

等离子喷涂用纳米结构 T'相 8YSZ 球形 喂料及应用展望

周飞飞^{1,2}, 刘敏², 邓春明², 王亮³, 黄长翔⁴, 王铀¹

(1.哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001; 2.广东省新材料研究所 现代材料表面工程技术国家工程实验室, 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广州 510651; 3.中国科学院上海硅酸盐研究所 集成计算材料研究中心, 上海 201899; 4.福建迪龙创新发展股份有限公司, 福建 泉州 362010)

摘要: **目的** 通过纳米粉体再造粒技术制备出等离子喷涂用高性能纳米结构非平衡转变四方相 ZrO_2 -8% (8YSZ) 球形喂料, 以满足高端装备的需求。通过调控再造粒工艺以期应用于“两机”及陶瓷 3D 打印的耗材。**方法** 以纳米 8YSZ 粉体为原料, 通过纳米粉体再造粒技术制备出等离子喷涂用纳米结构 8YSZ 喂料。利用扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 研究了纳米结构 8YSZ 喂料的表面形貌、晶粒尺寸以及相结构。同时测定了纳米结构 8YSZ 喂料的松装密度、振实密度、流动性等物性参数。**结果** 制备的纳米结构 8YSZ 喂料呈球形形貌, 喂料表面光滑且内部致密, 喂料处于自由流状态且其粒度满足等离子喷涂要求。在纳米粉体再造粒过程中, 纳米结构 8YSZ 喂料晶粒尺寸没有明显长大, 相结构为非平衡转变四方相即 T'相。**结论** 通过对纳米粉体再造粒工艺的调控, 可以制备出粒度分布与组织结构可控的高性能纳米结构 T'相 de 8YSZ 球形喂料。制备出的高性能喂料有望用于航空发动机和燃气轮机 (两机) 等高端装备以及用于陶瓷 3D 打印的耗材。

关键词: 纳米结构; 等离子喷涂; 8YSZ; 球形喂料; T'相; 再造粒

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)01-0037-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.01.005

Nanostructured T' Phase 8YSZ Spherical Feedstocks for Plasma Spraying and Application Prospects

ZHOU Fei-fei^{1,2}, LIU Min², DENG Chun-ming², WANG Liang³, HUANG Chang-xiang⁴, WANG You¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2.National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangdong Institute of New Materials, Guangzhou 510651, China; 3.Integrated Computational Materials Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China; 4.Fujian Dilong Innovation Development Co., Ltd, Quanzhou 362010, China)

收稿日期: 2018-11-13; 修订日期: 2018-12-12

Received: 2018-11-13; Revised: 2018-12-12

基金项目: 国家重点研究计划 (2017YFB0306100); 广东省科学院项目 (2018GDASCX-0111); 广东科技项目 (2017B090916002, 2017A070701027)

Fund: Supported by National Key Research Program (2017YFB0306100), Guangdong Academy of Sciences Program (2018GDASCX-0111), Guangdong Technical Research Program (2017B090916002, 2017A070701027)

作者简介: 周飞飞 (1993—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为纳米热喷涂。

Biography: ZHOU Fei-fei (1993—), Male, Doctoral candidate, Research focus: nano thermal spray.

通讯作者: 王铀 (1954—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为热喷涂、纳米改性及摩擦磨损。E-mail: wangyou@hit.edu.cn

Corresponding author: WANG You (1954—), Male, Doctor, Professor, Research focus: thermal spray, nano-modification, friction and wear. E-mail: wangyou@hit.edu.cn

ABSTRACT: The work aims to fabricate high-performance nanostructured non-transformable tetragonal 8YSZ feedstocks used for plasma spraying to meet the demand of high-end equipment by the nanopowder regranulation technique and then apply the feedstocks as the consumables of “aero-engine and gas turbine” and ceramic 3D printing. The nanostructured 8YSZ feedstocks used for plasma spraying were prepared by the nanopowder regranulation technology with nano-8YSZ powders as raw materials. The surface morphology, grain size and phase structure of nanostructured 8YSZ feedstocks were investigated by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). Meanwhile, the apparent density, tap density and flowability of nanostructured 8YSZ feedstocks were measured. The as-prepared nanostructured 8YSZ feedstocks exhibited spherical and smooth morphology. The feedstocks had smooth surface and dense internal microstructure. The feedstocks were in free-flowing state and the particle size met the requirements for plasma spraying. The grain size of nanostructured 8YSZ feedstocks did not grow obviously in the process of the nanopowder regranulation. The phase structure of feedstocks was non-equilibrium transformation tetragonal phase, i.e. T' phase. The high performance nanostructured spherical T' phase 8YSZ feedstocks with controllable particle size distribution and microstructure can be prepared by adjusting the process of nanopowder regranulation. The as-prepared high performance feedstocks are expected to be used in high-end equipment such as aero-engines and gas turbines, as well as ceramic 3D printing consumables.

KEY WORDS: nanostructure; plasma spraying; 8YSZ; spherical feedstock; T' phase; regranulation

热障涂层 (Thermal barrier coatings, TBCs) 材料广泛应用于航空发动机和燃气轮机 (简称“两机”) 的热端部件, 旨在提供隔热、提高发动机的能量效率和改善其持久性^[1-3]。目前, 具有非平衡转变四方相 (T'相) 且质量分数为 6%~8% 的氧化钇部分稳定氧化锆 (T'-YSZ) 由于其优异的综合性能, 在热障涂层材料领域备受欢迎^[4-5]。

就热障涂层制备工艺而言, 主要制备方法包括大气等离子喷涂 (APS)、电子束物理气相沉积 (EB-PVD) 以及最新的结合 APS 和 EB-PVD 两者优势形成的等离子喷涂-物理气相沉积技术 (PS-PVD)^[6-11]。其中, 热喷涂工艺 (包括 APS 和 PS-PVD) 被视为关键、环境友好型技术, 因而在工业领域应用广泛^[12]。在合适的等离子喷涂工艺参数下, 喷涂喂料的性质直接决定等离子喷涂涂层性能的好坏, 通常要求等离子喷涂喂料具有合适的粒度分布、光滑的表面、适中的密度以及良好的流动性等。

热喷涂 YSZ 喂料的主要制备方法包括熔融破碎、喷雾干燥等。其中喷雾干燥方法制备的喂料流动性好, 因此相对于熔融破碎方法, 喷雾干燥法应用最广泛^[13]。目前商用的等离子喷涂用 YSZ 粉末主要包括 Metco 公司以及 H.C Starck 公司生产的微米结构 YSZ 粉末。但是这两种微米结构粉末物相都含有单斜相 (M 相), 而在喷涂过程中, 部分 M 相会保留在涂层中, 不利于涂层性能的改善。

大量文献证明, 纳米结构热喷涂喂料制备的涂层性能远远优于微米结构热喷涂喂料制备的涂层^[14-16]。然而, 由于纳米原料质量过轻, 在热喷涂过程中易漂浮在火焰表面, 无法送入火焰内部, 即不能直接用于热喷涂。因此, 必须对其进行纳米粉体造粒处理, 得到适合于热喷涂的纳米结构团聚体, 即热喷涂喂料。在热喷涂过程中, 由于双模态特性和组织遗传性, 这

种纳米特性将保留在涂层中。

针对目前商用等离子喷涂 YSZ 喂料主要为微米结构且含有单斜相这两个问题, 制备出高性能等离子喷涂用纳米结构且为非平衡转变四方相的 YSZ 喂料意义重大。鉴于纳米效应, 本实验以纳米 8YSZ 粉体为原始材料, 对纳米 8YSZ 粉体进行纳米粉体再造粒, 并结合纳米调控技术制备出高性能纳米结构且可调控物性参数的等离子喷涂 T'-8YSZ 球形喂料。制备出的高性能喂料有望用于“两机”等高端装备以及陶瓷 3D 打印的耗材。

1 喂料的制备

采用平均粒径约 20 nm 的纳米 8YSZ 粉体 (福建迪龙创新发展股份有限公司) 作为原料, 通过纳米粉体再造粒技术, 包括球磨、喷雾干燥、烧结以及致密化处理, 来制备纳米结构团聚体 8YSZ 喂料, 其合示意图如图 1 所示。首先将纳米 8YSZ 粉体、去离子水、粘接剂以及分散剂等放入球磨机里球磨 8 h, 均匀混合得到浆料。然后将制备的浆料进行喷雾干燥得到喷涂粉末, 其中, 浆料送料速率 3~6 L/min, 进风温度 200~250 °C, 出风温度 100~120 °C。考虑到喷雾干燥后的粉末强度及致密度低, 将上述粉末在

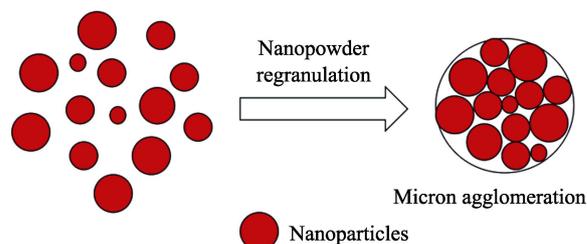


图 1 纳米粉体再造粒示意图

Fig.1 Schematic diagram of nanopowders regranulation

1280 °C 下进行高温烧结处理，并保温 2 h。最后对其进行致密化处理，进一步改善其流动性和致密度。结合本课题组的前期研究^[17]，由于在低中温下进行了多次分级保温，加上 1280 °C 下长时间高温烧结，故制备的喂料不含有粘接剂。

2 喂料的组织形貌

采用透射电子显微镜 (TEM) 对原始纳米 8YSZ 粉体及造粒后的喂料内部结构进行观察，如图 2a 所示。由图可知，纳米粉体的晶粒尺寸在 10~30 nm 之间，平均粒度约 20 nm。其能谱图 (EDS) 如图 2b 所示，可以看出，原始粉末由 Zr、Y 及 O 元素组成，无其他杂元素。

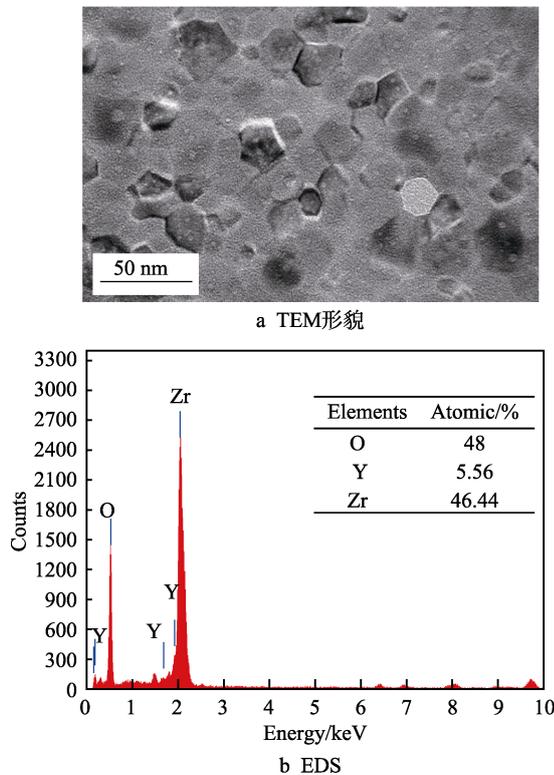


图 2 原始纳米 YSZ 粉体的 TEM 形貌及 EDS
Fig.2 TEM morphology and EDS of raw YSZ nanopowders:
a) TEM morphology; b) EDS

将上述原始纳米粉体进行纳米粉体再造粒处理后，得到可用于热喷涂的纳米结构喂料。采用场发射扫描电镜 (FE-SEM, Nova-Nano 430) 及能谱仪对制备的热喷涂喂料 8YSZ 进行表面形貌及成分分析，如图 3 所示。从图中可以看出，制备的纳米 8YSZ 喂料主要呈球形形貌，表面较光滑，喂料的粒径范围在 10~75 μm 之间，满足等离子喷涂对粉末粒度的要求。从图 3a 喂料破碎部分可以看出，纳米结构团聚体内部是由无数个基本单元 (即纳米颗粒层) 包覆组成的。图 3b 为图 3a 的放大部分，进一步可以看出，喂料球形度较高且光滑。喂料 8YSZ 成分分析见图 3c，可以

看出，经过纳米粉体再造粒后，制备的喂料成分基本没有发生变化。

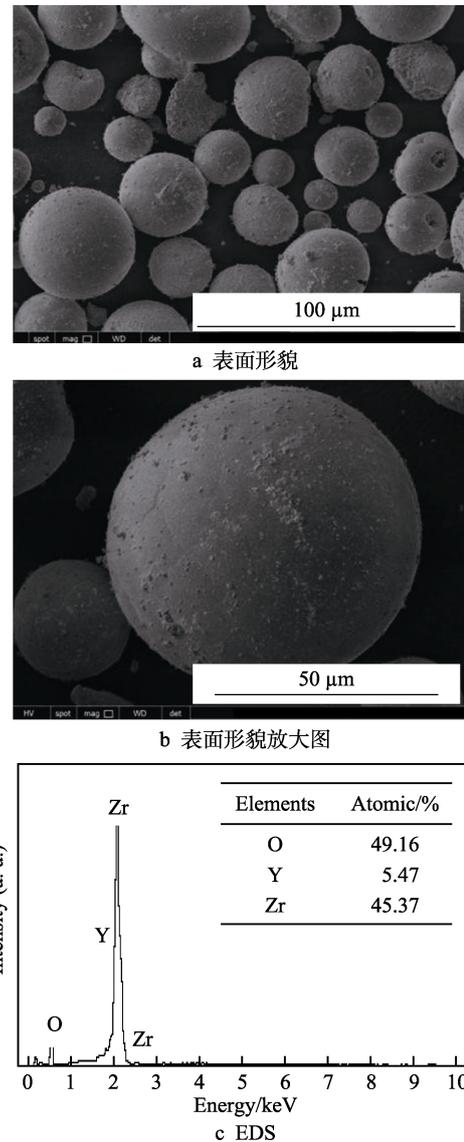
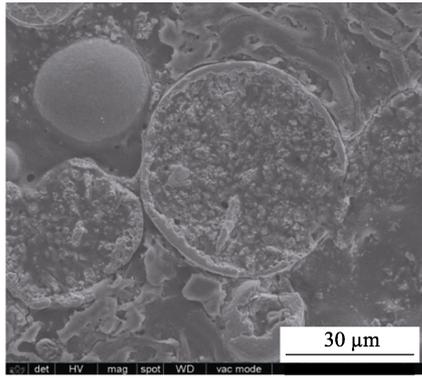


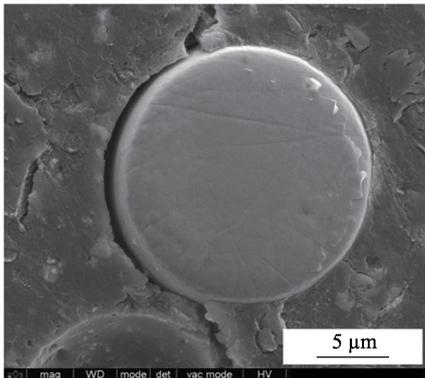
图 3 纳米结构 8YSZ 喂料的 SEM 形貌及 EDS
Fig.3 SEM morphology and EDS of nanostructured 8YSZ feedstocks: a) surface topography; b) surface topography magnification; c) EDS

对制备的纳米结构 8YSZ 喂料进行 SEM 断面形貌分析，如图 4 所示。从图中可以看出，纳米结构 8YSZ 喂料为实心结构，高致密的喷涂喂料在合适的喷涂工艺参数下可以获得较致密的涂层，提高其硬度和耐磨性，此外还可以提高粉末在喷涂过程中的沉积效率。

为确定纳米粉体再造粒 (高温烧结和致密化处理) 过程中制备的 8YSZ 喂料相对于原始的纳米晶是否长大，对制备的 8YSZ 喂料进行 TEM 分析，如图 5 所示。从图中可以看出，喂料晶粒尺寸为 10~20 nm，表明相对于原始纳米粉体，纳米粉体再造粒制备的 8YSZ 喂料晶粒没有明显的长大，这种纳米特性可在后续喷涂态涂层中保留下来。



a 断面形貌



b 断面形貌界面

图4 纳米结构8YSZ喂料的断面形貌
 Fig.4 Fracture morphology of nanostructured 8YSZ feedstocks: a) fracture morphology; b) interface of fracture morphology

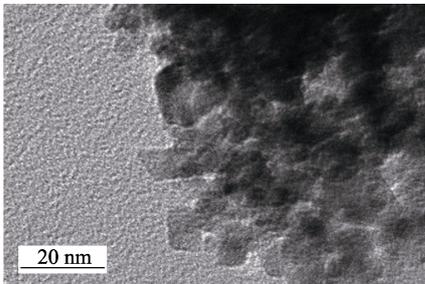


图5 纳米结构8YSZ喂料的TEM形貌

Fig.5 TEM morphology of nanostructured 8YSZ feedstocks

3 喂料的相结构

采用高能X射线衍射仪(XRD, D/max-2500)对纳米粉体再造粒制备的纳米结构8YSZ喂料进行物相分析,实验参数为:Cu-Kα₁,对于Bragger角2θ在10°~90°时,扫描速率为4(°)/min;对于2θ在27.5°~32.5°以及72.5°~75.5°时,扫描速率为0.2(°)/min。如图6所示,结合在低角度和高角度范围内的XRD慢扫分析可知,制备的喂料主要组成为非平衡转变四方相(T'相)。T'相主要组成是含高Y₂O₃、非平衡的四方相,其相对于T相是稳定的,也称为非相变的四方相。T相随着温度降低会转变为单斜相(M相),且

T相含Y₂O₃低,具有高强度和硬度,适合于做工程陶瓷材料,然而其在高温下,马氏体会相变,从而引起约4.5%体积膨胀,这限制了TBCs在高温服役下的使用。由于“tweed microstructure”能增加热力学性能,因此T'相广泛应用于热障方面。此外,T'相具有复杂的组织结构——含有许多孪晶和反相畴界,这种独特的组织结构能够抗晶粒长大、抑制相变和阻止裂纹扩展,具有高的韧性^[18]。因此,T'-YSZ是热障涂层最受欢迎的材料。本课题通过纳米粉体再造粒技术成功制备出高性能的纳米结构T'-YSZ喂料,这种高性能T'喂料可以保留到涂层里。

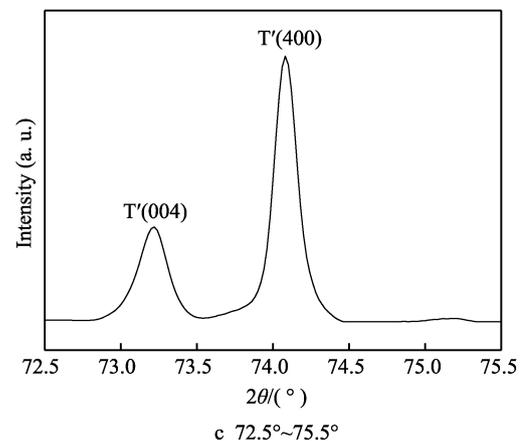
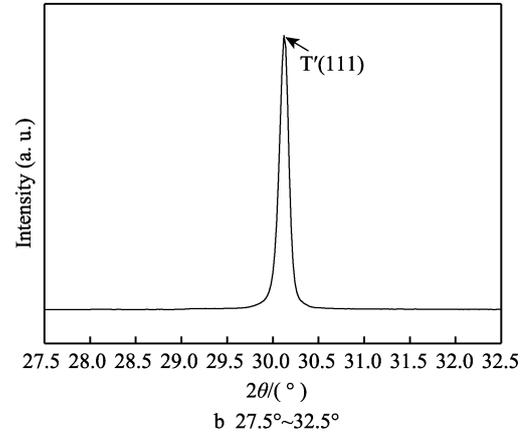
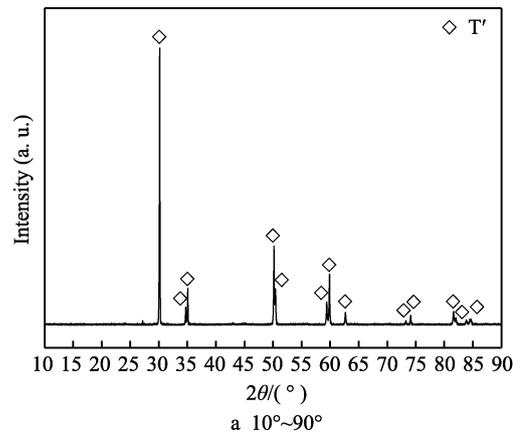


图6 纳米结构8YSZ喂料的XRD图谱
 Fig.6 XRD patterns of nanostructured 8YSZ feedstocks

4 喂料的物理特性

纳米结构 8YSZ 喂料的松装密度、振实密度、流动性以及 Hausner 比如表 1 所示。可以看出, 通过纳米粉体再造粒技术制备的喂料, 其松装密度、振实密度高, 流动性好。此外, 还可以通过控制再造粒工艺参数, 获得一定范围的松振密度。通常对于粉体的流动性, 还可以通过 Hausner 比 (即粉体的振实密度与松装密度比) 来判断其流动状态。当粉末的 Hausner 比在 1~1.25 之间时, 粉末处于自由流状态; 当粉末的 Hausner 比大于 1.4 时, 粉末处于非自由流状态, 即无流动性^[19]。文中制备的纳米结构 8YSZ 喂料的 Hausner 比在 1.14~1.17 之间, 说明粉末处于自由流状态, 即喂料具有良好的流动性。

表 1 纳米结构 8YSZ 喂料的物性参数
Tab.1 Physical properties of nanostructured 8YSZ feedstocks

Apparent density/ (g·cm ⁻³)	Tap density/ (g·cm ⁻³)	Flowability/ (s·50 g ⁻¹)	Hausner ratio
1.8~2.1	2.1~2.4	44~46	1.14~1.17

吴静等人^[20]通过对地大纳米材料科技有限公司生产的纳米结构 YSZ 喂料物理性能进行测试, 结果表明其松装密度为 1.5 g/cm³, 流动性为 46.5 s/50 g。与之相比, 本文制备的纳米结构喂料流动性更好, 且松装密度更大。此外, 周洪^[21]对地大纳米材料科技有限公司生产的纳米结构 YSZ 喂料进行 XRD 表征, 结果表明其物相成分除了四方相外, 还含有一定量的单斜相 (M 相)。M 相在热障涂层 YSZ 里最不受欢迎, 因此相比之下, 本文合成的纳米结构 YSZ 喂料在喷涂过程中的粉末沉积率相对更高, 且性能更好。

5 应用展望

“两机” (航空发动机和燃气轮机) 技术被誉为现代工业“皇冠上的明珠”, 是一个国家科技、工业、经济和国防实力的重要标志, 但“两机”一些关键技术, 我国还没有掌握, 目前其存在的问题仍是我国的“心病”。先进飞机迫切需要高性能的航空发动机; 舰船、电力装备等迫切需要高性能的燃气轮机。如今, 两机已被列入国家重大科技专项, 成为国家战略, 其研究进展情况备受关注。对于航空发动机而言, 先进的高温结构材料、气膜冷却技术和热障涂层技术是其三大关键技术。与前两种技术相比, 先进的热障涂层技术对发动机叶片服役温度提高及工作效率改善更加显著。随着未来发动机推重比及燃油效率的不断增长, 发动机的服役温度越来越高, 且目前发动机用的镍基高温合金服役温度已达到其极限。因此, 开发高性能热障涂层材料意义重大。

当前热障涂层材料主要还是以 YSZ 材料为主。对于下一代热障涂层而言, 其可能采用双陶瓷型结构, 将 YSZ 作为陶瓷底层。不管是对当前还是未来一代热障涂层材料而言, YSZ 的重要性依然无法被取代。此外, 作为增材制造领域里最重要的方法——3D 打印, 其未来发展方向之一就是应用于航空发动机部件, 如涡轮叶片。对于粉末基 3D 打印来说, 最重要的要求就是合适的粉末粒度分布、高的球形度、良好的流动性以及致密度高、杂质少等^[22]。本课题制备的等离子喷涂高性能纳米结构 T'-8YSZ 喂料有望应用在“两机”上来满足高端装备的需求。此外, 本课题还可以通过对纳米粉体再造粒工艺进行调控, 如控制球磨过程中浆料的固相含量以及喷雾干燥的进料速率等, 获得可控的喂料形貌、粒度分布及组织结构, 达到颗粒均匀、粒径小、球形度高、流动好、表面光滑、粘结少、致密度高、杂质少的目的, 从而满足陶瓷 3D 打印对耗材的需求。

6 结论

- 1) 通过纳米粉体再造粒技术, 成功制备出等离子喷涂用高性能纳米结构球形 T'-8YSZ 喂料, 其内部组织致密。
- 2) 相对于原始纳米粉体而言, 经纳米粉体再造粒技术 (高温烧结和致密化处理) 制备出的纳米结构 T'-8YSZ 喂料晶粒没有明显长大。
- 3) 制备的纳米结构喂料处于自由流动状态, 通过调控纳米粉体再造粒工艺, 可获得可控的喂料形貌、粒度分布及显微组织结构, 有望满足陶瓷 3D 打印对耗材的需求。

参考文献:

- [1] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296(5566): 279-284.
- [2] CLARKE D R, PHILLPOT S R. Thermal barrier coating materials[J]. Materials today, 2005, 8(6): 22-29.
- [3] CLARKE D R, OECHSNER M, PADTURE N P. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines[J]. Mrs bull, 2012, 37(10): 891-898.
- [4] REN X, PAN W. Mechanical properties of high-temperature-degraded yttria-stabilized zirconia[J]. Acta materialia, 2014, 69(5): 397-406.
- [5] FENG J, REN X, WANG X, et al. Thermal conductivity of ytterbia-stabilized zirconia[J]. Scripta materialia, 2012, 66(1): 41-44.
- [6] GAN J A, BERNDT C C. Nanocomposite coatings: thermal spray processing, microstructure and performance[J]. International materials reviews, 2015, 60(4): 195-244.

- [7] LOGHMAN-ESTARKI M R, RAZAVI R S, JAMALI H, et al. Effect of scandia content on the thermal shock behavior of SYSZ thermal sprayed barrier coatings[J]. *Ceramics international*, 2016, 42(9): 11118-11125.
- [8] WANG L, GUO L, LI Z, et al. Protectiveness of Pt and $Gd_2Zr_2O_7$ layers on EB-PVD YSZ thermal barrier coatings against calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) attack[J]. *Ceramics international*, 2015, 41(9): 11662-11669.
- [9] SCHULZ U, BRAUE W. Degradation of $La_2Zr_2O_7$ and other novel EB-PVD thermal barrier coatings by CMAS ($CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$) and volcanic ash deposits[J]. *Surface & coatings technology*, 2013, 235: 165-173.
- [10] MAUER G. Plasma characteristics and plasma-feedstock interaction under PS-PVD process conditions[J]. *Plasma chemistry & plasma processing*, 2014, 34(5): 1171-1186.
- [11] MAUER G, JARLIGO M O, REZANKA S, et al. Novel opportunities for thermal spray by PS-PVD[J]. *Surface & coatings technology*, 2015, 268: 52-57.
- [12] VARDELLE A, MOREAU C, AKEDO J, et al. The 2016 thermal spray roadmap[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2016, 25(8): 1376-1440.
- [13] PRABHAKARAN K, BEIGH M O, LAKRA J, et al. Characteristics of 8 mol% yttria stabilized zirconia powder prepared by spray drying process[J]. *Journal of materials processing technology*, 2007, 189(1-3): 178-181.
- [14] WANG L, WANG Y, SUN X G, et al. Thermal shock behavior of 8YSZ and double-ceramic-layer $La_2Zr_2O_7/8YSZ$ thermal barrier coatings fabricated by atmospheric plasma spraying[J]. *Ceramics international*, 2012, 38(5): 3595-3606.
- [15] LOGHMAN-ESTARKI M R, AHMADI-PIDANI R, RAZAVI R S, et al. Fabrication and evaluation of plasma-sprayed nanostructured and conventional YSZ thermal barrier coatings[J]. *Current nanoscience*, 2012, 8(3): 402-409.
- [16] WANG Y, JIANG S, WANG M, et al. Abrasive wear characteristics of plasma sprayed nanostructured alumina/titania coatings[J]. *Wear*, 2000, 237(2): 176-185.
- [17] 胡长均. 纳米结构 $ZrO_2-Y_2O_3$ 和 $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ 喂料及热障涂层的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- HU C J. Nano-structured $ZrO_2-Y_2O_3$ and $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ feedstocks and TBCs[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.
- [18] HAJIZADEH-OGHAZ M, RAZAVI R S, LOGHMAN-ESTARKI M R. Synthesis and characterization of non-transformable tetragonal YSZ nanopowder by means of Pechini method for thermal barrier coatings (TBCs) applications[J]. *Journal of sol-gel science and technology*, 2014, 70(1): 6-13.
- [19] DAGGUPATI V N, NATERER G F, GABRIEL K S, et al. Effects of atomization conditions and flow rates on spray drying for cupric chloride particle formation[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2011, 36(17): 11353-11359.
- [20] 吴静, 朱丽娟, 袁福河, 等. K417G 高温合金纳米氧化锆热障涂层的制备与性能[J]. *中国表面工程*, 2006, 19(5): 26-31.
- WU J, ZHU L J, YUAN F H, et al. Preparation and properties of nano- ZrO_2 thermal barrier coating on K417G superalloy[J]. *China surface engineering*, 2006, 19(5): 26-31.
- [21] 周洪. 钛合金表面纳米热障涂层的制备与组织性能及其表面激光重熔的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- ZHOU H. Fabrication and performance of nanostructured thermal barrier coatings on titanium alloy substrate and surface laser-glazing of ceramic coatings[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2008.
- [22] NGO T D, KASHANI A, IMBALZANO G, et al. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 143: 172-196.