

文章编号: 1000-324X(2006)01-0250-07

氧化锆纳米等离子涂层的结构与热震性能研究

梁波, 丁传贤

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 利用大气等离子喷涂技术, 制备了氧化锆纳米结构和常规结构涂层, 并对涂层的显微结构进行了探查。结果表明: 纳米结构涂层是由直径为 100nm 左右的柱状晶粒组成的层状结构; 涂层中存在大量的微裂纹和分布均匀的细小圆气孔。纳米结构的涂层具有比常规涂层更好的抗热震性能, 其热震行为与常规涂层不同。

关键词: 等离子喷涂; 纳米结构; 氧化锆涂层; 热震性能

中图分类号: TG 174 **文献标识码:** A

1 引言

氧化锆涂层作为热障涂层已被广泛地应用在汽车、航空航天工业。常规氧化锆涂层的研究表明, 热冲击是引起热障涂层失效的主要原因^[1,2]。

随着纳米技术的发展, 纳米结构氧化锆涂层的研究和制备成为热障涂层新的研究方向。研究表明, 纳米氧化锆涂层具有比常规氧化锆涂层更优的性能^[3~5], 但对纳米氧化锆涂层的热震性能的研究还鲜有报道。本实验利用等离子喷涂技术, 采用纳米喷雾造粒氧化锆原料, 制备出颗粒大小在 100nm 左右的氧化锆纳米结构涂层。探讨了纳米氧化锆涂层和常规氧化锆涂层在相同热震条件下的热震行为。

2 实验方法

2.1 纳米涂层的制备

以自造粒的 3mol% 氧化钇部分稳定纳米氧化锆为原料。其一次粒径大小在 40~80nm 之间, 造粒后中位粒径为 27 μ m。造粒料的形貌见图 1(a)。常规氧化锆粉体为北京矿冶总院生产的微米级商用粉体, 平均粒径为 70 μ m, 颗粒形貌见图 1(b)。

利用 Sulzer Metco(AG) 生产的 A-2000 大气等离子喷涂装置, 采用已优化的工艺参数^[6], 制备涂层, 喷涂参数如表 1。为对纳米结构氧化锆涂层进行场发射电镜和透射电镜分析, 首先需制备无基材的纳米结构氧化锆厚涂层, 方法是: 先将涂层喷涂在背面带有冷却水装置的铝材上, 当涂层厚度达到 2mm 左右时, 停止喷涂。将带有厚涂层的铝材取下后, 再将涂层剥落, 即得测试用无基材厚涂层试样。热震试样制备: 在 40mm \times 20mm \times 2mm 镍基合金基材上, 先喷涂厚度在 50~70 μ m 的 NiCoCrAlY 结合层, 然后再喷涂厚度约 200 μ m 的氧化锆涂层。喷涂前, 所有基材的喷涂表面均经过喷砂和超声波清洗处理。

收稿日期: 2004-11-29, 收到修改稿日期: 2005-02-25

作者简介: 梁波 (1967-), 男, 博士研究生, 副教授。E-mail: liangbo@mail.sic.ac.cn

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

Parameter	Nanostructured coating	Conventional coating
Ar/Slpm	40	40
H ₂ /Slpm	12	14
Spraying distance/mm	120	100
Current/A	620	620
Power/kW	42.5	45

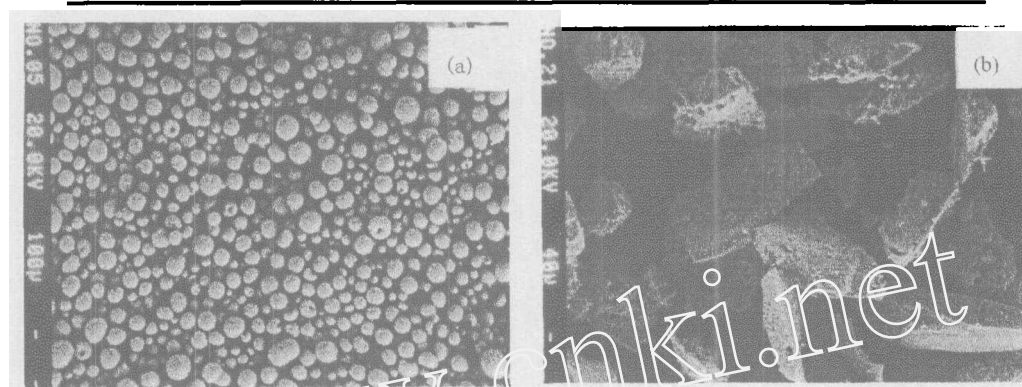


图 1 纳米氧化锆粉体喷雾造粒后的颗粒 SEM 形貌 (a) 和常规微米氧化锆颗粒 SEM 形貌 (b)
Fig. 1 SEM micrographs of spray-dried YSZ powders (a) and conventional micro-zirconia powders (b)

2.2 显微结构分析

纳米结构氧化锆等离子涂层的自然表面形貌和断面形貌, 采用 JSM-6700F 型场发射扫描电镜 (JEOL, Japan) 对所制备的无基材厚涂层进行探查; 透射电镜试样的制备: 首先将无基材厚涂层试样制成 $\phi 3\text{mm}$ 、厚度为 $30\mu\text{m}$ 的超薄片, 然后用 gatan Model 691 型离子减薄仪对超薄片进行减薄. 减薄后的超薄片, 再采用 JEM-200CX 透射电镜 (JEOL, Japan) 进行晶粒大小和形貌观察. 两种涂层与不锈钢基材的结合强度按 ASTM C-633-79 标准测定. 采用图像处理程序, 由扫描电镜图像分析方法计算涂层气孔率.

2.3 热震实验

涂层热震实验采取水淬法. 将喷有两种涂层的热震试样同时放在管式炉中, 分别加热到 1000、1100、1200 和 1300°C, 保温 30min 后迅速投入恒温 20°C 的冷水中. 10min 后取出, 用高压空气吹干后, 放回管式炉中继续保温. 以涂层剥落面积约为总表面积的 5% 为涂层破坏标准, 停止实验, 记录热震次数. 在热震过程中, 取相同循环次数的两种涂层试样, 做成截面金相试样, 利用 EPMA-8705QH2 型电子探针 (Shimadzu, Japan) 进行截面结构探查.

3 实验结果和讨论

3.1 纳米结构涂层显微结构

图 2 为纳米结构涂层自然表面和断面的场发射照片. 从图 2(a) 可见: 纳米涂层表面由 $<100\text{nm}$ 的颗粒组成. 表面颗粒呈堆积形态, 可观察到微小裂纹和孔洞. 由于纳米氧化锆颗粒一次粒径小, 在等离子喷涂过程中充分雾化和熔融, 因而可以形成大量的细小熔滴. 这些细小熔滴在撞击到先前的涂层时, 发生粘附和变形, 形成堆积体形貌. 由于涂层表面受到高

压空气的强制冷却, 表面颗粒基本保持了熔融液滴体形貌. 大量熔融纳米颗粒的撞击和堆积, 就形成了图 2(a) 的表面形貌. 这种表面形貌, 在常规氧化锆涂层中未见报道. 图 2(b) 说明, 纳米结构氧化锆涂层是由柱状晶粒组成的层状结构, 层与层间具有明显的裂纹. 柱状晶粒的直径在 100nm 左右, 柱状晶粒的断裂是沿着晶界进行的.

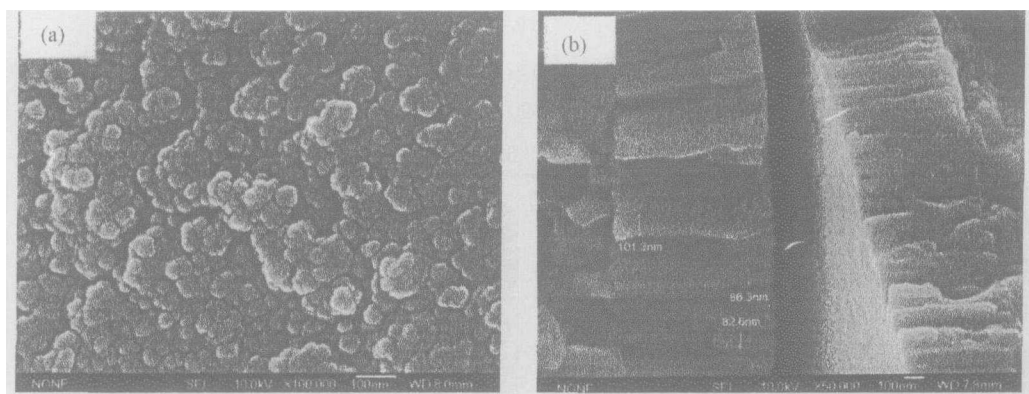


图 2 纳米结构氧化锆涂层的表面 (a) 和自然断面 (b) 场发射扫描电镜照片

Fig. 2 FESEM micrographs of the nanostructured zirconia coating; the top surface (a) and the fracture surface (b)



图 3 纳米结构氧化锆涂层平行于涂层表面 (a) 和涂层断面 (b) 的透射电镜照片

Fig. 3 TEM photographs of nanostructured zirconia coating parallel to the top surface (a) and fracture surface (b)

透射电镜分析观察到晶型发育良好的柱状晶粒. 图 3(a) 为平行于涂层表面方向的透射电镜照片. 可以看出: 所制备的纳米结构涂层晶粒发育良好, 晶界明显. 大部分颗粒 $< 100\text{nm}$; 也存在部分超过 100nm 的大晶粒. 大颗粒的粒径范围在 100~120nm 间. 图 3(b) 为涂层断面的透射电镜照片. 可以看出: 在垂直于涂层表面的方向上, 涂层是由直径范围在 100~120nm 左右的柱状晶粒紧密排列而成. 这些柱状晶粒晶型完整, 长度在 500nm 左右.

柱状晶组成的层状结构成因可用图 4^[7] 示意说明. 纳米粉体经过等离子高温焰流后, 完全熔融. 其熔融液滴撞击在基材上, 形成薄饼状层状结构. 中心部分较厚而边缘较薄. 熔滴边缘由于温度低于核心部分而优先成核. 在热流的作用下, 晶核快速生长, 形成柱状晶粒. 而由于喷枪在喷涂过程中的往返运动, 使得涂层内部形成了一层一层的柱状晶粒组成的结构.

3.2 涂层的金相截面分析

具有网状微裂纹结构的涂层或具有高气孔率的涂层, 其抗热震性能较高^[8]. 在本实验中, 尽管图像分析方法表明常规氧化锆涂层的气孔率为 15%, 高于纳米结构的气孔率 9%, 但

常规氧化锆涂层在实验中的热震循环次数, 低于纳米结构的氧化锆涂层 (见图 5).

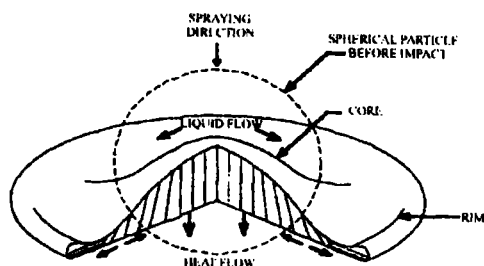


图 4 固化层的热流方向和相应晶粒结构形成示意图 [7]

Fig. 4 Heat flow and related grain structure in a solidifying splat [7]

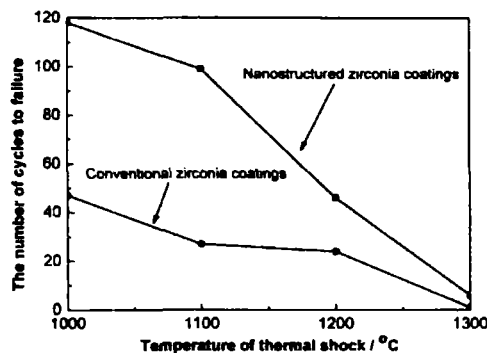


图 5 纳米结构氧化锆涂层和常规氧化锆涂层的热震结果

Fig. 5 Thermal shock results of nanostructured zirconia coating and conventional zirconia coating

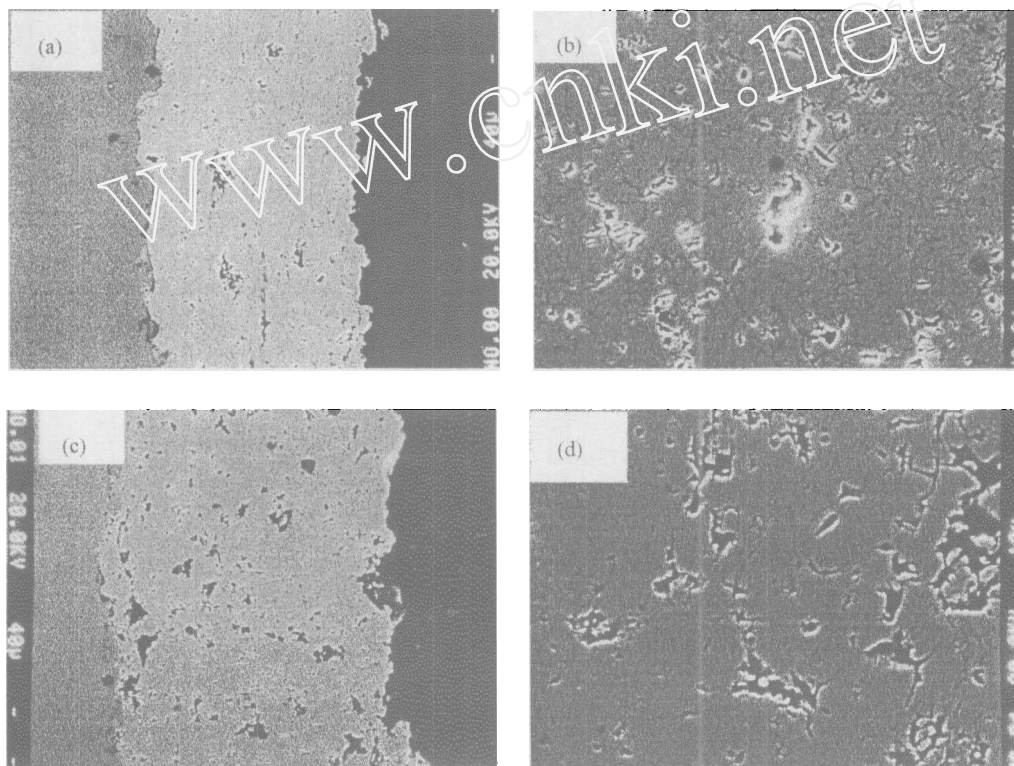


图 6 纳米结构氧化涂层 (a) 与 (b) 和常规氧化锆涂层 (c) 与 (d) 金相截面的照片

Fig. 6 SEM photographs of cross sections of nanostructured (a and b) and conventional (c and d) zirconia coatings

图 5 结果表明, 气孔率大小不是决定涂层热震性能好坏的主要因素. 对比两种涂层的金相截面结构可知: 两种涂层的截面金相结构明显不同 (见图 6). 纳米结构涂层的结构比较致密. 涂层中大气孔少, 以细小的气孔为主, 且细小气孔为圆形, 分布均匀 (图 6(a)); 而且,

存在大量的微小裂纹;长度在几个微米至几十微米之间(图 6(b)). 这表明, 纳米氧化锆粉体喷涂制备的涂层是一种微裂纹涂层. 这些微细裂纹, 已被证实为应力释放源^[9,10], 可以极大地缓解热震过程中的热应力. 而常规涂层中, 气孔多为近似三角形的大气孔, 且大小、分布不均匀(图 6(c)). 没有那种微小网络状裂纹存在(见图 6(d)). 因此, 对热应力的缓解作用弱于纳米结构的涂层. 表现在抗热震性能上, 常规涂层的热震性能较差.

3.3 涂层热震行为比较

两种涂层热震性能的好坏, 也表现在热震过程中裂纹产生和扩展方式的不同上. 图 7 是两种涂层在相同热震条件下的裂纹产生和扩展行为. 由图 7(a) 和 (b) 可知, 热震过程中, 纳米结构涂层表面首先生成纵向裂纹, 并随着热震次数增加, 纵向裂纹逐渐向结合层扩展. 纳米结构涂层的破坏, 主要是两条纵向裂纹之间的涂层发生破坏. 而常规涂层则不同. 在热震过程中, 没有明显的表面纵向裂纹出现. 20 次热震后, 在结合层与氧化锆涂层之间出现开裂. 涂层并出现明显的碎裂现象. 失效时, 涂层整体从结合层脱离(图 7(c) 和 (d)).

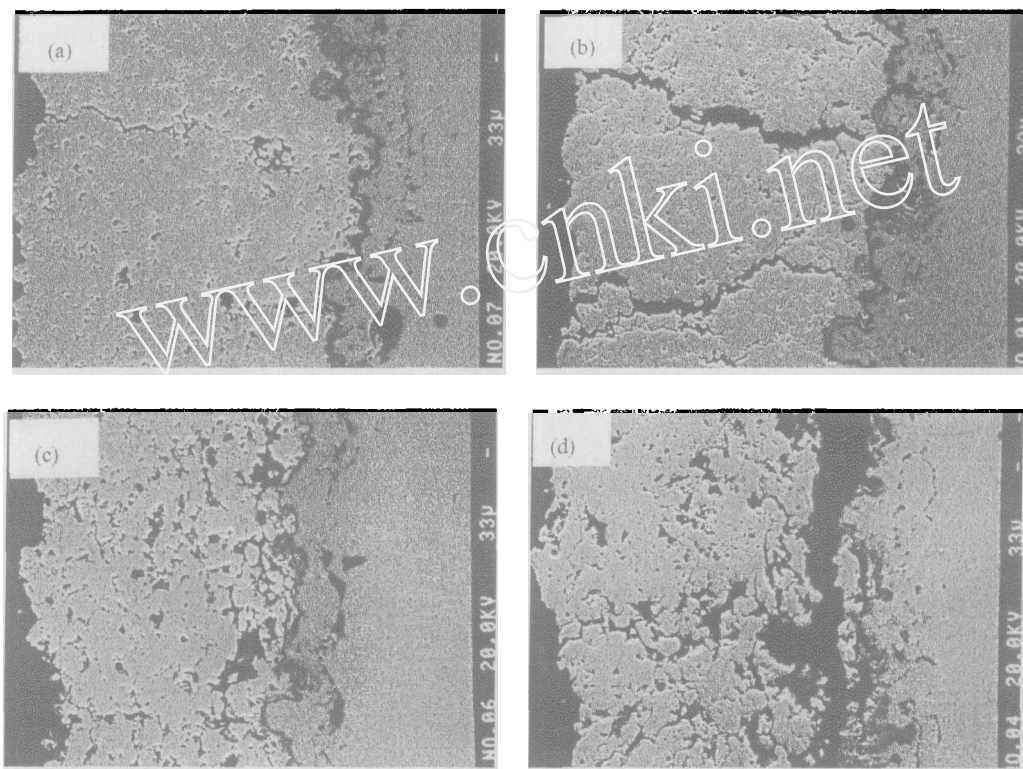


图 7 纳米结构涂层经过 (a)20 次和 (b)45 次与常规涂层经过 (c)20 次和 (d)45 次热震循环后的截面金相照片

Fig. 7 Cross section views of the nanostructured zirconia coating after thermal shock cycles (a) 20cycles and (b) 45cycles and conventional zirconia coating after thermal shock cycles (c) 20cycles and (d) 45cycles

两种涂层热震过程中裂纹产生和扩展方式不同, 可以通过分析热震过程中应力变化对裂纹产生和扩展的影响来解释.

对任何一种涂层而言, 热震过程中, 由于表面温度的升高和降低, 会导致涂层表面产生不同的应力状态, 见图 8^[10]. 在一次热震循环过程中, 涂层表面产生相反的应力状态(图 8(a)). 在反复热震过程中, 涂层的表面会形成一个残余张应力层. 这个残余张应力层会导致

涂层产生一种弯曲作用, 如图 8(b) 所示. 在这个弯曲力作用下, 涂层的表面和涂层与结合层处会出现开裂, 即产生纵向裂纹和平行于结合层的水平裂纹, 见图 8(c).

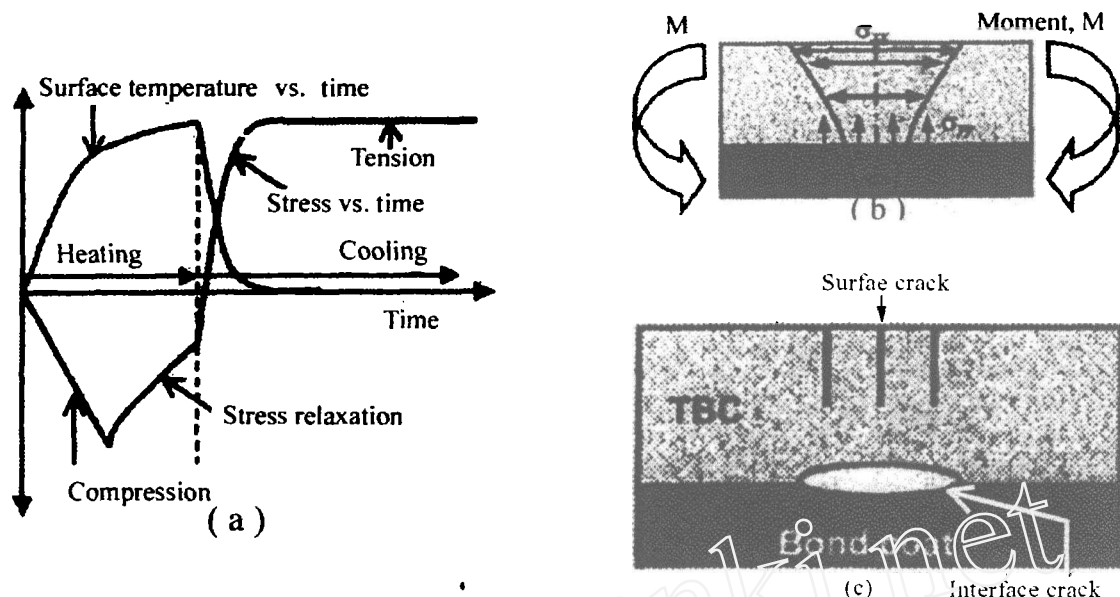


图 8 热震过程中, 应力、表面裂纹和水平裂纹的生成示意图^[10]

Fig. 8 Schematic illustration of formation of thermal stress, surface and interface crack in coating subjected to a heating-cooling cycle during thermal shock cycling

进一步的研究表明: 涂层在热震过程中, 纵向裂纹和结合层界处的水平裂纹, 对涂层的热震寿命影响不同^[11]. 产生于结合层界面的水平裂纹, 一经产生, 就会在热震过程中沿着结合层界面扩展, 导致涂层的剥落, 降低涂层的热震寿命; 而表面纵向裂纹, 一方面, 导致空气中的氧从外部进入到涂层内部, 并向结合层扩散, 引起结合层氧化, 形成热生长氧化物层. 这种热生长氧化物层会直接导致结合层处水平裂纹的产生, 从而影响涂层的热震性能; 另一方面, 表面纵向裂纹的产生, 可以有效缓解热震循环中产生的热应力, 降低水平裂纹的扩展力, 又可以改善涂层的抗热震性能^[10,11]. 本实验中, 由于纳米结构氧化锆涂层是一种微裂纹涂层, 有效地缓解了热震过程中的热应力, 降低了产生水平裂纹的应力作用, 因此, 在实验中只发现了表面裂纹的生成和扩展, 纳米结构涂层表现出较高的抗热震性能. 而常规氧化锆涂层由于缺乏有效的缓解热应力机制, 在热震过程中, 极易在结合层界面处产生水平裂纹. 而且, 在热应力反复作用下, 水平裂纹会迅速扩展, 导致涂层的剥落. 表现为较差的热震性能.

结合层界面处水平裂纹的产生, 也与两种涂层结合强度大小有关. 结合情况越好, 结合强度越高, 涂层在界面处的开裂就越不容易形成, 越有利于涂层的抗热震性能. 由于纳米粉体熔融较好, 喷涂时, 与基材或结合层的接触点多, 而且易于铺展. 所以, 纳米结构涂层与基材或结合层的结合要好于常规氧化锆涂层, 表现为较高的结合强度. 本实验中, 纳米结构涂层与基材的结合强度为 40MPa, 而常规氧化锆涂层为 36MPa. 良好的结合提高了纳米结构涂层抗结合层界面处产生水平开裂的能力, 从而也提高了纳米结构涂层的抗热震性能.

4 结论

采用纳米氧化锆粉体, 通过大气等离子喷涂, 制备了由大小 100nm 左右的柱状晶粒组成的层状结构氧化锆涂层. 这种纳米结构氧化锆涂层是一种微裂纹涂层. 具有较高的结合强度和较低的气孔率. 表现出比常规氧化锆涂层更好的抗热震性能. 其热震行为完全不同于常规氧化锆涂层.

参考文献

- [1] Ahmed I, Bergman T L. *J. Therm. Spray Technol.*, 1999, **8** (2): 315-322.
- [2] Zhou Y, Wu Y, Lavernia E J. *Process Modeling in Spray Deposition: A Review, Int. J. Non-Equilib. Proc.*, 1997, **10**: 95-183.
- [3] Joshi S V, Srivastava M P. *Surf. Coat. Technol.*, 1993, **56**: 215-224.
- [4] Berndt C C, Lavernia J J. *J. Therm. Spray Technol.*, 1998, **7** (3): 411-440.
- [5] Shaw L L, Goberman D, et al. *Surf. Coat. Technol.*, 2000, **130**: 1-8.
- [6] 陈 煌, 周霞明, 黄民辉, 等 (CHEN Huang, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2003, **18** (4): 911-916.
- [7] Sampath S, H. Herman. *J. Thermal Spray Technol.*, 1996, **5** (4): 445-456.
- [8] Schwingel D, Taylor R, Haubold T, et al. *Surf. Coat. Technol.*, 1998, **108/109**: 99-106.
- [9] Karthikeyan J, Berndt C C, Tikkanen J, et al. *Mater. Sci. & Engin.*, 1997, **A 238**: 275-286.
- [10] Rangaraj S, Kokini K. *Acta Mater.*, 2004, **52** (2): 455-465.
- [11] Rangaraj S, Kokini K. *J. Appl. Mech. (ASME)*, 2003, **70**: 234-245.

Microstructure of Nanostructured Zirconia Coating and Its Thermal Shock Resistance

LIANG Bo, DING Chuan-Xian

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The nanostructured and conventional zirconia coatings were fabricated by an atmosphere plasma spraying technique. The microstructure of the as-sprayed zirconia coatings was analyzed. The results show that the nanostructured zirconia coating is a typical lamellar structure composed of columnar grain about 100nm in diameter. In the nanostructured zirconia coating, the pore is fine and of homogeneous distribution, and there exist a large quantity of small micro-cracks. The nanostructured zirconia coating possesses better thermal shock resistance than the conventional zirconia coating.

Key words plasma spraying; nanostructured coating; zirconia; thermal shock behavior