

高性能纳米氧化锆热障涂层性能研究

郭双全, 冯云彪, 付俊波, 何勇

(成都航利(集团)实业有限公司, 成都 610041)

[摘要] 采用 HVOF 技术喷涂金属粘结层 NiCrAlY 作为底层, 采用 APS 技术喷涂纳米氧化锆陶瓷层作为面层, 制备高性能热障涂层。设计正交试验优化 HVOF 和 APS 工艺, 分析了优化工艺制得的热障涂层的微观形貌及性能。分析表明, NiCrAlY 涂层孔隙率小于 2%, 纳米氧化锆涂层孔隙率为 15%。通过胶膜法测得纳米氧化锆热障涂层喷涂态的结合强度为 30.4 MPa, 且涂层经 1100 °C 水淬 50 次后表面无宏观裂纹, 热生长氧化层为致密的 Al_2O_3 。

[关键词] 热障涂层; 氧化锆; 航空发动机; 等离子喷涂; 超音速火焰喷涂

[中图分类号] TG174.442

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)06-0014-04

Study on Properties of High Performance Nanostructural Zirconia Thermal Barrier Coating

GUO Shuang-quan, FENG Yun-biao, FU Jun-bo, HE Yong

(Chengdu Holy (Group) Industrial Co., Ltd., Chengdu 610041, China)

[Abstract] High performance thermal barrier coating was composed of bond coat NiCrAlY and top coat nanostructural zirconia. NiCrAlY coating was fabricated by high velocity oxygen fuel spraying, while nanostructural zirconia coating was fabricated by atmosphere plasma spraying. Both processes were optimized by means of orthogonal design. The morphology and property of the thermal barrier coating prepared by these optimal processes were analyzed. The results indicate that the porosities of NiCrAlY bond coat and nanostructural zirconia top coat are less than 2% and about 15%, respectively. The tensile samples are bonded using solid membrane adhesive. The bond strength value of the sample measured by tensile adhesion test is about 30.4 MPa. The thermal shock test is performed by water quenching method. The sample is heated in furnace at 1100 °C and then quenched into ambient water. The thermally grown oxide of thermal barrier coating after 50 cycles is compact Al_2O_3 .

[Key words] thermal barrier coating; zirconia; aeroengine; plasma spraying; high velocity oxy-fuel spraying

传统用于航空发动机高压涡轮叶片的氧化锆热障涂层 (YSZ) 最高使用温度为 1200 °C, 超过 1200 °C 的服役温度, 会由于氧化锆相变而出现裂纹或发生脱落, 从而失效。目前国内外都在开发新型的热障涂层材料, 主要从两方面进行研究^[1-4]: 一是改进现有的 YSZ 涂层, 即在现有 6% ~ 8% Y_2O_3 - ZrO_2 (百分数为质量分数) 热障涂层材料中掺杂氧化物, 通过多元改性、纳米技术和稳定相结构来提高其使用温度; 二是开展新型稀土锆酸盐材料的研究, 如 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 等。

在众多改进 YSZ 的技术中, 纳米氧化锆热障涂层以其优异的性能在军用发动机上得到了应用^[5-9]。纳米结构陶瓷涂层具有优良的隔热性能, 这主要是由于纳米结构中大量晶界的存在能有效增加声子的散射。

许多研究都表明, 新型纳米结构热障涂层比传统微米结构热障涂层具有更高的硬度、结合强度和更好的热震性能、隔热效果。以往的研究很少对面层和底层的制备工艺进行正交设计, 文中首先采用正交试验对纳米氧化锆热障涂层底层和面层的制备工艺进行优化, 然后对优化工艺制备的热障涂层进行性能表征。

1 试验

制备的高性能热障涂层为两层结构: 底层是金属粘结层, 面层是陶瓷层。用超音速火焰喷涂 (HVOF) 设备喷涂粘结层, 设备型号为 EvoCoat LF HVOF; 采用大气等离子喷涂 (APS) 设备喷涂陶瓷层, 设备型号为 UniCoat APS。

[收稿日期] 2012-08-10; **[修回日期]** 2012-09-12

[作者简介] 郭双全 (1981—), 男, 四川眉山人, 博士, 工程师, 主要研究方向为热喷涂与焊接技术。

1.1 粉末基本性能

喷涂粘结层采用适合于 HVOF 的 NiCrAlY 粉末 (Sulzer Metco 公司生产), 形貌如图 1a 所示, 可见粉末基本上呈球形, 表面光洁。喷涂陶瓷层采用纳米氧化锆团聚体粉末 (湖北葛店开发区新创热喷涂材料有限公司销售), 粉末形貌如图 1b 所示, 可见粉末也基本上呈球形, 场发射扫描电镜分析 (见图 2) 表明, 单个团聚体主要是 30 nm 左右的纳米粉末烧结在一起。

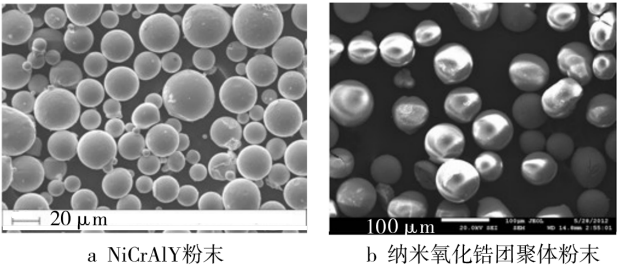


图 1 粉末形貌
Fig. 1 Morphology of powders

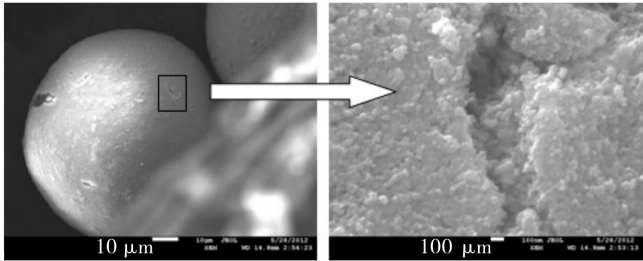


图 2 单个纳米氧化锆团聚体粉末的纳米形貌
Fig. 2 Nano-sized morphology of nanostructural zirconia agglomerated powder

1.2 正交试验设计

HVOF 喷涂 NiCrAlY 粉末以煤油流量、氧气流量和喷涂距离为试验因素, 采用三因数三水平的 $L_9(3^3)$ 正交设计表, 见表 1。APS 喷涂纳米氧化锆团聚体粉末以氩气流量、氢气流量、电流、喷涂距离为试验因素,

表 1 NiCrAlY 涂层喷涂工艺优化正交表
Tab. 1 Orthogonal array of spraying process for NCrAlY coating

试验 编号	因素			
	氧气流量(A) /(L · min ⁻¹)	煤油流量(B) /(L · h ⁻¹)	喷涂距离(C) /mm	空白 (D)
1	750	15	300	
2	750	18	350	
3	750	21	400	
4	810	15	350	
5	810	18	400	
6	810	21	300	
7	870	15	400	
8	870	18	300	
9	870	21	350	

采用四因数三水平的 $L_9(3^4)$ 正交设计表, 见表 2。

表 2 纳米氧化锆涂层喷涂工艺优化正交表
Tab. 2 Orthogonal array of sponying process for nanostructural zirconia coating

试验 编号	因素			
	氩气流量(A) /(L · min ⁻¹)	氢气流量(B) /(L · min ⁻¹)	电流(C) /A	喷涂距离(D) /mm
1	30	6	500	100
2	30	8	600	120
3	30	10	700	140
4	40	6	600	140
5	40	8	700	100
6	40	10	500	120
7	50	6	700	120
8	50	8	500	140
9	50	10	600	100

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果

以金相观察下的粒子铺展状态、氧化状况和孔隙率为评分标准, 经过正交试验后的极差分析表明, 影响 HVOF 喷涂工艺的因素的主次关系为: 喷涂距离>煤油流量>氧气流量。以金相观察的孔隙率为评分标准, 经过正交试验后的极差分析表明, 影响 APS 喷涂工艺的因素的主次关系为: 氩气流量>氢气流量>喷涂距离>电流。下文对优化后的涂层进行了显微组织、力学性能、热震性能表征。

2.2 显微组织

涂层试样截面的显微组织如图 3 所示。NiCrAlY 涂层致密, 厚约 100 μm, 孔隙率小于 2%, 氧含量低, 由于超音速粒子冲击产生的“喷丸”效应, 越接近基体, 颗粒变形越充分, 呈现典型的“层状”结构, 表面存在的一些未熔或半熔化颗粒使得表面粗糙 (见图 4)。粗糙的表面可增强该底层与纳米氧化锆涂层的界面机械结合力, 使得界面结合完好。纳米氧化锆涂层厚约 220 μm, 孔隙均匀, 大孔和小孔都存在, 起着隔热的作用, 孔隙率约 15%。喷涂态的热障涂层, 在底层与面层的界面处不存在热生长氧化层。FESEM 分析表明, 涂层中存在部分熔化和完全熔化区域, 对应着断口有部分等轴晶和一些柱状晶, 如图 5 所示。对完全铺展的片层进行表面局部放大, 发现其中存在一些纳米晶, 这些纳米晶尺寸为 20 ~ 40 nm (如图 6 所示), 跟原始粉末中的尺寸相近。纳米晶的形成原因有两种: 一是粉末中少量未熔的颗粒铺展; 二是熔化重结晶。这些形态的存在, 提高了纳米氧化锆热障涂层的隔热性能

和力学性能。

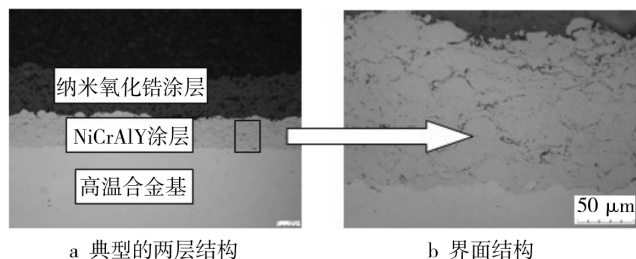


图3 热障涂层横截面形貌

Fig. 3 Cross-sectional morphology of thermal barrier coating

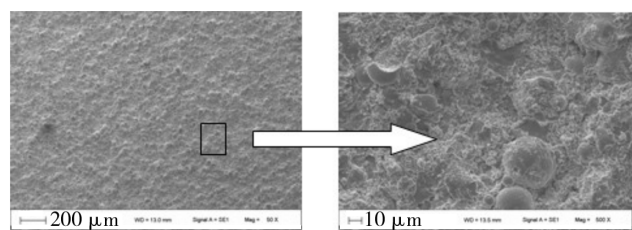
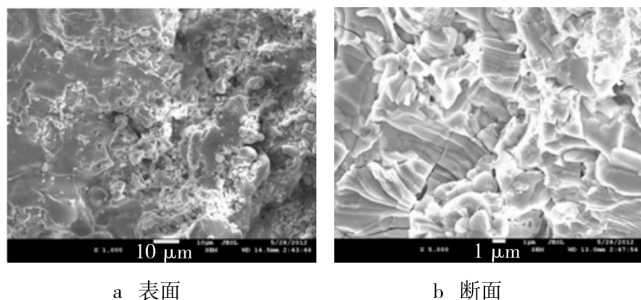


图4 喷涂态 NiCrAlY 表面形貌

Fig. 4 Morphology of as-sprayed NiCrAlY coating



a 表面

b 断面

图5 纳米氧化锆涂层的形貌

Fig. 5 Morphology of nanostructural zirconia coating

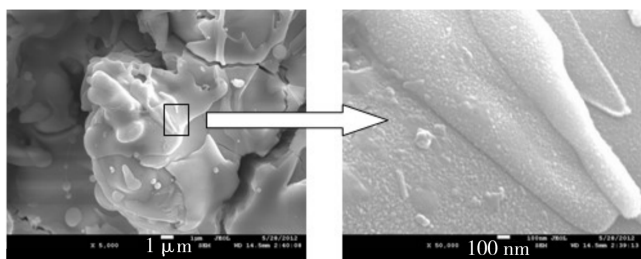


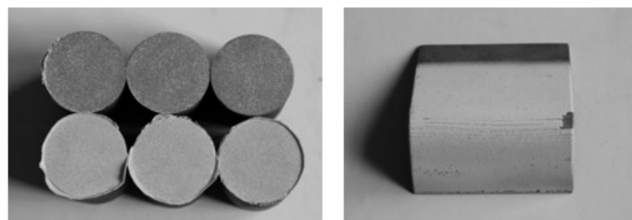
图6 面层熔化表面的纳米晶形貌

Fig. 6 Nano-morphology of melting surface

2.3 力学性能

采用 FM-1000 固体薄膜胶粘接标准拉伸试样 ($\phi 25$ mm), 在 WDW200E 微机控制电子式万能试验机上进行拉伸试验, 加载速率为 1 mm/min。如图 7a 所示, 断裂位置为底层与面层的界面处。三个试样的拉伸强度值分别为 29.3, 29.8, 32.0 MPa, 平均值为 30.4 MPa。在 100 mm×50 mm×1.4 mm 的镍基高温合金 (牌号: GH4169) 表面喷涂 NiCrAlY 层 (厚约 100 μ m) + 纳米氧化锆涂层 (厚约 220 μ m), 对该试样进行 90 $^{\circ}$ C

弯曲试验, 涂层出现了裂纹, 但除了边缘有脱离以外, 没有大面积脱落, 见图 7b。



a 拉伸断口形貌

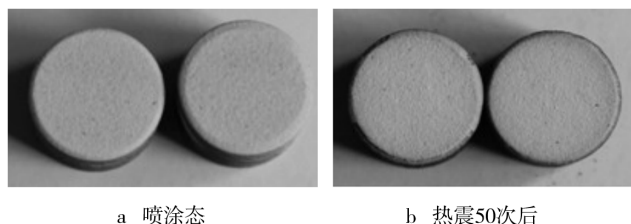
b 弯曲形貌

图7 热障涂层拉伸与弯曲后的形貌

Fig. 7 Morphology of as-sprayed thermal barrier coating after tensile and bending

2.4 热震性能

以尺寸 $\phi 16$ mm×15 mm 的钴基高温合金 (牌号: DZ40M) 为基材, 喷涂热障涂层。热震试验方法为: 1100 $^{\circ}$ C 保温 5 ~ 10 min, 水冷到室温。热震 21 次后, 倒角边缘开始出现脱落。热震 50 次后, 除倒角外的其它地方没有出现脱落, 而且没有鼓起的缺陷出现, 也无宏观裂纹 (如图 8 所示), 只是微观上可见一些垂直于表面的微裂纹 (如图 9 所示)。在 NiCrAlY 涂层与纳米氧化锆涂层的界面处, 存在 1 ~ 1.5 μ m 厚且厚度较为均匀的致密热生长氧化层, 组成相以 α -Al₂O₃ 为主, 同时还存在极少量不连续分布的混合氧化物, 这些混合氧化物以瘤状形式存在。



a 喷涂态

b 热震50次后

图8 涂层热震 50 次前后的形貌

Fig. 8 Morphology of coating before and after thermal shock experiment

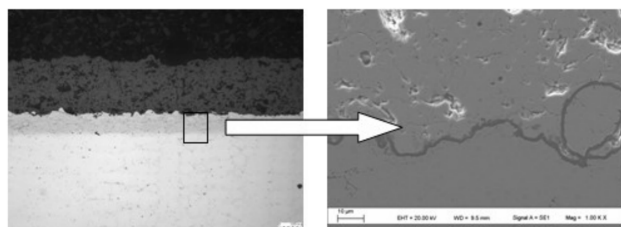


图9 热震 50 次后涂层内形貌

Fig. 9 Internal morphology of coating after 50 cycles thermal shock experiment

3 结论

1) 文中制备的热障涂层中, 底层 NiCrAlY 孔隙率

小于 2%, 面层纳米氧化锆孔隙率为 15%, 底层与面层界面结合完整。

2) 喷涂态纳米热障涂层的陶瓷层微观结构中存在部分等轴晶和一些柱状晶, 而且熔化部分存在 20 ~ 40 nm 的纳米晶。

3) 采用胶膜法测得纳米氧化锆热障涂层喷涂态的结合强度为 30.4 MPa。1100 °C 水淬 50 次以后, 涂层表面无宏观裂纹, 无掉块。面层和底层界面处存在热生长氧化层, 为致密的 Al_2O_3 , 厚约 1 μm 。

[参 考 文 献]

- [1] XU H B, GUO H B. Thermal Barrier Coating[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011.
- [2] CURRY N, MARKOCSAN N, LI X H, et al. Next Generation Thermal Barrier Coatings for the Gas Turbine Industry[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20(1/2): 108—115.
- [3] ALMEIDA D S, CAIRO C A A, SILVA C R M, et al. Thermal Barrier Coating by Electron Beam-Physical Vapor Deposition

(上接第 13 页)

磨减摩性能。NiCr/Cr₃C₂ 涂层因其优异的耐磨性, 可以在 650 °C 的环境中使用, 但超过 800 °C 后, 涂层会发生严重软化, 这影响了其使用范围。

3) 两种涂层在不同温度下的磨损机制是不相同的。NiCr/Cr₃C₂ 涂层在 650 °C 是粘着磨损伴随疲劳磨损, 在 800 °C 则主要是塑性变形和粘着磨损。NiCr/Cr₃C₂-BaF₂·CaF₂ 涂层在 800 °C 时, 由于氟化物润滑膜的作用, 只发生轻微磨损; 而在 650 °C 时的磨损较为严重, 磨损机制主要是磨粒磨损。

[参 考 文 献]

- [1] FELLESTEIN J A, DELLACORTE C. High Temperature Brush Seal Tuft Testing of Metallic Bristles Versus Chrome Carbide [R]. Springfield, Va: National Technical Information Service, 1996.
- [2] HAWTHORNE H M. Brush-on-disc Simulation Tribotesting of Materials for Gas Turbine-compliant Seal Components[J]. Tribology International, 1994, 27(2): 88—89.
- [3] FELLESTEIN J A, DELLACORTE C. High Temperature Brush Seal Tuft Testing of Selected Nickel-chrome and Cobalt-chrome Superalloys [R]. Springfield, Va: National Technical Information Service, 1997.
- [4] HENDRICKS R C. Relative Performance Comparison between Baseline Labyrinth and Dual-brush Compressor Discharge Seals in a T-700 Engine Test[R]. Springfield, Va: National

of Zirconia Co-doped with Yttria and Niobia [J]. Journal of Aerospace Technology and Management, 2010, 2(2): 195—202.

- [4] 郭双全, 冯云彪, 何勇, 等. 未来航空发动机热障涂层材料及制备技术[J]. 表面技术, 2012, 41(5): 119—123.
- [5] HOSSEIN J, REZA M, REZA S R, et al. Fabrication and Evaluation of Plasma-sprayed Nanostructured and Conventional YSZ Thermal Barrier Coatings [J]. Current Nanoscience, 2012, 8(3): 402—409.
- [6] LIMA R S, MARPLE B R. Nanostructured YSZ Thermal Barrier Coatings Engineered to Counteract Sintering Effects[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 485: 182—193.
- [7] JIANG X L, LIU C B, LIU F. Overview on the Development of Nanostructured Thermal Barrier Coatings [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2007, 23(4): 449—456.
- [8] 黄利平, 季珩, 谢有桃, 等. 氧化锆涂层喷涂工艺对涂层显微结构及热物理性能影响研究[J]. 热喷涂技术, 2011, 3(1): 39—43.
- [9] 柳彦博, 王全胜, 马壮, 等. 纳米氧化锆热障涂层制备工艺对导热性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(2): 783—785.

Technical Information Service, 1994.

- [5] DERBY J, ENGLAND R. Tribopair Evaluations of Brush Seal Applications[C]//28th Joint Propulsion Conference and Exhibit. Nashville, TN: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1992.
- [6] DELLACORTE C, SLINNEY H E. Composition Optimization of Self-lubricating Chromium-carbide-based Composite Coatings for Use to 760 °C [J]. ASLE Transactions, 1987, 30: 77—83.
- [7] FELLESTEIN J A, DELLACORTE C. Preliminary Tuft Testing of Metallic Bristles Versus PS212, PS300, and HVOF300 [R]. Springfield, Va: National Technical Information Service, 1998.
- [8] DANIEL L D, SLINNEY H E. Hardness of CaF₂ and BaF₂ Solid Lubricants at 25 to 670 °C [R]. Springfield, Va: National Technical Information Service, 1987.
- [9] SLINNEY H E. An Investigation of Oxidation-resistant Solid Lubricant Materials [R]. Springfield, Va: National Technical Information Service, 1971.
- [10] 刘夏静, 丁春华. 不同自润滑尺寸和分布位置对自润滑表面膜形成的影响[J]. 无机材料学报, 2011, 26(1): 97—101.
- [11] LIU C H, DING C H. Microstructure and Tribological Characterizations of Ni-based self-lubricating Coating [J]. Wear, 2010, 268: 599—604.
- [12] 温诗铸, 黄平. 摩擦学原理[M]. 第 3 版. 北京: 清华大学出版社, 2008.