



YSZ 喷涂粉末制备工艺及其对涂层性能影响

白 描, 杨 杰, 李 飞, 张 智, 高 波

(西安航天复合材料研究所, 陕西 西安 710025)

摘要: 针对不同类型的 Y_2O_3 部分稳定 ZrO_2 (YSZ) 喷涂粉末, 分析喷涂粉末对等离子喷涂氧化锆热障涂层结构和性能的影响。结果表明: 熔融破碎型粉末涂层的孔隙率较小, 热导率较大; 空心球形粉末涂层孔隙率适中, 层间孔隙率较大; 扁平粒子界面数量较多, 涂层的热导率最小, 团聚烧结型粉末涂层虽然具有最大的孔隙率, 但是层间孔隙率和扁平粒子界面数量小于空心球形粉末涂层的, 其热导率介于两者之间; 高纯和低密度 YSZ 喷涂粉末可提升热障涂层的抗烧蚀能力, 从减小热障涂层热导率及延长高温使用寿命的角度考虑, 应发展高纯、低密度的空心球形粉末技术。

关键词: 等离子喷涂; 热障涂层; Y_2O_3 部分稳定 ZrO_2

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2014)05-0058-05

Preparing Methods of YSZ Powders and Their Effect on Property of Coatings

BAI Miao, YANG Jie, LI Fei, ZHANG Zhi, GAO Bo
(Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025, China)

Abstract: The effect of yttria-stabilized zirconia (YSZ) powders on structures and properties of plasma-sprayed thermal barrier coatings was analyzed for different types of powders. The results indicate that the porosity of fused crushed powders coatings is small, and the thermal conductivity is large. The porosity of hollow spheres powders coatings is medium. The porosity between layers is high, the interface amount of flat particles is large, and the thermal conductivity is the smallest. The porosity of agglomerate sintered powders coatings is the largest, but for the porosity between layers and interface amount of flat particles being lower than those of hollow spheres powders coatings, the thermal conductivity is between them. YSZ powders with high purity and low density can improve the sintering resistance performance of thermal barrier coatings. From the perspective of decreasing thermal conductivity of thermal barrier coatings and extending life length in high temperature, the technology of high purity and low density hollow spheres powders should be developed.

Key words: plasma spray; thermal barrier coatings; yttria-stabilized zirconia powder

收稿日期: 2013-12-23, 修回日期: 2014-01-21。

第一作者简介: 白描(1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为氧化锆热障涂层性能及应用。电话: 18700973436, E-mail: baimiao1324@163.com。

通信作者简介: 李飞(1973—), 男, 博士研究生, 高级工程师, 研究方向为纳米陶瓷材料。E-mail: kwxu@mail.xjtu.edu.cn。

目前, 高性能发动机的涡轮前燃气温度已经超过 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ^[1]。为了保证发动机正常、可靠地工作, 采用热障涂层(简称 TBCs)技术降低部件的工作温度, 不仅可延长部件的使用寿命, 而且可在保证部件使用寿命的基础上, 提高燃气温度, 进而提高发动机系统的工作效率^[2]。TBCs 在高温和大温度梯度的环境下工作, 因此, 要求热障涂层要具有小的热导率、良好的抗热震性能和抗烧蚀性能^[3]。常见的 TBCs 面层是等离子喷涂质量分数为 7%~8% 的 Y_2O_3 部分稳定 ZrO_2 (简称 YSZ) 涂层^[4], 在等离子喷涂 YSZ 涂层的工艺中, 粉末是决定涂层结构和性能的关键因素, 粉末的颗粒结构和纯度等直接影响涂层的热导率、抗热震性能和抗烧蚀性能, 研制高性能 YSZ 喷涂粉末是提升涂层性能的关键^[5]。本文中介绍常见的 YSZ 喷涂粉末类型, 总结喷涂粉末对 YSZ 涂层性能的影响研究, 并结合燃气式涡轮发动机对热障涂层低导热和长寿命的技术发展要求, 提出高性能 YSZ 喷涂粉末制备的研究和发展建议。

1 YSZ 喷涂粉末的制备工艺

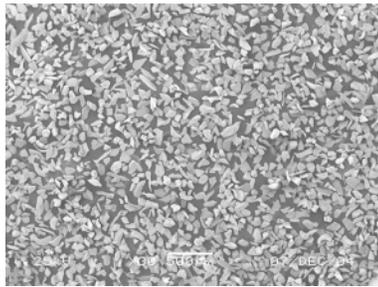
YSZ 喷涂粉末通常按其制备工艺进行分类。常见的 YSZ 喷涂粉末类型有熔融破碎型(简称 FC 型)、团聚烧结型(简称 AS 型)和空心球型(简称 HS 型)^[6]。

1.1 熔融破碎型

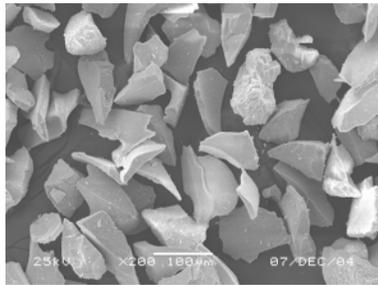
FC 型粉末的制备方法如下: 将 ZrO_2 与 Y_2O_3 混合, 放入温度高于 $2700\text{ }^\circ\text{C}$ 的电弧炉中加热至熔化, 冷却后再进行机械破碎和筛分。由于经过了高温熔化, 因此粉末颗粒致密, 孔隙率小, 热导率大, 易于熔化, 同时, Y_2O_3 与 ZrO_2 的“固溶合金化”度高, 但是因为采用机械破碎方式, 所以粉末颗粒形貌不规则(见图 1), 制备过程中易引入杂质。

1.2 团聚烧结型

AS 型粉末的制备工艺方法是采用喷雾干燥造粒法将细微粉末团聚成一定粒度的喷涂粉末, 基本工艺流程是将 ZrO_2 和 Y_2O_3 的亚微米或纳米粉、粘接剂、表面活性剂、水按一定比例配制成浆料, 再将混合浆料送至喷雾塔, 通过喷嘴液化成雾滴, 雾滴在干燥塔内被高温气体加热, 溶剂蒸发固化后形成粉末颗粒^[7]。



(a) 放大 50 倍



(b) 放大 200 倍

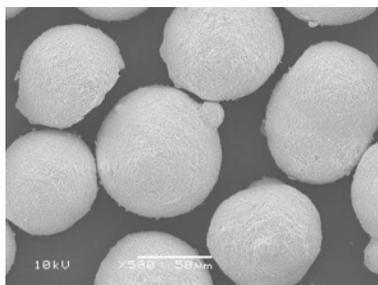
图 1 熔融破碎型 YSZ 粉体的扫描电镜图像

Fig. 1 SEM images of fused crushed YSZ powders

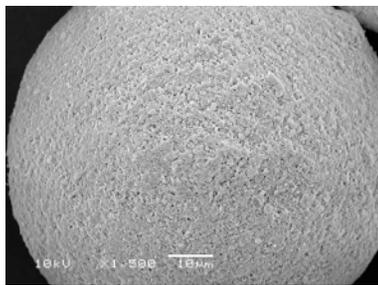
通过控制浆料的固含量、粘接剂含量、造粒转速等参数,可控制团聚颗粒的孔隙率、颗粒尺寸和组成、颗粒形貌等^[8]。喷雾造粒完成后,由于颗粒骨架强度低,在焰流中易破碎,因此一般通过高温烧结提高粉末的骨架强度^[9]。AS 型粉末的特点是具有球形形貌,流动性好,颗粒为多孔结构,可通过调整颗粒的孔隙率调整粉末的松装密度。AS 型粉末的形貌如图 2 所示。

1.3 空心球型

HS 型粉末的制备采用等离子喷枪为热源,对喷



(a) 放大 500 倍

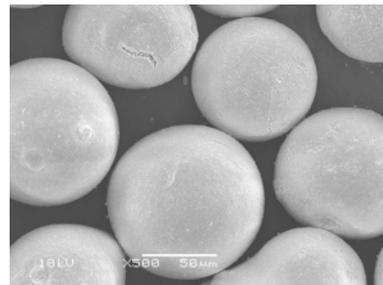


(b) 放大 1500 倍

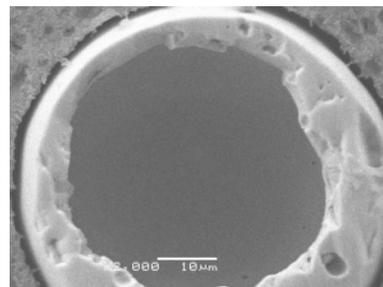
图 2 团聚烧结型 YSZ 粉体的扫描电镜图像

Fig. 2 SEM images of agglomerate sintered YSZ powders

雾造粒制备的团聚粉末进行快速热处理^[10],当团聚粉末被送入焰流后,颗粒表层首先受热熔化形成液膜,液膜阻止颗粒内部气体溢出,将颗粒内部气体“捕获”^[11]。随着颗粒全部熔化,被“捕获”的气体向颗粒中心移动,在表面张力和被“捕获”气体膨胀力的作用下,形成中空球形熔滴,中空球形熔滴离开火焰冷却后形成空心球型颗粒^[12]。HS 型粉末颗粒的表面和截面形貌如图 3 所示。HS 型粉末颗粒表面光滑,流动性极好,因此与 FC 和 AS 型粉末相比,在同等质量下具有更大的表面积,在焰流中更易熔化^[13]。



(a) 表面,放大 500 倍



(b) 截面,放大 2 000 倍

图 3 空心球型 YSZ 粉末表面和截面的扫描电镜图像

Fig. 3 SEM images of surface and cross-section of hollow spheres YSZ powders

2 粉末对 YSZ 涂层结构和性能的影响

等离子喷涂是粉末在焰流的作用下熔化和加速,与基体撞击后铺展,凝固形成扁平粒子,扁平粒子间相互连接和堆叠,形成类似“砖墙”的层状结构的过程^[14-15],采用等离子喷涂制备的 YSZ 涂层通常含有不同类型的孔隙,如图 4 所示。不同类型的孔隙包括层间孔隙、层内裂纹、大孔和扁平粒子界面^[16-17],正是这些孔隙的存在,使 YSZ 涂层具有较小的热导率、良好的抗热震性能和抗烧结性能。

2.1 粉末类型及粒度分布对 YSZ 涂层孔隙率和孔隙结构的影响

YSZ 涂层的孔隙率和孔隙结构主要与采用的粉末类型有关。Kulkarni 等^[18]在相同的喷涂参数下采用不同类型的粉末制备的涂层孔隙率及孔隙组成如图 5 所示。由图可知,AS 型粉末涂层的孔隙率和大孔数量

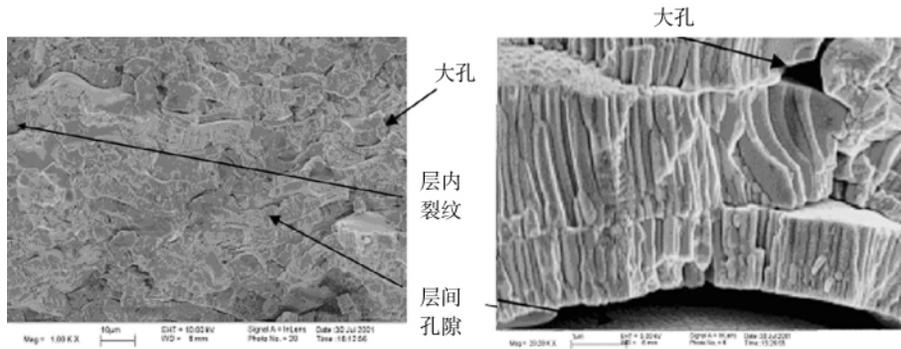


图 4 等离子喷涂 YSZ 涂层的孔隙

Fig. 4 Porosity of plasma sprayed YSZ coatings

最大,FC 型粉末涂层的孔隙率最小,大孔数量最少,HS 型粉末涂层的孔隙率和大孔数量介于二者之间;在层间孔隙方面,AS 型粉末与 HS 型粉末涂层的基本相当,但是均大于 FC 型粉末涂层的;在层内裂纹方面,HS 型粉末涂层的最大,FC 型粉末涂层的。Chi 等^[19]和 Wei 等^[20]在粒子表面温度和速度相近的条件下,Tan 等^[21]在粒度组成相近和喷涂参数相同的条件下,分别对采用不同类型粉末制备的涂层进行研究,结果也呈现相似的规律。

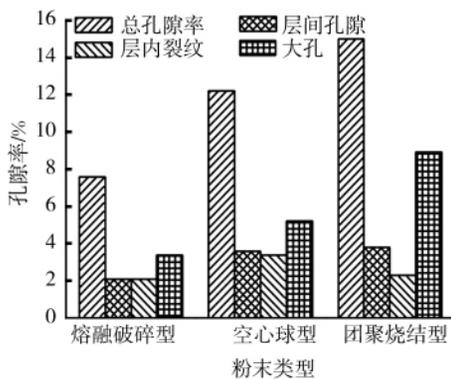


图 5 不同类型粉末涂层的孔隙率及组成

Fig. 5 Porosity and composition of different types of powder coatings

造成涂层的孔隙率和孔隙类型差别的主要原因是粉末的颗粒结构不同,FC 型粉末由于颗粒密度大,热导率大,在焰流中熔化充分,颗粒温度高,与基体碰撞形成扁平粒子后的凝固时间长,铺展充分,因此涂层的孔隙率、层间孔隙率均较小;AS 型粉末含有的较多孔隙使其具有较大的体积与质量之比,与焰流的接触面积大,容易获得较大的粒子速度和较高的表面温度,但是孔隙影响热量从颗粒表面到内部的传递,粉末颗粒内外温差较大,与基体碰撞后粉末颗粒芯部未熔部分反弹,导致涂层中存在大量的大孔,涂层的孔隙率最大。

与 AS 型粉末类似,HS 型粉末具有大的体积与质量之比,但是由于颗粒外壁致密,热导率较大,所以粉

末颗粒内外温差小,粉末熔化均匀充分^[22];同时粉末熔滴中存在气泡,熔滴与基体撞击时,气泡受压变形产生边缘高、中心低的压力梯度,导致边部熔液向中心流动并产生“反溅”,如图 6^[23-24]所示。“反溅”的存在使 HS 型粉末熔滴的铺展凝固时间约为实心熔滴的 3 倍,形成的扁平粒子厚度均匀,没有不连续缺陷,同时“反溅”产生的二次凝固增加了扁平粒子界面数量。

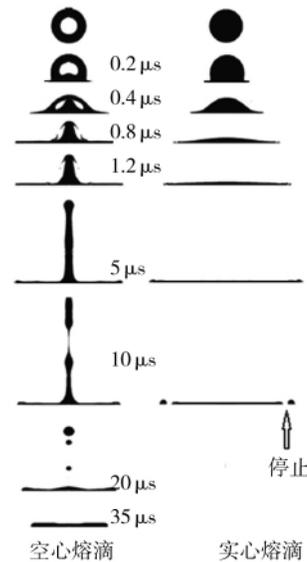


图 6 空心熔滴和实心熔滴与基体碰撞、铺展、凝固过程模拟

Fig. 6 Simulation of collision, unfold and freeze process of hollow and solid droplet on substrate

粉末的粒径分布对涂层孔隙率也具有重要的影响。粉末粒径的大小直接影响粉末在喷枪焰流中的受热状况,粒径大则需要的热量大,粉末容易出现未熔或半熔状态,与基材表面碰撞时,铺展程度受到限制,形成的片层结构间接触面积减小,涂层的孔隙率增大;粒径小虽然在焰流中易熔化,也易加速,颗粒变形铺展后,片层间结合更充分,孔隙率较小,但是小颗粒会给送粉造成很大的困难,使涂层的沉积率减小。由此可知,在实际生产中,适当选择一些粗粉与细粉搭配,这样在喷涂时,细颗粒镶嵌在粗颗粒堆积的缝隙中,可获得孔隙率小的涂层。

2.2 粉末类型对YSZ涂层热导率影响

YSZ涂层的热导率不仅与涂层的孔隙率有关,同时与层间孔隙和扁平粒子界面数量有关。孔隙率相近时,层间孔隙和扁平粒子界面越多,涂层的热导率越小,隔热效果越好^[25]。FC型粉末涂层的孔隙率、层间孔隙和扁平粒子界面数量均较小,因此具有最大的热导率;AS型粉末的孔隙率虽然大于HS型粉末涂层的,但是HS型粉末涂层具有更大的层间孔隙率和更多的扁平粒子界面数量,因此,HS型粉末涂层具有最小的热导率^[26]。Chi等^[19]通过调整涂层制备工艺参数,使HS涂层的孔隙率与FC型接近,但是其平均热导率仍小于FC型粉末涂层的30%。

2.3 粉末对YSZ涂层抗烧蚀性能的影响

热障涂层在高温下工作时,陶瓷面层将不可避免地产生烧蚀。烧蚀效应导致涂层中孔隙闭合,引起涂层的模量、硬度和热导率增大,从而减少涂层的应变损伤容限和缩短使用寿命,同时也影响涂层的隔热效果。影响涂层抗烧蚀性能的主要因素有涂层纯度、孔隙率及孔隙组成^[27-28]。

YSZ涂层的杂质来源于粉末,杂质含量特别是SiO₂和Al₂O₃的含量是影响涂层抗烧蚀能力的因素之一。Vaßen等^[29]将不同SiO₂、Al₂O₃和TiO₂含量的YSZ热障涂层1200℃烧结60h,涂层的收缩率和平均收缩速率随着SiO₂、Al₂O₃含量的增加而明显增大。Xie等^[30]将不同SiO₂和Al₂O₃含量的YSZ涂层1400℃烧结20h, SiO₂和Al₂O₃含量较大的涂层在厚度方向的收缩率分别为1.6%和1.4%,杂质含量较小的涂层收缩率仅为0.4%; SiO₂和Al₂O₃含量较大的涂层热导率和模量增加明显,并且1400℃烧结100h后, SiO₂和Al₂O₃含量较大的涂层中单斜相的质量分数约为16%和7%,杂质含量较小的涂层中单斜相的质量分数约为1%。Xie等^[30]建议将杂质的质量分数控制在0.1%以内。Paul等^[31]测试了SiO₂和Al₂O₃的质量分数分别为0.1%~0.2%和0.01%~0.05%的涂层在1400℃烧结20h后的收缩率,杂质的质量分数从0.1%~0.2%减小至0.01%~0.05%时,涂层在平行方向和厚度方向的收缩率均降低3~5倍。Helminiak等^[32]的研究也表明,高纯和低密度是提升YSZ热障涂层抗烧蚀能力的关键。

SiO₂、Al₂O₃等低熔点氧化物杂质会富集在晶界边缘形成玻璃相,在烧蚀时形成液相,较大程度地降低材料的烧蚀温度,加快烧蚀过程中的物质传递及涂层致密化。为了解决长期使用的YSZ涂层在1200℃或更高温度时易发生相变、烧蚀等问题,使航空发动机热端部件能服役于更高的温度环境中,应使用高纯和低密度粉末,使热障涂层具有良好的抗烧蚀能力,有

利于减小陶瓷层与金属基底之间的热应力,有效防止涂层脱落,延长涂层的使用寿命。

3 结论

1)熔融破碎型YSZ粉末涂层的孔隙率较小,热导率较大,空心球形YSZ粉末涂层的孔隙率适中,层间孔隙率较大,扁平粒子界面数量较多,涂层的热导率最小,团聚烧蚀型YSZ粉末涂层虽然具有最大的孔隙率,但是由于层间孔隙率和扁平粒子界面数量小于空心球形粉末涂层的,其热导率介于二者之间。

2)粉末中低熔点杂质特别是SiO₂和Al₂O₃加剧高温下涂层的烧蚀,降低杂质含量有助于提高涂层的抗烧蚀性能。从粉体技术的发展趋势来看,高纯、低密度空心球型粉末更能适应未来涂层低热导率、长寿命的要求。

参考文献(References):

- [1] PEREPEZKO J H. The hotter the engine, the better[J]. Science, 2009, 326 (5956): 1068-1069.
- [2] PADTURE N P, ERIC M G, JORDAN H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296(5566): 280-284.
- [3] LEVI D R. Materials design for the next generation thermal barrier coatings[J]. Annu Rev Mater Res, 2003, 33: 383-417.
- [4] TAYLOR T A. Review of thermally sprayed thermal barrier coatings [C] // Proceedings of the 3rd international surface engineering congress, Orlando: ASM International, 2004: 267-283.
- [5] NELSON W, ORENSTEIN R. TBC experience in land-based gas turbines[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1997, 6 (2): 176-180.
- [6] FAUCHAIS P, MONTAVON G. From powders to thermally sprayed coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(1/2): 56-80.
- [7] 熊炳昆, 林振汉, 杨新民, 等. 二氧化锆制备工艺与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [8] 王海军. 热喷涂材料及其应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [9] MAHDJOUR H, ROY P. The effect of the slurry formulation upon the morphology of spray-dried yttria-stabilized zirconia particles[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23 (10): 1637-1648.
- [10] VARDELLE M, VARDELLE A. Spray parameters and particle behavior relationships during plasma spraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1993, 2 (1): 79-91.
- [11] LONGO F N, BADER N F III, DORFMAN M R. Hollow sphere ceramic particles for abradable coating: US, 4450184[P]. 1984-05-22.
- [12] PRAVDIC G, GANI M S J. The formation of hollow spherical ceramic oxide particles in a.d.c. plasma[J]. Journal of Materials Science, 1996, 31 (13): 3487-3495.
- [13] SOLONENKO O P, GULYAEV I P. Plasma processing and deposition of powdered metal oxides consisting of hollow spherical particles[J]. Technical Physics Letters, 2008, 34 (12): 1050-1052.

- [14] MCPHERSON R. The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma-sprayed coatings [J]. *Thin Solid Films*, 1981, 83 (3): 297-310.
- [15] MCPHERSON R. A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1989, 39/40 (1): 173-181.
- [16] BENGTTSSON P, JOHANNESON T. Characterization of microstructural defects in plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1995, 4 (3): 245-251.
- [17] SAMPATH S. Process-controlled plasma-sprayed yttria stabilized zirconia coatings: new insights from ultrasmall angle X-ray scattering [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92 (2): 491-500.
- [18] KULKARNI A, NAKAMURA T. Comprehensive microstructural characterization and predictive property modeling of plasma-sprayed zirconia coatings[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 2457-2475.
- [19] CHI W, SAMPATH S. Ambient and high-temperature thermal conductivity of thermal sprayed coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006, 15 (4): 773-778.
- [20] WEI Guang, SAMPATH S. Microstructure - thermal conductivity relationships for plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(8): 2636-2645.
- [21] TAN Y, LONGTIN J P. Effect of the starting microstructure on the thermal properties of as-sprayed and thermally exposed plasma-sprayed YSZ coatings[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92 (3): 710-716.
- [22] STREIBL T, VAIDYA A. A critical assessment of particle temperature distributions during plasma spraying: experimental results for YSZ[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2006, 26 (1): 73-102.
- [23] KUMAR A. Simulation of impact of a hollow droplet on a flat surface [J]. *Applied Physics: A*, 2012, 109 (1): 101-109.
- [24] KUMAR A. Study of impingement of hollow ZrO₂ droplets onto a substrate[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 220: 164-169.
- [25] KULKARNI A, GOLAND A. Microstructure-property correlations in industrial thermal barrier coatings[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87 (7): 1294-1300.
- [26] BERTRAND G, BERTRAND P. Low conductivity plasma sprayed thermal barrier coating using hollow psz spheres: correlation between thermophysical properties and microstructure[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202 (10): 1994-2001.
- [27] MILLER R A. Sintering and creep behavior of plasma-sprayed zirconia and hafniabased thermal barrier coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 108/109: 114-120.
- [28] TSIPAS S, GOLOSNOY I. The effect of a high thermal gradient on sintering and stiffening in the top coat of a thermal barrier coating system[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2004, 13 (3): 370-376.
- [29] VAŠEN R, CZECH N, MALLÉNER W, et al. Influence of impurity content and porosity of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia layers on the sintering behaviour[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 141 (2/3): 135-140.
- [30] XIE L, CIPITRIA A, PAUL S, GOLOSNOY I O, CLYNE T W. Properties and performance of high-purity thermal barrier coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, 16(5/6): 804-808.
- [31] PAUL S, CIPITRIA A. Effects of impurity content on the sintering characteristics of plasma-sprayed zirconia[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, 16 (5): 798-803.
- [32] HELMINIAK M A, YANAR N M. The behavior of high-purity, low-density air plasma sprayed thermal barrier coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 204 (6/7): 793-796.

欢迎订阅 2015 年《中国非金属矿工业导刊》双月刊

国内外公开发行人

邮发代号: 82-319

◆ 全国性非金属矿行业期刊, 中国科技核心期刊, 《中国科学引文数据库》来源期刊, 中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊, 中国期刊全文数据库全文收录期刊, 中国核心期刊数据库全文收录期刊。

◆ 本刊 1980 年创刊。国内外公开发行人, 国际标准刊号: ISSN 1007-9386; 国内统一刊号: CN11-3924/TD

全国各地邮局订阅, 邮发代号: 82-319。订户可通过当地邮局订阅或直接向本刊编辑部订阅

◆ 本刊为双月刊, 逢双月 25 日出版, 大 16 开, 每期正文 64 页, 约 13 万字, 平装胶订。

每期定价 10 元, 全年 60 元

◆ 本刊兼营广告业务, 广告经营许可证: 京西工商广字第 0477 号

主办单位: 中国中材集团有限公司、中国建筑材料工业地质勘查中心、中国非金属矿工业协会

主要内容: 主要报道我国非金属矿行业产业政策、行业与动态发展、非金属矿产应用与开发、矿产品加工与利用、矿产资源、选矿工艺与技术、加工设备、测试技术、环境保护与评价、市场信息及动态、企业管理与企业介绍。本刊融政策、技术、信息于一体, 内容丰富、信息量大。

读者对象: 从事非金属矿及其相关行业的生产、科研、设计、设备制造单位、管理部门及大专院校的科研人员、生产技术人员、管理人员等。

欢迎订阅! 欢迎投稿! 欢迎刊登广告!

地址: 北京市朝阳区望京西路 50 号-1 卷石天地大厦 A 座五层

邮编: 100102

电话: 010-64795861

传真: 010-67898385

广告联系: 13901215508

Http://www.cnma.com.cn

E-mail: zfdookan@163.com