

粉末粒径对等离子喷涂 YSZ 涂层孔隙结构的影响

黄继波, 王卫泽

(华东理工大学, 上海 200237)

摘要: **目的** 研究粉末粒径对等离子喷涂 YSZ 涂层孔隙结构的影响。**方法** 针对两种粒径的 YSZ 粉末, 采用大气等离子喷涂方法制备了热障涂层并进行高温热循环处理。通过定量金相技术, 分析两种涂层孔隙结构的差异及其在热循环过程中的演化规律。**结果** 45~60 μm YSZ 粉末制备的涂层的热循环寿命比 15~25 μm 粉末制备的涂层高 40%。两种涂层的孔隙结构具有明显差异。喷涂态时, 粗粒径粉末涂层的孔隙率高于细粒径粉末涂层, 两种涂层的孔隙朝向特征相似。预热处理后, 两种涂层的孔隙率有所降低, 然后随着热循环次数的增多又逐渐增大。热循环后, 细粒径粉末涂层中, 水平朝向的孔隙比例约为涂层总孔隙的三分之二, 而粗粒径粉末涂层中则是垂直孔隙的比例高于水平孔隙。涂层中孔隙含量随其朝向角度的累积变化符合 S 型增长规律。喷涂态涂层的累积曲线形状相似, 而热循环后, 两种粒径制备的涂层的 S 型曲线向两个相反的方向偏移。**结论** 粗粒径 YSZ 粉末制备的热障涂层抗热循环性能优于细粒径粉末制备的涂层。涂层中孔隙含量随其朝向角度的累积变化曲线的形状, 反映了两种粒径制备涂层的孔隙朝向特征的差异。

关键词: 热障涂层; YSZ; 粉末粒径; 热循环; 孔隙

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)04-0029-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.005

Effects of Particle Size on Pore Structure of Plasma-splayed YSZ Coatings

HUANG Ji-bo, WANG Wei-ze

(East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of particle size on the pore structure of plasma-splayed Yttria stabilized Zirconia (YSZ) coatings. Thermal barrier coatings were prepared and treated at high temperature thermal cycle by air plasma spraying for YSZ powder in two particle sizes. The difference between pore structures of two coatings and the evolution during thermal cycle were analyzed by quantitative metallography. The thermal cycle life of the coating prepared by 45~60 μm YSZ powder was 40% higher than that of the coating prepared by 15~25 μm particles. The pore structures on two coatings were obviously different. At spraying state, the porosity of coatings prepared by the coarse YSZ particles was higher than that of coatings prepared by the fine particles, while the orientation features of two pores were similar. After thermal cycling, the proportion of the horizontal pores in the coating prepared by the fine particle powder was about 2/3 of the total pores, while in the proportion of the vertical pores on the coatings prepared by coarse particles was higher than that of the horizontal ones. The change of the cumulative pore content with orientation angle was in conformity with the growth law of S-curve. The shape of accumulation

收稿日期: 2017-08-24; 修订日期: 2018-03-14

Received: 2017-08-24; **Revised:** 2018-03-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51775189); 上海市科委资助项目 (16DZ2260604); 航空基金资助项目 (2015ZES7001)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation (51775189), Science and Technology Commission of Shanghai Municipality Project (16DZ2260604), Aviation funding (2015ZES7001)

作者简介: 黄继波 (1991—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为表面改性。

Biography: HUANG Ji-bo (1991—), Male, Doctoral candidate, Research focus: surface modification.

通讯作者: 王卫泽 (1975—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为表面改性。

Corresponding author: WANG Wei-ze (1975—), Female, Doctor, Professor, Research focus: surface modification.

curve was similar for the coatings at spraying state. However, the S-curves of the coatings prepared by the two particle sizes after thermal cycling were shifted in two opposite directions. The thermal shock resistance of the coating prepared by YSZ powder in coarse particle size is better than that of coating prepared by the fine particle size powder. The shape of the accumulation change curve for pore content in coatings as the orientation angle can reflect the difference in the pore orientation of the coatings prepared by two different particle sizes.

KEY WORDS: thermal barrier coatings; YSZ; particle size; thermal cycling; pore

热障涂层 (Thermal Barrier Coatings, TBCs) 广泛运用于航空发动机的热端部件, 其利用陶瓷材料的耐高温和隔热性能, 提高燃气轮机的工作温度, 从而提高发动机的效率和性能^[1-3]。由于陶瓷涂层和金属材料的热膨胀系数不同, 在服役过程中的热冲击作用下, 涂层系统受到热失配应力的作用, 极易发生开裂, 进而剥落失效^[4-6]。孔隙作为一种重要的结构缺陷, 对涂层的使用性能和服役寿命产生重要影响^[7]。研究表明, 陶瓷层内的孔隙能降低其热导率和提高涂层的应变容限, 降低服役过程受到的热应力, 从而改变涂层的失效机理。通过优化陶瓷层内的孔隙结构, 可以提高等离子喷涂热障涂层的抗热震性能^[8-10]。

认识和定量描述孔隙特征及其对涂层性能的影响, 有助于优化涂层结构, 进而提高涂层的性能。等离子喷涂涂层由扁平粒子相互堆叠组成, 涂层中有形状和取向不同的孔洞和微裂纹^[11-12]。在热循环过程中, 涂层内的孔隙还会由于烧结和热应力的作用而发生演化^[13-14]。孔隙的形状、取向和分布等特征是影响涂层性能的重要因素^[7,15]。学者们对涂层的孔隙含量、大小和形态进行定量表征^[16-17]。目前孔隙结构主要从孔隙率、结合率、微裂纹密度和分形维数方面进行描述^[18-20]。孔隙朝向对涂层有效弹性模量和热导率有显著的影响^[21], 但对于描述孔隙朝向特征的研究尚缺乏。

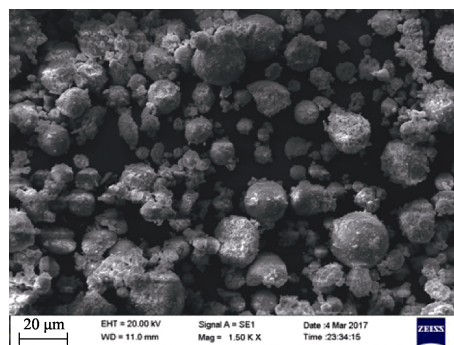
影响涂层孔隙的因素很多, 喷涂粉末形态、工艺参数的控制等都会影响孔隙大小、形状和分布^[10,21]。YSZ 粉末粒径通过影响沉积粒子的大小影响熔融液滴的沉积、凝固和结晶过程, 从而影响涂层的微观结构和性能^[22-23]。之前的工作研究了粉末粒径对涂层裂纹扩展行为的影响^[24], 本文采用 15~25 μm 和 45~60 μm 粒径的 YSZ 制备热障涂层, 研究热循环过程中涂层孔隙结构的演化行为, 通过定量金相分析技术, 描述两种粒径粉末制备的涂层在热循环过程中的孔隙朝向特征。

1 试验

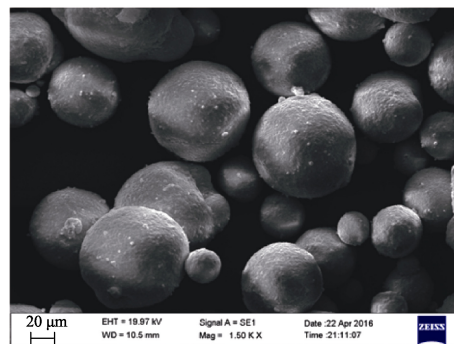
1.1 涂层制备

采用厚度为 3 mm、直径为 25.4 mm 的圆盘状镍

基合金 IN-738 作为热障涂层基体, NiCrAlY 和 8YSZ 分别作为过渡层和陶瓷层材料。将陶瓷 YSZ 粉末筛分为两种粒径分布的初始喷涂粉末, 分别为 15~25 μm 和 45~60 μm , 如图 1 所示。过渡层和陶瓷层都采用商用大气等离子喷涂设备 (APS-2000, 北京航空工艺研究所) 制备。涂层制备过程中采用氩气作为主气, 氢气为辅气, 其压力分别控制在 0.4 MPa 和 0.25 MPa。主气的流量控制在 47 L/min。氩气为送粉气, 流量控制在 9 L/min。制备陶瓷层和粘结层时, 喷枪的功率分别控制在 36 kW (600 A/60 V) 和 30 kW (600 A/50 V)。喷涂过程中, 喷枪的移动速度为 150 mm/s。沉积粘结层和陶瓷层时, 喷涂距离分别控制为 100 mm 和 70 mm。实验中所有涂层粘结层和陶瓷层的厚度分别控制在 150 μm 和 300 μm 左右。对制备好的热障涂层进行预先真空氧化处理, 真空热处理温度为 1050 $^{\circ}\text{C}$, 保温 4 h, 保温阶段真空度保持为 6.7×10^{-3} Pa。



a 15~25 μm



b 45~60 μm

图 1 两种粒径分布的 YSZ 粉末形貌

Fig.1 Morphologies of the 8YSZ powders in (a) particle size ranging 15~25 μm and (b) particle size ranging 45~60 μm

1.2 热循环实验

采用热循环实验评估涂层的抗热震性能。在马弗炉中进行热循环实验，当炉膛温度达到 1080 ℃后，将热处理后的试样放入炉膛内，保持 30 min 后，将其取出直接放入到去离子水中冷却。涂层的失效定义为出现宏观可见的开裂或剥离，采用 3 个试样确定两种涂层的热循环寿命。为了分析涂层内孔隙结构对涂层失效的影响，通过热循环实验得到不同寿命阶段的涂层试样。

1.3 孔隙结构分析

通过图像分析软件对图片中的孔隙结构特征进行提取分析，进而可方便、有效地得到涂层内部孔隙的大小、形状、朝向和分布等信息^[25]。本实验中由扫描电子显微镜（SEM，ZEISS EVO MA15）拍摄涂层截面 1000 倍图像，采用 Image-Pro Plus 6.0 图像分析软件对涂层孔隙结构进行定量研究。对比 SEM 图像，通过调整图像的对比度和亮度，设置合适的临界值对图像进行像素分割处理，准确提取图像中的孔隙结构，将其转化为二值图像，然后由 Image-Pro Plus 6.0 软件统计出图像中孔隙的形态信息。对孔隙按朝向进行分类的方法如图 2 所示。测量包含孔隙的矩形的边长，通过矩形 X 方向边长（平行于基体方向）与 Y 方向边长（垂直于基体方向）之比判定孔隙类型。定

义 $\alpha=X/Y$ ，若 $0<\alpha\leq 1$ ，则孔隙属于水平孔隙（平行于基体方向）；若 $\alpha>1$ ，则属于垂直孔隙（垂直于基体方向）。定义孔隙的角度为包含孔隙的矩形的对角线与水平方向之间的夹角，如图 2 中 β 角，通过 α 值求得孔隙的角度。

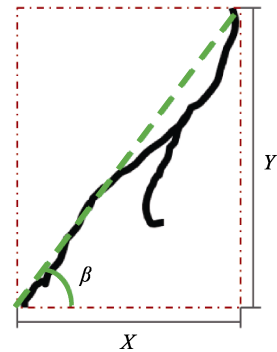


图 2 孔隙角度测量示意图
Fig.2 Schematic diagrams of pore angle measurement

2 结果及分析

2.1 涂层孔隙结构

图 3a 和图 3b 分别为细粒径和粗粒径 YSZ 粉末制备的涂层的喷涂态结构。可以看出，粗粒径 YSZ 制备的涂层中含有更多体积较大的球形气孔和不规则孔洞。细粒径 YSZ 涂层中的孔隙数量多，体积较

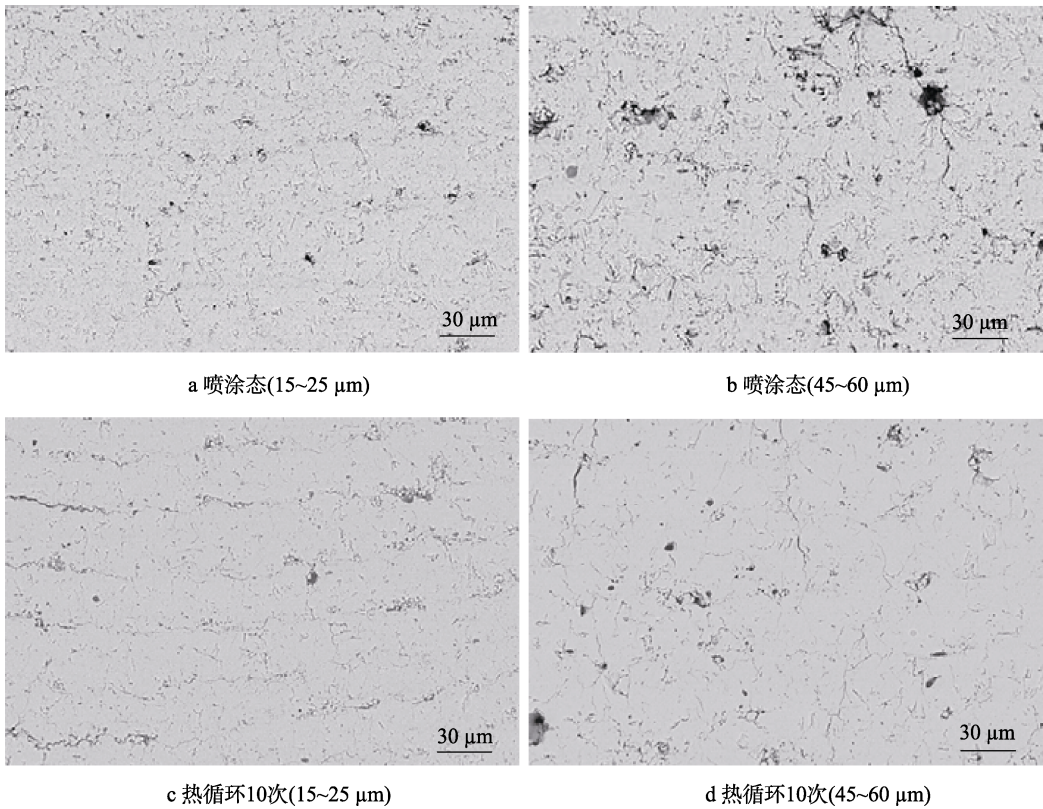


图 3 涂层典型微观结构
Fig.3 Typical microstructures of the YSZ coating: (a) as-sprayed (15~25 μm), (b) as-sprayed (45~60 μm), (c) 10 thermal cycles (15~25 μm), (d) 10 thermal cycles (45~60 μm)

小,多呈不规则形状。喷涂态涂层中的孔隙大多都是由于气体陷入、层片粒子堆叠不完全和涂层冷却过程中开裂所致。虽然粗粒径粉末制备的涂层孔隙率较大,但两种粒径制备的涂层在空隙朝向分布方面看不出明显差异。

两种粒径 YSZ 制备的涂层热循环后的微观结构如图 3c 和图 3d 所示。相比于喷涂态涂层,热处理后由于烧结作用,涂层变得致密,孔隙率降低。孔隙的减少主要体现为小体积孔隙消失,而较大的孔洞则依然存留于涂层中。热循环后,两种粒径 YSZ 制备的涂层内的孔隙具有不同的朝向分布。细粒径 YSZ 制备的涂层中的孔隙多为平行于基体方向的层间微裂纹,而粗粒径 YSZ 制备的涂层中的微裂纹则倾向于垂直于基体方向。

2.2 孔隙朝向特性表征

热循环实验表明,粗粒径粉末涂层的抗热冲击性能优于细粒径粉末涂层。3 个 15~25 μm YSZ 制备的涂层试样都在 27 次热循环后发生开裂,而 3 个 45~60 μm YSZ 制备的涂层试样的寿命分别为 37、37、39 次。涂层孔隙结构的差异会影响热障涂层的热循环性能,本实验中两种涂层的孔隙差异主要体现在朝向特征,因此有必要对孔隙的朝向特征进行定量表征。

本实验中所用粉末为喷雾干燥法制得的团聚烧结 YSZ 粉末,制备的陶瓷涂层孔隙结构十分复杂,由各种形状和取向的孔洞和微裂纹组成,没有明显的层状结构。采用 1.3 节中的孔隙分析方法,将涂层中的孔隙分为水平和垂直两类,如图 4 所示。两种粒径粉末制备的涂层中,水平和垂直孔隙的含量及总孔隙率随热循环过程的变化规律如图 5 所示。喷涂态涂层

中,粗粒径 YSZ 涂层孔隙率高于细粒径 YSZ 涂层,两种涂层中水平孔隙的含量都略高于垂直孔隙。两种粒径粉末涂层的孔隙率在热处理后有所降低,然后随着热循环次数的增多又逐渐增大。孔隙率减小是由于高温烧结所致,孔隙率增大是因为热循环过程中在热应力作用下产生微裂纹。由于细粒径 YSZ 涂层中形成大量的横向层间开裂,因此随热循环次数的增多,涂层内的总孔隙率逐渐达到甚至超过粗粒径 YSZ 涂层的孔隙率。虽然热循环后两种涂层的孔隙率相差不大,但微裂纹孔隙在形态上具有显著差异。细粒径 YSZ 涂层热处理后,水平孔隙的比例约为涂层总孔隙的三分之二,而粗粒径 YSZ 涂层中则是垂直孔隙的比例高于水平孔隙。

涂层中包含从水平到垂直方向内各种朝向的孔隙。为了避免孔隙率差异对孔隙朝向表征的影响,将涂层的孔隙率进行归一化处理,即将某一角度范围内的孔隙率比上其总孔隙率。涂层中的孔隙含量随朝向角度的累积变化规律如图 6 所示,可知随着孔隙角度从 0°向 90°变化,实验中所有涂层的孔隙含量随其朝向角度的累积变化符合 S 型增长规律,通过 Sigmoid 函数能有效拟合孔隙的朝向特征。可以看到,图 6 中描述孔隙朝向分布的曲线体现出 3 种形状:位于中间的喷涂态涂层、位于左侧的热循环后的细粒径粉末涂层和位于右侧的热循环后的粗粒径粉末涂层。这一结果与前面涂层孔隙结构演化的观察结果一致:喷涂态涂层中,两种粒径粉末涂层虽然孔隙率不同,但其孔隙大多是涂层形成过程中形成的原生孔隙,在朝向方面没有明显差异,因此在图 6 中两种粒径粉末制备的喷涂态涂层孔隙的拟合曲线形状相似。热循环后的涂层中的孔隙由原生孔隙和热循环后形成的微裂纹组成,

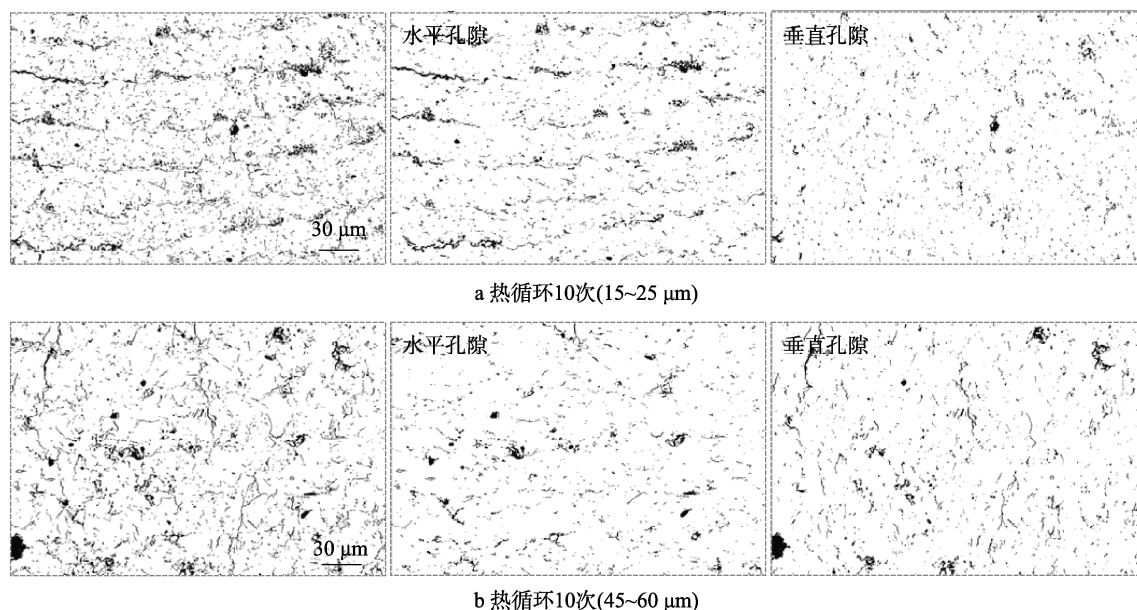


图4 按朝向分类的涂层孔隙结构分布

Fig.4 Distribution of pore structure in coatings classified by the pore direction

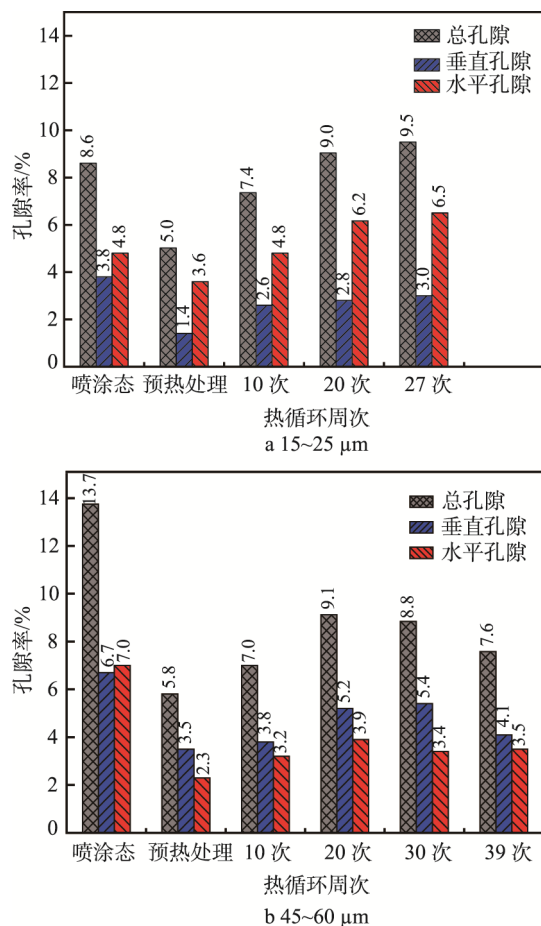


图 5 两种粒径涂层孔隙结构在热循环过程中的演化

Fig.5 Evolution of pore structure on coatings prepared by two different particle sizes during thermal cycling: (a) 15~25 μm, (b) 45~60 μm

由于热循环后形成的微裂纹在朝向上的差异, 两种粒径粉末涂层孔隙的拟合曲线向两个不同的方向变化。细粒径粉末涂层由于水平孔隙的形成, 孔隙的拟合曲线向低角度偏移; 粗粒径粉末涂层则由于垂直孔隙出现而向高角度偏移。同一种粒径粉末制备的涂层在热循环后孔隙结构相似, 因此热循环后, 同一粒径粉末涂层的孔隙拟合曲线形状相似。

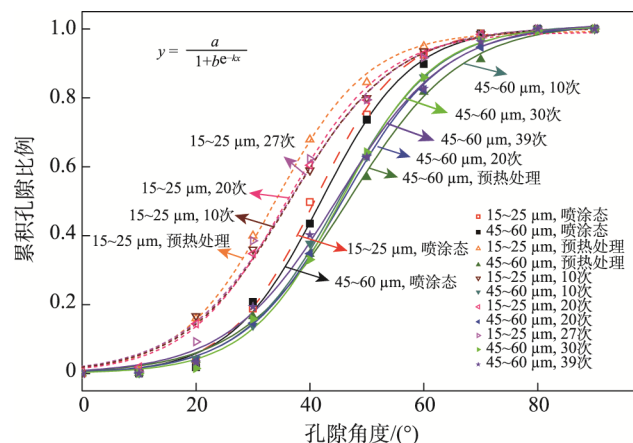


图 6 涂层中孔隙随朝向角度的累积变化规律

Fig.6 Cumulative change laws of pore content as orientation angle

3 结论

1) 45~60 μm YSZ 粉末制备的热障涂层抗热冲击性能优于 15~25 μm 粉末制备的涂层。

2) 喷涂态时, 粗粒径 YSZ 涂层的孔隙率高于细粒径 YSZ 涂层。热处理后, 两种涂层的孔隙率有所降低, 然后随着热循环次数的增多又逐渐增大。

3) 两种粒径 YSZ 喷涂态涂层的孔隙朝向特征相似。热循环后, 细粒径粉末涂层水平孔隙的含量高于垂直孔隙, 而粗粒径粉末涂层中则垂直孔隙的比例高于水平孔隙。

4) 涂层中孔隙含量随朝向角度的累积变化符合 S 型增长规律。

参考文献:

- [1] NICHOLLS J R. Advances in Coating Design for High-performance Gas Turbines[J]. Mrs Bulletin, 2003, 28(9): 659-670.
- [2] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal Barrier Coatings for Gas-turbine Engine Applications[J]. Science, 2002, 296(5566): 280-284.
- [3] 刘纯波, 林锋, 蒋显亮. 热障涂层的研究现状与发展趋势[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(1): 1-13.
LIU Chun-bo, LIN Feng, JIANG Xian-liang. Current State and Future Development of Thermal Barrier Coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(1): 1-13.
- [4] KUMAR V, BALASUBRAMANIAN K. Progress Update on Failure Mechanisms of Advanced Thermal Barrier Coatings: A Review[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 90: 54-82.
- [5] 周会会, 宋鹏, 廖红星, 等. 影响热障涂层失效因素的研究现状及展望[J]. 材料导报, 2016, 30(7): 81-85.
ZHOU Hui-hui, SONG Peng, LIAO Hong-xing, et al. Review on the Failure Factors of Thermal Barrier Coatings[J]. Materials Review, 2016, 30(7): 81-85.
- [6] 朱晨, 于建海, 郭亚飞, 等. 航空发动机热障涂层存在的问题及其发展方向[J]. 表面技术, 2016, 45(1): 13-19.
ZHU Chen, YU Jian-hai, GUO Ya-fei, et al. Problems of Aircraft Engine Thermal Barrier Coating and Its Developing Direction[J]. Surface Technology, 2016, 45(1): 13-19.
- [7] WIMMER S A, DEGIORGI V G, GORZKOWSKI E P. Influences of Microstructure Defect Size and Distribution for Performance Optimization of Thermal Barrier Coatings[C]//ASME 2016 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. Arizona: Events in America, 2016.
- [8] GUPTA M, CURRY N, NYLÉN P, et al. Design of Next Generation Thermal Barrier Coatings — Experiments and Modelling[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 220(15): 20-26.
- [9] GUPTA M, DWIVEDI G, NYLÉN P, et al. An Experimental Study of Microstructure-Property Relationships in Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of Thermal Spray

- Technology, 2013, 22(5): 659-670.
- [10] TAN Y, NAKAMURA T, SAMPATH S, et al. Optimizing Compliance and Thermal Conductivity of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings via Controlled Powders and Processing Strategies[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2012, 21(5): 950-962.
- [11] SOBHANVERDI R, AKBARI A. Porosity and Microstructural Features of Plasma Sprayed Yttria Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings[J]. Ceramics International, 2015, 41(10): 14517-14528.
- [12] GAN J A, BERNDT C C. Quantification and Taxonomy of Pores in Thermal Spray Coatings by Image Analysis and Stereology Approach[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, 44(10): 4844-4858.
- [13] LU Z, KIM H S, KIM M S, et al. Microstructure Evolution and Interface Stability of Thermal Barrier Coatings with Vertical Type Cracks in Cyclic Thermal Exposure[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2013, 22(5): 671-679.
- [14] YANG G J, CHEN Z L, LI C X, et al. Microstructural and Mechanical Property Evolutions of Plasma-sprayed YSZ Coating during High-temperature Exposure: Comparison Study between 8YSZ and 20YSZ[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2013, 22(8): 1294-1302.
- [15] TOSHIO N, QIAN G, BERNDT C C. Effects of Pores on Mechanical Properties of Plasma Sprayed Ceramic Coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 83(3): 578-584.
- [16] 张红松, 刘振启, 关绍康. 等离子喷涂纳米与微米 YSZ 热障涂层的孔隙结构比较[J]. 表面技术, 2010, 39(5): 4-7.
ZHANG Hong-song, LIU Zhen-qi, GUAN Shao-kang. Comparison of Pore Structure between Plasma-sprayed Nano-YSZ and Micron-YSZ Thermal Barrier Coatings[J]. Surface Technology, 2010, 39(5): 4-7.
- [17] 张红松, 王富耻, 马壮, 等. 等离子喷涂 ZrO_2 涂层孔隙定量分析[J]. 材料工程, 2006(S1): 407-410.
ZHANG Hong-song, WANG Fu-chi, MA Zhuang. Quantitative Analysis of Pores in Plasma-sprayed ZrO_2 Coatings[J]. Journal of Materials Engineering, 2006(S1): 407-410.
- [18] LI C J, OHMORI A. Relationships between the Microstructure and Properties of Thermally Sprayed Deposits[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2002, 11(3): 365-374.
- [19] SEVOSTIANOV I, KACHANOV M, RUUD J, et al. Quantitative Characterization of Microstructures of Plasma-sprayed Coatings and Their Conductive and Elastic Properties[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 386(1): 164-174.
- [20] 陈书赢, 王海斗, 马国政, 等. 等离子喷涂层原生性孔隙几何结构的分形及统计特性[J]. 物理学报, 2015, 64(24): 101-108.
CHEN Shu-ying, WANG Hai-dou, MA Guo-zheng, et al. Fractal and Statistical Properties of Primary Pore Geometry of Plasma Spray Coating[J]. Acta Physica Sinica, 2015, 64(24): 101-108.
- [21] 王德朋, 王旭东, 刘培东, 等. 烧结破碎型 ZrO_2 涂层和空心 ZrO_2 涂层的结构与性能之对比[J]. 表面技术, 2007, 36(5): 28-29.
WANG De-peng, WANG Xu-dong, LIU Pei-dong, et al. The Contrast of Sintered ZrO_2 Coatings and Hollow ZrO_2 Coatings[J]. Surface Technology, 2007, 36(5): 28-29.
- [22] 李大川, 赵华玉, 钟兴华, 等. 大气等离子体喷涂的单片层研究进展[J]. 无机材料学报, 2017, 32(6): 571-580.
LI Da-chuan, ZHAO Hua-yu, ZHONG Xing-hua, et al. Research Progresses of Atmospheric Plasma Sprayed Splat[J]. Journal of Inorganic Materials, 2017, 32(6): 571-580.
- [23] KULKARNI A, VAIDYA A, GOLAND A, et al. Processing Effects on Porosity-Property Correlations in Plasma Sprayed Yttria-stabilized Zirconia Coatings[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 359(1-2): 100-111.
- [24] HUANG J B, WANG W Z, YU J Y, et al. Effect of Particle Size on the Micro-cracking of Plasma-sprayed YSZ Coatings during Thermal Cycle Testing [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2017, 26(4): 755-763.
- [25] DESHPANDE S, KULKARNI A, SAMPATH S, et al. Application of Image Analysis for Characterization of Porosity in Thermal Spray Coatings and Correlation with Small Angle Neutron Scattering[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 187(1): 6-16.