

不同厚度 8YSZ 热障涂层的结构及性能表征

赵荻^{1,2}, 安宇龙^{1,2}, 赵晓琴¹, 刘光³, 陈杰³, 周惠娣^{1,2}

(1.中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2.中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049; 3.中国兵器科学研究院宁波分院, 浙江 宁波 315103)

摘要: **目的** 探究厚度变化对 8YSZ 热障涂层结构、力学性能以及抗热震性能的影响。**方法** 通过超音速火焰喷涂技术 (HVOF) 和大气等离子喷涂技术 (APS) 分别制备了 NiCoCrAlTaY 粘结层和厚度为 500 μm 、1.0 mm、1.5 mm 的 8YSZ 陶瓷涂层, 采用扫描电子显微镜 (SEM)、光学显微镜和 X 射线衍射仪 (XRD) 对喷涂粉末和涂层的形貌、物相进行了表征, 借助显微硬度计和万能材料试验机分别考察了涂层的硬度和结合强度, 最后采用水淬法对涂层的抗热震性能进行了测试。**结果** 不同厚度的 8YSZ 涂层均由非平衡的四方相 (t' -YSZ) 组成, 且断面呈现出明显的层状结构。随着厚度的增加, 涂层中逐渐产生了明显的网状纵向裂纹和边缘界面裂纹。涂层的表面和截面显微硬度都不随厚度的增加而发生显著变化, 并且所制备的涂层在整个截面上的显微硬度都比较均匀。涂层的结合强度随着涂层厚度的增加而显著降低。热震试验过程中, 三种厚度涂层皆以界面开裂的形式失效, 且厚度越大的涂层热震寿命越短。**结论** 8YSZ 热障涂层的厚度变化对其微观形貌、结合强度以及抗热震性能皆有显著影响, 而对涂层的物相组成以及显微硬度无明显影响。

关键词: 8YSZ; 热障涂层; 大气等离子喷涂; 微观结构; 力学性能; 抗热震性能

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)01-0276-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.01.033

Structure and Properties of 8YSZ Thermal Barrier Coatings with Different Thickness

ZHAO Di^{1,2}, AN Yu-long^{1,2}, ZHAO Xiao-qin¹, LIU Guang³, CHEN Jie³, ZHOU Hui-di^{1,2}

(1.State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2.Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.Ningbo Branch of Chinese Academy of Ordnance Science, Ningbo 315103, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of thickness variation on the structure, mechanical properties and thermal shock resistance of 8YSZ thermal barrier coatings. NiCoCrAlTaY bond coatings and 8YSZ ceramic coatings with thickness of 500 μm , 1.0 mm and 1.5 mm were prepared by high velocity oxy-fuel spraying technology and atmospheric plasma spraying technology respectively. The morphologies and phase compositions of the sprayed powders and coatings were characterized by scanning electron microscope (SEM), optical microscope and X-ray diffraction (XRD). The hardness and bonding strength of

收稿日期: 2019-07-25; 修订日期: 2019-12-15

Received: 2019-07-25; Revised: 2019-12-15

基金项目: 中国科学院青年促进会 (2014378); 中国科学院“西部之光”预先研究项目 (41423030303)

Fund: Supported by the Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (2014378), the West Light Foundation of the Chinese Academy of Sciences, Advanced Research Project (41423030303)

作者简介: 赵荻 (1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: ZHAO Di (1994—), Female, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 安宇龙 (1978—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为表面工程。邮箱: csuayl@sohu.com

Corresponding author: AN Yu-long (1978—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: surface engineering. E-mail: csuayl@sohu.com

the coatings were measured by micro-hardness tester and universal material testing machine. Finally, the thermal shock resistance of the coatings was tested by water quenching method. The 8YSZ coatings with different thickness basically consisted of non-equilibrium tetragonal phase (t' -YSZ) and exhibited a distinct layered structure on the fracture surface. As the thickness increased, obvious reticular longitudinal cracks and edge interface cracks gradually appeared in the coating. The micro-hardness of surface and cross section had no obvious change with increasing thickness. Meanwhile, the micro-hardness of prepared coating was uniform over the entire section of the coatings. The bonding strength decreased significantly as the thickness of the coating increased. In the thermal shock tests, all these three coatings failed in the form of interface cracking. Besides, the thermal shock lifetime of the coatings became shorter as the thickness increased. The thickness variation has important effects on the microstructure, bonding strength and thermal shock resistance of the 8YSZ thermal barrier coatings while phase composition and micro-hardness are independent on thickness.

KEY WORDS: 8YSZ; thermal barrier coatings; APS; microstructure; mechanical properties; thermal shock resistance

热障涂层 (Thermal barrier coating, TBC) 是一种具有良好隔热性能和高化学稳定性的功能涂层, 广泛应用于柴油发动机、燃气轮机以及航天发动机等, 能够将热端部件与高温火焰隔开, 有效降低金属部件的温度, 从而达到提高发动机效率以及延长热端部件使用寿命的目的^[1-3]。典型的热障涂层包括陶瓷面层和金属粘结层。陶瓷面层的主要功能是隔绝热流和腐蚀介质, 厚度一般在 300 μm 左右; 粘结层的主要功能则是缓解陶瓷层与金属基材的热膨胀不匹配, 并防止金属基底高温氧化, 厚度一般在 100 μm 左右^[4-6]。

热障陶瓷涂层的制备方法包括大气等离子喷涂 (APS)、电子束物理气相沉积 (EB-PVD) 和激光熔覆 (LC) 等。其中, 大气等离子喷涂制备的热障涂层比较疏松, 含有较多的孔隙和裂纹, 因而具备更好的隔热性能, 加之其操作灵活、沉积效率高等特点, 已经成为目前使用最为广泛的一种热障涂层制备方法^[7]。热障涂层陶瓷材料的选择有着严格的限制, 需要满足以下几个基本要求: 1) 熔点高; 2) 在室温与工作温度之间无相变; 3) 导热系数低; 4) 化学稳定性优异; 5) 热膨胀系数与金属基体相匹配; 6) 与金属基体有较强的结合力; 7) 烧结速率较低^[8]。 Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 (6%~8% Y_2O_3 - ZrO_2) 具有高熔点、高化学稳定性以及低的热导率, 并且相较于其他陶瓷材料, 具有较高的热膨胀系数和较高的断裂韧性, 因而拥有优异的隔热性能和抗热震性能, 已经成为热障涂层材料的不二之选^[9-12]。随着航空航天领域飞行器推重比的不断增大, 燃气轮机热端部件的服役温度越来越高。燃气轮机热端部件的表面温度主要由不同的冷却技术和热障涂层控制, 虽然空气冷却是必要条件, 但是由于冷却空气直接取自压缩机, 而压缩机的输出功率是有限的, 因此对部件表面热障涂层的隔热性能提出了更高要求^[13]。而热障涂层的隔热效果与表面陶瓷层的厚度成正比^[14-17]。有报道指出^[16], 涂层厚度每增加 25.4 μm , 隔热性能可以提高 4~9 $^{\circ}\text{C}$ 。另外, 当使用厚热障涂层代替薄涂层时, 在保证金属基材同等温度的条件下, 能够显著降低热端部件所需冷却空

气的使用量^[13]。厚涂层与薄涂层在结构和性能方面存在着较大差异, 因此研究厚度变化对等离子喷涂热障涂层的结构、力学性能以及抗热震性能的影响, 对厚涂层研究具有非常重要的理论和实际意义。然而目前关于厚度变化对热障涂层结构以及性能的影响方面的研究较少。

因此, 本文利用大气等离子喷涂技术制备了厚度分别为 500 μm 、1.0 mm、1.5 mm 的 8YSZ 热障陶瓷涂层, 并对其进行了微观结构表征及力学性能、抗热震性能测试。揭示了厚度变化过程中, 网状纵向裂纹和边缘界面裂纹的萌生及扩展原因, 并阐述了微观结构与涂层力学性能和抗热震性能之间的联系, 拟为厚涂层的进一步研究和实际工程应用提供重要的理论依据。

1 实验

1.1 陶瓷涂层的制备

以 Inconel 718 高温合金 ($\phi 25 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$) 为基材, 使用超音速和大气等离子喷涂设备, 分别制备了 NiCoCrAlTaY (Ni-23Co-20Cr-8Al-4Ta-0.6Y, Amdry 997, Sulzer Metco, USA) 金属粘结层和 8YSZ (8% Y_2O_3 - ZrO_2 , AMPERIT 831, H. C. Starck, Germany) 陶瓷涂层。

首先, 对基材进行喷砂处理并使用丙酮超声清洗, 以获取新鲜的粗糙表面, 从而增强涂层与基材之间的机械咬合。然后, 使用 Diamond Jet 2700 超音速设备 (Sulzer Metco, USA), 制备厚度约为 100 μm 的 NiCoCrAlTaY 金属粘结层, 以缓和陶瓷层与金属基材间的热膨胀差异。最后, 使用 APS-2000A 大气等离子喷涂设备 (北京航空制造工程研究所, 北京) 制备厚度分别为 500 μm 、1.0 mm、1.5 mm 的 8YSZ 热障陶瓷涂层 (为了便于阅读, 将 500 μm 、1.0 mm、1.5 mm 的 8YSZ 涂层分别简称为 C1、C2、C3 涂层)。大气等离子喷涂和超音速火焰喷涂的工艺参数如表 1 及表 2 所示。

表 1 大气等离子喷涂参数
Tab.1 Atmospheric plasma spraying parameters

Parameter	Value
Arc current/A	550
Voltage/V	75
Primary gas flow rate Ar/(L·min ⁻¹)	35
Secondary gas flow rate H ₂ /(L·min ⁻¹)	12
Spray distance/cm	10
Gun speed/(mm·s ⁻¹)	200
Spray angle/(°)	90

表 2 超音速火焰喷涂参数
Tab.2 HVOF spraying parameters

Parameter	Value
Oxygen flow/(m ³ ·h ⁻¹)	19.8
Natural gas flow/(m ³ ·h ⁻¹)	13.5
Air flow/(m ³ ·h ⁻¹)	18.7
Gun speed/(mm·s ⁻¹)	800
Spray distance/cm	30
Spray angle/(°)	90

1.2 微观结构表征

使用扫描电子显微镜(SEM, JSM-5601LV, Japan)对粉末和涂层进行了形貌表征; 使用 Malvern 3000 激光粒度仪对粉末的粒径分布进行测试; 根据 ISO 4490—2001 标准, 对粉末的流动性进行测试; 使用高分辨 X 射线衍射仪(XRD; D8Discover25, Germany)对粉末和涂层进行物相结构表征。

1.3 力学性能表征

使用显微硬度计(MH-5-VM, China)对涂层的表面和截面硬度分别进行表征, 测试载荷为 200 g, 加载时间为 5 s, 测试 10 个点, 取其平均值。

根据 ASTM C 633-01 标准^[18], 使用万能试验机(CMT 5205, China)测量 8YSZ 涂层与带有粘结层的基材($\phi 25\text{ mm} \times 40\text{ mm}$)之间的结合强度, 加载速度为 0.5 cm/min。选用结合强度大于 70 MPa 的 E-7 环氧树脂胶作为胶粘剂。测试过程中, 样品所承受的拉力随位移变化的曲线被实时记录在电脑中, 结合强度由公式 $P=F/S$ 计算得到, P 代表结合强度(MPa), F 为测得的最大拉力(kN), S 为涂层的面积($\times 10^3\text{ m}^2$)。

1.4 抗热震性能试验

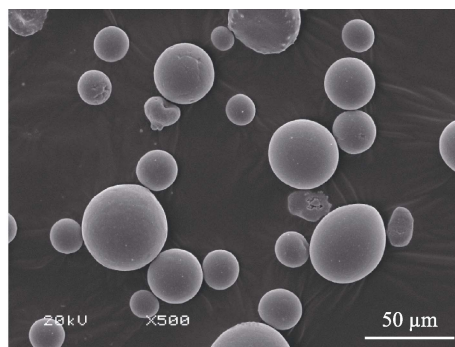
采用水淬法, 将涂层试样放入(1000±3) °C 的马弗炉中, 保温 20 min, 然后迅速取出放入清澈的冷水((25±5) °C)中, 当试样完全冷却后取出, 用压缩空气吹干, 算作完成一次抗热震性能试验。按照上述步骤循环, 直至涂层剥落面积达到 5%, 即可认为涂层失效^[19-20]。

使用光学显微镜(OLYMPUS, China)对涂层热震后的抛光表面以及截面进行形貌表征; 使用高分辨 X 射线衍射仪对热震后的涂层进行物相表征。

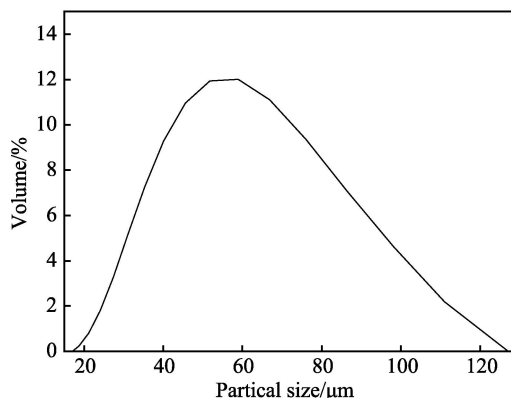
2 结果与讨论

2.1 微观结构

图 1 为 8YSZ 粉末的 SEM 形貌图及粒径分布图。喷涂陶瓷面层所使用的 8YSZ 粉末大多数呈现出规则的球状, 并且表面光滑, 有利于提高沉积效率。通过标准漏斗法测得 8YSZ 粉末的霍尔流速为(35.35±0.17) s/50.0 g, 表明该粉末具有良好的流动性, 适用于大气等离子喷涂。该喷涂粉末的粒径符合正态分布, 粒径范围为 15~125 μm , d_{50} 为 55 μm 。



a 粉末形貌



b 粉末的粒径分布

图 1 8YSZ 粉末的形貌及粒径分布
Fig.1 (a) SEM image and (b) particle size distribution of 8YSZ powders

图 2 给出了 8YSZ 喷涂粉末以及喷涂态涂层的 XRD 图谱。由图谱可以看出, 8YSZ 喷涂粉末主要由四方相(t 相)的 ZrO_2 组成, 另外含有少量单斜相(m 相)的 ZrO_2 。由于在等离子喷涂过程中, 熔融粒子经历了急剧的冷却, 因而喷涂态 8YSZ 涂层由非平衡四方相(t' 相)的 ZrO_2 组成。此外, 厚度对喷涂态的 8YSZ 涂层的物相结构基本没有影响。

图 3 给出了 8YSZ 涂层断面的 SEM 形貌图。由图 3a 可以看出, 涂层中层状结构明显, 且涂层主要

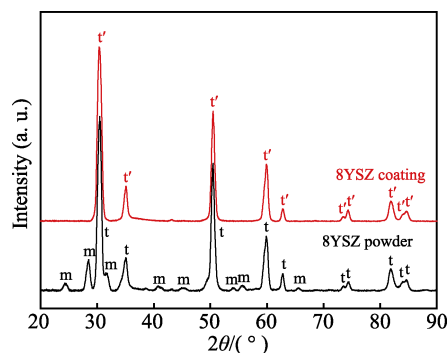
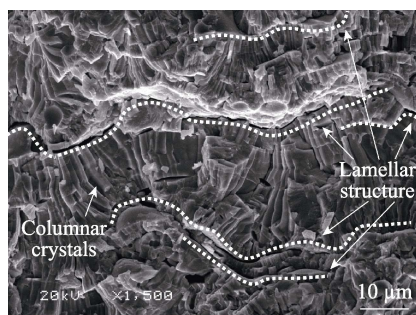
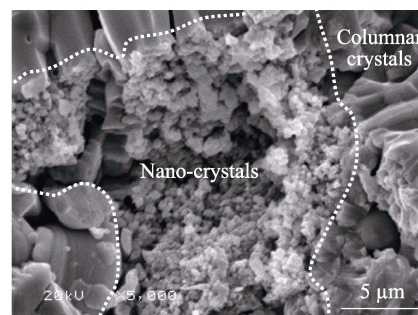


图 2 8YSZ 粉末及涂层的物相组成
Fig.2 XRD patterns of 8YSZ powders and 8YSZ coatings



a 柱状晶结构



b 纳米晶结构

图 3 8YSZ 涂层的断面形貌

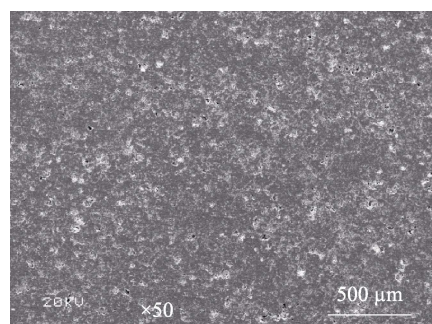
Fig.3 SEM images of fracture surface of 8YSZ coatings:
a) columnar crystal structure; b) nanocrystalline structure

由与表面垂直的柱状晶组成, 晶体长度为几微米到十几微米不等, 片层之间存在一些孔隙, 这是喷涂过程中熔融粒子未完全铺展而相互堆垛形成的。图 3b 是未熔融纳米粉末的形貌特征, 中间由纳米晶粒组成, 周围由柱状晶环绕, 这是纳米涂层中的常见结构, 这种结构使涂层中存在较大的孔隙。此外, 并未发现厚度变化对 8YSZ 涂层的断面结构存在显著影响。

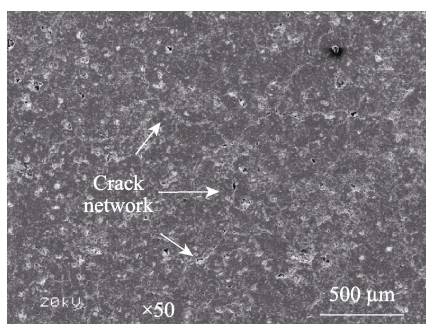
图 4 给出了不同厚度 8YSZ 涂层的抛光态表面和截面 SEM 图像。由表面 SEM 图像可以看出, C1 涂层中没有明显的网状裂纹 (图 4a₁), 而 C2 和 C3 涂层中则有明显的网状裂纹出现 (图 4b₁、c₁), 并且随着所制备涂层厚度的增加, 裂纹变得更加显著。由截面 SEM 图像可以看出, C1 涂层中没有纵向裂纹 (图 4a₂), 而 C2 和 C3 涂层中则出现了纵向裂纹 (图 4b₂、

c₂), 截面的纵向裂纹恰好与表面网状裂纹相吻合, 在整个涂层中形成网状纵向裂纹网络。不同厚度涂层之间的这种结构差异可能主要是残余应力不同所导致的。一方面, 随着熔融粒子的沉积, 涂层不断经历高温交变, 在这个过程中, 由于陶瓷层与粘结层之间热膨胀不匹配, 从而使得制备的涂层内产生热梯度应力; 另一方面, 熔融粒子沉积过程中的急剧冷却收缩会产生淬火应力, 因此涂层内部的应力会随着沉积厚度的增加而逐渐增大。当应力累积到一定程度, 涂层内部就会因释放应力而产生网状纵向裂纹, 这种裂纹对涂层的抗热冲击性能一般是有利的。

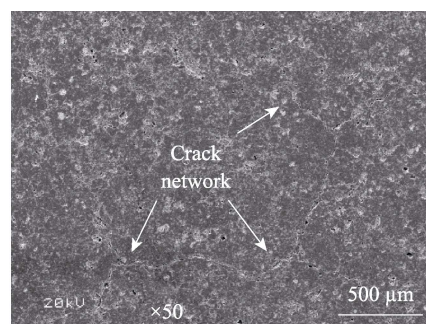
图 5 给出了不同厚度 8YSZ 涂层边缘处的截面 SEM 图像。C1 涂层在边缘处靠近陶瓷层与粘结层界面的位置没有出现明显的平行于界面的裂纹, 而 C2



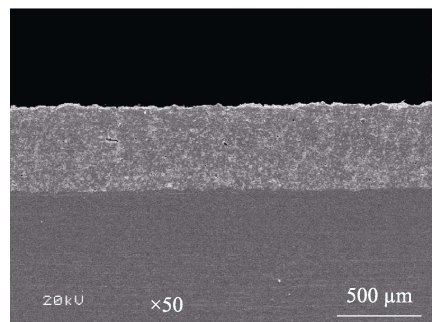
a₁ C1涂层表面



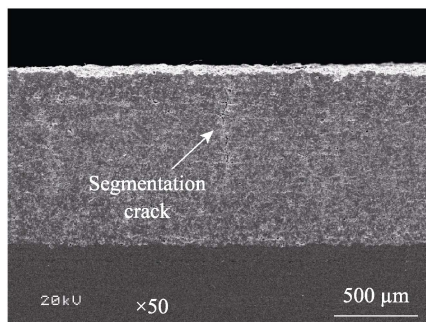
b₁ C2涂层表面



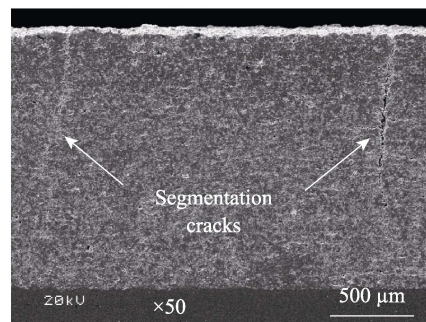
c₁ C3涂层表面



a₂ C1涂层截面



b₂ C2涂层截面



c₂ C3涂层截面

图 4 不同厚度 8YSZ 涂层的抛光态表面和截面

Fig.4 SEM images of polished surfaces and cross-sections of 8YSZ: (a₁,a₂) coating C1, (b₁,b₂) coating C2, (c₁,c₂) coating C3 with different thickness

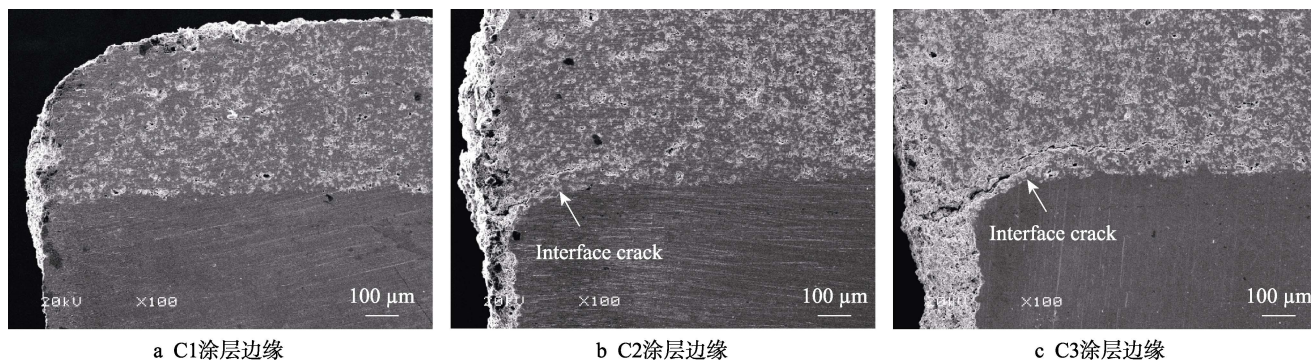


图5 不同厚度8YSZ涂层边缘处的截面形貌

Fig.5 SEM images of cross-sections at the edge of 8YSZ (a) coating C1, (b) coating C2, (c) coating C3 with different thickness

和C3涂层则出现了明显的边缘界面裂纹,并且涂层厚度越大,边缘界面裂纹越长。这是由于当涂层在制备过程中经历冷却时,涂层内部会产生垂直于金属基底的张应力,该应力从粘结层与陶瓷层的界面处到涂层表面呈直线性衰减^[21]。随着熔融粒子的沉积,涂层经历一次又一次的冷热交变,因此随着涂层厚度的增加,这种张应力的叠加效果会增强。加之涂层边缘又是应力集中的区域,所以当涂层达到一定厚度时,就会在涂层边缘的界面处产生足够大的张应力,导致涂层在靠近陶瓷层与粘结层界面的位置从边缘萌生出平行于界面的裂纹。涂层越厚,产生的张应力越大,裂纹随之扩展而变得更加明显。这种边缘界面裂纹对于热障涂层往往是有害的,它容易使陶瓷层在热循环过程中从靠近界面处发生剥落而失效。

2.2 力学性能

图6给出了不同厚度8YSZ涂层的表面以及截面硬度。从图6a可以看出,不同厚度8YSZ涂层表面的显微硬度相差不大,说明厚度的变化并不会显著影响涂层表面的硬度。从图6b可以看出,显微硬度在每个涂层的截面上都分布均匀,并没有随着与基材之间的距离增加,而呈现单调递增或递减的趋势。另外,不同厚度8YSZ涂层的截面硬度无明显差异,说明厚度的变化不会显著影响涂层的截面硬度。

图7给出了不同厚度8YSZ涂层的拉力-位移曲线、涂层拉伸断裂后的光学照片以及对应的结合强度平均值。随着厚度由500 μm增加到1.0 mm和1.5 mm,涂层的结合强度从20.34 MPa降低到15.79 MPa和11.33 MPa,说明涂层的结合强度随厚度增加而降低。张亮等人^[22]研究了厚度为1.2 mm的纳米8YSZ热障涂层,其结合强度为8.81 MPa。与其研究结果对比,本文涂层的结合强度略高,这可能是喷涂参数或设备状态的不同所产生的差异。由涂层拉伸断裂后的照片可以看出,C1的断裂位置为陶瓷层与粘结层的界面处。C2的断裂位置一部分在界面处,另一部分在陶瓷层内部。C3的断裂位置则完全在陶瓷层内部。从实验现象来看,C1的结合强度应该被称为界面强度,

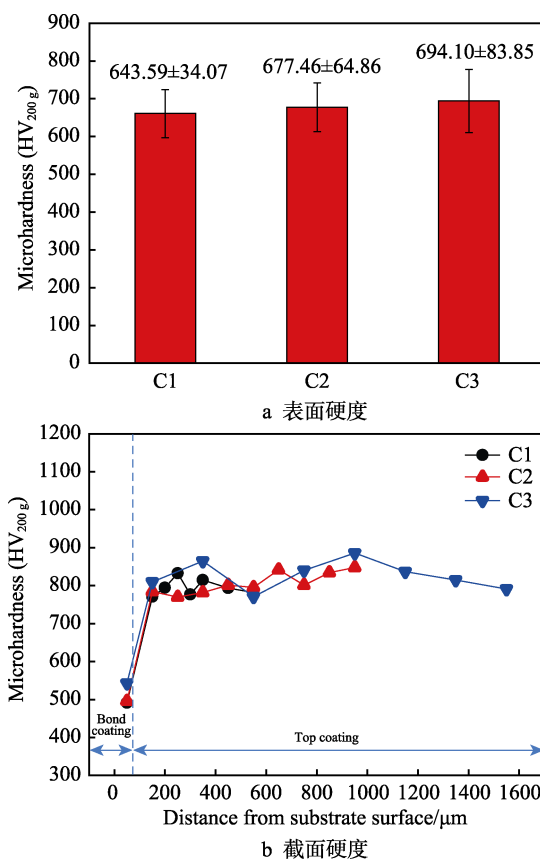


图6 不同厚度8YSZ涂层的表面硬度和截面硬度
Fig.6 Micro-hardness of (a) surface and (b) cross section of 8YSZ coatings with different thickness

C3的结合强度应该被称为8YSZ涂层的内聚强度。涂层的断裂位置随着厚度的增加由界面处变为陶瓷层内部,说明陶瓷层的内聚强度随着厚度的增加而显著降低。

随着涂层厚度的增加,涂层结合强度逐渐降低这一现象可能是由以下原因造成的:C1涂层内不存在纵向裂纹,而C2和C3涂层中出现了明显的纵向裂纹(图4);在C2和C3涂层制备过程中,这些纵向裂纹在萌生扩展的同时,伴随着部分横向分支裂纹的产生,横向分支裂纹会减弱陶瓷涂层内部的层间结合,从而降低涂层的内聚强度;虽然C2和C3涂层

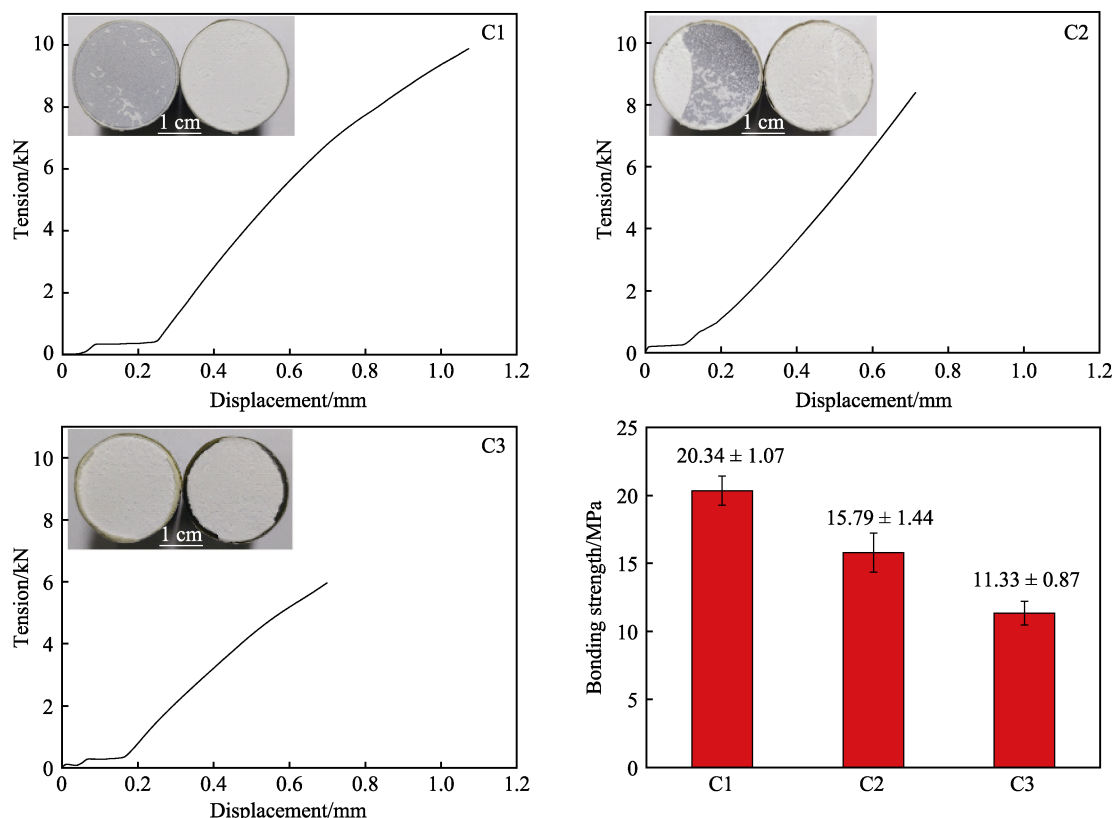


图 7 不同厚度 8YSZ 涂层的拉力-位移曲线、涂层拉伸断裂后的光学照片及结合强度

Fig.7 Tension-displacement curves, optical photographs and bonding strength of 8YSZ coatings with different thickness

制备过程中出现了边缘界面裂纹,但可以推断它对涂层界面强度的削弱作用远远小于横向分支裂纹对内聚强度的削弱作用。

2.3 抗热震性能

图 8 给出了不同厚度 8YSZ 涂层试样热震后的光学照片。C1、C2、C3 涂层试样在 1000 °C 的热震寿命分别为 52、11、5 次,表明随着厚度的增加,8YSZ 陶瓷涂层的抗热震性能逐渐降低。马榕彬等人^[23]通过空气自然冷却的方法对 APS 法制备的 1.5 mm 8YSZ 涂层进行了 1000 °C 热循环试验,得到涂层的热循环寿命为 24 次。而本工作制备的 1.5 mm 8YSZ 涂层是通过水淬法来考核涂层热震性能,其测得的寿命为 5 次,水淬法相比大气自然冷却,其过程更为苛刻^[24],在实际的空气自然冷却条件下,制备的涂层也应该具有更长的热循环寿命。对比马榕彬等人^[23]的试验结果,本试验制备的涂层通过水淬法测试抗热震性能既节约了时间,又得到了较为可靠的实验结果。C1 试样在经过 11 次热震后,其表面的中心位置开始出现肉眼可见的网状裂纹,随着热震试验的进行,网状裂纹不断扩展,在经过 30 次热震后,网状裂纹已经覆盖了涂层表面一半以上的范围,在经过 48 次热震后,网状裂纹扩展到涂层边缘部分,几乎覆盖了整个涂层表面,并且涂层边缘开始出现剥落,在经过 52 次热震后,剥落面积超过 5%,涂层失效。C2 涂层试样和

C3 涂层试样分别在经过 11 次热震和 5 次热震后,发生整体剥落而失效,并且剥落都发生在接近陶瓷层与粘结层界面的位置。

为了研究不同厚度热障涂层的失效机理,图 9 给出了涂层失效后的表面和截面光镜形貌。C1 试样在经过 52 次热震发生失效以后,表面可以看到明显的网状裂纹(图 9a₁),截面也相应出现了纵向裂纹(图 9a₂),这些裂纹的出现是由热震试验过程中产生的热失配应力所导致的。另外由 C1 涂层试样截面图(图 9a₂)可以看到,在涂层边缘靠近陶瓷层与粘结层界面的位置明显存在与界面平行的裂纹,该裂纹可能是从涂层边缘处开始萌生,然后向涂层中心部位扩展,然而该裂纹一旦与纵向裂纹相连接,涂层就会发生剥落^[13]。C2 和 C3 涂层试样分别在经过 11 次和 5 次热震后,以同样的整体剥落形式失效,且在整体剥落前都没有发生片状剥落,失效涂层表面的网状裂纹比热震前更加明显(图 9b₁、c₁),截面的纵向裂纹也进一步扩展(图 9b₂、c₂),但是涂层的网状裂纹密度与热震试验之前相比,并没有发生明显的变化,即在热震试验过程中没有产生新的纵向裂纹,这一现象与文献^[14]的报道相一致。Bengtsson 等人^[14]发现,涂层制备时产生的网状纵向裂纹的密度在长期的热循环过程中(≥1000 个热循环)基本不会发生变化。由于在热震试验的高低温交变过程中,C2 和 C3 涂层以整体剥落而非片状剥落形式失效,因此失效的主要

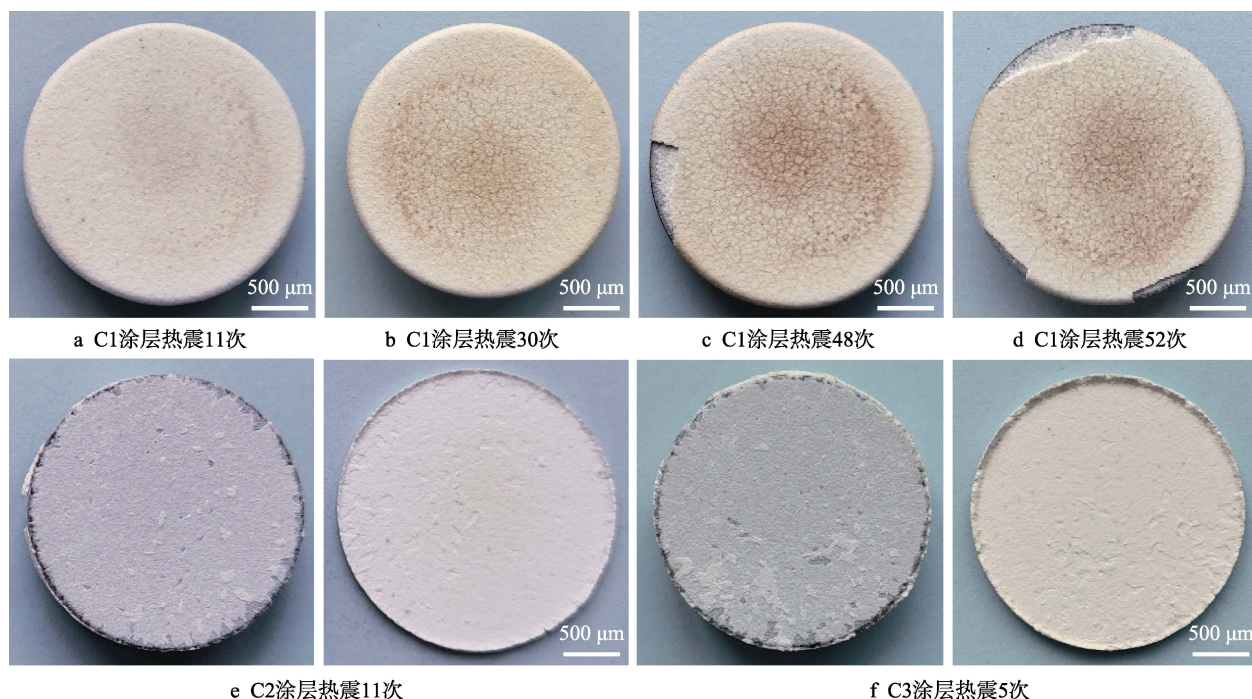


图8 不同厚度的8YSZ涂层试样1000℃热震后的光学照片
Fig.8 Optical photographs of 8YSZ coatings with different thickness after thermal shock: (a) (b) (c) (d) cycled to 1000℃ for 11, 30, 48, 52 cycles respectively; (e) cycled to 1000℃ for 11 cycles; (f) coating C3 cycled to 1000℃ for 5 cycles

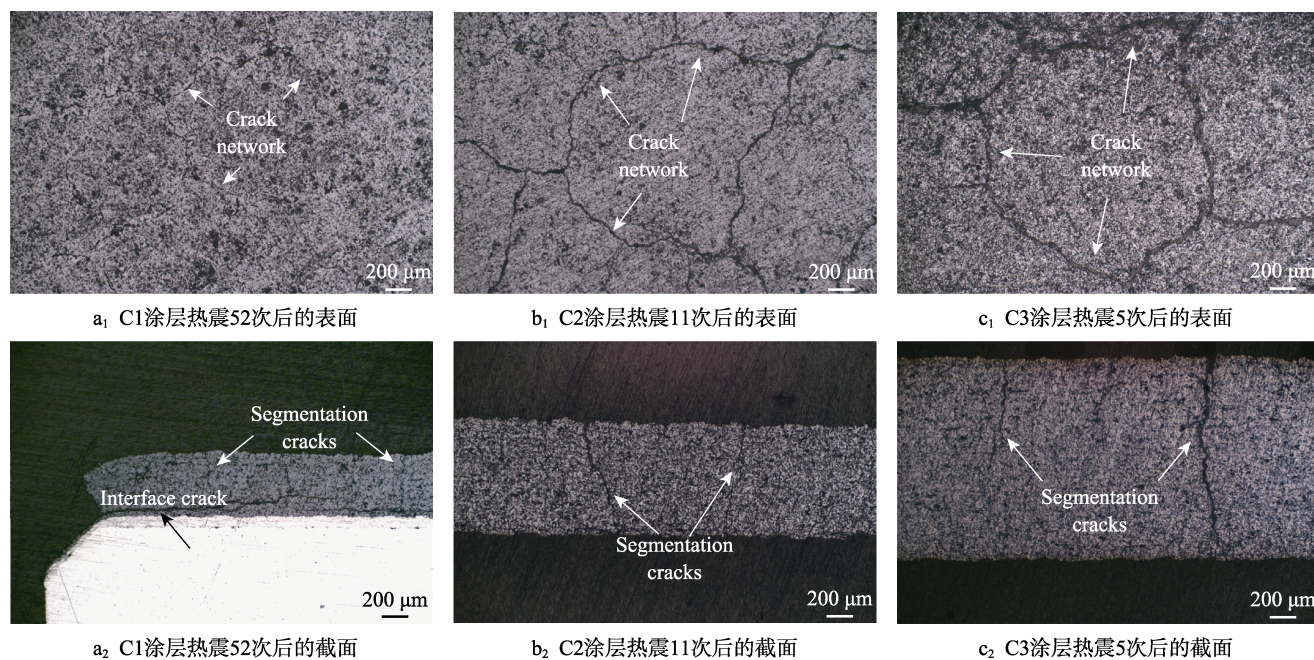


图9 不同厚度的8YSZ涂层试样1000℃热震失效后涂层的抛光态表面和截面
Fig.9 Optical micrographs of polished surfaces and cross-sections of 8YSZ coatings with different thickness after failing in thermal shock tests: a₁, a₂) surface and cross section of coating C1 cycled to 1000℃ for 52 cycles; b₁, b₂) surface and cross section of coating C2 cycled to 1000℃ for 11 cycles; c₁, c₂) surface and cross section of coating C3 cycled to 1000℃ for 5 cycles

原因可能是陶瓷层与粘结层热膨胀系数差异较大,使得边缘界面裂纹向涂层中心进一步扩展,最终导致涂层整体剥落。另外,观察热震失效后的涂层表面可以发现,随着涂层厚度增加,表面的网状裂纹密度减小。一些热震试验表明,由于网状纵向裂纹能够增加涂层

的柔量,使得具有网状纵向裂纹结构的涂层相比于一般结构涂层,表现出更加优异的抗热震性能^[14,25]。此外,增加网状纵向裂纹的密度,能够显著提高涂层的热震寿命^[13,26]。网状纵向裂纹结构之所以对涂层抗热震性能有显著的改善作用,是因为它增强了涂层的应

变容限, 释放由于热失配等因素累积的弹性应变能^[27]。因此, 可以将涂层抗热震性能随厚度增加而降低的原因归结为以下两个方面: 一方面, 较厚的涂层在沉积过程中累积了较大的应力, 从而在边缘靠近界面的位置产生了明显的平行于界面的裂纹, 而在后续的热震试验过程当中, 较厚的涂层原有裂纹进一步扩展, 更容易发生失效; 另一方面, 在热震试验过程中, C1 涂层产生了密度较大的网状纵向裂纹, 同时, C2 和 C3 涂层的网状纵向裂纹密度与热震前基本一致, 均保持在较低水平, 且 C2 密度大于 C3, 因此较厚涂层的应变容限和柔量较低, 从而使得热震寿命较短。

热障涂层的界面开裂常常与粘结层的氧化有关。图 10 给出了 C1 涂层试样热震前以及经过 52 次热震失效后的截面图像。由于 C1 涂层试样在热震试验过程中的热处理总时间较短, 使得靠近陶瓷层与粘结层的位置生成的热生长氧化物 (TGO) 层非常薄, 厚度不超过 $2\text{ }\mu\text{m}$ (图 10b), 该 TGO 层附近并没有横向裂纹的萌生与扩展, 说明在本试验中, 粘结层的氧化并不是涂层失效的主导机制。

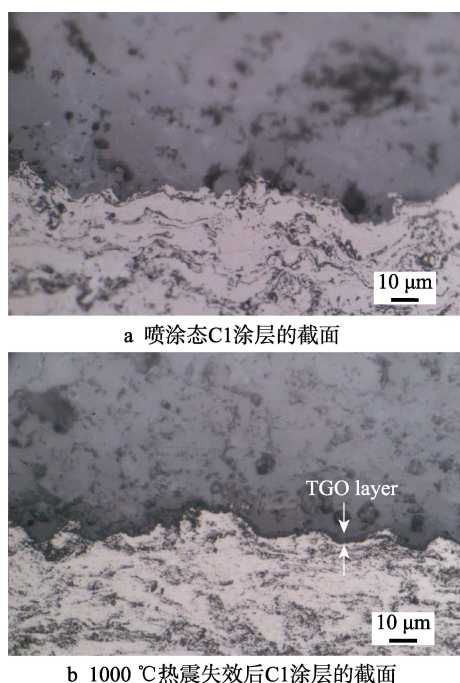


图 10 C1 涂层试样热震前及热震失效后的截面
Fig.10 Optical micrographs of cross-sections of coating C1 before and after thermal shock: a) as-sprayed coating; b) failed coating cycled to $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 52 cycles

8YSZ 涂层在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的高温下容易发生相变, 该相变会伴随着体积的膨胀, 从而对涂层产生破坏, 导致涂层失效。在本次的热震试验中, 使用的最高温度为 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 并不容易使 ZrO_2 发生相变。图 11 给出了不同厚度涂层在热震前与热震后的 XRD 分析, 从中可以看出, 不同厚度的涂层在经历热震试验后, 并没有明显的相变发生。所以本试验中各厚度涂层的失效不是陶瓷层发生相变引起的。

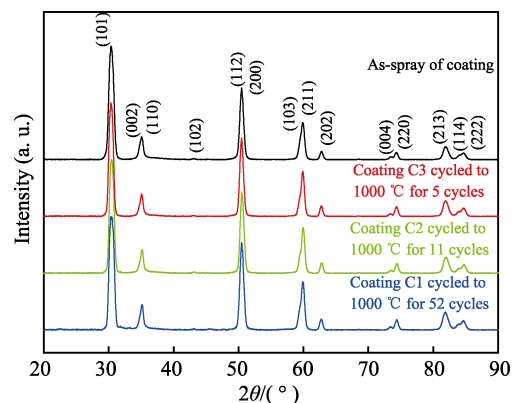


图 11 不同厚度的 8YSZ 涂层试样热震前以及热震失效后陶瓷层的物相组成

Fig.11 Phase composition of 8YSZ coatings with different thickness before and after thermal shock

3 结论

本文使用大气等离子喷涂设备分别制备了 $500\text{ }\mu\text{m}$ 、 1.0 mm 、 1.5 mm 三种不同厚度的 8YSZ 热障涂层, 并对其微观结构、力学性能以及抗热震性能进行了表征与测试, 得出以下结论:

1) 不同厚度的 8YSZ 涂层均由非平衡的四方相 (t' -YSZ) 组成, 且断面呈现出明显的层状结构。随着厚度的增加, 涂层中逐渐产生了明显的网状纵向裂纹和边缘界面裂纹。这种结构差异的主要原因可能是, 熔融粒子沉积过程中, 陶瓷层和粘结层热膨胀不匹配产生的热应力以及熔融粒子急剧冷却收缩而产生的淬火应力随着涂层厚度的增加而增大, 使得裂纹萌生并扩展。

2) 涂层的表面显微硬度以及截面显微硬度都不随厚度的增加而发生显著变化, 并且各厚度涂层的显微硬度在截面上都分布均匀。涂层的结合强度随涂层厚度的增加而显著降低, 这可能主要是由于较厚的涂层在纵向裂纹形成过程中形成横向分支裂纹, 从而降低了涂层的内聚强度所致。

3) 在热震试验过程中, 三种厚度涂层皆以界面开裂的形式失效, 陶瓷层都没有发生相变, 且 TGO 层的厚度非常小 ($<2\text{ }\mu\text{m}$), 因此, 这种界面开裂的主要原因可能是陶瓷层与粘结层热膨胀不匹配。可以将涂层抗热震性能随厚度增加而降低的原因归结为以下两个方面: 一方面, 较厚的涂层在沉积过程中产生比较明显的边缘界面裂纹, 因而在后续的热震试验中, 原有裂纹容易进一步扩展, 发生失效; 另一方面, 在热震试验过程中, 较厚的涂层网状纵向裂纹密度较小, 涂层的应变容限和柔量较低, 导致涂层寿命较短。

参考文献:

- [1] DEMASIMARCIN J T, GUPTA D K. Protective coatings

- in the gas turbine engine[J]. Surface and coatings technology, 1994, 68: 1-9.
- [2] RAMASWAMY P, SEETHARAMU S, VARMAK B R, et al. Thermal shock characteristics of plasma sprayed mullite coatings[J]. Journal of thermal spray technology, 1998, 7(4): 497-504.
 - [3] AHMANIEMI S, VUORISTO P, MANTYLA T, et al. Thermal cycling resistance of modified thick thermal barrier coatings[J]. Surface and coatings technology, 2005, 190(2/3): 378-387.
 - [4] 丁彰雄. 热障涂层的研究动态及应用[J]. 中国表面工程, 1999(2): 31-37.
DING Zhang-xiong. Research and application of thermal barrier coatings[J]. China surface engineering, 1999(2): 31-37.
 - [5] HUI D, ZHONG X, LI J, et al. Thermal stability of double-ceramic-layer thermal barrier coatings with various coating thickness[J]. Materials science and engineering A, 2006, 433(1/2): 1-7.
 - [6] AJAY A, RAJA V S, SIVAKUMAR G, et al. Hot corrosion behavior of solution precursor and atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings[J]. Corrosion science, 2015, 98: 271-279.
 - [7] 袁涛, 王世兴, 何箐, 等. 悬浮液等离子喷涂热障涂层研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(4): 18-27.
YUAN Tao, WANG Shi-xing, HE Jing, et al. Development of suspension plasma spray thermal barrier coatings[J]. Surface technology, 2019, 48(4): 18-27.
 - [8] CAO X Q, VASSEN R, STOEVE D. Ceramic materials for thermal barrier coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(1): 1-10.
 - [9] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296: 280-284.
 - [10] SAREMI M, AFRASIABI A, KOBAYASHI A. Microstructural analysis of YSZ and YSZ/Al₂O₃ plasma sprayed thermal barrier coatings after high temperature oxidation[J]. Surface and coatings technology, 2008, 202(14): 3233-3238.
 - [11] CHEN X L, CAO X Q, ZOU B L, et al. Corrosion of lanthanum magnesium hexaaluminate as plasma-sprayed coating and as bulk material when exposed to molten V₂O₅-containing salt[J]. Corrosion science, 2015, 91: 185-194.
 - [12] 张昊明, 李振军, 桑玮玮, 等. Sm₂Ce₂O₇/YSZ 功能梯度热障涂层的残余热应力[J]. 表面技术, 2017, 46(9): 1-6.
ZHANG Hao-ming, LI Zhen-jun, SANG Wei-wei, et al. Residual thermal stress of Sm₂Ce₂O₇/YSZ functional graded thermal barrier coatings[J]. Surface technology, 2017, 46(9): 1-6.
 - [13] GUO H B, VASSEN R, STOEVE D. Thermophysical properties and thermal cycling behavior of plasma sprayed thick thermal barrier coatings[J]. Surface and coatings technology, 2005, 192(1): 48-56.
 - [14] BENGTTSSON P, ERICSSON T, WIGREN 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.
 - [15] AHMANIEMI S, VUORISTO P, MANTYLA T, et al. Modified thick thermal barrier coatings: Thermophysical characterization[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(9): 2669-2679.
 - [16] LEE P H, LEE S Y, KWON J Y, et al. Thermal cycling behavior and interfacial stability in thick thermal barrier coatings[J]. Surface and coatings technology, 2010, 205(5): 1250-1255.
 - [17] 王东生, 田宗军, 段宗银, 等. 压片预置式激光多层熔覆厚纳米陶瓷涂层结合性能[J]. 中国激光, 2012, 39(2): 66-71.
WANG Dong-sheng, TIAN Zong-jun, DUAN Zong-yin, et al. Bonding strength of thick nanostructured ceramic coating by squash presetting type laser multi-layer cladding[J]. Chinese journal of lasers, 2012, 39(2): 66-71.
 - [18] HOU G L, AN Y L, ZHAO X Q, et al. Improving interfacial, mechanical and tribological properties of alumina coatings on Al alloy by plasma arc heat-treatment of substrate[J]. Applied surface science, 2017, 411: 53-66.
 - [19] KHAN A N, LU J. Behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings, subject to intense thermal cycling[J]. Surface and coatings technology, 2003, 166(1): 37-43.
 - [20] ZENG S B, LIU Y J, FAN X Z, et al. Thermal shock resistance of APS 8YSZ thermal barrier coatings on titanium alloy[J]. Journal of thermal spray technology, 2012, 21(2): 335-343.
 - [21] VASSEN R, TRAEGER E, STOEVE D. New thermal barrier coatings based on pyrochlore/YSZ double-layer systems[J]. International Journal of applied ceramic technology, 2004, 1(4): 351-361.
 - [22] 张亮. 纳米 ZrO₂ 厚涂层制备、结构与性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
ZHANG Liang. Preparation, Structure and performance of nano ZrO₂ coating[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2008.
 - [23] 马榕彬, 程旭东, 邹隽, 等. SiC 纤维/YSZ 复合热障厚涂层韧性及热震性能研究[J]. 无机材料学报, 2016, 31(2): 190-194.
MA Rong-bin, CHENG Xu-dong, ZOU Jun, et al. Study on toughness and thermal shock performance of SiC fiber/YSZ composite thermal barrier thick coating[J]. Journal of inorganic materials, 2016, 31(2): 190-194.
 - [24] KHAN A N, LU J. Behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings, subject to intense thermal cycling[J]. Surface and coatings technology, 2003, 166(1): 37-43.
 - [25] TAYLOR T A, APPLEBY D L, WEATHERILL A E, et al. Plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings-structure-property relationships[J]. Surface and coatings technology, 1990, 43-44(1/3): 470-480.
 - [26] SCHWINGEL D, TAYLOR R, HAUBOLD T, et al. Mechanical and thermophysical properties of thick PYSZ thermal barrier coatings: Correlation with microstructure and spraying parameters[J]. Surface and coatings technology, 1998, 108(1/3): 99-106.
 - [27] 李广荣, 杨冠军. 热障涂层高温跨尺度服役机理及多维度结构设计[J]. 现代技术陶瓷, 2018, 39(5): 321-354.
LI Guang-rong, YANG Guan-jun. Scale-progressive sintering mechanism and multi-dimensional structure design of thermal barrier coatings[J]. Advanced ceramics, 2018, 39(5): 321-354.