

## 爆炸喷涂空心球形氧化锆热障涂层的抗热冲击性能\*

柯培玲 武颖娜 王启民 宫骏 孙超 闻立时

(中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

**摘要** 在镍基高温合金基体 DSM11 上制备双层结构的热障涂层. 粘结底层采用电弧离子镀技术制备的 NiCoCrAlY 涂层, 陶瓷顶层采用爆炸喷涂技术制备的  $Y_2O_3$  部分稳定的  $ZrO_2$  (YSZ) 陶瓷涂层, 粉末采用普通实心 YSZ 粉、空心球形 YSZ 粉. 对制备的热障涂层进行热导率测定和热冲击性能实验. 结果表明: 爆炸喷涂制备的空心 YSZ 陶瓷层涂层具有低的热导率和良好的抗热冲击性能.

**关键词** 电弧离子镀, 爆炸喷涂, 空心球形 YSZ 粉, 热导率, 热冲击

中图分类号 TG174.44

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)11-1179-04

## THERMAL FATIGUE BEHAVIORS OF THERMAL BARRIER COATINGS DEPOSITED BY DETONATION GUN WITH HOLLOW SPHERICAL POWDER

KE Peiling, WU Yingna, WANG Qimin, GONG Jun, SUN Chao, WEN Lishi

State Key Lab for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: SUN Chao, professor, Tel: (024)83978232, E-mail: csun@imr.ac.cn

Supported by Directional Items of the Chinese Academy of Sciences (KGCX2-212-02)

Manuscript received 2003-09-29, in revised form 2004-01-07

**ABSTRACT** After depositing Ni-20Co-20Cr-8Al-0.5Y (mass fraction, %) bond coat on a Ni base superalloy by arc ion plating, a ceramic top coat of normal solid  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$  powder (NSP-YSZ) or hollow spherical  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$  powder (HSP-YSZ) was deposited by detonation gun spray, respectively. The result shows that the ceramic top-coat sprayed by D-gun has a lower thermal conductivity. During the thermal cycling tests performed at 1100 °C, the coating of HSP exhibits good resistance to thermal shock.

**KEY WORDS** thermal barrier coating, detonation gun spray, hollow spherical  $ZrO_2$  powder, thermal conductivity, thermal shock cycling

为满足高性能燃气轮机不断提高推重比和寿命的要求, 除发展新型高温材料, 改进热端部件设计及采用气膜冷却技术外, 热端部件表面沉积热障涂层 (thermal barrier coatings, TBCs) 可以显著提高现有高温合金工作温度和发动机效率<sup>[1-2]</sup>. 热障涂层一般是由 MCrAlY 合金粘结层和  $Y_2O_3$  部分稳定  $ZrO_2$  (YSZ) 陶瓷层组成. MCrAlY 粘结层可保护基体在高温下免受高温氧化和热腐蚀, 并实现陶瓷层与基体热膨胀系数的过渡, 以降低热膨胀系数不匹配引起的热应力; 而 YSZ 陶瓷层利用其低

的热导率和热扩散系数, 实现隔热功能. 由于引起 TBCs 失效的最主要原因是热膨胀失配造成内应力增大和粘结层氧化削弱了陶瓷层的附着力, 因此, 热障涂层的设计及制备应考虑: 改善粘结层的抗氧化性; 适当提高陶瓷层气孔率, 获得较大的应变容限, 同时兼顾隔热性能.

采用电弧离子镀可获得结合牢固、组织致密、抗氧化性好的粘结层. 爆炸喷涂是一种热喷涂技术, 在爆炸喷涂过程中, 粉末粒子对基材撞击力大, 断续爆炸喷涂抑制了基材的升温, 使获得的  $ZrO_2$  陶瓷层涂层具有结合强度高、隔热性好、抗热冲击性好的优点. 两种技术的结合有望制备出高质量的 TBCs 系统.

空心球形 YSZ 陶瓷粉末 (hollow spherical YSZ powder) 与商用实心 YSZ 陶瓷粉末相比, 具有流动性好, 熔化特性好, 沉积率高等优点, 同时空心 YSZ 陶瓷层

\* 中国科学院方向性创新资助项目 KGCX2-212-02

收到初稿日期: 2003-09-29, 收到修改稿日期: 2004-01-07

作者简介: 柯培玲, 女, 1979 年生, 博士生

涂层存在较高的闭气孔率 (高于 10%, 体积百分数), 使涂层的平均热导率降低了 30%, 兼具较好的抗热冲击性能. 利用空心球形 YSZ 陶瓷粉末, 配合制备工艺优化, 能够改善 TBCs 抗失效能力, 提高热障涂层的使用寿命 [3].

本文采用电弧离子镀技术沉积 NiCoCrAlY 粘结层、爆炸喷涂技术喷涂空心  $ZrO_2$  陶瓷顶层的复合工艺制备热障涂层, 进行了热导率测定和抗热冲击性能研究, 探索新型 TBCs 制备工艺及技术.

## 1 实验方法

试样基材为 Ni 基高温合金 DSM11, 合金成分 (质量分数, %, 下同) 为: Cr 14.2, Co 9.52, Al 3.05, W 3.8, Mo 1.5, Ti 4.95, Ta 2.8, C 0.13, Ni 余量. 试样尺寸为 15 mm×10 mm×2 mm. 边缘处有一直径为 2 mm 的小孔, 以便悬挂. 采用电弧离子镀和爆炸喷涂复合工艺制备双层结构热障涂层. 粘结层采用电弧离子镀技术制备, 合金靶材成分为 Ni-20Co-20Cr-8Al-0.5Y, 基材经研磨、清洗、喷砂 (200 目玻璃丸, 湿喷)、烘干处理后, 置于 MIP-8-800 型电弧离子镀设备真空室内. 真空度为  $7 \times 10^{-3}$  Pa 时, 先对试样溅射清洗, 然后沉积 NiCoCrAlY 涂层, 厚度 30—40  $\mu\text{m}$ . 陶瓷层为  $ZrO_2$ -8% $Y_2O_3$ , 喷涂用普通实心粉粒度为 50—75  $\mu\text{m}$ 、空心球形粉粒度为 11—75  $\mu\text{m}$ , 采用计算机控制爆炸喷涂设备对基材进行喷涂, 涂层厚度为 250—300  $\mu\text{m}$ .

对喷涂后的试样进行热冲击实验, 实验过程为: 将试样放入 1100  $^{\circ}\text{C}$  的高温炉中保温 10 min, 出炉水淬冷却后观察试样表面, 再把试样放入炉中保温, 如此循环至约 20% 面积的涂层剥落视为涂层失效. 通过测定涂层剥落前所承受的热冲击次数, 来评价涂层的抗热冲击性能. 用带能谱 (EDXS) 的扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 等分析手段对样品进行观察分析.

热导率测试用样品采用爆炸喷涂方法在基片上直接制备 YSZ 涂层, 陶瓷层剥离后经 SiC 粉研磨成直径 10 mm, 厚度约 0.8 mm 的试样, 表面镀 Ti. 根据热导率  $\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p$ , 在 72- 型激光脉冲热导仪上采用激光法测定热扩散系数  $\alpha$ , 利用排水法测定密度  $\rho$ , 比热  $C_p$  从材料热物理量手册中查阅, 从而求得  $ZrO_2$  陶瓷层涂层的热导率 [4].

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 热障涂层的形貌和结构

图 1a 为沉积态 YSZ 陶瓷层热障涂层的 SEM 截面形貌, 由图可以看出: 采用电弧离子镀和爆炸喷涂复合工艺制备的热障涂层中, NiCoCrAlY 粘结层均匀、致密, 厚度为 35—40  $\mu\text{m}$ ; 粘结层界面粗糙度较低, 与陶瓷层有着良好的界面结合. 陶瓷层内存在垂直界面的微裂纹以及孔洞, 但没有贯穿陶瓷层; 结合 EDXS 分析结果, 在陶瓷层与粘结层界面处生成一均匀、连续富铝氧化膜薄层, 厚

度为 1—2  $\mu\text{m}$ , 其形成原因为采用爆炸喷涂方法在粘结层上喷涂 YSZ 陶瓷层的过程中, 陶瓷层喷涂瞬间使粘结层表面加热发生氧化.

图 1b 为沉积态空心陶瓷层的截面形貌. 可以看出, 爆炸喷涂空心粉陶瓷层内气孔、微裂纹多, 且均匀分布. 测定二种涂层的密度得到: 普通 YSZ 粉陶瓷层为 5.48  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 对应的宏观平均气孔率为 5.5%; 空心 YSZ 粉陶瓷层为 5.21  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 对应的宏观平均气孔率为 10.2%. 适当垂直分布的微裂纹有利于提高 TBCs 的抗热冲击能力. 同时, 粘结层与陶瓷层之间因热膨胀系数不匹配而产生的应力, 可以通过陶瓷层内微裂纹和孔洞的自由膨胀和压缩得

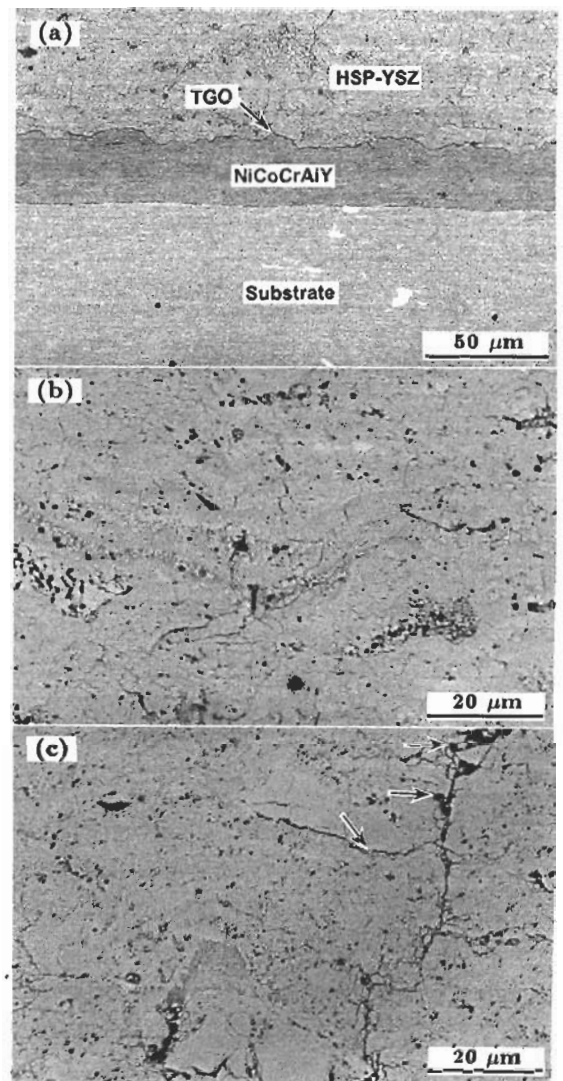


图 1 沉积态热障涂层的截面形貌

Fig.1 Cross-section SEM images of as-deposited coatings

(a) TBCs of HSP-YSZ (b) the ceramic coat of HSP-YSZ (c) the ceramic coat of NSP-YSZ, arrows indicating the cracks with large size

到释放 [5]。而普通粉陶瓷层内微裂纹孔洞分布不均匀，尺寸相对也较大，如图 1c 箭头所示。由于尺寸因素，大尺寸的孔洞可能彼此连成开孔，易形成裂纹源。

图 2 为喷涂态普通 YSZ 粉和空心 YSZ 粉陶瓷层涂层的 XRD 图谱。爆炸喷涂普通实心 YSZ 粉和空心 YSZ 粉制备陶瓷层的相结构都主要为四方 t-ZrO<sub>2</sub>，同时存在立方 c-ZrO<sub>2</sub> 和少量的单斜 m-ZrO<sub>2</sub>。为了精确测定陶瓷层中各相的相对含量，采用文献 [6] 中的方法计算陶瓷层中各相的分子百分比，即：通过分析 2θ=27°—32° 内的衍射峰确定单斜相的含量，通过分析 2θ=72°—76° 内的衍射峰确定立方相和四方相的含量。计算结果如表 1 所示，可以看出，空心 YSZ 粉原料在爆炸喷涂过程中，部分单斜相在喷涂过程中转变成立方 c-ZrO<sub>2</sub>，而同普通粉制备陶瓷层相比，单斜相含量较少。单斜相含量越少，涂层中陶瓷相越稳定 [7,8]。因此爆炸喷涂空心 YSZ 粉陶瓷层将具有比普通 YSZ 粉陶瓷层更好的稳定性。

2.2 爆炸喷涂热障涂层热导率

根据陶瓷层热扩散系数随温度的变化曲线，及热导率 λ = α · ρ · C<sub>p</sub>，可得到陶瓷层热导率随温度的曲线 (如图 3 所示)。在 200—1200 °C 范围内，爆炸喷涂制备的普通 YSZ 粉陶瓷层热导率为 0.010—0.014 W/(cm·K)，空心

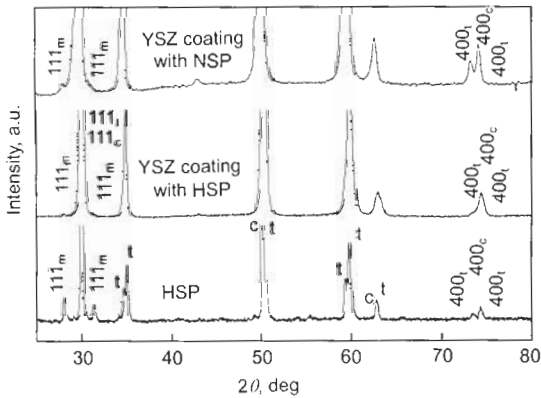


图 2 HSP 和沉积态 YSZ 陶瓷层涂层的 X 射线衍射图谱  
Fig.2 X-ray diffraction patterns of HSP powder and the as-deposited YSZ coatings (m-monoclinic ZrO<sub>2</sub>; t-tetragonal ZrO<sub>2</sub>; c-cubic ZrO<sub>2</sub>)

表 1 空心粉原料、普通和空心 YSZ 粉制备的陶瓷层单斜相、四方相和立方相的含量

Table 1 The amount of monoclinic, tetragonal and cubic ZrO<sub>2</sub> phase present in HSP powder and the ceramic coatings of as-deposited

Phase structure	(mol%)		
	Hollow spherical powder (HSP)	Ceramic coat as deposited with NSP	Ceramic coat as deposited with HSP
Monoclinic	14.47	10.27	9.15
Tetragonal	56.24	59.71	54.37
Cubic	29.29	30.02	36.48

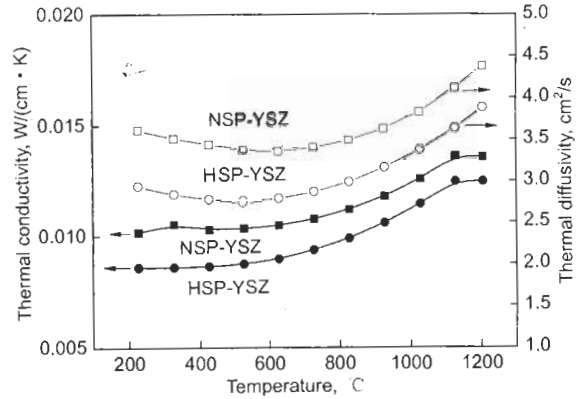


图 3 爆炸喷涂 YSZ 陶瓷层涂层的热导率及热扩散系数随温度变化的曲线  
Fig.3 Thermal diffusivity and thermal conductivity values of free-standing D-gun YSZ coatings

YSZ 粉陶瓷层的热导率为 0.008—0.012 W/(cm·K)。研究表明，在 0—1000 °C 的温度范围内，等离子喷涂制备的普通实心粉 YSZ 陶瓷层的热导率为 0.014—0.016 W/(cm·K) [4]，而电子束气相沉积 (EB-PVD) 制备的 YSZ 陶瓷层热导率为 0.020—0.030 W/(cm·K) [9]。对比可知，爆炸喷涂制备的普通粉陶瓷层热导率接近于等离子喷涂陶瓷层，小于 EB-PVD 法制备的陶瓷层；而爆炸喷涂空心 YSZ 陶瓷层具有远低于 EB-PVD 陶瓷层的热导率，因而，爆炸喷涂空心 YSZ 粉陶瓷层的隔热性能将会得到明显提高。

2.3 热障涂层抗热冲击性能

在室温 ↔ 1100 °C (水冷) 的热冲击实验中，起初涂层都是在边缘处剥落，特别是小孔周围处，这是由于该处为应力集中区。随着热冲击循环的进行，涂层进一步开裂，不断剥落。当剥落面积约为涂层面积的 20%，认为涂层已失效。结果发现：普通 YSZ 粉热障涂层的热循环寿命不超过 35 次，而空心 YSZ 热障涂层的热循环寿命超过 154 次，最高循环寿命可达 334 次。

TBCs 的抗热冲击性反映涂层在极端热循环条件下的抗剥落能力，其主要影响因素有：涂层间热膨胀系数的匹配、涂层的结合强度、粘接氧化物 (TGO) 的生长和陶瓷层的孔隙率等。由于空心粉本身存在内孔 (图 4，其中中间白色圆斑为凹球面的聚焦效应而形成)，爆炸喷涂过程中，空心粉未经高温加热部分熔化、加速、撞击到粘涂层上后被击扁而形成拉长的气孔 [7]，空心粉制备的 YSZ 涂层中一定的孔隙率 (约 10%)，减小了陶瓷层的 Young's 模量，缓冲了局部内应力，阻碍裂纹扩展，有利于提高热冲击寿命；同时，陶瓷层中特有的微裂纹，可以获得较大的应变承受能力，改善 TBCs 的抗热冲击性能。

图 5 为室温 ↔ 1100 °C (水冷) 热冲击循环后涂层剥落后的形貌。从图可看出，在粘涂层和陶瓷层界面处出现

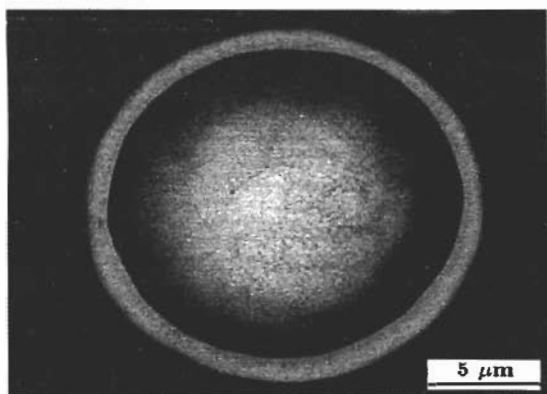


图4 单个空心粉末的横截面形貌

Fig.4 Cross-section SEM image of single particle in hollow spherical powder

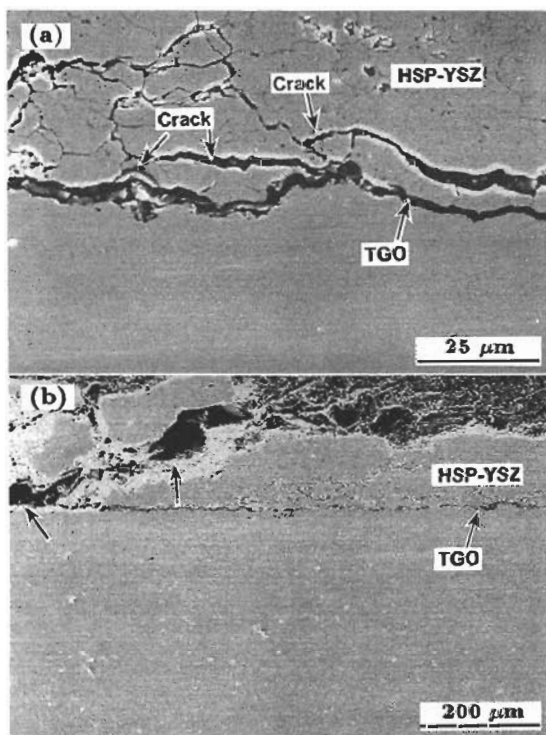


图5 空心陶瓷层热障涂层循环 154 次后的截面形貌

Fig.5 Cross-section SEM images of TBCs with HSP-YSZ after 154 cycles

- (a) cracks at the crest of TGO and within the HSP-YSZ top coat  
 (b) local spallation at or near the interface of the TGO/the top-coat and within top-coat, as shown as arrows

了粘结层氧化产物 (TGO). EDXS 分析表明, 此氧化膜层几乎全部为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 与爆炸喷涂粘结层相比, 电弧离

子镀制备的粘结层致密、缺陷少, 在粘结层和陶瓷层界面处形成连续致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜, 氧离子在其中的扩散系数较低, 减缓 TGO 的生长速度, 从而抑制 TBCs 内部残余应力的积累, 提高了热障涂层的热循环寿命. 由于 TGO/陶瓷层界面附近波峰处是拉应力, 而波谷处为压应力<sup>[10]</sup>, 随着热冲击循环的进行, TGO 的生长会在陶瓷层的显微缺陷处形成垂直于陶瓷层/粘结层分界面的应力, 在水淬冷却的过程中导致 TBCs 在 TGO 波峰处和靠近 TGO 的陶瓷层内产生裂纹 (如图 5a 箭头所示), 当 TGO 层厚度达到一定的极限, 氧化物的长大应力和其他应力叠加在一起, 最终导致裂纹在 TGO 中或靠近 TGO 的陶瓷层内扩展、涂层剥落失效 (如图 5b 箭头所示).

### 3 结论

(1) 爆炸喷涂普通 YSZ 陶瓷层涂层具有接近 PS 陶瓷层涂层而小于 EB-PVD 陶瓷层涂层的热导率. 爆炸喷涂空心 YSZ 陶瓷层具有最低的热导率, 为  $0.008\text{--}0.012\text{ W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ .

(2) 采用复合工艺制备的空心 YSZ 陶瓷层热障涂层主要由立方相和四方相组成, 有微量单斜相存在, 相结构稳定. 涂层具有优良的抗热冲击性能. 在  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  水淬冷却至室温的热冲击测试中, 最高热循环寿命达到 334 次. 陶瓷层的剥落发生在 TGO 中或靠近 TGO 的陶瓷层内, 由于在热循环过程中产生的热应力和 TGO 生长应力等引起陶瓷层内部产生裂纹, 导致涂层最终失效.

### 参考文献

- [1] Goward G W. *Surf Coat Technol*, 1998; 108/109: 73
- [2] Xu H B, Gong S K, Liu F S. *Acta Aeronaut Astronaut Sin*, 2000; 21(1): 7  
(徐惠彬, 宫声凯, 刘福顺. 航空学报, 2000; 21(1):7)
- [3] Tan Q, Wang B, Chen D, Zheng Y, Xiao X, Zhang N, Zhang D. *J Funct Mater*, 2001; 10: 1620  
(谭强, 王兵, 陈东, 郑义, 肖翔, 张宁, 张栋. 功能材料增刊, 2001; 10: 1620)
- [4] Talor R E. *Mater Sci Eng*, 1998; A245: 160
- [5] Sun J H, Chang E, Chao C H, Cheng M J. *Oxid Met*, 1993; 40(5/6): 465
- [6] Toraya H, Yoshimura M, Somiya S. *J Am Ceram Soc*, 1984; 67: 183
- [7] Tang Y, Chen D, Wang B, Chen D M. *J Funct Mater*, 2001; 10: 1899  
(唐逾, 陈东, 王兵, 陈德茂. 功能材料增刊, 2001; 10: 1899)
- [8] Miller R A. *Surf Coat Technol*, 1987; 30: 1
- [9] An K, Ravichandran K S, Dutton R E, Semiatin S L. *J Am Ceram Soc*, 1998; 82: 399
- [10] Hsueh C H, Becher P F, Fuller E R, Langer S A, Carter W C. *Mater Sci Forum*, 1999; 308-311: 442