

Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 热障涂层的制备及抗热震性能

曹毓鹏, 王全胜, 柳彦博, 邵雅婷

(北京理工大学, 北京 100081)

摘要: 以 BaCO₃、MgO、Ta₂O₅ 为原料, 采用固相反应法合成了 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃(BMT)陶瓷粉末, 利用大气等离子喷涂技术制备了 BMT/YSZ(氧化钇部分稳定氧化锆)双层陶瓷涂层。利用 XRD、SEM 和金相显微镜检测了 BMT 粉体及涂层的物相组成和显微结构。采用水淬法考核了涂层的抗热震性能。结果表明: 1450 °C 下煅烧 4 h 可合成出具有复合钙钛矿结构的 BMT 粉末, 粉末具有良好的高温相结构稳定性。等离子喷涂制备的 BMT/YSZ 涂层组织致密, 涂层系统中各界面结合紧密。涂层在室温至 1150 °C 间热震 9 次后发生片状剥落, 剥落位置位于 BMT 层内。BMT 材料低的断裂韧性和第二相 Ba₃Ta₅O₁₅ 的存在是导致涂层失效的主要原因。

关键词: 热障涂层; Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃; 大气等离子喷涂; 抗热震性能

中图分类号: TG174.45

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-164-05

近年来, 随着航空航天技术的快速发展, 航空发动机热端部件承受的温度已超过 1500 °C^[1]。传统的 7%~8%(质量分数, 下同)氧化钇部分稳定氧化锆(YSZ)热障涂层材料在高于 1200 °C 长期工作时, 存在相变失稳和烧蚀速率加快等缺点, 导致涂层过早失效^[2,3]。因此, 寻找新型热障涂层材料成为该领域的研究热点。新型热障涂层材料需具备以下性质^[4,5]: 熔点高; 相组成稳定; 热导率低 (<2 W·m⁻¹·K⁻¹); 热膨胀系数高 (>9×10⁻⁶ K⁻¹); 烧结率低; 断裂韧性强。

在目前研究的新型热障涂层材料中, 钙钛矿系列由于具有熔点高、热膨胀系数大、热导率低而被认为是一类有潜力的热障涂层材料^[6]。其中, 具有复合钙钛矿结构的 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃(BMT)熔点达到 3100 °C^[7], 是一种难熔的氧化物, 在 1200 °C 时的热导率为 2 W·m⁻¹·K⁻¹, 热膨胀系数为 11×10⁻⁶ K⁻¹, 杨氏模量为 186±2 GPa, 硬度为 12±2 GPa, 有望成为一种新型热障涂层材料^[8]。

目前, BMT 主要作为微波介质材料应用, 所以, 研究主要集中在其介电性能上, 而关于 BMT 热障涂层制备及性能的研究报道甚少。本实验采用固相合成法制备了适于大气等离子喷涂的 BMT 粉体, 并对粉体的微观形貌、物相组成、相稳定性等进行了研究。利用大气等离子喷涂技术制备了 BMT/YSZ 双陶瓷涂层, 对涂层的显微结构、物相组成进行了观察表征, 对涂层抗热震性能进行了考核, 并对其失效机制进行了初步探究。

1 实验

按照标准化学计量比称取(江西科泰新材料有限公司生产的)经 120 °C 干燥 2 h 后的 BaCO₃ (纯度>99.9%, 粒度<5 μm)、MgO (纯度>99.9%, 粒度<5 μm)、Ta₂O₅ (纯度>99.95%, 粒度<5 μm) 粉末, 混合后加入无水乙醇, 采用氧化锆球磨 6 h 获得混合均匀的浆料。浆料经旋蒸烘干后进行煅烧, 煅烧工艺如表 1 所示。对煅烧粉末的相结构进行检测分析, 选取一组合适的参数作为 BMT 粉末的合成工艺, 然后对合成的粉末进行喷雾造粒及热处理(1500 °C 保温 2 h), 通过筛分得到粒径为 20~80 μm 的粉末作为大气等离子喷涂用 BMT 粉末。

实验所用涂层体系为双陶瓷层+粘结层的结构。陶瓷层面层为 BMT; 过渡层粉末为纳米氧化锆(中国科学院过程工程研究所); 粘结层粉末为 NiCoCrAlY (CO-210, 美国 Praxair-TAFA 公司)。

陶瓷层 YSZ 和 BMT 均采用美国 Praxair-TAFA 公司生产的 5500 型大气等离子喷涂设备制备, 喷枪型号为 SG-100, 主要喷涂参数如表 2 所示。粘结层采用美国 Praxair-TAFA 公司生产的 JP5000 型超音速火焰喷涂设备制备, 主要喷涂参数如表 3 所示。

表 1 BMT 粉末的煅烧工艺

Temperature/°C	1200	1300	1400	1450
Time/h	2	2	2	4

收稿日期: 2017-07-05

作者简介: 曹毓鹏, 男, 1992 年生, 博士生, 北京理工大学材料学院, 北京 100081, 电话: 010-68945793, E-mail: justdoit1a2b@126.com

表 2 大气等离子喷涂工艺参数

Table 2 Parameters used in the APS

Ceramic coating	YSZ	BMT
Current/A	850	950
Primary gas (Ar) flow/cm ³ min ⁻¹	75	90
Second gas (He) flow/cm ³ min ⁻¹	45	50
Carrier gas (Ar) flow/cm ³ min ⁻¹	8	10
Powder feed/r min ⁻¹	4.0	3.0
Spray distance/mm	75	75

表 3 超音速火焰喷涂工艺参数

Table 3 Parameters used in the HVOF

Bonded coating	CoNiCrAlY
Primary gas (O ₂) flow/cm ³ min ⁻¹	1900
Fuel flow/L h ⁻¹	21
Carrier gas (Ar) flow/cm ³ min ⁻¹	11
Powder feed/r min ⁻¹	5.0
Spray distance/mm	380

实验共选用了 2 种不同规格的涂层基体, 分别是: 金相观察试样 (30 mm×10 mm×3 mm 长方体, 45#钢) 和抗热震性能测试试样 (Φ23 mm×6 mm 圆柱体, GH99 镍基高温合金)。

涂层的抗热震性能测试采用水淬热震法。将喷涂后的试样置于 1150 °C 的电阻炉中保温 10 min 后, 迅速取出淬入 20 °C 的水中, 待水面平静后取出并吹干, 即完成一次热震试验。重复上述过程直到涂层剥落面积达 10% 以上为止。记录热震次数并以抗热震次数的多少作为评价涂层抗热震性能的依据。

采用 D8 advance 型 X 射线衍射仪对粉末及涂层进行物相分析, 分析仪选择 Cu 靶、K α 射线、Ni 滤波片, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描速度为 0.02 s/步。使用日立 S4800 冷场发射扫描电镜及其配套的 EDS 对粉末和涂层的微观组织和成分进行观察分析。利用 OLYMPUS-PME3 金相显微镜观察涂层的截面显微组织。采用钢铁研究总院生产的 FL4-1 型霍尔流量计测试粉末的流动性及松装密度。采用 TGA/DSC2 型热分析仪测试粉末的相稳定性。

2 结果与讨论

2.1 粉末的物相与微观组织

图 1 为不同煅烧工艺下得到的 BMT 原始粉末的 XRD 图谱。从图中可以看出, 当煅烧工艺为 1200 °C 煅烧 2 h 时, BMT 物相衍射峰已经出现, 但同时存在有 Ba₅Ta₄O₁₅ 相衍射峰, 说明采用该煅烧工艺时, 粉末不能发生完全反应。随煅烧温度的提高, 在 1300 °C 煅烧 2 h 和 1400 °C 煅烧 2 h 的 XRD 图谱中仍存在少

量的 Ba₅Ta₄O₁₅ 相衍射峰。当 1450 °C 煅烧 4 h 后, XRD 图谱中只有 BMT 衍射峰。因此, 实验最终选用 1450 °C 煅烧 4 h 作为 BMT 粉末的合成工艺。

图 2a 为喷雾造粒后粉末的表面形貌。可以看到, 粉末形状为近球形, 粒径为 20 ~ 85 μm。通过观察造粒粉末截面 (如图 2b) 发现, 其截面轮廓以圆形为主, 内部结构疏松, 存在大量孔隙, 少数粉末存在较大空洞。其原因是喷雾造粒过程中, 某些液滴内部含水量较高, 在随后的干燥过程中, 水分蒸发而形成空洞。BMT 造粒粉末的松装密度为 1.77 g/cm³, 质量为 50 g 的 BMT 造粒粉末通过霍尔流量计的时间为 35.8 s, 具有良好的流动性。

图 2c 为 BMT 造粒粉经 1500 °C 热处理 2 h 后的表面形貌。可以看到, 粉末仍呈近球形, 未发生显著变化。粉末颗粒表面较造粒粉粗糙, 表面存在孔隙。孔隙的形成主要是由于热处理时粘结剂挥发, 构成球形粉末的小颗粒间不能很好地填充。粗糙的表面增加了颗粒间的阻力, 使粉末流动性下降, 为 45.7 s/50 g。热处理后的粉末截面如图 2d 所示, 粉末内部由于烧结而致密化, 其松装密度升至 1.82 g/cm³。但在粉末内部仍存在由于粘结剂挥发以及造粒过程中水分蒸发产生的细小孔洞。

BMT 喷雾造粒粉未经 1500 °C 热处理 2 h 后的 XRD 图谱如图 3 所示。相比于煅烧后 BMT 的 XRD 图谱 (图 1 中 d 所示), 热处理后, 位于 2 θ =17.6° 附近的 BMT 超晶格衍射峰增强。这是由于热处理促进了 B 位离子 (Mg²⁺ 和 Ta⁵⁺) 扩散, 使其在 <111> 方向排列的有序程度增加。

2.2 粉末的高温稳定性

图 4 为 BMT 粉末的 TG-DSC 曲线。可以看到, 在室温至 1400 °C 范围内, DSC 曲线无明显吸热或放

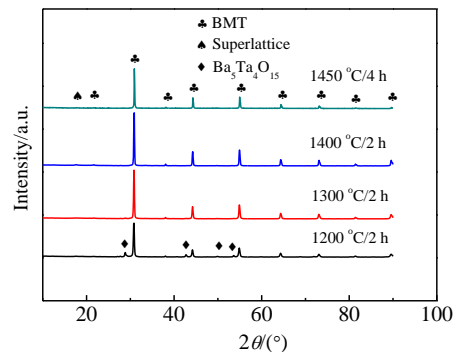


图 1 不同煅烧工艺下 BMT 粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the BMT powder under different calcination techniques

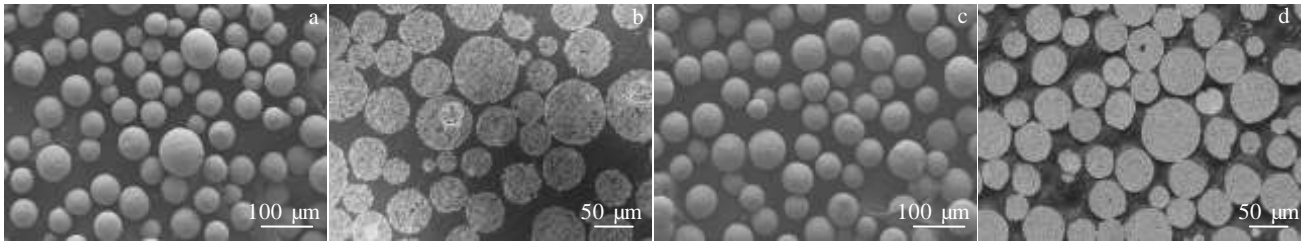


图 2 BMT 粉末的 SEM 微观形貌

Fig.2 SEM images of the BMT powders: (a) agglomerated powders, (b) cross-sectional of agglomerated powders, (c) powders after heat treatment, and (d) cross-sectional of powders after heat treatment

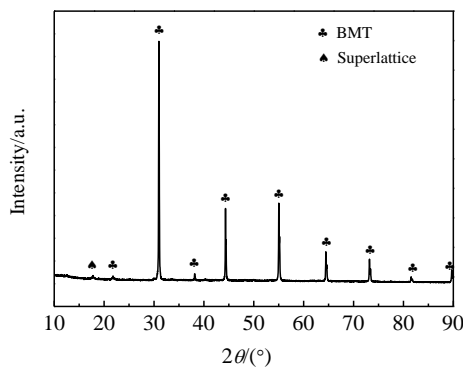


图 3 热处理后 BMT 粉末的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of the BMT powder after thermal treatment

热峰, TG 曲线基本保持不变, 说明 BMT 粉末具有良好的高温相结构稳定性。

2.3 涂层的物相与组织结构

图 5 中 a 为喷涂态 BMT/YSZ 涂层表面的 XRD 图谱。经 PDF 卡片比对, 喷涂态 BMT 涂层为无序立方钙钛矿结构。立方相的形成是由于喷涂后冷却速度极快, 使高温无序立方相保留到了室温。

图 6 为 BMT/YSZ 热障涂层的截面金相组织, 由表及里分别为 BMT 层、YSZ 层和 CoNiCrAlY 层, 各层的厚度分别约为 150、150 和 100 μm。涂层各界面间结合良好, 未发现明显开裂现象。在 BMT 与 YSZ 涂层内部存在一定量的孔隙和微裂纹。孔隙由变形颗粒之间搭接形成, 微裂纹是变形颗粒之间的界面或由喷涂后的残余热应力产生的。BMT 层相对于 YSZ 层孔隙率较低, 说明 BMT 粉末在等离子射流中熔化情况好, 撞击到基体上可以充分铺展变形, 形成相对致密的涂层。粘结层因采用超音速火焰喷涂制备, 金属颗粒飞行速度快, 撞击基体后变形充分, 因此相

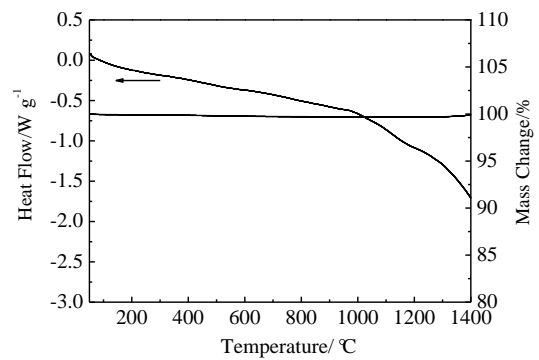


图 4 BMT 粉末的 TG-DSC 曲线

Fig.4 TG-DSC curves of the BMT powder

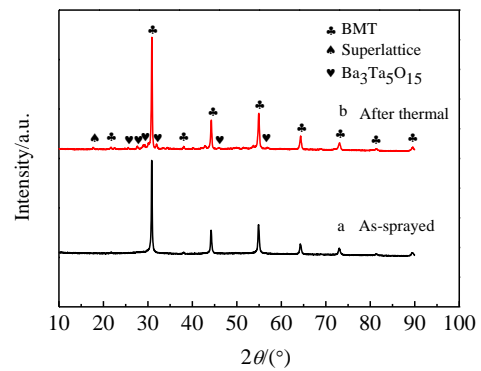


图 5 BMT 涂层的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the surface of BMT/YSZ coatings

对陶瓷层更致密, 内部基本无裂纹和未熔颗粒, 氧化程度低, 与基体结合较好, 但界面处有少量夹杂物, 为喷砂处理时残余的氧化铝颗粒。

2.4 涂层的热震性能

热震 9 次后 BMT/YSZ 涂层表面的 XRD 图谱如图 5 中 b 所示, 可以看到, 除 BMT 衍射峰外还出现了

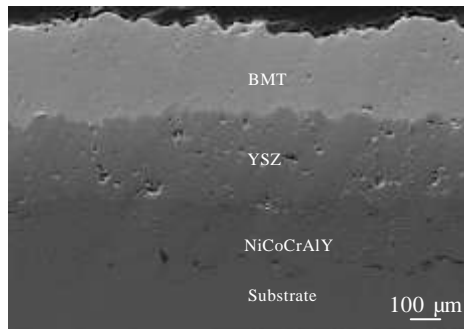


图 6 BMT/YSZ 涂层截面形貌

Fig.6 Cross-sectional micrograph of the BMT/YSZ coatings

Ba₃Ta₅O₁₅ 的衍射峰, 说明热震后涂层中出现了第二相。另外, 对比喷涂态涂层 XRD 图谱(图 5 中 a 所示), 在 $2\theta=17.6^\circ$ 附近出现超晶格衍射峰。说明热震后 BMT 涂层由喷涂态的无序立方相转变为有序六方相。此外, XRD 谱图中无 ZrO₂ 的衍射峰, 说明涂层失效位置在 BMT 层。

图 7a 为室温至 1150 °C 热震 9 次后 BMT/YSZ 涂层的表面照片。可以看到, 涂层中心区域发生部分剥落, 剥落面积超过涂层表面总面积的 10%, 同时涂层边缘部位也出现剥落。热震后涂层表面的 SEM 像如图

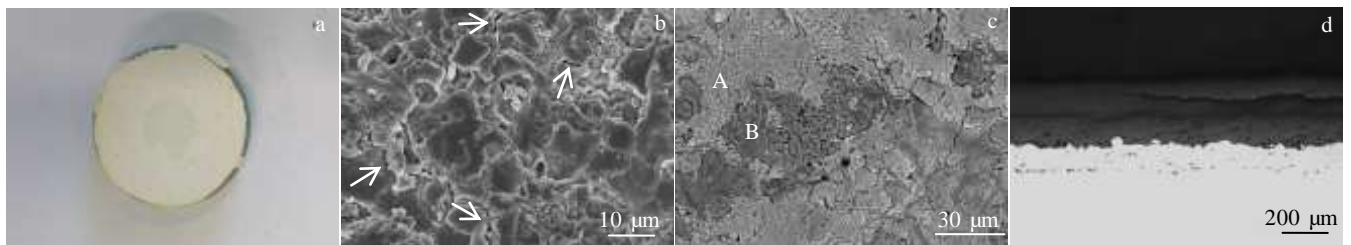


图 7 热震后 BMT/YSZ 涂层的形貌

Fig.7 Morphologies of the BMT/YSZ coatings after thermal shocking: (a) surface morphology, (b) surface microstructure, (c) back scattered electrons picture of surface, and (d) cross-sectional metallograph

的热物理性质, 增加了涂层的内应力, 促进了裂纹的萌生与扩展, 也导致了涂层过早失效。而边缘部位涂层的剥落是由于应力集中造成的。

3 结 论

1) 采用固相合成法经 1450 °C 保温 4 h 能够制得具有钙钛矿结构的 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 粉末。在室温至 1400 °C 范围内, BMT 粉末具有良好的高温相结构稳定性。

2) 采用大气等离子喷涂工艺能够制备出 BMT/YSZ 热障涂层, 喷涂态涂层表面物相由无序立方

7b 所示, 可以看到, 热震后涂层表面出现大量裂纹。对表面进行背散射电子成像, 如图 7c 所示, 呈现 A、B 两个区域, A 区域主要由 Ba、Mg、Ta 和 O 元素组成, 而 B 区域主要由 Ba、Ta 和 O 元素组成, 与 XRD 检测结果吻合。涂层中出现第二相的原因可能是在喷涂过程中, 当 BMT 粉末颗粒以较大的速度穿过极高温度的等离子射流时, 一部分 BMT 颗粒发生熔化。MgO 因具有比 Ta₂O₅ 和 BaO 更高的蒸气压而蒸发, 导致 Mg 含量减少, 过剩的 Ba、Ta、O 原子趋向于重新结晶。但由于喷涂后冷却速度很快, Ba、Ta、O 原子来不及重构而以非晶形式存在至室温, 所以喷涂态 BMT/YSZ 涂层表面相组分仍为单相 BMT (图 5 中 a 所示)。当涂层进行热震实验时, 较高的温度使 Ba、Ta、O 原子可以脱离原来位置做长程扩散, 使处于热力学不稳定状态的非晶态物质转变为晶态, 因此, 在热震后的 XRD 图谱中出现了第二相 Ba₃Ta₅O₁₅ 的衍射峰。

图 7d 为热震 9 次后涂层截面金相照片。可以看出, 涂层中心部位的失效位置处于 BMT 层内, 为 BMT 涂层的片状剥落失效。主要是因为 BMT 层间结合强度不足以承受热震过程中形成的应力^[9], 导致水平裂纹产生, 随热震次数的增加, 裂纹在应力作用下不断延伸扩展, 最终连通并导致涂层发生片状剥落。另外, 存在于涂层中的第二相 Ba₃Ta₅O₁₅ 因具有与涂层不同

BMT 相组成。

3) BMT/YSZ 双层热障涂层经 1150 °C~室温热震 9 次后, 在 BMT 层发生剥落失效。BMT 材料低的断裂韧性和第二相 Ba₃Ta₅O₁₅ 的存在是导致涂层失效的主要原因。

参考文献 References

- [1] Mao Yanan(毛亚南), Gong Aijun(弓爱君), Qiu Lina(邱丽娜) et al. *Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2015, 37(1): 86
- [2] Maekawa T, Kurosaki K, Yamanaka S. *Journal of Alloys and*

- Compounds*[J], 2006, 407(1-2): 44
- [3] Vaßen R, Traeger F, Stöver D. *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2004, 1(4): 351
- [4] Cao X Q, Vassen R, Stöver D. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2004, 24 (1): 1
- [5] Vassen R, Cao X Q, Tietz F *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2000, 83(8): 2023
- [6] Schlegel N, Sebold D, Sohn Y J *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2015, 24(7): 1205
- [7] Guo R, Bhalla A S, Cross L E. *Journal of Applied Physics*[J], 1994, 75(9): 4704
- [8] Ma W, Jarligo M O, Mack D E *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2008, 17(5-6): 831
- [9] Xiang Jianying(项建英), Chen Shuhai(陈树海), Huang Jihua(黄继华) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2012, 48(8): 965

Preparation and Thermal Shock Resistance of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Thermal Barrier Coatings

Cao Yupeng, Wang Quansheng, Liu Yanbo, Shao Yating

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Ceramic powder Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ (BMT) was synthesized by the solid-phase synthesis method with the raw materials powder of BaCO₃, MgO, and Ta₂O₅. Then BMT/YSZ coatings were prepared by atmospheric plasma spraying (APS). The phase composition and microstructure of the BMT powder and coatings were analyzed by XRD, SEM and optical microscope. The thermal shock resistance was evaluated by water quenching. The results show that the BMT powder with perovskite structure can be synthesized at 1450 °C for 4 h. The BMT powder reveals desirable phase stability. The BMT/YSZ coatings have a compact microstructure and higher binding strength between each coating. Spallation is observed within the BMT coatings after 9 cycle thermal shock testing from 1150 °C to room temperature. Low fracture toughness of BMT and the precipitation of Ba₃Ta₅O₁₅ phase are the main reasons for failure of BMT/YSZ coatings.

Key words: thermal barrier coatings; Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃; atmospheric plasma spraying (APS); thermal shock resistance

Corresponding author: Liu Yanbo, Ph. D., Laboratory of Science and Technology on Materials under Shock and Impact, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-68945793, E-mail: bobby_work_group@163.com