

8YSZ 热障涂层结构设计及其结合强度变化规律

张文展^{a,b,c}, 肖和^d, 裘承^{b,c}, 邱小林^{a,b*}, 全才兵^e,
廖丹^{b,c}, 周冬兰^{b,c}, 刘定荣^a, 陈秋香^{a,b}

(南昌理工学院 a.石墨烯与先进材料实验室 b.江西省太阳能光电材料重点实验室
c.光伏电池研究所 d.机电工程学院 e.航天航空学院, 南昌 330044)

摘要: **目的** 探究不同厚度的黏结层和陶瓷层对 8YSZ 热障涂层结合强度的变化规律。**方法** 采用大气等离子喷涂技术 (APS) 在 Ti-6Al-4V 合金基体表面分别制备了不同厚度的黏结层和陶瓷层等 6 种双层结构涂层。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和 X 射线荧光分析仪 (XRF) 等检测手段对喷涂粉末和涂层的相组成、微观结构及化学成分变化进行表征。借助万能材料试验机分别对 6 种不同厚度涂层的结合强度进行测量和评估。**结果** 不同厚度的 8YSZ 陶瓷粉末在喷涂过程中主要从单斜相 (M) 向四方相 (T) 转变。此外, 不同厚度的热障涂层都呈现出典型的层状结构, 涂层表面存在着完全熔融态、半熔融态和未熔态等 3 种复杂状态, 且都存在不同程度的裂纹和孔隙。涂层结合强度随黏结层厚度的增加会有些许增大, 而随陶瓷层厚度的增加逐渐下降, 且陶瓷层厚度越大结合强度下降得越缓慢。在所有涂层试样中, 当黏结层最厚且陶瓷层最薄时涂层结合强度最大, 超过 29.7 MPa; 而当黏结层最薄陶瓷层最厚时涂层结合强度最低。**结论** 8YSZ 热障涂层的黏结层和陶瓷层厚度变化对涂层的物相组成以及化学成分无明显影响, 而对涂层结合强度以及断裂方式产生显著影响。

关键词: 大气等离子喷涂; 热障涂层; 8YSZ; 微观结构; 结合强度; 断裂位置

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)09-0469-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.09.043

Structural Design and Bonding Strength Variation of 8YSZ Thermal Barrier Coating

ZHANG Wen-zhan^{a,b,c}, XIAO He^d, QIU Cheng^{b,c}, QIU Xiao-lin^{a,b*}, QUAN Cai-bing^e,
LIAO Dan^{b,c}, ZHOU Dong-lan^{b,c}, LIU Ding-rong^a, CHEN Qiu-xiang^{a,b}

(a. Graphene and Advanced Materials Laboratory, b. Key Laboratory of Jiangxi for Solar Photoelectric Materials;
c. Photovoltaic Cell Research Institute; d. School of Electrical and Mechanical Engineering;
e. School of Aeronautics and Astronautics, Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330044, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the effect of different thicknesses of bonding layer and ceramic layer on the bonding strength of 8YSZ thermal barrier coating by designing the structures of bonding layer and ceramic layer. With NiCoCrAlY heat-resistant alloy powder as the metal bonding layer raw material, and nano-agglomerated 8YSZ powder as the ceramic layer raw material, six kinds of double-layer structural coatings with NiCoCrAlY bonding layer thickness of 150 μm and 225 μm , and

收稿日期: 2022-08-02; 修订日期: 2023-02-06

Received: 2022-08-02; Revised: 2023-02-06

基金项目: 江西省教育厅科学技术项目 (GJJ202120)

Fund: Jiangxi Provincial Department of Education Science and Technology Project (GJJ202120)

引文格式: 张文展, 肖和, 裘承, 等. 8YSZ 热障涂层结构设计及其结合强度变化规律[J]. 表面技术, 2023, 52(9): 469-477.

ZHANG Wen-zhan, XIAO He, QIU Cheng, et al. Structural Design and Bonding Strength Variation of 8YSZ Thermal Barrier Coating[J]. Surface Technology, 2023, 52(9): 469-477.

8YSZ ceramic layer thickness of 200 μm , 400 μm and 600 μm were prepared on the surface of the Ti-6Al-4V alloy substrate by atmospheric plasma spraying technology. Before the experiments, the Taguchi method was used to find out the optimum process parameters for the coating of the metal bonding layer and the ceramic layer after several experiments. The phase composition, microstructure and chemical composition of sprayed powders and coatings were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM) and X-ray fluorescence analyzer (XRF). The bonding strength of six coatings with different thicknesses was measured and evaluated with a universal material testing machine. The 8YSZ ceramic powders with different thickness mainly transformed from the monoclinic phase (M) to the tetragonal phase (T) during the spraying process. The chemical composition of the NiCoCrAlY alloy powders and 8YSZ ceramic powders hardly changed before and after spraying process basically. It indicated that the ceramic powder was melted well during the spraying process. Meanwhile, the chemical composition of NiCoCrAlY alloy powder and 8YSZ ceramic powder remained basically unchanged before and after plasma spraying. In addition, thermal barrier coatings with different thickness showed typical layered structures, which included three kinds of complex states: completely molten state, semi-molten state and unmelted state. All these states had cracks and pores to various extents. The bonding strength was positively related to thickness of the bonding layer, and negatively related to thickness of the ceramic layer. Furthermore, as the thickness of the ceramic layer increases, the bonding strength decreases more slowly. Among all the coating samples, when the bonding layer was the thickest and the ceramic layer was the thinnest, the bonding strength of the coating was the largest, over 29.7 MPa. Otherwise, when the bonding layer was the thinnest and the ceramic layer was the thickest, the bonding strength of the coating was the lowest. From the analysis of the morphology and fracture location of the coating after fracture, it was clear that the location of the coating fracture was not related to the thickness of the bonding layer but to the thickness of the ceramic layer. When the thickness of the bonding layer was certain, the location of the coating fracture gradually shifted from between the bonding layer and the fixture to between the ceramic layer and the ceramic layer as the thickness of the ceramic layer increased. All results indicate that the thickness variation of bonding layer and ceramic layer of 8YSZ thermal barrier coatings has no obvious effect on the phase compositions and chemical compositions of the coatings, but have a significant effect on the bonding strength and fracture mode of the coatings.

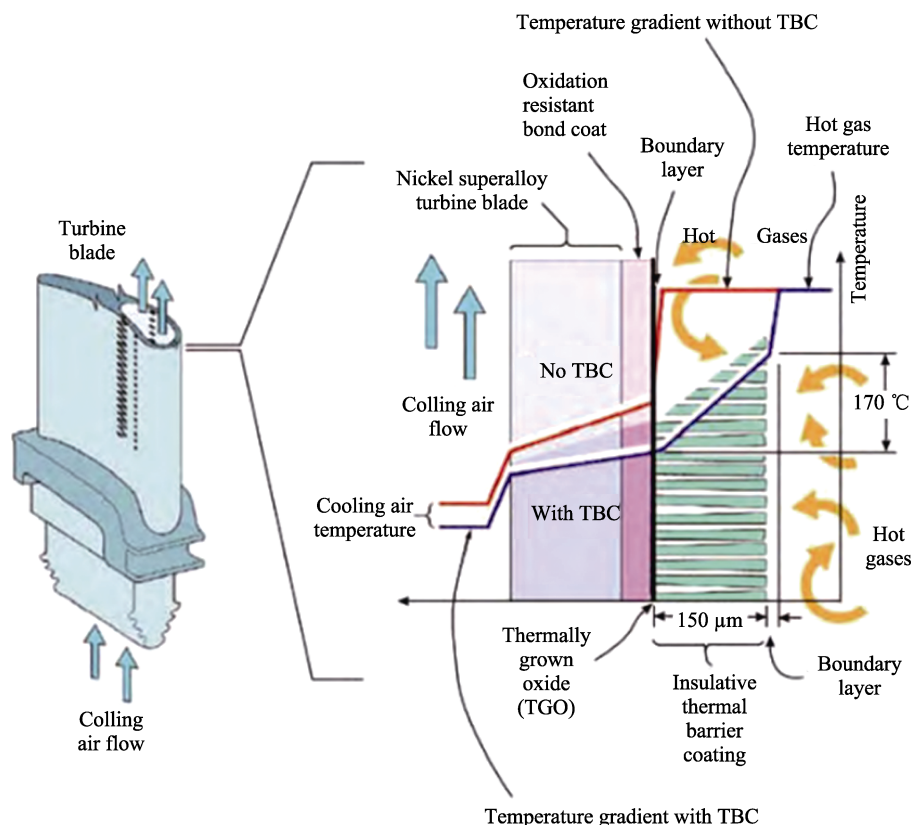
KEY WORDS: APS; thermal barrier coatings; 8YSZ; microstructure; bonding strength; fracture location

近年来,我国相继成功完成了“天问一号”着陆器着陆火星、嫦娥五号月球取样返回和新一代载人飞船试验船着陆东风着陆场等众多高技术的航天任务,这标志着我国在航空航天领域取得了举世瞩目的成就^[1-2]。但这些成就的取得离不开耐高温轻质金属材料 and 高温热防护技术的发展。目前,国内小型航天器主要采用传统玻璃钢或本身耐热性能较好的高温合金材料等热防护技术^[3-6]。钛合金作为一种耐热耐蚀的新型轻金属材料,因具有比强度高、密度小等优点而广泛应用于航空航天、石油化工和海洋工程等领域^[7-9]。但高温下钛合金表面容易与氧气发生氧化反应,形成比较严重的氧脆问题,从而使钛合金的脆性增加塑性下降,影响钛合金的高温使用效果^[10-11]。为了有效利用钛合金优异的高温使用性能,对其表面进行改性处理是一种改善钛合金表面缺陷的重要措施之一。如何通过表面改性技术来提高钛合金的高温抗氧化能力、隔热性能以及热震性能,已成为钛合金广泛应用中亟待解决的关键问题。因此,钛合金在高温使用时的热防护技术研究受到了国内外科研人员的重视与关注。目前,高温钛合金的热防护技术主要是采用高温抗氧化及隔热防护涂层技术,所选涂层与钛合金基体的

热膨胀系数要接近,形成良好的热匹配,从而使涂层和基体之间获得良好的结合强度。此外,涂层应足够致密,不能影响钛合金的主体使用性能^[12-14]。在钛合金表面上制备高性能热障涂层(Thermal barrier coatings, TBC)是解决这一问题的有效途径之一。

热障涂层技术是一种将具有低导热性能和高耐热耐蚀性能的陶瓷材料喷涂在基体材料表面的一种热防护技术^[15-17]。喷涂所形成的陶瓷层主要是起高温抗氧化和隔热作用。目前,常应用于钛合金表面的热障涂层陶瓷材料是 6%~8%氧化钇部分稳定氧化锆(Yttria Partially Stabilized Zirconia, YSZ)^[18-21]。近年来,对于钙钛矿结构的 BaZrO_3 、 SrZrO_3 、 CaZrO_3 等化合物^[22-23]以及稀土或过渡金属氧化物掺杂的 YSZ 陶瓷材料^[24-27],因具有导热系数低、熔点高及膨胀系数高等特点,也是 TBC 陶瓷层的热门备选材料。同时,为了提高基体材料和陶瓷层材料之间的结合力,通常在陶瓷层和钛合金基体之间添加一层 MCrAlY (M 是指 Ni、Co 或 Ni+Co 等)金属黏结层,典型的热障涂层如图 1 所示^[28]。

目前, TBC 的制备方法主要包括大气等离子喷涂法 (APS)^[29]、电子束物理气相沉积法 (EB-PVD)^[30]、

图 1 典型的热障涂层结构^[28]Fig.1 Typical thermal barrier coating structure^[28]

超音速火焰喷涂法 (HVOF)^[31]和激光熔覆法 (LC)^[32]。其中, APS 方法因其制备工艺简单、成本低、涂层疏松多孔、隔热效果好,而被工业制备热障涂层广泛采用。虽然热障涂层能够有效减少热冲击,改善构件的隔热效果和抗氧化性能,但涂层厚度的控制对其结合强度、高温抗氧化性能和隔热效果的影响至关重要^[33]。有文献指出^[34], 8YSZ 热障涂层的隔热效果会随陶瓷层厚度的增加而增强,但其结合强度会有一定程度的下降。此外,不同厚度涂层在涂层结构和力学性能等方面存在较大差异。因此,设计不同厚度黏结层和陶瓷层的热障涂层,研究厚度变化对等离子喷涂热障涂层的相结构、结合强度的变化规律具有重要的理论意义与应用价值。本文通过选择合适的粘接层、陶瓷层成分,设计不同厚度的热障涂层结构,利用大气等离子喷涂方法在钛合金表面制备了黏结层厚度分别为 150 μm 和 225 μm , 以及陶瓷层厚度分别为 200 μm 、400 μm 和 600 μm 的 8YSZ 热障涂层,并对其微观结构、涂层结合强度的变化规律进行了研究,为优化钛合金表面热障涂层结构、发展高性能的热障涂层奠定了理论基础。

1 实验

1.1 涂层结构设计和制备

实验基体材料是尺寸为 $\Phi 20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的常规钛

合金 TC4 (Ti-6Al-4V)。实验前用丙酮超声清洗钛合金试样表面的油污,再利用棕刚玉对钛合金表面进行喷砂粗化处理以去除表面氧化皮,提高材料表面的粗糙度。同时,在喷涂前对基体进行预热,去除钛合金表面水分,增强基体的活性,减少涂层热应力,从而提高涂层与基体的结合强度。实验采用大气等离子喷涂方法,喷涂设备为 Metco unicoat 等离子喷涂系统。实验时依次在钛合金基体上喷涂黏结层和陶瓷层,选用的黏结层材料为 NiCoCrAlY 耐热合金粉末,其化学成分如表 1 所示,选用的陶瓷层材料为经过喷雾造粒处理过的纳米级 8YSZ 颗粒,其中 90% 以上的 8YSZ 粒度分布在 30~64 μm ,其化学成分如表 2 所示。喷涂前 2 种粉末均置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中预热烘干,以提高粉末的喷涂流动性。实验前,采用田口方法经过多次实验摸索出该金属黏结层和陶瓷层喷涂的最佳工艺参数,如表 3 所示。使用该参数喷涂一层 NiCoCrAlY 黏结层的厚度大约为 75 μm ,喷涂一层 8YSZ 陶瓷层的厚度大约为 40 μm 。

经过喷砂和预热处理后的钛合金基体试样就可以进行大气等离子喷涂。按照黏结层涂层厚度设计等离子喷涂 NiCoCrAlY 黏结层的层数,分别喷涂 2 层 (150 μm) 和 3 层 (225 μm) 2 种不同厚度的黏结层。喷涂完黏结层后按照陶瓷层涂层厚度设计等离子喷涂 8YSZ 陶瓷层的层数,分别喷涂 5 层 (200 μm)、10 层 (400 μm) 和 15 层 (600 μm) 3 种不同厚度的

表 1 NiCoCrAlY 合金粉末化学成分
Tab.1 Chemical composition of NiCoCrAlY alloy powder

Product name		Trademark				Bulk density (g/cm ³)	Fluidity (s/50 g)
NiCoCrAl·Y ₂ O ₃		CM57					
Chemical composition	Y ₂ O ₃	Co	Cr	Al	Ni	≥2.5	≤40
Technical requirements	0.5~0.8	2.2~2.8	15.5~17.5	4~6	margin		
Actual test result	0.58	2.46	16.94	4.52	margin	3.8	35

表 2 8YSZ 陶瓷粉末化学成分
Tab.2 Chemical composition of 8YSZ ceramic powder

Product name		Chemical composition (Wt%)						
Nano ZrO ₂		YSZ	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	other
	Standard	≥99.5	7-7.5	≤0.05	≤0.02	≤0.05	≤0.02	≤0.36
	Determination	99.63	7.44	<0.01	<0.01	0.03	<0.01	<0.36

表 3 等离子喷涂黏结层和陶瓷层的工艺参数
Tab.3 Process parameters for plasma sprayed bonding and ceramic layers

Coating position	Main gas Ar flow L/min	Auxiliary gas H ₂ flow L/min	Carrier gas Ar flow L/min	Voltage (V)	Current (A)	Power (kW)	Gun range (mm)	Powder feeding rate g/min
NiCoCrAlY	51.2	0.47	6.22	52	550	30	100	27.5
8YSZ	46	4.14	6.22	61	700	42	100	10

陶瓷层。通过改变喷涂扫描的次数，得到不同厚度的粘接层和陶瓷层的热障涂层。所有的试样标号及其对应的结构设计如表 4 所示。

表 4 涂层的结构设计
Tab.4 Structural design of coatings

Samples	1#	2#	3#	4#	5#	6#
Bond layer thickness (μm)	150	150	150	225	225	225
Ceramic layer thickness (μm)	200	400	600	200	400	600

德国)采用拉拔法对 8YSZ 热障涂层的结合强度进行测量和评估。测试前将试样与 2 个不锈钢拉伸柱用胶黏剂(E-7AB 胶)粘接在一起(如图 2 所示)。测试试样须与拉伸柱保持平行,且涂层上胶均匀,并置于温度为 100 ℃ 的马弗炉中固化 3 h。固化完成后取出试样并冷却至室温,然后进行涂层结合强度测试。测试时,将拉伸速率设定为 1 mm/min,随后均匀地施加连续载荷直到试样断裂,此时的载荷为最大破坏载荷。结合强度可根据公式 $\sigma_b=4F/(\pi d^2)$ 计算得到,式中 σ_b 为涂层结合强度(MPa), F 为涂层测得的最大破坏载荷(N), d 为涂层断裂处结合面直径(mm)。

1.2 微观结构表征

利用高分辨 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO, PANalytical B.V.)对喷涂前后黏结层 NiCoCrAlY 合金粉末和陶瓷层 8YSZ 粉末的物相结构进行表征。采用 Cu 靶 K_α 射线,管压为 40 kV,扫描范围为 10°~90°(2θ)。通过研究涂层的物相组成,分析热障涂层在实验过程中生成的新相及相结构的变化。利用场发射电子扫描显微镜(SEM, FEI Sirion 200)观察涂层表面结构形貌。利用 X 射线荧光分析仪(XRF, S2 PUMA Series II)对喷涂前后的黏结层和陶瓷层粉末元素种类及含量变化进行表征。

1.3 涂层结合强度测定

涂层结合强度测试试样均为 Φ20 mm×3 mm 钛合金圆片,试样两面都喷涂有热障涂层。根据 GB/T7124-2008,利用万能材料试验机(Zwick Z020,

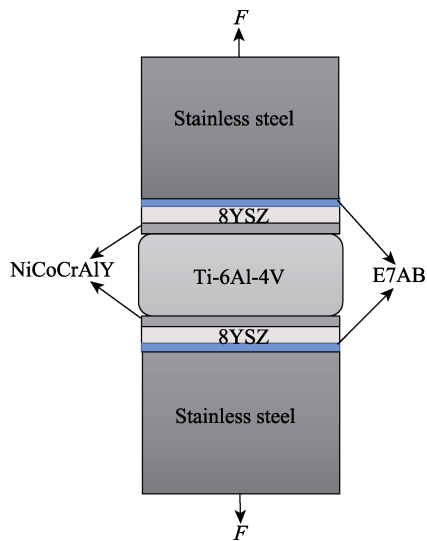


图 2 涂层结合力测试原理图
Fig.2 Principle diagram of coating adhesion test

2 结果与讨论

2.1 NiCoCrAlY 黏结层和 8YSZ 陶瓷层物相结构及成分分析

图 3 为 NiCoCrAlY 合金粉末等离子喷涂前后的 XRD 衍射图谱; 图 4 为 8YSZ 陶瓷粉末等离子喷涂前后的 XRD 衍射图谱。对于黏结层合金粉末, 在喷涂前后 XRD 衍射图谱没有发生变化, 即 NiCoCrAlY 合金粉末在实施等离子喷涂前后没有发生相变; 对陶瓷层粉末来说, 该图谱的衍射峰和标准卡片中的 $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96}$ 衍射峰形状完全一致, 说明在陶瓷粉末

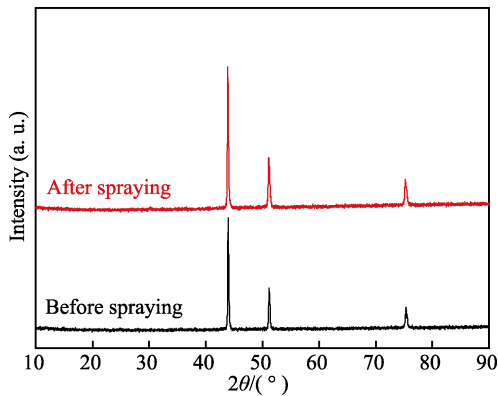


图 3 NiCoCrAlY 合金粉末等离子喷涂前后的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of NiCoCrAlY alloy powder before and after plasma spraying

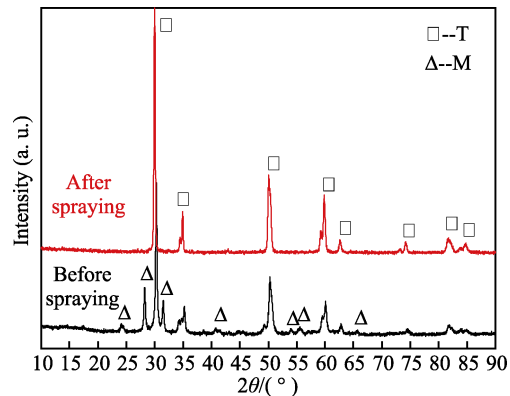


图 4 8YSZ 陶瓷粉末在等离子喷涂前后的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of 8YSZ ceramic powder before and after plasma spraying

喷涂前主要是以单斜相 (M) 和少量的四方相 (T) 形式存在, 而在等离子喷涂后陶瓷面层主要是以四方相 (T) 的形式存在。四方相 (T) 存在的数量是陶瓷面层中 8YSZ 粉末熔化程度的标志, 四方相 (T) 越多陶瓷粉末熔化程度越好, 所获得的陶瓷涂层质量也越好。

选取 1#试样对黏结层和陶瓷层喷涂前后的粉末进行 XRF 表征, 分析其元素种类及含量的变化, 表 5 为黏结层和陶瓷层喷涂前后元素种类及含量。通过对黏结层及陶瓷层喷涂前后的元素种类及含量的分析, 可知喷涂前后元素种类及含量均未发生较大的变化, 说明等离子喷涂过程对喷涂前后的 NiCoCrAlY 和 8YSZ 组分不会产生显著影响。

表 5 黏结层和陶瓷层喷涂前后元素种类及含量
Tab.5 Types and contents of elements before and after spraying of bonding layer and ceramic layer

Spraying state		NiCoCrAlY (Element)					8YSZ (Oxide)	
		Ni K	Co K	Cr K	Al K	Y K	Y ₂ O ₃	ZrO ₂
Before spraying	Wt%	64.73	3.28	19.73	11.41	0.86	7.83	92.17
	At%	55.96	2.83	19.26	21.46	0.49	4.43	95.57
After spraying	Wt%	67.65	2.58	18.85	10.26	0.66	7.85	92.15
	At%	59.21	2.25	18.63	19.53	0.38	4.44	95.56

2.2 涂层微观结构特征

采用 APS 法制备的 TBCs 因含有丰富的微纳米尺度的裂缝、微纳米晶粒半熔过渡区和未熔微纳颗粒等结构而具有良好的耐高温性能。图 5 为黏结层厚度为 150 μm 时, 所得到的 1—3#试样热障涂层表面形貌。从图 5 中可以看出 3 种不同厚度陶瓷层的热障涂层的整体完整性均表现较好, 且 3 种涂层局部均有空洞和微裂纹存在, 表现出蜂窝状的复杂结构, 但没有出现影响涂层力学性能的较大裂纹。因此, 喷涂不同厚度 (1#: 200 μm; 2#: 400 μm; 3#: 600 μm) 的陶瓷层对涂层的完整性基本没有影响, 不会因为陶瓷厚度的增加而导致涂层在喷涂过程中出现崩落现象。

因为不同厚度的陶瓷层表面形貌基本相同, 所以选取 1#样品为代表, 对其表面形貌进一步放大分析。图 6 为 1#样品热障涂层表面局部在高倍 SEM 下的形貌图。从图 6 中可以看出, 涂层表面存在完全熔融态、半熔融态和未熔态等 3 种状态。如图 6a 所示, 1#试样陶瓷层局部的 8YSZ 陶瓷颗粒已经完全熔融, 形成了完整的层状结构表面, 此区域的涂层质量较好, 但也可以明显看出该区域涂层中间形成了一定数量的微裂纹。在高温状态下, 微裂纹会成为氧从陶瓷层进入合金黏结层的良好通道, 从而导致黏结层/陶瓷层界面热生长氧化物 (Thermal growth oxides, TGO) 的生成, 图 6a 中较深区域的微裂纹尺寸相较于其他

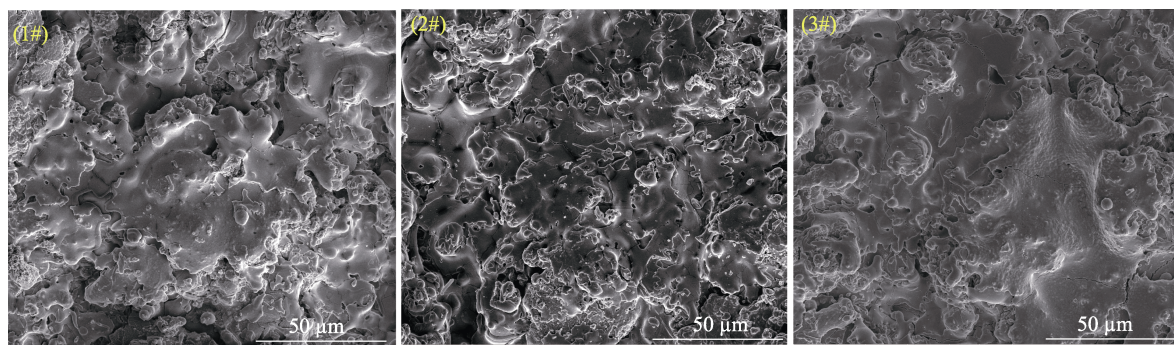


图5 1—3#试样表面形貌
Fig.5 Surface morphology of coating samples 1-3

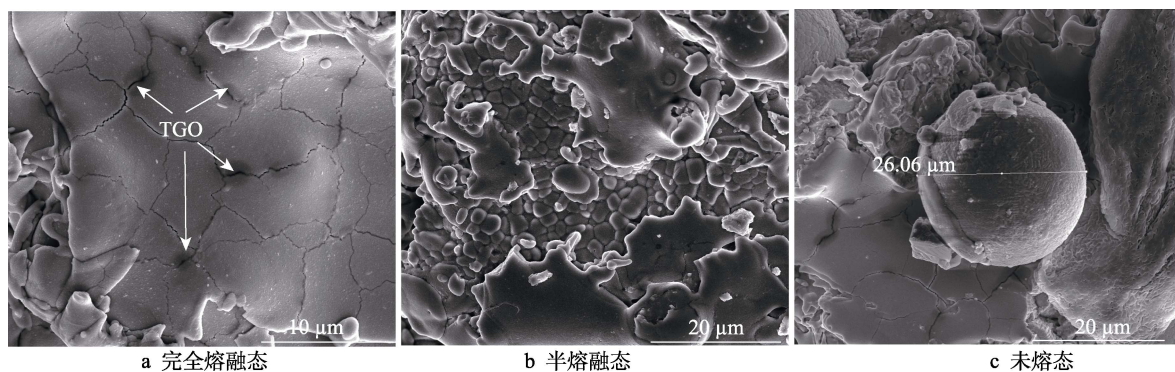


图6 1#试样表面形貌
Fig.6 Surface morphology of sample 1: a) completely molten state; b) semi-molten state; c) unmelted state

地方的微裂纹较大,从而可能导致该区域 TGO 含量较大。由图 6b 和 6c 可见,纳米结构热障涂层中细小孔隙的数量较多,有半熔融区域和部分未熔粒子的存在。图 6b 显示上下部分存在较大的半熔融区域,中间夹杂有较多粒径细小的未完全熔化的陶瓷颗粒,颗粒尺寸在 $1\ \mu\text{m}$ 左右,表现为半熔融状态。图 6c 为涂层表面未熔陶瓷颗粒的表面形貌,可见未熔粒子仍保持着陶瓷颗粒原有尺寸,颗粒尺寸在 $30\ \mu\text{m}$ 左右,表现为未熔状态。主要原因是在大气等离子喷涂过程中火焰速度过快,导致一些 8YSZ 陶瓷颗粒来不及熔融就已经喷涂到钛合金基体上。有资料指出,未熔的陶瓷颗粒可在陶瓷层内部起到提高声子传递平均自由程的作用,从而能有效提高涂层的隔热效果^[35]。图 7

为 1#试样的 SEM 面扫图,从图 7 面扫图中的 Zr 元素、Y 元素及 O 元素的分布情况来看,3 种元素的分布比较一致,因此可以判断该陶瓷涂层较为均匀,这与表 5 的结果相吻合。

2.3 涂层结合强度变化规律

涂层剥落问题是影响 8YSZ 热障涂层能否长期使用的一个关键问题,而涂层剥落主要取决于涂层与钛合金基体之间的结合强度。图 8 为 1—6#涂层进行拉拔实验时断裂强度对比图,1—6#涂层断裂后的形貌和断裂位置分析,如表 6 所示。表 6 中 1#和 4#涂层断裂位置在陶瓷面层和 E-7 胶之间,说明 2 组热障涂层的结合强度分别大于 8YSZ-E7 胶-钢的 $27.8\ \text{MPa}$

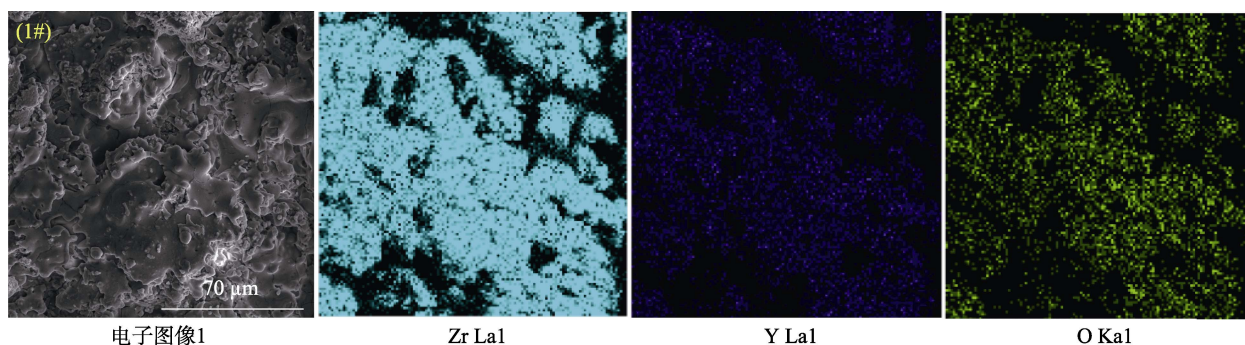


图7 1#试样选定区域内的 SEM 面扫图
Fig.7 SEM plane scan of selected area of sample 1

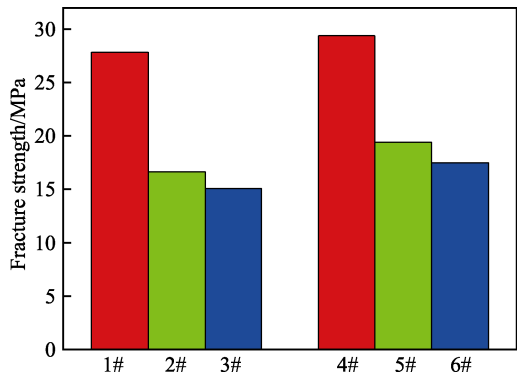


图 8 涂层断裂强度对比图
Fig.8 Comparison chart of coating fracture strength

表 6 涂层断裂位置及形貌
Tab.6 Coating fracture location and morphology

Samples	Fracture morphology	Fracture location
1#		Peeling between ceramic layer and fixture
2#		Most bond-to-ceramic spalling; a small fraction of ceramic spalled to fixture
3#		Most of the ceramic layer was peeled from the ceramic layer; a small part of the bond layer was peeled off from the substrate
4#		Peeling between ceramic layer and fixture
5#		Most of the bonding layer was peeled off from the ceramic layer; a small part of the ceramic layer was peeled off from the fixture
6#		Most of the ceramic layer was peeled from the ceramic layer; a small part of the bond layer was peeled off from the substrate

和 29.4 MPa 断裂强度。从 1—3#涂层和 4—6#涂层的断裂强度数据可以看出,当黏结层厚度为 150 μm 时,陶瓷层的厚度从 200 μm 增加到 400 μm 时,涂层的断裂强度从 27.8 MPa 急剧下降到 16.6 MPa,而陶瓷层厚度从 400 μm 增加到 600 μm 时,断裂强度下降趋势变缓。当黏结层厚度为 225 μm 时,4—6#涂层的断裂强度变化规律与 1—3#涂层基本保持一致。通过

分析 1#和 4#、2#和 5#、3#和 6#涂层的断裂强度数据可知,当保持陶瓷层厚度不变,而黏结层的厚度从 150 μm 增加到 225 μm 时,3 组涂层断裂强度均只有小幅度增加。此外,由表 6 可知,所有 6 组涂层的钛合金与 NiCoCrAlY 黏结层之间的界面均未断裂,说明黏结层厚度不是影响热障涂层结合强度的决定性因素。

从表 6 涂层断裂形貌可以看出,陶瓷层厚度为 200 μm 的 1#和 4#涂层断裂位置在陶瓷面层和 E-7 胶之间,说明 8YSZ 陶瓷层结合性能最好;陶瓷层厚度为 400 μm 的 2#和 5#涂层断裂位置在黏结层和陶瓷面层之间,说明 8YSZ 陶瓷层结合性能次之;而陶瓷层厚度为 600 μm 的 3#和 6#涂层断裂位置在陶瓷面层之间,说明这 2 组热障涂层的 8YSZ 陶瓷层结合性能最差。由此可知,随着陶瓷层厚度增加,8YSZ 陶瓷层结合力下降。这表明在等离子喷涂热障涂层的陶瓷层中可能存在一个“临界厚度”,当陶瓷层厚度大于这个“临界厚度”时,陶瓷层的结合强度比较小,因此断裂位置主要集中在陶瓷层内部;而当陶瓷层厚度小于这个“临界厚度”时,陶瓷层的结合强度则较大,因此断裂位置主要集中在陶瓷层和黏结层结合部位;当陶瓷层厚度更薄时涂层甚至不断裂,而是在 8YSZ-E7 胶-钢结合部位出现断裂。这个“临界厚度”可能与等离子喷涂陶瓷层的作用时间有关,当喷涂的陶瓷层厚度越厚则等离子喷涂工作时间越长,那么高温对陶瓷层的破坏越严重,从而导致涂层结合力下降。

3 结论

本研究利用 APS 技术在钛合金表面制备了不同厚度的 NiCoCrAlY 黏结层及 8YSZ 陶瓷层双层结构的热障涂层,主要探讨了该系列涂层的物相、微观形貌以及涂层结合强度的变化规律,得出如下结论:

- 1) 8YSZ 陶瓷粉末在大气等离子喷涂前主要是以单斜相 (M) 和少量的四方相 (T) 形式存在,在等离子喷涂后陶瓷面层主要是以四方相 (T) 的形式存在,说明陶瓷粉末在喷涂过程中,熔融的效果很好。NiCoCrAlY 合金粉末和 8YSZ 陶瓷粉末在等离子喷涂前后其化学成分基本没有发生改变。
- 2) 采用 APS 方法制备的 8YSZ 热障涂层中,存在一定量的微裂纹和孔隙等微观缺陷。不同厚度的热障涂层都会呈现出典型的层状结构,且不会随着涂层厚度的增加出现涂层崩落等现象。同时,涂层表面存在着完全熔融态、半熔融态和未熔态等 3 种复杂状态。
- 3) 所有 6 组试样涂层结合强度都大于 15 MPa,无论是黏结层与钛合金基体,还是陶瓷面层与黏结层之间都能够形成良好的结合。当陶瓷层的厚度在 200 μm 时,涂层与基体的结合力大于 27.8 MPa;但随着陶瓷面层厚度增加到 400 μm 时,涂层的结合力

急剧下降到 15~20 MPa; 但当陶瓷层厚度再继续增加到 600 μm 时, 涂层结合力下降的趋势明显减缓。然而, 当黏结层的厚度增加时, 涂层结合力仅有些许增大。这说明相较于黏结层, 陶瓷层的厚度对涂层结合力有着巨大的影响, 且随着陶瓷层厚度增加涂层结合强度逐渐下降。

参考文献:

- [1] 杨昌昊, 祁玉峰, 饶炜, 等. 天问一号火星探测器气动热防护系统设计与实现[J]. 中国科学: 技术科学, 2022, 52(2): 253-263.
YANG Chang-hao, QI Yu-feng, RAO Wei, et al. Design and Implementation of the Aerodynamic Thermal Protection System for the Tianwen-1 Mars Probe[J]. Scientia Sinica (Technologica), 2022, 52(2): 253-263.
- [2] 梁馨, 方洲, 邓火英, 等. 空间探测烧蚀隔热材料应用及趋势[J]. 宇航材料工艺, 2021, 51(5): 34-40.
LIANG Xin, FANG Zhou, DENG Huo-ying, et al. Application and Trend of Ablation Thermal Protection Materials for Space Exploration[J]. Aerospace Materials & Technology, 2021, 51(5): 34-40.
- [3] 梁馨, 罗丽娟, 谭珏, 等. 美国空间探测器热防护材料发展现状及趋势[J]. 材料导报, 2016, 30(S1): 551-557.
LIANG Xin, LUO Li-juan, TAN Jue, et al. Current Status and Trend of Thermal Protection Material for Space Exploration in America[J]. Materials Review, 2016, 30(S1): 551-557.
- [4] 宋庆忠, 潜坤, 舒磊, 等. 镍基高温合金 K417G 与氧化物耐火材料的界面反应[J]. 金属学报, 2022, 58(7): 868-882.
SONG Qing-zhong, QIAN Kun, SHU Lei, et al. Interfacial Reaction between Nickel-Based Superalloy K417G and Oxide Refractories[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2022, 58(7): 868-882.
- [5] GAO Xiao-yong, ZHANG Lin, QU Xuan-hui, et al. Effect of Interaction of Refractories with Ni-Based Superalloy on Inclusions during Vacuum Induction Melting[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27(11): 1551-1559.
- [6] 宋若康, 马东, 吴素君. K417G 服役涡轮导向叶片的组织性能及热疲劳损伤机理分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(5): 1517-1522.
SONG Ruo-kang, MA Dong, WU Su-jun. Microstructure, Mechanical Properties and Thermal Fatigue Behavior of K417G Alloy Used in Turbine Guide Vane[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(5): 1517-1522.
- [7] 谢发勤, 何鹏, 吴向清, 等. 钛合金表面激光熔覆技术的研究及展望[J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(4): 1514-1524.
XIE Fa-qin, HE Peng, WU Xiang-qing, et al. Research and Prospect of Laser Cladding Technology on Titanium Alloy Surface[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(4): 1514-1524.
- [8] 李海斌, 刘树龙, 刘义, 等. Ti-6Al-4V 合金表面渗层制备及空蚀性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(4): 324-331.
LI Hai-bin, LIU Shu-long, LIU Yi, et al. Preparation and Cavitation Erosion of Surface Diffusion Coating on Ti-6Al-4V Alloy[J]. Surface Technology, 2020, 49(4): 324-331.
- [9] LUO Xue-kun, DANG Ning, WANG Xin. The Effect of Laser Shock Peening, Shot Peening and Their Combination on the Microstructure and Fatigue Properties of Ti-6Al-4V Titanium Alloy[J]. International Journal of Fatigue, 2021, 153: 106465.
- [10] MA Xiao, MATTHEWS A. Investigation of Abradable Seal Coating Performance Using Scratch Testing[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(4-7): 1214-1220.
- [11] WANG Chao, LI Juan-juan, WANG Tao, et al. Microstructure and Properties of Pure Titanium Coating on Ti-6Al-4V Alloy by Laser Cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 416: 127137.
- [12] JIAO Xin-yang, CAI Xiao-ping, NIU Gao, et al. Rapid Reactive Synthesis of TiAl_3 Intermetallics by Thermal Explosion and Its Oxidation Resistance at High Temperature[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2019, 29(4): 447-452.
- [13] DOLEKER K M, OZGURLUK Y, KARAOGLANLI A C. TGO Growth and Kinetic Study of Single and Double Layered TBC Systems[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 415: 127135.
- [14] 姬梅梅, 朱时珍, 马壮. 航空航天用金属表面热防护涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 253-266.
JI Mei-mei, ZHU Shi-zhen, MA Zhuang. Advances in the Research of Thermal Protective Coatings on Aerospace Metal Surface[J]. Surface Technology, 2021, 50(1): 253-266.
- [15] ZHOU Y C, YANG L, LIU Z Y, et al. Research Progress on Insulation Performance of Thermal Barrier Coatings on Turbine Blade[J]. Materials China, 2020, 39(10): 707-722+738.
- [16] 李荣久, 邓畅光, 胡永俊, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积热障涂层的表征技术研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 124-140.
LI Rong-jiu, DENG Chang-guang, HU Yong-jun, et al. Research Progress on Characterization Methods of Thermal Barrier Coatings Prepared by Plasma Spraying-Physical Vapor Deposition[J]. Surface Technology, 2020, 49(11): 124-140.
- [17] DOLEKER K M, OZGURLUK Y, KARAOGLANLI A C. Isothermal Oxidation and Thermal Cyclic Behaviors of YSZ and Double-Layered YSZ/ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Thermal Barrier Coatings (TBCS)[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 351: 78-88.
- [18] LAMUTA C, DI GIROLAMO G, PAGNOTTA L. Microstructural, Mechanical and Tribological Properties of Nanostructured YSZ Coatings Produced with Different

- APS Process Parameters[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(7): 8904-8914.
- [19] MAHARAJAN S, THOMAS REX F M, RAVINDRAN D, et al. Evaluation of Solid Particle Erosion and Electrochemical Corrosion of Plasma-Sprayed WC/8YSZ Coating on SS316[J]. *Surface Topography: Metrology and Properties*, 2022, 10(1): 015-026.
- [20] ZHOU Fei-fei, ZHANG Zhen-guo, LIU Sai-yue, et al. Effect of Heat Treatment and Synergistic Rare-Earth Modified NiCrAlY on Bonding Strength of Nanostructured 8YSZ Coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 636-645.
- [21] ZHOU Fei-fei, DENG Chun-ming, WANG You, et al. Characterization of Multi-Scale Synergistic Toughened Nanostructured YSZ Thermal Barrier Coatings: From Feedstocks to Coatings[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(4): 1443-1452.
- [22] LI Fa-guo, XIE Ying, YANG Li, et al. Study on Cyclic Thermal Corrosion Behavior of APS-7YSZ Thermal Barrier Coating at Room- and High Temperature[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(20): 29490-29498.
- [23] 马伯乐, 马文, 黄威, 等. 大气等离子喷涂 SrZrO₃ 热障涂层工艺与性能的研究[J]. *装备环境工程*, 2019, 16(1): 17-23.
- MA Bo-le, MA Wen, HUANG Wei, et al. Process and Properties of SrZrO₃ Thermal Barrier Coating Prepared by Atmospheric Plasma Spray[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2019, 16(1): 17-23.
- [24] ZHANG Wei, ZHAO Juan-li, WANG Pei-ying, et al. High Temperature Mechanical and Thermal Properties of Ca_xBa_{1-x}ZrO₃ Solid Solutions[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(11): 17416-17422.
- [25] SHI Qing-yun, YUAN Wu-hua, CHAO Xiong-yu, et al. Phase Stability, Thermal Conductivity and Crystal Growth Behavior of RE₂O₃ (RE = La, Yb, Ce, Gd) Co-Doped Y₂O₃ Stabilized ZrO₂ Powder[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2017, 84(2): 341-348.
- [26] SUN Lei-lei, GUO Hong-bo, PENG Hui, et al. Phase Stability and Thermal Conductivity of Ytterbia and Yttria Co-Doped Zirconia[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2013, 23(4): 440-445.
- [27] QIN Xing, ZHANG Shu-ai, GONG Xiao-feng, et al. Microstructure and Thermal Shock Resistance of Nd₂O₃-Doped YSZ-Based Thermal Barrier Coatings[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(17): 26841-26853.
- [28] 温泉, 李亚忠, 马慧文, 等. 热障涂层技术发展[J]. *航空动力*, 2021(5): 60-64.
- WEN Quan, LI Ya-zhong, MA Yi-wen, et al. Development of Thermal Barrier Coating Technology[J]. *Aerospace Power*, 2021(5): 60-64.
- [29] 石佳, 魏亮亮, 张宝鹏, 等. 等离子物理气相沉积热障涂层研究进展[J]. *航空材料学报*, 2018, 38(2): 1-9.
- SHI Jia, WEI Liang-liang, ZHANG Bao-peng, et al. Research Process in Plasma Spray Physical Vapor Deposited Thermal Barrier Coatings[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2018, 38(2): 1-9.
- [30] YANG L, LI H L, ZHOU Y C, et al. Erosion Failure Mechanism of EB-PVD Thermal Barrier Coatings with Real Morphology[J]. *Wear*, 2017, 392-393: 99-108.
- [31] 高明浩, 栾胜家, 徐娜, 等. 真空热处理双黏结层热障涂层抗氧化性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(2): 719-726.
- GAO Ming-hao, LUAN Sheng-jia, XU Na, et al. Oxidation Resistance of Thermal Barrier Coating with Vacuum Heat Treated Double-Layer Bond Coating[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2022, 51(2): 719-726.
- [32] 杨广峰, 翟巍, 路梦柯, 等. TC4 激光熔覆 Ti/7YSZ 复合热障涂层实验研究[J]. *激光与红外*, 2021, 51(8): 971-979.
- YANG Guang-feng, ZHAI Wei, LU Meng-ke, et al. Experimental Study on the Characteristics of Ti/7YSZ Composite Thermal Barrier Coating by TC4 Laser Cladding on Surface[J]. *Laser & Infrared*, 2021, 51(8): 971-979.
- [33] 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.
- [34] 赵荻, 安宇龙, 赵晓琴, 等. 不同厚度 8YSZ 热障涂层的结构及性能表征[J]. *表面技术*, 2020, 49(1): 276-284.
- ZHAO Di, AN Yu-long, ZHAO Xiao-qin, et al. Structure and Properties of 8YSZ Thermal Barrier Coatings with Different Thickness[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(1): 276-284.
- [35] 何箐, 李嘉, 詹华, 等. 黏结层和陶瓷层厚度对纳米结构热障涂层性能的影响[J]. *表面技术*, 2013, 42(1): 17-20, 41.
- HE Qing, LI Jia, ZHAN Hua, et al. Effects of Thickness of Bond Coat and Ceramic Coating on the Properties of Nano-Structure Thermal Barrier Coatings[J]. *Surface Technology*, 2013, 42(1): 17-20, 41.

责任编辑: 马梦遥