

# 氧化锆热障涂层的组织和性能研究

潘兆义, 李护林, 何 斌

(西安航天发动机厂, 陕西 西安, 710100)

**摘 要:** 通过研究发动机热端部件氧化锆热障涂层 8YSZ ( $\text{ZrO}_2+8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 的结合强度、隔热性能和抗热震性能, 分析热障涂层性能和相应的失效机制, 总结了传统热障涂层和纳米热障涂层之间性能的差异, 研究表明: 纳米热障涂层的力学性能、隔热能力和抗热震性能均明显优于传统热障涂层。

**关键词:** 氧化锆涂层; 隔热能力; 抗热震性能; 失效机理

**中图分类号:** V434-34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374 (2013) 06-0048-07

## Study on structure and properties of zirconia thermal barrier coating

PAN Zhao-yi, LI Hu-lin, HE Bin

(Xi'an Space Engine Factory, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** The failure mechanism of thermal barrier coatings was analyzed based on the research of adhesive strength, thermal insulation property and thermal shock resistance performance of zirconia thermal barrier coating (8YSZ,  $\text{ZrO}_2+8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ ) on hot end parts of liquid engine. A conclusion that the mechanical property, thermal insulation capacity and thermal shock resistance performance of thermal barrier coatings prepared by nano powders are better than those of the traditional thermal barrier coatings prepared by micron powders is offered in this paper by analyzing the difference of the two kinds of coatings. The technology of thermal barrier coatings prepared by nano powders is important for the research of new thermal barrier coatings.

**Keywords:** zirconia coating; thermal insulation capacity; thermal shock resistance; failure mechanism

## 0 引言

随着宇航技术的高速发展, 要求发动机具有

更高推重比及工作效率, 这就要求发动机热端部件所承受的温度越来越高, 并且经受富氧燃气的冲击, 工况更加严酷。然而, 迄今尚无一种高温结构材料能同时具有优良的高温机械性能和抗高

收稿日期: 2013-08-05; 修回日期: 2013-09-16

作者简介: 潘兆义 (1984—), 男, 博士, 研究领域为热防护涂层设计与研发

温氧化能力。为了提升现有高温合金或不锈钢的耐高温能力, 需要在其表面涂覆隔热、抗氧化涂层材料。热障涂层被广泛应用于航天发动机喷管、防护罩、燃气发动机喷管, 保护高温合金基体免受高温氧化、高温冲刷, 起到隔热作用<sup>[1-3]</sup>。因此, 开发高性能的热障涂层对于发动机技术的发展具有重要意义<sup>[4]</sup>。

发动机所用热障涂层的工作环境涉及高速冲击、高温和富氧燃气, 部件热试车过程中在极短的时间内就会发生烧穿, 因此所选用热障涂层必须具有较好的隔热性能和抗热震性能好以及与基体结合强度高等特点。通常来说, 氧化物在富氧环境中具有非常优良的高温稳定性, 并且导热系数也很低, 可用作发动机热端部件的热防护涂层。ZrO<sub>2</sub> 热导率低, 高温稳定性好, 热膨胀系数与金属接近, 作为热障涂层其综合性能最好<sup>[5]</sup>。

本文选用成分相同但颗粒形态不同的两种粉体制备氧化锆热障涂层, 即微米颗粒作为喷涂喂料制备的传统 8YSZm 涂层和纳米颗粒造粒形成喂料制备的纳米 8YSZn 涂层。纳米颗粒造粒的技术途径是将纳米颗粒进行团聚处理, 团聚成可用于喷涂的微米球形颗粒, 但内部保留纳米结构的

团聚体喂料<sup>[6-7]</sup>。涂层采用大气等离子喷涂工艺制备而成, 对比分析两种涂层与基体的结合强度、涂层的隔热性能和抗热震性能, 并对其进行失效机理分析。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

实验基材选用某高强马氏体不锈钢, 喷涂材料 8YSZ (ZrO<sub>2</sub>+8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 选用微米颗粒的喷涂喂料和纳米造粒处理的喷涂喂料。基材尺寸: ①结合强度测试用  $\Phi 25.4\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ ; ②隔热试验用  $\Phi 23\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ ; ③热震试验用  $\Phi 20\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ 。

1.2 实验方法

采用大气等离子喷涂工艺制备涂层, 涂层包括打底层 (NiCrAlCoY) 和热障涂层, 打底层的厚度为  $80\text{ }\mu\text{m}\pm 10\text{ }\mu\text{m}$ , 热障涂层的厚度为  $200\text{ }\mu\text{m}\pm 20\text{ }\mu\text{m}$ 。首先经过预处理, 利用丙酮清洗试样表面的油污等, 然后利用棕刚玉砂粒进行喷砂处理。本文中传统 8YSZm 涂层和纳米 8YSZn 涂层制备, 采用相同的喷涂工艺参数, 如表 1 所示。

表 1 大气等离子喷涂制备氧化锆陶瓷涂层的基本参数  
Tab. 1 Basic parameters of 8YSZ prepared by air plasma spray method

涂层	主气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	电流/A	电压/V	喷涂距离/mm	送粉率/(kg·h <sup>-1</sup> )
NiCrAlCoY 打底层	35~45	500~550	50~55	100~120	2.0~2.8
8YSZ 热障涂层	50~55	550~600	50~60	100~120	2.0~2.8

1.2.1 涂层与基体结合强度测试

涂层结合强度按照 GB/T8641-1988 《热喷涂层抗拉强度的测定》中的对偶件拉伸试验法进行测试。用 3MDP460 强力胶将试样粘接在一起, 在室温下长时间固化 (大约 60 h), 然后在电子拉伸实验机上进行抗拉强度测试。涂层拉伸强度试样示意图如图 1 所示。用试样拉断后载荷除以拉断有效涂层面积即为结合强度。8YSZm 和 8YSZn 涂层分别测试 3 个对偶试样, 然后取其平均值作为涂层与基体的结合强度。

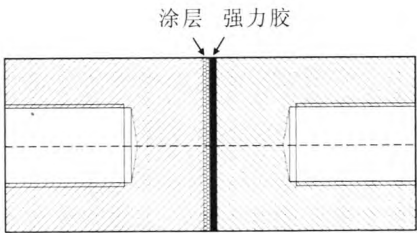


图 1 涂层结合强度测试示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of adhesive strength testing for coatings

### 1.2.2 涂层隔热性能测试

涂层的隔热性能测试采用对比试验方法测定,表面无涂层及有涂层的试样分别固定在电阻炉的炉门处,如图 2 所示。在试验过程中,通过 3 个热电偶分别测量朝向炉内试样表面温度  $T_1$ ,有涂层试样背面温度  $T_3$  及无涂层试样背面温度  $T_2$ ,然后计算涂层的隔热温度。隔热试验设定电阻炉加热温度为 1 100  $^{\circ}\text{C}$ 。通过对比试片两个面的温度差来表征涂层的隔热性能。

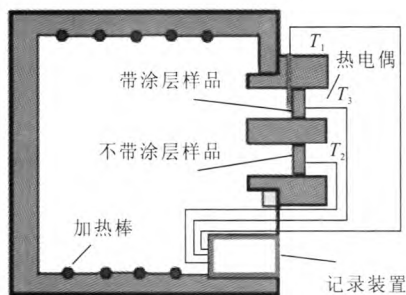


图 2 涂层隔热效果测试实验装置示意图<sup>[8]</sup>

Fig. 2 Diagram of experiment device for testing thermal insulation effect of coatings<sup>[8]</sup>

### 1.2.3 涂层抗热震性能测试

涂层热震试验按照日本工业标准 JIS8666-1990《热喷涂层热震性能测定》进行。采用加热冷却方式,热震试验在 1 000  $^{\circ}\text{C}$  和 1 200  $^{\circ}\text{C}$  两个温度下进行。每次热震循环后利用放大镜观察涂层表面裂纹。如果涂层表面出现肉眼可见的宏观裂纹或出现占涂层总面积约 20% 的掉皮、剥落、龟裂等现象,即视涂层已经发生热震失效。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 涂层的表面与剖面形貌

图 3 给出了传统涂层和纳米涂层的表面形貌。从图 3 中可以看出,传统 8YSZm 涂层表面存在许多孔隙和微裂纹,并且还存在着大量的未熔颗粒,表面的熔化效果较差。纳米 8YSZn 涂层在喷涂结束后表面仍然存在着许多孔隙和微裂纹,但是未熔颗粒相对较少,表面熔融颗粒之间的结合性和润湿性能较好,说明在相同的喷涂参数条件下或相同的喷涂功率下,纳米 8YSZn 涂层具有

较好的喷涂状态。等离子喷涂过程中,涂层的形成会经历冷却过程,导致涂层内部残余应力的形成,纳米陶瓷涂层具有大量的晶界,能够缓解涂层内部的应力,降低体系的残余应力,减少涂层表面裂纹。此外,微裂纹的形成与陶瓷涂层与基体的热膨胀系数不匹配程度有关,热膨胀系数的差异越大,涂层表面的裂纹数量越多,纳米涂层的热膨胀系数较大,则涂层表面的裂纹较少。

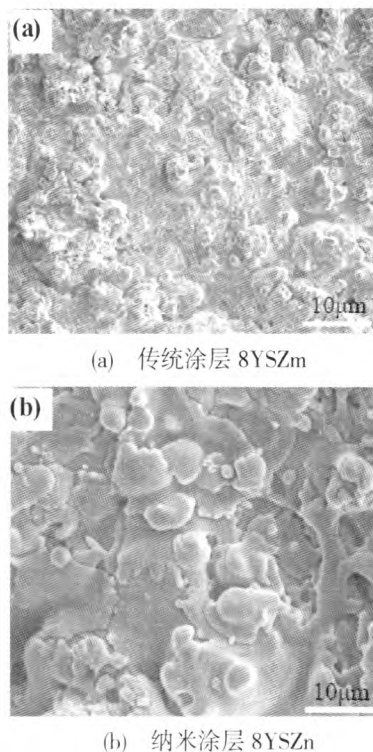


图 3 热障涂层的表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of ceramic thermal barrier coatings of conventional 8YSZm (a) and nano 8YSZn (b)

图 4 给出了传统热障涂层和纳米热障涂层的剖面形貌。从图 4 中可以看出打底层和热障涂层的界面结合状态较好,主要是呈现机械结合的作用,传统 8YSZm 涂层孔隙率较大,而纳米 8YSZn 涂层的孔隙率明显降低。纳米技术的应用对于降低涂层的气孔率具有明显优势。

涂层的表面及剖面组织结构对涂层的隔热和抗热震性能具有较大影响。涂层的孔隙率较高,将会影响到涂层在高温条件下的隔热性能,因为孔隙的存在会使得热流很顺利地涂层的表面进入到底层的高温合金基体,表面孔隙的存在相当

于降低了涂层的有效厚度。表面孔隙的存在还会降低涂层在高温下的抗热震能力, 外部空气中的氧也会通过孔隙进入到打底层, 会加速打底层合

金的氧化, 增加了界面的热应力, 使得涂层内部的裂纹成为热震过程中裂纹扩展的源头, 加速热震过程中新生裂纹的萌发与扩展。

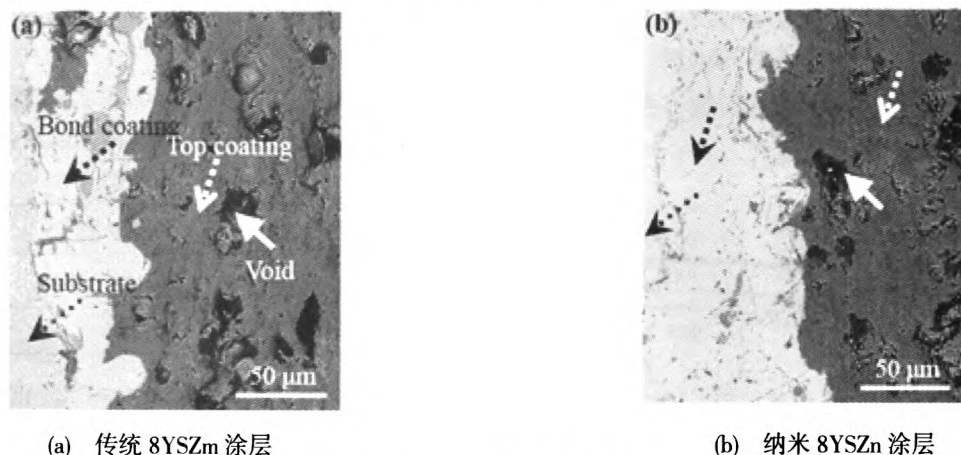


图 4 热障涂层的剖面形貌

Fig. 4 Cross-sectional morphology of thermal barrier coatings of conventional 8YSZm (a) and nano 8YSZn (b)

## 2.2 涂层与基体的结合强度

表 2 为两种涂层的结合强度实测值, 从表 2 可以看出, 3 组试件纳米 8YSZn 涂层的结合强度 (28.8 MPa) 比传统 8YSZm 涂层 (22.4 MPa) 提高了 28.6%。影响涂层结合强度的主要指标是界面的结合状态、涂层内部孔隙和涂层的层间结构。纳米涂层之所以具有较高的结合强度, 其

原因主要在于纳米 8YSZn 涂层具有相对较低的孔隙率 (如图 4 所示), 而且扁平状融滴粒子之间的润湿性更好, 与打底层之间的结合将更为牢固, 并且纳米结构涂层中存在着大量的纳米晶结构, 纳米晶的旋转与扭折将会释放涂层内部部分应力集中, 从而使得涂层结合强度得以提高<sup>[9]</sup>。

表 2 8YSZ 涂层与基体的结合强度

Tab. 2 Adhesive strength values of 8YSZm and 8YSZn coatings

涂 层	拉力/N	面积/mm <sup>2</sup>	平均结合强度/MPa
传统 8YSZm 涂层	6 692.46	7 100.92	7 352.28
纳米 8YSZn 涂层	8 860.44	7 100.92	9 206.06

## 2.3 涂层隔热性能

涂层的隔热性能是通过对比试验来表征的, 通过计算涂层加热面与背面的温度差来反映涂层的隔热能力。涂层的隔热温度  $\Delta T$  可以表示为:

$$\Delta T = (T_1 - T_3) - (T_1 - T_2) = T_2 - T_3 \quad (1)$$

式中  $\Delta T$  为涂层隔热温度,  $^{\circ}\text{C}$ 。

图 5 为纳米 8YSZn 热障涂层在 1 100  $^{\circ}\text{C}$  下的平均隔热温度曲线, 通过图中的数据, 按照公式 (1) 可以计算出涂层的平均隔热温度为 60  $^{\circ}\text{C}$ 。而

传统 8YSZm 涂层的隔热能力通过参考文献 [10] 得知为 35  $^{\circ}\text{C}$ 。影响涂层隔热性能的主要参数为涂层的厚度和涂层内部的孔隙率, 本实验过程中涂层的厚度保持一致, 可以忽略不计。

在等离子喷涂过程中, 孔隙基本上都是扁平的而且平行于金属基底, 孔隙的排布方向与涂层的热流方向垂直, 因此涂层的热导率很低。孔隙率  $P$  对热导率的影响关系式为:

$$\kappa_{\text{eff}} = \kappa(1 - cP - dP^2 \cdots) \quad (2)$$

式中:  $\kappa_{\text{eff}}$  为有效热导率;  $\kappa$  为材料完全致密的热导率;  $c$  和  $d$  分别为形状和空间分布有关的函数。在高温作用下, 材料为了降低自身的表面能, 孔隙都趋于球形化, 或者因为结晶作用而变成多面体形状。因此, 经过高温烧结的材料, 假设所有的孔隙都是球形的, 利用形状指数 (孔隙最长轴与最短轴距离的比值) 来表示。

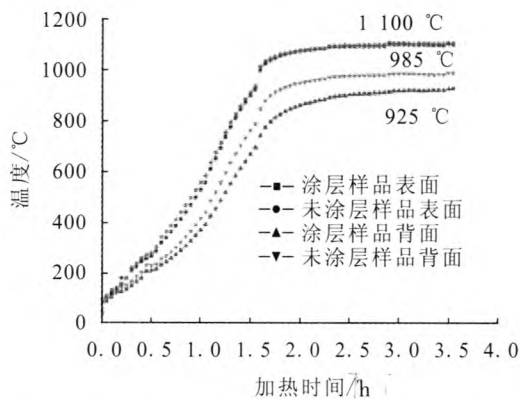


图5 纳米8YSZn涂层在1000 °C下的隔热能力曲线  
Fig. 5 Thermal insulation curves of nano 8YSZn coatings at temperature of 1000 °C

一般等离子喷涂形成涂层内部孔隙的形状指数  $c$  大约为 2.5<sup>[9]</sup>, 热导率的表达式可以转化为:

$$\kappa_{\text{eff}} = \kappa(1 - 2.5P) = \kappa[1 - 2.5(\rho - \rho_{\text{exp}})/\rho] \quad (3)$$

式中  $\rho$  和  $\rho_{\text{exp}}$  分别为材料的理论密度和实际密度, 就是材料的孔隙率  $P$ 。纳米8YSZn涂层的隔热能力优于传统8YSZm涂层, 主要原因在于纳米材料的纳米尺度效应, 晶界数量高。对于纳米结构涂层中晶界的散射可由下式定量描述:

$$l_b = (20T_m \alpha) / (T \gamma^2) \quad (4)$$

式中:  $l_b$  为声子平均自由程;  $T_m$  为绝对熔点温度;  $\alpha$  为晶格常数;  $\gamma$  为 Gruneisen 常数。采用该公式可计算出纳米8YSZn在300 K的声子平均自由程为25 nm, 由于纳米涂层中存在着大量晶界, 晶界面积远大于传统8YSZm热障涂层, 因此纳米结构涂层的大量晶界存在能大大降低声子的平均自由程, 从而大幅度降低涂层的热导率。因此, 利用纳米涂层, 通过纳米颗粒之间的多晶界效应, 制备高隔热性能的陶瓷涂层是有效的。

## 2.4 涂层抗热震性能

表3为纳米8YSZn涂层与传统8YSZm涂层在1000 °C和1200 °C下热震循环次数, 纳米8YSZn陶瓷涂层的抗热震性能均高于传统8YSZm陶瓷涂层。

表3 涂层在1000 °C和1200 °C下的抗热震循环次数

Tab. 3 Thermal shock cycles of coatings at 1000 °C and 1200 °C

涂层	1000 °C	1200 °C
传统8YSZm涂层	51	3
纳米8YSZn涂层	104	18

图6给出了8YSZn和8YSZm热障涂层热震失效后的表面形貌。在1000 °C热震条件下, 传统8YSZm热障涂层表面的孔隙发生一定程度的闭合, 表现出较差的抗烧结性能。涂层表面孔隙度减少, 降低涂层内部的热膨胀系数, 使得涂层间或是与基体间的热膨胀系数的差异增大, 从而导致热震过程中的残余应力增大, 造成表面裂纹的萌生和扩展。纳米8YSZn涂层表面孔隙烧结闭合程度较低, 裂纹扩展的趋势较低, 表现出较好的抗热震性能。1200 °C热震条件下, 由于热震温度的提高, 在冷却过程中, 热障涂层、打底层和基体之间的热导率的差异使得热障涂层与基体之间的温度梯度进一步增大, 在涂层体系内部产生更大的热应力作用, 尤其在界面处, 由于界面两侧材料性能的差异, 在界面处产生较大的应力, 使得涂层表面产生明显的裂纹扩展和生长, 抗热震性能随着温度的增加急剧下降。

热震过程中涂层主要存在两种作用机制: 一种为孔隙因烧结效应而产生的闭合或孔隙由于临近区域拉应力的作用而产生的扩张; 另一种为裂纹的自愈合和裂纹尖端在拉应力作用下裂纹发生扩展。根据断裂力学的基本理论, 孔隙的存在缓解应力的集中, 释放裂纹扩展的能力, 因此涂层的失效会更多地表现为裂纹扩展引起失效。纳米8YSZn涂层表面裂纹扩展程度及裂纹宽度较低, 并且表面孔隙的烧结闭合程度较小, 表现出较好的抗热震性能, 表明通过对粉体的纳米化可以制备出具有较高抗热震性能的涂层。

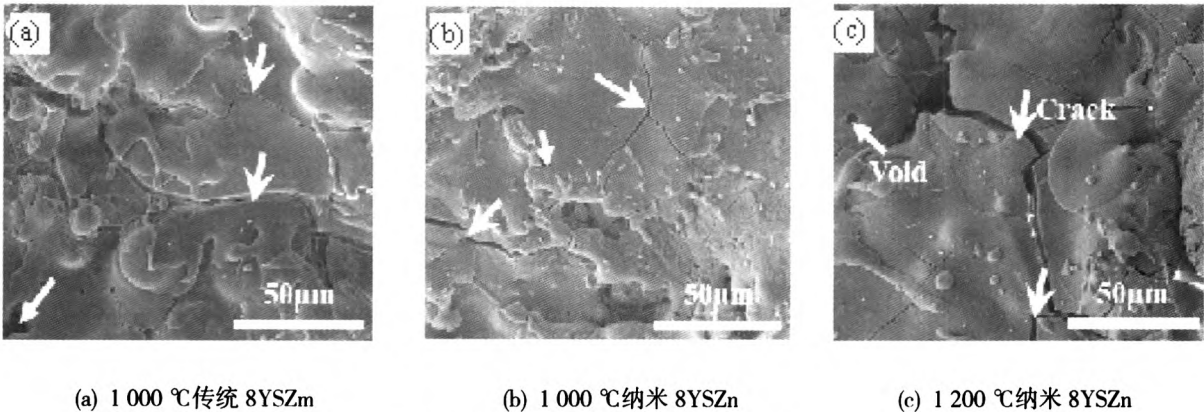


图 6 热障涂层热震失效后的表面形貌

Fig. 6 Surface morphology of coatings after thermal shock

热障涂层的失效主要是剖面裂纹的萌发和扩展所引起的。图 7 就是 8YSZm 和 8YSZn 热障涂层在温度为 1 000 °C 和 1 200 °C 下发生热震失效后的界面断面形貌照片。在 1 000 °C 热震条件下，纳米 8YSZn 涂层在热震失效后没有明显的层间结构出现，断面形貌粗糙，呈现部分韧性断裂；传统 8YSZm 涂层具有明显的层间结构，主要失效机制为片层内部发生断裂剥离失效。在 1 200 °C 热震条件下，传统 8YSZm 涂层

主要是发生了片层之间的界面分离失效，并且还伴随有较大的扁平状融滴粒子片层的拔出效应。在涂层内部，扁平状融滴粒子片层之间的界面往往是薄弱区域，裂纹容易萌发与扩展。因此，改善扁平状融滴粒子片层之间的界面结合对于提高涂层的抗热震性能至关重要。纳米结构涂层其扁平状融滴粒子之间的润湿性较好，界面结合更为牢固。因此，纳米 8YSZn 涂层具有较好的抗热震性能。

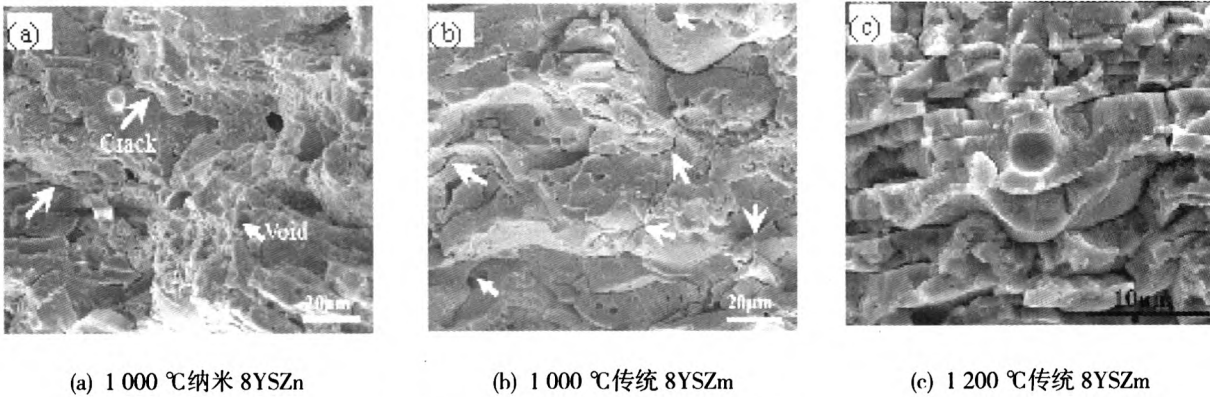


图 7 热障涂层热震失效后断面形貌

Fig. 7 Cross-section morphology of coatings after thermal shock

热震循环过程中，涂层内部由于材料之间的差异，热失配所形成的残余应力导致涂层的失效破坏，涂层在加热和淬水的过程中，材料之间热膨胀系数的不同导致界面处较大残余应力的产生，形成的残余应力可以表示为  $\sigma_{cc}$ ：

$$\sigma_{cc} = \frac{E_{cc} \cdot \Delta T \cdot (\alpha_{bc} - \alpha_{cc})}{1 + 2 \left( \frac{E_{cc}}{E_{bc}} \cdot \frac{\lambda_{cc}}{\lambda_{bc}} \right)} \quad (5)$$

式中： $E$  为弹性模量； $\alpha$  为热膨胀系数； $\lambda$  为涂层厚度； $\Delta T$  为温度差；cc 和 bc 为热障涂层和打

底层。可以看出涂层厚度越大,材料之间热膨胀系数差异越大,热震过程中形成的残余应力越大,抗热震性能就会越差。本文中所介绍的传统 8YSZm 热障涂层和纳米 8YSZn 热障涂层的弹性模量相同,选用的打底层一样,即  $\alpha_{bc}$ ,  $E_{bc}$ ,  $\lambda_{bc}$  在两种涂层体系中均相等;热震条件相同,则  $\Delta T$  相同。即公式 (5) 可以简化为:

$$\sigma_{cc} \propto (\alpha_{bc} - \alpha_{cc})$$

所以,热障涂层的热膨胀系数越大,内部所形成的残余应力越小,抗热震性能越好。

### 3 结 论

1) 纳米 8YSZn 涂层相对于传统 8YSZm 涂层具有较高的结合强度,纳米涂层较传统涂层的结合强度提高了 28.6%。

2) 在 1 100 ℃ 的热环境下,纳米 8YSZn 涂层比传统 8YSZm 涂层的隔热效果好。传统 8YSZm 和纳米 8YSZn 涂层的隔热温度分别为 35 ℃ 和 60 ℃。

3) 在 1 000 ℃ 和 1 200 ℃ 的热震温度下,纳米 8YSZn 涂层均具有最高的抗热震性能。热障涂层的抗热震失效机理为热应力作用下导致的裂纹的扩展,涂层内部的层间裂纹和贯穿性裂纹发生一定程度的相交,致使涂层在热震失效后发生开裂或片层剥落。

4) 采用纳米氧化锆作为航天发动机高温部件的热防护和隔热涂层,能够提高其工作性能。

### 参考文献:

- [1] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications [J]. Science, 2002, 296(5566): 279-284.
- [2] UWE S, CHRISTOPH L, KLAUS F, et al. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings[J]. Aerospace Science Technology, 2003, 7(1): 73-80.
- [3] 徐惠彬, 宫声凯, 刘福顺. 航空发动机热障涂层材料体系的研究[J]. 航空学报, 2000, 21(1): 7-12.
- [4] BEELE W, MARIJNISSEN G, VAN L A. The evolution of thermal barrier coatings status and upcoming solutions for today's key issues[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120(1): 61-67.
- [5] 邓世君. 高性能陶瓷涂层[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [6] 周仕学, 张鸣林. 粉体工程导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [7] 盖国胜. 粉体工程[M]. 北京: 清华大学出版社, 2009.
- [8] 韩志海, 王海军, 白宇, 等. 超音速等离子喷涂制备细密柱晶结构热障涂层研究进展[J]. 热喷涂技术, 2011, 3(2): 1-15.
- [9] ASL S K, SOHI M H. Effect of grit-blasting parameters on the surface roughness and adhesion strength of sprayed coating[J]. Surface and Interface Analysis, 2010, 42(6/7): 551-554.
- [10] 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 (1): 36-47.

(编辑:王建喜)