

专题——复合涂层及其制备技术

Sm₂Ce₂O₇/YSZ 功能梯度热障涂层的残余热应力

张昊明^{1,2}, 李振军¹, 桑玮玮¹, 李刚¹, 张红松¹, 晁明举²

(1.河南工程学院 机械工程学院, 郑州 451191;

2.郑州大学 教育部材料物理重点实验室, 郑州 450007)

摘要:目的 研究基体材质、厚度及半径对 Sm₂Ce₂O₇/YSZ 功能梯度热障涂层残余热应力的影响。方法 采用 ANSYS10.0 软件中 Plane13 单元, 通过直接耦合计算, 系统分析了不同基体条件下, Sm₂Ce₂O₇/YSZ 功能梯度热障涂层的残余热应力。结果 在 Sm₂Ce₂O₇/YSZ 功能梯度热障涂层中存在较大的残余热应力。涂层残余热应力随时间的增加而逐渐降低, 900 s 后基本维持稳定。涂层径向热应力从中心处到试样边缘逐渐递减。2Cr13 对应的涂层应力最小。金属基体厚度在 2~10 mm 范围内, 径向热应力虽然增加, 但变化幅度不大。当基体厚度为 20 mm 时, 涂层径向热应力则显著增加。金属基体半径对涂层的最大剪切应力并不产生影响, 轴向热应力随基体半径的增加而逐渐降低, 径向热应力随半径增加到一定值后趋于稳定。结论 2Cr13 钢基体对应的涂层具有最小热应力, 基体厚度为 10 mm 时比较合适, 基体半径对涂层轴向热应力的影响最明显。
关键词:有限元模拟; 热障涂层; 残余热应力; 基体条件
中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)09-0001-06
DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.001

Residual Thermal Stress of Sm₂Ce₂O₇/YSZ Functional Graded Thermal Barrier Coatings

ZHANG Hao-ming^{1,2}, LI Zhen-jun¹, SANG Wei-wei¹, LI Gang¹, ZHANG Hong-song¹, CHAO Ming-ju²

(1.School of Mechanical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China;

2.Key Laboratory of Materials Physics of Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou 450007, China)

ABSTRACT: The work aims to study effects of substrate material, thickness and radius on residual thermal stress of Sm₂Ce₂O₇/YSZ functional graded thermal barrier coatings. By using Plane 13 element in ANSYS10.0 software and directional coupling calculation, the residual thermal stress of Sm₂Ce₂O₇/YSZ functional graded thermal barrier coatings under different substrate conditions was analyzed systematically. Higher residual thermal stresses were present in the coatings. The residual thermal stress gradually decreased as increasing time prolonged, and basically stayed at stable value after 900 s. Radial stress of the coatings reduced from sample center to edges, and coating stress of 2Cr13-coating was the smallest. The radial thermal stress of the coatings was relative stable as metallic substrate thickness ranged from 2 to 10 mm, and increased significantly as metallic

收稿日期: 2017-06-15; 修订日期: 2017-07-19

Received: 2017-06-15; Revised: 2017-07-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1304512); 河南省科技攻关计划项目 (172102210208); 郑州市科技攻关计划项目 (153PKJGG135)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (U1304512); the Scientific and Technological Projects of Henan Province (172102210208); the Scientific and Technological Projects of Zhengzhou City (153PKJGG135)

作者简介: 张昊明 (1984—), 男, 博士, 讲师, 主要从事先进功能陶瓷及复合材料热物理性能研究。

Biography: ZHANG Hao-ming (1984—), Male, Doctor, Lecture, Research focus: thermophysical properties of advanced materials.

通讯作者: 张红松 (1976—), 男, 博士, 教授, 主要从事热障涂层技术的研究。

Corresponding author: ZHANG Hong-song (1976—), Male, Doctor, Professor, Research focus: thermophysical properties of advanced materials.

substrate thickness was 20 mm. Radius of the substrate had no effect on maximum shear stress of the coatings, axial stress decreased gradually as substrate radius increased, and the radial thermal stress tended to be stable as it reached a certain value. The 2Cr13-steel coating has the lowest residual thermal stress, appropriate substrate thickness is 10 mm, and the substrate radius has the most obvious effect on axial thermal stress.

KEY WORDS: finite element simulation; thermal barrier coatings; residual thermal stress; substrate condition

等离子喷涂或物理气相沉积制备的氧化钇部分稳定氧化锆 (Y_2O_3 stabilized zirconia, 简称 YSZ) 热障涂层, 不仅能够有效保护先进涡轮发动机关键零部件, 而且还能提高燃油经济性, 因而成为先进航空发动机发展过程中的重要技术之一^[1-2]。为了克服 YSZ 陶瓷涂层所固有的高温相变、烧结收缩严重等缺陷, 新型热障涂层用氧化物及其对应涂层性能的研究, 已经成为热障涂层领域的研究热点之一^[3-4]。在文献报道的新型氧化物中, 化学式为 $\text{A}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (A 代表三价稀土元素) 的稀土铈酸盐及其涂层性能是广大研究者关注的热点材料^[5]。如 Wang 等^[6]研究了 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 热障涂层在 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{V}_2\text{O}_5$ 或 V_2O_5 作用下的腐蚀机理。Liu 等^[7]研究了氩气流量、氢气流量及电流功率等参数, 对等离子喷涂 $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ 涂层性能的影响。Wang 等^[8]采用有限元技术, 研究了涂层中气孔尺寸、气孔角度等参数对 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 涂层隔热性能的影响, 并指出 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 涂层的隔热性能明显优于 YSZ/基体、YSZ/混合层/基体涂层系统^[9]。经过优化后, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ /混合层/基体涂层系统中, 各层厚度与基体厚度的比值分别为 0.02、0.04、0.02 和 0.01, 该涂层系统的热导率与 YSZ/基体涂层相比下降 13.2%^[10]。文政颖等^[11]采用 ANSYS 软件, 计算了 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 双陶瓷层热障涂层的隔热性能及残余热应力。近几年来, 由新型氧化物-YSZ 构成的功能梯度热障涂层逐渐成为研究焦点。如 60% $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ +40%YSZ/40% $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ +60%YSZ 涂层中的热应力与单层 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 或 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 涂层相比降低 50~70 MPa^[12]。 $\text{LaTi}_2\text{Al}_9\text{O}_{19}$ -YSZ 功能梯度热障涂层的残余热应力比单一 $\text{LaTi}_2\text{Al}_9\text{O}_{19}$ 涂层下降了近 120 MPa^[13]。但目前尚未见 $\text{A}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ -YSZ 功能梯度涂层热应力研究的报道。为此, 本文以 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ -YSZ 功能梯度涂层为对象, 采用有限元技术研究了基体条件对其残余热应力的影响, 以期将来制备该涂层提供数据支持。

1 有限元模型

在确定计算所用的模型时, 以实验室经常用的圆柱体样品为基础, 并根据圆柱体样品的对称性, 将问题简化为二维问题, 而且在计算时仅选取圆柱体样品

的一半, 以节省计算时间。计算所用的涂层模型如图 1 所示。在图 1 中, 涂层位于金属基体的顶端, 纵坐标 y 代表从金属基体的最底部到涂层表面的纵向距离, 横坐标 x 表示从模型的中心轴线处至模型边沿的距离。

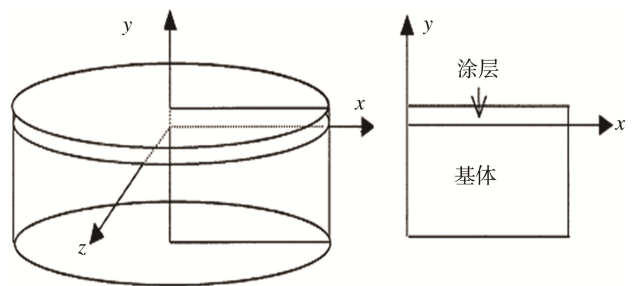


图 1 涂层样品有限元模型
Fig.1 Finite element model of coating sample

涂层的结构组成及各层材料组成如图 2 所示。其中金属粘结层厚度为 0.1 mm, 陶瓷层总厚度为 1.2 mm, 每个单层厚度均为 0.2 mm。涂层从表面向下依次称为表面层、次表层、第三层、第四层, 依次类推。采用 ANSYS10.0 软件计算涂层系统的残余热应力, 并用 PLANE13 单元直接进行耦合计算。假定整个涂层系统的初始温度为 525 $^{\circ}\text{C}$, 涂层样品的上下两个端面及右侧面在冷却过程中与空气发生对流换热(空气的对流系数为 65 $\text{W}/(\text{m}^2\cdot^{\circ}\text{C})$), 左侧面作绝热处理。对整个模型进行较为细致的网格剖分, 其中金属基体共分为 60 份, 金属粘结层为 20 份, 每层梯度层分为 50 份。对问题进行如下简化处理: (1) 涂层各部分的热物理性能参数均是温度无关的常数; (2) 整个

$\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$
20% YSZ+80% $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$
40% YSZ+60% $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$
60%YSZ+40% $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$
80%YSZ+20% $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$
YSZ
粘结层
基体

图 2 热障涂层系统的结构构成
Fig.2 Structure composition of thermal barrier coating

涂层系统处于各向同性状态,且在冷却过程中不产生塑性变形;(3)涂层系统中,各分层之间结合良好;(4)忽略涂层中气孔、显微裂纹等显微组织结构缺陷对涂层性能的影响。计算所用的热物理性能参数如

表 1 和表 2 所示,其中表 2 中 20% $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ -YSZ 等混合层的热物理性能参数根据文献[14]中的公式计算。本文重点考察金属基体材质及尺寸对涂层残余热应力的影响。

表 1 材料的热物理性能参数
Tab.1 Thermal physics parameters of materials used in this paper

材料	热导率/($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	比热/($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	热膨胀系数/($\times 10^{-6}$)	泊松比	弹性模量/GPa	密度/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
$\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	0.9	436	11	0.25	157	6517
YSZ	1.1	656	8.2	0.28	48	6037
NiCoCrAlY	16.1	501	11.6	0.3	214.5	7320
Ni	73.9	460	16.4	0.312	150	8880
45钢	43	530	14.3	0.3	205	7850
1Cr13Ni9Ti	18.8	361	17.2	0.3	190	7900
2Cr13	28.1	361	11.5	0.3	200	7750

表 2 梯度涂层材料的热物理性能参数
Tab.2 Thermal physics parameters of graded coating materials

材料	热导率/($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	比热/($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	热膨胀系数/($\times 10^{-6}$)	泊松比	弹性模量/GPa	密度/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
20%YSZ+80% $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	1.05	599	9.4	0.27	59	6128
40%YSZ+60% $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	1.01	550	10.0	0.27	71	6222
60%YSZ+40% $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	0.97	508	10.5	0.26	88	6318
80%YSZ+20% $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	0.94	470	10.8	0.26	113	6416

2 结果与讨论

2.1 基体材质的影响

图 3 分别是 Ni、45 钢、2Cr13 钢以及 1Cr13Ni9Ti 等基体对应涂层表面径向和轴向热应力随时间的变化曲线。由图 3 可知,四种金属基体对应涂层表面的热应力均随时间的增加而逐渐降低,而且径向热应力的数值远大于轴向应力。这四种金属基体涂层的外表面对应的径向热应力分别从最开始的 653.28、106.09、381.76、564.35 MPa,急剧减小到 23.404、1.7403、15.714、19.964 MPa 并趋于平稳,其中 2Cr13 的初始热应力最小,1Cr13Ni9Ti 的初始热应力最大。轴向应力的数值虽然远小于径向应力,但不同金属基体涂层的初始轴向热应力大小顺序与径向热应力大小顺序基本相似。由图 3 可以看出,涂层在冷却前 900 s 的过程中,热应力的变化最明显,后 900 s 其热应力的变化基本不大。为了探究各梯度陶瓷层的热应力的变化规律均是否相似,故在研究涂层热应力时,重点分析冷却 900 s 时涂层中的热应力。

图 4 是四种金属基体对应涂层系统的表面及表面层-次表层界面处径向热应力沿纵向距离 y 的分布曲线。为了方便比较热应力的大小,图中数据均取自于各涂层表面的同一位置点。由图 4a 可知,涂层表

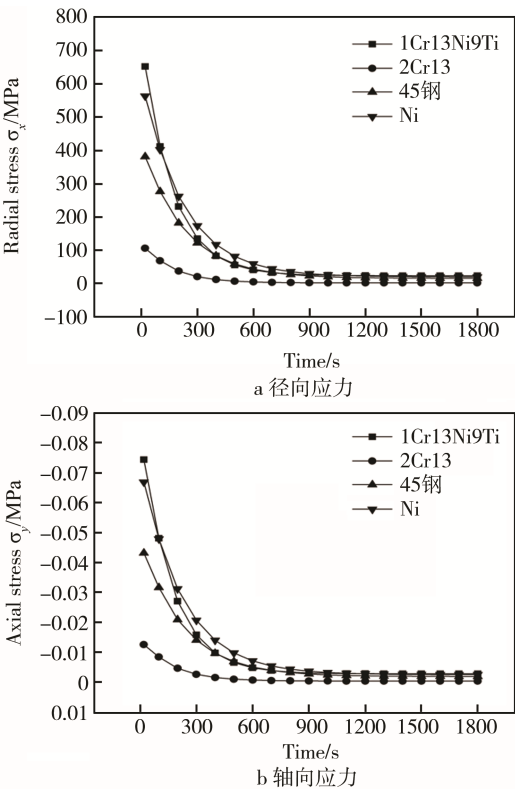


图 3 涂层表面热应力随时间的变化关系
Fig.3 Dependence of thermal stress on time at the top of coatings:a) radial stress, b) axial stress

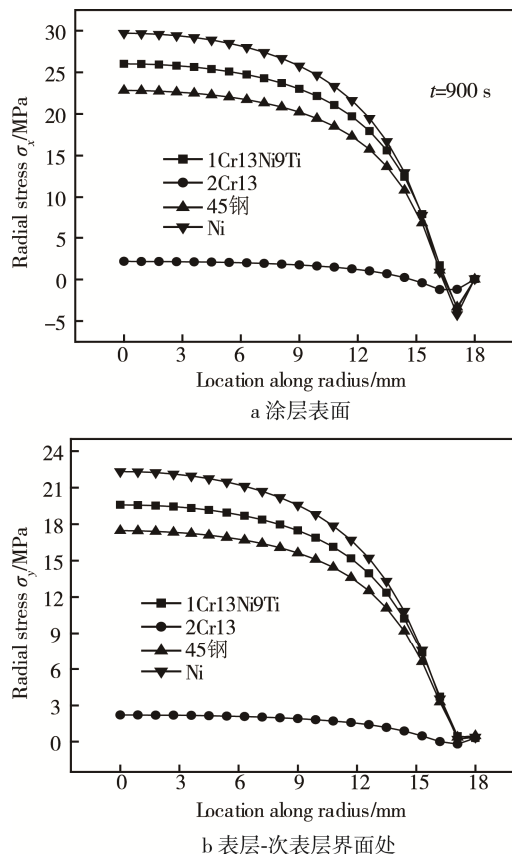


图4 涂层表面及表层-次表层界面处径向应力分布
Fig.4 Stress distribution of top-layer (a) and interface between top-layer and second layer (b)

面径向热应力从中心处到试样边缘逐渐递减, 2Cr13 基体涂层的表面径向热应力的变化明显小于其他三种, 其表面的径向热应力从中心处的 2.16 MPa 逐渐递减到 $x=8.1$ mm 处的 1.83 MPa, 在 $8.1 \text{ mm} < x < 18 \text{ mm}$ 范围内, σ_x 从 1.83 MPa 到 0.017 MPa, 落差达 1.81 MPa。其余三种基体材质的涂层表面的径向热应力, 分别从中心处的 26.02、22.82、29.71 MPa 递减到 $x=8.1$ mm 处的 23.72、20.83、26.67 MPa, 在 $8.1 \text{ mm} < x < 18 \text{ mm}$ 范围内, 又分别递减至 0.031、0.015、0.089 MPa, 落差分别为 23.69、20.82、26.58 MPa, 这三种金属基体涂层热应力的变化落差远大于 2Cr13 金属基体涂层。图 4b 也表明, 涂层的表层与次表层的界面处也存在着较大的径向热应力, 初始径向热应力的大小顺序依次为 Ni、1Cr13Ni9Ti、45 钢、2Cr13。1Cr13Ni9Ti、2Cr13、45 钢和 Ni 基体的试样中心处的初始径向热应力分别为 19.59、2.20、17.46、22.33 MPa, 到 $x=18$ mm 处逐渐降低到 0.31、0.30、0.48、0.39 MPa, 落差分别为 19.28、1.90、16.98、21.94 MPa, 其中 2Cr13 为基体的涂层在表层-次表层处的径向热应力大小和变化幅度都远小于其他三种材质。

2.2 基体厚度的影响

由于 2Cr13 为基体的热障涂层具有最低的热应

力, 在考察金属基体尺寸对涂层残余热应力的影响时, 主要以 2Cr13 钢为基体。图 5 分别是不同基体厚度的涂层表面及表层-次表层界面处径向热应力沿横向距离的分布曲线。由图 5a 可知, 涂层表面处的径向热应力随着金属基体厚度的增加而增大。金属基体厚度在 2~10 mm 范围内增加时, 径向热应力虽然增加, 但变化幅度不大。当基体厚度为 20 mm 时, 涂层表面径向热应力则显著增加。从图 5b 也可以看出, 在 2~10 mm 范围内, 表面层-次表层界面处的径向应力也与基体厚度成正比, 在 10~20 mm 范围内出现明显飞跃。

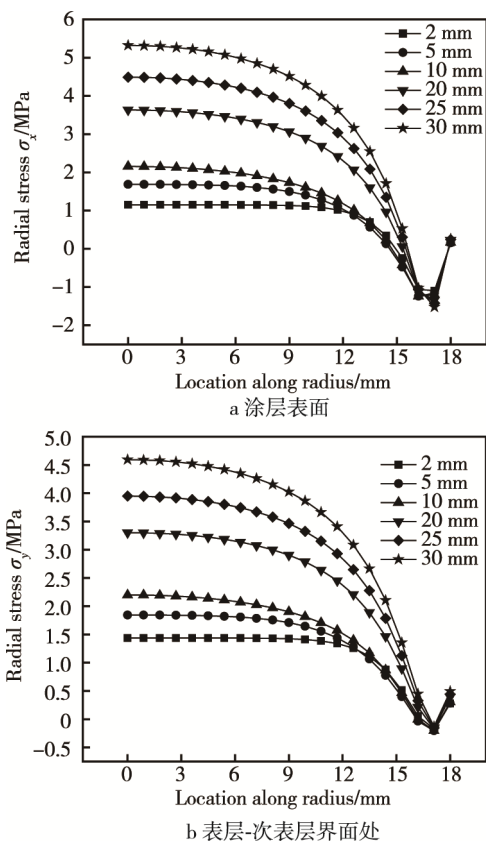


图5 基体厚度不同时涂层表面及表层-次表层界面处径向应力分布

Fig.5 Influence of substrate-thickness on thermal stress of top-layer (a) and interface between top-layer and second layer(b)

为进一步分析基体厚度对涂层热应力的影响, 图 6 给出了涂层表面、表层-次表层界面处以及金属粘结层处最大径向应力随基体厚度的变化曲线。由图 6 可知, 涂层表面及表层-次表层界面处最大径向应力均随基体厚度的增加而增大。当基体厚度为 10 mm 时, 这两处的径向应力基本相等。而粘结层处的最大径向应力则随着基体厚度先增大, 厚度超过 10 mm 后, 虽然缓慢下降, 但与厚度为 5 mm 和 10 mm 时相差不大。而且由图 6 还可以看出, 粘结层处最大径向应力为压应力, 虽然厚度为 5 mm 和 10 mm 时的应力较大,

但其绝对值反而最小。因此在考察基体半径对应力的影响时,选择金属基体厚度为 10 mm,这也与平常试验时所采用的基体厚度一致。

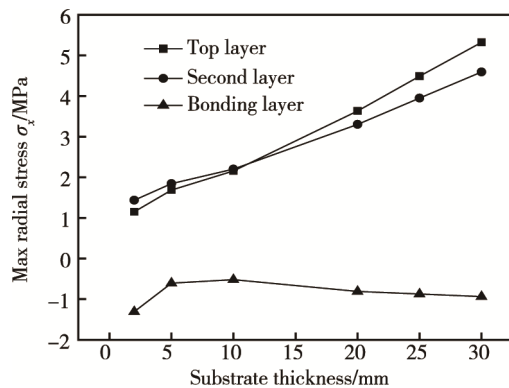


图 6 基体厚度对涂层中最大径向热应力的影响

Fig.6 Influence of substrate thickness on max-radial stress

2.3 基体半径的影响

图 7 是 2Cr13 钢为金属基体,厚度为 10 mm 时,不同基体半径所对应的涂层中最大径向应力、最大轴向应力及最大剪切应力。由图 7 可知,金属基体的半径对涂层的最大剪切应力并不产生明显的影响。最大的径向热应力从 $x=6$ mm 处的 97.3 MPa 逐渐上升到 $x=22$ mm 处的 112 MPa,在半径大于 22 mm 后,最大径向应力维持 112 MPa 不变,即当金属基体的半径大于 22 mm 后,基体半径对涂层的最大径向热应力的影响几乎可以忽略不计。涂层表层的最大轴向热应力会随着基体半径的增加而慢慢减小,从 $x=6$ mm 处的 195 MPa 降低到 $x=30$ mm 处的 98.8 MPa,其变化幅度远远大于最大径向热应力,说明当基体的半径在达到一定值后,其对涂层残余热应力的影响主要体现在涂层的轴向热应力。

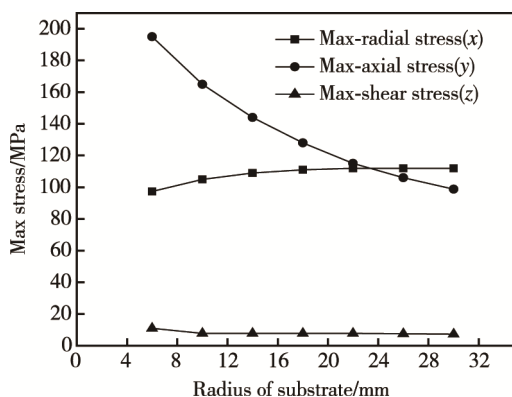


图 7 基体半径对涂层中最大径向热应力的影响

Fig.7 Influence of substrate radius on max-radial stress

3 结论

1) 涂层残余热应力随时间的增加逐渐降低,900 s 后基本维持稳定。涂层径向热应力从中心处到试样

边缘逐渐递减。在所选的四种金属基体中,2Cr13 对应涂层具有最小的应力。

2) 金属基体厚度在 2~10 mm 范围内增加,径向热应力虽然增加,但变化幅度不大。当基体厚度为 20 mm 时,涂层径向热应力则显著增加。

3) 金属基体半径对涂层的最大剪切应力并不产生明显影响,轴向热应力会随着基体半径的增加而逐渐降低,径向热应力随半径增加到一定值后趋于稳定。

参考文献:

- [1] SOBHANVERDI R, AKBARI A. Porosity and Microstructural Features of Plasma Sprayed Yttria Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings [J]. Ceramics International, 2015, 41: 14517-14528.
- [2] KUMAR V, BALASUBRAMANIAN K. Progress Update on Failure Mechanisms of Advanced Thermal Barrier Coatings: A Review[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 90: 54-82.
- [3] FERGUS J W. Zirconia and Pyrochlore Oxides for Thermal Barrier Coatings in Gas Turbine Engines[J]. Metallurgical and Materials Transactions E, 2014, 6: 118-131.
- [4] HARDWICKE C U, LAU Y C. Advances in Thermal Spray Coatings for Gas Turbine and Energy Generation: A Review[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2013, 22: 564-576.
- [5] MAUER G, JARLIGO M O, MACK D E, et al. Plasma-sprayed Thermal Barrier Coatings: New Materials, Processing Issues, and Solutions[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2013, 22: 646-648.
- [6] WANG X Z, GUO L, PENG H, et al. Hot-corrosion Behavior of a $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ Thermal Barrier Coating Exposed to $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{V}_2\text{O}_5$ or V_2O_5 Salt at 900 °C[J]. Ceramics International, 2015, 41: 6604-6609.
- [7] LIU K, BAI Y, KANG Y X, et al. Investigation of Particle Characteristics, Composition and Microstructure of $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ Thermal Barrier Coatings during Supersonic Atmospheric Plasma Spray Using Box-Behnken Design[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 286: 9-15.
- [8] WANG L, ZHANG X H, ZHAO X Y, et al. Effect of Interface on the Thermal Conductivity of Thermal Barrier Coatings: A Numerical Simulation Study [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014,

- 79: 954-967.
- [9] WANG L, WANG Y, SUN X G, et al. Influence of Pores on the Thermal Insulation Behavior of Thermal Barrier Coatings Prepared by Atmospheric Plasma Spray[J]. Materials and Design, 2011, 32: 36-47.
- [10] WEI S, CHI F W, BO Q F, et al. Effects of Defects on the Effective Thermal Conductivity of Thermal Barrier Coatings[J]. Applied Mathematical Modeling, 2012, 36: 1995-2002.
- [11] 文政颖, 时蕾, 陈晓鸽, 等. $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ 热障涂层残余热应力及隔热性能计算机模拟[J]. 中国陶瓷, 2015(8): 23-28.
- WEN Zheng-ying, SHI Lei, CHEN Xiao-ge, et al. Computer Simulation of Residual Stress and Thermal Insulation Property of $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ Thermal Barrier Coatings [J]. Chinese Ceramics, 2015(8): 23-28.
- [12] FEI H C, YUN L, FENG Y G, et al. Design, Preparation and Characterization of Graded $\text{YSZ}/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93: 1732-1740.
- [13] ABBAS M, LEI G, BO H G. Evaluation of Stress Distribution and Failure Mechanism in Lanthanum Titanium-Aluminum Oxides Thermal Barrier Coatings [J]. Ceramics International, 2013, 39: 5103-5111.
- [14] 陈晓鸽, 张天彤, 张红松. 等离子喷涂 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{NiCoCrAlY}$ 功能梯度热障涂层的热冲击性能[J]. 表面技术, 2012(4): 86-89.
- CHEN Xiao-ge, ZHANG Tian-tong, ZHANG Hong-song. Thermal Shocking Property of Plasma Sprayed $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{NiCoCrAlY}$ Functional Graded Thermal Barrier Coatings [J]. Surface Technology, 2012(4): 86-89.