

# 大气等离子喷涂的 YSZ 纳米热障涂层的微观结构\*

张玉娟 孙晓峰 金涛 赵乃仁 管恒荣 胡壮麒

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

**摘 要** 采用 YSZ(8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, 质量分数) 纳米粉末, 经大气等离子喷涂 (APS) 方法制备得 YSZ 纳米热障涂层 (TBC). 喷涂前的粉末颗粒直径为 30—50 nm, 晶粒尺寸约 12 nm. 对涂层的分析结果表明: YSZ 纳米涂层平均晶粒尺寸在 20—30 nm, 有个别粗晶直径达 200—300 nm. 涂层由立方相 c-ZrO<sub>2</sub> 和四方相 t'-ZrO<sub>2</sub> 组成, t' 相内存在畴结构. 涂层内孔洞细小弥散, 多呈闭合式. TEM 下可见位错缠结和富层错的板条带结构.

**关键词** Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, 纳米热障涂层, 微观组织

**中图分类号** TG174.44

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2003)04-0395-04

## MICROSTRUCTURE OF AIR PLASMA SPRAYED YSZ NANOSTRUCTURED THERMAL BARRIER COATING

ZHANG Yujuan, SUN Xiaofeng, JIN Tao, ZHAO Nairen, GUAN Hengrong, HU Zhuangqi

Institute of Metal research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: ZHANG Yujuan, Tel: (024)23971767, Fax: (024)23891320, E-mail: yjzhang@imr.ac.cn

Manuscript received 2002-06-25, in revised form 2002-09-27

**ABSTRACT** Nanostructured thermal barrier coating was prepared by air plasma spraying with the YSZ (8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, mass fraction)nanopowder with particle size range of 30-50 nm and grain size of about 12 nm. The microstructure of the nanocoatings was analyzed. The results show that the average grain size of the coating is about 20-30 nm, while exit some abnormal coarse grains of about 200-300 nm. The coating composes of c-ZrO<sub>2</sub> and t'-ZrO<sub>2</sub> phase. The domain structure is found in the t' phase. Pores in the coating are small, disperse and in closed shape. Lath-shape structure and dislocation tangles appear as well.

**KEY WORDS** Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, nanostructured thermal barrier coating, microstructure

热障涂层 (TBC) 通常由隔热陶瓷面层和抗氧化合金粘结层两部分组成, 陶瓷面层通常采用 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定的 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷 (YSZ)<sup>[1,2]</sup>. 由于陶瓷与合金的热膨胀系数相差很大, 当温度场变化时, 陶瓷 / 粘结层界面出现较大热应力, 可能导致涂层破坏<sup>[3]</sup>. 因此, 用作 TBC 面层的陶瓷涂层应具备的重要性能是塑韧性好、热膨胀系数大、热导率小、抗热震能力强. 与常规材料相比较, 纳米材料恰好具备了上述的多种优势. 纳米陶瓷的塑韧性大幅度的提高<sup>[4]</sup>, 抗热冲击和抗断裂能力相应增强. Wakai 等<sup>[5]</sup> 与 Nieh 等人<sup>[6]</sup> 观察到 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定的 ZrO<sub>2</sub> 纳米陶瓷超塑性达 200%—500%. 纳米材料的比热比常规材料大<sup>[7]</sup>, 相应地热导率低, 用作涂层时隔热效果更好. 对纳米 Cu 和纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的研究中发现, 纳米材料的热膨胀系数比常

规材料几乎大 1 倍<sup>[8]</sup>. 当纳米陶瓷用作 TBC 面层时, 陶瓷面层与合金粘结层间的热膨胀系数差值减小, 热应力降低, TBC 开裂的可能相应减少.

由此可见, 纳米陶瓷涂层用作 TBC 隔热面层具有较多优势. 本文采用 YSZ 纳米陶瓷粉末经大气等离子喷涂方法制备出纳米热障涂层, 研究了其微观结构, 为进一步的性能研究奠定基础.

### 1 实验方法

实验用涂层材料是溶胶-凝胶法制备的 8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(质量分数) 稳定的 ZrO<sub>2</sub> 纳米粉末 (简称 YSZ), 粉末颗粒呈卵石状, 粒径分布 30—50 nm (图 1). 涂层制备工艺为大气等离子喷涂 (APS), 工艺参数见表 1. YSZ 涂层厚约 250 μm. 基体是一种单晶镍基高温合金, 粘结层是 Ni-Cr-Al-Y 涂层. 借助 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM), 分析 YSZ 纳米涂层的微观组织.

\* 收到初稿日期: 2002-06-25, 收到修改稿日期: 2002-09-27

作者简介: 张玉娟, 女, 1974 年生, 博士

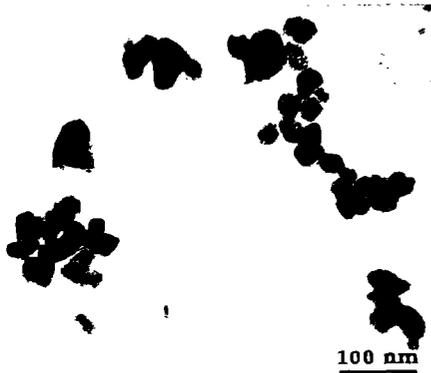


图1 YSZ 粉末喷涂前的 TEM 照片

Fig.1 TEM micrograph of YSZ nanopowder

表 1 APS 喷涂工艺参数

Table 1 Process parameters of APS

Paramter	Value
Spraying current, A	540
Spraying voltage, V	55—60
Gas flowrate, L/min	Primary: Ar, 80—100 Secondary: H <sub>2</sub> , 10—15
Carrier gas	Ar
Powder feed rate, g/min	40
Spraying distance, mm	140

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 沉积结构与孔洞

图 2a 是涂层 SEM 像, 显示涂层为细小片层状结构, 层与层之间焊接紧密. 图 2b 是 YSZ 涂层沉积结构的示意图. 沉积过程中, 粉末颗粒以搭积木的方式堆积在基体表面, 颗粒间存有空隙, 但这种空隙多被后来的沉积颗粒所覆盖, 成为闭合孔洞, 整个涂层无贯穿性开孔.

陶瓷材料性能与孔洞的含量、形状、分布密切相关. 孔洞的存在可使陶瓷比重减小、热导率降低、抗热震性能提高<sup>[9,10]</sup>. 但孔洞也是应力集中区, 可能直接成为裂纹, 使陶瓷强度降低. 开孔还与陶瓷的透气性、耐腐蚀性有直接关系. 若 TBC 面层的开孔过多, 外界气体易于到达面层 / 粘结层的界面, 粘结层表面氧化膜生长加快, 热应力增大, TBC 易在此处开裂. 因此, 在 TBC 面层中希望得到的是尽可能多的、大小一致、分布均匀的闭合孔洞.

由图 3 可见, 纳米粉末制备的 YSZ 涂层孔洞数量较多、细小弥散, 尺寸分布主要在 300 nm 内, 形状上趋于圆状(图 3a). 而普通粉末(粒度分布 200—300 μm)制备的 YSZ 涂层, 孔洞分布不均, 尺寸较大, 可达数微米. 由于尺寸因素, 孔洞可能彼此连成开孔. 孔洞的形状不规则, 多狭长尖角, 易成为裂纹源(图 3b). 结合前面论述可知, 纳米粉末制备 YSZ 涂层内孔洞的存在形式更有益于涂层的隔热与抗热震性能.

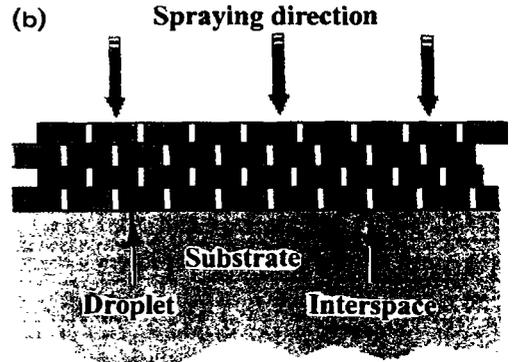
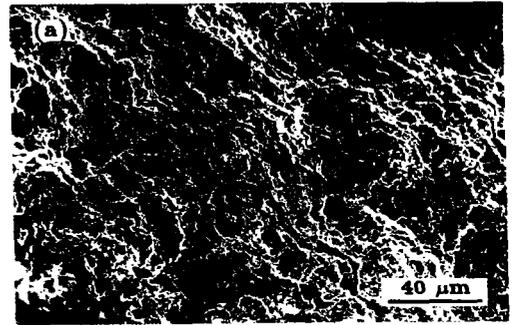


图 2 YSZ 涂层 SEM 照片与结构简图

Fig.2 SEM micrograph of YSZ coating structure (a) and the sketch map of deposition (b)

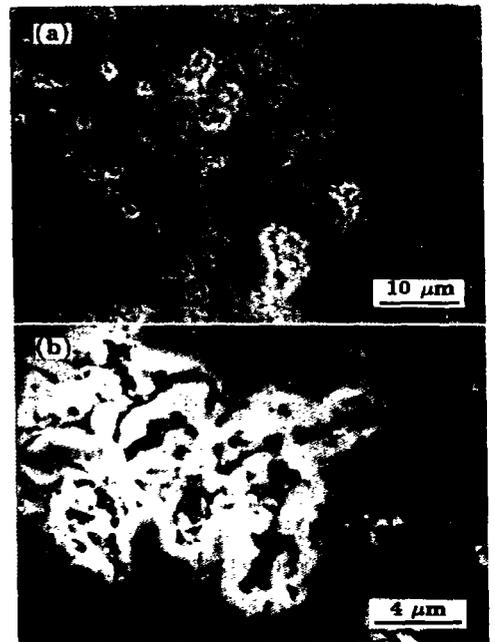


图 3 纳米粉末与微米粗粉制备的 YSZ 涂层的孔洞 SEM 照片

Fig.3 SEM images of porosities in YSZ coatings prepared by nanometer powder (a) and micron powder (b)

### 2.2 纳米晶涂层

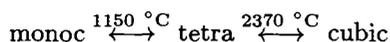
TEM 下观察, YSZ 涂层的细晶直径仅 20—30 nm

(图 4)。结合 XRD 图与 Scherrer 公式 [11] 可计算得到原粉末晶粒平均尺寸约 12 nm, 涂层平均晶粒尺寸约 20 nm, 与 TEM 观察一致。由此可见 YSZ 纳米粉未经大气等离子喷涂沉积得到了纳米晶 YSZ 涂层。与原始粉体比较, 涂层中的晶粒尺寸略有长大。实验中还观察到涂层内存在个别粗大晶粒, 直径约 200—300 nm。对于氧化物陶瓷, 此粒度范围的晶体依然具备纳米材料的特性 [12]。

YSZ 涂层的纳米晶结构成因主要是喷涂过程中纳米颗粒处于半熔融状态。未融区域的晶粒尺寸完全不变, 熔融区域在沉积中经历急冷, 也利于细晶形成。此外沉积中存在较大的冲击应力应变, 可能导致形变细化或再结晶, 也会促使晶粒细小。通常纳米材料很少有晶内缺陷, 晶粒转动既可实现微小形变、释放微应力, 这时晶粒内无位错, 低应力下纳米晶内部只会出现单个位错, 只有在高应力作用下才可能出现位错堆积与缠结 [13]。而涂层的粗晶中发现位错缠结 (图 5a), 反映出晶体的变形量较大。涂层中还出现了富层错的板条状结构 (图 5b), 是沉积中颗粒受冲击变形的结果, 同样说明涂层中存在较大形变。

### 2.3 相组成

单纯  $ZrO_2$  具有立方 (cubic)、四方 (tetra) 和单斜 (monoc) 三种相结构, 转换温度为:



其中, 四方至单斜的相变伴随 3%—5% 的体积增长和相当大的剪切应变 (8%)。由于四方与单斜相的转变温度恰好处于 TBC 涂层的使用温度范围内, 如果涂层在使用时发生该转变, 陶瓷层 / 粘结层界面的形变应力增大, 涂层容易破坏。因此, 用作热障涂层的  $ZrO_2$  中通常加入  $Y_2O_3$  等稳定剂, 避免此相变的发生。加入 3%—5.5%  $Y_2O_3$  (摩尔分数) 的  $ZrO_2$ , 从高温冷却, 发生  $c \rightarrow t'$  (非转变型四方相), 继续冷却,  $t'$  保持稳定。而  $Y_2O_3$  含量低于这一范围时, 则有  $c \rightarrow t'$  (可转变型四方相), 随后  $t \rightarrow m$  [14]。t 与  $t'$  具有相同的四方相结构, 差别是后者在组织上存在富李

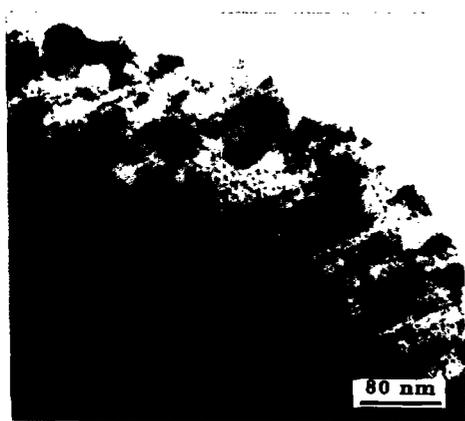


图 4 YSZ 涂层纳米晶的 TEM 照片

Fig.4 TEM micrograph of the nanocrystalline coating

晶的畴结构 [15,16]。

本文中 YSZ 成分用摩尔分数表达时为  $4.5Y_2O_3-ZrO_2$ , 处于可生成  $t'-ZrO_2$  相区。XRD 结果表明涂层由四方相和立方相组成 (图 6), 涂层中的四方相内可见典型的鱼骨状畴结构 (图 7), 说明涂层中主要是非转变型四方相  $t'$  与立方相  $c$ 。  $t'$  相结构稳定, 不易发生向单斜相的转变, 由此可见涂层具有较好的热稳定性与使用性能。

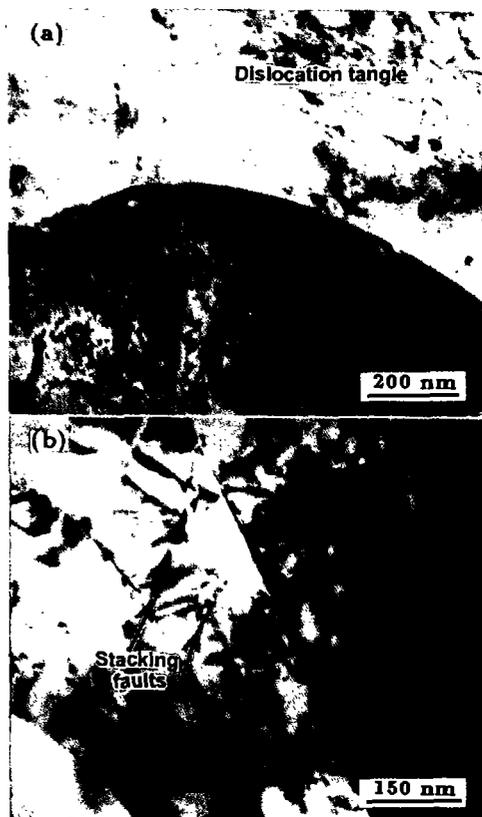


图 5 YSZ 涂层结构缺陷的 TEM 照片

Fig.5 TEM micrographs of structure defects in YSZ coating

- (a) dislocation tangles  
(b) lath-shaped structure with stacking faults

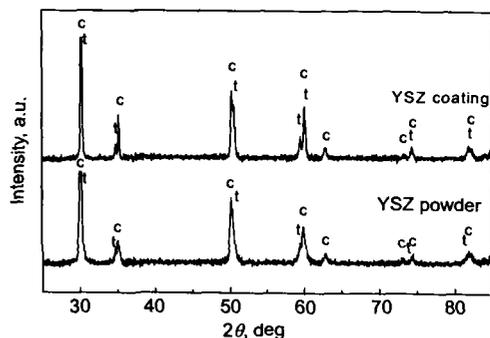


图 6 YSZ 纳米涂层的 XRD 谱线

Fig.6 XRD pattern of YSZ nanocoating

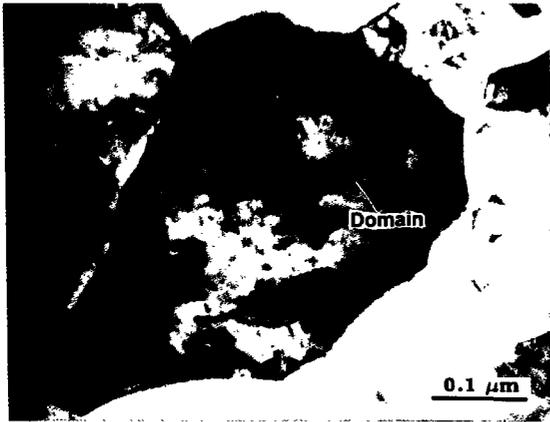


图 7  $t'$  相内的畴结构

Fig.7 TEM micrograph of the domain structure in the  $t'$  phase

### 3 结论

(1) 采用粉末颗粒直径在 30—50 nm、晶粒直径为 12 nm 的 YSZ 纳米粉末经大气等离子喷涂制备得到纳米结构的 YSZ 热障涂层, 涂层平均晶粒度为 20—30 nm.

(2) YSZ 纳米涂层由  $c$ -ZrO<sub>2</sub> 与  $t'$ -ZrO<sub>2</sub> 两相组成,  $t'$  相内存在鱼骨状畴结构.

(3) 涂层中孔洞细小弥散, 成闭合式. 涂层内存在位错缠结与富层错的板条带结构.

### 参考文献

[1] Haynes I A, Rigney E D, Ferber M K, Porter W D. *Surf*

*Coat Technol*, 1996; 86-87: 102

- [2] Lackey W J, Stinton D P, Gerny G A, Schaffhauser A C, Fehrenbacher L L. *Adv Ceram Mater*, 1987; 2(1): 24
- [3] Wu B C, Chang E, Tu D, Wang S L. *Mater Sci Eng A*, 1989; 111: 201
- [4] Chen I W, Xue L A. *J Am Ceram Soc*, 1990; 73: 2585
- [5] Wakai F, Kato H. *Adv Ceram Mater*, 1988; 3(1): 71
- [6] Nieh T G, McNally C M, Wadsworth J. *Scr Metall*, 1989; 23: 457
- [7] Rupp J, Birringer R. *Phys Rev B*, 1987; 36: 7888
- [8] Zhang L D, Mou J M. *Nanostructure Materials Science*. Shenyang: Liaoning Sci & Technol Press, 1994: 137 (张立德, 牟季美. 纳米材料学. 沈阳: 辽宁科技出版社, 1994: 137)
- [9] Liang G Q. *Introduction of Engineering Non-Metal Materials*. Beijing: National Defence Industry Press, 1985: 227 (梁光启. 工程非金属材料基础. 北京: 国防工业出版社, 1985: 227)
- [10] Thompson J A, Clyne T W. *Acta Mater*, 2001; 49: 1565
- [11] H P Klug, L E Alexander. *X-Ray Diffractions for Polycrystalline and Amorphous Materials*. London: John Wiley & Sons Inc, 1954: 491
- [12] Gleiter H. *Progress in Mater Sci*, 1989; 33: 223
- [13] Morira K, Hirage K. *Philos Mag Lett*, 2001; 81(5): 311
- [14] Miller R A, Smialek J L, Garlick R G. In: Heuer A H ed, *Adv in Ceram*, OH: Columbus, 13: 241
- [15] Sheu T S, Tien T Y, Chen I W. *J Am Ceram Soc*, 1992; 75(5): 1108
- [16] Heuer A H, Chaim R, Lanteri V. In Sömiya, Yamamoto N, Yamagida H eds, *Adv in Ceram Sci & Technol of Zirconia*, OH, Westerville: Am Ceram Soc, 1988; 24: 3