doi:10.16018/j.cnki.cn32-1650/n.201902001

# La<sub>2</sub> Zr<sub>2</sub> O<sub>7</sub> / YSZ 梯度热障涂层的热冲击失效行为

李淑鑫,吕 哲,周艳文

(辽宁科技大学 材料与冶金学院,辽宁 鞍山 114051)

摘要:隔热性能是热障涂层对基体热保护功能最直接的衡量标准。制备 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(LZO)/YSZ 梯度热障涂层(DCL-TBCs),在1300℃的顶部涂层表面温度下与500 μm 厚的YSZ TBC 进行热 梯度循环试验,评估它们的寿命。分析试验结果表明,当厚度为100 μm 和200 μm 的YSZ 涂层 被 LZO 涂层替代时,DCL-TBCs 的寿命会比500 μm 厚的YSZ TBC 高出一倍多。证明 DCL-TBCs 技术可在较高温度下有效延长涂层的使用寿命。

关键词:热障涂层;等效保温;涂层失效

中图分类号:TB35 文献标识码:A 文章编号:1671-5322(2019)02-0001-06

近年来,为了进一步提高涡轮机的进气温度, 提高发动机的功率和热效率,热障涂层被研究并 应用于这些工作环境。通过热喷涂技术制备的热 障涂层(TBC)已经成功地应用于在热部件中保护 金属部件热气体,使现代燃气涡轮发动机能够在 燃气温度下运行远高于高温合金的熔化温度<sup>[1]</sup>。 典型的 TBC 由金属黏结层和陶瓷顶层组成。黏 结涂层(BC)由超合金基底 MCrAlY 组成,以减轻 热量陶瓷层和基板之间的热膨胀系数不匹配,顶 部陶瓷涂层提供隔热效果。燃气涡轮机热部件和 航空发动机在服役过程中,需要经历周期性的迅 速加热升温和强制快速冷却的热冲击过程<sup>[2]</sup>。 随着热障涂层服役的时间增长,涂层中应力不断 的积累,同时燃气中杂质化合物也会腐蚀涂层,最 终导致涂层从热端部件表面剥落<sup>[3]</sup>。影响热障 涂层失效的因素主要包括氧化物生长、陶瓷涂层 的烧结和相变应力的产生<sup>[4-6]</sup>。

最先进的 TBC 材料其成分为 7% ~8% 三元 稳定氧化锆(8YSZ),它具有高韧性、高热膨胀系 数(CTE),以及相对较低的电导率,但是在 1 200 ℃或者更高的温度下长期工作容易发生脱落。高 温工作环境下 YSZ 可能会经历非均衡的相变,由 四方相(t')转变为四方相(t)和立方相(c),在随 后的冷却过程中t相进一步向单斜相(m)转变; 此外,高温会诱导陶瓷顶涂层的烧结,导致应变公差、孔隙率的降低和弹性的增加,最终会加速 TBC 失效<sup>[7]</sup>。新一代先进燃气发动机需要更高的涡轮机入口温度(>1 250 ℃),这意味着 TBC 的表面温度也会更高,传统的 YSZ 无法承受如此高温的工作条件<sup>[8]</sup>。

为了克服 YSZ 的缺点,发展适应更高温度的 TBCs,烧绿石结构氧化物 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(LZO)作为先 进的热障涂层材料被人们所研究。LZO 可在高温 下保持相稳定性,更重要的是,显示出更低的热导 率,同时,LZO 中氧离子的低二次电阻率可能会减 缓热生长氧化物(TGO)的增长。但是,LZO 表现 出的 CTE 低,断裂韧性差,可能会导致涂层在服 役期间过早的失效。结合 LZO 具有的性质,LZO/ YSZ 涂层已被广泛研究。本文采用大气等离子喷 涂(APS)制备 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 YSZ 及复合梯度热障 涂层(DCL-TBCs),通过热冲击试验分析热障涂层 失效的主要原因。

# 1 试验

## 1.1 TBC 的制备

制备涂层所用的粉末为商用球形 YSZ 粉末和 LZO 粉末,作为顶层用于沉积陶瓷顶部,通过APS 系统涂装。YSZ 粉和 LZO 粉的形貌如图 1

基金项目:国家自然科学基金资助项目(5170021284)

收稿日期:2018-11-14

作者简介:李淑鑫(1994一),男,辽宁本溪人,硕士生,主要研究方向为热障涂层。

所示,顶部陶瓷层等离子喷涂参数如表1所示。 在陶瓷顶层制备之前,先用市售的 NiCoCrAITaY 粉末作为黏结涂层,沉积在镍基高温合金基板上 (铬镍铁合金738,φ25.4 mm×3 mm)。黏结层通 过低压等离子喷涂(LPPS)系统沉积至约100 μm。表2为 LPPS 的喷涂参数。在顶部涂层沉积 之前,制备的具有黏结涂层的样品经过预涂热处 理形成致密的  $Al_2O_3(TGO)$ 。预热处理过程包括 两个步骤,即扩散前过程(1 080 °C,4 h, $O_2$  的体 积分数 $\leq 1 \times 10^{-8}$ )和后预氧化过程(1 080 °C,4 h, $O_2$  的体积分数 $\leq 1 \times 10^{-5}$ )。



a 8YSZ 粉

b LZO 粉

# 图 1 用于顶层的球形 8YSZ 粉和 LZO 粉的形貌,插图为粉末的截面 Fig. 1 Shows the morphology of the spherical 8YSZ (a) and LZO (b) powders for the top layer, and the inset shows the cross section of the powder

Table 1 Atmospheric plasma spraying parameters					
参数	YSZ	LZO			
电弧电流/A	650	650			
电弧电压/V	60	60			
氩气流量/(L・min <sup>-1</sup> )	60	50			
氢气流量/(L・min <sup>-1</sup> )	5.5	7			
喷涂距离/mm	80	80			

表1 大气等离子喷涂参数

表 2	低压等离子喷涂参	駗数
		~~~

TILL O	Τ.		. 1	• • • • •	
Table 2	LOW.	pressure	plasma	spraving	parameters

参数	数值
电弧电流/A	575
电弧电压/V	150
氩气流量/(L・min <sup>-1</sup> )	40
氢气流量/(L・min <sup>-1</sup> )	6
送粉气(Ar)流量/(L・min <sup>-1</sup> )	1
室压/kPa	15
喷涂距离/mm	280
割炬移动速度/(mm・s <sup>-1</sup> )	800

# 1.2 TBC 热循环测试

本次试验设计了用于热梯度循环的燃气燃烧 器试验装置,测试模拟实际服务涂层的条件。热 梯度循环试验的预设温度为(1 300 ± 30) ℃/ (940 ± 30) ℃(顶部涂层表面/顶部涂层背面),黏 结层温度计算约为1000 ℃。试样用丙烷/氧气加 热,气体质量流量计精度为0.1 L/min(标准状 态),以确保流体的稳定性。样品表面和背面的温 度分别由波长为8~14 µm 和1.6 µm 的非接触式 红外温度计监测。根据波长将 YSZ 和超合金基底 的发射率分别校准为1和0.91。为了调节测试 设备准确度,在热循环测试之前并行进行了100 次循环的温度校准测试,以验证温度波动在±30 ℃内。定义一个热循环过程如下:加热过程,将样 品表面加热至预设温度(1300±30) ℃(约50 s);控制过程,样品表面温度维持在(1300±30) ℃(约250 s);冷却过程,将样品表面温度从 (1300±30) ℃降至室温(约120 s)。热循环试 验期间样品表面和背面的温度变化如图2所示。

## 2 分析和讨论

#### 2.1 TBC 的使用周期

定义热循环测试过程中当观察到顶涂层面积的 10% 分层时为 TBC 的一个生命周期。热梯度循环试验中,不同 TBC 组的寿命如图 3 所示。顶涂层厚度为 500 μm,表面温度为 1 300 ℃时,单个 YSZ 陶瓷层 TBC(5Y)的寿命是 91 ±6 个循环;



back of the sample during the thermal cycle test

当 100 μm YSZ 被 67 μm LZO 替换时(即 4Y/ 1L),其寿命比纯 YSZ(5Y)长一倍;随着 LZO 替 代厚度的进一步增加, DCL-TBCs 的寿命逐渐缩 短;当更换 200 μm 的 YSZ 时, DCL-TBCs(3Y/2L) 的寿命仍然长于 5Y;当 300 μm 和 400 μm 的 YSZ 被 LZO 替换时, DCL-TBCs(2Y/3L 和 1Y/4L)的 寿命急剧缩短且比 5Y 短得多。经过比较可以看







出在等效热绝缘性能下,DCL-TBCs 是一种有效的解决方案,可以通过 LZO 涂层取代适当厚度的 YSZ 涂层来延长使用寿命。

## 2.2 失效模式分析

失效前后不同 TBC 组横截面的 SEM 图像如 图 4 所示。喷涂 TBC 表面显示出典型的热喷涂 特征,顶涂层呈片层状结构,没有大的裂缝,具有



b 5Y 失效模式



d 3Y/2L 失效模式





由随机堆叠的薄片产生的粗糙表面。失效后的顶 涂层内出现了大的裂缝,因此可以通过裂缝的位 置来区分失效模式。从图 4b、4c 可以看出 5Y 和 4Y/1L 的失效模式是在 YSZ 层内出现分层。对 于5Y,涂层表面失效的位置距离黏结涂层约为 200 μm,小于 500 μm 的喷涂厚度,并且可以发现 如图所示的大裂缝。4Y/1L 在 YSZ 层内也发现 了大规模裂缝。如图 4d 所示,随着 LZO 替换厚 度的进一步增加,TBC(3Y/2L)在 LZO/YSZ 界面 之间发生了分层。由图 4e、4f 可以看出 2Y/3L 和 1Y/4L 的失效模式是 LZO 涂层内部发生分层。

因此,通过对 SEM 图像分析可以相信随着 LZO 取代比的增加,分层位置从接近顶部/黏结层 界面转移到 LZO/YSZ 界面附近并最终转移到 LZO 涂层内部。在本次试验研究中,陶瓷涂层的 分层是 TBC 在热梯度循环下失效的基本原因。

2.3 TGO 的生长

通常,TGO 的生长被认为是导致 TBC 失效的 重要因素之一<sup>[9]</sup>。因此,本次试验对 TBC 样品中 TGO 的增长过程进行了观察。由图 4b-4f 可知, 在 TGO 附近没有发现到明显的裂缝,表明在这个 研究中 TGO 的生长可能不是 TBC 失效的原因。

失效样品 3Y/2L(约 123 次循环后)的 TGO 形态如图 5 所示。TGO 既均匀又致密。喷涂的 TBC 中 TGO 厚度为 $(0.32 \pm 0.04)$  µm,由 TBC 制 备时的预处理过程产生。涂层经热循环试验失效 后,TGO 相对于喷涂的 TBC 略微增厚。对于 5Y, 4Y/1L, 3Y/2L, 2Y/3L, 1Y/4L的失效样品,TGO 的厚度分别为 $(0.54 \pm 0.09)$  µm, $(1.20 \pm 0.18)$ µm, $(1.10 \pm 0.13)$  µm, $(0.57 \pm 0.08)$  µm 和 (0.36±0.04) μm。以氧化持续时间的平方根与 TGO 的厚度绘图, 散点连接起来形成了一条直 线, 如图 6 所示。表明 TGO 的厚度与氧化持续时 间呈现出良好的抛物线关系。



图 5 失效后 TGO 的典型形态 Fig. 5 Typical morphology of TGO after failure



虽然热循环试验后失效样品的 TGO 厚度与 原样品相比较厚,但仍远小于相关文献介绍中导 致表层完全分层的临界值(5~6 μm)<sup>[10]</sup>,说明在 本研究中 TGO 的增厚不是导致涂层失效的主要 因素。

2.4 涂层的相变

鉴于相转变同样可能是导致 YSZ 顶涂层剥 落的原因,对 TBC 失效后顶涂层的相组成进行分 析,结果如图 7 所示。由图 7a 可以看出,在热循 环试验前后 YSZ 涂层的相组成主要是不可转变 的 t相。在喷涂状态下发现单斜晶和立方相的小 峰,并且与热循环试验后的涂层相比,它们都没有 显示出明显的增加。这意味着热循环试验没有引 起明显的相变,因此,可以认为相转变不是纯 YSZ (5Y)涂层失效的原因。 由图 7b 可以看出,热循环测试之后发现了一 点 ZrO<sub>2</sub> 峰,较喷涂状态大。然而,当与烧绿石 LZO 的主峰相比时,这些峰值仍然非常小。这样 我们可以认为在 XRD 测试期间,ZrO<sub>2</sub> 峰的生长 是由不同的扫描区域引起的,图 8 中的 EDS 结果 也印证了这一猜想。

由图 8 可以看出,等离子喷涂 LZO 涂层的元 素显示出不均匀的分布。在热循环试验前后检测 到 La/Zr 比值(原子比)小于烧绿石结构中 0.87~ 1.15 的数值范围。这是由等离子喷涂过程中 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的损失引起的 LZO 内化学计量不均匀。虽 然 LZO 涂层的不均匀化学计量可能是 LZO 涂层 失效的原因,但 XRD 结果表明,本研究中的 LZO/ YSZ TBCs 在热循环试验后,其主相仍然是烧绿石 结构的 LZO。通过分析可知相变对涂层失效的影



图 7 热循环试验前后的顶涂层的 XRD 图 Fig. 7 XRD pattern of the top coat before and after the thermal cycle test



图 8 4Y/1L 的 LZO 涂层定量 EDS 元素分析图 Fig. 8 Quantitative EDS element analysis diagram of 4Y/1L LZO coating

响并不大,由此我们认为还存在其他导致涂层失 效的重要原因。

## 2.5 失效分析

在不同条件下进行热循环试验后,可以从三 个方面来分析涂层失效的原因。首先,TGO 厚度 的最大值约为1.2 μm,远小于引起顶涂层完全分 层的临界值 5~6 μm。其次, YSZ 面涂层没有明 显的相变,说明热循环冲击试验不会增加 LZO 的 分解。第三,沿着顶部厚度方向的区域,高温暴露 引起顶涂层性质的明显变化,此变化加剧了顶部 涂层主导 TBC 的分层。此外,由烧结引起的陶瓷 涂层的致密化会增加涂层内部抗裂性<sup>[11]</sup>。另外, 裂纹是否扩展取决于裂纹力的性质和抗裂性,应 变能释放率和顶涂层的局部断裂韧性。对于4Y/ 1L,LZO的厚度仅为67 µm,结合抗裂韧性因长期 暴露而增加,即驱动力在 LZO 层中不足以引起 LZO 的裂解,造成失效发生在 YSZ 下层。随着 LZO 的增厚,驱动力增加造成失效位于 LZO/YSZ 界面。对于 2Y/3L 和 1Y/4L,由于 LZO 的厚度显 著增加,是4Y/1L的3~4倍,且LZO具有热膨胀 系数低和断裂韧性差的固有性质。因此,随着 LZO 替代率的增加,裂纹从顶部和黏结涂层界面 转移到靠近 LZO/YSZ 界面,最终位于 LZO 涂层 内部。

# 3 结论

本文提出双陶瓷层 TBC 设计思路,为设计具 有不同组分层比的双层陶瓷涂层引入等效隔热概 念。设计了具有等效绝缘性能的 500 µmYSZ 涂 层 TBC。基于等效隔热概念对涂层进行热循环测 试,以揭示 DCL – TBCs 的失效行为。以 LZO/ YSZ TBCs 为例检验了典型的 DCL-TBCs,得出以 下结论:

(1)5Y 在 1 300 ℃/940 ℃(表面温度/背面 温度)下进行梯度热循环试验时,寿命约为 91 个 循环,而 4Y/1L DCL-TBCs 的寿命约为 5Y 的寿命 的 2 倍,证明 DCL-TBCs 是一种有效的技术,可在 较高温度下应用,使涂层的服役寿命更长。

(2)失效的 TBC 样品中 TGO 的最大厚度为 1.2 μm,远小于通过顶涂层完全分层导致 TBC 失 效的临界值,说明热循环测试不会导致 YSZ 相变 或 LZO 的分解。因此,上述方面不是造成本研究 中 TBC 失效的主要原因。

(3) 顶涂层内的层状裂纹是 5Y 和 DCL-TBCs 失效的基本原因。随着 LZO 替代率的增加,分层 位置从接近顶层和黏结层界面转移到 LZO/YSZ 界面附近,最终转移到 LZO 涂层内部。

# 参考文献:

- PAUL S, CIPITRIA A, GOLOSNOY I O, et al. Effects of impurity content on the sintering characteristics of plasmasprayed zirconia[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 16(5):798-803.
- [2] DAI H, ZHONG X H, LI J Y, et al. Thermal stability of double-ceramic-layer thermal barrier coatings with various coating thickness[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006,433(1/2):1-7.
- [3] XU Z H, HE L M, MU R D, et al. Double-ceramic-layer thermal barrier coatings of La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/YSZ deposited by electron beam-physical vapor deposition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009,473(1/2):509-515.
- [4] XIE H, XIE Y C, YANG G J, et al. Modeling thermal conductivity of thermally sprayed coatings with intrasplat cracks [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2013,22(8):1328-1336.
- [5] 项建英,陈树海,黄继华,等.稀土锆酸盐热障涂层材料研究进展[J].材料导报,2012(1):147-152.
- [6] DONG H, YANG G J, LI C X, et al. Effect of TGO thickness on thermal cyclic lifetime and failure mode of plasma-sprayed TBCs[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014,97(4):1226-1232.
- [7] LIU T, CHEN X, YANG G J, et al. Properties evolution of plasma-sprayed La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> coating induced by pore structure evolution during thermal exposure[J]. Ceramics International, 2016,42(14):15485-15492.
- [8] 张红菊.多元稀土氧化物掺杂二氧化锆基热障涂层的制备及热循环性能研究[D].北京:北京航空航天大学,2010.
- [9] 王璟,白书欣,李顺,等. 大气等离子喷涂锆酸镧热障涂层[J]. 金属热处理,2010,35(4):24-28.
- [10] 王青,王亚平,丁秉钧. 热障涂层隔热性能研究进展[J]. 功能材料,2013,44(23):3363-3367.