

不同结构等离子喷涂热障涂层的性能研究

王世兴, 袁涛, 詹华, 汪瑞军, 王伟平

(中国农业机械化科学研究院 表面工程技术研究所, 北京 100083)

[摘要] 通过等离子喷涂,制备了常规层状结构、垂直裂纹结构的氧化钇部分稳定氧化锆(YSZ)和铈酸镧(LCO)热障涂层,分析了涂层的微观形貌及性能。结果表明:对于 YSZ 涂层,垂直裂纹结构的结合强度是层状结构的 1.8 倍;LCO 涂层的微观结构对喷涂工艺比较敏感,适当降低喷涂功率有助于提高扁平化粒子间的结合,缓解涂层中横向裂纹的产生,促进垂直裂纹形成;与层状结构的 LCO/YSZ 双层涂层相比,垂直裂纹结构的 LCO/YSZ 双层涂层的结合强度和抗热震性能未明显提高。

[关键词] 热障涂层; 等离子喷涂; LCO; YSZ; 垂直裂纹

[中图分类号] TG174.453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)01-0021-04

Research on Properties of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings with different Microstructure

WANG Shi-xing, YUAN Tao, ZHAN Hua, WANG Rui-jun, WANG Wei-ping

(Surface Engineering Technology Institute, Chinese Academy of
Agriculture Mechanization Sciences, Beijing 100083, China)

[Abstract] Yttria partially stabilized zirconia (YSZ) and Lanthanum cerium oxide (LCO) thermal barrier coatings with conventional lamellar and segmented structures were prepared by plasma spray. The result shows that bond strength of segmented YSZ coatings is higher 1.8 times than conventional lamellar coatings. The microstructures of LCO coating are more sensitive to spray process. The intersplat contact between lamellae can be enhanced by advisable reduction spray power, and the presence of branch crack is released. So the formation segmented crack is promoted. Bond strength and thermal shock resistance of LCO/YSZ coat with segmented structures are not improved compared with conventional lamellar structure coat.

[Key words] thermal barrier coating; plasma spray; LCO; YSZ; segmented crack

热障涂层在提高航空发动机推力、提高效率、延长发动机热端部件寿命方面的作用显著,已成为高性能航空发动机的关键技术之一。制备热障涂层的主要技术有大气等离子喷涂(APS)和电子束物理气相沉积(EB-PVD)。APS 涂层为熔融粒子不断堆积形成的层状结构,此种结构的涂层应变容限低,寿命大大短于 EB-PVD 涂层^[1];但在 APS 涂层制备过程中可引入垂直于表面的微裂纹,形成垂直裂纹结构,这不仅能降低应力,制备出厚度达 1 mm 的热障涂层,而且能延长涂层寿命^[2-5]。

目前应用最成熟、最可靠的热障涂层材料为 7% (质量分数) Y_2O_3 部分稳定 ZrO_2 (7YSZ),其长期使用温度不超过 1200 °C,若超过该温度,相变和烧结共同作用将导致涂层寿命缩短^[6]。为满足更高性能航空发

动机的发展需求,国内外研究者开发出了几种比 YSZ 具有更高相稳定性、更低热导率的热障涂层材料,其中的 $La_2Ce_2O_7$ (简称 LCO) 具有热膨胀系数高 ($12.3 \times 10^{-6} K^{-1}$)、热导率低 ($0.6 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) 及在 1400 °C 高温下相结构稳定等优点,是一种很有前景的热障涂层陶瓷层材料^[7-9]。但在高温下,LCO 材料与热生长氧化物(TGO)层会发生反应,导致 LCO 涂层寿命缩短^[7]。若将 YSZ 和 LCO 层进行复合,形成双层结构 LCO/YSZ 涂层,寿命则明显提高^[9],且在相同条件下,双层结构 LCO/YSZ 涂层的隔热性能约为 YSZ 涂层的 2 倍^[10]。

文中研究了等离子喷涂工艺对 YSZ 和 LCO 涂层微观结构及性能的影响,并对 LCO/YSZ 双层结构涂层的性能进行了评价。

[收稿日期] 2012-09-16; **[修回日期]** 2012-10-16

[作者简介] 王世兴(1983-),男,甘肃人,硕士,工程师,主要研究方向为热喷涂涂层。

1 试验

喷涂粉末为粒度 $39 \sim 61 \mu\text{m}$ 的纳米 YSZ 粉末和粒度 $45 \sim 106 \mu\text{m}$ 的 LCO 粉末。LCO 粉末的松装密度为 1.75 g/cm^3 , 流动性为 40 s/(50 g) 。

以 GH4169 合金作为微观结构分析用基体材料, 以 2Cr13 不锈钢作为热震及结合强度分析用基体材料。先通过 HVOF 制备厚约 $100 \mu\text{m}$ 的 NiCrAlY 粘结层, 再用 DH-80 等离子喷涂系统制备 YSZ, LCO 或 LCO/YSZ 陶瓷层。

用 S3400 型扫描电镜 (SEM) 对涂层的微观结构进行分析。采用拉拔法测试涂层的结合强度, 结合强度试样通过 FM1000 薄膜胶粘接。按照 HB 7269 进行热震试验, 方法为: 1100°C 保温 $5 \sim 10 \text{ min}$, 取出后迅速投入 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ 冷水中淬冷, 通过涂层剥落情况来评判涂层的抗热震性能。

2 结果与讨论

2.1 YSZ 涂层结构及性能

图 1a 和 c 分别为等离子喷涂层状结构和垂直裂纹结构的 YSZ 涂层。由图 1a 可见, 层状结构的 YSZ 涂层与基体结合良好, 涂层中的孔隙均匀分布。图 1c 中可观察到均匀分布且垂直于涂层表面的纵向裂纹 (箭头所指处), 即垂直裂纹, 裂纹基本穿透了整个涂层。垂直裂纹的存在有助于缓解服役过程中产生的热应力, 从而提高涂层寿命^[2-5]。对比图 1b 和 d 可知, 与层状结构涂层相比, 垂直裂纹结构涂层更为致密。图 1d 中未观察到扁平化粒子间形成的明显界面, 说明

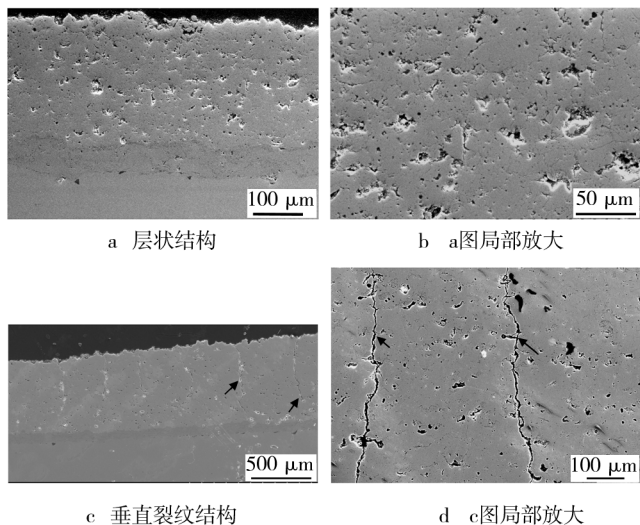


图 1 等离子喷涂 YSZ 涂层微观结构

Fig. 1 Microstructures of plasma sprayed YSZ coatings

垂直裂纹结构涂层中, 扁平化粒子间的结合显著提高。扁平化粒子间结合良好是形成垂直裂纹的关键因素之一, 主要通过高喷涂功率和高基体温度来实现。

表 1 为两种结构 YSZ 涂层的结合强度测定结果。在高喷涂功率 (54 kW) 和高基体温度 (约 500°C) 条件下喷涂 YSZ 涂层, 所得垂直裂纹结构涂层的结合强度是层状结构涂层的 1.8 倍。结合强度的提高得益于扁平化粒子间结合的加强。

表 1 等离子喷涂不同结构 YSZ 涂层的结合强度

Tab. 1 Bond strength of plasma sprayed YSZ coatings with different microstructure

涂层	结合强度/MPa			
	1	2	3	4
层状结构	17.96	24.87	28.02	29.60
垂直裂纹结构	41.64	46.97	45.39	46.37

2.2 LCO 涂层结构

2.2.1 制备工艺

表 2 为制备 LCO 涂层的工艺参数。

表 2 等离子喷涂 LCO 涂层的工艺参数

Tab. 2 Plasma spray parameters for LCO coatings

工艺编号	I/A	U/V	Ar 气流量 $/(\text{L} \cdot \text{h}^{-1})$	送粉速率 $/(\text{g} \cdot \text{min}^{-1})$	喷涂距离 $/\text{mm}$	预热温度 $/^\circ\text{C}$
a	600	75	1800	22	90	150
b	500	70	1800	22	90	150
c	600	70	2000	22	90	150
d	600	75	1800	29	60	550
e	600	75	2000	29	70	550
f	600	70	1800	33	60	550
g	600	70	2000	33	60	550

2.2.2 层状结构涂层

图 2 为采用 a 和 b 两种工艺 (功率不同) 所得涂层的微观结构。由图 2a 和 c 可知, 两种工艺制备的涂层均与基体结合良好, 在涂层与基体界面未观察到开裂现象, 涂层的致密度也相近。图 2a 中的涂层内局部区域出现了明显的层间裂纹 (箭头所指处), 而图 2c 中未出现明显的层间裂纹, 说明低功率喷涂时, 形成的扁平化粒子结合更好。对比局部放大图 (图 2b 和 d) 可见, 高功率喷涂 (a 工艺) 涂层中的层间裂纹宽度明显较低功率喷涂 (b 工艺) 涂层中的大。

与 b 工艺相比, a 工艺的喷涂功率较高 (45 kW), 喷涂粉末在等离子射流中产生过熔, 等离子射流对基体的热流量输入大及 LCO 材料断裂韧性较低的共同作用, 使涂层中出现层间开裂现象。在功率相对较低 (工艺 b 35 kW) 时, 在保证粒子充分熔化的前提下, 可明显提高扁平化粒子间的结合, 有助于提高涂层的机械性能。

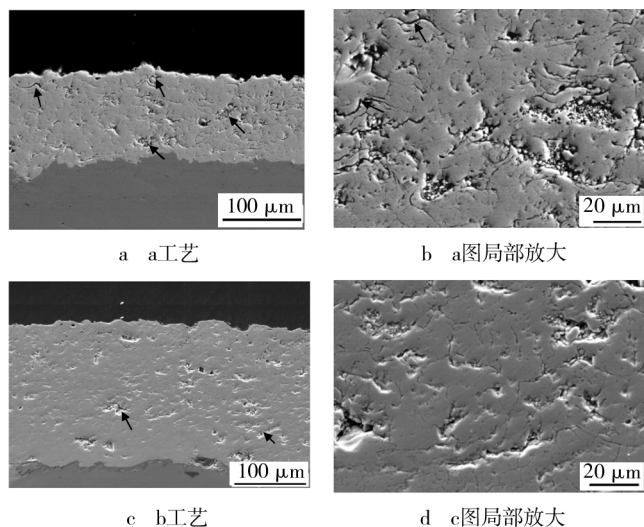


图 2 喷涂功率对 LCO 涂层微观结构的影响
Fig. 2 Effect of power on LCO coatings microstructure

2.2.3 垂直裂纹结构涂层

基体温度和沉积速率是影响涂层中垂直裂纹形成的关键参数。图 3 为采用表 1 中 d, e, g, h 工艺所得涂层的微观结构。四种工艺制备的涂层均有垂直裂纹形成倾向, 如图 3 中箭头所指。d 工艺制备的涂层中同时存在大量长度达 100 μm 的横向裂纹, 如图 3a 所示。提高主气流量和增加喷涂距离, 涂层中的横向裂纹数量和尺寸明显减小, 如图 3b 所示。分析原因如下: 在喷涂功率恒定的情况下, 主气 Ar 流量降低时, 辅气 H_2 流量相应提高, 由于 H_2 焓值和热导率均高于 Ar^[11], 因此等离子射流能量较高, 等离子射流中粒子的熔化较完全, 同时在喷涂距离较小的条件下, 等离子射流对基体或已沉积涂层的热流量输入高, 所以在低断裂韧性的 LCO 涂层中易形成大量横向裂纹; 通过提高主气流量和增加喷涂距离, 降低了粒子温度和等离子射流对基体热流量的输入, 所以能在一定程度上缓解横向裂纹的产生和扩展。

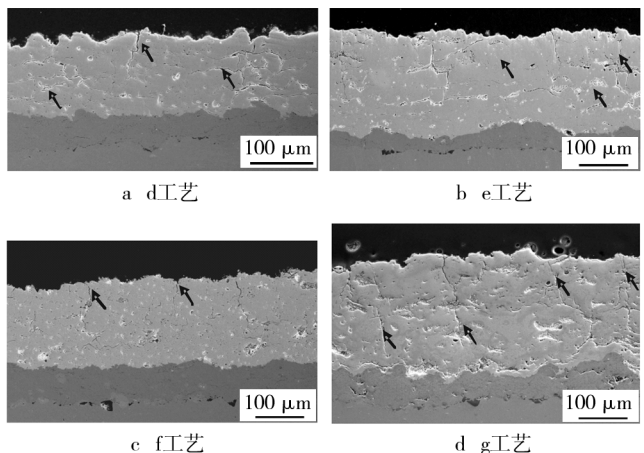


图 3 垂直裂纹结构涂层的微观结构

Fig. 3 Morphology of LCO coatings with segmentation crack

采用 d 和 e 两种工艺, 涂层中均存在长度约 100 μm 的横向裂纹, 如图 3a 和 b 所示。2.2.2 小节中对层状结构涂层的分析发现, 适当降低喷涂功率可抑制横向裂纹的形成。在制备垂直裂纹结构涂层时, 通过降低喷涂功率和提高送粉速率(f 和 g 工艺), 使涂层中形成了明显的垂直裂纹, 同时横向裂纹的数量和长度减小, 如图 3c 和 d 所示。这说明制备具有垂直裂纹结构的 LCO 涂层时, 在相对较低的喷涂功率下有助于涂层微观结构的控制, 与层状结构涂层的结构控制方法相似。而在制备具有垂直裂纹结构的 YSZ 涂层(图 1c)时, 需要高喷涂功率来保证扁平化粒子间好的结合, 这可能与 YSZ 材料的熔点和断裂韧性比 LCO 材料高有关。

图 4 为采用 f 工艺所得涂层的微观结构, 可明显观察到涂层中存在不连续的垂直裂纹, 同时在垂直裂纹边缘, 存在平行于涂层表面的横向裂纹, 裂纹长度最大约为 30 ~ 40 μm , 未观察到如图 2b 和 d 所示的扁平化粒子堆积形成的层间界面, 说明在高基体温度、短喷涂距离的条件下, 扁平化粒子间的结合提高。

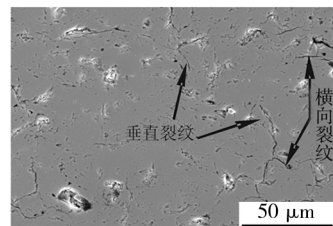


图 4 f 工艺制备涂层的微观结构

Fig. 4 Morphology of coating deposited with g process

图 5 给出了采用工艺 d, e, f, g 所得涂层的垂直裂纹密度。可见在低主气流量、高功率条件(d 工艺)下制备的涂层具有最低的垂直裂纹密度, 在高主气流量、低功率条件(g 工艺)下制备的涂层具有最高的垂直裂纹密度。结合图 3 可知, 涂层中横向裂纹的数量及长度对垂直裂纹密度存在明显影响, 图 3a 中存在的大量横向裂纹降低了层间结合, 阻碍了垂直裂纹扩展, 因此, 即使在高功率下也难以制备出高垂直裂纹密度的涂层。e 工艺涂层的垂直裂纹密度虽然与 f 工艺涂层

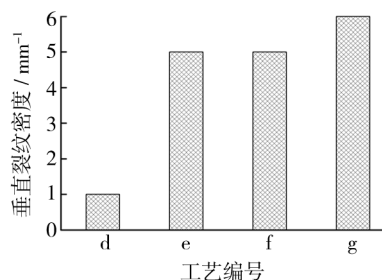


图 5 涂层垂直裂纹密度

Fig. 5 Segmentation crack density of coatings

相近,但存在长度达 100 μm 的横向裂纹,对涂层性能有不利影响。

H. B. Guo 等人^[12]的研究结果表明,适当增加每道沉积涂层的厚度有助于提高垂直裂纹密度,因此降低喷涂功率的同时适当提高送粉速率(f 和 g 工艺),可使制备的涂层中横向裂纹少,垂直裂纹密度也较高,如图 3c 和 d 所示。由此可见,对于制备具有垂直裂纹结构的 LCO 涂层来说,在高基体温度的条件下,降低横向裂纹形成倾向和提高沉积速率是控制涂层结构的关键。

2.3 LCO 及 LCO/YSZ 涂层的性能

表 3 为采用不同工艺制备的 LCO 和 LCO/YSZ 涂层的结合强度。1[#]为单层层状结构 LCO 涂层,厚度约为 200 μm ;2[#]为 LCO/YSZ 涂层,LCO 层厚度为 100 ~ 120 μm ,YSZ 层为层状结构;3[#]也为 LCO/YSZ 涂层,LCO 层厚度与 2[#]相同,不过 YSZ 层为垂直裂纹结构。由表 3 可知,单层结构 LCO 涂层的平均结合强度约为 12 MPa,层状结构和垂直裂纹结构 LCO/YSZ 涂层的平均结合强度均约为 20 MPa。试验中发现,双层结构涂层均从 LCO/YSZ 界面处发生断裂,说明 LCO 层与 YSZ 层的界面控制是提高涂层结合强度的关键。

表 3 不同结构 LCO 涂层结合强度

Tab.3 Bond strength of LCO coatings with difference microstructure

编号	LCO 层 制备工艺	结合强度/MPa				备注
		1	2	3	4	
1 [#]	b	8.49	13.22	12.24	14.01	单层
2 [#]	c	21.12	22.10	24.08	14.60	双层
3 [#]	f	21.12	13.37	23.88	18.34	双层

图 6 为 2[#]和 3[#]涂层在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 热震 10 次后的外观,可见两种涂层均发生了大面积剥落。在热震过程中,层状结构涂层从中间开始以片状逐层剥落,而垂直裂纹结构涂层则是从边缘开始剥落,两种结构涂层的失效均发生在 LCO 层内部。

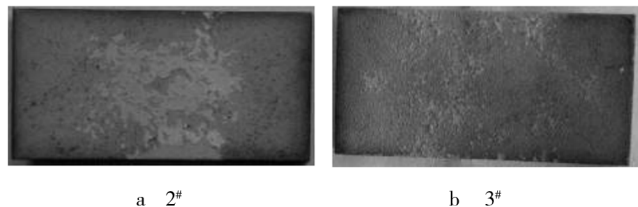


图 6 LCO/YSZ 涂层热震 10 次后的形貌

Fig.6 LCO/YSZ coatings morphology after thermal shock 10 times

与单层层状结构 YSZ 涂层相比,单层垂直裂纹结构 YSZ 涂层的结合强度显著提高,而对于 LCO/YSZ 双层涂层来说,垂直裂纹结构涂层的结合强度和抗热震性能相比层状结构涂层,并未提高,且涂层失效均发

生在 LCO 层内部。Y. Wang 等人^[13]的研究结果表明,等离子喷涂的层状结构涂层和垂直裂纹结构涂层,其结合强度相近,但垂直裂纹结构涂层的热冲击寿命明显更长。垂直裂纹结构 LCO/YSZ 涂层的结合强度和抗热震性能未获提高可能与 LCO 材料本身断裂韧性较低有关,涂层结构的改进不足以缓解热震过程中产生的高应力,因此要改进 LCO/YSZ 涂层的结合强度和抗热震性能,就需提高 LCO 材料的断裂韧性。

3 结论

1) 高喷涂功率和高基体温度条件下所得垂直裂纹结构 YSZ 涂层的结合强度,是层状结构涂层的 1.8 倍。

2) 对于 LCO 涂层,适当降低粒子温度和等离子射流对基体热流量的输入,有助于提高扁平化粒子间的结合,缓解涂层中横向裂纹的产生,促进垂直裂纹形成。

3) 对于 LCO/YSZ 双层结构涂层而言,垂直裂纹结构涂层的结合强度和抗热震性能与层状结构涂层相比未获明显提高,涂层失效主要发生在 LCO 层内部。

[参 考 文 献]

- [1] BOSE S, DEMASI-MARCIN J. Thermal Barrier Coating Experience in Gas Turbine Engines at Pratt & Whitney[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1997, 6(1): 99—104.
- [2] TAYLOR T A. Thermal Barrier Coating for Substrates and Process for Producing It; U S, Patent 5073433[P]. 1991-12-17.
- [3] TAYLOR T A, APPLEBY D L, WEATHERILL A E, et al. Plasma-sprayed Yttria-stabilized Zirconia Coating: Structure-Property Relationships[J]. Surface & Coatings Technology, 1990(43/44): 470—480.
- [4] GUO H B, VABEN R, STOVER D. Thermophysical Properties and Thermal Cycling Behavior of Plasma Sprayed Thick Thermal Barrier Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 192: 48—56.
- [5] BENGTTSSON P, ERICSSON T, WRIGREN J. Thermal Shock Testing of Burner Cans Coated with a Thick Thermal Barrier Coating[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1998, 7(3): 340—348.
- [6] VASSEN R, CAO X Q, TIETZ F, et al. Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(8): 2023—2028.

蚀,950 ℃+620 ℃的热处理可以减轻晶间腐蚀。316L 原板材不具有晶间腐蚀特征,更接近标准中的六类凹坑组织。三个钢种的原板材焊缝组织类似,有应力腐蚀出现,原板材组织也大致相同,无明显晶间腐蚀。

316L 不锈钢经过热加工后的耐蚀性能不如 304 和 321 不锈钢。如经过焊后 620 ℃热处理后,321 和 304 不锈钢焊缝部位的金相等级为四类,316L 不锈钢焊缝部位的金相等级为一类;复合板封头热成形后,304 不锈钢焊缝部位的金相等级为五类,321 不锈钢焊缝部位的金相等级为四类,而 316L 不锈钢焊缝部位的金相等级为一类。

表 2 对比了三种不锈钢晶间腐蚀的结果。热加工过程对三类不锈钢均造成了晶间腐蚀影响,分析认为,316L 以及 321 钢种的晶间腐蚀敏感程度较轻,而 304 钢种受到的影响大。这说明热处理可以大幅度改善 304 钢的晶间腐蚀特征,只有严格控制工艺参数,才能使晶间腐蚀较轻。

表 2 晶间腐蚀结果对比

Tab.2 Results comparison of intergranular corrosion

状态	晶间腐蚀类型		
	304	316L	321
A	一类	一类	六类
B	一类	三类	二类
C	三类	一类	一类
D	一类	一类	二类
E	二类	一类	二类
F	二类	二类	一类

综上所述,改善晶间腐蚀的两类方法中,添加合金元素(321,316L)使晶间腐蚀敏感性减弱,降低碳含量(304)使晶间腐蚀敏感性提高,热加工时需要严格控制加热和冷却制度。

3 结论

1) 复合板爆炸成形后,321 钢层的组织更接近凹坑组织,并存在少量阶梯组织;304 钢组织为明显的晶间腐蚀类型;316L 钢热加工过程中,晶间腐蚀倾向最为严重,应尽量减少热处理。321 钢热处理工序不宜过多,过多的热处理会引起晶间腐蚀,但腐蚀程度轻于 316L 钢;304 钢受热处理的影响较大,严格控制热加工工艺可减轻晶间腐蚀倾向。

2) 合金元素较多的钢种(321 钢、316L 钢),对热处理工序的敏感程度低于合金元素相对较少且碳含量低的钢种(304 钢)。热处理工序对 304 钢晶间腐蚀的影响较大,可以明显改善其晶间腐蚀的倾向。

3) 三类钢热加工后,均会出现不同程度的晶间腐蚀,建议从成本方面考虑复合板成形工艺,同时兼顾热加工的影响。

[参 考 文 献]

[1] 刘书丽,高亚平,郑和平,等. 奥氏体不锈钢焊接接头的晶间腐蚀[J]. 煤矿机械,2008,29(1):96—98.

[2] 张胜寒,李娜,杨妮. 316 不锈钢的晶间腐蚀行为的研究[J]. 汽轮机技术,2009,51(1):78—80.

[3] 王光雍,李晓刚,董超芳. 材料腐蚀与装备环境工程[J]. 装备环境工程,2005,2(1):1—6.

[4] 李劲,邓博,蒋益明. 不锈钢腐蚀评价技术研究及其应用[J]. 腐蚀与防护,2009,30(9):595—603.

[5] HAO Yun-wei,DENG Bo,ZHONG Cheng, et al. Effect of Surface Mechanical Attrition Treatment on Corrosion Behavior of 316 Stainless Steel[J]. Journal of Iron and Steel Research International,2009,16:68—71.

[6] 王书,王书,王书,等. 奥氏体不锈钢焊接接头的晶间腐蚀[J]. 表面技术,2011,40(6):23—25.

[11] RENOUARD-VALLET G, BIANCHI L, FAUCHAIS P, et al. Influence of Spray Technology on Ionic Conductivity of Yttria Stabilized Zirconia[J]. High Temperature Material Processes, 2005,9(2):195—209.

[12] GUO H B, VABEN R, STOVER D. Atmospheric Plasma Sprayed Thick Thermal Barrier Coatings with High Segmentation Crack Density[J]. Surface & Coatings Technology, 2004,186:353—363.

[13] WANG Y, GUO H B, GONG S K. Thermal Shock Resistance and Mechanical Properties of La₂Ce₂O₇ Thermal Barrier Coatings with Segmented Structure[J]. Ceramics International,2009,35:2639—2644.

(上接第 24 页)

[7] CAO X Q,VASSEN R,FISCHER W,et al. Lanthanum-cerium Oxide as a Thermal Barrier Coating Material for High Temperature Applications[J]. Advanced Materials,2003,15(17):1438—1441.

[8] MA W,GONG S K,XU H B,et al. On Improving the Phase Stability and Thermal Expansion Coefficients of Lanthanum Cerium Oxide Solid Solutions[J]. Scripta Materialia,2006,54:1505—1508.

[9] GUO H B,WANG Y,WANG L,et al. Thermo-physical Properties and Thermal Shock Resistance of Segmented La₂Ce₂O₇/YSZ Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology,2009,18:665—671.

[10] 王世兴,汪瑞军,何箐,等. 等离子喷涂铈酸镧热障涂层性能研究[J]. 表面技术,2011,40(6):23—25.