

表面陶瓷层厚度对 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ 热障涂层 热冲击性能的影响

张红松¹, 时 蕾²

(1. 河南工程学院 机械工程系, 郑州 451191; 2. 郑州铁路职业技术学院 机车车辆系, 郑州 450007)

摘 要: 稀土锆酸盐与 8YSZ 所组成的双陶瓷层涂层是目前热障涂层领域研究的热点, 而陶瓷层厚度对其热冲击性能有着显著影响。采用有限元软件 ANSYS 研究了表层厚度对 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ 热障涂层淬冲击热应力的影响, 并与单一 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层进行了比较。结果表明, 在 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ 涂层的表面处具有最大的径向热冲击应力, 最大轴向应力则存在于陶瓷层/金属粘结层界面处, 涂层各处剪应力基本相当。涂层表面及两陶瓷层界面处的径向热应力随表层厚度的增加而减小, 陶瓷层/粘结层界面处径向应力则随表层厚度增加而增大。每个界面处的轴向应力随表层厚度增加而降低, 而剪应力绝对值则随表层厚度增加而增大。与单一 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层相比, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ 涂层的热应力明显偏小, 说明增加涂层的层数有利益改善涂层的抗热冲击性能。

关键词: 热障涂层; 有限单元法; 热冲击性能; 热应力

中图分类号: TG174.453 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)02-0076-06

Influence of Surface-layer Thickness on Thermal-shocking Property of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ Thermal Barrier Coatings

ZHANG Hong-song¹, SHI Lei²

(1. Department of Mechanical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191; 2. Department of Locomotive and Rolling Stock, Zhengzhou Railway Vocation Technical College, Zhengzhou 450007)

Abstract: Double-ceramic-layer thermal barrier coatings (TBCs) of rare earth zirconates and 8% yttria stabilized zirconia are the focal point. Thickness of surface-layer has an important impact on the thermal-shocking property of TBCs. The influence of surface-layer thickness on water-quenching thermal stress in $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ thermal barrier coating was investigated by ANSYS, compared with that in single $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coating. The results indicate that the highest radial thermal stress exists on the surface of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ TBCs, and the highest axial thermal stress exists at ceramic-layer/bonding coat interface, however, shear stresses at different locations in TBCs are in the same order. Radial stress at top-surface and interface between two ceramic-layers reduces gradually with increasing surface-layer thickness, however, the radial stress at the ceramic-layer/bonding coat interface is proportional to the surface-layer thickness. Axial stress at each interface is inverse-proportional to the thickness of the surface-layer, however, the absolute value of shear thermal stress increases with increasing thickness of the surface-layer. Thermal stress in double-ceramic-layer TBCs is lower than that in single-ceramic-layer TBCs. Increasing number of the layer can improve the thermal-shocking property of thermal barrier coatings.

Key words: thermal barrier coatings; finite element method; thermal-shocking property; thermal stress

0 引言

为使航空发动机燃烧室、叶片等关键热端部件能够在高温环境下正常工作并提高发动机的燃油经济性。最常用的措施是采用等离子喷涂法或电子束物理气相沉积技术在这些热端金属部件表面制备热障涂层^[1-2]。热障涂层要想充分的发挥其功能,首先必须牢固地定在发动机的关键热端金属部件表面,再者就是在高温下具有良好的隔热性能^[3]。

目前,氧化钇部分稳定氧化锆(Partial Y_2O_3 stabilized ZrO_2 ,简称 PYSZ)因其较低的热导率、较高的热膨胀系数,成为现役的主要热障涂层。然而,YSZ 陶瓷在高温下长时间工作时,会发生 t' 相向四方相和立方相的转变,而后立方相会进一步转变为单斜相,同时伴随有 3%~6% 的体积变化。相变及体积变化往往会在涂层内部产生裂纹,加速涂层的剥落失效^[3-5]。

为克服 YSZ 热障涂层的不足,迫切需要寻求新型热障涂层用陶瓷来替代 YSZ。因而,寻求新型热障涂层陶瓷材料成为该领域的研究热点。在已经报道的热障涂层用陶瓷材料中,化学式为 $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (A 代表稀土元素)稀土锆酸盐被认为是最具潜力的新型陶瓷材料,该类材料的热导率在 1.1~1.8 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ 之间,而且在 1 500 $^\circ\text{C}$ 下长时间工作仍具有良好的高温相稳定性能。但该类材料的热膨胀系数仅仅与 YSZ 相当。众所周知,由于表面陶瓷层材料与金属粘结层热膨胀性能差异过大而引起热应力已经被公认为是热障涂层剥落失效的主要原因之一^[6-11]。为克服稀土锆酸盐在热膨胀方面的不足,广大学者认为制备多层热障涂层是最为有效的解决途径。因而,近几年来,双陶瓷层热障涂层性能的研究最为引人注目^[12-13]。

热障涂层在服役过程中,一方面表面陶瓷层要面对高温的工作环境,另一方面还要用合适的冷却技术降低基体的温度,因而热障涂层要承受不停的热冲击作用。为了考察热障涂层在高温下耐热冲击的性能,采用有限元计算水淬热冲击过程中涂层热应力是考察热障涂层热冲击性能的有效途径^[14-16]。文中采用大型有限元软件 ANSYS 计算了 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ 涂层各界面的冲击热应力,希望能为实际制备该类涂层提供数据支持。

1 计算模型

由于大多数文献中所报道的热障涂层多为圆柱形,因而文中考察的涂层试样采用直径 36 mm 的圆柱形。在计算涂层的热冲击应力时,根据涂层试样的对称性,将问题简化为二维问题并取其一半作为考察对象,简化后的涂层结构如图 1(a)所示。由于试样为圆柱形,在图 1(a)中,Y 代表圆柱形涂层试样的中心对称线,X 代表从涂层试样中心线至边沿的距离,这里称为横向距离,其取值范围是 0~18 mm。Ni 基体厚度为 10 mm,而位于镍基体之上的 NiCoCrAlY 粘结层的厚度为 0.1 mm。NiCoCrAlY 粘结层之上为 PYSZ 陶瓷层,最上面是 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷层,两个陶瓷层的总厚度为 0.5 mm 且保持不变。在计算过程中, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 层的厚度分别取 0.1、0.2、0.3 和 0.4 mm,8YSZ 层的厚度则相应变化。

涂层的冲击热应力采用 ANSYS 软件(版本 10.0)的 PLANE13 单元进行直接的耦合计算(涂层有限元网格剖分如图 1(b)所示),并对问题作

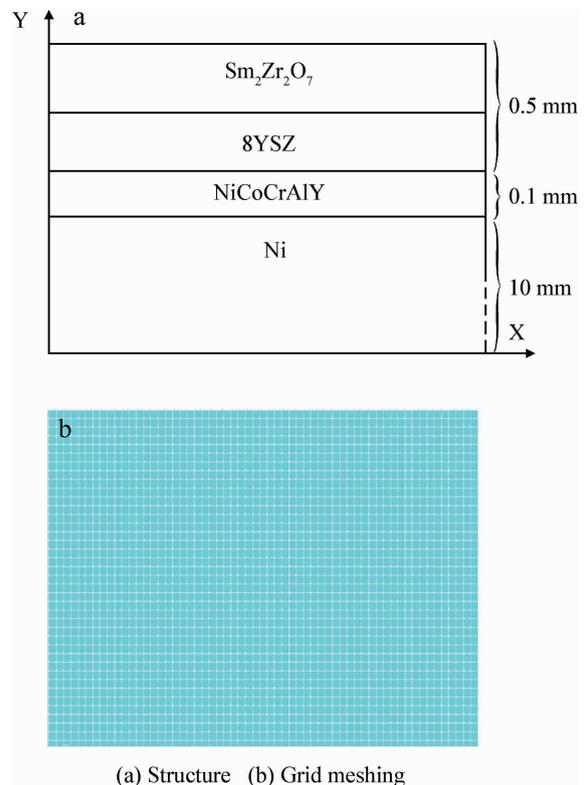


图 1 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ 涂层结构及网格剖分示意图
Fig. 1 Structure and grid meshing of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ thermal barrier coatings

如下简化:①忽略陶瓷层及金属粘结层显微组织的影响;②计算中所用到的热导率、热膨胀系数、密度、比热、弹性模量和泊松比等参数均不随温度而变化;③涂层中各单层之间的界面结合牢固;④整个涂层系统处于弹性变形状态。

涂层材料的热物理性能参数如表 1 所示,其中 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 8YSZ 涂层的参数由试验测得。热冲击过程中,试样的上下两个断面及右侧面在

热冲击过程中与水发生热对流,与水的对流系数为 $3\,000\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$,左侧面(即试样中心线所在面)作认为与水无热交换。根据试样条件,在时间 $t=0$ 时,整个试样具有均匀的温度 $T_s=1\,273\text{ K}$,然后将试样突然放入温度 $T_0=298\text{ K}$ 的水中,也即试样的上下两个断面及右侧面突然受到温差 $\Delta T=T_s-T_0=775\text{ K}$ 的热冲击。计算整个涂层系统从冷却开始 180 s 内热冲击应力的变化情况。

表 1 涂层材料的热物理性能参数

Table 1 Thermophysical parameters of coating materials

Materials	Thermal conductivity/ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Specific heat/ ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Thermal expansion	Poisson ratio	Elasticity modulus/ GPa	Density/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0.35	436	9.29	0.27	157	6 517.4
YSZ	1.1	656	8.2	0.25	48	6 037
NiCoCrAlY	16.1	501	11.6	0.3	214.5	7 320
Ni	73.9	460	16.4	0.312	150	8 880

2 结果与讨论

2.1 表层应力

图 2 是涂层表面的径向热应力随时间及横向距离的变化趋势。由图 2(a)可知,不同表层厚度 (S_m) 下涂层表面的径向热应力随时间的变化趋势基本一致。在 $t=10\text{ s}$ 时径向应力具有最大值,而后急剧下降,当 $t>60\text{ s}$ 后,该力达到一个稳定值,不再随时间变化。根据涂层径向应力随时间的变化趋势,在以下的研究中重点分析 $t=10\text{ s}$ 时涂层中热应力的分布。图 2(b)是 $t=10\text{ s}$ 时不同 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 厚度下涂层表面径向热应力沿横向距离的分布。由图可知,涂层表面存在较大的径向拉应力,而且在 $0<x<10\text{ mm}$ 范围内,4 种涂层表面的径向拉应力均在 $1\,100 \sim 1\,200\text{ MPa}$ 之间。在涂层的水淬热冲击试验中,裂纹往往最先从涂层表面产生,而后随着热冲击次数的增加,裂纹沿垂直于金属基体的方向逐渐向涂层内部延伸。而热冲击过程中涂层表面较大的径向拉应力则是裂纹产生和扩展的主要原因^[14-15]。从图 2(a)中还可以看出,涂层表面的径向热应力随着表层厚度的增加而减小。由于涂层表面的剪应力和轴向应力仅有几个 MPa,比径向应力及其余界面处应力要小的多,此处不再讨论。

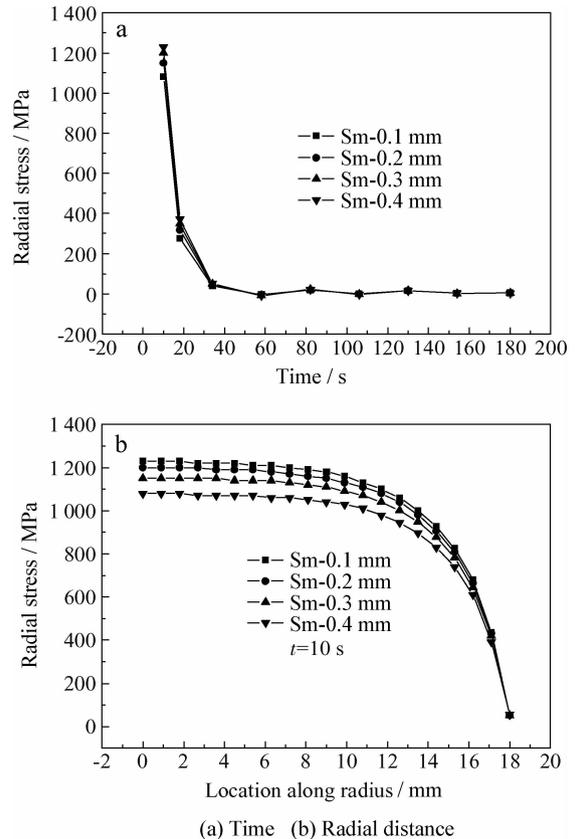


图 2 涂层表面径向热应力分布

Fig. 2 Distribution of radial thermal stresses on coating surface

2.2 两陶瓷层间界面处应力

图 3 是涂层两个陶瓷层之间界面处冲击热应力沿横向距离的分布情况。从图 3(a)可以看出,该界面处的径向热应力的分布趋势与涂层表面相同,但量级与表面相比要小的多。 $0 < x < 10$ mm 的径向应力值处于 120~240 MPa 之间,其数值同样随着表面层厚度的增加而减小。图 3(b)所示的轴向应力在 $0 < x < 16$ mm 范围内保持稳定,但在试样边缘处却发生从压应力状态向拉应力状态的突变。其突变值随着表面层厚度的增加而增

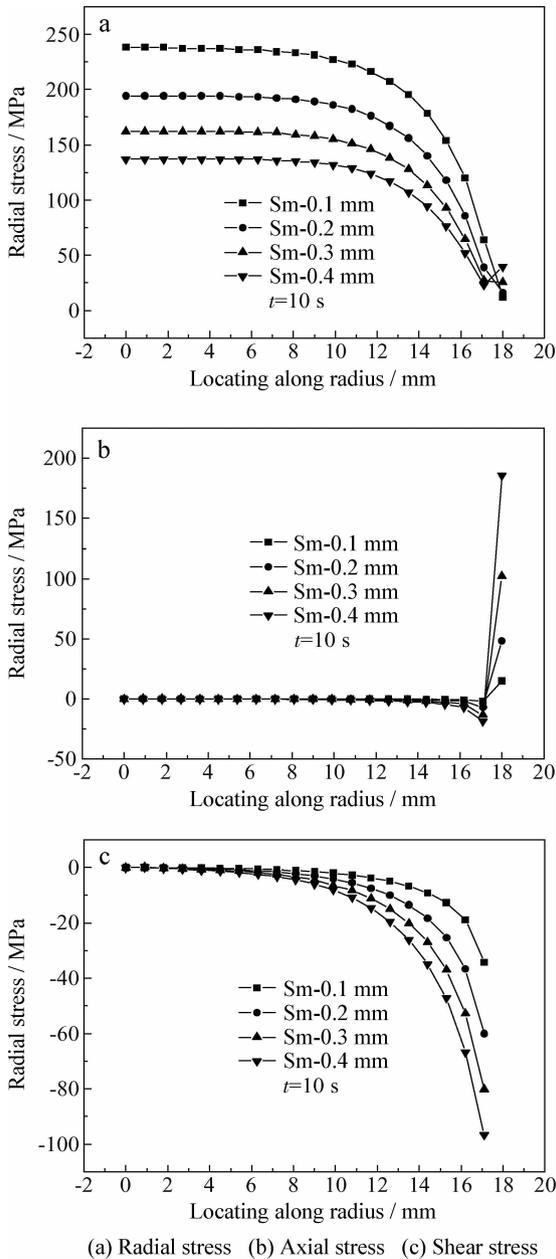


图 3 陶瓷层界面热应力分布

Fig. 3 Thermal stress distribution at ceramic-layer interface

加,该突变值在 30~175 MPa 之间。与径向应力和轴向应力分布相比,剪切应力虽然也在试样边缘处急剧变化,但主要处于压应力状态,其大小在 $-20 \sim -100$ MPa 之间,而且其绝对值也随表面层厚度增加而增大。该界面的轴向应力和剪应力的量级均大于表面层,较大的轴线应力和剪切应力易加速界面横向裂纹的产生和扩展,不利于涂层结合强度和工作寿命的提高,这也是双陶瓷层热障涂层经常在两陶瓷层界面处失效的主要原因,应设法予以改善^[12-13]。

2.3 8YSZ 层/粘结层界面处应力

图 4 是涂层系统中陶瓷层/金属粘结层界面

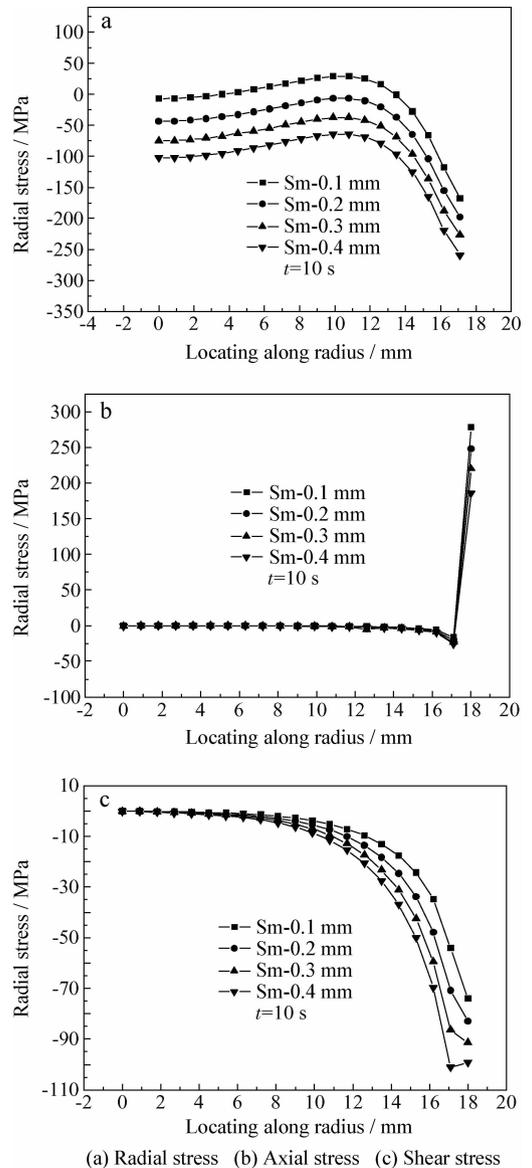


图 4 陶瓷层/粘结层界面处热应力分布

Fig. 4 Thermal stress distribution at ceramic-layer/bonding-layer interface

处的热应力分布图。从图 4(a)可以看出,该界面处的径向应力分布与涂层表面、陶瓷层界面处相比明显不同。首先在 $0 < x < 10$ mm 范围内,径向应力随着横向距离的增加而逐渐增大,而不是保持稳定。再者,整个横向距离范围内,径向应力均处于压应力状态,而且其在 $0 < x < 10$ mm 范围内应力量级在 $-100 \sim 0$ MPa 之间,该径向应力的绝对值与上述两个地方相比明显偏低。此外,随着表面陶瓷层厚度的增加,该径向应力的绝对值逐渐增加,这一点与上述两个地方的热应力完全不同。其轴向应力的分布于两陶瓷层界面处相似,只是其突变值在 $130 \sim 280$ MPa 之间,与两陶瓷层界面处相比偏大。图 4(c)所示的该界面处的剪切应力与两陶瓷层界面处相比,其分布不仅相似,而且量级及应力状态亦相同。该剪应力的绝对值同样与表层厚度成正比。该界面处较大的径向压应力可阻碍纵向裂纹的扩展,有利于涂层性能的改善,但较大的轴向应力突变及剪应力同样不利于涂层性能的改善。这也是热障涂层经常在陶瓷层/金属粘结层界面处脱落的主要原因

之一。

2.4 与单一 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层的对比

在对上述涂层界面冲击热应力分析的基础上,将该涂层表面及陶瓷层/粘结层界面处的径向应力与单一 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层进行了对比,结果如图 5 所示。由图 5 可知,单一 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层表面及陶瓷层/金属粘结层界面处的径向应力均大于 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ 双陶瓷层涂层。较大的冲击热应力往往预示着较低的热冲击寿命^[15-16],这表明在同等条件下, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ 双陶瓷层涂层的抗热冲击性能优于单一 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$,同时也意味着增加涂层的层数,有利于提高涂层的抗热冲击寿命。文献[15-16]分别研究了等离子喷涂和电子束物理气相沉积两种工艺制备的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 热障涂层的热冲击性能,得到 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 涂层的热循环寿命约为 150 次,单一 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层的仅为 30~35 次。 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 与 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层的热物理性能参数相近,因而可推测文中的计算结果是正确可信的。

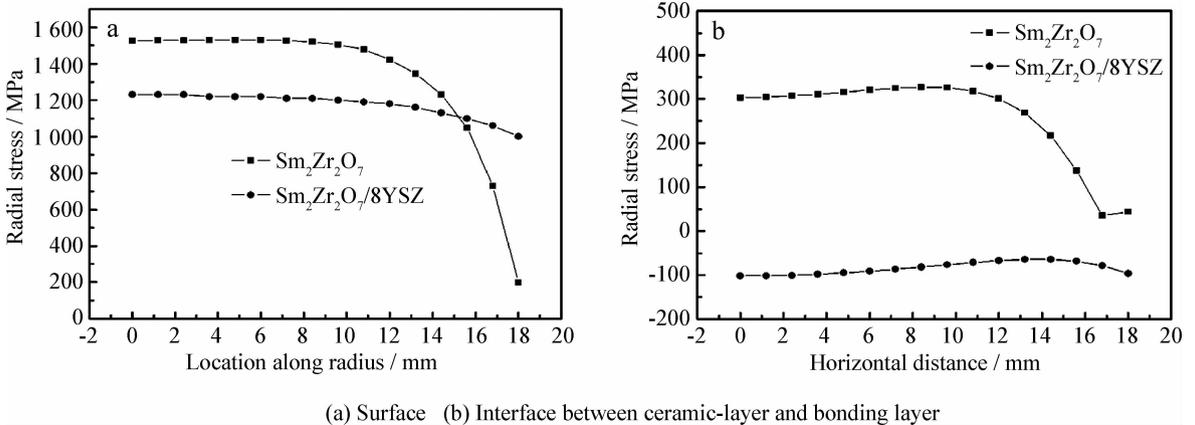


图 5 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 与 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层径向应力比较

Fig. 5 Comparison of radial thermal stresses between $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ and $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coatings

3 结论

(1) 在 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ 双陶瓷层涂层的界面处存在有较大的径向热应力。涂层表面及两陶瓷层界面处径向热应力在 $0 < x < 10$ mm 范围内保持稳定,且处于拉应力状态,并随表层厚度的增加而减小。而陶瓷层/粘结层界面处的径向应力则随横向距离的增加而增大,且处于压应力状态,其绝对值随表层厚度增加而增大。涂层表面径向应力最大,两陶瓷层界面处次之,陶瓷层/粘结层

界面处最低。

(2) $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ 双陶瓷层涂层界面处的轴向应力在沿横向距离分布趋势相似,随表层厚度的增加而降低。表层轴向应力最小,陶瓷层/粘结层界面处轴向应力最大。该涂层界面处的剪切应力均处于压应力状态,随横向距离的增加而减小。其绝对值随表层厚度的增加而增加。

(3) $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 双陶瓷层涂层的热应力明显小于单一的 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层,增加涂层的层数有利于提高涂层中的抗热冲击性能。

参考文献

- [1] 王铀, 王亮. 新型钨酸盐基热障涂层材料的研究进展[J]. 中国表面工程, 2009, 22(6): 8-18.
- [2] 李民, 程玉贤. 航空发动机用高温防护涂层研究进展. 中国表面工程, 2012, 25(1): 16-21.
- [3] Vaben R, Jarligo M O, Steinke T, et al. Overview on advanced thermal barrier coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(4): 938-942.
- [4] 李其连. 等离子喷涂 ZrO_2 热障涂层的热冲击破坏行为[J]. 中国表面工程, 2004, 17(3): 17-20.
- [5] 张红松, 朱涛, 魏媛. 钙钛矿及 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型热障涂层用陶瓷材料研究进展 [J]. 稀土, 2010(8): 75-80
- [6] Ochrombel R, Schneider J, Hildmann B, et al. Thermal expansion of EB-PVD yttria stabilized zirconia [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010(30): 2491-96.
- [7] Zhang H S, Liao S R, Yuan W, et al. Methods to reduce further thermal conductivity further of plasma sprayed thermal barrier coatings [J]. Advanced Materials Research, 2011, 230-232: 49-53.
- [8] Ling L, Qiang X, Chi W F, et al. Thermophysical properties of complex rare-earth zirconate ceramic for thermal barrier coatings [J]. Journal of American Ceramic Society, 2008(91): 2398-401.
- [9] Ling L, Wang F C, Ma Z, et al. Thermophysical properties of $(\text{Mg}_x\text{La}_{0.5-x}\text{Sm}_{0.5})_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_{7-x}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) ceramic for thermal barrier coatings [J]. Journal of American Ceramic Society, 2011, 94(3): 675-678.
- [10] Zhang H S, Liao S R, Dang X D, et al. Preparation and thermal conductivities of $\text{Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ and $(\text{Gd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_2\text{Ce}_2\text{O}_{6.9}$ ceramics for thermal barrier coatings [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 1226-30.
- [11] Wang L, Wang Y, Sun X G, et al. Finite element simulation of residual stress of double-ceramic-layer $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ thermal barrier coatings using birth and death element technique [J]. Computational Materials Science, 2012 (53): 117-127.
- [12] Wang L, Wang Y, Zhang W Q, et al. Finite element simulation of stress distribution and development in 8YSZ and double-ceramic-layer $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ thermal barrier coatings during thermal shock [J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 3540-51.
- [13] 张红松, 时蕾, 杨树森, 等. 高能等离子喷涂 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 热障涂层及其热冲击性能 [J]. 材料热处理学报, 2011(2): 112-118.
- [14] 陈虹, 胡利明, 任卫, 等. ZrO_2 陶瓷热障涂层的研究 [J]. 中国表面工程, 2000, 13(4): 12-16.
- [15] 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, 2006, A433: 1-7.
- [16] Xu Z H, He L M, Mu R D, et al. Double-ceramic-layer thermal barrier coatings of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ deposited by electron beam-physical vapor deposition [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 473: 509-515.

作者地址: 河南郑州新郑龙湖镇中山北路 1 号 451191
河南工程学院机械工程系
Tel: (0371) 6250 8765
E-mail: zhs761128@163.com

• 本刊理事单位介绍 •

上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心

上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心(简称“原材料中心”)由原上海进出口商品检验局化矿金、纺织和纸包等实验室组成,经事业单位法人登记,能独立承担第三方公正检验,对外开展业务活动。2002年8月原材料中心获得认监委及中国合格评定国家认可委二合一认可,2009年获中国质量认证中心质量管理体系认证证书。

原材料中心内设 2 个中心和 12 个科室,接受上海检验检疫局的委托,承担进出口石油及石化产品、有机化学品、无机化学品、矿产品、金属材料及其制品、工程材料、纺织材料、纺织品、轻工产品、食品接触材料、一次性卫生用品、纸张纸浆、包装等的实验室检测和检验工作,承担危险品分类鉴定与评估工作,以及与上述检测、检验、鉴定和评估相关的其他技术工作。与此同时,中心提供有关商品的检验服务及相关的技术咨询服务,并承担国家质量监督检验检疫总局指定的有关复验和仲裁检验任务。