

低压等离子喷涂纳米 YSZ 涂层的结构及力学性能^{*}

赵 岩, 高 阳

(大连海事大学 运输装备与海洋工程学院, 辽宁 大连 116026)

摘 要:采用低压等离子喷涂技术制备具有新型结构的纳米 YSZ 涂层,研究电弧电流和粉末松装密度对涂层微观结构以及力学性能的影响。结果表明,松装密度为 0.95 g/cm^3 的粉末在喷涂过程中因电流升高而引起的晶粒生长的程度远低于松装密度为 1.4 g/cm^3 的粉体。当电流超过 350 A 后,两种粉末所对应的涂层的 Weibull 模量分布均发生从二元结构向单一值的转变,但转变后涂层的结构均呈现出有别于传统涂层结构的细等轴晶结构。硬度与弹性模量的分析结果表明具有细等轴晶结构的涂层较在 350 A 电流下形成的二元结构纳米涂层具有更高的平均硬度与弹性模量。当采用密度为 1.4 g/cm^3 的粉末时,所对应涂层的断裂韧性 Weibull 曲线随电流波动较大。

关键词: 低压等离子喷涂; YSZ 涂层; 纳米等轴晶; 力学性能;

中图分类号: TG174.442

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2016)02-0091-07

Microstructure and Mechanical Properties of Low Pressure Plasma Sprayed Nanostructured YSZ Coating

ZHAO Yan, GAO Yang

(School of Transport Equipment and Ocean Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, Liaoning)

Abstract: Two types of reconstituted nanostructured agglomerates were deposited using low pressure plasma spray (LPPS). The effects of arc current and the apparent density of agglomerates on coating microstructure were investigated. The results show that during depositing the agglomerates of 0.95 g/cm^3 , no remarkable grain growth occurs as the current increases from 350 A to 650 A in contrast with that of the agglomerates of 1.4 g/cm^3 . The plots of Weibull analysis on microhardness (1.96 N load) performed on coatings from the two agglomerates experience a transition from bimodal distribution to a single line when the current beyonds 350 A. Despite of a single Weibull modulus, the coating presents a uniform equiaxed fine grain structure that is quite different from that of the conventional coating. Compared with the coatings with bimodal Weibull modulus, the coating with uniform fine grains shows higher average microhardness and elastic modulus. The fracture toughness of the coatings with the agglomerates of 1.4 g/cm^3 remarkably fluctuates with the arc current.

Keywords: low pressure plasma spray (LPPS); Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 (YSZ) coating; nano-equiaxed structure; mechanical properties;

0 引 言

传统等离子喷涂技术喷涂含有纳米结构团聚粉末是制备纳米结构陶瓷涂层的常用方法^[1]。通过控制粉末颗粒表面的温度,使内部纳米结构

能够被保留,并被外部完全熔化的部分固定在涂层中,进而得到兼具完全熔化区域结构与未熔化纳米颗粒结构特征的二元结构(Bimodal structure)纳米涂层。当二元结构涂层中纳米结构的

收稿日期: 2015-12-21; 修回日期: 2016-03-16; 基金项目: * 国家自然科学基金(51172033)

通讯作者: 高阳(1958—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 热喷涂与表面技术; Tel.: (0411) 8472 6895; E-mail: gaoyang@dlmu.edu.cn

网络出版日期: 2016-04-13 11:39; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.tg.20160413.1139.024.html>

引文格式: 赵岩, 高阳. 低压等离子喷涂纳米 YSZ 涂层的结构及力学性能[J]. 中国表面工程, 2016, 29(2): 91-97. ZHAO Y, GAO Y. Microstructure and mechanical properties of low pressure plasma sprayed nanostructured YSZ coating[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(2): 91-97.

含量达到 24%~35%时,涂层热导率较传统结构的陶瓷涂层可降低约 41%^[2-3]。关于纳米涂层微观结构与性能之间关系的系统研究表明在涂层结构中尽可能多的保留小于 100 nm 的纳米晶粒是非常有必要的^[4-6]。尽管纳米结构的引入使涂层具有了更优良的性能,但是热喷涂技术的固有属性要求粉末需达到一定的熔化程度以保证涂层具有足够的结合强度,这一方面限制了涂层中纳米结构的含量,另一方面也增加了对纳米结构进行控制的难度。

Racek 等人^[7]利用三阴极等离子反应器在低压(13 kPa)下制备出具有近乎全纳米颗粒结构的涂层,且涂层呈现出从疏松颗粒结构到高度烧结颗粒的不同形貌特征,涂层相应的力学性能也呈现多元的分布模式^[8]。将涂层中的纳米颗粒与原始粉末中的纳米颗粒进行比较,可以看出纳米结构的团聚体在等离子射流中剧烈的解体至其纳米构成单元,以致在涂层中没有微米尺度的扁平粒子出现。值得注意的是,大多数关于低压喷涂烧结团聚粉体的结果都得到由连续粒子经扁平化而成的层状结构涂层^[9-10],因此,可以推断熔滴尺度的显著降低是形成细等轴晶结构的因素之一。然而粉体解体是发生在与射流作用过程还是与基体的高速剧烈碰撞之时仍未可知。在低压下克努森(Knudsen)效应是不可忽略的,尤其对于存在微细颗粒的情况,等离子体与粉体颗粒间的传热与传质已不再遵循连续传输机制而是碰撞机制。疏松结构的团聚体颗粒解体后形成的微细颗粒在低压等离子体射流中的行为可能成为影响涂层微观结构的重要因素。

文中利用等离子喷涂技术在 5 kPa 下对两种松装密度的纳米结构团聚粉体分别进行喷涂,研究电弧电流与粉体松装密度对涂层微观结构的作用。最后利用压痕法研究了与涂层微观结构相对应的力学性能。

1 试验方法

1.1 粉体及涂层制备

使用质量分数为 7%~8%的氧化钇稳定氧化锆(YSZ)纳米粉末(广州宏武纳米科技有限公司),纯度≥99%,平均粒度 80 nm,粉末形貌如图 1 所示。将粉体按 3:1 与 11:1 的比例与分别聚乙烯醇(17-88 PVA,阿拉丁)水溶液进行混合制成浆

料,前者利用经 6000 Y 喷雾造粒机进行造粒,后者在 100 ℃空气中干燥后手工破碎、过筛。称量自由落入定容容器内的粉体质量并计算得到造粒后粉体松装密度分别为 0.95 g/cm³(喷雾造粒,SD),与 1.4 g/cm³(破碎造粒,BC)。

基体选用 8 mm×50 mm×160 mm 的碳钢板,利用大连海事大学研制的大气等离子设备制备 NiCrAlY 粘结层。YSZ 涂层的制备采用大连海事大学热喷涂实验室研发的低压等离子喷涂系统,喷涂工艺参数如表 1 所示。

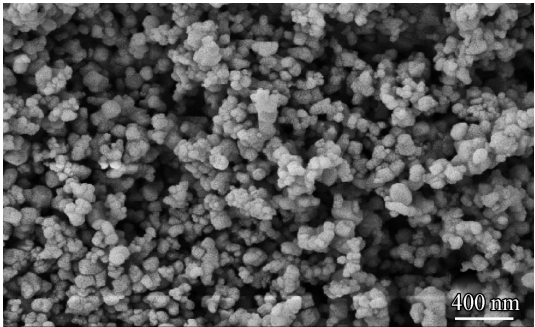


图 1 原始纳米粉体形貌

Fig. 1 Morphology of the original nano powder

表 1 YSZ 涂层的制备工艺参数

Table 1 Parameters of YSZ coating preparation

Parameters	Values
Current/A	350,500,650
Main gas Ar/(L·min ⁻¹)	20
Second gas H ₂ /(L·min ⁻¹)	5
Second gas He/(L·min ⁻¹)	30
Spray distance/mm	350
Powder feeding rate/(g·min ⁻¹)	10
Environment pressure/kPa	5

1.2 涂层微观结构表征

采用 Carl Zeiss SUPRATM 55 场发射扫描电镜与 Olympus-GX51 光学显微镜对涂层及粉末微观形貌进行分析与表征。涂层截面样品磨抛后置于电阻炉内于 1 200 ℃下热腐蚀 5 min。利用 X-射线(D/max-III A,日本理学)对粉末及涂层的物相构成进行分析,使用 Cu Kα 射线(λ=1.540 56 Å),步长为 0.01,扫描一步用时 3 s,扫描角度范围分别为 26°~32°和 71°~76°。

1.3 涂层性能测试

采用 HX-1000 显微硬度计在磨抛后的涂层截

面上进行压入维氏硬度测量,压头载荷为4.9 N,加载时间为 15 s,每个涂层样品取 15 个数据点。更换努氏压头后,使用 1.96 N 载荷在样品截面随机测量 25 个点的硬度值并进行 Weibull 分析。

利用努氏压头根据努氏压痕的恢复测量涂层弹性模量。压头的几何形状利用对角线比值定义,即 $a/b=7.11$,卸载时由于弹性恢复,压痕短对角线长度(以及压痕深度)会变小而长对角线基本保持不变。弹性恢复的程度取决于硬度与弹性模量间的比值 H/E 。根据弹性回复与压痕尺寸的关系计算弹性模量^[11]:

$$\frac{b}{a}-\frac{b'}{a'}=\alpha \frac{H}{E} \tag{1}$$

H 为显微硬度, b'/a' 为弹性回复后对角线长度比(其中 a' 为压痕长对角线长度,mm; b' 为压痕短对角线长度,mm), b/a 的值为 $1/7.11$,常数 α 取 0.45,试验载荷为 2.94 N,加载时间 15 s。

同样利用努氏压痕法,采用 9.8 N 载荷,根据如下公式^[12]:

$$K_{IC}=0.016\left(\frac{E}{H}\right)^2\frac{P}{c^{3/2}} \tag{2}$$

计算涂层的断裂韧性 K_{IC} ,MPa·m^{1/2};其中 E 为弹性模量,GPa; H 为涂层硬度,GPa; c 为裂纹总长度,mm; P 为压头载荷,N。

2 结果与分析

图 2 为涂层热腐蚀前截面形貌。图示涂层样品通过稀盐酸溶解基体后获得,并经过金相磨抛处理。如图可知两种松装密度的未烧结造粒粉在试验条件下可成功沉积形成涂层,厚度均达到约 200 μm 左右。

图 3 为涂层截面经热腐蚀后的形貌,其中图 3(a)~(c)为松装密度为 0.95 g/cm³ 喷雾造粒粉末在 350、500、650 A 的电流下所得到的涂层的形貌。当电流低于 500 A 时,涂层呈现疏松纳米颗粒区域与致密细等轴晶交替分布结构,其中致密致密细等轴晶区域对应为完全熔化区,而疏松纳米颗粒区域为为熔化区域,即涂层为有典型的二元结构的纳米涂层,且在其相邻界面的不连续处存在粗大晶粒。当电流达到 650 A 时,界面消失,涂层转为由尺度均一的细等轴晶构成。而对于松装密度为 1.4 g/cm³ 的造粒粉,在 500 A 的电弧电流下即形成了全部的细等轴晶,进一步增加电流至 650 A,涂层致密度增加且晶粒显著长大。

图 4(a)(b)分别为 SD 与 BC 两种粉末及涂层在 2θ 为 26°~32°内的 XRD 图谱。涂层含有四方相氧化锆以及少量的立方相与单斜相氧化锆。BC 粉末所对应涂层在 2θ 为 71°~76°的谱

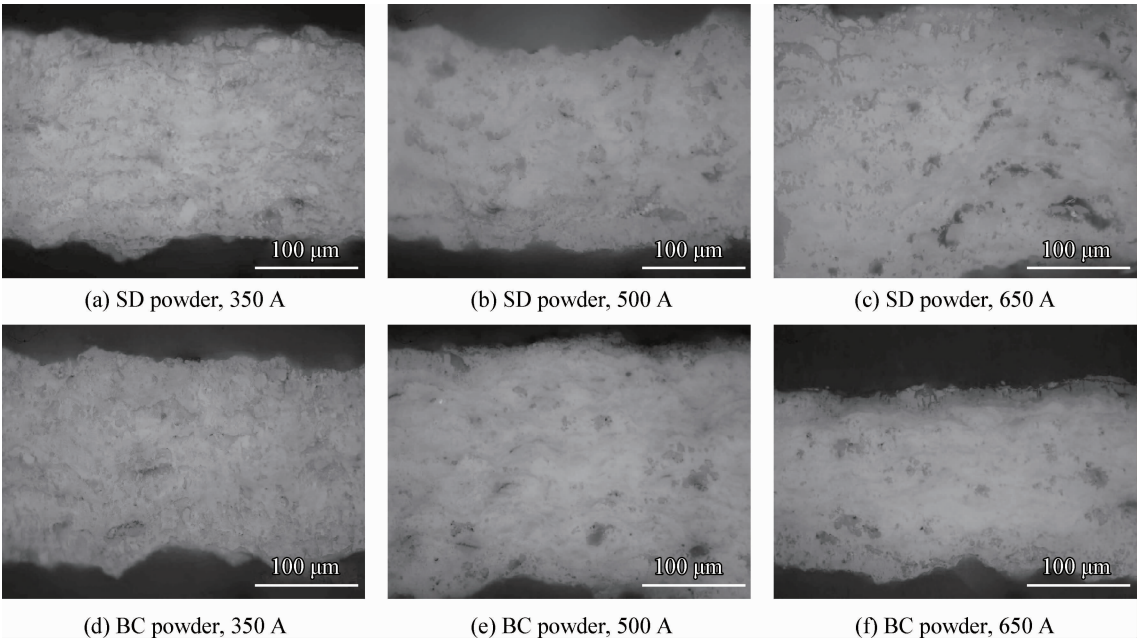


图 2 热腐蚀前的涂层截面组织

Fig. 2 Cross section microstructure of the coating before thermal etching

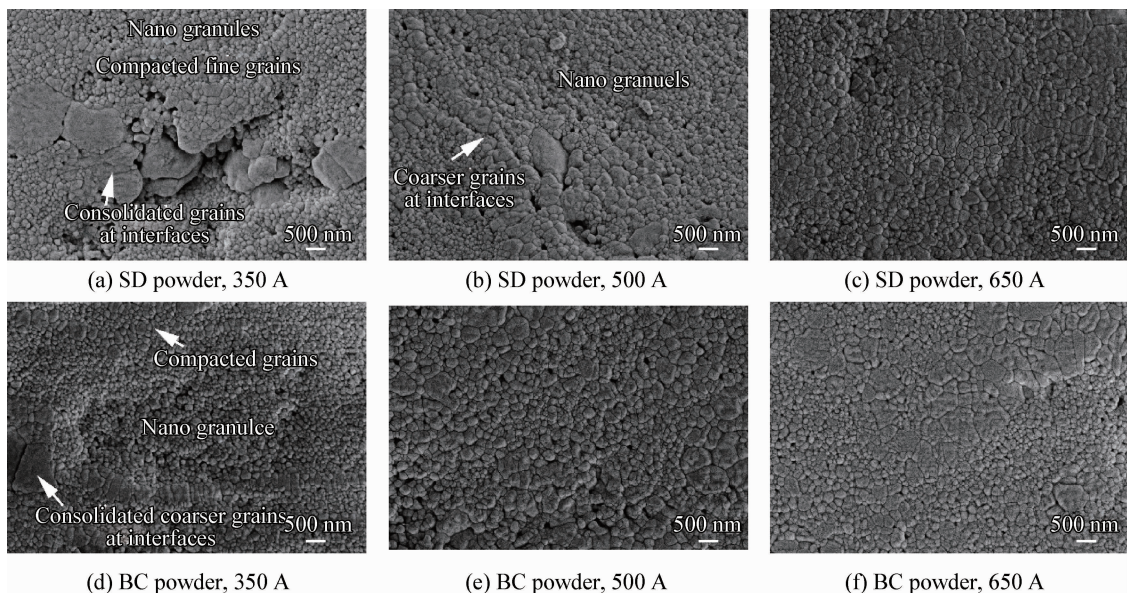


图 3 热腐蚀后涂层截面形貌

Fig. 3 Cross section morphologies of the coatings after thermal etching

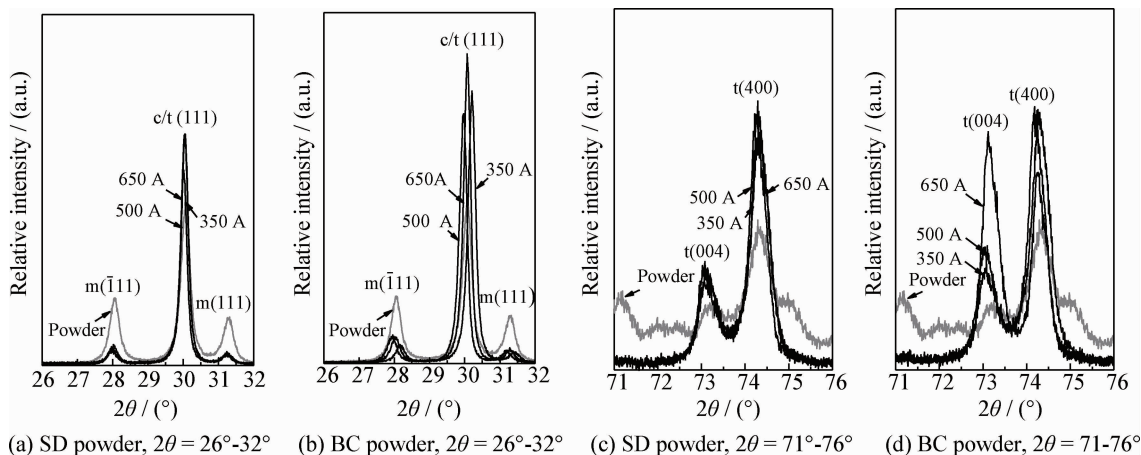


图 4 涂层在不同扫描角度的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the coatings under different scanning angle

线(图 4(d))(004)晶面峰宽随电流增加而显著增加且强度也有增加。根据德拜-谢乐(Debye-Scherrer)公式可知,电弧电流的增加引起了粉末在喷涂过程中的晶粒生长。而 SD 粉末对应涂层的谱线随着电弧电流的增加仅有些微峰强的变化与偏移(图 4(c))。这种差异与图 3 中不同电流下涂层形貌特征的变化相对应。由此可见,松装密度为 0.95 g/cm^3 的喷雾造粒粉末对保存原始粉末中纳米结构方面更具优势,因此有利于达到让涂层中尽可能多的含有尺度小于 100 nm 的纳米结构的目的。

图 5 为低载荷(1.96 N)努氏硬度 Weibull 曲线。利用涂层中纳米结构与完全熔化的扁平粒

子间力学行为的差异来分析涂层结构微观构成是研究纳米结构陶瓷涂层的常用方法^[13]。已有的研究表明,采用等离子喷涂纳米团聚颗粒所得的涂层结构既含有完全熔化区域的结构特征又含有未熔化的纳米区域特征,因而涂层的 Weibull 曲线呈现二元分布,而传统涂层因粉体完全熔化而只具有完全熔化区域特征,因而 Weibull 曲线为单一斜率的直线^[14]。从图中可看出 SD 粉末在 350 A 与 500 A 电流下得到的涂层具有二元 Weibull 模量,当电流增至 650 A 时转变为单一值。而对 BC 粉末二元 Weibull 模量仅出现在 350 A 的电流下。需要指出的是涂层虽具有单一的 Weibull 模量,但却具有不同于传统片层状涂

层结构的全等轴晶结构。

图 6 为涂层平均硬度(载荷 4.9 N)。SD 粉末对应涂层随电弧电流的增加硬度分别为 (305±41)、(513±107)、(649±130) HV_{0.5}。喷涂 BC 粉末在 350 A 时所得涂层硬度为 (236±30) HV_{0.5}, 增加电流至 500 A, 涂层硬度增至 (544±63) HV_{0.5}, 在 650 A 时硬度达到 (609±71) HV_{0.5}。显微硬度通常被认为是评价涂层抵抗变形能力以及扁平粒子间结合强度的指标。在较低电流下(350 A)所得到的具有二元结构的纳米涂层显示出了较低的硬度, 继续增加电流, 涂层硬度显著提高。

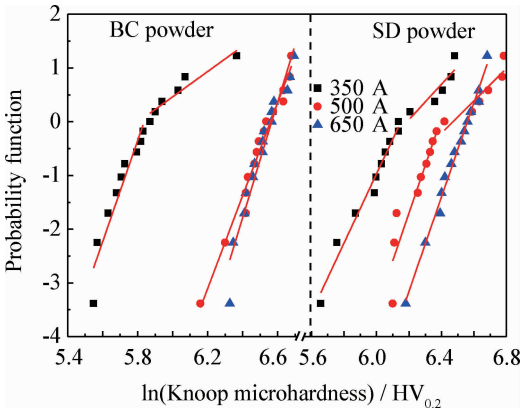


图 5 涂层努氏硬度 Weibull 曲线(1.96 N, 15 s)
Fig. 5 Weibull plots of Knoop microhardness of the as-sprayed coatings (1.96 N, 15 s)

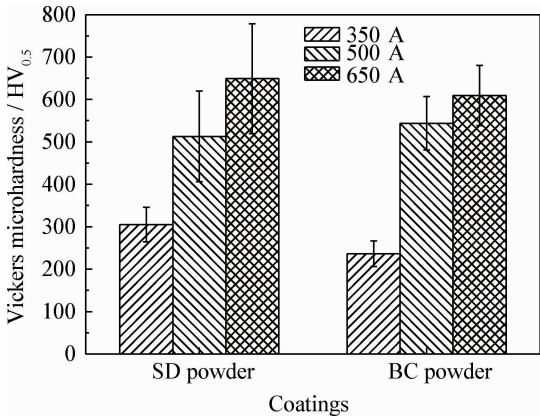


图 6 涂层的平均硬度
Fig. 6 Average microhardness of the as-sprayed coatings

图 7 为涂层努氏压痕法在 9.8 N 载荷下测得的涂层弹性模量。在 350 A 电流下, BC 粉体对应涂层的弹性模量为 (6±0.8) GPa, 接近 SD 涂层的一半。随着电流增加涂层转为等轴晶后

涂层弹性模量显著提高分别为 (25±6) GPa (SD 粉, 650 A), (21±5) GPa 与 (22±3) GPa (BC 粉, 500 A, 650 A), 但仍略低于大气等离子喷涂制备的纳米结构涂层的弹性模量 (30 ~ 100 GPa^[3,8,15-18])。这一方面由低压等离子喷涂工艺特征所决定, 另一方面试验所使用的造粒粉体松装密度远低于常规等离子喷涂使用的团聚粉体松装密度, 粉体属性对涂层结构与性能的影响不可忽略, 此外试验条件下所形成不同于传统涂层的结构也将对涂层的弹性模量水平产生影响。

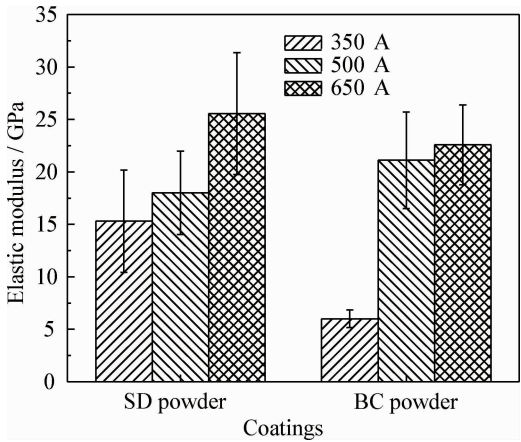


图 7 涂层的弹性模量
Fig. 7 Elastic modulus of the as-sprayed coating

图 8 为涂层断裂韧性 Weibull 分析曲线。等离子喷涂氧化锆陶瓷涂层较高的热力学稳定性在很大程度上取决于其较低的宏观刚度, 具有较高的应变容限^[19]。考虑到残余应力及其他因素的影响, 将涂层断裂韧性数据进行 Weibull 分析,

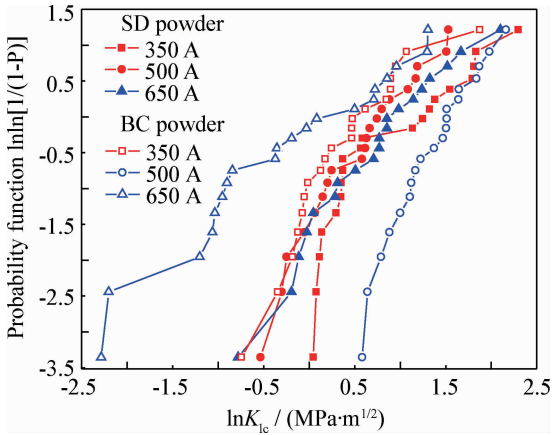


图 8 涂层断裂韧性 Weibull 曲线
Fig. 8 Weibull distribution of the fracture toughness

并对数据分布特征进行观察,从图中可见对于 SD 粉末所得涂层除具有与之前显微硬度的 Weibull 曲线相似变化趋势外,随电流的增加涂层的断裂韧性保持在 $0.6 \sim 4.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 范围之内,Weibull 曲线分布集中。这与早期 Taylor 等人^[20]提出的当涂层弹性模量为 25.7 GPa 时, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 涂层的断裂韧性平均值基本稳定在 $1.9 \sim 1.97 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的结论以及李美姮等人^[21]在相同载荷下的对类柱状晶结构的 YSZ 涂层 $0.78 \sim 3.55 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 测试结果非常接近。BC 粉末所得涂层的断裂韧性随电流变化波动较大,在电流 500 A 时涂层断裂韧性分布为 $1.6 \sim 7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,而当电流达到 650 A 时涂层断裂韧性降低至 $0.3 \sim 1.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,Weibull 曲线显著的左移,从而反映出粉体的松装密度引起粉体在射流中受热过程的差异进而影响涂层的性能。而断裂韧性在较宽范围内分布与热障涂层不均匀的结构密切相关。

3 结 论

(1) 在低压下利用等离子喷涂低松装密度的团聚粉末可得到不同于传统大气等离子喷涂涂层结构的新型涂层结构。

(2) 两种粉末所形成的涂层含有四方相氧化锆以及少量的立方相与单斜相氧化锆。当造粒后粉体松装密度为 0.95 g/cm^3 时,电流增加并未引起 XRD 谱线峰宽与峰强的明显变化,可见其更有益于涂层中原始纳米特征的保留。

(3) 松装密度为 0.95 g/cm^3 所得涂层当电弧电流达到 650 A 时涂层结构发生由疏松与致密细等轴晶交替排列的二元结构向全部等轴晶结构转变,而对于松装密度为 1.4 g/cm^3 粉末,电流达到 500 A 即发生结构转变。

(4) 随着电流的增加,两种粉末所制备的涂层的 Weibull 模量均发生从二元分布向单一值的转变,与所观察到的结构转变相对应。但对于试验中具有单一 Weibull 模量的涂层,其结构与传统片层结构涂层完全不同。

(5) 对于两种粉末所形成的涂层,在电流增加涂层形成全等轴晶结构后,其平均硬度与弹性模量明显高于在 350 A 电流下形成的二元结构纳米涂层。

(6) 采用密度为 1.4 g/cm^3 的粉末时,所对应

涂层的断裂韧性 Weibull 曲线随电流波动较大,可见粉体松装密度对涂层性能有明显的影响。

参考文献

- [1] 丁传贤,刘宜勇,王国成. 等离子喷涂纳米氧化锆涂层研究进展[J]. 中国表面工程, 2009, 22(5): 1-7.
DING C X, LIU X Y, WANG G C. Research progress in plasma sprayed nanostructured zirconia coatings[J]. China Surface Engineering, 2009, 22(5): 1-7 (in Chinese).
- [2] JAMALIN H, MOZAFARINIA R, RAZAVIR S, et al. Comparison of thermal shock resistances of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. Ceramic International, 2012, 38(8): 6705-6712.
- [3] LIMAR S, MARPLEB R. Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects[J]. Material Science Engineering A, 2008, 485(1): 182-193.
- [4] 郝云飞,汤伟杰,王红英,等. 纳米氧化锆热障涂层组织结构和抗热冲击性能分析[J]. 焊接学报, 2010, 31(3): 109-112.
HAO Y F, TANG W J, WANG H Y, et al. Analysis of microstructure and thermal shock resistance of nanostructured zirconia thermal barrier coatings [J]. Transactions of the Welding Institute, 2010, 31(3): 109-112 (in Chinese).
- [5] ALIOFKHAZRAEI M. Nanocoatings-size effect in nanostructured films[M]. Springer, New York, 2011: 132-133.
- [6] KEYVANI A, SAREMI M, SOHIM H, et al. A comparison on thermomechanical properties of plasma-sprayed conventional and nanostructured YSZ TBC coatings in thermal cycling[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 541(22): 488-494.
- [7] RACEK O, BERNDT C, GURUD N, et al. Nanostructured and conventional YSZ coatings deposited using APS and TTPR techniques[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(1): 338-346.
- [8] RACEK O, BERNDT C. Mechanical property variations within thermal barrier coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202(2): 362-369.
- [9] SMITH F, HALLA C, FLEETWOOD J D, et al. Very low pressure plasma spray-A review of an emerging technology in the thermal spray community[J]. Coating, 2011, 1(2): 117-132.
- [10] ZADVYDAS M, TAMULEVICUS S, GRINYS T. Relation between the YSZ powder properties and vacuum plasma spray deposited layers[J]. Materials Science, 2004, 10(4): 349-352.
- [11] MARSHALL D B, NOMA T, EVANS G A. A simple method for determining elastic-modulus-to-hardness ra-

- tios using Knoop indentation measurements[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1982, 65(10): 175-176.
- [12] ANSTIS G R, CHANTIKUL P, LAWN B R, et al. a critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness I: direct crack measurements [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1981, 64(9): 533-538.
- [13] 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]. 材料保护, 2012, 45(5): 24-27.
- BI E B, SUN H F, WANG C M, 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(in Chinese).
- [14] 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.
- [15] 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]. 材料科学与工程, 2011(10): 66-71.
- MAO W G, CHEN Q, ZHANG B, et al. Investigations of elastic modulus and hardness of air plasma sprayed thermal barrier coatigns by nanoindentation method[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2011(10): 66-71 (in Chinese).
- [16] LIMA R S, KUCUK A, BERNDT C C. Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructured zirconia coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 135: 166-172.
- [17] JAMALI H, MOZAFARINIA R, RAZAVI R S, et al. Comparison of thermal shock resistances of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. Ceramics International, 2012, 38(8): 6705-6712.
- [18] XIE L D, MAX Q, JORDAN E H. Identification of coating deposition mechanisms in the solution-precursor plasma-spray process using model spray experiments[J]. Materials Science & Engineering A, 2003, 362(1/2): 204-212.
- [19] 王红英, 郝云飞, 陈辉, 等. 纳米氧化锆热障涂层组织结构和高温稳定性能分析[J]. 焊接学报, 2008, 29(11): 37-40.
- WANG H Y, HAO Y F, CHEN H, et al. Analysis on microstructure and high temperature stability of nanostructured thermal barrier coatings[J]. Transactions of the Welding Institute, 2008, 29(11): 37-40 (in Chinese).
- [20] TAYLOR R, BRANDON J R, MORREL P. Microstructure, composition and property relationships of plasmasprayed thermal barrier coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 1992, 50(2): 141-149.
- [21] 李美姮, 胡望宇, 孙晓峰, 等. EB-PVD 热障涂层的弹性模量和断裂韧性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(4): 577-580.
- LI M H, HU W Y, Sun X F, et al. Study on elastic modulus and fracture toughness of an EB-PVD thermal barrier coatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(4): 577-580 (in Chinese).

(责任编辑: 王文宇)