

纳米 YSZ 热障涂层隔热行为研究

吕艳红, 吴子健, 唐建新, 张虎寅

(钢铁研究总院七室, 北京 100081)

摘 要: 通过测试等离子喷涂纳米氧化钇稳定氧化锆热障涂层的热扩散率、比热容及密度, 得出涂层的热导率, 借以评价涂层的隔热效果。借助 X 射线衍射和扫描电镜测定涂层的晶粒度和微观形貌。结果表明, 从室温至 900 °C 涂层的热导率范围为 0.5565 ~ 0.6479 W/(m·K), 涂层中存在大量未完全熔化的纳米颗粒和小孔径孔隙, 对降低涂层的热导率, 提高涂层的隔热性能极为有利。

关键词: 纳米 YSZ 热障涂层; 热导率; 隔热效果

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289 (2006)01-0024-04

Study on the Heat Insulating Behavior of Nanostructure YSZ Thermal Barrier Coatings

LU Yan-hong, WU Zi-jian, TAN Jian-xin, ZHANG Hu-yin

(central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract: The thermal diffusivity, specific heat and density of Yttria Stabilized nanostructured Zirconia (YSZ) thermal barrier coatings (TBCs) were tested in order to estimate the heat insulating effect. In virtue of SEM and XRD the microstructure and grain size of coating were analysed. The results indicated that the thermal conductivity of the coating in the temperature range from room temperature to 900 °C was 0.5565 ~ 0.6479 W/(m·K). It was found that there existed a great deal unmolten fine particles and many micro-pores in the coatings, which were in great favor of reducing the thermal conductivity and improving the heat insulating effect.

Key words: YSZ nano-structured thermal barrier coatings; thermal conductivities; heat insulating effect

0 引 言

现代航空燃气涡轮发动机的发展趋势是大推力、高效率、低油耗和长寿命, 为了达到这些目标, 主要措施是提高涡轮发动机的进口温度。由于受高温合金熔点的限制, 进一步提高其工作温度的潜力已十分有限, 因此高温热障涂层 (TBCs) 已成为航空发动机制造技术中不可缺少的重要组成部分^[1]。而隔热效果是评价 TBCs 性能的一项重要技术指标, 它将直接关系到工件工作温度的高低。文中采用大气等离子喷涂制备纳米氧化钇稳定氧化锆 (YSZ) TBCs, 测试涂层从室温至 900 °C 的热导率, 探讨了纳米 TBCs 在高温下的隔热行为。

1 试 验

1.1 试验材料

收稿日期: 2005-12-22; 修回日期: 2006-01-04

作者简介: 吕艳红(1976-), 女(汉), 河北景县人, 讲师, 硕士生。

选用湖北地大纳米材料有限公司生产的氧化钇稳定氧化锆 (6% Y₂O₃·ZrO₂, YSZ) 纳米团聚粉末, 平均粒径 45~70 μm (见图 1 所示)。将材料喷涂在石墨基体上。

1.2 试验方法

1.2.1 涂层制备方法

采用 PS-50kW 大气等离子喷涂设备制备纳米 YSZ 热障涂层, 涂层制备工艺参数见表 1 中所示。

1.2.2 涂层热扩散率测试

按照 GJB1201.1-91 《固体材料高温热扩散率试验方法激光脉冲法》测试涂层的热扩散率。测试前将涂层从基体上取下, 磨制成规格为 φ 10×1.5 mm 圆片, 试样两平行面的平行度小于 0.02。

试验委托航天工业总公司检测分析中心进行测试。测试设备为激光导热测定仪。样品两件, 测试温度点为室温, 400、600、和 900 °C。

表 1 等离子喷涂纳米 YSZ 热障涂层的工艺参数

Table 1 Spraying parameters for nanostructured YSZ TBCs of APS

电流/A	电压/V	送粉气流量/(m ³ /H)	送粉速度/(g/min)	喷涂速度/(mm/s)	喷涂距离/mm	等离子气流量/(m ³ /H)
400	75	N ₂ :1.0	15	260	120	N ₂ :1.5; H ₂ :0.6

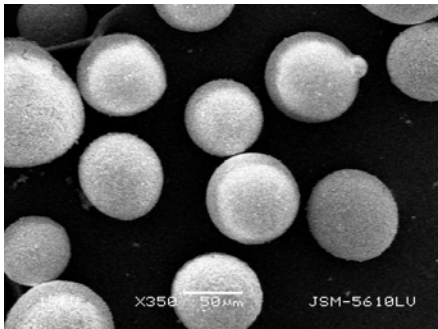


图 1 纳米 YSZ SEM 形貌

Fig.1 SEM micrograph of nanostructured YSZ

1.2.3 比热容测试

使用 DSC 差热扫描量热仪 (Differential Scanning Calorimetry, NETZSCH DSC204 型)测试室温至 400 ℃的定压比热容 C_p , 委托北京科技大学冶金系高温热分析试验室进行测试, 测试样品两件。

1.2.4 密度及涂层结合强度测试

根据 GB5163-85 《可渗性烧结金属材料-密度的测定》测试涂层密度。

采用相同的工艺参数, 以 MCrAlY 作为结合底层, 纳米 YSZ 团聚体粉末作为面层, 在 $\phi 40$ mm 园的高温合金 (GH660) 基体上喷涂厚度为 0.3 mm 的涂层。根据 GB8642-88 标准测定涂层与基体的结合强度。试验所得结果为同一喷涂条件下的 5 个试样结合强度的平均值。

热导率通过式 (1) 得出：

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho$$

(1)

式中： λ 为热导率, 单位为 W/(m×K)； α 为热扩散率, 单位为 m²/S； C_p 为定压比热容, 单位为 J/(kg×K)； ρ 为密度, 单位为 kg/m³。

借助扫描电镜和 X 射线衍射仪分析涂层的微观形貌和晶粒度。

2 试验结果及分析

2.1 测试结果

2.1.1 热扩散率测试结果

涂层的热扩散率测试结果见表 2 中所示。

从表中数据可知, 纳米 YSZ TBCs 的热扩散率随着温度的升高略有下降。从室温至 900 ℃, 涂层的热扩散率范围为： $2.05 \sim 2.41 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, 传统热障涂层的热扩散率范围为 $2.35 \sim 2.96 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[2], 可见与传统涂层相比, 纳米热障涂层的热扩散率有一定程度的下降。

表 2 纳米 YSZ TBCs 热扩散率测试结果

Table 2 The thermal diffusivity of nano-structured YSZ TBCs

温度/℃	热扩散率/ $10^{-7}(\text{m}^2/\text{s})$	
	1#涂层	2#涂层
室温	2.37	2.41
400	2.29	2.32
600	2.21	2.25
750	2.13	2.16
900	2.05	2.07

2.1.2 比热容测试结果

图 2 为比热容测试曲线。由图 2 可看出, 从室温至 400 ℃, 纳米 YSZ TBCs 的比热容变化不大, 在 400 ℃时两个样品的比热容分别为 0.587 J/(g·k) 和 0.534 J/(g·k)。

2.1.3 密度及结合强度测试结果

纳米 YSZ 热障涂层密度为 4.58 (g/cm³)。测得等离子喷涂纳米 YSZ 热障涂层同基体材料间的平均结合强度为 40 MPa, 断裂发生在涂层与基体的结合处。

2.1.4 热导率计算

根据以上测试结果, 取涂层在 400 ℃时的定压比热容作为计算值, 利用式(1)计算出涂层从室温至 900 ℃的热导率范围为 0.5565 ~ 0.6479 W/(m×K)之间。且随着温度升高, 涂层热导率降低。

2.1.5 微观分析

根据涂层衍射线的宽化 (涂层衍射图谱见图 3 所示), 以硅标准样品的衍射线宽度作为仪器宽度,

并假定无晶格畸变内应力，由谢乐（Scherrer）公式计算出相应于不同晶面法线方向的晶粒尺寸的大

小，结果如表 3 所示：

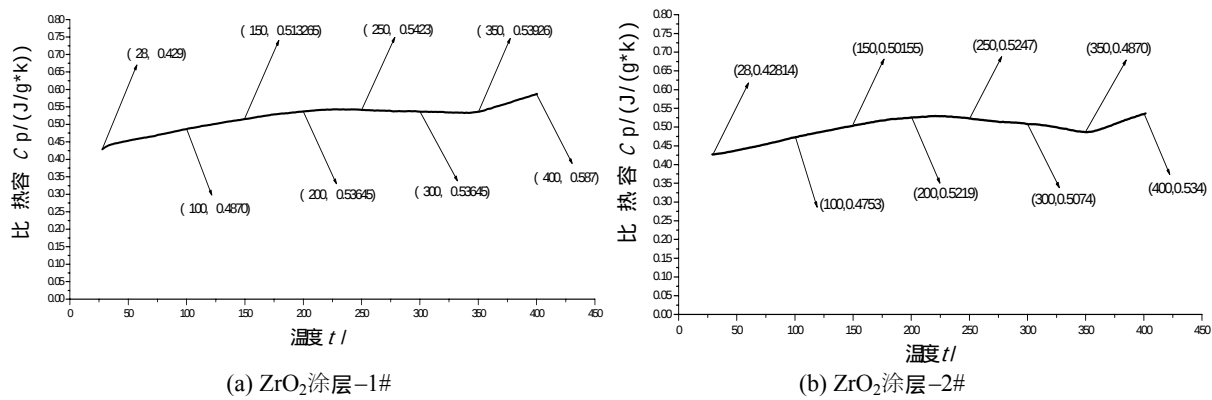


图 2 纳米ZrO₂TBCs比热容测试曲线
Fig. 2 The specific heat (Cp) curves of the nanostructured YSZ TBCs

表 3 纳米 YSZ TBCs 不同晶面法线方向的晶粒度

Table 3 The grain size in different normal directions of nano-structured YSZ TBCs

hkl	111	200	220	311	222	400	331	420	422
D _{hkl} (nm)	66.2	79.9	44.2	59.4	29.9	110	41.5	47.6	45.4

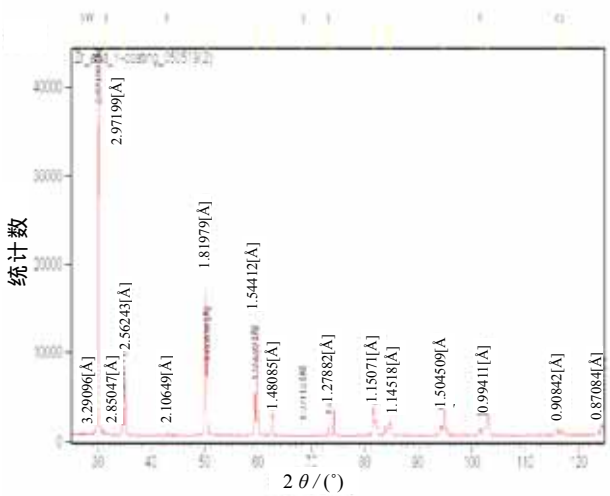


图 3 纳米 YSZ 热障涂层的 X 射线衍射图
Fig.3 The XRD pattern of YSZ nano-structured TBCs

图 4 为纳米 YSZ TBCs 的微观形貌。由图 4 和表 3 可知，涂层中存在大量的未完全熔融的纳米颗粒，颗粒尺寸在 30 ~ 110 nm 之间，涂层微观表面较疏松，存在大量的孔径 < 1 μm 的微孔。

2.2 结果分析

影响热障涂层隔热效果的主要因素包括：涂层自身的导热系数及涂层厚度^[3]。但是涂层厚度增加

导致工件附加载荷增加和涂层结合强度下降，造成工件使用寿命下降。因此涂层自身的导热系数是较为关键的因素，它能直接反映热障涂层的隔热效果。研究涂层的隔热行为可以从涂层热导率的影响因素着手分析，而热导率则与涂层的显微结构有密切的关系。

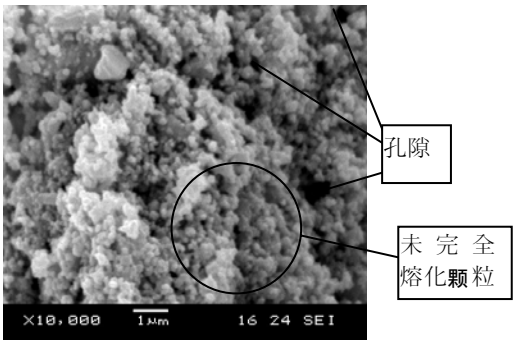


图 4 纳米 YSZ 热障涂层表面形貌
Fig.4 SEM surface morphology of nano-structured YSZ TBCs

2.2.1 涂层中的颗粒尺寸对热导率的影响

1 200 ℃ 以下在YSZ电绝缘晶体中，传递热能主要是通过声子来进行。导热系数与声子平均自由程成正比，当YSZ陶瓷材料的晶粒尺寸小于声子平

均自由程时,晶界对声子的传播起到散射作用,散射的结果将要降低声子的平均自由程,陶瓷材料的导热系数也将随之降低。即晶界光电子散射的增强降低了涂层的热导率^[4]。因此涂层材料尺寸的减小能大大降低涂层的热导率,特别是涂层材料为纳米结构材料时,这种变化尤为明显^[2]。纳米YSZ热障涂层存在大量粒径小于110 nm的颗粒(见表3和图4),这些晶粒对声子起到强烈的散射作用。而对于传统的TBCs涂层,其微观结构呈现明显的层状晶界,不存在小尺寸颗粒(见图5),晶界对于声子的传播散射作用微乎其微。因此纳米YSZ热障涂层热导率比传统涂层有明显的下降。

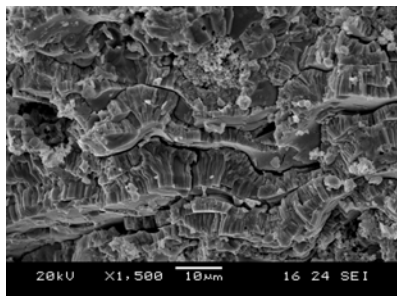


图 5 传统热障涂层表面形貌

Fig.5 SEM surface morphology of traditional TBCs

2.2.2 涂层孔隙对热导率的影响

YSZ热障涂层的热导率随微孔尺寸减小及孔隙率的增加而降低,分散的球状微孔可显著降低涂层的热扩散率^[5]。由图4可知涂层中存在大量的孔隙直径 $<1\text{ }\mu\text{m}$ 的球状微孔。这些小尺寸孔隙能引起强烈的声子散射,从而降低YSZ热障涂层的热导系数^[1]。涂层孔隙适当增加,涂层密度会相应下降,这也会引起涂层热导率降低。

3 结 论

(1) 纳米 YSZ 热障涂层具有比常规热障涂层更低的热导率, 从室温至 900 °C 时涂层的热导率范围在 0.5565 ~ 0.6479 W/(m·K), 约为传统热障涂层的 50 %, 且随着温度的升高, 涂层的热导率逐渐降低。

(2) 纳米涂层中小尺寸颗粒和大量球状微孔的存在, 降低了涂层的热导率, 明显的增强了涂层的隔热效果。

参考文献：

- [1] 张重远, 李美姮, 孙晓峰, 等. 单晶高温合金热障涂层的循环氧化行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(2): 111-114.
- [2] Chungen zhou, Na Wang, Zhenbo Wang, et al. Thermal cycling life and thermal diffusivity of a plasma-sprayed nanostructured thermal barrier coating [J]. Scripta aaterialia, 2004, 51: 945-948.
- [3] 宫声凯, 邓亮, 等. 陶瓷热障涂层的隔热效果研究 [J]. 航空学报, 2000, 21: 25-29.
- [4] Kear B H, Skandang. Thermal spray processing of nanoscale materials [J]. Nanostruct Mater, 1997, 8(6): 765-769.
- [5] Guo H B, Vaßen R, Stöver D. Thermophysical properties and thermal cycling behavior of plasma sprayed thick thermal barrier coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 192: 48-56.

作者地址:北京市海淀区学院南路 76 号 100081

钢铁研究总院7室 Tel : (010) 62182731

E-mail: lvh7680@126.com

(上接第 23 页)

- [1] J.I.C.里霍维奇.多元共渗 [M]. 李貽锦, 赵鹭华译. 北京:机械工业出版社, 1983:96-282.
- [2] 金秋云, 徐柏林, 等. 稀土硼铝共渗膏的研制及生产应用[J].应用能源技术, 2000, 60(2):4-5.
- [3] 陈九磅, 刘少光, 束德林, 等. 5CrMnMo 钢膏剂硼铝共渗层的高温磨损特性 [J]. 金属热处理, 2001 (2):8-10.
- [4] 欧雪梅, 倪振尧. 膏剂渗硼不装箱法的工艺研究与分析 [J]. 中国矿业大学学报, 1998, 2(27):200-203.
- [5] 章为夷, 等. 硼砂型固体渗硼剂的应用 [J]. 金属热处理, 1996 (4):10-12.
- [6] 陶锡麒, 刘小林. 膏剂渗硼剂的研究 [J]. 机械工程材料, 1999, 23(2):44-46.
- [7] 吉泽升. 多元渗硼技术及其应用 [M]. 北京:机械工业出版社, 2004:1-10.
- [8] 金秋云, 等. 稀土硼铝共渗膏的研制及生产应用 [J]. 应用能源技术, 2000 (2):4-5.
- [9] 唐明华. 模具钢稀土硼铝共渗的研究和应用 [J]. 材料保护, 2003, 36(3):42-44.

作者地址：山东省东营市北二路 271 号 257061

Tel: (0546) 8392378; E-mail: whfang3@126.com