

纳米 Al_2O_3 包覆 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 热障涂层的制备及性能研究

易中周¹, 单科¹, 翟凤瑞¹, 谢志鹏², 李楠¹, 毛莹博¹

(1. 红河学院, 云南 蒙自 661199)

(2. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 将耐热合金钢基体进行活化处理后, 以 NiCoCrAlY 为粘接过渡层, 采用等离子喷涂法和喷枪快速喷涂工艺相结合制备包覆复合粉体 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 和未包覆粉体 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 的 2 种不同厚度的热障涂层材料样品, 通过涂层的结合强度试验、涂层微观结构和高温隔热试验比较相同厚度的 2 种陶瓷涂层的结合强度及隔热效果, 并探讨涂层厚度与隔热效果的关系。结果表明: 采用纳米 Al_2O_3 包覆 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉体制备的热障涂层其结构和性能都优于未包覆粉体 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 制备的热障涂层, 且该热障涂层隔热性能随涂层厚度的增加而提高, 温度越高性能优势越明显。

关键词: 纳米 Al_2O_3 包覆 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$; 等离子体喷涂法; 热障涂层; 结合强度; 隔热性能

中图分类号: TG174.453

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-445-04

在众多热障涂层材料中, 由 Y_2O_3 、 MgO 或 CaO 稳定的氧化锆 (ZrO_2) 通常被作为陶瓷层的基体材料。其中, 氧化钇稳定的 ZrO_2 由于具有较低的热导率、高的熔点和热膨胀系数, 在热障涂层制备中应用比较广泛^[1-5]。一些学者研究认为采用纳米尺度的陶瓷材料作为涂层材料可以使热障陶瓷涂层的隔热性能提高, 显著降低基体部件的实际工作温度, 大大提高部件的使用寿命和性能。目前, 采用纳米 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末, 在纳米 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 中添加 CeO_2 粉末等喷涂制备的涂层备受关注, 是应用最为广泛的涂层材料^[6-9]。而纳米 Al_2O_3 包覆 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体制备的涂层由于隔热性能好、抗氧化性能优异、耐高温以及耐腐蚀, 可望成为最具潜力的高性能热障涂层发展方向之一。

本研究将耐热合金钢基体进行活化处理后, 以 NiCoCrAlY 为粘接过渡层, 采用等离子喷涂法和喷枪快速喷涂工艺相结合制备包覆复合粉体 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 和未包覆粉体 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 的 2 种不同厚度的热障涂层材料样品, 通过涂层结合强度试验、涂层微观结构和高温隔热试验比较相同厚度的 2 种陶瓷涂层的结合强度及隔热效果, 并探讨涂层厚度与隔热效果的关系。

1 实验

将自制包覆复合粉体 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 和未包覆粉体 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 加入一定量蒸馏水和聚乙烯醇球磨后进

行喷雾造粒。将试样基体材料耐热合金钢去油喷砂, 进行活化处理后, 使用喷枪快速喷涂 NiCoCrAlY 作为粘接过渡层, 厚度约为 0.1 mm, 基体材料试样尺寸为 100 mm×80 mm×5 mm。等离子喷涂采用瑞士 SulzerMetco 公司生产的 UnicoatF4 型等离子喷涂系统, 枪型为 F4。为了增加粉体流动性, 有利于等离子喷涂, 喷涂前对粉体采用喷雾干燥机 LGZ-50 进行进行球化团聚造粒, 造粒后粉末粒径为 40~70 μm 。分别对喷有 NiCoCrAlY 粘接底层的基体材料试样进行自动等离子喷涂, 经过若干次喷涂后, 制得厚度分别为 0.2、0.4、0.6 和 0.8 mm 的包覆复合粉体 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 和未包覆粉体 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 的基体材料涂层试样, 用作涂层结合强度试验和高温隔热性能测试。

涂层隔热性能采用自制隔热试验装置在恒温下的电炉中进行检测。涂层的结合强度试验在 WE-300 型液压力式万能试验机上进行拉伸测试。粉末及涂层的微观形貌特征分别采用场发射扫描电子显微镜(SEM)及高倍透射电镜(TEM)进行观察和分析表征。

2 结果与讨论

2.1 涂层结合强度分析

表 1 是 2 种粉体不同厚度涂层的结合强度, 通过比较可以看出, 经过包覆的粉体和未包覆的粉体所获得的涂层, 结合比较密实, 都有一定的强度; 采用 Al_2O_3

收稿日期: 2017-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(51362011, 51562009); 红河学院中青年学术骨干培养项目(2016GG0306)

作者简介: 易中周, 男, 1965 年生, 教授, 红河学院理学院, 云南 蒙自 661199, 电话: 0873-3694786, E-mail: yizhongzhou@tsinghua.org.cn

包覆 ZrO_2/Y_2O_3 粉制备的涂层的结合强度比未包覆 ZrO_2/Y_2O_3 粉制备的相同厚度的涂层都要高,而且随着涂层厚度由 0.2 mm 增加到 0.8 mm, Al_2O_3 包覆 ZrO_2/Y_2O_3 粉制备的涂层的结合强度由 16.67 MPa 下降到 10.25 MPa,未包覆 ZrO_2/Y_2O_3 粉制备的涂层结合强度由 15.23 MPa 下降到 9.86 MPa。说明粉体的性能和涂层厚度对涂层的结合强度有一定影响,并且涂层厚度越大,涂层的整体结合强度就越低。因此,为了大幅度提高整个涂层的结合强度,解决好厚度较高的涂层的结合强度问题是关键。

一些研究认为影响涂层与基体结合强度的因素主要有 2 个:一是涂层的内部热应力,二是涂层的微观结构^[6-8]。原因是在涂层喷涂过程中,有一些纳米粉末颗粒未熔化或未完全熔化,致使部分区域结构疏松,结合强度较低,而且喷涂的涂层厚度越大,此类现象越严重,最终导致整体涂层的结合强度下降。此外,当涂层被高温喷涂到基体上后,在冷却到室温的过程中必然会在涂层内部产生热应力,并且涂层喷涂厚度越大,积累的热应力就越大,这也是导致涂层的结合强度降低的原因之一。

2.2 涂层的微观结构特征分析

图 1 是 Al_2O_3 包覆 ZrO_2/Y_2O_3 粉制备的涂层试样表面 SEM 形貌,可以看出,涂层表面平整,光滑细致,说明纳米粒子结晶细小均匀。 ZrO_2/Y_2O_3 粉体经过 Al_2O_3 包覆后,处于熔融状态的纳米 Al_2O_3 粒子均匀分布浸透涂层间,同时 ZrO_2/Y_2O_3 粒子受热后的相变受到一定程度抑制,使得涂层表面表现平整光滑。图 2 是 Al_2O_3 包覆 ZrO_2/Y_2O_3 粉制备的涂层试样断面 SEM 形貌,可以看到涂层内部气孔较多,不规则颗粒状的熔融粒子逐层堆积,相互搭接,呈现出典型的层状结构形貌^[9]。观察发现涂层内部微结构中仍存在较多的网状微裂纹和具有明显的结晶特征的纳米级等轴晶。由于已充分熔化的 $Al_2O_3-ZrO_2/Y_2O_3$ 纳米粒子通过热喷涂沉积在过渡层表面凝固结晶,一方面在体积收缩的过程中涂层内部将会产生拉应力;另一方面在喷涂结束后,涂层中各组元以及涂层与基体之间因冷却

收缩大小方面存在差异,导致涂层在冷却过程中会在其内部产生拉应力。当这 2 种不同方向的拉应力达到一定值后,将会导致微裂纹形成。一般在普通微米涂层中其主要组织结构形式是柱状晶构成的层状结构^[10],原因主要有两方面,一是未熔区的存在使得未熔的纳米粒子起到了晶核作用,为柱状晶的生长提供了较好的温度梯度条件;二是完全熔融的纳米复合颗粒与微米粉末一样通过沉积的形式形成。未熔 $Al_2O_3-ZrO_2/Y_2O_3$ 纳米粒子的晶粒为球形,与 ZrO_2 原始纳米粉末相似。在等离子喷涂过程中,喷涂的粒子存在熔融、半熔融和未熔融三种形态,但由于冷却速度的较大差异,使得过冷度较大的熔融粒子形成细小的等轴晶胚体,而且微小的未熔融晶粒也可以直接作为晶核使晶粒结晶长大。此外,由于粒子在不同界面处热量扩散速度存在较大的不同,导致过冷度大的方向形成的负温度梯度也较大,从而使得柱状晶生长的方向有所偏向。Shaw 等^[5]研究认为在等离子喷涂过程中,较大的冷却速率能够抑制晶粒生长和提高成核率,促进等轴晶的形成。

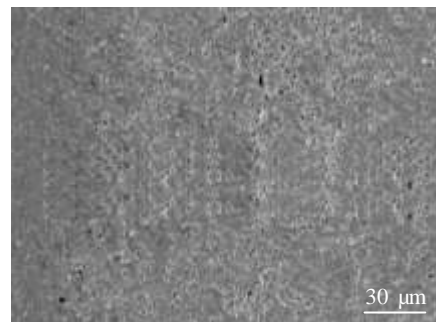


图 1 $Al_2O_3-ZrO_2/Y_2O_3$ 涂层试样表面形貌

Fig.1 SEM morphology of the surface of $Al_2O_3-ZrO_2/Y_2O_3$ coating

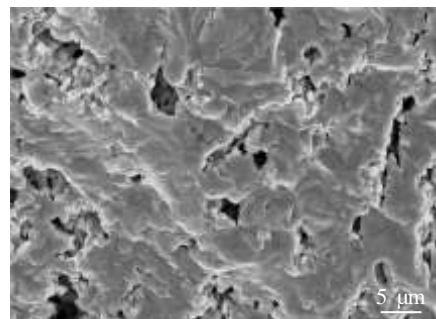


图 2 $Al_2O_3-ZrO_2/Y_2O_3$ 涂层断面形貌

Fig.2 SEM micrograph of fracture surface of $Al_2O_3-ZrO_2/Y_2O_3$ coating

表 1 2 种粉体不同厚度涂层的结合强度比较

Table 1 Bonding strength of the coatings with different thicknesses for two kinds of powders (MPa)

Thickness, d/mm	$Al_2O_3-ZrO_2/Y_2O_3$	ZrO_2/Y_2O_3
0.2	16.67	15.23
0.4	15.48	14.91
0.6	14.23	13.58
0.8	10.25	9.86

2.3 涂层隔热性能分析

本实验选用 Al₂O₃ 包覆 ZrO₂/Y₂O₃ 粉制备的热障涂层试样进行隔热性能测试, 并与无涂层的钢板基体试样进行比较。测试试样为表面分别喷涂了 0.2、0.4、0.6 和 0.8 mm 不同厚度热障涂层的钢板试样和无涂层的钢板基体试样, 通过控制炉温在某一固定温度, 测试与涂层相结合的工件背面温度获得不同试样的升温数据。如图 3 所示为加热到 1200 °C 条件下不同试样升温曲线。可以看出, 对无涂层的钢板基体试样随着炉温增加, 试样背面迅速升温, 加热接近 20 min 时就达到较高的稳定温度; 表面喷涂了 0.2 和 0.4 mm 的热障涂层钢板试样, 背面升温速度要缓慢些, 加热接近 25 min 时可达到较高的稳定温度; 表面喷涂了 0.6 和 0.8 mm 的热障涂层钢板试样, 背面升温速度更加缓慢, 加热接近 30 min 时可达到较高的稳定温度。由图 3 可以看出, 与无涂层的钢板基体试样相比, 厚度为 0.8 mm 热障涂层的钢板试样所达到的稳定温度低了约 300 °C, 并且较大的涂层厚度能够减慢试样背面升温速度, 降低试样的稳定温度。如图所示厚度为 0.8 mm 热障涂层的钢板试样所达到的稳定温度 (600 °C) 比厚度为 0.2 mm 的稳定温度 (800 °C) 下降了约 200 °C, 且升温速度也缓慢了许多, 表明其隔热性能明显提升。

为进一步考察不同厚度热障涂层的隔热效果, 将 4 个不同厚度的涂层在 900、1000、1100 和 1200 °C 4 个不同温度下与无涂层的钢板基体试样的稳定温度相比较得到如图 4 所示的稳定温差曲线图。从图 4 可以看出, 当加热温度为 900 °C 时, 0.8 mm 热障涂层试样的稳定温差 (100 °C) 仅比 0.2 mm 热障涂层试样 (150 °C) 低 50 °C 左右, 而加热温度为 1200 °C 后, 两者温

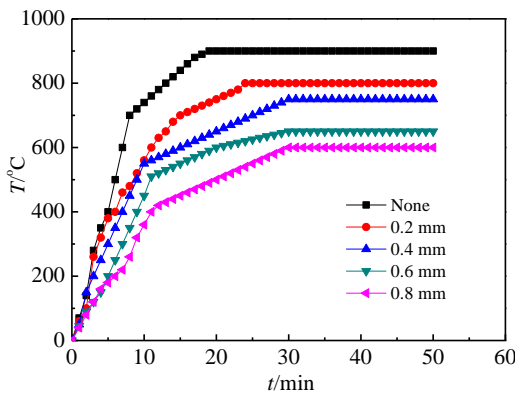


图 3 1200 °C 加热条件下不同厚度涂层的试样升温曲线

Fig.3 Temperature curves of samples with different coating

thicknesses at 1200 °C

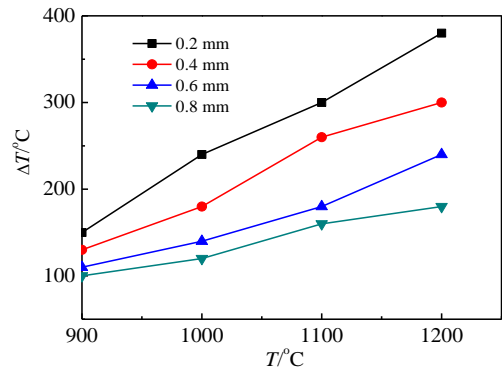


图 4 不同加热温度下不同厚度涂层的隔热效果比较

Fig.4 Thermal insulation property of coatings with different thicknesses at different temperatures

差达到约 200 °C。由图 4 结果表明, 涂层厚度越大, 喷涂试样的隔热效果就越好, 而且在相对较高的加热温度下, 随涂层厚度的增大涂层的隔热优势有所上升。

一般来讲, 导热系数、冷却气流的换热系数、环境温度差以及涂层厚度是对热障陶瓷涂层的隔热效果影响相对较大的 4 个主要因素, 若在测试条件完全相同的情况下, 只有导热系数的差异对热效应的影响最大^[10]。陶瓷材料的热传递主要是通过辐射和晶格振动来实现的, 其中因晶格振动因素引起的导热系数如公式(1)所示^[11]:

$$\lambda_p = \frac{1}{3} \int C_v \bar{v} L(\omega) d\omega \quad (1)$$

式中 ω 为描述晶格振动的格波角频率, L 、 C_v 和 \bar{v} 分别表示声子的平均自由行程、热容和平均运动速度。根据上式(1)可知, 影响导热系数的主要因素是 L , 并且 L 值随声子间碰撞概率的增大而减小, 同时还会降低陶瓷材料的热导率, 提高材料的隔热性能。

由辐射引起的导热系数如公式(2)所示^[11]:

$$\lambda_r = \frac{10}{3} \sigma \cdot n^2 \cdot T^3 \cdot L_r \quad (2)$$

式中, L_r 、 T 、 σ 和 n 分别为光子平均自由程、温度、斯蒂芬-波尔兹曼常数和折射率。由公式(2)可以看出, 辐射导热主要受温度变化的影响较大, 且其大小与 T 的三次方成正比。

因此, 根据晶格振动和辐射所引起的导热系数可得热障涂层的总导热系数为^[11]:

$$\lambda = \lambda_p + \lambda_r \quad (3)$$

由上述热传递理论可知, 降低声子和光子的平均

自由行程是降低热障涂层导热系数和提高其隔热性能的关键。由于光子易被细小裂纹和孔隙散射,而晶界则能散射声子,因此,可以通过增加微裂纹、孔隙和晶界数量来达到降低涂层热导率和提高涂层隔热效果的目的^[12,13]。对采用纳米 Al₂O₃ 包覆 ZrO₂/Y₂O₃ 粉末进行等离子喷涂的涂层,因一些未熔化纳米复合颗粒的存在,在局部区域形成了细小的纳米结构,使得涂层中晶界的数量大量增加,以及纳米尺寸的细小孔隙,加强了涂层对光子的散射作用,从而降低了涂层的热导率。因此,当涂层厚度增大时,晶界和孔隙的数量随之增加,同时热障涂层中形成的层状结构数量也随之增加,最终进一步提高了热障涂层试样的隔热性能。

3 结 论

1) 由纳米复合粉体制备的热障涂层晶体结构细小,主要为纳米晶结构的未熔粉末区域和层状柱状组织构成;而采用纳米 Al₂O₃ 包覆 ZrO₂/Y₂O₃ 粉体制备的热障涂层其结构和性能都优于未包覆粉体 ZrO₂/Y₂O₃ 制备的热障涂层。

2) 复合粉体的性能对涂层的结合强度有一定的影响,Al₂O₃ 包覆 ZrO₂/Y₂O₃ 粉体制备的热障涂层比未包覆 ZrO₂/Y₂O₃ 粉体制备的热障涂层具有较高的界面结合强度,且涂层厚度对界面结合强度影响较大,一般增大涂层厚度能够降低涂层整体的结合强度。

3) 在保持加热温度不变的情况下,增大涂层厚度能够提高热障涂层的隔热性能,并且温度越高性能优势就越明显。

参考文献 References

- [1] Matsumoto M, Yamaguchi N, Matsubara H. *Scripta Mater*[J], 2004, 50(6): 867
 [2] Kucuk A, Lima R S, Berndt C C. *J Am Ceram Soc*[J], 2000,

84(4): 693

- [3] Chen H, Zhou X M, Ding C X. *J Eur Ceram Soc*[J], 2003, 23(9): 1449
 [4] Chen Huang(陈 煌), Lin Xinhua(林新华), Zeng Yi(曾 毅) et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2002, 30(2): 235
 [5] Shaw L L, Goberman D, Ren R M et al. *Surf Coat Tech*[J], 2000, 130(1): 1
 [6] Zhang Qiaoxin(章桥新), Wang Xiaohui(王晓辉), Zhang Liang(张 亮). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2009, 42(1): 52
 [7] Gong Wenbiao(宫文彪), Li Yupeng(李于朋), Liu Wei(刘 威) et al. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2010, 25(8): 860
 [8] Zhou Hong(周 洪), Li Fei(李 飞), He Bo(何 博) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2007, 17(10): 1609
 [9] Cheng Zhengyong(程正勇), Cheng Zhengcui(程正翠), Li Jianguo(李江苏) et al. *Heat Treatment*(热处理)[J], 2003, 18(1): 5
 [10] Gong Shengkai(宫声凯), Deng Liang(邓 亮), Bi Xiaofang(毕晓方) et al. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*(航空学报)[J], 2000, 21(S1): 25
 [11] Xi Tonggeng(奚同庚). *Thermal Physical Properties of Inorganic Materials*(无机材料热物性学)[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1981: 67
 [12] Lin Feng(林 锋), Yu Yueguang(于月光), Jiang Xianliang(蒋显亮) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(3): 482
 [13] Wang Dongsheng(王东生), Tian Zongjun(田宗军), Yang Bin(杨 斌) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2012, 14(41): 141

Preparation and Properties of Thermal Barrier Coating with Nanometer Alumina Coated Zirconia

Yi Zhongzhou¹, Shan Ke¹, Zhai Fengrui¹, Xie Zhipeng², Li Nan¹, Mao Yingbo¹

(1. Honghe University, Mengzi 661199, China)

(2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The thermal barrier coating samples of different thicknesses with alumina coated zirconia and zirconia as coating materials were prepared on the surface of heat resistant alloy steel substrate after activation treatment with NiCoCrAlY as adhesive transition layer by plasma spraying method and spray gun quick spraying process. The bonding strength and thermal insulation property of the two kinds of ceramic coating with the same thickness were compared by the test results of bonding strength, high temperature heat insulation and microstructure, and the relationship between the coating thickness and heat insulation effect were investigated. The results indicate that the structure and property of thermal barrier coating using nano-Al₂O₃ coated ZrO₂-Y₂O₃ powder are superior to that using single zirconia powder. The thermal insulation property of the thermal barrier coating increases with the increasing of coating thickness, and the advantage is more obvious with temperature increasing.

Key words: nano-Al₂O₃ coated ZrO₂/Y₂O₃; plasma spraying; thermal barrier coating; bonding strength; thermal insulation property

Corresponding author: Zhai Fengrui, Ph. D., Associate professor, College of Science, Honghe University, Mengzi 661199, P. R. China, Tel:

