

纳米造粒料等离子喷涂氧化锆涂层的热物性研究

梁 波^{1,2}, 蔡 岸², 陈 煌³, 丁传贤²

(1. 燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 3. 韩国鲜文大学 界面工程实验室, 韩国 牙山 336708)

摘 要: 利用大气等离子喷涂技术和纳米粉体造粒料, 制备了 3mol% Y_2O_3 部分稳定 ZrO_2 热障涂层. 利用扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 研究了涂层的显微结构, 采用差示扫描量热仪 (DSC)、激光脉冲法热导仪对涂层的热物理性能进行了实验研究和理论分析. 结果表明: 利用纳米粉体造粒料和等离子喷涂技术可获得导热系数为 0.63~0.80 W/(m·K) 的热障涂层. 原因在于涂层显微结构中大量分布均匀的微小气孔和平均长度在十几微米的、垂直于热流方向的层状微裂纹. 相变可导致涂层热物性变化异常. 热处理后涂层的晶粒长大和气孔率降低可导致导热系数升高.

关 键 词: 纳米粉体; 等离子喷涂; 氧化锆涂层; 热物理性能

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Thermophysical Properties of Air Plasma Sprayed Zirconia Coating Deposited by Reconstituted Nanosize Particles

LIANG Bo^{1,2}, CAI An², CHEN Huang³, DING Chuan-Xian²

(1. State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 3. Interface Engineering Laboratory, Department of Materials Engineering, Sun Moon University, ChungNam 336708, South Korea)

Abstract: ZrO_2 -3mol% Y_2O_3 coating was deposited by air plasma spraying using reconstituted nanosize particles. The microstructure was examined by SEM and TEM. The thermal conductivity was calculated based on the specific heat and thermal diffusivity detected by DSC and laser flash method. The results show that the thermal barrier zirconia coating with thermal conductivity ranging from 0.63–0.80 W/(m·K) is obtained. This can be attributed to the homogeneous distribution of micro-size pores and amounts of micro-cracks with average length of about 10 μm , to which heat flow is nearly perpendicular. The phase transition of t to m can result in the change of thermophysical properties. The grain growth and the decrease of porosity lead to increase of thermal conductivity of as-sprayed coating.

Key words: nanosize particle; air plasma spraying; zirconia coating; thermophysical properties

氧化锆涂层具有低导热系数、高的热膨胀系数 ($1.1 \times 10^{-5}/K$), 应用于现役航空燃气发动机的涡轮叶片上^[1-3], 但随着航空燃气发动机向高流量比、高推重比、高进气口温度方向发展, 新一代航空发动机进气口温度将大大超过现役热障涂层工作温度上限 1200℃. 因此, 如何进一步提高氧化锆热障涂层的隔热性能, 降低其导热系数就一直是热障涂层领域的研究热点^[4-9].

近年来, 纳米科学研究发现纳米粉体展现出如表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应等许多潜在

的优良特性. 针对热障涂层来说, 人们更期望利用纳米粉体展现出的优良特性来获得导热系数更低、隔热性能更好的热障涂层^[10-11]. 但由于纳米粉体本身质量小、喷涂过程送粉困难, 难以获得高质量的沉积涂层而导致对纳米粉体喷涂涂层的热物理性能研究开展较少. 为此, 本研究选用喷雾造粒技术, 将纳米氧化锆粉体重新组成具有一定质量的、适合等离子喷涂的微米级造粒料, 利用等离子喷涂技术喷涂了 3mol% Y_2O_3 部分稳定 ZrO_2 热障涂层, 利用 SEM、TEM 表征了涂层的显微结构, 并对涂层的热

物理性能进行了实验研究和理论分析.

1 实验方法

1.1 涂层试样制备

试验以自造粒的 3mol% Y_2O_3 部分稳定纳米 ZrO_2 为热喷涂原料. TEM 分析表明, 氧化锆粒径大小在 40~80nm 之间, 如图 1(a)所示. 造粒后粉末为球形, 其中位粒径为 27 μm (见图 1(b)).

利用 Sulzer Metco(AG)公司的 A-2000 大气等离子喷涂装置, 采用优化的工艺参数^[12], 制备涂层样品, 喷涂参数如表 1.

涂层显微结构分析试样是将纳米氧化锆喷涂在不锈钢基材上. 涂层厚度约 200 μm , 然后加工成金相试样, 进行分析观测.

为测定涂层的比热和导温系数, 需制备无基材的氧化锆厚涂层. 先将涂层喷涂在背面带有冷却水装置的铝板上, 当涂层厚度达到 2mm 左右时停止

喷涂. 将带有厚涂层的铝板取下, 然后将涂层剥落, 即得测试用无基材厚涂层试样.

1.2 显微结构分析

采用 EPMA-8705QH2(Shimadzu, 日本)型电子探针附带扫描显微镜对造粒料和涂层显微结构进行观察. 采用 JEM2010(JEOL, 日本)型透射电镜分析原料和涂层粒径大小.

1.3 热物理性能测试方法

导热系数 λ 测试装置为中科院上海硅酸盐研究所研制的计算机运控的激光热导仪, 测试温区为 200~1200 $^{\circ}\text{C}$, 测试误差为-3.2%~+5.6%.

该法为非稳态法, 直接测定涂层试样的导温系数 α . 导温系数试样尺寸为 $\phi 10\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$.

比热 C_p 采用 PE DSC-2C 比热测定仪(Perkin Elmer, 美国)测定, 试样直径为(5.5 \pm 0.1) mm, 厚度 0.4~0.7 mm, 测试温区为室温~400 $^{\circ}\text{C}$, 然后由公式 $\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p$ 计算得到导热系数 λ . 试样的密度 ρ 根据阿基米德排水法测定.

前期工作表明^[12]: 纳米粉体喷涂涂层中, 晶粒明显长大的温度约在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 这略低于现役发动机热障涂层的工作温度 1200 $^{\circ}\text{C}$, 且高于氧化锆 1050 $^{\circ}\text{C}$ 发生单斜相(t)向四方相(m)转变的温度. 经 1100 $^{\circ}\text{C}$ 处理后, 可得到晶粒长大相变完全的稳定结构涂层. 为此, 本试验中将测量导温系数后的涂层试样, 再在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 温度下保温 50h, 然后再次测定其导温系数, 以判断晶粒长大对涂层热物性的影响.

为方便确定涂层测量过程中的结构变化, 采用 NETZSCH STA 449C 设备对喷涂涂层试样进行差示扫描量热法(DSC)和微分差示扫描量热分析(DDSC), 以确定结构变化温度区间. 测试升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 加热工作环境为大气气氛.

2 结果与分析

2.1 差示扫描量热法分析结果

图 2 为涂层的 DSC 和 DDSC 曲线, 从图 2(a)可看出, 纳米粉体喷涂涂层在 813.3 $^{\circ}\text{C}$ 存在一个放热小峰. 该峰在 DDSC 曲线上变化明显. 这表明在 813.3 $^{\circ}\text{C}$ 左右涂层结构发生了变化.

前期工作初步证实^[12], 在 750~850 $^{\circ}\text{C}$ 间涂层的

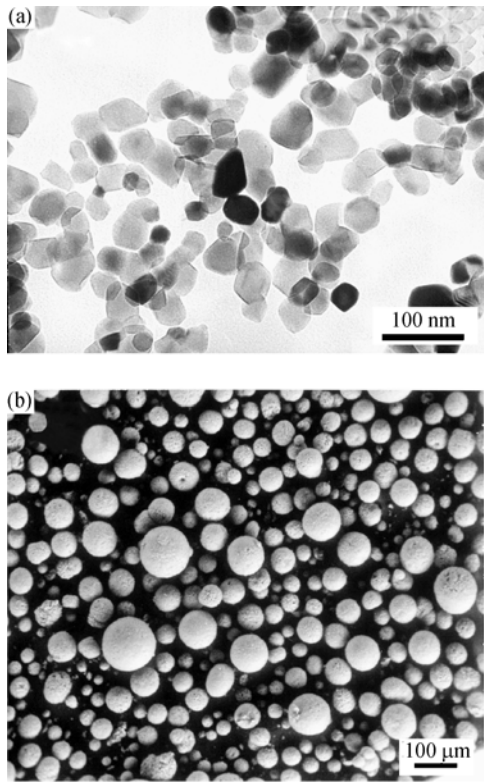


图 1 纳米氧化锆粉体喷雾造粒料的颗粒粒径大小(a)TEM 照片和(b)造粒料 SEM 照片
Fig. 1 TEM (a) and SEM micrographs (b) of reconstituted YSZ nanosize particles by spray-dried process

表 1 等离子喷涂氧化锆涂层工艺参数
Table 1 Spray parameters for zirconia coatings

Ar/slp _m	H ₂ /slp _m	Current/ A	Power/kW	Spraying distance/mm	Powder feed rate/(g · min ⁻¹)
40	12	620	42.5	120	18

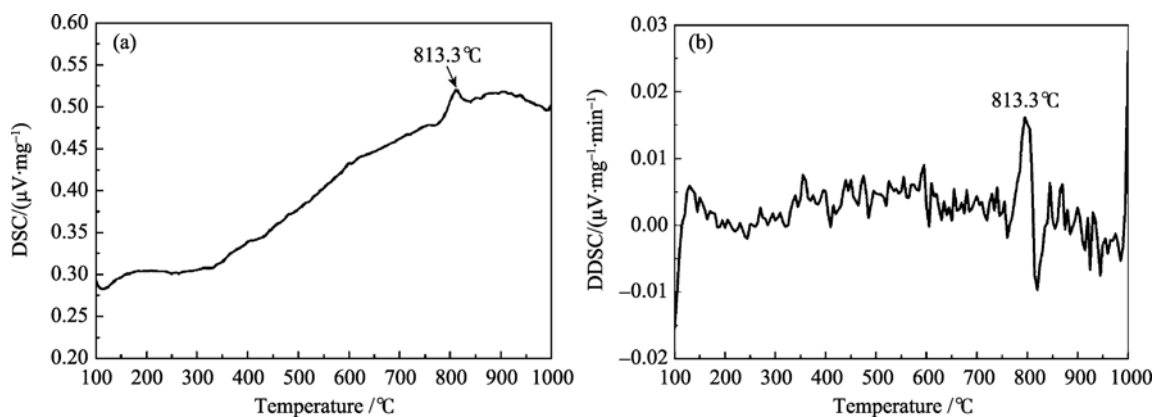


图 2 涂层的(a)DSC 曲线和(b)DDSC 曲线

Fig. 2 DSC(a)and DDSC(b)curves of as-sprayed coating

导温系数会出现增大反常现象. 本研究为获得具有实际意义的热物性数值, 将涂层导温系数测定范围划分为: 200~700℃和 850~1000℃, 避开涂层结构可能出现变化的区间 750~850℃. 用于 850~1000℃间导温系数测量试样为用于 200~700℃测试用试样经 815℃保温处理 12h 后的样品. 分析表明经 815℃保温处理 12h 后, 涂层试样中晶粒尺寸没有长大, 气孔率变化很小.

2.2 涂层的导温系数、比热和导热系数

图 3 为涂层热物性系数测定结果, 从图 3(a)可以看出, 纳米造粒粉体喷涂的氧化锆涂层在 200~700℃和 850~1000℃两段温度区间内都表现为随温度的升高, 导温系数逐渐降低的趋势. 700~850℃间导温系数反常明显增大. 导温系数的这种变化, 与涂层结构的变化有关, 这与图 2 的分析结果相印证.

图 3(b)为本实验涂层在室温~400℃间比热测定结果, 从图 3(b)可见, 在室温~400℃间, 涂层的比热逐渐增大, 这与已有的氧化锆热物性研究结果一致. 根据已有氧化锆热物性研究结果可知^[13], 在 400~1000℃间, 氧化锆材料的比热数值增大缓慢而趋于恒定. 比热变化远小于室温~400℃间的比热数值变化. 因此, 可近似以 400℃的比热数值估算

400~1000℃间导热系数. 图 3(c)为室温~400℃温度范围内涂层导热系数的计算结果. 从图 3(c)可以看出, 随着温度的升高, 涂层的导热系数下降. 值得注意的是, 本试验所获得涂层的导热系数明显小于文献报道的数值(0.8~1.2W/(m·K)). 表明利用纳米造粒料喷涂可以获得较小导热系数的涂层, 从而有望改善涂层的隔热性能. 但同图 3(a)相比, 1100℃、热处理 50h 后的涂层导温系数明显变大(见图(4)), 仍然存在有 750~850℃的导温系数异常区, 这与图 2 结果一致. 图 4 中标出了 800℃时导温系数值 0.00243(cm²/s)明显小于 700℃和 900℃的数值.

图 4 为 1100℃热处理 50h 后导温系数试样的测定结果. 从图 4 可知, 经过 1100℃, 热处理 50h 后, 涂层试样的导温系数呈现同未处理试样相同的变化趋势: 随着温度升高导温系数变小.

图 5 给出了以未经任何处理试样的比热结果为计算依据的涂层导热系数变化预测趋势. 可以看出: 涂层导热系数随温度升高而降低, 随结构变化而异常.

2.3 结果分析

对氧化锆热障涂层而言, 在 1200℃以下工作时, 声子和光子是主要的导热载体. 而涂层的显微结构

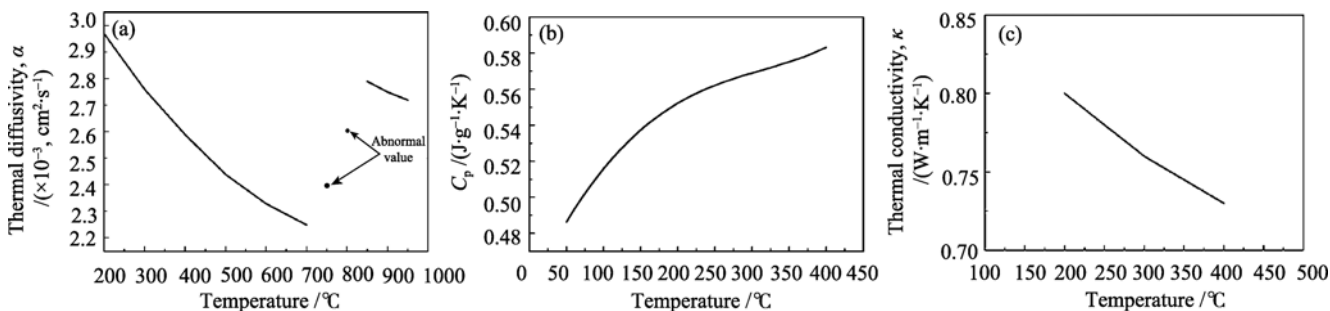


图 3 涂层的导温系数(a)、比热(b)和导热系数(c)

Fig. 3 Thermal diffusivity (a), specific heat C_p (b) and thermal conductivity (c) of as-sprayed coating

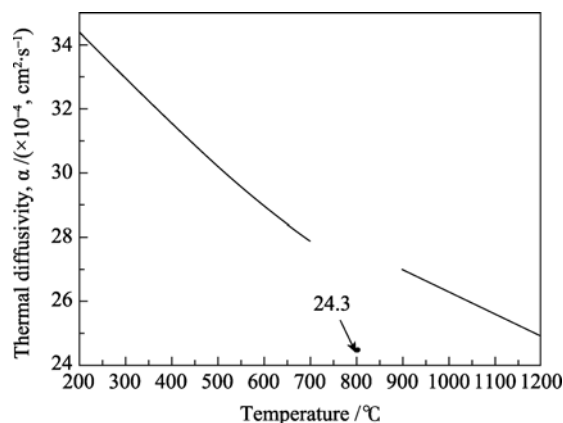


图 4 1100℃、50h 热处理后涂层导热系数

Fig. 4 Thermal diffusivity of as-sprayed coatings after annealing at 1100℃ for 50h

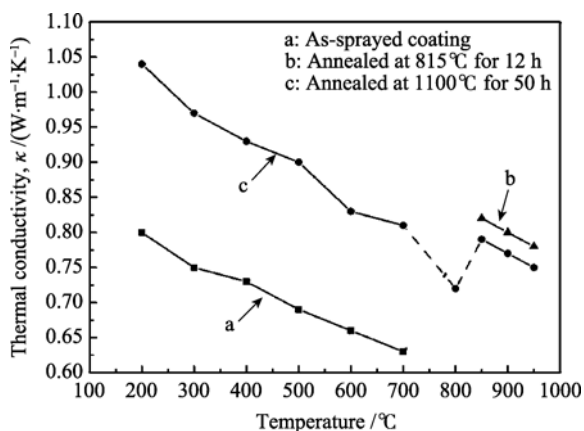


图 5 纳米造粒料喷涂涂层导热系数变化趋势

Fig. 5 Possible trends of thermal conductivity of plasma-sprayed coating deposited by reconstituted nanosize particles

对声子传热起显著影响. 研究表明^[14], 等离子喷涂形成垂直于热流方向的微裂纹时(即近似完全平行基材表面方向的水平裂纹), 涂层导热系数可表

示为:

$$\kappa = \frac{\kappa_i}{1 + 8Nr^3/9} \quad (1)$$

式中, κ 为存在裂纹时导热系数; κ_i 为本征导热系数; N 为裂纹密度; r 为裂纹形状简化为圆盘形状时的半径. 由上式可知, 涂层导热系数随着垂直热流方向微裂纹密度的增大和裂纹尺寸的增大而降低.

图 6 为本实验中纳米粉体喷涂涂层的断面显微结构, 从图 6(a) 可知, 纳米粉体喷涂的涂层呈现典型的层状结构(图中箭头方向为垂直热流方向), 可明显观察到垂直热流方向的层状裂纹. 涂层中只存在少数 40 μm 左右的大气孔, 对图 6(a) 中局部细节放大(图 6(b)) 可看出, 涂层中存在大量的细小微裂纹, 这些细小微裂纹方向走向都近似平行于基材表面方向, 即垂直热流方向, 其平均长度在几十微米. 而垂直基材表面方向(即平行热流方向)的微裂纹少而短. 此外, 涂层中分布许多均匀的细小气孔, 平均孔径在几个微米左右. 这种显微结构特征显然对声子起到了很强的散射作用, 从而使纳米造粒料喷涂涂层具有更小的导热系数.

图 7 为喷涂涂层与 1100℃ 处理 50 h 涂层的 TEM 分析结果. 从图 7(a) 可知, 纳米造粒料喷涂涂层的晶粒粒径范围为 80~150 nm, 平均晶粒尺寸在 90 nm 左右. 晶界明显, 晶粒发育良好. 同原始颗粒粒径(见图 1) 相比, 喷涂后氧化锆晶粒长大了一倍. 经 1100℃ 热处理 50 h 后, 涂层试样中晶粒进一步长大, 粒径范围为 100~500 nm (见图 7(b)). 对比热处理前后涂层的导热系数可发现, 涂层的导热系数是随晶粒粒径尺寸的减小而减小(见图 5). 这一点可从晶界和晶粒对声子传导机制的影响来解释.

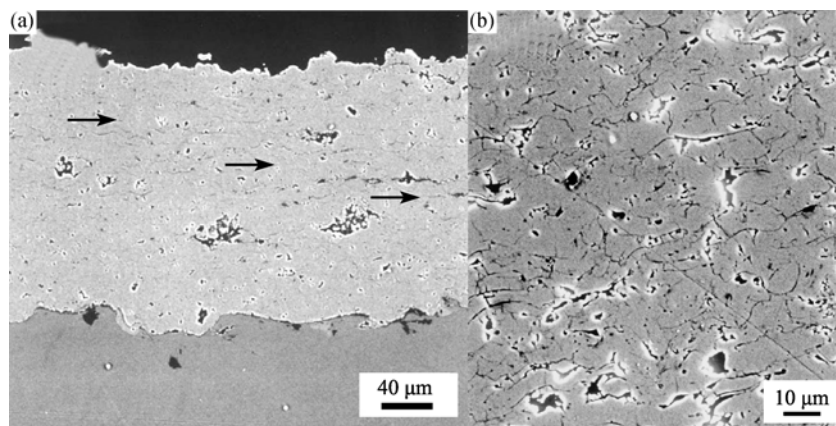


图 6 纳米粉体喷涂涂层的断面 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrographs of cross-sections of as-sprayed coatings deposited by reconstituted nanosize particles
(a) Cross-sections; (b) Magnification of the cross section

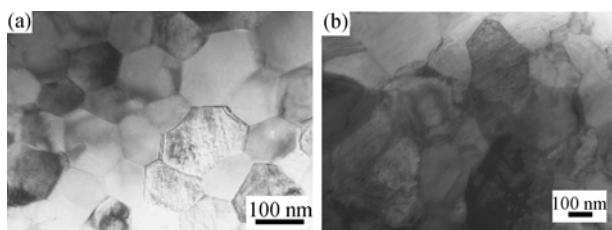


图 7 纳米造粒料喷涂涂层的 TEM 照片, (a)原始涂层 (b)1100℃热处理 50 h 后

Fig. 7 TEM micrographs of as-sprayed coating (a) and coating annealed at 1100℃ for 50 h (b)

声子的平均自由程 l 与晶粒、晶界厚度 l_{gb} 的关系可表达为^[15]:

$$l \propto R_0 / l_{gb} \cdot T \quad (2)$$

式中: l 为声子的平均自由程, R_0 为平均晶粒尺寸, l_{gb} 为晶界厚度. 从式(2)可知, 晶粒平均尺寸越小或晶界层厚度越大, 声子的平均自由程就越小, 因而氧化锆在中、高温区域的导热系数就越小.

此外, 热处理温度的升高导致涂层烧结现象明显. 本试验中, 1100℃、50 h 处理后, 涂层除晶粒长大外, 其气孔率由未处理时的 9% 降到处理后的 5% 左右. 涂层气孔率的降低也是热处理后涂层导热系数升高的一个原因.

本试验中观测的 800℃ 附近呈现出的热物性异常变化的原因, 可归因于涂层中的单斜氧化锆与四方氧化锆间的马氏体相变. 单斜与四方氧化锆间马氏体相变的原因是本试验中 800℃ 正是 3mol% Y_2O_3 含量的组成在 ZrO_2 - Y_2O_3 二元相图中发生 $t \leftrightarrow m$ 相变的临界温度^[16]. 此外, 前期工作已经证明^[17], 纳米造粒料等离子喷涂的涂层是由单一的四方相氧化锆组成. 介稳状态的四方氧化锆在加热过程中发生 $t \leftrightarrow m$ 的可逆相变是存在的, 且是造成热物性变化的主要原因. 再次, 由于喷涂的不均匀性, 涂层中不可避免地存在有马氏体相变临界粒径的氧化锆颗粒, 也是导致涂层在 800℃ 发生相变的一个因素.

3 结论

采用大气等离子技术和纳米造粒粉体可获得具有低导热系数的氧化锆热障涂层. 利用纳米造粒粉体喷涂形成的具有大量垂直热流方向的微细裂纹和均匀小气孔分布的显微结构是涂层具有更低导热系数的主要原因. 纳米造粒料喷涂涂层在 800℃ 附近由于四方和单斜氧化锆相变而导致热物性异常变化. 晶粒长大、气孔率降低可导致涂层的导热系数升高, 降低涂层的隔热性能.

致谢: 中国科学院上海硅酸盐研究所热物理性能组的奚同庚研究员、周新宇高工为本试验的热物性测试及测试方案提供了十分有价值的建议, 陆昌伟老师也为 DSC 结果分析与绘图给出了详细指导, 作者在这里表示衷心感谢.

参考文献:

- [1] Padture N P, Gell M, Jordan E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. *Science*, 2002, **296**(5566): 280–284.
- [2] Rätzer-Scheibe H-J, Schulz U. The effects of heat treatment and gas atmosphere on the thermal conductivity of APS and EB-PVD PYSZ thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Tech.*, 2007, **201**(18): 7880–7888.
- [3] Brandon J R, Taylor R E. Thermal properties of ceria and yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Tech.*, 1989, **39–40**(part1): 143–151.
- [4] Taylor R E, Wang X, Xu X. Thermophysical properties of thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Tech.*, 1999, **120–121**: 89–95.
- [5] Jang B K, Matsubara H. Influence of porosity on thermophysical properties of nano-porous zirconia coatings grown by electron beam physical vapour deposition. *Scripta Mater.*, 2006, **54**(9): 1655–1663.
- [6] Cernuschi F, Ahmamiemi S, Vuoristo P, et al. Modelling of thermal conductivity of porous materials: application to thick thermal barrier coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**(9): 2657–2667.
- [7] Zhao H B, Yu F, Bennett T D, et al. Morphology and thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia coatings. *Acta Materialia*, 2006, **54**(19): 5195–5207.
- [8] Klemens P G, Gell M. Thermal conductivity of thermal barrier coatings. *Mater. Sci. Eng. A*, 1998, **245**(2): 143–140.
- [9] 邓世均. 热障陶瓷涂层的最新发展. *材料保护*, 2003, **36**(3): 5–7.
- [10] David R Clarke. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Tech.*, 2003, **163–164**: 67–74.
- [11] He J H, Schoenung J M. Nanostructured coatings. *Mater. Sci. Eng. A*, 2002, **336**(1/2): 274–319.
- [12] Chen H, Zhou X M, Ding C X. Investigation of the thermomechanical properties of a plasma-sprayed nanostructured zirconia coating. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**(9): 1449–1455.
- [13] Touloukian Y S, Buyco E H. Thermophysical Properties of Matter. The TPRC Data Series. 1970, **5**: 293.
- [14] Hasselman D P H, Johnson L F. Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance. *J. Compos. Mater.*, 1987, **21**: 508–515.
- [15] Barabanenkov Y N, Ivanov V V, Ivanov S N, et al. The scattering of non-equilibrium phonons in Al_2O_3 nanoceramics. *Physica B*, 2002, **316–317**: 269–272.
- [16] Scott H G. Phase relationships in the zirconia system. *J. Mater. Sci.*, 1975, **10**(9): 1527–1535.
- [17] Liang B, Ding C X. Thermal shock resistances of nanostructured and conventional zirconia coatings deposited by atmospheric plasma spraying. *Surf. Coat. Tech.*, 2005, **191**(2/3): 267–273.