

# 大气等离子喷涂距离对 TBC 性能的影响

郑艺欣<sup>1,2</sup>, 梁嘉<sup>1</sup>, 龚江宏<sup>1</sup>, 潘伟<sup>1</sup>

(1. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(2. 上海中学, 上海 200030)

**摘要:**以 7YSZ 为原始粉料, 在大气等离子喷涂 (APS) 过程中通过改变喷涂距离获得了 3 种热障涂层 (TBC) 样品。通过图像分析法分辨了气孔的显微结构并计算了不同种类气孔所占的比例, 利用激光闪射法(LFA)获得了样品热导率, 比较了气孔率与热导率之间的关系。实验结果表明, APS 制备样品过程中, 喷涂距离的增加会导致总气孔率增加, 进而导致了热导率的降低。除了对整体气孔率的影响之外, 气孔的形貌和分布也受到喷涂距离的影响, 其中球形气孔的含量随着喷涂距离增加而显著增加, 而水平裂纹和垂直裂纹的相对含量则会略为降低。气孔形貌变化上的差别导致了 TBC 热导率不能用单一模型表达, 而是需要复合不同的热导率模型进行预测。

**关键词:** 大气等离子喷涂; 钇稳定氧化锆; 热导率; 气孔率

中图分类号: TG174.453

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-449-04

热障涂层材料 (TBC) 是涂覆于燃气轮机的叶片等高温部件表面, 以对其提供重要的隔热保护作用的一种多孔陶瓷涂层材料。目前应用最为广泛的 TBC 体系是采用大气等离子喷涂 (APS) 等方法制备的, 使钇稳定氧化锆 (YSZ) 在高温合金表面形成多孔涂层结构。由此获得的 TBC 具有复杂的显微结构, 对于其热学、力学等多方面性能有着重要的影响作用。

随着燃气轮机的不断发展, 其工作温度的不断提高, 对 TBC 的各方面性能也提出了更高的要求, 其中热导率是至关重要的一项参数。因此关于 TBC 的制备工艺对其显微结构及热导率的影响得到了大量的关注和研究。Kulkarni 等人系统研究了喷涂中原始粉料的状态 (包括颗粒尺寸、颗粒温度、飞行速率等) 以及沉积状态 (基底温度、冲击角度) 对 TBC 结构与性能的影响<sup>[1]</sup>; kulkarni 等人分析了原始粉料形貌对 TBC 热导率以及力学性能的影响<sup>[2]</sup>; 而 Chi 等人探讨了热循环对 TBC 性能的影响, 说明了涂层的原始形貌的不同会导致其在高温工作环境中表现出不同的烧结特性, 因此其形貌设计是非常值得关注的<sup>[3]</sup>。但是以上这些研究尚未关注 APS 的喷涂距离对 TBC 显微结构和热导率的影响。因此本研究在不同的 APS 喷涂距离条件下制备了一组样品, 主要分析了它们的气孔率和显微结构变化规律, 及其对热导率的影响。

实验采用了常见的 7YSZ ( $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ , 质量分数) 商业粉体作为原始粉料, 通过 APS 的方法, 在尺寸为 30 mm×50 mm 的镍基高温合金基底上沉积厚度为 1 mm 的涂层样品。喷涂过程中保持喷涂功率、喷涂角度、基底温度等工艺参数相同, 将喷涂过程中喷枪到基底之间的距离分别设置为低 (L, 70 mm)、中 (M, 150 mm)、高 (H, 220 mm) 3 个参数, 且将得到的 3 种样品分别命名为 L、M、H。

将制备得到的带有基底的样品机械加工为若干个尺寸较小的样品。采用强酸腐蚀的方法将部分样品的陶瓷涂层从基底上剥离下来, 得到单独的片状涂层样品。用阿基米德排水法测量陶瓷涂层的密度( $\rho$ ), 进而计算出样品的整体气孔率( $\phi$ )。将部分样品加工为直径 12.7 mm 的圆片, 进而用激光闪射法(LFA)测量样品在室温下(25 °C)的热扩散系数, 根据公式(1)计算出样品的热导率值( $k$ )。其中样品的比热容( $c_p$ )是根据 Neumann-Kopp 公式计算得到<sup>[4]</sup>:

$$k = \rho c_p \alpha \quad (1)$$

将未剥离基底的样品横截面进行精细抛光后用扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层的显微结构并分析气孔的形貌与分布。用 WinRoof 图像分析软件进行不同类型的气孔分离和比例计算。

## 1 实验

## 2 结果与讨论

收稿日期: 2017-07-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51323001)

作者简介: 郑艺欣, 女, 1992 年生, 硕士生, 清华大学材料学院新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084, 电话: 010-62772859, E-mail: zhengyixin0722@163.com

### 2.1 气孔率分析

通过实验测得了各个样品的密度值，参考 7YSZ 烧结致密体的密度值  $6.07 \text{ g/cm}^3$ <sup>[5]</sup> 计算样品的气孔率，如表 1 所示。

从表中可以看到随着喷涂距离增加，样品的气孔率逐渐增大。喷涂过程中，原始固体粉料通过喷枪加热形成了融化的球形熔滴，在喷枪的喷射作用下撞击在金属基底上，延展成扁平的片层状，并快速冷却形成固相。随着喷枪的往复喷涂，多层固相累积形成具有一定厚度的涂层。当喷枪到基底的距离较短时，意味着熔滴在空气中飞行的时间短，因此当熔滴到达基底时，一方面熔滴的冲击速度较高，另一方面其温度也比较高。熔滴的冲击速度高，会导致熔滴撞击基底时的延展程度增加，从而更充分地填充了前一层固相的粗糙表面，使气孔率降低；熔滴温度高，会增加已凝固片层的重熔，从而使涂层的气孔率降低<sup>[6]</sup>。综合以上两点因素，喷涂距离较短时，样品的气孔率较低，而提高喷涂距离会导致涂层气孔率的提高。

### 2.2 显微结构分析

通过 SEM 观察涂层样品的典型显微结构如图 1 所示。喷涂制得的 TBC 中含有多种不同的形貌的气孔，主要可分为近球形气孔(gp)、水平裂纹(hc)和垂直裂纹(vc) 3 类。由于这 3 种气孔在形状尺寸上的差异，它们对热流传递的阻碍作用大不相同，将对样品热导率产生不同的影响。因传统的气孔率测量方法无法区分这 3 种气孔，我们采用图像分析法来分析 3 种气孔分别所占的比例。

对所有样品进行 SEM 观察，每一个样品都在在水平方向和垂直方向上均匀且不重复地获取 36 张电

镜图像。将这些图像用 WinRoof 软件进行图像分析处理，过程如图 2 所示：首先将原始图像 2a 用阈值分割法转化为二值化图像 2b，黑色背景代表固体基体，绿色图样代表气孔分布。进而将所有形貌的气孔按照尺寸参数的不同划分成球形气孔、水平裂纹和垂直裂纹，在不同的图像中单独表示出来。将图 2c~2e 中每种气孔所占的面积除以图 2b 中所有气孔的总面积，即可得到每一种气孔所占总气孔的百分比。36 张图的平均计算结果如图 3 所示。

表 1 样品的密度和气孔率

Table 1 Density and porosity of the samples			
Sample	L	M	H
Density/g cm <sup>-3</sup>	5.27	5.26	5.15
Porosity/%	13.18	13.34	15.16

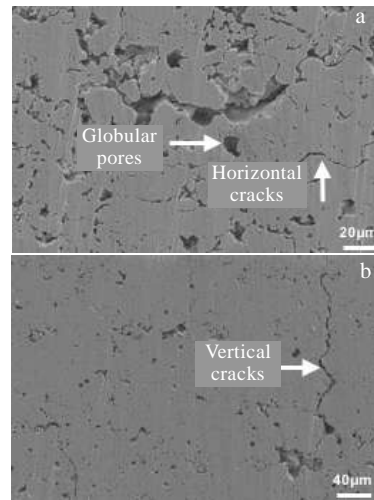


图 1 TBC 样品的典型显微形貌

Fig.1 Typical microstructures of TBC samples

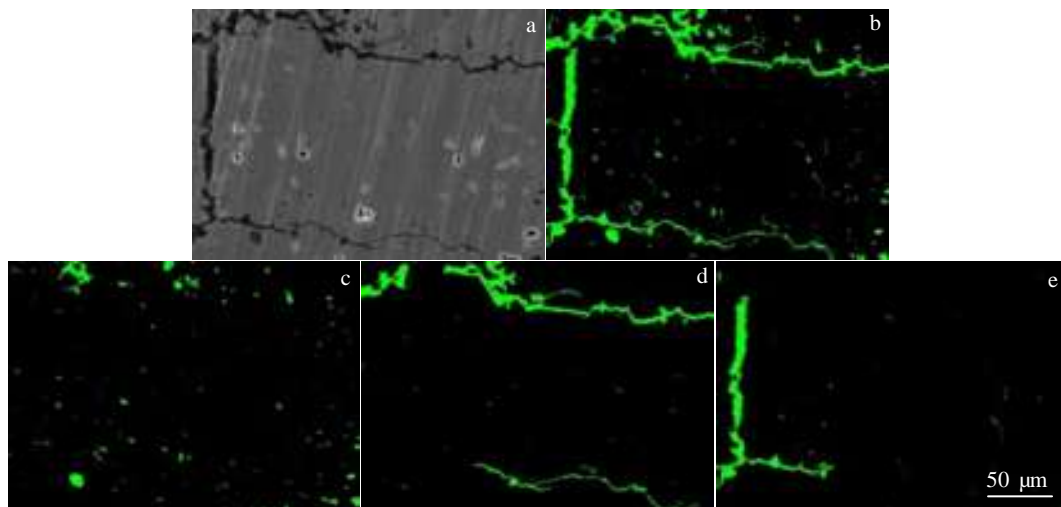


图 2 TBC 样品的图像分析过程

Fig.2 Image analysis of TBC samples: (a) SEM image, (b) porosity network, (c) globular pores (gp), (d) horizontal cracks (hc), and (e) vertical cracks (vc)

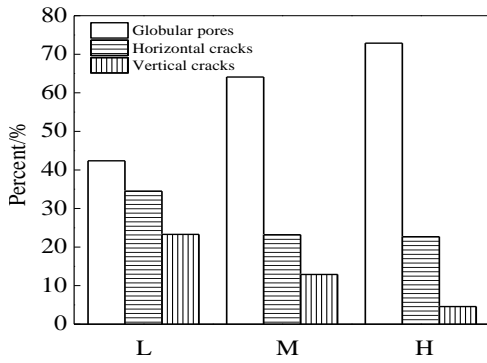


图3 每种气孔占总气孔率的比例分布  
Fig.3 Percent of each kind of pores

从图 3 可以看到，对于每一个样品，含量最多的气孔为球形气孔，其次为水平裂纹，而垂直裂纹最少。此外，喷涂距离对于不同种类气孔的影响是不同的。随着喷涂距离的增加，样品的球形气孔比例显著增加，而水平裂纹及垂直裂纹则相对降低。

### 2.3 热导率分析

样品的热导率结果如表 2 所示，随着喷涂距离的增大，热导率显著减低。主要原因是对于 TBC 等多孔材料，在固相热导率一定的条件下，热导率主要受气孔含量的影响。而通过此前的分析可知，喷涂距离增大，样品的总气孔率会增加，因此热导率降低。

TBC 的热导率除了受到总气孔率的影响之外，还受到 3 种不同的气孔所占的比例影响。为了研究不同气孔对热导率的影响，我们首先选用了一些已有的模型来表示单一形状和取向分布的气孔与热导率的关系：球形气孔采用 Maxwell-Eucken 模型（公式(2)），水平裂纹和垂直裂纹则分别采用 Ruess 模型(公式(3))和 Viogt 模型（公式(4)）来表示：

$$k = k_m \frac{2k_m + k_p - 2(k_m - k_p)\phi}{2k_m + k_p + 2(k_m - k_p)\phi} \quad (2)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{\phi}{k_p} + \frac{(1-\phi)}{k_m} \quad (3)$$

$$k = \phi k_p + (1-\phi)k_m \quad (4)$$

其中  $k_m$  表示固相基体的热导率（室温时  $k_{7YSZ} = 3 \text{ W/K} \cdot \text{m}$ ）， $k_p$  表示气体热导率（室温时  $k_p = 0.03 \text{ W/K} \cdot \text{m}$ ）。

表 2 样品的热导率

Table 2 Thermal conductivity  $k$  of the samples

Sample	L	M	H
$k/\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	1.05	0.91	0.71

然后，我们将以上 3 种模型迭代来估计气孔率和热导率的关系，即：

$$k_{\text{TBC}} = \Theta(\Phi(\Psi(k_m, \phi_{\text{gp}}) \phi_{\text{hc}}) \phi_{\text{vc}}) \quad (5)$$

其中  $\Psi$ 、 $\Phi$ 、 $\Theta$  分别为公式(2)~(4)所表示的函数。

将此前获得的气孔率分布范围的边界值代入公式(5)，如图 4 所示即可大致估算出 TBC 热导率的范围，并且可以看到实验测量值在这个区间范围内是相符的。

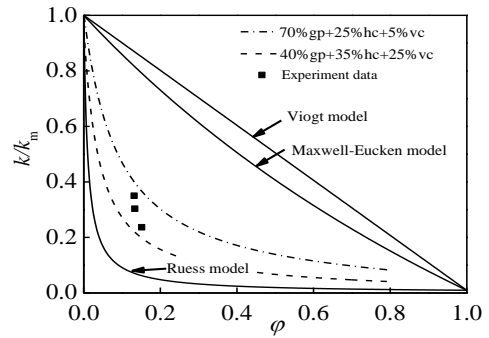


图 4 热导率模型与实验值

Fig.4 Thermal conductivity models and the experimental data

### 3 结 论

1) 当喷涂距离增加时，球形气孔的含量显著增加，而水平裂纹和垂直裂纹的含量则相对降低，总的来说气孔率增加，并导致了热导率的降低。

2) 对于不同气孔比例对热导率的具体影响，可以采用一个迭代的模型大致估算出气孔比例与热导率的关系。借助这个估算过程，我们对 TBC 气孔结果对热导率的影响有了进一步的了解。在今后的研究与实际应用当中，可以通过调整喷涂距离的方式来控制样品的气孔比例，进而得到理想范围的热导率。

#### 参考文献 References

[1] Kulkarni A, Vaidya A, Goland A *et al.* *Materials Science and Engineering*[J], 2003, 359(1-2): 100  
 [2] Kulkarni A, Wang Z, Nakamura T *et al.* *Acta Materialia*[J], 2003, 51(9): 2457  
 [3] Chi W G, Sampath S, Wang H. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2008, 91(8): 2636  
 [4] Liang Yingjiao(梁英教), Che Yinchang(车荫昌). *Thermochemical Properties of Inorganic Substance*(无机物热力学数据手册)[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 467  
 [5] Wu J, Wei X Z, Padture N P *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2002, 85(12): 3031  
 [6] Wroblewski D E, Khare R, Gevelber M. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2002, 11(2): 266

## Influence of Air Plasma Spray Distance on the Properties of TBC

Zheng Yixin<sup>1,2</sup>, Liang Jia<sup>1</sup>, Gong Jianghong<sup>1</sup>, Pan Wei<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. Shanghai High School, Shanghai 200030, China)

**Abstract:** 7YSZ powder was used as feedstocks during air plasma spray (APS). Through controlling the spraying distance during the process, we got three different TBC samples. The porosity and microstructure were characterized by image analysis (IA), and the thermal conductivity was tested by laser flash analysis (LFA). Through comparison, we found that with the increase of the distance, the total porosity increases, and thus the thermal conductivity decreases. The spraying distance also largely influences the shape and distribution of the pores. With the increase of the spraying distance, the amount of global pores increases but the ratios of horizontal and vertical cracks decrease. As a result, the thermal conductivity can not be described precisely by single porosity models but some complex models are needed to predict the thermal conductivity.

**Key words:** air plasma spray; YSZ; thermal conductivity; porosity

---

Corresponding author: Zheng Yixin, Candidate for Master, Department of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62772859, E-mail: zhengyixin0722@163.com