

SiC 纤维/YSZ 复合热障厚涂层韧性及热震性能研究

马榕彬^{1,2}, 程旭东^{1,2}, 邹隽^{1,2}, 李秦煜^{1,2}, 黄霞²

(武汉理工大学 1. 材料复合新技术国家重点实验室; 2. 材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘要: 采用大气等离子喷涂(APS)技术, 以 $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ (8YSZ)和团聚的 P7216(8YSZ 和珍珠岩粉)粉末为原料, 在基体上制备了厚度大于 4 mm 的 SiC 纤维/YSZ(SFY)复合厚热障涂层, 通过扫描电子显微镜(SEM)分析了涂层的显微结构, 发现 SFY 涂层具有钢筋混凝土结构, 这种结构能够防止因为涂层厚度增加而引起的失效。此外, 基于计算机的断层成像技术分析热障涂层孔隙率的变化, 考察了 SFY 涂层和 YSZ 热障涂层的抗热震性能、断裂韧性以及热导率性能, 并探讨了纤维的增韧机制。研究表明, SFY 涂层具有更高的断裂韧性值和更好的抗热震性能, 25℃ 时 SFY 涂层的热导率为 0.632 W/(m·K), 大约是传统 YSZ 热障涂层热导率的一半。SiC 纤维对涂层内部裂纹的偏转和截止作用, 防止了裂纹扩散长大, 形成网状微裂纹结构, 有效提高了涂层的抗热震性能和断裂韧性。

关键词: SFY 复合热障涂层; 热导率; 断裂韧性; 热震

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Toughness and Thermal Shock of SiC Fiber/Yttria-stabilized-zirconia Composite Thick Thermal Barrier Coatings

MA Rong-Bin^{1,2}, CHENG Xu-Dong^{1,2}, ZOU Jun^{1,2}, LI Qing-Yu^{1,2}, HUANG Xia²

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Progressing, Wuhan 430070, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Using $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ (8YSZ) and agglomerated P7216 (8YSZ and Perlite powder) powders as raw materials, SiC fiber/YSZ (SFY) composite thick thermal barrier coatings (TBCs, >4 mm in thick) were prepared by Atmospheric Plasma Spray (APS) on substrate. The microstructures of columnar coating were analyzed by scanning electron microscope (SEM). It showed that SFY coatings had a reinforced concrete frame structure, which protected the coatings from failure caused by thickened coatings. Based on the technique of computed tomography, the porosity of TBCs were investigated. And the thermal shock, fracture toughness and thermal conductivity (TC) of both SFY and YSZ coatings were examined and discussed for the SiC fiber toughening mechanism. Test results showed that the SFY coatings had higher fracture toughness and better thermal shock resistance than the YSZ TBCs. At 25℃, the TC of SFY coatings was 0.632 W/(m·K), about 50% reduction of typical APS YSZ TBCs. Data from this study showed that the SiC fiber effectively hindered crack growth and diffusion by crack deflection and crack termination of SFY coating, which was beneficial for growing of the reticular microcrack and improving thermal shock resistance and fracture toughness.

Key words: SFY composite thermal barrier coatings; thermal conductivity; fracture toughness; thermal shock

随着航空航天技术的发展, 高速飞行器对于表面热障涂层的隔热性能要求越来越高, 现有的热障涂层难以满足其使用要求。近年来, 国内外学者对于热障涂层的研究主要集中在掺杂稀土元素、开发新型陶瓷材料和新型涂层结构等方面^[1-4]。研究表明, 涂层的厚度每增加 25.4 μm , 其隔热性能提高 4~9 $^{\circ}\text{C}$ ^[5]。但是由于制备工艺以及涂层材料自身热物性限制, 涂层的厚度很难超过 1.5 mm^[6], 因此其隔热效果受到较大的限制。

因此, 本工作采用大气等离子喷涂工艺制备了具有类似“钢筋混凝土”结构的 SiC 纤维和 YSZ 陶瓷复合厚热障涂层。利用扫描电子显微镜(SEM)对于涂层的形貌以及纤维状态进行观察, 并对涂层的热冲击性能和断裂韧性进行测试。

1 实验方法

1.1 涂层制备

实验以 8%Y₂O₃ 部分稳定的 Zr₂O₃(8YSZ)为主体材料, NiCoCrAlY 为粘接层和团聚的 P7216(8YSZ 和珍珠岩粉)复合粉末为过渡层材料, 利用 APS 在基体上制备 SFY 厚热障涂层。

在进行喷涂之前, 将壁厚为 2.5 mm 的不锈钢管 ($\phi 60$ mm)放入乙醇溶液中超声清洗 15 min, 然后对其表面进行喷砂处理以增强涂层与基底间的粘结强度。采用 APS-3000 等离子喷涂设备进行喷涂, 喷涂工艺参数如表 1 所示。第一步: 在预处理后的基底上喷涂 NiCoCrAlY 粘接层, 厚度约 0.1 mm; 再在粘结层上喷涂厚度约为 1 mm 的 8YSZ 陶瓷涂层; 然后用 SiC 纤维缠绕其上, SiC 纤维的缠绕厚度大约为 0.1 mm。第二步: 喷覆 P7216 复合粉末制备厚度约为 0.2 mm 的过渡层, 用以改善纤维与涂层之间的润湿性, 增强纤维与陶瓷层之间的结合力; 再在过渡层上重复喷涂 0.5~1 mm 厚的陶瓷涂层, 并再用 SiC 纤维缠绕。第三步: 如此循环操作, 制备出厚度大于 4 mm 的 SFY 涂层, 涂层的截面形貌如图 1 所示。

表 1 等离子喷涂参数

Table 1 Spraying conditions of atmospheric plasma spray

Spraying condition	Parameter
Are current/A	450
Primary plasma gas flow/(L · min ⁻¹)	Ar (0.55)
Secondary plasma gas flow/(L · min ⁻¹)	N ₂ (0.3)
Powder carrier gas	N ₂
Powder feed rate/(g · min ⁻¹)	20
Spray distance/mm	85

采用同样的喷涂工艺参数制备了以 NiCoCrAlY 为粘接层, 8YSZ 陶瓷为顶层涂层, 与厚度约为 1.5 mm 的 YSZ 热障涂层作为对比试样, 分析纤维对于涂层性能的影响。

1.2 显微结构分析

采用日本 JEOL 公司生产的 JSM25610LV 型扫描电镜观察 SFY 复合厚热障涂层中的纤维与陶瓷层之间的交互作用, 并运用 Image J 软件对于涂层的孔隙率进行分析。

1.3 涂层性能测试

采用压痕法测试涂层样品的断裂韧性, 压头载荷为 30 kg, 持续加压时间为 15 s, 测量裂纹长度并记录。在不同涂层试样上随机取 5 个点求平均值, 作为有效的裂纹长度。涂层的断裂韧性值根据以下方程计算^[7]:

$$K_{IC} = 0.016(E/H)^{1/2}(P/C^{3/2}) \quad (1)$$

式中: K_{IC} 是断裂韧性值; P 是加载载荷; E 是杨氏模量, H 是维氏硬度; C 是裂纹长度。

将 SX2-12-16A 厢式电阻炉温度设定为 1000 $^{\circ}\text{C}$, 待温度达到后, 将完整的涂层试样送入炉内保温 5 min 后取出, 自然冷却到室温 20 $^{\circ}\text{C}$ 作为一个循环(记为热冲击一次)。重复以上热循环过程直到涂层的表面剥落区域(开裂、分层)达到整个涂层表面积的 10%, 记录此时的循环次数作为涂层热震性能参数, 取三个不同的试样测试求平均值。试验参照国家标准 Q/AVIC06016.1-2013。

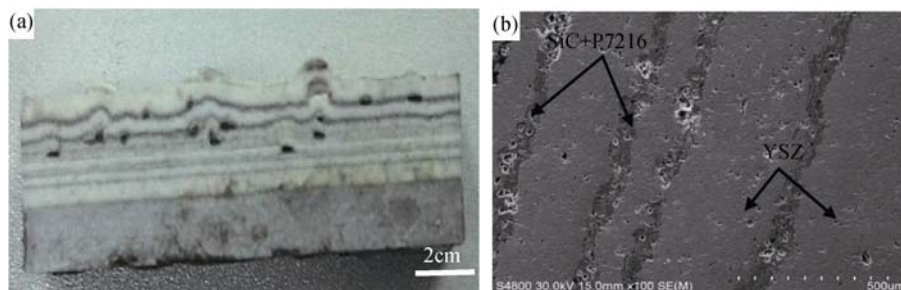


图 1 SFY 复合热障涂层的截面宏观形貌(a)和扫描电镜照片(b)

Fig. 1 (a) Macro morphology and (b) SEM image of cross-section of SFY composite TBCs systems

采用激光导热仪测试涂层的热导率, 测试标准参照 GJB1201.1-91。

2 结果与讨论

2.1 涂层结构

从图 2 可以发现, 在 SiC 纤维与 YSZ 接触面处存在大量裂纹, 裂纹在纤维缠绕区内聚集扩散, 有效地降低了涂层的残余应力, 并且由于纤维与涂层的交互作用形成了如图 2(b)所示的“钢筋混凝土”结构, 有效增强了涂层的韧性和强度。这种结构为 SFY 复合厚热障涂层提供了稳固的结构基础, 使得喷涂制备更高厚度的涂层成为可能。如图 3 所示, 由于 SiC 纤维对于裂纹的偏转和截止作用, 阻止了涂层内裂纹的扩散和长大, 这种微观行为有利于形成具有更好韧性的网状龟裂纹结构, 使得涂层具有良好的抗开裂能力和热震性能。

2.2 涂层断裂韧性

采用压痕法测量涂层的断裂韧性, 两种涂层各选取五个试样, 每一个试样上随机选取五个点, 加载相同的载荷 P , 测量裂纹的长度, 五个点的裂纹长度平均值作为试样有效裂纹长度 C 。涂层试样的硬度值 H 采用相同的方法获得。假定 YSZ 涂层和

SFY 复合涂层具有相同的杨氏模量 E , $E=34 \text{ GPa}^{[8]}$ 。根据方程(1)计算出涂层的断裂韧性如表 2 所示。

根据表 2 数据, YSZ 涂层的平均断裂韧性为 $1.13 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 小于文献报道的 YSZ 涂层断裂韧性 ($1.35\sim 3.30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)^[7-9], 这可能是由于文献的涂层较薄。相较于 YSZ 涂层, SFY 复合涂层试样的断裂韧性波动较大, 这主要是因为涂层制备过程中纤维的分布不均, 导致不同涂层试样之间的纤维密度不同, 纤维含量高的试样断裂韧性较高。SFY 复合涂层的平均断裂韧性为 $1.67 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 高于 YSZ 涂层的断裂韧性, 表明 SiC 纤维能够有效提高复合涂层的断裂韧性, 改善涂层对于自身厚度的耐受性。

2.3 涂层抗热震性能

SFY 复合涂层和 YSZ 涂层试样的热震测试结果及其涂层厚度如表 3 所示, 从表 3 可以看出, SFY 复合涂层的热震性能明显优于 YSZ 涂层, 而且当涂层厚度较大时, SFY 复合涂层的热震寿命是 YSZ 涂层的 2.2 倍。SFY 涂层良好的抗热震性能主要归因于其较大的裂纹密度和显著的网状微裂纹结构, 如图 4 所示。具有网状微裂纹结构或是具有较高的孔隙率的涂层其抗热震性能较高^[10-13]。

2.4 涂层热导率

采用激光导热仪测得 SFY 复合厚热障涂层在常

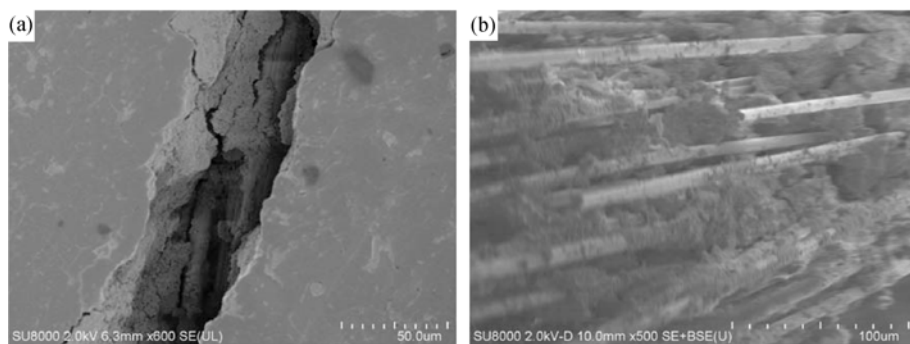


图 2 SFY 复合热障涂层截面的 SEM 照片(垂直于轴向)

Fig. 2 SEM images of the cross-section of the SFY composite TBCs (perpendicular to the axial)

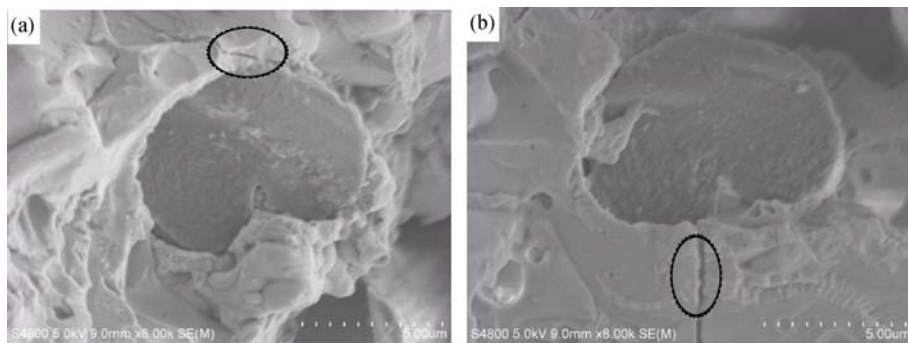


图 3 SiC 纤维/YSZ 复合热障涂层中的纤维增韧机制

Fig. 3 Toughening mechanism of fiber in the SiC fiber/YSZ composite TBCs

(a) Crack deflection; (b) Crack termination

表 2 两种涂层试样的断裂韧性值
Table 2 Fracture toughness of two types of coating

Coating ID	YSZ- K_{IC} / (MPa·m ^{1/2})	SiC fiber/YSZ- K_{IC} / (MPa·m ^{1/2})
1	1.11	1.53
2	1.17	1.74
3	1.11	1.89
4	1.13	1.82
5	1.12	1.37
Average value	1.13	1.67

表 3 SFY 复合热障涂层和 YSZ 涂层的热震寿命及其涂层厚度
Table 3 Number of sustained cycles for SFY composite TBCs and YSZ coatings, and the corresponding coating thickness

Coating ID	SiC fiber/YSZ		YSZ	
	Thickness /mm	Cycles	Thickness /mm	Cycles
6	4.33	53	1.53	20
7	4.24	52	1.47	23
8	4.15	55	1.42	29
Average	4.24	53.3	1.47	24

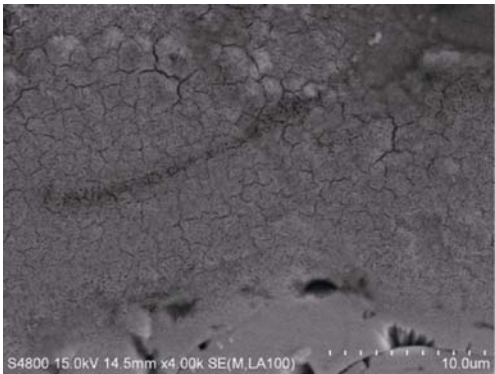


图 4 SiC 纤维/YSZ 复合热障涂层热震后的表面裂纹形貌
Fig. 4 Surface crack growth pattern of SiC fiber/YSZ composite TBCs after thermal shock

温下(25℃)的热导率为 0.632 W/(m·K), 涂层的热导率是传统的 YSZ 涂层热导率的一半, 并且小于第二代稀土元素和 YSZ 复合热障涂层的热导率^[14-15]。SFY 涂层的热导率较低主要是因为其具有较高的孔隙率, 而孔隙率较高有利于降低涂层的热导率, 在不破坏涂层结构的情况下, 孔隙率越高涂层的热导率越低。采用 ImageJ 图像分析软件分别对 SFY 复合热障涂层和 YSZ 涂层的 SEM 照片进行分析, YSZ 涂层的孔隙率为 7.7%, 接近于文献报道数值(6%~9%)^[16], SFY 复合热障涂层的孔隙率是 18.5%, 远远高于 YSZ 涂层的孔隙率。较高的孔隙率也是涂层具有良好的抗热震性能的原因之一。

3 结论

采用 APS 制备的 SFY 复合厚热障涂层具有钢筋混凝土结构, 这种结构使得涂层厚度突破 1.5 mm 的限制, 达到 4 mm 以上。并且纤维对于涂层内部裂纹的偏转和截止作用改善了涂层的热稳定性能, 相比于 YSZ 涂层, SFY 涂层在更高厚度的情况下具有更好的抗热震性能和更高的断裂韧性, 热导率等于 0.632W/(m·K), 仅为 YSZ 涂层热导率的一半。

参考文献:

[1] CAO X Q , VASSEN R , STOEVE R D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of European Ceramic Society*, 2004, **24**(1): 1–10.

[2] LI DE-LING, CHEN XU-DONG, YE WEI-PING, *et al.* Carbon fiber reinforced zirconia thermal barrier and ablative thick composite coating. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2010, **32**(8): 18–21.

[3] LU HAORAN, WANG CHANG-AN, ZHANG CHENGUANG. Influence of Ln³⁺ and B³⁺ ions co-substitution on thermophysical properties of LnMB₁₁O₁₉-type magnetoplumbite LaMgAl₁₁O₁₉ for advanced thermal barrier coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, **96**(4): 1063–1066.

[4] CHEN XIAOLANG, ZOU BINGLIN, WANG YING, *et al.* Microstructure and thermal cycling behavior of air plasma-sprayed YSZ/LaMgAl₁₁O₁₉ composite coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, **20**(6): 1328–1338.

[5] LEE P H, LEE S Y, KWON J Y, *et al.* Thermal cycling behavior and interfacial stability in thick thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 2010, **205**(5): 1250–1255.

[6] GUO H B, VABEN R, STOVER D. Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coatings with high segmentation crack density. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **186**(3): 353–363.

[7] BESHISH G K, FLOREY C W, WORZALA F J, *et al.* Fracture toughness of thermal spray ceramic coatings determined by the indentation technique. *J. Therm. Spray Technol.*, 1993, **2**(1): 35–38.

[8] WANG XIN, WANG CHANGJIANG, ALAN ATKINSON. Interface fracture toughness in thermal barrier coatings by cross-sectional indentation. *Acta Materialia*, 2012, **60**(17): 6152–6163.

[9] GOPAL DWIVEDI, VAISHAK VISWANATHAN, SANJAY SAMPATH, *et al.* Fracture toughness of plasma-sprayed thermal barrier ceramics: influence of processing, microstructure, and thermal aging. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97**(9): 2736–2744.

[10] SCHWINGEL D, TAYLOR R, HAUBOLD T, *et al.* Mechanical and thermoophysical properties of thick PYSZ thermal barrier coatings: correlation with microstructure and spraying parameters.

- Surf. Coat. Technol.*, 1998, **108–109**: 99–106.
- [11] XU ZHENHUA, DAI JIANWEI, NIU JING, *et al.* Thermal shock behavior of platinum aluminide bond coat/electron beam-physical vapor deposited thermal barrier coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **617**: 185–191.
- [12] ZHONG XINGHUA, ZAO HUAYU, ZHOU XIAMING, *et al.* Thermal shock behavior of toughened gadolinium zirconate/YSZ double-ceramic-layered thermal barrier coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **593**: 50–55.
- [13] ZHAO YUEXING, LI DACHUAN, ZHONG XINGHUA, *et al.* Thermal shock behaviors of YSZ thick thermal barrier coatings fabricated by suspension and atmospheric plasma spraying. *Surf. Coat. Technol.*, 2014, **249**: 48–55.
- [14] VASSEN R, STUKE A, STOVER D. Recent developments in the field of thermal barrier coatings. *J. Therm. Spray Technol.*, 2009, **18(2)**: 181–186.
- [15] LEVI C G, HUTCHINSON J W, VIDAL-SEFIFM H, *et al.* Environmental degradation of thermal barrier coatings by molten deposits. *MRS Bull.*, 2012, **37(10)**: 932–941.
- [16] SIEBERT B, FUNKE C, VABEN R, *et al.* Changes in porosity and Young's modulus due to sintering of plasma sprayed thermal barrier coatings. *J. Mater. Process. Technol.*, 1999, **92/93**: 217–223.