

等离子喷涂未烧结 YSZ 喷雾造粒粉体涂层中纳米结构特征研究

赵岩, 高阳, 刘久成, 刘洪军

(大连海事大学 热喷涂研究中心, 辽宁 大连 116026)

摘要: 目的 解决未烧结纳米结构团聚体颗粒的喷涂问题, 通过使用未烧结团聚体粉末使涂层获得更多且与原始粉体尺度相近的纳米颗粒。研究未烧结粉体沉积时, 纳米结构特征随电弧电流变化的关系。方法 利用延长喷嘴喷枪实现了未烧结氧化钇稳定氧化锆(YSZ)喷雾造粒粉体的有效沉积。在电流 150、200、250 A 下分别制备具有不同纳米结构的 YSZ 涂层, 并利用场发射扫描电子显微镜与 X 射线衍射观察微观结构, 尤其是纳米结构特征的变化及相结构。利用德拜谢乐公式计算涂层的平均晶粒尺寸。通过对低载荷下的维氏硬度进行 Weibull 分析来了解涂层的微观结构。结果 采用延长喷嘴技术, 粉未经延长喷嘴处送入等离子射流, 未烧结粉沉积效率可达 21.2%~40.2%。涂层平均晶粒尺寸约为 44~56 nm。200 A 时涂层中具有紧密且未被周围熔化部分包围的纳米结构, 含量约为 37%。进一步增加或降低电弧电流得到的涂层中的纳米结构具有不同的特征, 这种差异可通过 Weibull 曲线的比较分析来印证。结论 实验采用的喷枪装置能够有效地喷涂疏松且结合强度较低的未烧结团聚体粉末, 涂层平均晶粒尺度显著降低。

关键词: 大气等离子喷涂; 二元结构涂层; 纳米涂层; 纳米区域微观结构; 氧化钇稳定氧化锆; 未烧结粉体

中图分类号: TG147 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)09-0044-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.09.007

Characteristics of Nano Zone Structure of the Plasma-sprayed Coatings with Spray Dried YSZ Agglomerates with No Sinter Treatment

ZHAO Yan, GAO Yang, LIU Jiu-cheng, LIU Hong-jun

(Thermal Spray Center of Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

ABSTRACT: **Objective** To solve the spraying problems of unsintered nanostructured agglomerates, retain more nano particles that resemble to the original powder in size and study the relation between nano structure features and arc current change

收稿日期: 2016-01-17; 修订日期: 2016-05-31

Received: 2016-01-17; Revised: 2016-05-31

基金项目: 国家自然科学基金(51172033)

Fund: Supported by the National Natural Science Fund (51172033)

作者简介: 赵岩(1983—), 女, 博士生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: ZHAO Yan (1983—), Female, Doctoral student, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 高阳(1958—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面造工程与热喷涂技术。

Corresponding author: GAO Yang (1958—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering.

when unsintered nanostructured agglomerates are deposited. **Methods** The deposition of unsintered YSZ spray dried agglomerates was carried out by extending the gun barrel. YSZ coatings with different nano structures were fabricated with the current of 150 A, 200 A, 250 A respectively. The microstructure, especially the nano structure feature change and phase structure were investigated via field emission scanning electroscopic and X-ray diffraction method. The average grain size of the as-sprayed coatings was evaluated through Debye-Scherrer formula. The Weibull analysis of Vicker's microhardness under lower load was also adopted to analyze the character of the nanostructured coatings. **Results** Powders entered plasma jet via extended gun barrel and the deposition efficiency of unsintered agglomerates reached 21.2%~40.2%. The average grain size of the as-sprayed coatings was evaluated to be 44~56 nm. The content of the compacted and less infiltrated nano-zone reached the peak value of 37% with the arc current of 200 A. The nano zone exhibited different structures when the arc current was further increased or decreased, the characteristics of which could be further illuminated by Weibull analysis. **Conclusion** The gun configuration used in this study is effective in spraying unsintered agglomerates which are porous and weak bounded and reducing the average grain size of the as-sprayed coatings.

KEY WORDS: atmospheric plasma spray; bimodal structured coating; nanostructured coating; nano zone microstructure; yttria stabilized zirconia; unsintered powder;

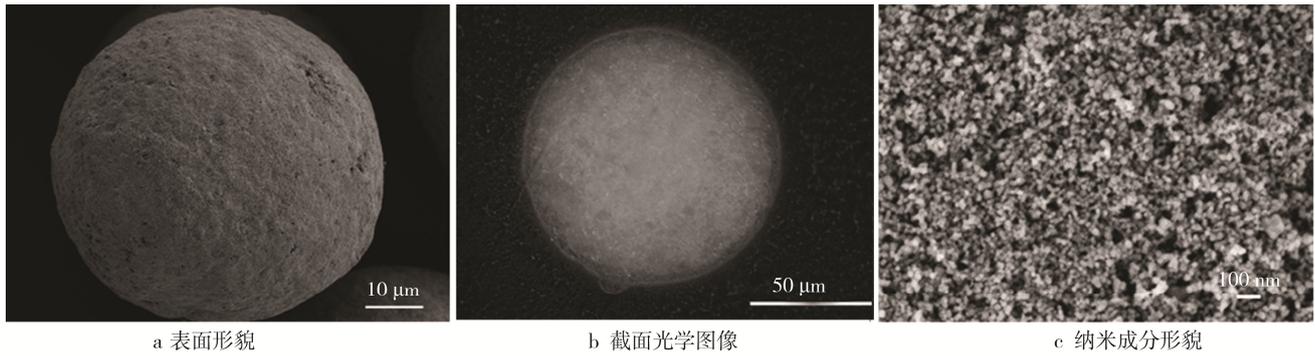
与具有传统结构的涂层相比, 纳米结构涂层能够显著提高涂层的热学及力学性能, 以满足各种应用需求^[1-3]。大气等离子喷涂包括粉末颗粒的熔化、加速及熔滴与基体作用并凝固等一系列连续过程, 因工艺灵活且成本较低, 是制备纳米结构陶瓷涂层最常用的方法。通过控制含有纳米结构的粉体颗粒的温度, 使粉体中的纳米结构能够被保留在涂层中, 并形成一种具有二元结构的涂层。颗粒内部未熔化部分即对应于涂层中的纳米区域。该区域的结构特征决定了涂层的性能, 因此对纳米区域的形成及结构的控制一直以来都是热喷涂纳米涂层研究的目标。影响涂层中纳米结构特征的因素归纳起来主要为: 喷涂参数与纳米结构团聚粉体的属性^[4]。对等离子射流温度测量结果表明^[5], 等离子射流温度场具有三维结构, 束流中心温度最高, 边缘处最低。粉体颗粒在射流中因经历不同的加热过程而具有不同的熔化程度。根据热喷涂纳米结构涂层的形成机理, 通常采用对粉体加热效率较低的外送粉方式辅以较高的输入功率 (>32 kW^[6]) 来制备纳米结构涂层。然而过高的功率会使纳米颗粒在沉积过程中长成粗大等轴晶, 甚至完全熔化而丧失纳米特征, 所以大量的实验与研究主要通过降低射流温度来提高涂层中纳米结构的含量。当粉体颗粒在等离子射流中被加热与加速的程度降低时, 涂层整体的强度也随之减弱, 故而通过工艺参数来控制纳米结构的调控空间是有限的。Lima 等^[7]在改进喷枪性能并使用粒度范围分布较大的粗颗粒团聚粉体后, 得到一种扁平化程度较高且几乎不被周围熔化区

域浸润的纳米区结构, 实现了最大程度地保留原始粉末中的纳米结构, 同时热扩散系数比传统结构涂层低 60%。后续的性能测试结果表明, 高温下涂层中纳米区域与完全熔化区域的烧结速率的差异可使涂层具有一定的耐烧结性, 且当涂层中尽可能多地含有尺度小于 100 nm 的纳米晶结构时, 涂层的稳定性越好^[8]。Carpio 等^[9]比较了自制造粒粉与 NanoxTM S4007 粉沉积涂层的微观结构, 发现在相同的喷涂工艺条件下, 后者所形成涂层中纳米结构的含量约为前者的 5 倍以上, 同时纳米区域的晶粒尺度也存在明显的差异。粉体属性差异的主要来源之一为喷雾造粒后粉体烧结处理工艺。直接喷涂未烧结粉末可以消除烧结工艺对粉体结构的影响, 对于控制纳米区域的形成及结构特征具有重要意义。

本研究利用团聚体颗粒性质与涂层纳米结构的关系, 采用喷涂未烧结喷雾造粒粉体制备具有更高孔隙率及更接近原始结构的纳米区域。通过改进送粉位置和延长喷嘴长度, 有助于形成集中的射流, 解决松装密度比较低的团聚体粉末的沉积问题。在不同的电弧电流下观察并分析涂层纳米结构的微观特征。

1 实验

选用北京桑尧公司生产的 $ZrO_2-(7\% \sim 8\%)Y_2O_3$ (20 nm) 喷雾造粒粉, 粒度为 70~100 μm , 如图 1a 所示。纳米粉末经造粒后不进行高温烧结处理, 粉体松装密度约为 1.2 g/cm^3 。与常用烧结粉体



a 表面形貌

b 截面光学图像

c 纳米成分形貌

图 1 粉体形貌

Fig.1 The morphology of feedstock powder

相比,喷雾造粒后的球形微粒由外至内由均匀的纳米颗粒构成(图 1 b 和图 1c),不存在因烧结而产生的致密壳层。粘结层选用北京颐鑫安科技有限公司生产的 Fe-Cr-Al 粉,粒度为 45~70 μm。基体为 304L 不锈钢,尺寸为 5 mm×20 mm×40 mm。

试验所采用的等离子喷枪在原有大连海事大学热喷涂研究中心自制 LETS5 喷枪基础上进行调整,延长喷嘴长度(延长部分无水冷),送粉口距喷嘴出口处 10 mm,喷枪结构简图如图 2 所示。喷涂前,基体经喷砂处理后在丙酮中超声清洗。粘结层与氧化钇稳定氧化锆(YSZ)涂层喷涂参数列于表 1。通过分析天平称量 1 min 内样品质量的增加,计算 YSZ 沉积效率,即: $d_{ef} = (m_b - m_a) / m_f$, 其中, m_a 为喷涂前基体的质量, m_b 为喷涂后基体的质量, m_f 为每分钟喷涂粉末的质量。

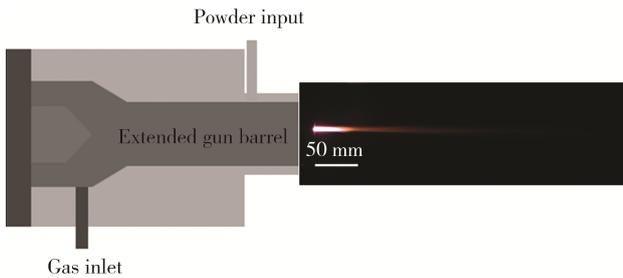


图 2 喷枪结构简图及加载粉末后等离子射流

Fig.2 The sketch of gun configuration and the loaded jet flow

表 1 大气等离子喷涂参数

Tab.1 Air plasma spray parameters

Parameters	Bond coat	Top YSZ
Power/kW	19	11、15、18
Current/A	375	150、200、250
Ar/(L·min ⁻¹)	35	40
H ₂ /(L·min ⁻¹)	5	5
Carrier gas N ₂ /(L·min ⁻¹)	5	6
Powder feeding rate/(g·min ⁻¹)	10	5
Spray distance/mm	100	60

涂层微观结构利用 Olympus-GX51 光学显微镜以及 Carl Zeiss SUPRA™ 55 场发射扫描电镜进行观察。粉末以及涂层的微观构成利用日本理学 D/max-III A 型 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)进行分析,采用 CuK_α 射线,扫描步长为 0.2 (°)/min。利用德拜-谢乐(Debye Scherrer)公式计算平均晶粒尺寸^[11]。

通过对低载荷下硬度数据进行统计分析可间接对二元结构纳米涂层进行比较研究,同时也可根据涂层微观结构与性能的关系对涂层性能进行预测,此种方法被广泛用于纳米结构涂层分析的研究中^[12-13]。本实验采用维氏硬度压头,施加载荷为 10 gf,加载时间为 15 s。对每个样品随机选取 25 个压痕点数据进行 Weibull 分析。涂层中具有与原始纳米结构尺度相近的纳米结构区域称为纳米区域,其含量利用 OLYCIAM³ 软件对 15 张 500× 的光学图片进行分析估算。

2 结果与分析

涂层在不同电流下的沉积效率如图 3 所示。当采用常规的外送粉等离子喷枪时,团聚体颗粒送入等离子射流后,表面温度骤然升高,芯部与表面形成巨大的温度梯度,加之等离子射流的湍流作用以及颗粒间的碰撞,促使其快速解体^[14]。解体后的微细颗粒随周围冷空气卷吸流动而离开等离子射流的方向,因而涂层的沉积效率极低。团聚体颗粒经延长喷嘴的管壁侧进入等离子射流,一方面降低了周围冷空气的卷吸与湍流运动的作用,另一方面在管内壁的作用下颗粒经过射流高温区域的几率增高,因而沉积效率增加。当电流为 150 A 时,涂层沉积效率已达到约 21.2%,小幅度增加电流至 200 A 后,涂层

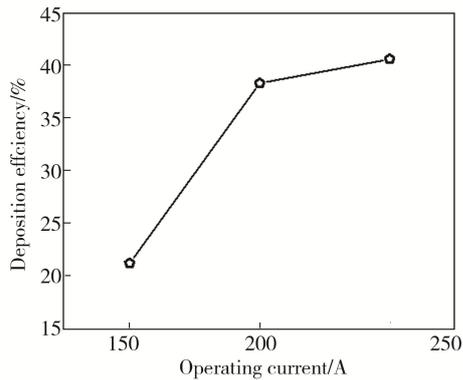


图 3 涂层沉积效率

Fig.3 The deposition efficiency with different arc currents

沉积效率几乎增加了一倍，涂层中纳米区域含量列于表 2。当电弧电流为 150 A 时（见图 4a），纳米区域含量较高（约为 42%），且纳米区域在平行及垂直喷涂方向上的尺寸接近原始粉体，说明该条件下粉体颗粒

的熔化与被加速的程度均较低。当电流为 200 A 时，涂层呈现出明显的完全熔化区域与纳米区域交替分布的结构，且纳米区域扁平化程度增加，说明粉体颗粒在等离子体中获得了较高的速度（见图 4b，图中箭头标记处为半熔化颗粒内部纳米结构与外部完全熔化层的界面）。进一步增加电流，粉体熔化程度增加，未熔化区域的尺寸显著降低（如图 4c）。

纳米区域的微观特征可进一步通过高倍扫描电镜图像进行观察，如图 5 所示。所有涂层均由两种特征结构区域构成，即粉体颗粒完全熔化后凝固形成的区域，其具有典型的柱状晶结构及少量的粗大等轴晶；由未熔或半熔化状态的粉体颗粒所形成的纳米结构区域，该区域颗粒尺度与原始纳米颗粒十分接近，具有较高的孔隙率。当电流为 150 A 时，涂层中纳米结构含量增加（~42%），且纳米区域疏

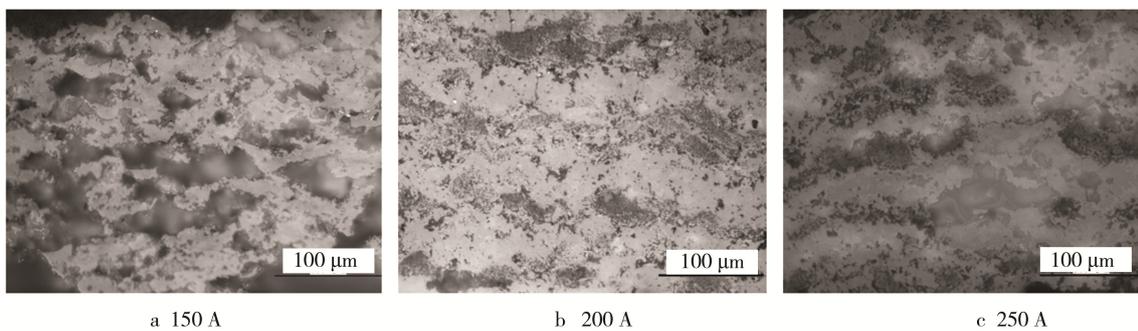


图 4 不同电弧电流下所得涂层截面形貌

Fig.4 Cross-sections of coatings engineered with the current of 150 A, 200 A, 250 A

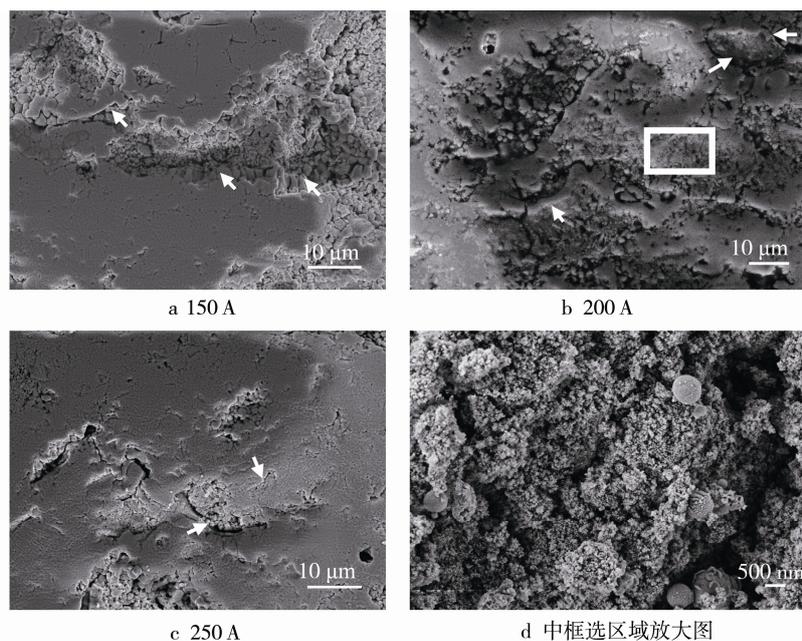


图 5 不同电流下涂层截面 SEM 图像

Fig.5 The cross-sections of coatings engineered with different arc currents

松, 纳米颗粒处于无约束自由状态, 如图 5a 所示。

延长喷嘴后, 在管壁的作用下, 未烧结粉能够有效沉积, 并形成与原始粉体非常相似的纳米结构。当电流增加至 200 A 时, 纳米区域与其周围完全熔化部分凝固后形成的壳层界面清晰, 被浸润程度较低, 纳米区域放大后 (图 5d) 观察到的纳米颗粒与原始纳米结构非常相近, 此时的涂层结构与文献[7]中提出的纳米结构类似, 根据 Lima 等人的分析, 这种结构的形成除了粉体的因素之外, 较高的粉体颗粒速度也是主要因素之一。与图 5a 相比, 纳米区域扁平化程度提高, 也正说明粉体颗粒在射流中获得了更高的速度。继续增加电流, 粉体熔化程度增加, 纳米区域被周围完全熔化区域的浸润程度增加, 疏松的纳米颗粒区域显著减少。

表 2 涂层中纳米区域含量与平均晶粒尺寸
Tab.2 The content of nano zone and the average grain size of the as-sprayed coatings

Input power/kW	Nano zone area/%	Average grain size/nm
Powder	—	20
11	42	44
15	37	50
18	35	56

图 6 为原始粉末及涂层于 2θ 在 $26^\circ\sim 32^\circ$ 与 $71^\circ\sim 76^\circ$ 范围内的 X 射线衍射谱。由图 6a 可知, 原始纳米粉体中单斜相氧化锆在喷涂后消失, 涂层中氧化锆主要由四方相和立方相构成。由图 6b 可知, 涂层中同时包括非平衡四方相与四方相氧化锆, 且随着电流的增加, 非平衡四方相氧化锆峰的强度增加。在具有二元分布的纳米涂层中, 非平衡四方相氧化锆的形成来自于熔滴在沉积过程中的高淬冷速率 ($10^6\sim 10^7\text{ K}^{-1}$), 而四方相氧化锆则多来源于

未熔化的团聚体颗粒。非平衡四方相氧化锆的峰强随电流的增加而增强, 反映了粉体随电流的增加而熔化程度增高的趋势。当涂层中含有较高比例的四方相氧化锆时, 对热障涂层高温服役时的稳定性将会有不利的影响。从当前的实验结果可以看出, 即便当粉体熔化程度较高、纳米区域被周围完全熔化区域浸润的情况下, 四方相氧化锆依然存在。通过使用未烧结的喷雾造粒粉体, 涂层平均晶粒尺寸显著降低, 约为 $44\sim 56\text{ nm}$, 低于其他研究结果中具有相近纳米结构含量的涂层。这也说明在当前的实验条件下有更多的纳米结构被保存在涂层中, 通过控制输入功率控制纳米结构时, 涂层中保留的四方相氧化锆的影响不可忽略。

图 7 为涂层维氏硬度 (Vickers' micro-hardness, 10 gf) Weibull 曲线。从图 7 可见, 涂层显微硬度均呈二元分布。当施加较低的载荷时, 压痕的面积较小, 可最大限度地降低结构的影响而反映出材料的固有属性。图 8 为涂层的平均硬度, 当电弧电流为 150 A 时, 涂层中含有较多的与原始纳米团聚体颗粒相似的纳米区域, 大部分硬度数据点落在低硬度高 Weibull 模量区域, 且平均硬度值为 $(343.8\pm 76.8)\text{HV}$ 。关于等离子喷涂过程中扁平粒子扁平化行为的研究表明, 完全熔化的熔滴经扁平化后发生凝固收缩, 因而扁平粒子间的有效接触面积小于 $2/3$ ^[15]。在 150 A 的电流下, 射流温度较低, 涂层中含有大量未熔的团聚体颗粒时, 相邻层间及涂层与基体间的有效结合强度将被大大降低, 因而具有较低的硬度水平。从 Weibull 曲线可见, 随电流的增加, 数据点的分布集中于高硬度低 Weibull 模量区域, 反映出粉体熔化程度随电流增加而增加

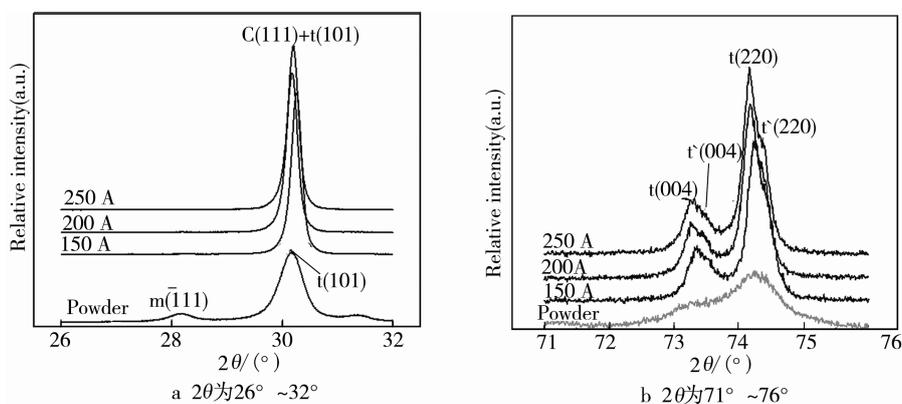


图 6 原始粉末及涂层的 X 射线衍射图谱
Fig.6 XRD patterns of original agglomerates and as-sprayed coatings

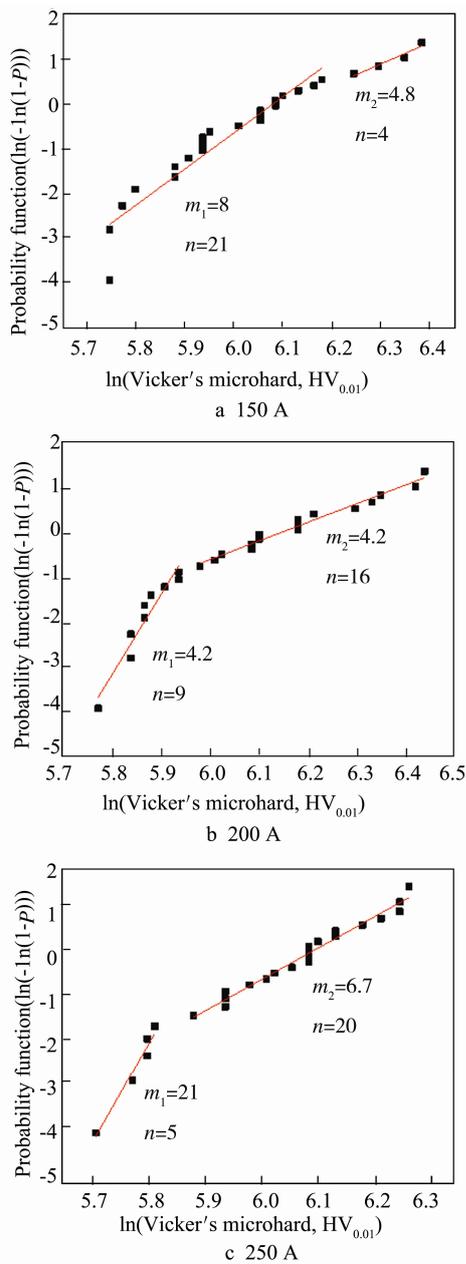


图 7 涂层显微硬度 Weibull 曲线

Fig.7 The Weibull plots of Vickers' microhardness of as-sprayed coatings

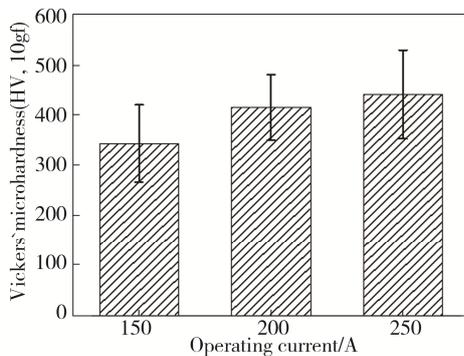


图 8 涂层在 10 gf 载荷下平均硬度

Fig.8 The average microhardness of as-sprayed coatings under a load of 10 gf

的趋势，且涂层平均硬度水平也随之提高。

3 结论

1) 通过使用内送粉延长喷嘴，未烧结粉体的沉积效率提高。当电流在 150~250 A 范围内变化时，沉积效率可达 21.2%~40.2%。试验采用的喷枪装置有效地解决了未烧结的纳米结构团聚粉体的喷涂问题。

2) 在试验电流条件下均可得到典型的二元结构纳米涂层，且电流小幅度地逐渐增加引起纳米区域结构的显著变化。当电流自 150 A 升至 200 A 时，纳米区域的尺寸与结构从接近原始团聚体颗粒的状态，转变成具有高度扁平化程度且被周围完全熔化区域浸润程度较低的结构。进一步升高至 250 A 时，粉体熔化程度增加，纳米区域被周围完全熔化部分的浸润程度提高，涂层结构的变化可从低载荷下限位硬度的 Weibull 曲线分布得到印证。当粉体熔化程度较低时，数据点落在具有低硬度高 Weibull 模量的未熔化区域的几率较高，电流的增加引起数据点的分布转向高硬度低 Weibull 模量的完全熔化区域。

3) 当电流为 150 A 时，粉体熔化程度较低，涂层中纳米区域含量高达 42%。使用未烧结粉末使得涂层中纳米区域的结构与颗粒尺度与原始粉体更接近，涂层的平均晶粒尺寸为 44 nm。当未烧结粉体熔化程度降低时，虽然涂层中纳米区域含量提高且保持原始粉体的疏松结构，但涂层中来自未熔化粉体的四方相氧化锆将不利于热障涂层服役时的稳定性，而此时的涂层在低载荷下的平均硬度仅为 (343.8±76.8)HV。根据结构与性能的关系可以预测，当涂层中含有较多的疏松结构的纳米区域时，涂层强度将显著降低。由此可得出，虽然纳米区域的结构与含量决定了纳米涂层的性能，但当涂层中疏松的纳米结构含量较高时反而会影响涂层的性能，纳米区域的结构与含量的控制是优化纳米涂层性能的关键。

参考文献

[1] 郭铁波,周细应,林文松,等. 纳米热喷涂技术的研究现状与展望[J]. 表面技术, 2003, 32(4): 1—3.
GUO Tie-bo, ZHOU Xi-ying, LIN Wen-song, et al. Re-

- search and Prospect on Nanothermal Spray Technology[J]. Surface Technology, 2003, 32(4): 1—3.
- [2] LI J F, LIAO H, WANG X Y, et al. Improvement in Wear Resistance of Plasma Sprayed Yttria Stabilized Zirconia Coating Using Nanostructured Powder[J]. Tribology International, 2004, 37: 77—84.
- [3] KESHRI A K, AGARWAL A. Plasma Processing of Nanomaterials for Functional Applications: A Review[J]. Nanoscience and Nanotechnology, 2012, 4: 228—250.
- [4] 柳彦博, 王全胜, 王富耻, 等. 等离子喷涂纳米氧化锆涂层组织结构研究[J]. 表面技术, 2005, 34(2): 24—26.
LIU Yan-bo, WANG Quan-sheng, WANG Fu-zhi, et al. Research on the Structure of Nanostructured Zirconia Coatings Deposited by Plasma Spraying[J]. Surface Technology, 2005, 34(2): 24—26.
- [5] 高益庆, 金瑜, 邢键, 等. 用光谱层析技术重建等离子束射流场[J]. 光子学报, 2006, 8(35): 1156—1161.
GAO Yi-qing, JIN Yu, XING Jian, et al. Reconstruction of Plasma Flow Field by Spectrum Tomography[J]. Acta Photonica Sinica, 2006, 8(35): 1156—1161.
- [6] 王秋童, 冉健, 乔新义, 等. 送粉位置对等离子喷涂 Y S Z 粒子熔化状态的影响[J]. 中国表面工程, 2014, 27(2): 6—12.
WANG Qiu-tong, RAN Jian, QIAO Xin-yi, et al. Effect of Powder Injection Position On the Melting State of Plasma Sprayed YSZ Particles[J]. Chinese Surface Engineering, 2014, 27(2): 6—12.
- [7] LIMA R S, KUCUK A, BERNDT C C. Bimodal Distribution of Mechanical Properties on Plasma Sprayed Nanostructured Partially Stabilized Zirconia[J]. Materials Science and Engineering, A 2002, 327: 224—232.
- [8] LIMA R S, MARPLE B R. Nanostructured YSZ Thermal Barrier Coatings Engineered to Counteract Sintering Effects[J]. Materials Science and Engineering, A 2008, 485: 182—193.
- [9] CARPIO P, BORRELL A, SALVADOR M D, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Plasma Spraying Coatings from YSZ Feedstocks Comprising Nano- and Submicron-sized Particles[J]. Ceramic International, 2015, 41: 4108—4117.
- [10] LIMA R S, MARPLE B R. Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications: A Review[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 16: 40—63.
- [11] ZHOU Hong, LI Fei, HE Bo, et al. Nanostructured Yttria Stabilized Zirconia Coatings Deposited by Air Plasma Spraying[J]. Transactions of Nonferrous Metal Society of China, 2007, 17(2): 389—393.
- [12] 毕恩兵, 孙宏飞, 王灿明, 等. 纳米陶瓷等离子喷涂层硬度的 Weibull 分布及与涂层组构的对应特性[J]. 材料防护, 2012, 45(5): 24—27.
BI En-bing, SUN Hong-fei, WANG Can-ming, et al. Weibull Distribution of Microhardness of Plasma Sprayed Nanostructured Ceramic Coating and Relation between Phase Composition and Microhardness[J]. Materials Protection, 2012, 45(5): 24—27.
- [13] 毛卫国, 陈强, 张斌, 等. 等离子喷涂热障涂层材料弹性模量与硬度的压痕测试分析[J]. 材料工程, 2011, 10: 66—77.
MAO Wei-guo, CHEN Qiang, ZHANG Bin, et al. Investigations of Elastic Modulus and Hardness of Air Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings by Nanoindentation Method[J]. Materials Engineering, 2011, 10: 66—77.
- [14] FOGARASSY P, GERDAY D, LODINI A. Agglomerated Nanostructured Particles Disintegration during the Plasma Thermal Spraying Process[J]. Mechanical Research Communication, 2005, 32 (2): 221—239.
- [15] 李长久, 大森明, 荒田吉明. 等离子喷涂 Al_2O_3 涂层内粒子间结合的研究[J]. 西安交通大学学报, 1994(4): 1—6.
LI Chang-jiu, AKIRA O, YOSHIKI A. Studying the Bonding between Flattened Particles in Plasma Sprayed Al_2O_3 Coating[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 1994(4): 1—6.