

团聚粉末粒度对 PS-PVD 制备 GYbZ 热障涂层的性能影响

杨朔^{1,2}, 毛杰², 邓子谦², 胡方¹, 邓春明², 邓畅光²

(1. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870; 2. 广东省科学院新材料研究所 a. 现代材料表面工程技术国家工程实验室 b. 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广州 510651)

摘要: **目的** 探究不同粒度的微米级团聚粉末对等离子喷涂-物理气相沉积 (PS-PVD) 制备 GYbZ 热障涂层性能的影响。**方法** 以微米团聚的 $(\text{Gd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GYbZ) 粉末为原料, 通过 PS-PVD 工艺在镍基高温合金表面用 3 种不同粒径团聚粉末制备 GYbZ 热障涂层。采用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 分析 GYbZ 热障涂层的微观结构及相组成, 采用电子万能试验机测试涂层的结合强度, 采用自动水淬机对涂层的抗热震性能进行测试。**结果** 随着团聚粉末粒度的减小, 团聚粉末的球形度会变低, 且粉末的孔隙率逐渐变大, 团聚粉末粒度越小, 喷涂的气化率越高, 涂层中未熔粒子越少, 涂层羽-柱状结构越明显。 $D_{50}=13\text{ }\mu\text{m}$ 的团聚粉末在喷涂时, 因粉末粒度过小, 以及流动性较差, 送粉过程中部分粉末未能顺利地通过喷嘴到达等离子焰流的中心, 涂层的沉积率会略微降低。GYbZ 团聚粉末衍射图呈现出 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 与 Yb_2O_3 这 2 种相的堆叠, 而 GYbZ 涂层衍射图呈现单一的缺陷萤石结构。同时随着团聚粉末粒度的减小, 制备出相应涂层的力学性能和抗热震性能有着明显的提高。**结论** 采用 $D_{50}=13\text{ }\mu\text{m}$ 的团聚粉末制备的涂层具有完整的羽毛-柱状结构, 且拥有最高的结合强度及最好的抗热震性能。

关键词: 粉末粒径; 等离子喷涂-物理气相沉积; GYbZ; 热障涂层

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)02-0395-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.02.038

Effects of Agglomerated Powder Particle Size on Performance of GYbZ Thermal Barrier Coating Prepared by PS-PVD

YANG Shuo^{1,2}, MAO Jie², DENG Zi-qian², HU Fang¹, DENG Chun-ming², DENG Chang-guang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China; 2. a. National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, b. Guangdong Key Laboratory of Modern Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the effects of different particle sizes of micron agglomerated powders on the

收稿日期: 2022-01-14; 修订日期: 2022-03-29

Received: 2022-01-14; Revised: 2022-03-29

作者简介: 杨朔 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: YANG Shuo (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 毛杰 (1979—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为高温功能涂层。

Corresponding author: MAO Jie (1979-), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: high temperature functional coating.

通讯作者: 邓子谦 (1988—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为高温功能涂层。

Corresponding author: DENG Zi-qian (1988-), Male, Doctor, Engineer, Research focus: high temperature functional coating.

引文格式: 杨朔, 毛杰, 邓子谦, 等. 团聚粉末粒度对 PS-PVD 制备 GYbZ 热障涂层的性能影响[J]. 表面技术, 2023, 52(2): 395-403.

YANG Shuo, MAO Jie, DENG Zi-qian, et al. Effects of Agglomerated Powder Particle Size on Performance of GYbZ Thermal Barrier Coating Prepared by PS-PVD[J]. Surface Technology, 2023, 52(2): 395-403.

properties of GYbZ thermal barrier coatings prepared by plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD). With micron agglomerated $(\text{Gd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GYbZ) powder as raw material, the thermal barrier coating of GYbZ was prepared on the surface of nickel-based superalloy by PS-PVD process with three agglomerated powders with different particle sizes. The average particle size of the powder was 2-3 μm . A planetary ball mill was used to mix the two powders. The molar ratio of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ to Yb_2O_3 was 9:1. The agglomerated powder obtained by spray granulation was sieved and dried in a constant temperature oven at 70 $^{\circ}\text{C}$ until taken out before spraying. In this paper, the preparation of the coating was divided into two stages: the preparation of the bonding layer and the preparation of the ceramic layer. Both the bonding layer and the ceramic layer were prepared by plasma spraying physical vapor deposition (PS-PVD). In this work, double-ceramic layer material system was adopted. In the GYbZ/YSZ double-ceramic layer thermal barrier coating system, the YSZ layer was located between the GYbZ and the metal bonding layer. YSZ can improve the thermal expansion coefficient mismatch between the GYbZ and the metal bonding layer. A YSZ layer with a thickness of about 200 μm was prepared on the surface of the adhesive layer by PS-PVD technology, and then a GYbZ coating was prepared on the YSZ coating, and the thickness of the GYbZ coating was about 100 μm . The total thickness of the ceramic layer was about 300 μm . X-ray diffractometer (XRD) was used to analyze the phase of the sprayed agglomerated powder and sprayed coating; the surface and cross-section of the agglomerated powder and coating samples were observed by scanning electron microscope (SEM); The bonding strength of the coating was tested by the electronic testing machine; the thermal shock resistance of the coating was tested by an automatic water quenching machine. Results showed that with the decrease of the powder particle size, powders of spherical degree became worse, and the porosity of the powder increased gradually, The smaller the powder particle size, the higher the gasification rate of spraying, the less unmelted particles in the coating, and the more obvious the coating plume-columnar structure. However, when the powder with D_{50} of 13 μm was sprayed, due to the too small particle size and poor fluidity of the powder, part of the powder cannot pass through the nozzle smoothly and reach the center of the plasma flame during the powder feeding process. The deposition rate of the coating was slightly reduced. The GYbZ agglomerated powder diffraction pattern showed the stacking of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and Yb_2O_3 phases, while the GYbZ coating diffraction pattern showed a single defect fluorite structure. At the same time, with the reduction of the particle size of the agglomerated powder, the mechanical properties and thermal shock resistance of the corresponding coatings were significantly improved. The conclusion of this paper is that the coating prepared with the agglomerated powder with D_{50} of 13 μm has a complete feather-column structure with the highest bonding strength and the best thermal shock resistance.

KEY WORDS: powder particle size; plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD); GYbZ; thermal barrier coatings (TBCs)

热障涂层是将高熔点、低导热的陶瓷材料涂覆在金属基体表面,通过阻碍热量传递的一种热防护技术^[1-4]。典型的热障涂层由金属粘结层以及陶瓷层组成,粘结层的主要作用为改善基体与陶瓷层之间的热膨胀系数,以及为基体提供高温氧化防护,陶瓷层主要起着隔热、耐高温、耐腐蚀等作用^[5-9]。随着航空发动机向着高推重比方向发展,对新型热障涂层超高温陶瓷材料的研究和先进热障涂层制备技术的开发成为未来热障涂层迅速发展的2项重点^[10-11]。

传统的热障涂层制备方法有大气等离子喷涂 (APS) 和电子束-物理气相沉积 (EB-PVD)^[12]。APS 的主要优势为设备简单,操作容易,喷涂成本低,且沉积效率高,制备出的涂层厚度在 300~3 000 μm ,涂层隔热性能良好。其主要缺点为制备的层状结构涂层与基体的结合方式以机械结合为主,故涂层结合强度低,涂层较易沿着界面边缘处发生剥落。另外,涂层中孔隙、裂纹等较多,导致涂层的抗热冲击性能也较差。EB-PVD 制备的涂层柱状晶垂直于金属粘结

层。柱状晶之间的间隙成为涂层内热应力释放的有效通道,该特性可以有效地提高涂层的抗热震性能。此外,柱状晶能较好地释放粘结层产生的部分拉应力,因此涂层具有较好的抗应变能力。但 EB-PVD 制备的涂层导热系数较高,一方面是由于柱状晶生长的方向与热流方向一致;另一方面,EB-PVD 主要为柱间孔隙,它们垂直于底面,因此提供了较少的热阻力。此外,EB-PVD 技术对真空度要求较高,使用时设备成本高^[13-16]。PS-PVD 制备的羽-柱状结构热障涂层兼具了 APS 和 EB-PVD 热障涂层的优点,是目前极具有潜力的航空发动机热障涂层制备方法之一。在沉积过程中,PS-PVD 真空舱内气相粒子的动能与浓度都很高,粉末在等离子射流中不能完全气化,而是以气相分子、熔融或半熔融颗粒、液滴等沉积到基体之上,这是 PS-PVD 特有的羽-柱状结构形成的主要原因。羽-柱状晶结构性能良好的主要原因在于,柱状主晶使涂层有着较好的应变容限,从而具有优良的抗热震性能,侧面细小的支晶之间互相交接,使得涂层中存

在大量的纳米孔隙, 有效地降低了涂层的热导率^[17-23]。

锆酸钪 ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, GZO) 是稀土锆酸盐的一种, 在热障涂层、固体氧化物电池电解质等领域均有应用。GZO 因较低的热导率及良好的高温稳定性, 成为人们一直所关注的热障涂层材料之一^[24]。但由于其较低的热膨胀系数, 以及较差的断裂韧性, 导致其无法单独作为表面热障涂层。一般会通过掺杂不同的稀土氧化物来提高 GZO 的热膨胀系数。Guo 等^[25]研究发现, 通过 Yb_2O_3 的掺杂而引入 Yb^{3+} 可以显著提升锆酸钪材料的综合性能。掺杂 Yb_2O_3 后的锆酸钪, 在 1 400 °C 时的热导率降低了约 20%, 其中以 $(\text{Gd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 表现出最低的热导率, 而热膨胀系数则在 1 200 °C 时与 YSZ 相当, 甚至更大^[26-27]。

本文先采用喷雾干燥法制备出微米团聚 GYbZ 粉末, 再通过 3 种不同目数的筛网对团聚粉末进行筛分, 得到 3 种不同粒度的团聚粉末。通过 PS-PVD 分别制备 3 种不同的 GYbZ 涂层, 对 GYbZ 涂层的相结构、微观形貌及力学性能等进行了研究与分析。实现了 PS-PVD 用高性能微米团聚 GYbZ 粉末的可控制备, 对推动新一代超高温热障涂层研究具有现实的参考意义。

1 试验

1.1 原料

本文使用喷雾干燥制备喷涂态团聚粉末, 喷雾干燥是一种先进成熟的粉末二次造粒方法。将 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 与 Yb_2O_3 按物质的量比为 9 : 1 加入球磨罐中, 加入一定比例的去离子水和聚丙烯酸后, 球磨 120 min 使粉末保持分散稳定, 再添加一定量的聚乙烯醇球磨 180 min 后, 即可形成稳定的料浆, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 与 Yb_2O_3 形貌如图 1 所示。喷雾干燥制备团聚粉末所使用的化学试剂见表 1。聚乙烯醇在使用前需将其与去离子水按一定比例混合, 并在电加热磁力搅拌器上 70 °C 搅拌 600 min。喷雾干燥设备为丹麦 GeaNiro 公司生产的 Mobile MinorTM 研发式喷雾干燥机, 送料之前对喷雾干燥设备进行 30 min 左右的预热, 等到进出口温度达到设定值且稳定时, 开始送料。喷雾干燥具体参数见表 2。为研究团聚粉末粒径对涂层结构及性能的影响, 使用 400、800、1 400 目 3 种筛网对喷雾干燥后获得的团聚粉末进行筛分, 分别取 3 种筛网上层的粉末, 依次编号为 #400、#800、#1 400。

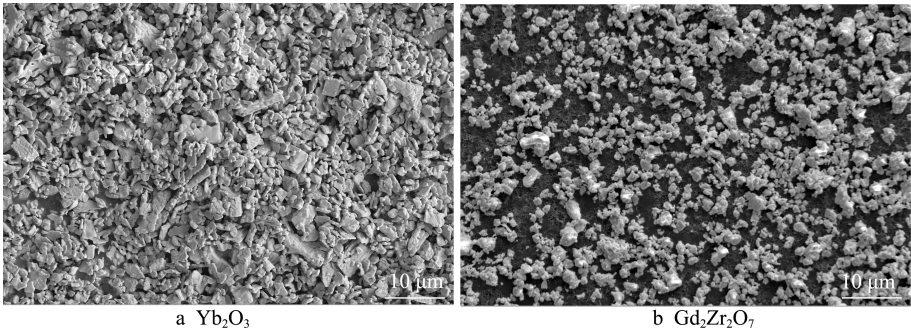


图 1 原始粉末形貌
Fig.1 Original powder morphology

表 1 添加剂种类及成分 Tab.1 Types and components of additives		
Chemical formula	Purity	Manufacturer
H ₂ O	AR	
(C ₃ H ₄ O ₂) _n	AR	Shanghai Aladdin Biochemical Technology Co., Ltd.
(C ₆ H ₉ NO) _n	AR	Shanghai Aladdin Biochemical Technology Co., Ltd.

表 2 喷雾干燥工艺参数 Tab.2 Parameters of spray drying process					
Inlet temperature/ °C	Exit temperature/ °C	Feeding speed/ (r·min ⁻¹)	Pressure/ MPa	Ball milling speed/ (r·min ⁻¹)	Ball milling time/ min
240	120	35	0.2	400	300

1.2 涂层制备

本文涂层的制备分为粘结层制备与陶瓷层制备 2 个阶段, 粘结层及陶瓷层的制备均采用 PS-PVD 技术。将筛分好的 3 种团聚粉末放入 70 °C 恒温烘箱中烘干, 直至喷涂前取出。将镍基高温合金圆棒切割成 $\phi 25.4\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 圆片状试样作为基体, 用汽油清洗掉基体表面油污, 用 46 号棕刚玉砂进行表面喷砂处理, 经压缩空气吹除残留砂砾后, 使用丙酮进行超声清洗。采用 PS-PVD 在基体表面制备 NiCrAlY 粘结层, 厚度为 100~150 μm 。粘结层喷涂工艺的主要参数见表 3。将带有粘结层的试样进行抛光直至镜面, 采用酒精超声处理 3 min 来清除抛光时表面残余的有机杂质。用 280 号白刚玉砂进行喷砂处理, 以改变粘结层表面粗糙度, 增加表面与陶瓷层的结合力。本文采用

GYbZ/YSZ 的双陶瓷层热障涂层体系, 结构如图 2 所示。其中, YSZ 层位于 GYbZ 与金属粘结层之间, YSZ 能很好地改善 GYbZ 与金属粘结层间的热膨胀系数不匹配问题^[28]。采用 PS-PVD 技术在粘结层表面先制备 YSZ 层, 厚度大概为 200 μm , 然后在 YSZ 涂层上制备 GYbZ 涂层, GYbZ 涂层的厚度在 100 μm 左右, 陶瓷层的总厚度大约为 300 μm 。陶瓷层喷涂工艺的主要参数见表 4。

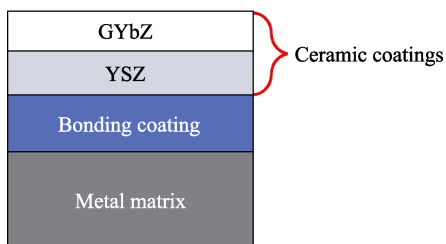


图 2 涂层结构

Fig.2 Schematic diagram of coating structure

表 3 粘结层喷涂工艺参数

Tab.3 Parameters for spraying process of bonding layer

Material	Electric current/ A	Ar flow/ (L·min ⁻¹)	H ₂ flow/ (L·min ⁻¹)	Spraying distance/ mm	Powder feeding rate/ (g·min ⁻¹)
NiCrAlY	1 650	110	6	450	30

表 4 陶瓷层喷涂工艺参数

Tab.4 Parameters for spraying process of ceramic layer

Material	Electric current/ A	Ar flow/ (L·min ⁻¹)	He flow/ (L·min ⁻¹)	Spraying distance/ mm	Powder feeding rate/ (g·min ⁻¹)
YSZ	2 600	35	60	1 000	2×5
GYbZ	2 600	35	60	1 000	2×2.5

1.3 组织观察及性能测试

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对喷涂团聚粉末及喷涂态涂层进行物相分析。采用扫描电镜 (SEM) 对团聚粉末及涂层试样的表面与截面进行形貌观察。采用电子万能试验机对涂层结合强度进行测试。采用自动水淬机对涂层的抗热震性能进行测试。

2 结果与分析

2.1 团聚粉末表征

3 种不同粒度团聚粉末的表、截面形貌如图 3 所示。从图 3 可以看出, 随着粉末粒度的减小, 团聚粉末的球形度变差, 且粉末的孔隙率逐渐变大。#400、#800、#1 400 粉末的孔隙率分别为 36.20%、45.35%、52.78%。3 种团聚粉末的 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 粒度图如图 4 所示, #400、#800、#1 400 粉末的 D_{50} 分别为 40.8、19、13.3 μm 。

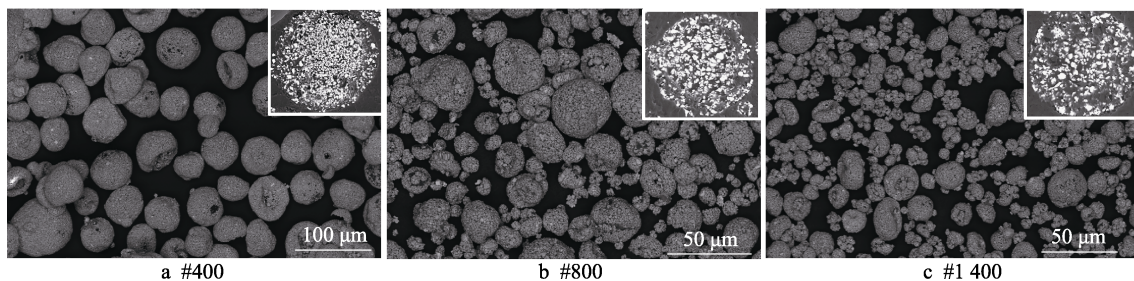


图 3 GYbZ 不同粒径喷涂粉末的微观形貌

Fig.3 Micro-morphology of GYbZ sprayed powders with different particle sizes

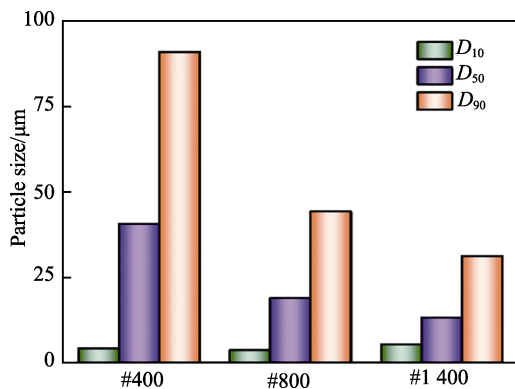


图 4 不同 GYbZ 团聚粉末粒度

Fig.4 Particle size distribution of different GYbZ agglomerated powders

2.2 GYbZ 涂层微观形貌

3 种粉末制备涂层的微观形貌如图 5 所示, 其中图 5a—c 为截面形貌, 图 5d—f 为表面形貌。从截面形貌图可以看出, #400 涂层形成的柱状晶不明显, 说明团聚粉末在等离子焰流中未气化完全, 而是以液滴和未熔粒子的形式互相堆积而形成涂层, 这可能是由于 #400 粉末粒径偏大的原因。#800 涂层能形成完整的羽-柱状结构, 且表面出现了完整的“菜花头”结构, 每一个大的菜花头对应着一根柱状晶, 而菜花头众多小凸起则是次枝晶的表面形貌。这说明 #800 粉末在焰流中已经发生气化, 且气化程度较高。#1 400 涂层同时也形成了完整的羽柱状结构, 表面菜花头发育良好, 且涂层中未熔粒子明显减少, 说明喷涂的气

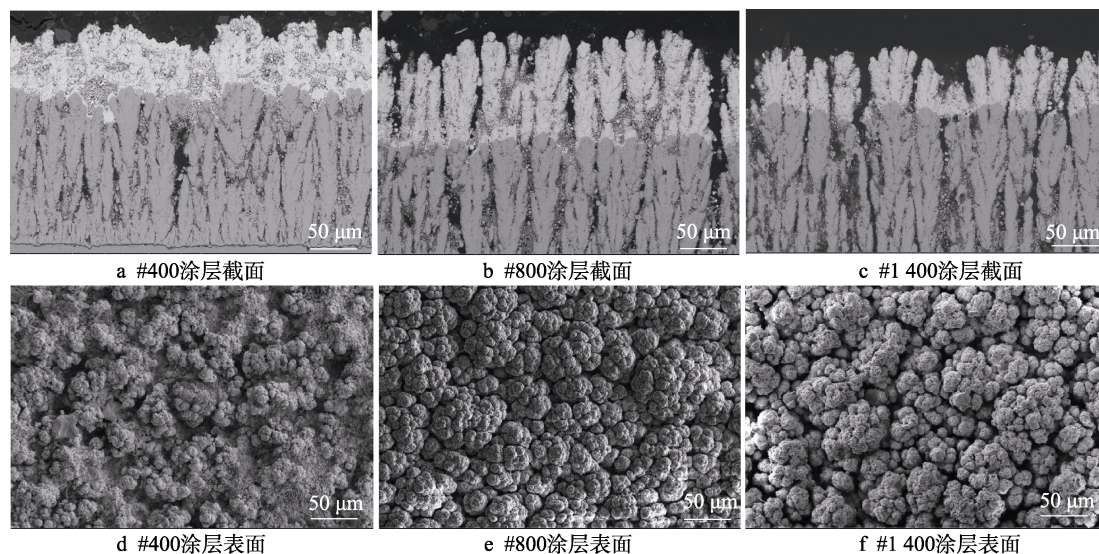


图 5 3 种不同粒径粉末所制备涂层形貌

Fig.5 Morphology of coatings prepared by three different particle sizes of powders: a) #400 coating section; b) #800 coating section; c) #1 400 coating section; d) #400 coating surface; e) #800 coating surface; f) #1 400 coating surface

化率得到进一步提升。但涂层的沉积厚度比正常厚度要薄 20%左右,这可能因为是#1 400 粉末的流动性较差,在送粉的过程中,部分粉末未能顺利地通过喷嘴到达焰流中心;另一方面,由于粉末粒径偏小,质量太轻,容易漂浮在焰流的表面或者直接被吹出焰流。邓子谦等^[29]通过对等离子射流中粒子状态和分布的研究发现,在高黏度等离子体的作用下,粒子的径向速度不断减小。粒子的尺寸越小,惯性就越小,径向速度减小得就越快,因此尺寸较小的粉末粒子可能无法穿过射流中心;反之,尺寸较大的粉末粒子则可能穿过射流中心,甚至完全冲出射流。

2.3 GYBZ 粉末及涂层相组成

原始粉末、喷涂态粉末及涂层的 XRD 衍射图谱如图 6 所示。可以看出, GYbZ 粉末衍射图中呈现出 $Gd_2Zr_2O_7$ 与 Yb_2O_3 这 2 种相堆叠,而不是单一的缺陷萤石结构,说明 Yb^{3+} 并未成功取代 Gd^{3+} 进入 $Gd_2Zr_2O_7$ 晶体结构。这是因为本文 GYbZ 团聚粉末是通过 $Gd_2Zr_2O_7$ 与 Yb_2O_3 简单地机械球磨混合后喷雾干燥得到,与传统的高温固相烧结破碎直接将 Yb^{3+} 掺入 $Gd_2Zr_2O_7$ 中有所不同。但 GYbZ 涂层衍射图呈现单一的缺陷萤石结构,这是由于在气相沉积过程中,真空等离子舱内的最高温度超过 2 000 $^{\circ}C$,焰流长度达 1 000 mm,在此条件下, $Gd_2Zr_2O_7$ 与 Yb_2O_3 粉末发生反应, Yb^{3+} 成功替代 Gd^{3+} ,形成了单一的 GYbZ 结构。这说明与烧结破碎掺杂的粉末相比,机械掺杂的 GYbZ 团聚粉末也能达到同样的效果,只是固相法在粉末阶段即可将 Gd^{3+} 掺入 $Gd_2Zr_2O_7$ 晶体,而机械掺杂的粉末是在涂层制备阶段发生反应。此外,还可以看出的是,相较于 GYbZ 粉末, GYbZ 涂层的衍射峰有明显的峰宽收缩和衍射峰强度提高。这是由于等离子射流的温度远远高于粉末制备时的温度,因此涂层

的晶化程度要高于粉末,且在喷雾造粒过程中,团聚粉末中含有的有机物杂质在焰流中烧蚀,也使得涂层材料的纯度有所提高^[30]。

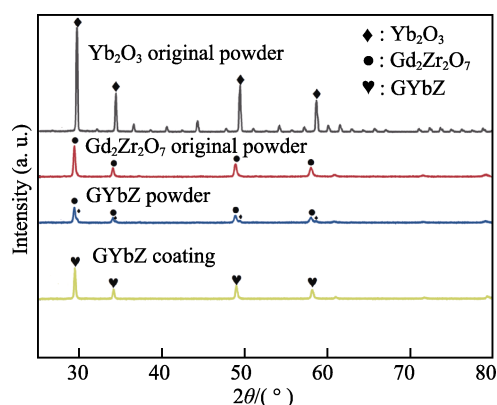


图 6 原始粉末、喷涂态粉末及喷涂态涂层 XRD 图谱
Fig.6 XRD patterns of original powder, as-sprayed powder and as-sprayed coating

2.4 涂层结合强度测试

涂层与基体之间的结合强度是热障涂层十分重要的性能指标,3 组涂层的结合强度对比如图 7 所示。可以看出, #400、#800、#1 400 涂层的平均结合强度分别为 23、33.3、50.33 MPa, #1 400 涂层的平均结合强度明显高于#400 和#800 涂层。这可以说明气化率越高, GYbZ 涂层的结合强度越高。通过拉伸后涂层的截面形貌可以更进一步看出。#1 400 涂层拉伸断裂的位置处于 YSZ 层和粘结层附近(见图 8c),虽然该结合强度不能真实反映 GYbZ 涂层本身的性能,但是从断裂的位置可以完全说明#1 400 涂层的结合强度要优于#400 和#800 涂层。从图 8a、b 可以看出, #400 和#800 涂层断裂位置主要分布在 GYbZ 涂层内部,这也说明了 GYbZ 涂层的断裂韧性比 YSZ 要差,

裂纹优先在 GYbZ 涂层中萌生和发展。#800 涂层的结合强度数值上要高于#400 涂层,这也验证了柱状晶生长良好的涂层比层状结构的涂层在结合强度方面有着更好的表现。同时,虽然#400 涂层结合强度不及#800 涂层,但已经远高于目前 GZO 粉末所制备涂层的结合强度,在实际生产中有一定参考价值^[31]。

2.5 涂层抗热震性能测试

飞机在起落过程中,发动机的启停会引起剧烈的温度变化,这对叶片及涂层会带来很大的冲击,通过热震模拟该热循环过程来表征涂层的热循环寿命与抗热震性能。3 组涂层在不同水淬循环次数后的宏观表面形貌如图 9 所示。可以发现,三者出现了较大的

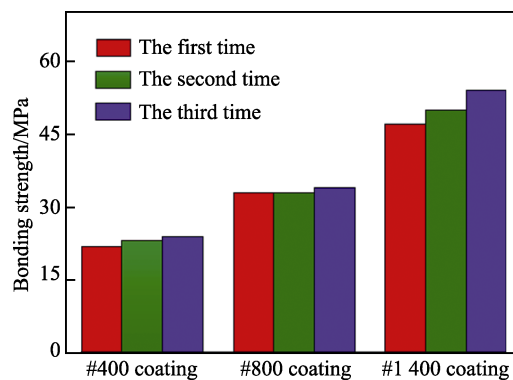


图 7 涂层结合强度对比

Fig.7 Comparison chart of coating bond strength

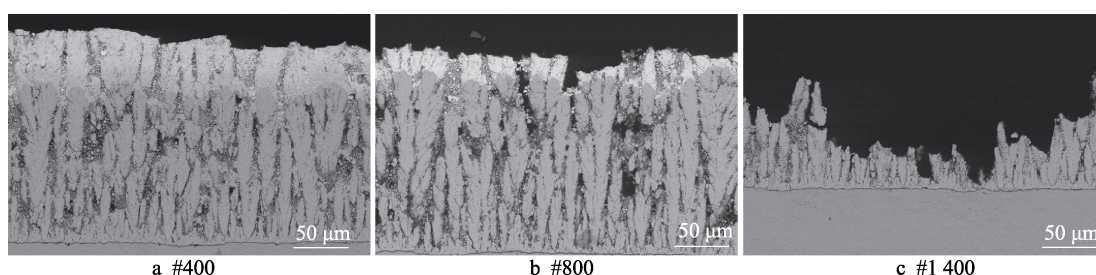


图 8 不同涂层断裂截面形貌

Fig.8 Fracture cross-sections of different coatings

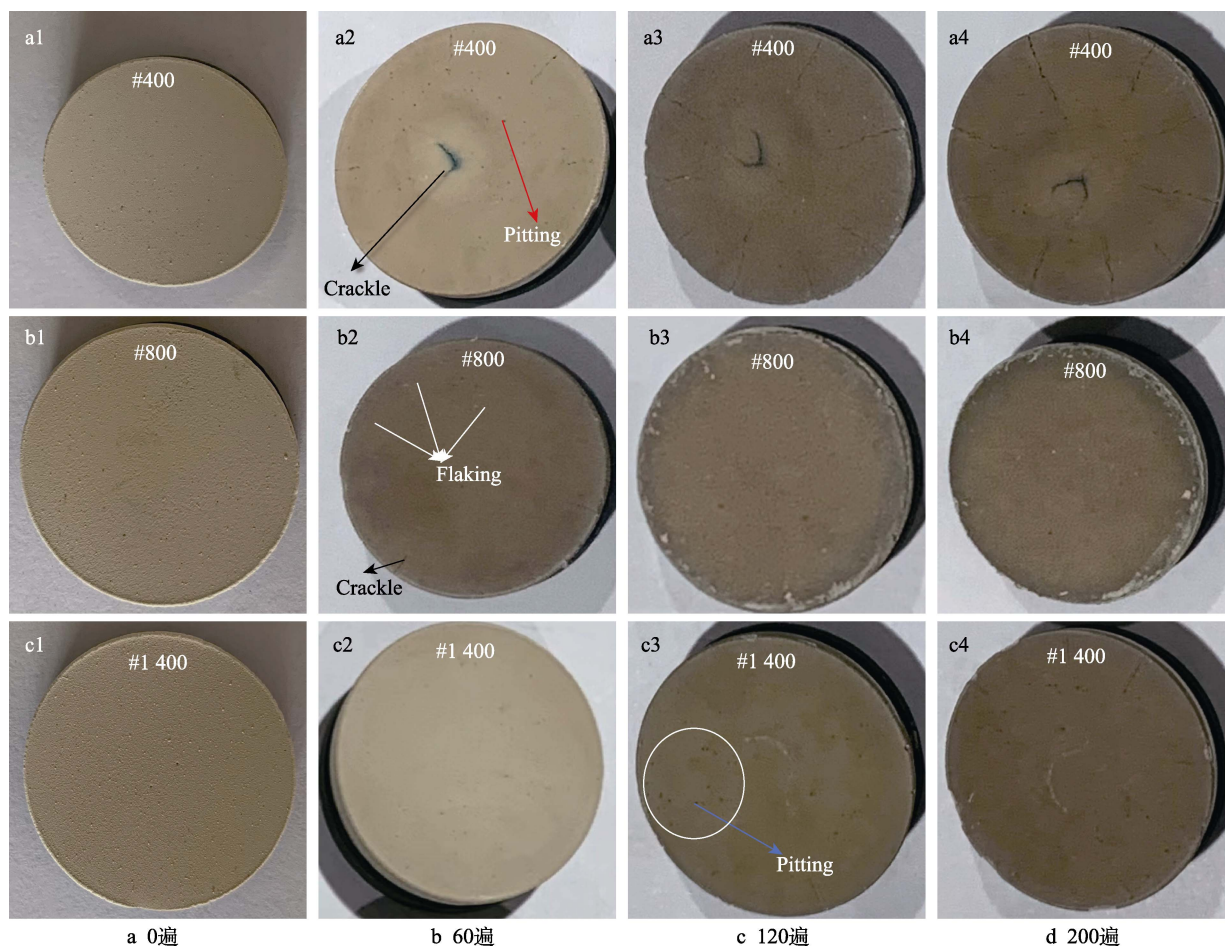


图 9 不同涂层热震后的宏观形貌

Fig.9 Macromorphology of different coatings after thermal shock: a) 0 times; b) 60 times; c) 120 times; d) 200 times

差别: #400 涂层在水淬 60 遍时, 涂层表面的中部位置就出现较大的裂纹, 120 遍时, 涂层的边缘开始出现细长的裂纹, 200 遍时, 边缘的裂纹逐渐增大; #800 涂层在水淬 60 遍后, 涂层表面只出现极少的剥落, 120 遍后, 涂层边缘剥落面积逐渐变大, 200 遍后, 涂层边缘大面积剥落; #1 400 涂层抗热震性能最优, 水淬 60 次后, 表面基本上没有很大变化, 120 遍后, 涂层表面出现少量的点蚀坑, 经历 200 遍水淬后, 涂层边缘出现部分剥落及部分裂纹。

3 种涂层热震 200 遍后的微观形貌如图 10 所示。

综合来看, #400 涂层失效是在 GYbZ 层自上而下分层剥落, #400 涂层主要为致密的层状结构, 热震循环过程中热应力无处释放, 热震性能较差。#800 涂层表面结构基本完整, 而 GYbZ 柱状晶部分断裂, #800 涂层为发育完整的羽毛-柱状结构, 柱状晶间隙能成为热应力释放的有效通道, 抗热震性能相对表现较好。#1 400 涂层气化最好, 随着涂层中未熔粒子的减少, 涂层羽柱状结构更为完整, 经历 200 遍热循环后, 表面与截面形貌基本上没发生太大的变化, 表现出最好的抗热震性能。

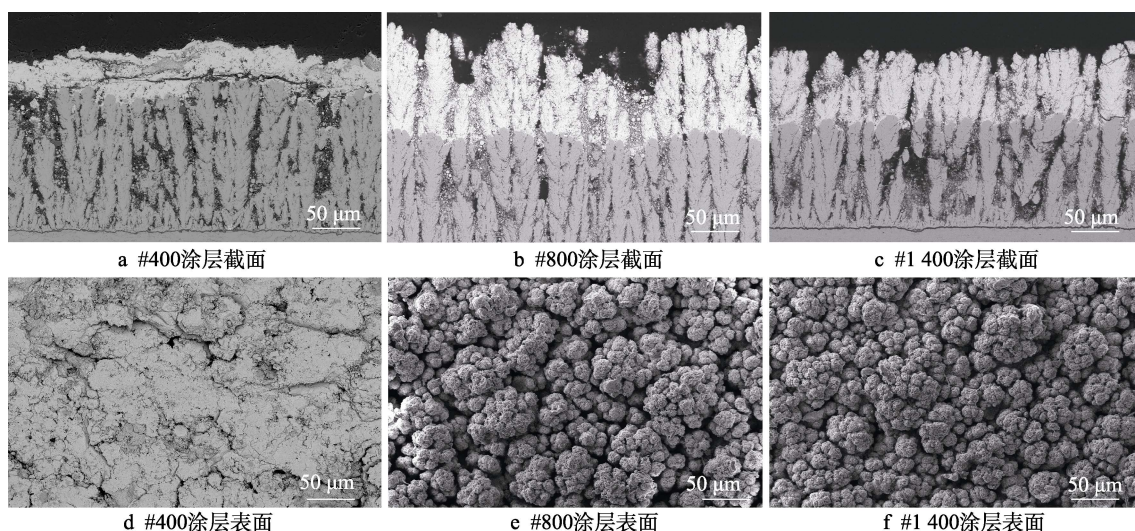


图 10 涂层热震后微观形貌

Fig.10 Micromorphology of coatings after thermal shock: a) #400 coating section; b) #800 coating section; c) #1 400 coating section; d) #400 coating surface; e) #800 coating surface; f) #1 400 coating surface

3 结论

1) 随着团聚粉末粒度的减小, 团聚粉末的球形度逐渐变低, 粉末流动性也随之变差。同时, 团聚粉末内部的孔隙率变大, #400 粉末内部均匀致密, #1 400 粉末内部相对疏松多孔。

2) 团聚粉末的粒度越小, 其在等离子焰流中的气化率越高。#400 涂层形成的柱状晶结构不明显, 说明团聚粉末在等离子焰流中未气化完全, 而是以液滴和未熔粒子的形式互相堆积而形成涂层。#1 400 涂层与#800 涂层均以气相沉积为主, 涂层呈典型的羽毛-柱状结构, 且#1 400 涂层中的未熔粒子较#800 涂层明显减少, 气化率达到最高。但#1 400 涂层由于其粉末粒度过小, 以及流动性较差, 送粉的过程中部分粉末未能顺利地通过喷嘴到达等离子焰流的中心, 涂层的沉积率会略微降低。

3) 随着团聚粉末粒度的减小, 制备出相应涂层的力学性能和抗热震性能有着明显的提高。#400 涂层的平均结合强度为 23 MPa, 水淬 60 次后, 涂层表面就出现较大的裂纹, 涂层所表现出的结合强度与抗热震性能都为最差。由于柱状晶间隙的存在提供了热

应力释放的通道, #1 400 涂层在经历 200 遍水淬后, 涂层边缘才出现部分剥落及部分裂纹, #1 400 涂层具备了最优的抗热震性能, #800 涂层次之。此外, #1 400 涂层的结合强度明显高于#400 和#800 涂层, 这说明气化率的提升能使 GYbZ 涂层与 YSZ 涂层更好地结合。

参考文献:

- [1] KRISHNASAMY J, PONNUSAMI S A, TURTELTAUB S, et al. Thermal Cyclic Behavior and Lifetime Prediction of Self-Healing Thermal Barrier Coatings[J]. International Journal of Solids and Structures, 2021, 222-223: 111034.
- [2] 郭洪波, 宫声凯, 徐惠彬. 新型高温/超高温热障涂层及制备技术研究进展[J]. 航空学报, 2014, 35(10): 2722-2732.
GUO Hong-bo, GONG Sheng-kai, XU Hui-bin. Research Progress on New High/Ultra-High Temperature Thermal Barrier Coatings and Processing Technologies[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2014, 35(10): 2722-2732.
- [3] KRISHNASAMY J, PONNUSAMI S A, TURTELTAUB S, et al. Numerical Investigation into the Effect of Splats

- and Pores on the Thermal Fracture of Air Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2019, 28(8): 1881-1892.
- [4] 唐健江, 白宇, 张平, 等. 热障涂层体系中 MCrAlY 合金粘接层结构设计及高温氧化行为研究[J]. *热喷涂技术*, 2015, 7(2): 22-33.
- TANG Jian-jiang, BAI Yu, ZHANG Ping, et al. Structural Design and High Temperature Oxidation Behavior of MCrAlY Bond Coating in the Thermal Barrier Coating System[J]. *Thermal Spray Technology*, 2015, 7(2): 22-33.
- [5] 李民, 程玉贤. 航空发动机用高温防护涂层研究进展[J]. *中国表面工程*, 2012, 25(1): 16-21.
- LI Min, CHENG Yu-xian. Progress in Research on High Temperature Protective Coatings for Aero-Engines[J]. *China Surface Engineering*, 2012, 25(1): 16-21.
- [6] 周雳, 邢志国, 王海斗, 等. 等离子喷涂金属/陶瓷梯度热障涂层研究进展[J]. *表面技术*, 2020, 49(1): 122-131.
- ZHOU Li, XING Zhi-guo, WANG Hai-dou, et al. Research Progress of Metal/Ceramic Gradient Thermal Barrier Coatings by Plasma Spraying[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(1): 122-131.
- [7] 李乔磊, 宋鹏, 黄太红, 等. 热喷涂陶瓷层与金属粘结层的界面调控及其强度研究[J]. *中国材料进展*, 2020, 39(10): 754-762.
- LI Qiao-lei, SONG Peng, HUANG Tai-hong, et al. Research on Interface Control and Bonding Strength of Thermal Spraying Ceramic Top-Coats and Metal Bond-Coats[J]. *Materials China*, 2020, 39(10): 754-762.
- [8] FAN Q B, ZHANG F, WANG F C, et al. Molecular Dynamics Calculation of Thermal Expansion Coefficient of a Series of Rare-Earth Zirconates[J]. *Computational Materials Science*, 2009, 46(3): 716-719.
- [9] NAROTTAM P, Bansal, . Effects of Doping on Thermal Conductivity of Pyrochlore Oxides for Advanced Thermal Barrier Coatings[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 459(1-2): 192-195.
- [10] ZHAO Meng, PAN Wei, WAN Chun-lei, et al. Defect Engineering in Development of Low Thermal Conductivity Materials: A Review[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(1): 1-13.
- [11] 李晨希, 刘爽, 张甲, 等. 枪速对热障涂层组织性能及残余应力的影响[J]. *沈阳工业大学学报*, 2015, 37(2): 153-158.
- LI Chen-xi, LIU Shuang, ZHANG Jia, et al. Effect of Robot-Scanning Speed on Microstructure, mechanical Properties and Residual Stress of Thermal Barrier Coatings[J]. *Journal of Shenyang University of Technology*, 2015, 37(2): 153-158.
- [12] 张啸, 刘敏, 张小锋, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积高温防护涂层研究进展[J]. *中国表面工程*, 2018, 31(5): 39-53.
- ZHANG Xiao, LIU Min, ZHANG Xiao-feng, et al. Research Progress of High Temperature Protective Coatings by Plasma Spray-Physical Vapor Deposition[J]. *China Surface Engineering*, 2018, 31(5): 39-53.
- [13] 刘梅军, 李广荣, 杨冠军, 等. 等离子-物理气相沉积(PS-PVD)及其射流非接触检测方法[J]. *表面技术*, 2020, 49(1): 1-16.
- LIU Mei-jun, LI Guang-rong, YANG Guan-jun, et al. Plasma Spray-Physical Vapor Deposition(PS-PVD) and Non-Contact Detection Method of Plasma Jet[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(1): 1-16.
- [14] NICHOLLS J R, LAWSON K J, JOHNSTONE A, et al. Methods to Reduce the Thermal Conductivity of EB-PVD TBCS[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 151-152: 383-391.
- [15] SCHULZ U, SARUHAN B, FRITSCHER K, et al. Review on Advanced EB-PVD Ceramic Topcoats for TBC Applications[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2005, 1(4): 302-315.
- [16] VON NIESSEN K, GINDRAT M, REFKE A. Vapor Phase Deposition Using Plasma Spray-PVDTM[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010, 19(1): 502-509.
- [17] GORAL M, KOTOWSKI S, NOWOTNIK A, et al. PS-PVD Deposition of Thermal Barrier Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 237: 51-55.
- [18] 毛杰, 邓畅光, 宋进兵, 等. 等离子喷涂过程中的等离子射流特性诊断技术[J]. *材料保护*, 2013, 46(3): 38-41.
- MAO Jie, DENG Chang-guang, SONG Jin-bing, et al. Review of Diagnostic Techniques for Plasma Jet Characteristics in Plasma Spraying[J]. *Materials Protection*, 2013, 46(3): 38-41.
- [19] PEĐRAK P, DYCHTOŃ K, DRAJEWICZ M, et al. Synthesis of Gd₂Zr₂O₇ Coatings Using the Novel Reactive PS-PVD Process[J]. *Coatings*, 2021, 11(10): 1208.
- [20] GAO L H, GUO H B, WEI L L, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Yttria Stabilized Zirconia Coatings Prepared by Plasma Spray Physical Vapor Deposition[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(7): 8305-8311.
- [21] SONG J B, ZHANG X F, DENG C M, et al. Research of in Situ Modified PS-PVD Thermal Barrier Coating Against CMAS (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) Corrosion[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(2): 3163-3169.
- [22] MAUER G, HOSPACH A. Process Development and Coating Characteristics of Plasma Spray-PVD[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 220: 219-224.
- [23] MAUER G, JARLIGO M O, REZANKA S, et al. Novel Opportunities for Thermal Spray by PS-PVD[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 268: 52-57.
- [24] ZHANG B P, Wei L L, GUO H B, et al. Microstructures and Deposition Mechanisms of Quasi-Columnar Structured Yttria-Stabilized Zirconia Coatings by Plasma Spray Physical Vapor Deposition[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(15): 12920-12929.
- [25] GUO L, GUO H B, PENG H, et al. Thermophysical Properties of Yb₂O₃ Doped Gd₂Zr₂O₇ and Thermal Cycling Durability of (Gd_{0.9}Yb_{0.1})₂Zr₂O₇/YSZ Thermal Barrier Coatings[J]. *Journal of the European Ceramic*

- Society, 2014, 34(5): 1255-1263.
- [26] GUO Y Q, HE W T, GUO H B, et al. Thermo-Physical and Mechanical Properties of Yb_2O_3 and Sc_2O_3 Co-Doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramics[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(11): 18888-18894.
- [27] LECKIE R M, KRÄMER S, RÜHLE M, et al. Thermochemical Compatibility between Alumina and $\text{ZrO}_2\text{-GdO}_{3/2}$ Thermal Barrier Coatings[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(11): 3281-3292.
- [28] SHAN L A, WH A, JIA S A, et al. PS-PVD Gadolinium Zirconate Thermal Barrier Coatings with Columnar Microstructure Sprayed from Sintered Powder Feedstocks[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 383: 125243.
- [29] 邓子谦, 刘敏, 毛杰, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积射流中粒子状态和分布[J]. *中国表面工程*, 2017, 30(3): 81-88.
- DENG Zi-qian, LIU Min, MAO Jie, et al. State and Distribution of Particles in Jet of Plasma Spray-Physical Vapor Deposition[J]. *China Surface Engineering*, 2017, 30(3): 81-88.
- [30] 付朗, 毛杰, 邓子谦, 等. PS-PVD 制备锆酸钪热障涂层及其性能研究[J]. *表面技术*, 2021, 50(10): 293-300.
- FU Lang, MAO Jie, DENG Zi-qian, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Gadolinium Zirconate Coatings Prepared by Plasma Spray-Physical Vapor Deposition[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(10): 293-300.
- [31] 殷建安. PS-PVD 用 8YSZ 纳米团聚粉末的制备及其对热障涂层的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- YIN Jian-an. Preparation of 8YSZ Nano-Agglomerated Powder for PS-PVD and Its Effect on Thermal Barrier Coatings[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.

责任编辑: 刘世忠

(上接第 384 页)

- [14] YOO S R, PARK K, JANG J W, et al. Open Circuit Potential Changes upon Protonation/Deprotonation of Ω -Functionalized Alkanethiols on Au: Determination of Surface $\text{p}K_{1/2}$ in Aqueous and Non-Aqueous System[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2016, 37(9): 1537-1540.
- [15] GAO Jian, SHI Si-qi, LI Hong. Brief Overview of Electrochemical Potential in Lithium Ion Batteries[J]. *Chinese Physics B*, 2016, 25(1): 018210.
- [16] DUHIN A, INBERG A, ELIAZ N, et al. Electroless Plating of Rhenium-Based Alloys with Nickel, Cobalt and Iron[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 660-666.
- [17] HUANG G, HUANG W Q, WANG L, et al. Studies on the Fe-P Film Plating from a Chemical Bath: Deposition Mechanism and Parameter Effects[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2008, 3: 145-153.
- [18] 赖福东. 化学镀 Ni-Pd-P 合金工艺的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2016: 21-23.
- LAI Fu-dong. Research on the Process of Electroless Ni-Pd-P Alloy Plating[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2016: 21-23.
- [19] 杨创煌, 高运明, 杨映斌, 等. $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 熔渣中铁氧化物的分解电压[J]. *钢铁研究学报*, 2015, 27(10): 34-39.
- YANG Chuang-huang, GAO Yun-ming, YANG Ying-bin, et al. Decomposition Voltage of Iron Oxide in $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ Molten Slag[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2015, 27(10): 34-39.
- [20] 潘湛昌, 胡光辉. 物理化学实验[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2017: 47-48.
- PAN Zhan-chang, HU Guang-hui. Physical Chemistry Experiment[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2017: 47-48.
- [21] KHALDEEV G V, PETUKHOV I V, SHCHERBAN' M G. Electrooxidation of the Hypophosphite Ion on a Palladium Electrode[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2000, 36(9): 934-941.
- [22] 秦笑, 王娟, 林高用, 等. 甲醛法化学镀铜的电化学研究[J]. *材料保护*, 2020, 53(1): 125-130.
- QIN Xiao, WANG Juan, LIN Gao-yong, et al. Electrochemical Study on Electroless Copper Plating Using Formaldehyde as Reductant[J]. *Materials Protection*, 2020, 53(1): 125-130.
- [23] 阎建辉, 邓小梅, 卢建红, 等. N, N-二甲基-二硫代甲酰胺丙磺酸钠对 THPED 体系化学镀铜的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2021, 40(5): 323-327.
- YAN Jian-hui, DENG Xiao-mei, LU Jian-hong, et al. Effect of Sodium N, N-Dimethyl-Dithiocarbamyl-Propanesulfonate on Electroless Copper Plating in Tetrahydroxypropyl Ethylenediamine Bath[J]. *Electroplating & Finishing*, 2021, 40(5): 323-327.
- [24] LI D Y, LI N, XIAO N, et al. Kinetic Study of Electroless Copper with Glycine as Complexing Agent[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2013, 25(7): 3679-3681.
- [25] 赵超, 陈伟, 刘光明, 等. 印制电路板化学镀钯配方优化[J]. *电镀与涂饰*, 2019, 38(24): 1315-1319.
- ZHAO Chao, CHEN Wei, LIU Guang-ming, et al. Optimization of Electroless Palladium Plating Bath for Printed Circuit Boards[J]. *Electroplating & Finishing*, 2019, 38(24): 1315-1319.
- [26] 杨斌. 次磷酸钠化学镀铜研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2007: 65-73.
- YANG Bin. Research of Electroless Copper Plating Using Sodium Hypophosphite as Reducing Agent[D]. Xiamen: Xiamen University, 2007: 65-73.

责任编辑: 彭颖