

# 等离子喷涂热障涂层高温风洞热震行为

刘亚男, 张立同, 梅 辉, 成来飞

(西北工业大学 超高温结构复合材料国防科技重点实验室, 陕西 西安 710072)

**摘 要:** 采用等离子喷涂工艺制备  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ (质量分数, 下同)陶瓷层, 冷喷涂制备 CoNiCrAlY 粘结层, 在高温燃气风洞条件下测试热障涂层的热震性能, 并研究了高温氧化处理对试样热震性能的影响。结果表明, 等离子喷涂热障涂层具有较好的抗热震性能, 经过 100 次热震循环后, 涂层与基体结合良好, 涂层较为完整, 未出现大面积的剥落; 经过氧化处理后的试样抗热震性较差。

**关键词:** 热障涂层; 热震; 氧化; TGO; 剥落

**中图分类号:** TG 146.4<sup>+</sup>14; TG154.5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)01-0176-04

随着航空燃气涡轮机向高流量比、高推重比、高进口气体温度方向发展, 热端部件的使用温度要求越来越高, 高温合金已经达到材料的极限状况, 为了获得更高的材料使用温度, 必须采用冷却隔热技术<sup>[1]</sup>。近年来, 热障涂层 (Thermal Barrier Coatings 简称 TBCs) 以其耐热、抗腐蚀和导热率低等优良性能而被广泛用于航空发动机涡轮叶片的表面改性<sup>[2]</sup>。

许多学者对热障涂层的失效机理做了研究。早期, 美国的 Miller 认为 TBCs 的失效主要是由陶瓷层和金属基体之间热膨胀不匹配诱发的, 陶瓷层的非弹性变形是关键的使用寿命参数<sup>[3]</sup>。但文献[4~7]指出, TBCs 的失效是由于在粘结层和陶瓷层界面之间热生长的氧化物(Thermally Grown Oxide 简称 TGO) 层与金属基体之间界面的破坏造成的。

目前, 国内外对于 TBCs 热震性能的研究多集中在静态热循环环境下, 这种环境与航空发动机服役的实际环境相差甚远。本工作着重研究了采用等离子喷涂工艺制备的 TBCs 在高温燃气风洞环境下的热震性能, 及高温氧化处理对涂层热震性能的影响。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验材料

基体材料选用高温镍基合金 MarM247, 制成纽扣状, 直径为 24.5 mm, 厚度约为 6.1 mm。陶瓷层为等离子喷涂制备的  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ , 涂层厚度为 250~300  $\mu\text{m}$ , 粘结层为冷喷涂制备的 CoNiCrAlY。喷涂后, 在

1080  $^{\circ}\text{C}$  氩气中进行 4 h 热处理。

测试用试样分为两组, 第1组试样喷涂后只在氩气中进行热处理, 第2组试样经热处理后又在1080  $^{\circ}\text{C}$  空气中氧化处理10 h。

### 1.2 实验方法

采用高温燃气风洞进行涂层抗热震性能试验, 温度为 1150  $^{\circ}\text{C}$ 。将 10 个试样分别装夹在对称钢夹上, 将其中 5 个试样在高温燃气环境中测试 25 min 后立即转出, 自然冷却 25 min(5 min 内即可降到室温, 冷却曲线见图 1), 同时, 另一组试样被转进火焰中继续考核。重复循环试验 100 次, 观察不同热震次数下两组 TBCs 试样的表面形貌及涂层剥落情况。燃气风洞的主要试验参数见表 1。

表 1 高温高速燃气风洞试验参数

Table 1 Parameters of the high temperature wind tunnel			
Combustion gas Temp./ $^{\circ}\text{C}$	Temp. of the specimens/ $^{\circ}\text{C}$	Gas speed/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Gas composition/%
1270	1150	0.3	O <sub>2</sub> : 8.01; N <sub>2</sub> : 75.86 CO <sub>2</sub> : 8.09; H <sub>2</sub> O: 8.09

### 1.3 微结构观察与重量测试

在对两组试样进行热震试验后, 用GSM-6700扫描电镜分别对试样的涂层表面及截面进行观察。采用精度为0.1 mg 的AG204型电子分析天平对热震试验前后试样称重。

收稿日期: 2008-01-31

基金项目: 美国 Honeywell 公司资金资助

作者简介: 刘亚男, 女, 1982 年生, 硕士生, 西北工业大学超高温结构复合材料国防科技重点实验室, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88486068, E-mail: lyn821226@mail.nwpu.edu.cn; 通讯作者: 张立同, 女, 1938 年生, 中国工程院院士, 西北工业大学超高温结构复合材料国防科技重点实验室, 陕西 西安 710072, E-mail: zhanglt@nwpu.edu.cn

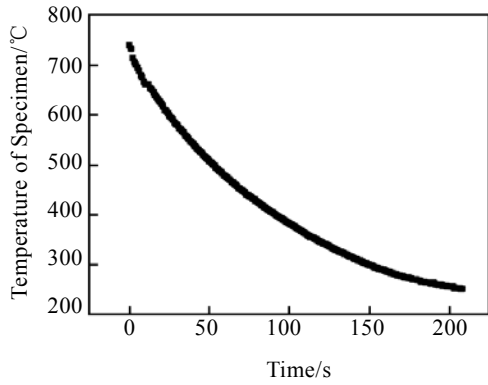


图1 试样转出后表面温度随时间的变化关系

Fig.1 The surface temperature variation of the specimen with time during cooling

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层质量损失

在热震20、40、100次后，对试样进行称重。图2为两组试样质量损失率与热震次数的关系。可见，在高温燃气冲刷作用下，试样质量损失率与热震次数呈非线性递减的关系，表明随着热震次数的增加，涂层逐渐剥落，试样质量减少。

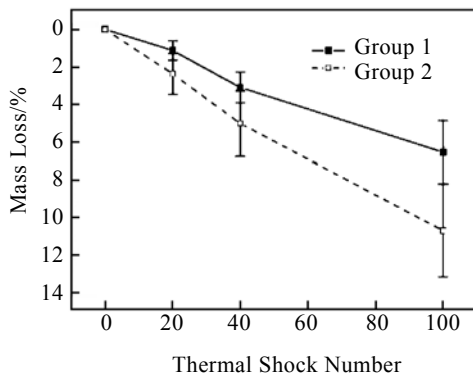


图2 两组试样质量损失曲线

Fig.2 Mass loss curves of two groups of specimens

### 2.2 涂层形貌分析

图3为两组试样在不同热震次数后的表面形貌。可见，第1组试样经过100次热震后，涂层与基体结合良好，表面未出现大面积剥落。而第2组试样在进行同样的测试后涂层大面积剥落。还可发现，涂层的破坏由试样的边缘开始，然后逐步扩展，最终导致大面积剥落。这是由于在热震过程中，极冷与极热的

交替总是发生在试样的边缘处。

图4为热震循环100次后两组试样截面的SEM照片。可以观察到，第2组试样在陶瓷层与粘结层和粘结层与基体的结合处的裂纹较多。这是由于第2组试样在进行过高温氧化处理后，生成了较厚的TGO。试验前后生成TGO厚度比较见表2。可见，在热震冷却过程中，由于TGO的热膨胀系数较低，使得陶瓷层中产生张应力，这种张应力导致涂层开裂。随着氧化的继续进行，TGO越来越厚，在界面处产生的应力越来越大，最终导致涂层剥落、失效。

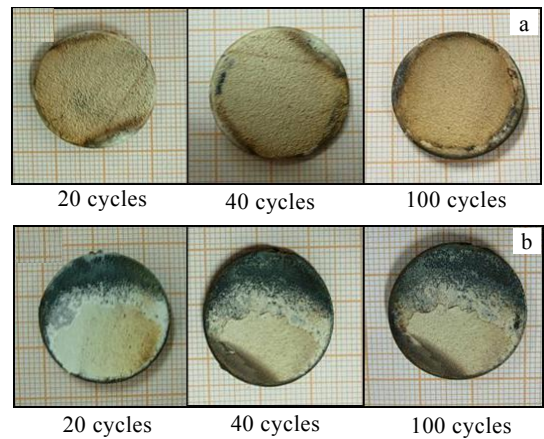


图3 试样在不同热震次数后表面形貌

Fig.3 Surface of specimens after thermal shock test: (a) group 1 and (b) group 2

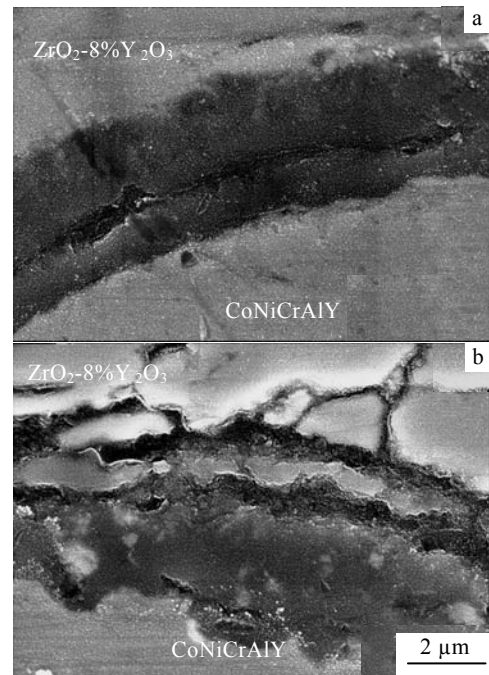


图4 两组试样 TGOSEM 照片

Fig.4 The comparison of TGO for (a) group 1 and (b) group 2

表 2 试验前后生成的 TGO 厚度比较

Table 2 Comparison of the thickness of TGO before and after thermal shock test

Type	Thickness of TGO/ $\mu\text{m}$	
	Before test	After test
Group 1	0.9	3
Group 2	1.2	4.5

### 2.3 涂层失效分析

在热震过程中, TBCs 的破坏往往发生在试样从高温状态冷却到室温过程中, 这在很大程度上是由于陶瓷层与金属基体间热膨胀系数的差异所产生的剪应力造成的, 剪应力大小为<sup>[8]</sup>:

$$\sigma = \Delta\alpha\Delta T \frac{E}{1-\mu} \quad (1)$$

式中:  $\Delta\alpha$  为陶瓷层与基体的热膨胀系数之差;  $\Delta T$  为温度差;  $E$  为杨氏模量, 通常取 48 GPa;  $\mu$  为  $\text{ZrO}_2$  的泊松比, 通常取 0.26。

应力的大小与陶瓷层和金属基体间热膨胀系数的差异成正比。作为粘结层的  $\text{CoNiCrAlY}$ , 其膨胀系数约为  $13.48 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , 恰好介于金属基体  $\text{MarM247}$  ( $18 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) 与陶瓷层 (约为  $10.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) 的之间, 因此, 它可以实现金属基体材料和陶瓷层膨胀系数的过渡<sup>[9]</sup>。在上述条件下, 高温氧化后粘结层氧化严重, 其氧化物沿陶瓷层内的裂纹或孔隙生长, 阻碍陶瓷表层中的微裂纹愈合, 最后造成 TBCs 失效。当裂纹长度超过临界值时导致涂层破坏。

在第 2 组试样中, 发现了明显垂直于陶瓷层的裂纹, 该裂纹的形成导致陶瓷层的剥落, 其形貌特征见图 5。可以看出, 裂纹源起源于粘结层-陶瓷层界面, 向陶瓷层延伸, 且随着热震次数的增加, 裂纹不断扩展, 直至陶瓷层剥落。

图 6 是第 2 组试样热震 100 次后的截面和 TGO 形貌的 SEM 照片。在图 6a 中可以看到, TGO 与陶瓷层的界面处存在大量的裂纹, 随着热震试验的进行, 陶瓷层变得越来越疏松, 产生大量的裂纹。这是由于 TGO 在热震过程中, 逐渐增厚, 产生的应力越来越大, 且由于 TGO 中存在微孔洞, 易形成大裂纹。图 6b 是 TGO 的微观形貌。从图中可以观察到 TGO 自身出现了分层现象。这是由于在不断氧化的作用下, 生成一层氧化物后, 由于氧化的继续进行, 裂纹不断扩展, 导致氧化物层开裂, 而底层被进一步氧化, 有新的氧化物生成, 从而出现了这种分层现象。而且在图中也可以观察到, 在 TGO 与陶瓷层的界面处有垂直裂纹产生, 失效方式主要是涂层沿着粘结层剥落, 因此, TGO 是裂纹源、裂纹扩展的通道, 是 TBCs 中最薄弱的环节。随着热震

次数的增加, 陶瓷层也将产生裂纹而导致陶瓷层局部剥落。

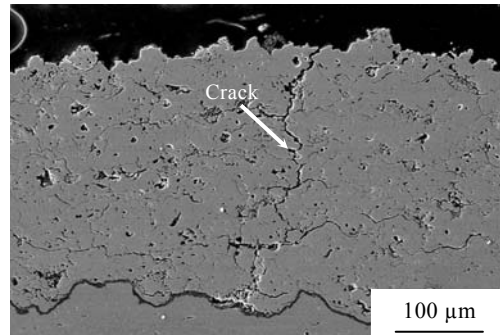


图 5 第 2 组试样截面 SEM 照片

Fig.5 SEM image of cross section of specimens group 2 after test

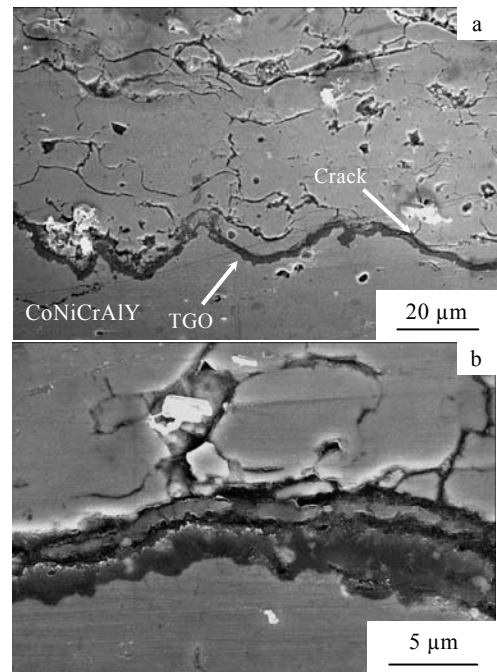


图 6 第 2 组试样截面(a)和 TGO 形貌(b)的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of cross section of specimens group 2 after test (a) and morphology of TGO (b)

## 3 结 论

1) 采用等离子喷涂制备陶瓷层, 冷喷涂制备粘结层的 TBCs 具有良好的抗热震性, 在经过高温燃气风洞热震测试 100 次后, 未经高温氧化处理的试样涂层基本保持完好, 而高温氧化过的试样涂层大面积剥落, 基本失效。

2) 热震 100 次后, 经过高温氧化处理过的试样,

在陶瓷层与粘结层之间生成的 TGO 比未经氧化处理试样的 TGO 厚, TGO 与陶瓷层界面之间产生较多的裂纹, 同时内部也出现明显的分层。TGO 的生成促进了裂纹的扩展和涂层的剥落, 最终导致 TBCs 剥落、失效, 降低试样的抗热震性能。

**致谢:** 本研究所用试样由西安交通大学制备热障涂层及粘结层, 作者深表谢意。

#### 参考文献 References

- [1] Ma Yue (马岳), Duan Zhuping (段祝平), Xi Jun (席军) *et al.* *Surface Technology* (表面技术) [J], 2002, 31(2): 1
- [2] Strangman T E. *Thin Solid Films*[J], 1985, 127: 93
- [3] Chen Bingyi (陈炳贻). *Aeronautical Manufacture Engineering* (航空制造工程)[J], 1994, (6): 25 .
- [4] Brindly W J, Miller R A. *Surface and Coating Technology* [J], 1990, (43~44): 446
- [5] Demasi T, Sheffler K D, Ortiz M. *Thermal Barrier Coating Life Prediction Model Development Phase T-Final Report*[R]. Washington: NASA Lewis Research Center, 1989.
- [6] Kruslind T. *Advanced TBCs Oxidation of the Bond Coat in Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings*[D]. Louisville: Volvo, 1995.
- [7] Zhu D, Miller R A. *Evaluation of Oxidation Damage in Thermal Barrier Systems*[R]. Washington: NASA, 1996
- [8] Chen Hexing (陈和兴), Zhou Kesong (周克崧), Jin Zhanpeng (金展鹏). *Journal of Guangdong Non-Ferrous Metals* (广东有色金属学报) [J], 2002, 12(2): 117

## Thermal Shock Behavior of Air Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings under High Temperature Wind Tunnel

Liu Yanan, Zhang Litong, Mei Hui, Cheng Laifei

(National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Thermal barrier coatings (TBCs) comprised of 92 wt.% ZrO<sub>2</sub> and 8 wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ); CoNiCrAlY bond coat were deposited by an Air Plasma Spraying (APS) technique. The thermal shock resistance of the TBCs was tested under high temperature wind tunnel. The influence of the high temperature oxidation treatment on the thermal shock resistance of the TBCs was also studied. The results showed that, the TBCs deposited by APS had a good property of thermal shock resistance after 100 cycles. The coating was unabridged and combined well with the substrate, with no spallation of large areas occurring. While the specimens after high temperature oxidation treatment showed poor thermal shock resistance.

**Key words:** TBC; thermal shock; oxidation; TGO; spallation

Biography: Liu Yanan, Candidate for Master, National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88486068, E-mail: lyn821226@mail.nwpu.edu.cn