K417G 高温合金纳米氧化锆热障涂层的制备与性能

吴静¹,朱丽娟¹,袁福河²,段绪海²

(1.沈阳理工大学材料科学与工程学院,沈阳 110168; 2.沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司,沈阳 110043)

摘 要:通过探讨喷涂工艺参数对纳米氧化锆涂层结构和性能影响的规律,使纳米氧化锆未熔颗粒基本上保持原始氧化锆粉末的纳米级晶粒大小,熔化的颗粒则起粘结剂的作用,使涂层内氧化锆颗粒间结合牢固,涂层结构致密。纳米氧化锆热障涂层与常规氧化锆涂层相比导热系数降低,隔热效果得到明显提高。力学试验结果则表明,纳米结构热障涂层在硬度、抗热冲击性能、耐冲击性以及结合强度等方面都明显高于常规粉末制备的涂层。

关键词:等离子喷涂;热障涂层;氧化;结合强度

中图分类号:TB383 文献标识码:A 文章编号:1007-9289(2006)05-0026-06

Preparation and Properties of Nano-ZrO₂ Thermal Barrier Coating on K417G Superalloy

WU Jing¹, ZHU Li-juan¹, YUAN Fu-he², DUAN Xu-hai²

(School of Materials Science and Engineering, Sheyang Ligong University, Shenyang 110168; 2. Shenyang Liming Aeroengine Group Corp. Ltd. Shenyang 110043)

Abstract: The effects of plasma spraying parameters on the microstructures and properties of nanocrystalline yttria stabilized zirconia thermal barrier coating were studied. The nano-coating can retain ultrafine grain size of the nanocrystalline feedstock. The thermal insulation property of nano-zirconia coatings is excellent. The better performance of the nano-zirconia coatings is attributed to their compactness and good cohesion between the unmelted nano-zirconia particles by the well-melted zirconia particles as a binder. The test results of mechanical properties indicated that the nano-coatings possess higher hardness and bonding strength, as well as better thermal shock resistance.

Key words: plasma spraying; thermal barrier coating; oxidation; bond strengh

0 引言

随着航空工业的发展,飞机发动机具有越来越高的涡轮进口温度,因此人们在研制能够承受更高使用温度的叶片用高温合金材料,改进空心冷却技术的同时,投入大量的人力和物力研究和开发效果更显著的热障涂层技术。热障涂层体系主要包括McrAlY(M为Ni、Co或同时加Ni和Co)合金粘结层和氧化钇部分稳定的氧化锆(8YSZ)热障层。热障涂层的制备主要用大气等离子喷涂技术。在使用环境苛刻、性能要求更高的叶片合金部件上,发达国家主要用低压等离子喷涂(LPPS),陶瓷热障层则用电子束物理气相沉积(EB-PVD)方法制备^[1,2]。为了提高热障涂层的性能和使用寿命,人们在粘结层制备如超音速火焰喷涂(HVOF)、电弧离子镀(AIP)等新工艺^[3~6]或者涂层后续处理^[7~10]、涂层的成分^[11~14]

收稿日期:2006-05-18;修回日期:2006-08-25 作者简介:吴静(1982-),女(汉),沈阳市人,硕士生。 以及结构^[15~17]等方面进行了广泛地研究。由于纳 米陶瓷氧化锆材料具有低热导率、热膨胀系数大、 弹性模量低、塑性相对好等优点^[18, 19],有利于提 高热障涂层的抗热冲击性能,延长涂层的使用寿 命,近年来人们对纳米晶的氧化钇部分稳定氧化 锆热障涂层进行了一些研究^[20~22]。研究采用大气 等离子喷涂纳米氧化锆热障涂层,并将其与常规 的氧化锆热障涂层进行了力学性能的比较,对纳 米氧化锆热障涂层的优异特性进行了讨论。

1 纳米热障涂层制备

1.1 纳米晶氧化锆粉末

采用化学分析方法检测纳米氧化锆粉末的成份为 $w(ZrO_2)=0.8989\%$, $w(Y_2O_3)=0.0925\%$ 。 纳米氧化锆粉末由于比表面积大、吸附性强、流动性差,输送困难,容易造成管道堵塞,另外在喷涂过程中因为其冲量小,无法在基材表面有效沉积和形成致密的涂层,所以有必要用造粒方法

将纳米氧化锆粉末团聚成数十微米大小、易于喷涂的微米级粉末。采用地大公司生产的团聚纳米氧化锆喷涂粉末,如图 1 所示,团聚后的纳米氧化锆颗粒呈球形或近似球形,可以保证其在喷涂中具有良好的流动性。团聚纳米氧化锆粉末的物理性能数据见表 1,可以看出团聚的纳米氧化锆粉末粒度分布比较均匀,流动性好。经过团聚的纳米结构陶瓷粉末可通过热喷涂系统配套送粉器送到焰流中,粉末可达性和送粉均匀性能够满足喷涂需要。

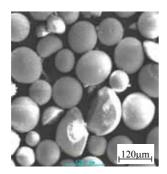


图 1 纳米氧化锆粉末团聚后的形貌

Fig.1 Morphology of the agglomerated ZrO₂ nanocrystalline powders

表 1 团聚后的纳米氧化锆物理性能

Table1 Physical properties of the agglomerated ZrO₂ nanocrystalline powder

	1			
性能	质量分数/%		. 流动性/	松装密度/
参数	- 124 ∼	- 47	*****	(g/cm^3)
多奴	+47μm	μm	(s/50g)	(g/cm)
测试	97.8	1 9	46.5	1.5
结果	97.8	1.9	40.5	1.5

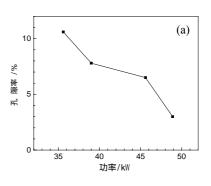
1.2 纳米氧化锆涂层的喷涂工艺

常压等离子喷涂(APS)技术是制备纳米结构氧化锆热障涂层的最经济、最有效的工艺方法。 本试验使用 Metco 7M 等离子喷涂设备,配有 9MB 喷枪和 METCO 4MP-DUAL 型送粉器。涂层试样的基体合金为 K417G 镍基高温合金。

由于纳米氧化锆粉末和常规氧化锆粉末在显 微组织结构上差别很大,因此需要在等离子喷涂 工艺方面做一些调节。在喷涂纳米氧化锆涂层过程中,选择喷涂工艺既要避免团聚的纳米氧化锆粉末完全熔化,以免纳米晶颗粒发生重熔、结晶长大成粗晶,使喷涂的纳米氧化锆涂层保持纳米晶结构,又不能使粉末熔化较差而导致涂层沉积

效率减小,涂层与基体以及涂层内部结合强度降低,涂层表面粗糙。

喷涂距离、喷涂角度、工作气体流量、电流电压和基体温度等喷涂工艺参数都影响纳米氧化 锆粉末的熔化状态和沉积效率(见图 2)。喷涂距离的变化主要影响氧化锆粒子在焰流中的加热情况和粉末喷射到基体表面时的速度。喷涂距离太大时,由于熔融粒子温度下降,涂层稀松多孔,影响涂层的结合强度。喷涂距离过小,焰流对粉末的加热时间短,粉末粒子温度偏低,熔化不好,同时会造成基体过热和氧化,使涂层结合强度下降,而且涂层内部也会因基体合金加热和冷却而产生大的残余应力,引起涂层开裂和脱落。试验结果表明,纳米氧化锆涂层的最佳喷涂距离应该在 80~120 mm 范围内。



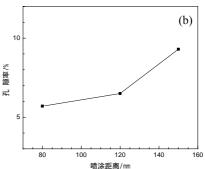


图 2 (a)喷涂功率和(b)喷涂距离对纳米氧化锆涂层孔隙率的影响

Fig.2 Effects of (a) spray power, and (b) spraying distance on the porosity of the nanocrystalline ZrO_2 thermal barrier coating

改变喷涂角度,如采用斜角喷涂,会由于"遮蔽"效应而使涂层孔隙率增加,熔化粒子对涂层表面的撞击力也大幅度降低,粉末颗粒之间粘结不牢。试验结果表明,最好在垂直基体表面方向

进行喷涂,偏差不得超过 15°。另外基体温度升高,会提高氧化锆陶瓷粉末的湿润性^[23],在一定程度上使陶瓷层和合金基体之间、陶瓷层内部的层间结合都得到改善。等离子喷涂功率对涂层中孔隙率影响很大。喷涂功率减小,未熔氧化锆粉末的颗粒增加,因此微孔洞更容易产生,使涂层中孔隙率增加(图 2(a))。另外,在喷涂距离为80~150 mm时,喷涂距离增加,也会使涂层中孔隙率增加(图 2(b))。

在上述涂层工艺试验基础上,为了解纳米氧化锆热障涂层的性能改善情况,试验还制备了常规的氧化锆热障涂层以进行各种性能的对比试验。两种热障涂层试样均用常压等离子技术喷涂成分相同的 NiCrAly 作为粘结层。

2 试验方法

用 M -3 型维氏硬度计分别测试纳米涂层和常规涂层的显微硬度,测试条件为 200g,加载 20s,放大倍数为 487 倍,在涂层断面上随机取 3 点测试。

涂层冲击试验采用 CJQ-11 漆膜冲击器进行。 重锤质量为 1~000~g , 冲头钢球直径是 $\phi~8~mm$, 落 差为 500~mm。

涂层热震试验时将涂层试样在 1 100 保温 1 min,投入 25 冷水中急冷,反复数次,考察涂层与基体之间的开裂情况。

涂层拉伸结合强度试验采用配有可自动调节同轴度的万向节的 AG-250KNE 型拉力试验机。圆片形涂层试样直径为 25.4 mm,胶粘剂采用薄膜树脂胶(FM-1000) 拉伸速率为 1 mm/min。

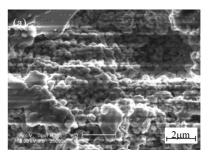
涂层隔热效果试验在炉温为 900 的高温炉内进行。将有涂层试样和无涂层的试样同时放到炉门的试样放置处,使试样有涂层的面朝向炉膛,测量试样朝向炉外一面的温度,有涂层试样和无涂层的试样朝向炉外一面的温差即为该涂层的隔热效果。为了模拟空心冷却叶片工作情况,对试片背后吹风冷却。

纳米氧化锆涂层微结构采用 JEM-2000FX 分析型透射电子显微镜和 Philips XL30 S-FEG 型场发射扫描电镜进行观测。涂层的物相组成采用 APD-10 全自动 X 射线衍射仪进行分析(CuK α 、40 kV、40 mA、石墨单色化、正比计数管、2 θ 扫描)。

3 试验结果与讨论

3.1 纳米热障涂层的结构

对纳米氧化锆涂层表面进行场发射扫描电镜观察可以看出,涂层主要有 2 部分,一小部分是熔化后再结晶的氧化锆,类似于常规氧化锆涂层的薄饼状结构,另一部分主要是由纳米氧化锆粒子构成的涂层,粒子尺寸仍然保留在纳米级大小(图 3(a))。



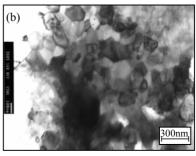
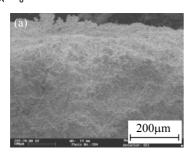


图 3 纳米氧化锆涂层的(a)场发射扫描电镜表面形貌 和(b)透射电镜显微组织观察

Fig.3 (a) Field emission SEM morphology and (b) TEM microstructure of the nanocrystalline ZrO₂ thermal barrier coating

在平行于涂层表面方向进行透射电镜结构观察,可以看到等离子喷涂的纳米氧化锆涂层结构致密,晶粒为等轴晶,其尺寸在30~120 nm之间(图3(b))。用电子显微镜观察涂层的断面显微组织,可见纳米氧化锆涂层的断口和常规氧化锆涂层比较更均匀,没有明显的大孔洞(图4)。层间结合致密,没有层间开裂和微裂纹现象,说明没有发生文献中提到的局部纳米氧化锆晶粒加热不均匀,结合不理想的区域,也没有明显的层间开裂和孔洞^[24,25]。研究中的纳米氧化锆粉末在喷涂到试洋表面时处于理想的半熔或者软化状态,即保持了纳米晶粒超细尺寸,又使涂层内颗粒结合牢固。

3.2 纳米氧化锆与常规氧化锆热障涂层的性能比较 纳米和常规氧化锆 2 种热障涂层的显微硬度 结果见表 2。可见纳米结构涂层硬度明显高于常规涂层,提高了大约 50 %,这与陈煌等人的研究 结果类似^[22]。



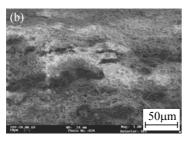


图 4 (a)纳米结构涂层和(b)常规涂层的 SEM 断口形貌 Fig.4 SEM morphology of fractured surfaces of (a) nanocrystalline and (b) conventional ZrO₂ thermal barrier coatings

表 2 纳米和常规氧化锆热障涂层显微硬度的比较
Table 2 Microhardness comparison between the nanocrystalline and conventional ZrO₂ thermal barrier coatings

试样编号	1	2	3	均值
纳米涂层	773	918	891	861
常规涂层	579	549	536	564

纳米和常规氧化锆两种热障涂层的热震试验结果差别也很大。纳米氧化锆热障涂层在进行50次热震后表面仍然保持完整,而常规氧化锆涂层在进行30次热震试验后就有涂层的剥落现象,所以纳米结构氧化锆涂层比常规的微米涂层在抗热冲击方面的性能有明显的改善。

对纳米和常规氧化锆 2 种热障涂层进行表面观察发现,在冲击试验后纳米氧化锆涂层中虽然存在微裂纹,但这些微裂纹没有明显的扩展现象,而常规氧化锆涂层中裂纹则比较长,扩展非常明显。可见,纳米结构涂层耐冲击性较好,具有很强的抗裂纹扩展能力。

纳米和常规氧化锆两种热障涂层的结合强度 结果见表 3,可见纳米结构涂层的结合强度高于 常规涂层的结合强度。

表 3 纳米和常规氧化锆热障涂层结合强度的比较 Table3 Bonding strength comparison between the nanocrystalline and conventional ZrO₂ thermal barrier coatings

涂层种类	涂层结合强度/MPa			
纳米涂层	30	29	32	
常规涂层	25	25	27	

纳米热障涂层的隔热效果也比常规氧化锆涂层优越(图 5),纳米氧化锆涂层优异的隔热性能和 其超细晶粒以及细小而均匀分布微孔洞和裂纹密 切相关^[26,27]。

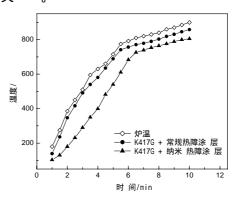


图 5 纳米氧化锆和常规氧化锆热障涂层的隔热效果 Fig.5 Thermal insulation property of the nanocrystalline and conventional ZrO₂ thermal barrier coatings

研究中制备的纳米氧化锆涂层为典型的层状结构,但组织要比常规涂层致密和均匀,使涂层的力学性能得到显著改善。这是由于熔滴扁平化程度较高,且熔融的颗粒质点呈现纳米级尺寸,因此纳米涂层的单层铺展直径要远大于常规涂层,这就相应地增加了层与层之间接触点的数目,且沉积片层间焊合紧密。另外纳米氧化锆颗粒在喷涂过程中未熔颗粒基本上保持原始的晶粒大小,而熔化的颗粒则起粘结剂的作用^[20],这些都有利于提高涂层本身的结合强度和显微硬度。

在纳米涂层中,同一沉积层内的颗粒间,存有大量细微孔隙。这些纳米涂层的孔洞,也呈现纳米级,数量多且细小弥散。这些微细孔洞可以使涂层中的裂纹钝化,吸收涂层的断裂能,使其

纳米氧化锆超细晶涂层断裂韧性明显提高。已有研究结果也表明,氧化物陶瓷结构材料在晶粒大小为纳米级时,表现出超塑性^[28,29],断裂韧性也大为提高^[30],所以纳米氧化锆涂层的超细晶结构和微孔的弥散分布都使涂层抗热震性能到了极大的改善。

等离子喷涂的纳米氧化锆涂层和常规涂层一样的细层状结构和垂直于热流方向的微裂纹有利于降低涂层的热导率。对于纳米氧化锆涂层由于晶粒细小,涂层中晶界占有相当比例的体积,而声子在晶界和层边界的散射阻碍热传导^[18],加上涂层中弥散分布的显微孔隙,都使纳米氧化锆涂层的热导率得到进一步的降低。

4 结 论

- (1) 通过了解喷涂工艺参数对纳米氧化锆涂层结构和性能影响的规律,制备出的涂层可以保持纳米晶粒的超细尺寸,颗粒间结合牢固,使涂层结构致密,组织理想。
- (2) 纳米结构涂层硬度比常规涂层提高了大约 50 %。纳米结构涂层比微米涂层在抗热冲击方面的性能有明显的改善,其结合强度明显高于常规涂层的结合强度。另外纳米热障涂层的隔热效果也比常规氧化锆涂层优越。
- (3) 纳米氧化锆涂层的细腻化组织结构,以及纳米氧化锆颗粒在喷涂过程中未熔颗粒基本上保持原始的晶粒大小,而熔化的颗粒则起粘结剂的作用,所制备的涂层组织仍为纳米晶结构,使其与常规氧化锆涂层相比导热系数降低,涂层的力学性能显著提高。

参考文献:

- [1] Beeble W, Marijnissen G, Lieshout A van. The evolution of thermal barrier coatings-status and upcoming solutions for today's key issues [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120-121: 61-67.
- [2] Bose S, DeMasi-Marcin J. Thermal barrier coating experience in gas turbine engines at Pratt & Whitney [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1997, 6 (1): 99-104.
- [3] Brandl W, Toma D, Grabke H J. The characteristic of alumina scales formed on HVOF-sprayed MCrAlY

- coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 109: 10-15.
- [4] Toma Diana, Brandl Waltraut, Köster Uwe. Studies on the transient stage of oxidation of VPS and HVOF sprayed MCrAlY coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120-121: 8-15.
- [5] Tang Feng, Ajdelsztajn Leonardo, Kim George E, et al. Effect of surface oxidation during HVOF processing on the primary stage oxidation of a CoNiCrAlY coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 185: 228-233.
- [6] Wang B, Gong J, Wang A Y, et al. Oxidation behavior of NiCrAlY coatings on Ni-based superalloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 149(1):70-75.
- [7] Diaz P, Edirisinghe M J, Ralph B. Microstructural changes and phase transformations in a plasmasprayed zirconia- yttria-titania thermal barrier coating [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 82: 282.
- [8] Lih W, Chang E, Wu B C, et al. Effect of bond coat preoxidation on the properties of w(ZrO₂)=8% Y₂O₃/ Ni-22Cr-10Al-1Y thermal-barrier coatings [J]. Oxidation of Metals, 1991, 36(3/4): 221-238.
- [9] Sun J H, Chang E, Wu B C, et al. The properties and performance of w(ZrO₂)=-8%Y₂O₃/(chemically vapourdeposited Al₂O₃/w(Ni)=22%w(Cr)=10%w(Al)=1%Y) thermal barrier coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1993, 58: 93-99.
- [10] Iwamoto Hiro, Sumikawa Takashi, Nishida Kouichi, et al. High temperature oxidation behavior of laser clad NiCrAlY layer [J]. Materials Science and Engineering, 1998, 241: 251-258.
- [11] Taylor Thomas A, Bettridge David F. Development of alloyed and dispersion-strenghthened MCrAlY coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86/87: 9-14.
- [12] Leoni M, Jones L, Scardi P. Phase stability of Scandia-yttria-stabilized zirconia TBCs [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108-109: 107-113.
- [13] Miller R A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1997, 6(1): 35-41.
- [14] Vassen Robert, Cao Xueqiang, Tietz Frank, et al. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings [J]. Journal of the American Ceramic

- Society, 2000, 83(8): 2023-2028.
- [15] Hass D D, Slifka A J, Wadley H N G. Low thermal conductivity vapor deposited zirconia microstructures [J]. Acta Materialia, 2001, 49: 973-983.
- [16] Nicholls J R, Lawson K J, Johnstone A, et al. Low thermal conductivity EB-PVD thermal barrier coatings [J]. Materials Science Forum, 2001, 369-372: 595-606.
- [17] 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: 383-391.
- [18] Gell M. Application opportunities for nanostructured materials and coatings [J]. Materials Science and Engineering, 1995, A204: 246-251.
- [19] Kear B H, Skaudan G. Thermal spray processing of nanoscale materials [J]. Nanostructured Materials, 1997, 8: 765-769.
- [20] R S Lima, A Kucuk, C C Berndt. Integrity of nanostructured partially stabilized zirconia after plasma spray processing [J]. Materials Science and Engineering, 2001, A313: 75-82.
- [21] R S Lima, A Kucuk, C C Berndt. Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructured zirconia coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 135: 166-172.
- [22] H Chen, X M Zhou, C X Ding. Investigation of the thermomechanical properties of a plasma-sprayed nanostructured zirconia coating [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23: 1449-1455.
- [23] L Bianchi, A Grimaud, F Blein, et al. Comparison of plasma-sprayed alumina coatings by RF and DC plasma spraying [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1995, 4: 59-66.
- [24] Chen Huang, Ding Chuanxian, Lee Soowohn. Phase composition and microstructure of vacuum plasma sprayed nanostructured zirconia coating [J]. Materials Science and Engineering, 2003, A361: 58-66.
- [25] Zeng Y, Lee S W, Gao L, et al. Atmospheric plasma sprayed coatings of nanostructured zirconia [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22: 347-351.
- [26] Berndt C C. Thermal spray processing of nanoscale materials II [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2001, 10(1): 147-182.
- [27] Gell M. The potential for nanostructured materials in

- gas turbine engines [J]. Nanostructured Materials, 1995, 6: 997-1000.
- [28] Nieh T G, McNally C M, Wadsworth J. Superlastic behavior of a 20% Al₂O₃/YTZ ceramic composite [J]. Scripta Metallurgica, 1989, 23(4): 457-460.
- [29] Chen I-Wei, Xue Liangan. Development of superlastic structural ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(9): 2585-2609.
- [30] Gleiter H. Nanocrystalline materials [J]. Progress in Materials Science, 1989, 33(4): 223-315.

作者地址:沈阳市东区东塔街6号 110043 沈阳黎明航空发动机集团公司技术中心热表研究室 Tel: 13194243613; (024) 24382685(袁福河) E-mail: fhyuan@gmaill.com(袁福河)

(上接第25页)

参考文献:

- [1] 赵程,田丰,候俊英.等离子弧金属表面熔覆处理的研究[J].金属热处理,2002,27(2):3-5.
- [2] 吴玉萍,刘立民.常压等离子熔覆 FeCrBSi+TiC 涂层的研究 [J]. 煤炭学报,2001,26(4):414-417.
- [3] 刘邦武,李惠琪,张丽民,等.等离子束表面冶金技术冶金过程研究[J].材料导报,2004,18(10)专辑:192-197.
- [4] 李惠琪,李惠东,李敏等. DC-Plasma-Jet 表面冶金技术研究[J],材料导报,2004,18(10)专辑:194-197.
- [5] 胡静,刘江龙.激光作用下金属熔体的流动及其 对凝固的影响[J].激光杂志,2000,21(3):2-3.
- [6] 李惠琪,吴玉萍.等离子表面技术-原理与应用 [M].泰安:2000:19.
- [7] 马文蔚.物理学教程 [M].北京:高等教育出版 社,2002(7):292.
- [8] 訾炳涛,巴启先,崔建忠.液相流动在金属凝固中的作用[J].天津冶金.2002(2):3-7.
- [9] A. S. C. M. d'Oliveira, R.Vilar, C. G. Feder. High temperature behaviour of plasma transferred arc and laser Co-based alloy coatings [J]. Applied Surface Science, 2002, 201: 154-160.
- [10] 齐雅丽,贾光霖,张国志. 电磁搅拌对液态金属 运动及凝固组织的影响 [J]. 铸造技术,2005,26(2):118-120.

作者地址:山东青岛市山东科技大学材料学院 266510 Tel: (0532) 86057927; **手机** 13646428991;

E-mail: yhaawdl@126.com