

气体流量对铝合金表面等离子喷涂 8YSZ 热防护涂层微观特性及力学性能的影响

孙福臻^{1,2}, 李 岩¹, 张啸寒^{3,5}, 刘 光⁴, 庞 铭⁵, 冯胜强⁴

(1. 北京机科国创轻量化科学研究院有限公司, 北京 100083)

(2. 北京科技大学, 北京 100000)

(3. 武汉大学, 湖北 武汉 430072)

(4. 中国兵器科学研究院宁波分院, 浙江 宁波 315103)

(5. 中国民航大学, 天津 300300)

摘 要: 为了突破铝合金表面等离子喷涂热防护涂层结合强度低的技术瓶颈, 采用三阴极等离子喷涂系统, 在 7A04-T6 超高强铝合金基材表面制备了 8YSZ 热防护涂层, 借助扫描电镜、X 射线衍射仪、显微硬度计及万能力学试验机, 分析表征了不同气体流量参数对涂层显微形貌、物相组成、显微硬度及结合强度的影响, 并提出了气体流量参数对涂层结合强度影响的临界值。结果表明: 不同的气体流量参数下制备的涂层上表面均存在着熔融及半熔融的粉末粒子形貌、不同尺寸的孔隙结构及不同程度的裂纹扩展形貌。伴随着气体流量的增加, 涂层的致密度增加, 涂层的夯实形貌则呈现先增加后减少的变化趋势。不同气体流量参数下制备的涂层的物相结构与喂料粉末基本一致, 都仅存在单一成分的 $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96}$ 组元。伴随着气体流量参数的增大, 涂层的平均显微硬度呈现逐渐增大的变化趋势, 涂层的平均结合强度呈现先增大后减小的变化趋势。

关键词: 气体流量; 等离子喷涂; 7A04-T6 铝合金; 8YSZ 热防护涂层; 结合强度

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)05-1685-09

固体火箭发动机, 因其具备设计构造简单、制备成本低廉及服役工作可靠性高等优势特征^[1,2], 被广泛应用于航空飞行、航天工程以及精确制导领域^[3,4]。在研的新型航空动力是一种执行短程、低空及高速飞行作业的新型动力装置, 其设计具有体积小、质量轻、速度快及瞬时推进性能强的特点。7A04-T6 轻质超高强铝合金, 因其具备加工塑形好、散热性能佳及比强度高诸多优良特性, 成为制备新型航空动力用固体火箭发动机燃烧室壳体的优选材料^[5,6]。但铝合金材料的熔点低 (470~640 ℃)、热强度差, 在燃烧室高温、高压及高频热流的持续冲刷作用下, 铝合金壳体易发生内凹、鼓包及开裂等壁面缺陷, 降低了推进剂材料的燃烧效率及燃烧室温度, 甚至造成发动机空中停车, 故需对新型航空动力用固体火箭发动机燃烧室铝合金制壳体采取有效的热防护措施。

等离子喷涂工艺作为一种可靠的表面防护技术, 通过在易损构件表面上制备功能涂层, 可在保持材料

原始力学性能的同时, 显著提升构件的目标性能。此外, 等离子喷涂工艺还具有基材尺寸效应限制小、涂层材料选择范围广及涂层制备效率高等诸多优势特征^[7,8], 近年来, 广泛应用于航空飞行、航天工程及军工等领域, 被证明是一种制备耐磨^[9]、耐蚀^[10]及热防护涂层^[11]的核心技术手段。8%(质量分数)氧化钇稀土稳定氧化锆 (8YSZ) 具备熔点高、热导率低、热稳定性强及适配性广等诸多优势特征, 是现阶段最为广泛使用的热防护涂层材料^[12,13]。采用等离子喷涂技术, 在新型航空动力固体火箭发动机燃烧室铝合金制壳体内壁制备的热防护涂层, 显著提升了发动机壳体的热防护效果, 解决了传统固体火箭发动机用消融材料燃烧产生的凝相粒子高频热冲击及烟雾烧蚀问题, 进一步提升了新型航空动力的安全性能^[14]。因此等离子喷涂技术被认为是一种提升固体火箭发动机燃烧室壳体热防护性能的新型表面防护工艺。然而现阶段制约等离子喷涂技术在新型航空动力用固体火箭发动机燃烧

收稿日期: 2020-06-03

基金项目: 国家重点研发计划重点专项 (2018YFB1105800)

作者简介: 孙福臻, 男, 1983 年生, 博士, 高级工程师, 北京机科国创轻量化科学研究院有限公司, 北京 100083, E-mail: sfz523@163.com

室铝合金制壳体内壁应用的技术瓶颈是涂层的力学强度及热防护性能难以满足实际需求。这是由于 8YSZ 材料的热导率及热膨胀系数小,而铝合金材料的热导率及热膨胀系数大。由于基材与陶瓷面层材料的热物理性能参数差异过大,导致了在热防护涂层的制备过程中,一方面会在涂层与铝合金基材的界面形成过大的温度梯度及层间热应力,另一方面会因铝合金基材与陶瓷面层材料的膨胀、收缩变形不协调导致涂层系统产生过大的热应力,这些均会影响等离子喷涂制备涂层的可靠性。因此,如何调控工艺参数在轻质铝合金材料表面制备一种具备优良力学强度的涂层系统,成为现阶段固体火箭发动机铝合金制壳体热防护亟需突破的技术瓶颈之一。

等离子喷涂的气体流量参数设计合理与否对涂层的微观特性及力学性能的影响十分明显:一方面,气体流量参数会影响等离子弧的热值大小,进而影响等离子喷涂功率,使得在不同的气体流量参数下形成的等离子射流的热值不同,进而使得喷涂喂料粉体的熔化程度不同;另一方面,气体流量参数会影响粉末粒子在基材或已沉积的涂层表面的沉积行为。鉴于气体流量参数对等离子喷涂的重要作用,国内外相关学者开展了一系列的研究工作:杨中元^[15]研究了超音速火焰喷涂制备 CoCrW 涂层过程中,不同气体(丙烷、氧气和压缩空气)流量参数对粉末粒子熔融状态的影响规律,结果表明氧气流量对粉末粒子的熔融状态影响最大,丙烷次之,压缩空气最小。贺定勇等人^[16]研究了氢气流量对等离子喷涂制备的 TiO₂ 涂层的微观特性及导电性的影响,结果表明,随着氢气流量的增加,涂层的孔隙率减小,缺氧相增加,电导率增加。T. Grinys 等人^[17]提出可通过合理调控 Ar 和 H₂ 气体流速来控制真空喷涂技术制备的具备可变相组成的涂层相含量。M. F. Morks 等人^[18]研究了不同氩气流量对等离子喷涂制备的羟基磷灰石(HA)涂层微观特性及力学性能的影响规律,结果表明,随着气体流速的增加,结晶度增加,孔隙率降低,涂层硬度和耐磨性随气体流速的增加而增加。B. Venkateshwarlu 等人^[19]研究了氮气及氩气对临界等离子喷涂参数(电弧功率与主要等离子气体流速之比)对涂层的微观结构和力学性能的影响规律,结果表明,相比于氩气,将氮气作为等离子喷涂的主气时,等离子喷涂参数对涂层部分熔融区域体积分数的影响更小。G. L. Li 等人^[20]研究了氩气流量对 n-AT13 陶瓷涂层微观结构和力学性能的影响规律,随着氩气流量的增加,涂层的显微硬度及弹性模量增大,孔隙率及断裂韧性减小。S. Das 等人^[21]研究了氮气流速对化学气相沉积制备的氮化钛碳

(TiCN) 薄膜的微观特性与力学性能的影响规律,结果表明,气体流速会增大 TiCN 薄膜的硬度及杨氏模量,然而在较高的气体流速下,薄膜的耐腐蚀性能降低。C. L. Chang 等人^[22]研究了 C₂H₂ 气体流量对 Ti-Si-C-N 薄膜微观结构和力学性能的影响,随着 C₂H₂ 气体流量的增加,涂层中的 Ti、Si 和 N 含量降低, C 含量增加,涂层的硬度和摩擦系数降低。Q. Wang 等人^[23]研究了丙烯流量对超音速火焰喷涂制备的 WC-12Co 涂层微观特性及滑动磨损性能的影响规律,结果表明随着丙烯流量的增加,涂层孔隙率降低,涂层的硬度、断裂韧性、耐磨性及滑动磨损性能则呈现出先增大后减小的变化趋势。上述研究报道所述涂层的作用对象多为高温合金基材,且研究内容多为涂层微观特性及硬度方面,目前针对于气体流量参数对轻质铝合金基材表面 8YSZ 热防护涂层结合性能影响的研究仍鲜有报道。

本实验采用 Unicoat 三阴极等离子喷涂系统,在 7A04-T6 超高强铝合金基材表面制备 8YSZ 热防护涂层,研究不同气体流量参数对涂层显微形貌、物相组成、显微硬度及结合强度的影响,提出气体流量参数对涂层结合强度影响的临界值,研究结果可为轻质铝合金构件表面高性能 8YSZ 热防护涂层的制备提供理论指导及数据支撑。

1 实验

基材选用上海毅凯金属制品有限公司生产的 7A04-T6 超高强铝合金($\Phi 25\text{ mm} \times 130\text{ mm}$) (见图 1)。表 1 给出了本实验采用的 7A04-T6 铝合金的元素成分。陶瓷面层选用郑州振中电熔新材料有限公司生产的 8YSZ 粉体(纯度 99.57%, 型号 PYD-AQ) (见图 2), 该粉末的粒径分布范围为 5~25 μm , 松装密度为 2.3 g/cm³。表 2 给出了 8YSZ 粉末的杂质成分。8YSZ 材料具备热化学稳定性强、热导率低及热膨胀系数适配性高等优点,因此经由该粉体制备的涂层系统具备优良隔热性能、耐烧蚀性能及抗热震性能。



图 1 7A04 铝合金标准试样

Fig.1 7A04 aluminum alloy standard sample

采用Sulzer Metco公司的Unicoat三阴极等离子喷涂系统进行铝合金表面陶瓷-金属复合热防护涂层的喷涂实验，相比于常规的等离子喷涂系统，三阴极

表 1 7A04-T6铝合金元素成分
Table 1 Element composition of 7A04-T6 aluminum alloy (ω/%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.21	0.32	1.61	0.21	2.35	0.17	5.72	0.03	Bal.



图 2 8YSZ 粉体喂料的宏观形貌
Fig.2 Macro morphology of 8YSZ powder feed

表 2 8YSZ粉体喂料的主要杂质成分
Table 2 Main impurity components of 8YSZ powder feed (ω/%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Y ₂ O ₃	ZrO ₂
0.08	0.01	0.06	0.03	7.41	92.16

表 3 铝合金表面制备 8YSZ 涂层的工艺参数
Table 3 Process parameters of preparing 8YSZ coating on aluminum alloy surface

Process	Main gas flow/ L·min ⁻¹	Auxiliary gas flow/L·min ⁻¹	Current/A	Voltage/V	Power/kW	Turntable speed/%	Powder feed gas flow/ L·min ⁻¹	Spraying distance/ mm	Spraying rate/ mm·s ⁻¹
No.1	30	30	500	107.2	53.8	20	3.5	100	800
No.2	40	40	500	117.3	58.7	20	3.5	100	800
No.3	50	50	500	123.2	61.6	20	3.5	100	800
No.4	60	60	500	129.8	64.9	20	4.0	100	800
No.5	70	70	500	135.7	67.7	20	4.0	100	800

表征，其中阳极靶为 Cu 靶，设备运行电压为 40 kV，工作电流 40 mA，扫描速度 5°/min，扫描范围 20°~90°。选用 401MVSD 数显自动砖塔显微硬度计测试涂层的显微硬度。其中载荷为 300 g，载荷的作用时间为 15 s，设定测试过程的保荷时间为 20 s，在每个涂层试样中分散随机选取 10 个硬度测试点进行涂层显微硬度测试。选用万能力学试验机，并依据《GB/T 8642 热喷涂抗拉结合强度的测定》标准，测试涂层的结合强度。

2 结果与讨论

等离子喷涂系统是智能化喷涂作业的典范，采用该系统制备的涂层有着更为优异的涂层质量一致性。图 3 为等离子喷涂示意图。表 3 给出了铝合金表面制备 8YSZ 涂层的工艺参数。为了探究气体流量参数对 8YSZ 等离子喷涂涂层的微观特性及力学性能的影响规律，基于前期开展的大量试验基础，最终优选了 5 种等离子喷涂实验方案。

选用 Zetasizer Nano ZS 型激光纳米粒度仪定量表征等离子喷涂作业使用的喂料粉体材料的粒度及粒度分布。选用德国卡尔蔡司 ZEISS EVO18 钨灯丝扫描电镜（SEM）分析表征喷涂喂料粉体及涂层的微观特性。选用 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪（XRD）对原始涂层表面及喷涂喂料粉体的物相结构进行分析

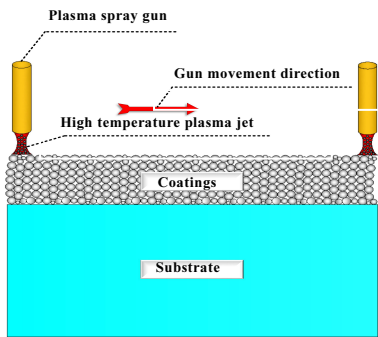


图 3 等离子喷涂示意图
Fig.3 Schematic diagram of plasma spraying

2.1 粉体及涂层微观形貌分析

图 4 给出了等离子喷涂 8YSZ 涂层实验所用的 8YSZ 粉体的微观形貌 SEM 照片。8YSZ 粉体呈诸多棱角明显的碎片状颗粒，呈现出熔融破碎粉体的典型特征。图 5 给出了实验所用的 8YSZ 粉体的粒度分布图。8YSZ 粉体的粒度分布范围较为集中，其中位数粒径约为 17.55 μm，平均粒径约为 18.27 μm。图 6 给出了实验所用的 8YSZ 粉体的 XRD 图谱。8YSZ 粉体中仅存在单一的 Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96} 组元，说明在 8YSZ 粉末的制备过程中 Y₂O₃ 几乎完全熔于 ZrO₂ 晶体结构中。

综上所述,实验选用的 8YSZ 粉末结构尺寸均匀,满足等离子喷涂工艺对喂料粉末的尺寸结构要求。图 7 给出了 8YSZ 涂层上表面的宏观形貌。8YSZ 涂层呈现出不同明暗度的白色态,这与试样在工装上的装夹位置及等离子射流与试样表面作用的先后顺序有关。

2.2 气体流量对涂层微观特性的影响规律

2.2.1 气体流量对涂层上表面微观特性的影响规律

图 8 给出了不同气体流量下 8YSZ 涂层上表面的 SEM 照片。不同气体流量下制备的 8YSZ 涂层表面均存在着熔融及半熔融的粉末粒子形貌,这是由于粉末粒子与等离子射流相互作用的位置不同,使得粉末粒子的熔融态程度不同。不同气体流量下制备的 8YSZ 涂层表面均存在不同程度的摊饼状结构,这种层状的摊饼状结构形式,有利于抑制涂层服役环境中的热量

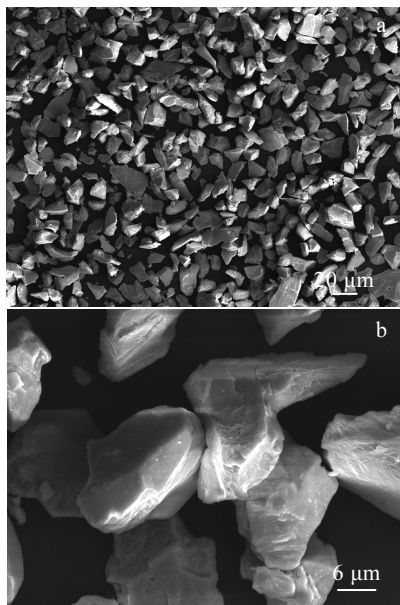


图 4 8YSZ 粉末的微观形貌 SEM 照片

Fig.4 SEM micromorphology (a) of 8YSZ powder and its magnification (a)

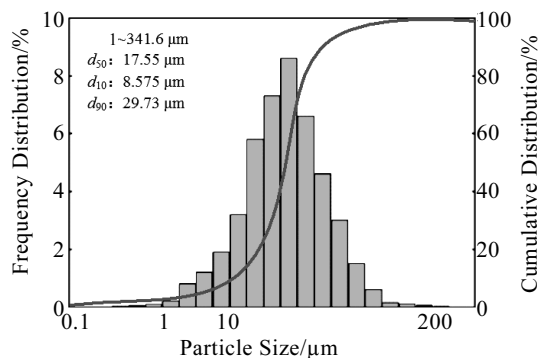


图 5 8YSZ 粉末的粒度分布图

Fig.5 Particle size distribution of 8YSZ powder

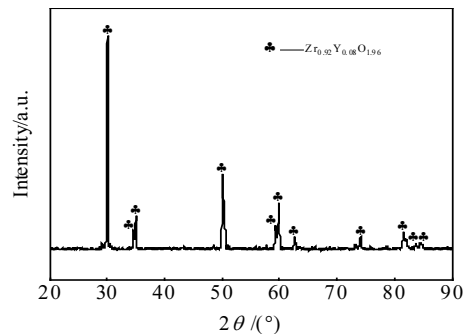


图 6 8YSZ 粉末的物相组成

Fig.6 XRD pattern of 8YSZ powder

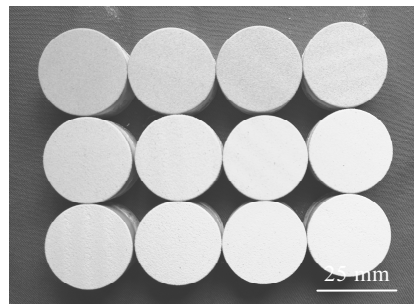


图 7 8YSZ 涂层的宏观形貌

Fig.7 Macro morphology of the 8YSZ coating

在涂层厚度方向的传递,从而起到优良的隔热效果。涂层表面均存在着不同程度的裂纹扩展形貌,一方面是由于陶瓷材料自身的脆性较大,另一方面是由于经等离子射流加热、加速的粉末粒子在基材表面沉积铺展的同时,热量急剧散失,粉末粒子冷凝收缩,但相邻粒子搭接产生的结合力又限制了粒子的收缩变形,在涂层系统外在约束与内在约束的共同作用下,涂层系统内部就产生了热应力,但由于 8YSZ 固有的低韧性特征,故难以通过有效的塑性变形释放热应力,这就导致了涂层裂纹的萌生。不同气体流量下制备的 8YSZ 涂层表面均存在着不同尺寸的孔隙结构,这是由于不同的气体流量下粉末粒子在基材表面的沉积铺展的均匀性不同及粉末粒子冷凝收缩等因素所致。涂层中的这些裂纹及孔隙结构,一方面,能够填充热导率较小的空气介质,进一步降低涂层系统的复合热导率,降低环境热量在涂层厚度方向的传递,另一方面,可以释放涂层的残余应力,增大涂层的结合性能及抗热震性能。但在复杂多变的外界环境载荷的持续作用下,涂层裂纹容易进一步扩展,一旦形成贯穿裂纹,涂层将面临剥离失效的风险。伴随着等离子喷涂作业气体流量参数的减小,8YSZ 涂层表面熔融的粒子铺展形貌及微裂纹形貌逐渐减少,这是由于在等离子喷

涂制备涂层的过程中, 气体流量参数的增大, 一方面会降低等离子体发生器中阴、阳电极间的工作气体的电离程度, 降低等离子弧的热值, 使得与等离子射流相互作用的粉末粒子的熔融态程度降低; 另一方面, 等离子射流的喷射速度增大, 使得粉末粒子的飞行速度加快, 粉末粒子与等离子射流相互作用的时间缩短, 单位时间内经等离子射流传递至粉末粒子中的热量减少, 又因为 8YSZ 陶瓷材料的熔点高、热导率低, 热量在粉末粒子内部的传递速度慢, 粉末粒子的熔化程度降低, 粉末粒子的收缩变形程度降低, 故使得涂层表面的熔融粒子的铺展形貌及涂层微裂纹形貌逐渐减少。

2.2.2 气体流量对涂层横截面微观特性的影响规律

图 9 给出了不同的气体流量参数下 8YSZ 涂层横截面的 SEM 照片。等离子喷涂制备的 8YSZ 涂层均匀致密, 涂层的孔隙结构尺寸小, 这是由于 8YSZ 喷涂喂料粉体的粒径小, 粉末粒子经等离子射流加热、加速并在基材或已沉积的涂层表面沉积铺展时, 相邻粒子间的间隙小, 故使得涂层的孔隙尺寸小。等离子喷涂制备的 8YSZ 涂层表层的致密度比涂层其他区域小, 这同样是由于粉末粒子的夯实效应所致。伴随着气体流量参数的增大, 涂层的致密度逐渐增大, 涂层的夯实形貌则呈现先增多后减少的变化趋势。当气体流量参数处于 $30\sim 60\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的范围内时, 涂层与基材的结合紧密, 结合界面未出现明显的裂纹和孔隙缺陷, 然而当气体流量增大至 $70\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 涂层与基材界面出现了明显的裂纹缺陷。伴随着气体流量参数的增大, 涂层出现上述变化趋势的主要原因为粒子的沉积行为发生了变化。在低气体流量参数下, 粉末粒子的

熔融态程度高, 在基材或已沉积的涂层表面沉积铺展的均匀性大, 但粉末粒子冷凝收缩产生的裂纹数量多, 又因为粉末粒子的飞行速度快, 粒子对涂层的撞击作用明显, 故涂层结构的致密度小, 涂层的夯实形貌不明显。伴随着气体流量参数的增大, 一方面, 粉末粒子的熔融态程度降低, 粉末粒子在基材或已经沉积的涂层表面的冷凝收缩程度降低, 故涂层冷凝收缩产生的裂纹缺陷减少; 另一方面, 粉末粒子的飞行速度增大, 粉末粒子对涂层的撞击作用逐渐增强, 粒子间的间隙进一步减小, 涂层的夯实形貌逐渐增多。然而伴随着气体流量参数的进一步增大, 充当涂层“粘结剂”的熔融态粉末粒子的数量减少, 这就使得单层沉积的涂层厚度减小, 涂层的沉积效率降低 (见图 10)。然而伴随着等离子喷涂作业中气体流量的增加, 粉末粒子对涂层的机械撞击作用增强, 且单次沉积的涂层厚度越小, 粉末粒子的机械撞击作用越明显, 涂层系统各部分的质量一致性程度更高, 故涂层的夯实形貌逐渐减少。涂层结构中的裂纹和孔隙均为涂层孔隙源, 这就造成了涂层结构随着气流量的增加而逐渐致密化。但涂层并非越致密越好, 涂层的孔隙及裂纹结构在很大程度上, 提升了涂层结构的稳定性, 由于铝合金基材与涂层的热膨胀系数存在较大的差异性, 当等离子喷涂结束, 由于基材与涂层热物理性能参数的差异性, 会造成铝合金基材与 8YSZ 陶瓷面层在冷却过程中的收缩变形量不同, 铝合金基材收缩变形程度较 8YSZ 涂层大, 这种不同步的收缩变形, 会在基材与涂层界面产生过大的应力集中, 造成涂层界面缺陷的形成。

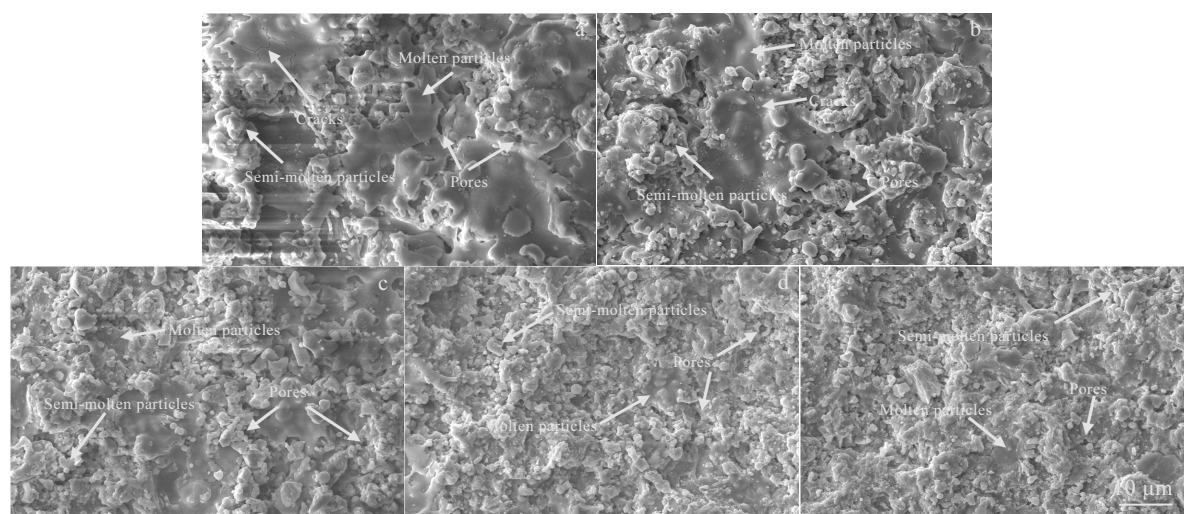


图 8 不同气体流量下 8YSZ 涂层上表面 SEM 照片

Fig.8 SEM morphologies of the upper surface of the 8YSZ coating under different gas flow: (a) $30\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, (b) $40\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, (c) $50\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, (d) $60\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, and (e) $70\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$

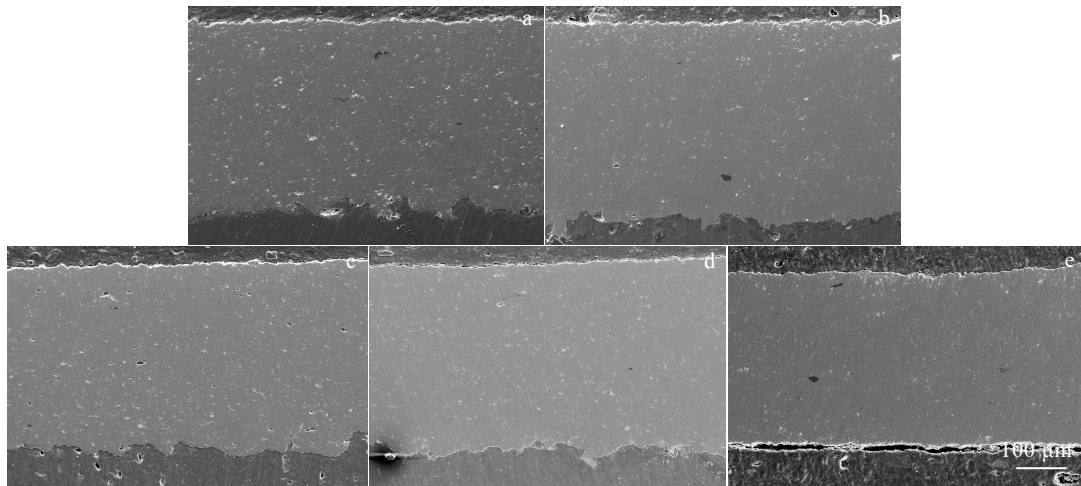


图 9 不同气体流量下 8YSZ 涂层横截面 SEM 照片

Fig.9 SEM morphologies of the cross-section of the 8YSZ coating under different gas flow: (a) 30 L·min⁻¹, (b) 40 L·min⁻¹, (c) 50 L·min⁻¹, (d) 60 L·min⁻¹, and (e) 70 L·min⁻¹

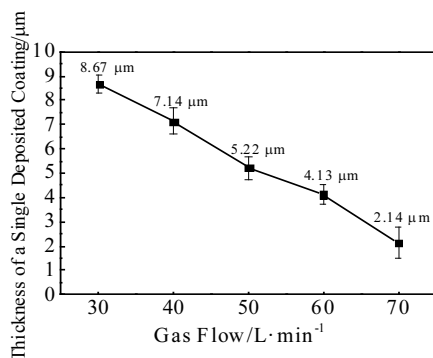


图 10 不同气体流量下单次沉积的 8YSZ 涂层厚度

Fig.10 Thickness of the 8YSZ coating deposited one time with different air flow parameters

2.3 气体流量对 8YSZ 涂层物相组成的影响规律

图 11 给出了不同气体流量参数下 8YSZ 涂层的 XRD 图谱。采用不同的气体流量参数进行喷涂作业制备的 8YSZ 涂层的物相结构与喂料 8YSZ 粉末基本一致, 都仅存在单一成分的 $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96}$ 组元, 说明 Y_2O_3 有效地抑制了 ZrO_2 的高温相变, 但相比于喂料 Y_2O_3 粉末, 不同气体流量下对应的 Y_2O_3 涂层的 XRD 图谱中的衍射强度峰高度降低, 这同样是由于喷涂喂料粉末受热不均产生的晶格畸变所致。

2.4 气体流量对 8YSZ 涂层力学性能的影响规律

2.4.1 气体流量对 8YSZ 涂层显微硬度的影响规律

表 4 给出了不同气体流量下 8YSZ 涂层的显微硬度。当气体流量从 30 L·min⁻¹ 增大至 70 L·min⁻¹ 时, 8YSZ 涂层的平均显微硬度 $HV_{0.2}$ 从 7501 增大至 9214

MPa, 伴随着气体流量的增大, 8YSZ 涂层的平均显微硬度逐渐增大。这是由于伴随着气体流量的增大, 一方面, 粉末粒子的熔融态程度升高, 因粉末粒子冷凝收缩产生的裂纹缺陷减少; 另一方面, 粉末粒子的飞行速度逐渐增大, 粉末粒子对涂层的机械撞击作用增大, 涂层中的孔隙结构进一步减少, 涂层的致密度逐渐增大, 这就使得涂层的平均显微硬度逐渐增大。

2.4.2 气体流量对 8YSZ 涂层结合强度的影响规律

表 5 给出了不同气体流量下 8YSZ 涂层的结合强度。当气体流量从 30 L·min⁻¹ 增大至 60 L·min⁻¹ 时, 8YSZ 涂层的平均结合强度从 23 MPa 增大至 68 MPa, 伴随着气体流量的增大, 8YSZ 涂层的平均结合强度逐渐增大; 当气体流量从 60 L·min⁻¹ 增大至 70 L·min⁻¹ 时, 8YSZ 涂层的平均结合强度从 68 MPa 减小至 4 MPa, 伴随着气体流量的增大, 8YSZ 涂层的平均结合

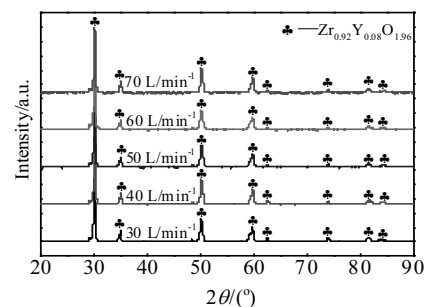


图 11 不同气体流量下 8YSZ 涂层的 XRD 图谱

Fig.11 XRD patterns of the 8YSZ coating under different gas flow

强度逐渐减小。伴随着气体流量参数的增大，8YSZ 涂层的平均结合强度并非呈现单调递增的变化趋势，而是存在拐点，这是由于涂层的结合性能与粉末粒子的沉积行为密切相关。熔融的粉末粒子在基材或已经沉积的涂层表面沉积铺展时，对相邻粒子起到一个良好的粘结作用，半熔融的粉末粒子在基材或已经沉积的涂层表面沉积铺展时，则对相邻粒子起到一个强烈的钉扎作用。然而伴随着气体流量的增大，粉末粒子的熔融态程度降低，粉末粒子的飞行速度增大，粉末粒子对涂层的钉扎作用逐渐明显但涂层内起到“粘结剂”作用的熔融态的粉末粒子数量逐渐减少。熔融态的粉末粒子减少对涂层的粘结作用与半熔融态的粉末粒子增多对涂层的钉扎作用存在一个明确的竞争关系，而在这其中势必会存在一个平衡点，即粉末粒子的熔融态程度与粉末粒子间的嵌合程度相互平衡。

图 12 给出了不同气体流量下 8YSZ 涂层拉伸试样断口的宏观形貌。拉伸试样断面总体而言较为平整，但拉伸试样对应的基材上表面均残留了不同厚度的涂

层组分，这同样说明了经拉伸试验测得的涂层的结合强度为涂层的内聚集合强度。当气体的流量参数为 30 L·min⁻¹ 时，在拉伸试样端面可以观察到明显的基材喷砂粗化面，涂层大部分在基材表面剥离下来，说明在该气体流量参数下制备的涂层的结合性能较差；当气体流量参数处于 40~60 L·min⁻¹ 时，伴随着气体流量的增大，基材上表面残余的涂层厚度逐渐增大，当气体流量参数增大至 60 L·min⁻¹ 时，可在拉伸试样端面处观察到拉伸试样对偶件明显的车削痕迹，这一现象说明与拉伸试样对偶件相粘的胶片出现脱落，在该气体流量参数下制备的涂层结合性能较高，其中胶片剥离的原因主要与拉伸试样制作过程平口钳夹装的状态、胶片与试样表面的清洁度及试样冷却是否彻底等多方面因素有关；当气体流量参数增大至 70 L·min⁻¹ 时，拉伸试样端面处的基材表面再一次出现了喷砂粗化面，说明涂层的结合强度出现骤降。不同气体流量下 8YSZ 涂层拉伸试样断口的宏观形貌也再次验证了表 5 中结合强度数据的准确性。

表 4 不同气体流量下 8YSZ 涂层的显微硬度

Table 4 Microhardness HV _{0.2} of the 8YSZ coating under different gas flow (×10 MPa)											
Gas flow/L·min ⁻¹	Microhardness										Average value
30	771.5	754.5	749.0	768.6	709.4	746.2	757.7	761.3	745.5	736.8	750.1
40	743.5	757.3	748.5	740.8	798.0	766.6	760.1	754.5	748.8	758.7	757.7
50	829.1	771.5	792.0	868.1	858.7	829.8	827.4	834.7	819.5	795.7	822.7
60	930.3	886.3	862.1	828.1	871.3	880.1	879.2	892.6	869.1	864.1	876.3
70	990.2	893.4	953.6	862.1	907.9	932.4	921.7	928.5	931.7	892.3	921.4

表 5 不同气体流量下 8YSZ 涂层的结合强度

Table 5 Bonding strength of the 8YSZ coating under different gas flow (MPa)						
Gas flow/L·min ⁻¹	Bonding strength					Average value
30	21	23	25	22	24	23
40	33	35	31	32	34	33
50	55	53	54	57	51	54
60	67	68	71	68	66	68
70	6	3	5	2	4	4

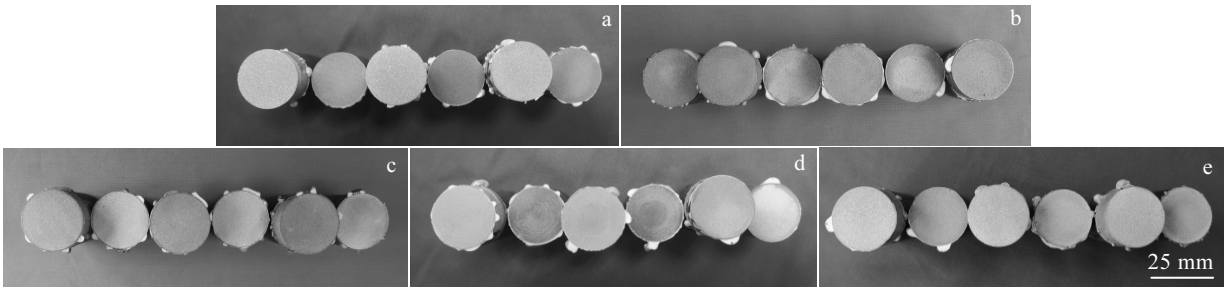


图 12 不同气体流量下 8YSZ 涂层拉伸试样断口的宏观形貌

Fig.12 Macromorphology of fractures of 8YSZ coated tensile specimens under different gas flow rates: (a) 30 L·min⁻¹, (b) 40 L·min⁻¹, (c) 50 L·min⁻¹, (d) 60 L·min⁻¹, and (e) 70 L·min⁻¹

3 结 论

1) 伴随着气体流量的增大, 熔融态的粉末粒子数量减少, 但由于喷涂喂料粉末与不同温度分布的等离子射流相互作用的位置不同, 使得在不同的气体流量参数下制备的涂层上表面均存在着熔融及半熔融的粉末粒子形貌。由于不同熔融程度的粉末粒子在基材或已沉积的涂层表面的沉积行为不同, 使得在不同的气体流量参数下制备的涂层上表面均存在着不同尺寸的孔隙结构。不同气体流量参数下制备的涂层上表面均存在着不同程度的裂纹扩展形貌, 且伴随着气体流量参数的增大, 涂层上表面的微裂纹形貌逐渐减少。

2) 在喷砂粗化预处理及粉末粒子对铝合金基材的持续撞击作用下, 涂层与基材的结合界面处均呈现出凹凸不平的机械咬合形态。伴随着气体流量的增加, 粉末粒子的熔融程度及沉积行为发生变化, 一方面使得涂层的致密度增加, 另一方面使得涂层的夯实形貌呈现先增加后减少的变化趋势。

3) 不同气体流量参数下制备的 8YSZ 涂层的物相结构与喂料粉末基本一致, 都仅存在单一成分的 $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$ 组元, 说明 Y_2O_3 有效地抑制了 ZrO_2 的高温相变。

4) 伴随着气体流量参数的增大, 涂层的显微硬度呈现逐渐增大的变化趋势, 当气体流量从 $30 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 增大至 $70 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 涂层的平均显微硬度 $\text{HV}_{0.2}$ 从 7501 增大至 9214。

5) 伴随着气体流量参数的增大, 涂层的结合强度均呈现先增大后减小的变化趋势, 当喷涂气体流量从 $30 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 增大至 $70 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 涂层的平均结合强度从 23 MPa 增大至 68 MPa, 后又减小至 4 MPa。

参考文献 References

- [1] Park T, Lee H, Ohm W S *et al.* *Journal of the Acoustical Society of America*[J], 2015, 138(3): 1892
- [2] Wang Liwu(王立武), Tian Weiping(田维平), Guo Yunqiang(郭运强) *et al.* *Journal of Solid Rocket Technology (固体火箭技术)*[J], 2019, 42(2): 135, 148
- [3] Zhang Han(张 涵), Li Xuchang(李旭昌), Wang Hongyu(王宏宇) *et al.* *Aerodynamic Missile Journal(飞航导弹)*[J], 2013(11): 75

- [4] Hartfield R J, Jenkins R M, Burkhalter J E *et al.* *Applied Mathematics and Computation*[J], 2006, 181(2): 1720
- [5] Li Tianqi, Wang Kuaishe, Wang Wen *et al.* *Materials Review*[J], 2016, 30(22): 109
- [6] Zhang S X, Wu H H, Cai G Y. *Advanced Materials Research* [J], 2011, 335-336: 805
- [7] Carpio P, Bannier E, Salvador M D *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 268: 293
- [8] Sun J, Fu Q G, Liu G N *et al.* *Ceramics International*[J], 2015, 41(8): 9972
- [9] Grigor'ev S N, Kovalev O B, Kuzmin V I *et al.* *Journal of Friction & Wear*[J], 2013, 34: 161
- [10] Kumari R, Majumdar J D. *Applied Surface Science*[J], 2017, 420: 935
- [11] Baig M N, Khalid F A, Khan F N *et al.* *Ceramics International*[J], 2014, 40: 4853
- [12] Cao J D, Gao K K, Cao X Y *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(6): 7489
- [13] Pang M, Zhang X H, Liu Q X *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 385(15): 125 377
- [14] Wang Changqi. *Winged Missiles Journal*[J], 1992(6): 31, 39
- [15] Yang Zhongyuan(杨中元). *China Surface Engineering(中国表面工程)*[J], 2005(3): 28
- [16] He Dingyong(贺定勇), Zhang Hua(张 华), Jiang Jianmin(蒋建敏) *et al.* *Transactions of the China Welding Institution(焊接学报)*[J], 2009, 30(8): 1, 113
- [17] Grinys T, Tamulevičius S, Šilinskas M. *Vacuum*[J], 2011, 86(1): 34
- [18] Morks M F, Kobayashi A. *Surface and Coatings Technology* [J], 2006, 201(6): 2560
- [19] Venkateshwarlu B, Varghese J T. *Materials Today: Proceedings*[J], 2020, 22: 3364
- [20] Li G L, Ma J L, Wang H D *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2014, 311(30): 124
- [21] Das S, Guha S, Das P P *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(8): 10292
- [22] Chang C L, Hsieh T J. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2020, 209(15-16): 5521
- [23] Wang Q, Xiang J, Chen G Y *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2013, 213(10): 1653

Effect of Gas Flow Parameters on the Microscopic Characteristics and Mechanical Properties of 8YSZ Thermal Protective Coating Prepared by Plasma Spraying on the Surface of Aluminum Alloy

Sun Fuzhen^{1,2}, Li Yan¹, Zhang Xiaohan^{3,5}, Liu Guang⁴, Pang Ming⁵, Feng Shengqiang⁴

(1. Beijing National Innovation Institute of Lightweight Ltd, Beijing 100083, China)

(2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100000, China)

(3. Wuhan University, Wuhan 430072, China)

(4. Chinese Weapons Science Academy Ningbo Branch, Ningbo 315103, China)

(5. Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

Abstract: To break through the technical bottleneck of low bonding strength of thermal protective coatings prepared by plasma spraying on aluminum alloy surfaces, a three-cathode plasma spraying system was used to prepare 8YSZ thermal protective coatings on the surface of 7A04-T6 ultra high strength aluminum alloy. With the help of scanning electron microscope, X-ray diffractometer, microhardness tester and universal testing machine, the effects of different gas flow parameters on the micromorphology, phase composition, microhardness and bonding strength of the coatings were analyzed and characterized. Finally, the critical value of the influence of gas flow parameters on the bonding strength of the coating was proposed. The results show that the upper surface of the coatings prepared under different gas flow parameters all has molten and semi-molten powder particle morphology, pore structure and crack propagation morphology. With the increase of gas flow, the density of the coating increases, and the tamped morphology of the coating shows a trend of increasing first and then decreasing. The phase structure of the coating prepared under different gas flow parameters is basically consistent with that of the feed powder, and there is only a single component of $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96}$. With the increase of gas flow parameters, the average microhardness of the coating shows a gradually increasing trend, and the average bonding strength of the coating shows a trend of increasing first and then decreasing.

Key words: gas flow parameter; plasma spraying; 7A04 aluminum alloy; 8YSZ thermal protective coating; bonding strength

Corresponding author: Sun Fuzhen, Ph. D., Senior Engineer, Beijing Innovation of Lightweight Ltd, Beijing 100083, P. R. China, E-mail: sfz523@163.com