶瓷顶层对 $\text{NiCrAlY}$ 粘结层的抗氧化性能没有明显的提高。通过测

定试样表面氧化层时发现,1# 试样表面氧化层已经大面积开裂和剥落,而 2# 试样表层的氧化层厚度为  $6\mu\text{m}$  左右。3# 试样经过  $1050^\circ\text{C}$  保温 100h 后,涂层具有柱状晶组织的  $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$  陶瓷顶层,在 NiCrAlY 粘结层和  $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$  陶瓷顶层之间还有一层氧化层,其厚度约为  $5\mu\text{m}$  左右,经过 100h 氧化后,涂层内部结合良好。

NiCrAlY 涂层之所以能大大提高合金基体的抗高温氧化性能,在于 NiCrAlY 涂层经高温氧化后,表面形成一层富铝区,从而形成防护性能非常好的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护膜,且氧化膜很薄,与基体结合牢固,正是这层保护性薄膜的生成,阻碍了氧化的进一步进行,使涂层具备了优异的抗高温氧化性能。利用扫描电镜和电子探针针对 2# 试样(NiCrAlY)表面氧化层和 3# 试样陶瓷顶层与 NiCrAlY 粘结层之间的氧化层进行观察分析,证明该氧化层正是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

1# 试样由于不能形成连续致密的氧化保护膜,因而不能阻碍氧化的进一步进行,表层氧化膜不断增厚,在生长应力的影响下,氧化膜开裂、剥落,工件表现出抗高温氧化性能低。

## 2 陶瓷涂层抗高温热腐蚀性分析

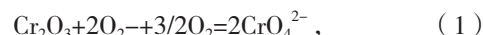
为研究陶瓷涂层在  $1000^\circ\text{C}$  下的热腐蚀性能,制作了 2 种试验样件:基体沉积了 NiCrAlY 涂层的试样(1#);基体沉积了 NiCrAlY 粘结层和  $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$  陶瓷顶层的试样(2#),腐蚀介质采用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液。

将表面均匀喷涂了  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的试样放置在石英坩埚中,在  $1000^\circ\text{C}$  的空气炉中保温 100h,其中  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的喷涂量为  $4\text{mg}/\text{cm}^2$ 。采用型号为 TG328A 的光学读数分析天平测量试样在 100h 后的增重。经 100h 腐蚀后发现,1# 试样在热腐蚀气氛下氧化速率大大加快,氧化增重为  $2.4\text{mg}/\text{cm}^2$ ,而 2# 试样增重为  $0.6\text{mg}/\text{cm}^2$ ,增重远低于 1# 试样,表明  $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$  陶瓷顶层有良好的抗热腐蚀性能。

采用扫描透视镜观察分析热腐蚀过程中涂层微观结构,发现经过 100h 热腐蚀后, NiCrAlY 涂层表面组织疏松,在晶界处有硫存在,硫主要沿着涂层内部组织晶界向里扩散。测定不同腐蚀阶段 NiCrAlY 涂层表面氧化层,发现在经过 20h 热腐蚀后, NiCrAlY 涂层表面生成了约  $10\mu\text{m}$  厚的氧化层,而经过 60h 后,涂层表面氧化层厚度增加到  $30\mu\text{m}$ ,而在 100h 后,氧化层厚度降为  $20\mu\text{m}$ 。这表明,在腐蚀初期氧化层迅速增厚,而在后期,氧化层发生了剥落,经过 100h 热腐蚀后,表面沉积了  $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$  陶瓷顶层的表面氧化层厚度不到  $10\mu\text{m}$ ,而且粘结层也没有遭受腐蚀损伤。表明  $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$  陶瓷顶层能有效阻止  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  侵入粘结层,从而

保护粘结层和基体免受损伤。

根据热腐蚀酸-碱熔融机理模型,热腐蚀是由于金属或合金表面形成的、具有保护性的膜层,在沉积的液态熔盐中不断被溶解而造成的加速腐蚀,要点是氧化膜在熔盐中的溶解度。在 NiCrAlY 涂层中, Al 和 Cr 都是极易氧化的元素,在腐蚀初期 Al 和 Cr 都氧化成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  防护性氧化层,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  具有较强的抗热腐蚀性,能够优先于 NiO 与  $\text{O}^{2-}$  发生反应:



该反应降低了  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  熔盐中的氧离子活度,使 NiO 的溶解度被抑制,从而起到保护基体的作用。但当环境温度超过  $900^\circ\text{C}$  时,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  将被氧化生成  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  挥发,造成表面 Cr 含量逐渐降低,最终留下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜,而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜抗热腐蚀性能较差,原因是在氧化膜与熔盐界面上存在反应:



由于在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  熔盐中氧离子活度存在梯度,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜在氧离子活度高的氧化物/熔盐一侧被溶解,而在熔盐/气体界面上再析出来,此时的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  已经是疏松多孔,丧失了保护性, S 可以通过这层疏松多孔的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层,沿着涂层内组织晶界向里扩散。而沉积了  $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$  陶瓷顶层的 2# 试样,由于  $\text{ZrO}_2$  不在涂层/熔盐界面发生  $\text{ZrO}_2$  的沉淀和析出,有效地保护了 NiCrAlY 粘结层,阻碍了硫的入侵,从而使涂层具备优良的抗热腐蚀性能。

## 3 陶瓷涂层抗热震性分析

为了评估涂层的抗热震性能,我们对涂层进行了热循环测试。将沉积了  $\text{ZrO}_2$  陶瓷涂层的试样放置在  $1050^\circ\text{C}$  的空气炉中保温 30 分钟,取出后采用强风空冷至室温<sup>[5]</sup>。此过程循环往复,直至涂层发生剥落失效。通过涂层所经历的循环次数来评估涂层抗热震性能。

热循环试验的处理程序如图 1 所示。

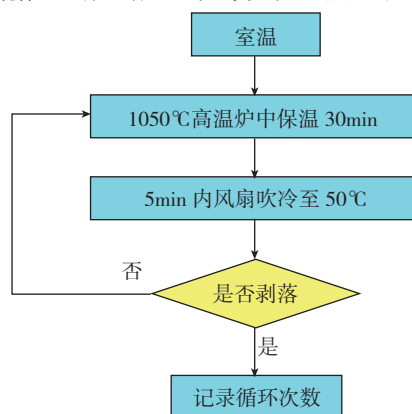


图1 热循环试验的处理程序

Fig.1 Process of thermal cycling test

在本试验中,涂层的热循环次数达到 400 次,试件未出现破坏,显示了良好的抗热震性能。

#### 4 陶瓷涂层在航空发动机上的应用

用某型涡桨发动机改型的地面燃气轮机,使用条件非常恶劣,涂覆该涂层的发动机涡轮叶片运行 7400h 后状况良好,显示出良好的抗高温热腐蚀性能。涂覆该涂层的涡轮一级导向叶片也已装机使用。由于陶瓷涂层具有优异的抗高温腐蚀性能,如果将陶瓷顶层加厚,涂层还兼具有热障的作用,这对提高涡轮前燃气温度,从而提高发动机的推重比具有十分重要的意义。

海军使用的发动机工作环境恶劣,燃气中含有大量盐分,热端部件高温氧化和高温热腐蚀严重,从海军使用的发动机返厂检查情况看,大量未到使用寿命的高温热端零部件因腐蚀严重而不得不更换,造成了极大的浪费,同时,严重的腐蚀也降低了发动机的工作可靠性,存在安全隐患。为此,在某型发动机涡轮叶片上涂覆了 NiCrAlY 防护涂层,取得了较好的防护效果。在国外,陶瓷涂层已被广泛应用于航空发动机上,国内也正逐步开展这方面的研究和应用。我国自主设计研制的新型涡轴发动机,具有功率大的显著特点,然而,由于其涡轮后温度较高,达到 1000℃ 以上,在研制长试过程中曾出现高温烧蚀现象。该发动机作为三军通用型,如在海洋环境下使用,加上高温腐蚀,这一缺陷更加突出。因此,在海军型发动机研制过程中,拟采用陶瓷涂层对发动机涡轮叶片进行防护,陶瓷涂层可提高涡轮叶片的耐热温度,有效解决高温部件的高温氧化和高温热腐蚀等问题。

#### 5 结束语

在涡轮叶片表面涂覆陶瓷涂层,可以改善高温部件的高温氧化和高温热腐蚀性能,提高涡轮叶片的耐热温度,大大提高发动机的性能,并且大幅提高发动机的安全性。然而这种技术还处于发展阶段,陶瓷涂层存在着涂层与基体粘结强度不够,以及涂层和基体的热物理性不相匹配的问题也还没有得到完全的解决,故而,这项技术要更好地应用于航空涡轮叶片中,还需要更多的探索与发展<sup>[6]</sup>。相信在完成必要的技术积累和试验工作后,该涂层必将在航空领域大展鸿图。

#### 参考文献

- [1] 钱苗跟,姚寿山,张少宗. 现代表面技术. 北京:机械工业出版社,1999.
- [2] 邓世均. 高性能陶瓷涂层. 北京:化学工业出版社,2004.
- [3] 刘福顺,宫声凯,徐惠彬. 大功率 EB-PVD 陶瓷热障涂层的研究与应用. 航空学报,2000(S):30-34.
- [4] 中国军工材料体系编委会. 中国军工材料体系——航空发

动机. 北京:国防工业出版社,2002.

[5] 刘延辉,周细应. 高温涂层的研究与进展 // 第六届全国表面工程学术会议暨首届青年表面工程学术论坛论文集,2006:207-210.

[6] 唐绍裘. 高性能陶瓷涂层材料技术及应用市场. 表面技术,2002,19(2):46-47.

(责编 亿霖)

(上接第 109 页)

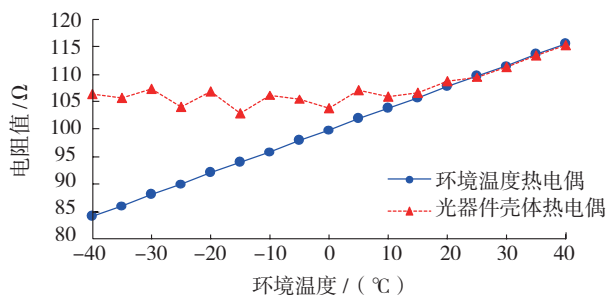


图3 不同环境温度下热电偶阻值分布图

Fig.3 Distribution map of resistance thermocouple under different ambient temperature

保持在 100~110Ω 之间,说明该装置对光器件进行了加热保温控制,并且将光器件温度始终控制在 0~20℃ 之间。当环境温度在 0~20℃ 之间时,光器件壳体表面的热电偶阻值略大于环境温度热电偶的阻值,这是因为上阈值温度为 20℃,该装置仍然在对光器件进行加热控制。当环境温度在 20~40℃ 之间时,光器件壳体表面的热电偶阻值与环境温度热电偶的阻值一致,说明控制电路在检测到环境温度达到上阈值 20℃ 后,关闭了对光器件的热控制。由此可知,采用这种光器件加热保温装置及方法可以使光器件在更低的温度环境下正常工作,从而扩大了光器件工作温度范围,增强了光器件环境适应能力。

#### 4 结论

通过对以上试验结果的分析可以得出,使用文中所述装置及方法对器件进行温度控制,可以有效地将温度控制在器件标称温度之内,使器件可以在更宽的环境温度范围内正常工作,提高了其温度适应性,对于扩展有工作温度限制的器件的应用范围具有广泛的实用价值。

#### 参考文献

- [1] 江毅. 高级光纤传感技术. 北京:科学出版社,2009.
- [2] 丁连芬. 电子设备可靠性设计手册. 北京:电子工业出版社,1989.
- [3] 王连坡. 结构设计中的热控制技术. 电子机械工程,2009,25(6):11-13,34.
- [4] 华成英. 模拟电子技术基础. 北京:高等教育出版社,2006.
- [5] 谈文心. 模拟集成电路. 西安:西安交通大学出版社,1995.

(责编 谷雨)