等离子体喷涂纳米结构 YPSZ 涂层腐蚀行为研究*

林 锋¹,于月光¹,蒋显亮²,曾克里¹,任先京¹,李敦钫¹,李振铎¹ (1.北京矿冶研究总院金属材料研究所,北京,100044; 2.中南大学材料科学与工程学院,湖南长沙,410083)

摘 要:研究采用等离子体喷涂制备纳米结构 YPSZ 涂层。通过 X 射线衍射分析、扫描电子显微镜对纳米结构 YPSZ 涂层的耐腐蚀性与涂层的微观组织结构的关系进行研究。结果表明:由于涂层孔隙尺寸的降低,孔隙率的增大使纳米结构 YPSZ 涂层的耐盐腐蚀性能降低,耐高温腐蚀性能提高。纳米结构涂层经过盐腐蚀或高温腐蚀后纳米晶粒明显长大,并出现微小的晶格变化及相转变现象。

关键词: 等离子体喷涂; 纳米结构; 腐蚀行为; YPSZ; 涂层 中图分类号: TH17; TG17 文献标识码: A 文章编号: 1007–9289(2006)05⁺–0178–04

Corrosion Characteristics of Plasma-sprayed Nanostructure YPSZ Coating

LIN Feng¹, YU Yue-guang¹, JIANG Xian-liang², REN Xian-jing¹, LI Zhen-duo¹

(1.Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044; 2.School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: Nanostructure YPSZ coating was fabricated by plasma spraying technology. The coating composition was analyzed by IR-FT and XRD. The coating structure and porosity were observed by SEM. The corrosion resistance of ceramic coating was examined by salt immersion and high temperature oxygen experiments. The results show that the corrosion resistance of the coating is decreased because of the increase of porosity, and the property of high temperature oxygen is improved. After salt and high temperature corrosion, the growth of Nanostructure crystalline size and phase transformation are observed.

Keywords: plasma spraying; nanostructure; corrosion behavior; YPSZ; coating

0 引 言

氧化钇部分稳定的氧化锆(Yttria Partially Stabilized Zirconia,简称 YPSZ)涂层材料是现今广 泛研究、普遍采用的理想热障涂层材料。它具有低 热导率、高热膨胀系数、1400 ℃下的高温相稳定、 抗腐蚀等优异的综合性能。另外,Y₂O₃ 稳定的 ZrO₂ 由于稳定剂的价数与 Zr⁴⁺ 的不等,在 ZrO₂ 中产生 了氧空位以保持晶体的电中性。由于氧空位的产生, 使材料具有极高的传递氧离子的特性,应用这一性 能制备的高温燃料电池固体电解质/电极涂层、氧敏 感传感器电解质/电极涂层已经有了广泛的应用、研 究^[1-5]。常规制备的 YPSZ 微米结构涂层存在脆性严 重、涂层与基体的结合强度低等问题。一些前沿的 研究表明,热喷涂制备的纳米结构 YPSZ 涂层在机 收稿日期: 2006-08-01

基金项目: *北京矿冶研究总院科研基金,教育部重点实验室创新基 金资助。

作者简介:林锋(1978-),男(汉),工程师,硕士。

械性能、热学性能、氧离子导体性能等方面均有明显的提高,因而成为国内外研究的热点^[6-11]。

关于采用等离子体喷涂制备的纳米结构 YPSZ 涂层的耐腐蚀行为的研究工作国内外的报道都非常 少见。文中采用等离子体喷涂制备纳米结构 YPSZ 涂层,对涂层的盐腐蚀、高温腐蚀行为进行了研究。

1 实验过程

1.1 等离子体喷涂 YPSZ 纳米结构涂层制备

采用制备均匀稳定的纳米颗粒浆料,然后喷雾 干燥、热处理等工艺进行再处理制备适合于热等离 子体喷涂的纳米结构 YPSZ 粉末材料,通过等离子 体喷涂沉积制备 YPSZ 纳米结构涂层,工艺参数如 下表1所示。热等离子体喷涂系统采用 Metco 3MB, 设备如图1所示。

1.2 涂层的腐蚀实验及检测

对涂层进行耐高温、耐盐腐蚀实验。利用 JEOL X-650 型扫描电子显微镜对涂层的微观形貌进行分

表1 等离子体喷涂制备纳米结构涂层工艺参数

Table1 parameters of plasma spraying fabricating of nanostructure coating

Parameter	Value
Power /kW	35
Ar Primary gas /slpm	50
H ₂ Secondary gas /slpm	10
Spray distance /mm	110
Feed rate /(g/min)	30
Ar Carrier gas /slpm	3.5



图 1 等离子体喷涂设备图 Fig.1 Device of plasma spraying

析。利用 D500X 型 X 射线衍射分析仪对涂层的相 组成进行分析,依据 X 射线衍射分析结果进行晶粒 尺寸的测定。涂层平均晶粒尺寸应用谢乐公式 B(2 θ)=kλ/Dcosθ进行计算。其中 B(2θ)为衍射峰半高宽, k 为常数 0.89, λ为 Cu Kα的波长, D 代表平均晶粒 大小,θ为布拉格角。对盐腐蚀前后的涂层在傅立 叶变化红外光谱仪上进行红外光谱特性分析。

2 分析及讨论

2.1 纳米结构 YPSZ 涂层微观组织结构分析

采用纳米晶粉末喷雾干燥、热处理等再处理工 艺得到适合等离子体喷涂的粉末原料,等离子体喷 涂制备的纳米结构 YPSZ 涂层微观组织结构如下图 2 所示。

图 2 中给出了等离子体喷涂制备的纳米结构涂 层的微观形貌照片以及涂层中纳米/微米结构的模 型图。等离子体喷涂制备的纳米结构涂层的模型结 构可以看作多孔的纳米颗粒区域与致密陶瓷片状区 域的串联系统^[13]。通过控制等离子体喷涂过程的工 艺参数可以得到孔隙率为 7 %左右的涂层,此时, 由于涂层中纳米颗粒的存在使得涂层的平均孔隙尺 寸降低,分布更加均匀。



图 2 等离子体喷涂纳米结构涂层微观组织结构及模型图 Fig.2 Microstructure morphology and mechanism of nanostructure coating by plasma spraying

2.2 纳米结构 YPSZ 涂层室温盐腐蚀性能研究

盐腐蚀实验前后涂层表面出现黄色腐蚀斑点。 与传统的微米结构涂层相比纳米结构涂层在室温盐 腐蚀实验中更快腐蚀,黄色的腐蚀斑点更加明显。 结合纳米结构 YPSZ 涂层盐腐蚀实验前后的 XRD 分析结果如下图 3 所示。

图 3 给出了盐腐蚀实验前后纳米结构涂层样品 的 X 射线衍射的变化情况。通过 X 射线衍射结果可 以看出:衍射峰的位置向左发生了微小的移动。应 用谢乐公式计算平均晶粒尺寸之前需要进行峰的筛 选。粉末原料及涂层以四方相为主,衍射蜂在20为 30、35、50、60、63、74时的晶面指数分别为:(111)、 (002)(200)、(202)(220)、(222)、(004)(400)。由于2 0为35、50、60、74时晶面指数有重合现象将使峰 宽发生变化;同时,根据Lima^[6]利用单晶硅样品的 X射线衍射结果算出仪器引起的宽化b(20)与B(20) 的比值小于0.5的选峰方法选取20为63时的峰进 行平均晶粒尺寸的计算。结合图4红外光谱特征峰 红移现象并通过谢乐公式计算:涂层的平均晶粒尺 寸盐腐蚀实验后纳米晶粒尺寸由原来的 40 nm 长大 到了 50 nm。如下图 4 所示,对腐蚀后黄点部分和 腐蚀前未出现黄色斑点涂层部分的红外光谱特性曲 线进行对比分析,在 3 000 cm⁻¹附近的特征峰经过 腐蚀后出现了明显的红移。

2.3 纳米结构 YPSZ 涂层耐高温腐蚀性能研究

作为纳米结构 YPSZ 涂层的重要应用之一的热 障涂层主要使用在发动机的燃烧室内的高温部件 上,因此涂层需要优异的耐高温腐蚀性能^[11,12]。将 等离子体喷涂制备的纳米结构涂层样品在 1 400 ℃ 下连续处理 100 h,涂层出现裂纹,涂层的相结构发 生改变,涂层中纳米晶粒明显长大。高温处理前后



图 3 盐腐蚀纳米结构涂层的 X 射线衍射图

Fig.3 X-ray diffractions of nanostructure coatings of corrosion processing

涂层的微观形貌照片如下图 5 所示,涂层 X 射线衍 射分析如下图 6 所示。



图 4 纳米结构涂层腐蚀前后红外光谱特性分析 Fig.4 IR-FT analysis of nanostructure coatings of corrosion processing





涂层高温处理前 涂层高温处理后 图 5 高温处理纳米结构涂层的自由表面形貌照片 Fig.5 free surface microstructure of nanostructure coating of high temperature treatment

通过1400 ℃下连续高温处理100小时以上对 涂层高温处理前后的自由表面微观形貌及X射线衍 射结果进行分析。我们可以得出下面的结果:经过 高温处理后涂层中出现了明显的裂纹;涂层平均晶 粒尺寸增大,由40 nm 增大到100 nm 左右;涂层的 相结构发生了改变,出现的少量的单斜相。





3 结 论

(1)采用等离子体喷涂制备了纳米结构涂层。涂 层的模型结构可以看作多孔的纳米颗粒区域与致密 陶瓷片状区域的串联系统。由于涂层中纳米颗粒的存 在使得涂层的平均孔隙尺寸降低,分布更加均匀。

(2)盐腐蚀实验前后涂层表面出现黄色腐蚀斑点。与传统的微米结构涂层相比纳米结构涂层在室温盐腐蚀实验中更快腐蚀,黄色的腐蚀斑点更加明显。涂层的平均晶粒尺寸盐腐蚀实验后纳米晶粒尺寸由原来的 40 nm 长大到了 50 nm 左右。

(3) 经过1400 ℃高温处理100h以上,涂层中 出现了明显的裂纹;涂层平均晶粒尺寸增大,由40 nm 增大到100 nm 左右;涂层的相结构发生了改变, 出现的少量的单斜相。

参考文献:

- Chen X, Evans A G, Hutchinson J W. Simulation of the high temperature impression of thermal barrier coatings with columnar microstructure [J]. Acta Materialia, 2004, 52: 567-571
- [2] Lee C H. Phase transformation and bond coat oxidation behavior of plasma sprayed zirconia thermal barrier coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 124:1-12
- [3] Gell M. Applying nanostructured materials to future gas turbine engines, JOM, 1994, 8: 30-34
- [4] 林锋,蒋显亮. 热障涂层的研究进展 [J]. 功能材料, 2003, 3: 254-257
- [5] Jordan E H. Fabrication and evaluation of plasma

sprayed nanostructured alumina/titania coatings with superior properties [J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 301: 80-89

- [6] Lima R S, Kucuk A, Berndt C C. Integrity of nanostructured partially stabilized zirconia after plasma spray processing [J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 313 :75-82
- [7] Watonabe M, Mercer C, Levi C G, et al. A probe for the high temperature deformation of thermal barrier oxides[J]. Acta Materialia, 2004, 52:1479-1487
- [8] Cao X Q, Vassen R, Stoever D. Ceramic materials for thermal barrier coatings [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24:1-10
- [9] Gell M. Application opportunities for nanostructured materials and coatings [J]. Materials Science and Engineering A, 1995, 204:246-251
- [10] 林锋,于月光,蒋显亮,等.YPSZ 纳米结构热喷涂 粉末材料工艺优化研究 [J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24(1): 66-69
- [11] 林锋,蒋显亮,于月光,等. SPPS 纳米结构涂层研究 进展 [J]. 材料导报, 2005, 19(5):37-40
- [12] 林锋,蒋显亮,于月光,等.喷雾干燥 YPSZ 纳米结 构热喷涂粉末材料制备及表征 [J].功能材料,2005, 36(11):1769-1771
- [13] 林锋,于月光,蒋显亮,等.等离子体喷涂纳米结构 热障涂层微观组织及性能 [J].中国有色金属学报, 2006,16(3):482-487

作者地址:北京矿冶研究总院金属材料研究所 100044 林锋,Tel: (010) 88399168,66245273;

手机: 13811805450; E-mail: mse_lin@yahoo.com.cn