

纳米氧化锆基热障烧蚀复合涂层的制备与研究

杨章富¹, 程旭东¹, 张子军¹, 邓飞飞¹, 高忠宝¹, 张覃轶², 章桥新²

(1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070;

2. 武汉理工大学材料学院, 湖北 武汉 430070)

[摘要] 在纳米 ZrO_2 中加入适量低熔点无机烧蚀材料 SiO_2 和 Cu , 利用大气等离子喷 (APS) 技术, 在 TC4 基体上制备出一种复合防热涂层。应用等离子火炬对涂层进行模拟烧蚀防热试验, 运用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、电子探针 (EPMA) 等测试方法对粉末及涂层烧蚀前后的物相组成、显微结构和成分分布进行了观察和确定。研究表明, 复合涂层表层烧蚀防热作用明显, 内部仅出现液化现象, 总体上涂层防热性能仍优于单一 PYSZ 涂层。涂层平均结合强度为 47.7 MPa。

[关键词] 大气等离子喷涂; 热障烧蚀; 防热性能; 复合涂层; 纳米材料; 无机烧蚀材料

[中图分类号] TG174.442; TQ637

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)01-0042-03

Study on Nano-structure Zirconia-matrix Thermal Barrier and Ablative Composite Coating

YANG Zhang-fu¹, CHENG Xu-dong¹, ZHANG Zi-jun¹, DENG Fei-fei¹,
GAO Zhong-bao¹, ZHANG Qin-yi², ZHANG Qiao-xin²

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Progressing,
Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430070, China;

2. College of Material Engineering of Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430070, China)

[Abstract] Nano-structure zirconia was doped with a certain amount of two kinds of inorganic ablative material, silica and copper. Then thermal protective composite coating was prepared on TC4-matrix by air plasma spraying. Ablative thermal protection test was simulated by plasma torch. Phase, microstructure and distribution of composition were characterized by some test means such as XRD, SEM and EMPA. The results show that ablative thermal protection occurs in evidence on the surface of composite coating, but liquidation only appears inside coating. As a whole, thermal protection capability of composite coating is superior to that of single PYSZ coating. Average bond strength of composite coating is 47.7 MPa.

[Key words] Air plasma spraying; Thermal barrier and ablation; Property of thermal protection; Composite coating; Nano material; Inorganic ablative material

0 引言

随着航天事业的飞跃发展,使之再入大气层高马赫数飞行器表面的热防护成为技术的关键。目前烧蚀和热障涂层的应用是成熟的两种热防护技术。由于纳米技术的发展,纳米纤维增强的烧蚀涂层和等离子喷涂纳米氧化锆热障涂层已成为此两种技术发展的一个新的高点。

然而,对马赫数不断增长的飞行器表面保护,单一功能的涂层未必具有最佳的防热效果。若将上述两种防护技术进行有机组合,完全有可能制备出既烧蚀吸热又具有良好隔热的复合功能涂层。本文尝试在 PYSZ 中添加适量的可烧蚀性辅料 SiO_2 和

Cu 粉,制成适合等离子喷涂用的团聚型粉末,在 TC4 基体上制备出一种热障烧蚀复合型涂层。用等离子火焰进行了烧蚀防热试验。运用 X 衍射分析 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、电子探针 (EPMA) 对粉末及涂层的烧蚀前后的显微结构、物相和成分进行了分析,采用拉伸试验测试了涂层的结合强度。

1 试验方法

1.1 团聚粉和涂层的制备

将 5% (摩尔比) Y_2O_3 部分稳定的纳米氧化锆、纳米无定型氧化硅、微米级的 Cu 粉 (粒径 $\leq 44\mu\text{m}$) 按质量比 90:5:5 进行均匀混合,经喷雾造粒制备出团聚型粉末,粒度范围为 20~60 μm ,如图 1a。采用 GP-80 型等离子设备在 TC4 基体 (100mm × 100mm × 10mm) 上沉积陶瓷涂层,其中 NiCrAlY 粘接层厚 0.1mm,面层厚 0.3mm。为了对比,按照同样的方法在 TC4 基

[收稿日期] 2006-10-25

[作者简介] 杨章富 (1977-),男,湖北荆门人,在读硕士,主要从事陶瓷涂层技术的研究。

体上制备相同厚度的纯纳米氧化锆团聚粉(图 1b)涂层。等离子喷涂工艺参数见表 1。

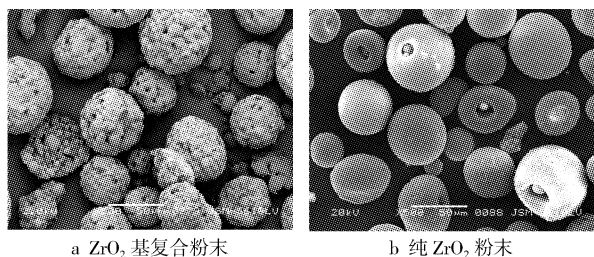


图 1 团聚粉末的 SEM 形貌

Figure 1 SEM micrograph of agglomerated powder

表 1 APS 喷涂工艺参数

Table 1 Process parameters of air plasma spraying

电流 /A	电压 /V	Ar 气流量 /(m ³ · h ⁻¹)	H ₂ 气流量 /(m ³ · h ⁻¹)	送粉速率 /(g · min ⁻¹)	喷涂距离 /mm
520	80	1.2	0.8	25	70

1.2 烧蚀试验

采用 GP-80 型等离子设备先后用无涂层裸露试样、纯氧化锆涂层试样和热障烧蚀复合涂层试样进行烧蚀试验,等离子炬的工艺参数如下:电流 520A,电压 80V,烧蚀距离为 50mm。烧蚀试验具体过程为:首先将试样固定好,接着启动设备,待等离子弧炬功率稳定后,突然将弧炬中心对准试样中心,并开始计时,涂层刚失效时立刻转移弧炬,记下烧蚀时间,如表 2。

表 2 复合涂层与单一涂层的防热时间

Table 2 Thermal protection time of composite coating and single coating

试样	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	平均
无涂层试样	5	7	6	5	6	5.8
单一涂层试样	20	18	21	22	19	20
复合涂层试样	23	26	26	24	25	24.8

1.3 结构分析

喷涂用粉末原料和所制备涂层烧蚀前后的显微结构、物相分析和成分分别采用 X 射线衍射仪(XRD),扫描电镜(SEM),电子探针(EPMA)进行观察和确定。烧蚀后结构分析取样为烧蚀中心约 2mm 处。

1.4 结合强度测定

按照 GB8642-88 标准在拉伸试验机上测定涂层与基体间的结合强度。

2 结果与讨论

2.1 物相组成

图 2 为复合粉末及氧化锆复合涂层烧蚀前后的 X 射线衍射光谱。由图 2a 可知,复合粉末中主要含有四方相氧化锆,此外还有 Cu 的衍射峰,另外一个组分氧化硅因为属于无定型相,故 XRD 无法检测。图 2b 显示喷涂后涂层中四方相基本没变,当粉末经高温加热形成熔滴撞击基材后,在冷却过程中,由于

Y₂O₃ 的稳定作用,抑制了氧化锆 t-m 相变。但图中可观察到 Cu 的峰线强度略有下降,表明在通过等离子火焰时一部分 Cu 会被氧化或烧蚀形成其他结构。图 2c 为烧蚀后复合涂层结构的谱图,从中可发现涂层中 Cu 的峰强已经很弱了,说明在等离子火焰持续高温作用下,涂层表面的 Cu 已熔化汽化掉,而所含微量 Cu 可能由内部残留所致。同时从图中可看到 ZrO₂ 中的单斜相已比较明显,这可能是因为高温加热过程中,SiO₂ 的熔融致使有少量 Y 从 ZrO₂ 的固溶体析出来,导致高温下 ZrO₂ 立方相 c 向可转变型四方相 t 转变^[1],而在冷却过程中,t 相则向 m 相发生了转变。

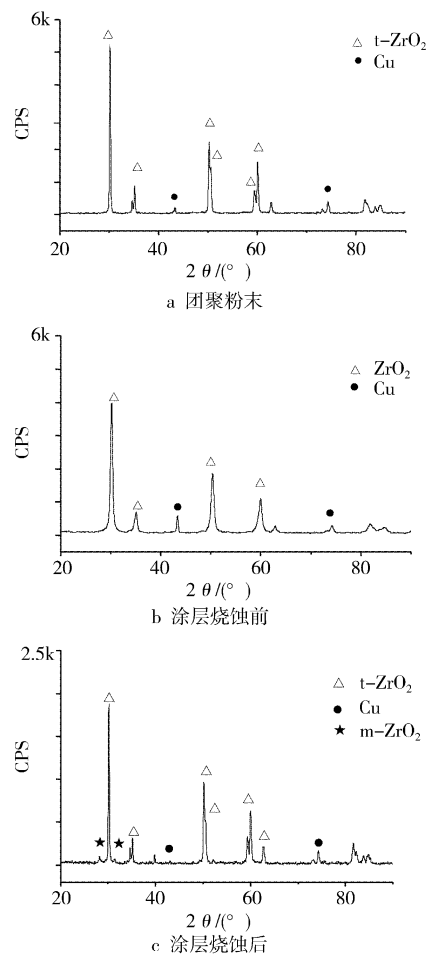


图 2 复合粉末及复合涂层烧蚀前后的 X 射线衍射光谱

Figure 2 X-ray diffraction of composite powder and coatings before and after ablation

2.2 涂层的显微结构

图 3 是涂层烧蚀前的表面和断面 SEM 形貌图。从图 3a 可看出,涂层表面比较光滑,涂层中含有大量细小均匀的圆球状颗粒,在部分颗粒之间充满熔融态物质,经电子探针能谱分析可知,圆球状颗粒为 ZrO₂,熔融态物质为 SiO₂。在等离子喷涂时,相对低熔点的无定形结构纳米 SiO₂ 熔融形成填充相,弥散并渗透到 ZrO₂ 颗粒为骨架的涂层一部分孔隙中。图 3b 则显示了涂层具有等离子喷涂特征的层状结构,涂层中存在大量细小的孔隙,这些孔隙基本上与表面平行或呈圆形,其一部分是由团聚空心粉末中所含的空气夹在喷涂层留下的,另外一部分则是由涂层固有的层状结构所形成的。平行或圆形的孔隙有利于提高涂

层整体的隔热性能。

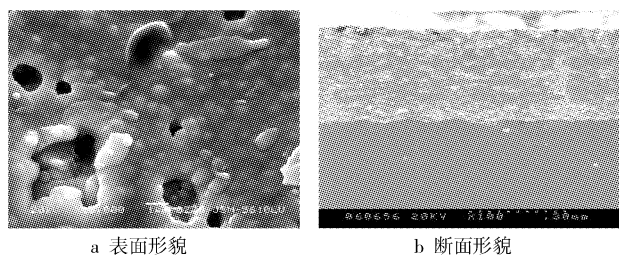


图3 涂层烧蚀前形貌

Figure 3 Morphology of coatings before ablation

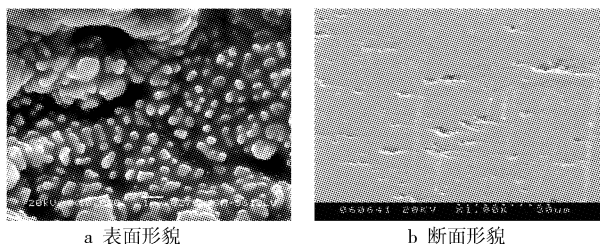


图4 涂层烧蚀后形貌

Figure 4 Morphology of coatings after ablation

图4为涂层烧蚀后表面和断面SEM形貌,将图4a与3a比较可以发现,经过弧炬烧蚀后,涂层表面仅仅留有排列比较均匀的 ZrO_2 颗粒,而原有的熔融态 SiO_2 已经消失了,说明在高温下涂层表面的 SiO_2 已液化并蒸发掉。由后面的EPMA面分析可知(图5b),表面的Cu也同样被烧蚀掉。经过对烧蚀后涂层断面进行观察,发现涂层表层孔隙增加,很显然是 SiO_2 和Cu烧蚀后形成,但在涂层内部孔隙却大量减少了,同时原来较大的孔隙变小(如图4b),结构变得更为致密。这是因为在涂层表层材料隔热及烧蚀作用下,涂层内部温度相对较低,绝大部分的 SiO_2 和Cu仅仅液化,并来不及蒸发(图5b),这些物质液化后通过毛细管的作用渗透到原来孔隙处,经过冷却涂层就变得较为致密。

2.3 无机烧蚀材料 SiO_2 和Cu对涂层隔热性能影响

隔热涂层在使用时间较长时没有明显的隔热效果^[2],为了加强涂层的隔热效果,在 ZrO_2 涂层中添加烧蚀性填料,既有利于涂层发挥隔热的功能,又产生烧蚀防热的效果,将两种防热有机结合可获得性能优异的防热涂层。作为隔热,要求涂层材料热导率低,涂层孔隙多;作为烧蚀防热,要求材料相变温度相对较低,吸收潜热大,含量越多越好。提高涂层的烧蚀效果不应以牺牲涂层的整体隔热性为代价,因此,烧蚀辅料第一个组分选用纳米无定型 SiO_2 。尽管石英的熔点为 1723°C ,但纳米无定型 SiO_2 软化温度不超过 1000°C ,适合作烧蚀辅料。有研究^[3]表明, SiO_2 的质量分数为3%时, ZrO_2 涂层最致密, SiO_2 的质量分数大于3%后,涂层孔隙率逐渐增加,但涂层抗热震性越来越差,为了提高涂层中 SiO_2 的含量以及发挥孔隙率增大后隔热效果增强的优点,需在涂层中添加另外一种辅料,除了要满足烧蚀防热的基本要求外,还需调和涂层的热膨胀系数,本文选用低熔点的Cu(1083°C)。主要发挥Cu的热焓值大,并且氧化后形成的氧化铜有较强的汽化特点。但Cu的导热性非常好,这与隔热的思想严重相矛盾,在涂层中Cu组分形成不连续的分布,则此种性能大大削弱,更重要的是,Cu的存在能提高涂层的抗热

震性^[4],不至于涂层过早失效。

在制备涂层时,使 SiO_2 和Cu均匀分散在涂层中,如图5a,均匀的分散有利于减少应力集中和提高涂层整体性能的均匀性。当涂层受到剧烈的加热作用时,涂层表面的 SiO_2 和Cu开始熔化,因硅氧键的键能很高,为 455.9kJ/mol ^[5],Cu的熔化潜热为 207.2kJ/kg ,蒸发潜热为 5284kJ/kg ^[6],故两者熔化会吸收大量的热量,液化后 SiO_2 在涂层的表面能形成薄薄的一层粘性液膜,能够减少边界层高温气体对材料的对流加热,另一方面,它不但能本身蒸发带走热量,还能由高速气流的冲刷而流失的过程中带走热量^[7],铜也有类似的作用。但铜在受热时表面有氧化的倾向,氧化反应会放出热量,但生成的CuO的沸点(1395K)和 Cu_2O 的熔点(1509K)都较低,仍能起到烧蚀防热作用,这些物质蒸发后所留下的孔洞能够提高涂层的热阻性能。当表面的温度上升后,因温度差,涂层表面的热量会通过热传导向涂层内部传递,当温度达到 SiO_2 和Cu的熔点时,将也发生熔化吸热。由此可见,在涂层中存在着烧蚀带走热量和隔热阻止热量传递两种防热功能。在图5b中,确实可以发现涂层表面发生了烧蚀汽化作用,但涂层的内部并不够明显,尤其是Cu,并没发现有明显的减少,通过对涂层的线分析发现,Cu由涂层中不连续分布已有进入部分孔隙或裂纹中形成连续相的倾向,可见内部发生更多的只是液化。但如表2的结果说明复合涂层防热的效果仍优于单一PYSZ涂层,由此可见,涂层表面的烧蚀防热,内部材料的熔化吸热对防热都有积极的影响。至于进一步提高复合涂层的隔热烧蚀作用,还需对涂层材料和涂层设计作大量的研究。

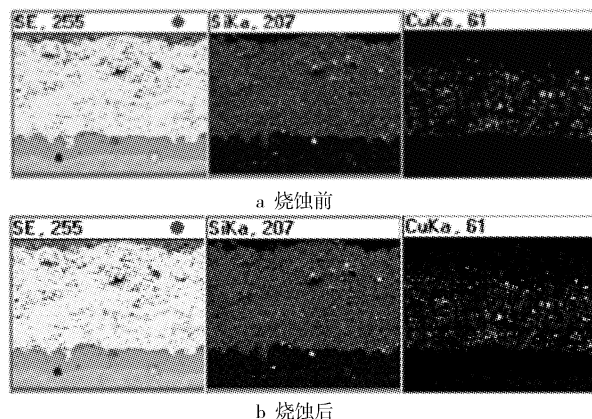


图5 涂层的面分布

Figure 5 Surface distribution of coatings

2.4 SiO_2 和Cu对涂层结合强度的影响

从表3可看出,采用同样的工艺参数,制备出的复合涂层的结合强度要比单纯的纳米 ZrO_2 涂层高。涂层的结合强度在很大程度上取决于涂层的热应力、内聚强度和涂层与基体的粘接强度^[3]。其中热应力在决定涂层的结合强度上有着重要的作用,热应力在涂层的制备和加工的过程中形成。影响涂层热应力的大小与方向有几个因素,对于相同的基件材料和涂层厚度,热应力主要取决于涂层的结构和组成。 SiO_2 的热膨胀系数比 ZrO_2 小,添加适量的 SiO_2 可以产生高密度呈网状分布的微裂纹,同时,因为 SiO_2 的加入起到液相烧结的作用,增加了 ZrO_2 。

(下转第47页)

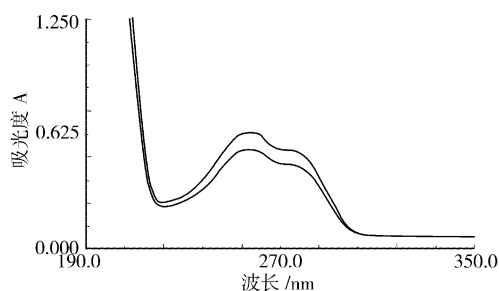


图6 抗氧化剂紫外光谱

Figure 6 Ultraviolet spectrum of anti-oxidant

2.6 处理前后铜粉红外光谱

采用傅立叶红外分析仪,利用镜面反射法测量铜粉处理前后红外光谱,结果见图7。曲线1和曲线2分别是铜粉处理前后的红外反射光谱,曲线3是抗氧化剂红外反射光谱。

如图7所示,经1%抗氧化剂溶液处理后铜粉红外谱图中存在抗氧化剂的特征峰,而且铜粉的亲水性下降。

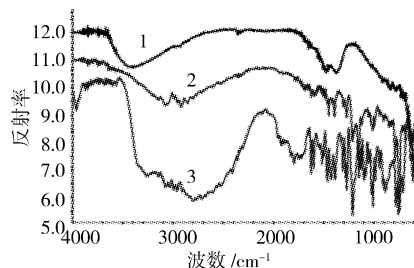


图7 铜粉和抗氧化剂红外光谱

Figure 7 Infrared spectrum of copper powder and anti-oxidant

(上接第44页)

涂层的内聚强度。但过量时则导致孔隙增大,加快裂纹的延伸与扩展。将热膨胀系数大于 ZrO_2 的 Cu 也加入涂层中,可使涂层的热膨胀系数与基体更加匹配。而且,具有良好塑性的金属相 Cu 可在应力下发生塑性形变,使得高应力区域减少。从涂层结合强度的测试结果看,涂层的破坏是从界面和涂层内部开始的,这说明界面间的结合可能已经不再是简单的机械结合。涂层中含有一定的金属 Cu,而粘接层为金属合金 NiCrAlY,等离子喷涂过程中熔融的 Cu 可能与合金发生了冶金结合,故结合强度大大提高。

表3 复合涂层与单一涂层的结合强度 MPa

Table 3 Bond strength of composite coatings and single coatings (MPa)

涂层	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	平均
复合涂层	40.58	52.09	50.93	46.64	48.37	47.7
单一涂层	37.23	40.91	38.64	36.12	35.88	37.7

3 结论

1) 采用纳米氧化锆,纳米氧化硅,微米级 Cu 粉按照质量比 90:5:5 配比在 TC4 基体上制备出氧化锆热障烧蚀复合涂层。涂层中 SiO_2 呈熔融态填充于氧化锆颗粒之间,Cu 呈不连续分布,有利于在不降低隔热性能的前提下发挥烧蚀作用。

2.7 抗氧化机理

根据试验结果推测,在水溶液中,抗氧化剂分子与铜之间以配位键结合生成一种特殊结构的络合物。该络合物性质稳定,包覆于铜粉表面形成一层很薄的保护膜,可使铜粉表面不易受到外界物质的侵蚀,阻止铜粉发生氧化。且该络合物分子之间可以相互作用,使其分子轨道形成导带,导带与铜的金属轨道间的能级的能量差很小,电子可以在该能级间轻易地穿越,这样便形成一条连续的导电通路,所以处理后的铜粉导电性仍良好。

3 结论

- 1) 选用稀硫酸而不用稀盐酸去除氧化层,因为 Cl^- 会促进铜粉氧化;
- 2) 自制抗氧化剂的处理效果会受到浓度和温度的影响,经过试验发现最佳条件为:浓度为 1%,温度为 60℃;
- 3) 耐酸碱性试验发现:铜粉在 5% H_2SO_4 、5% NaOH 和 5% NaCl 溶液介质中具有抗腐蚀性;
- 4) 抗氧化机理是抗氧化剂在铜粉表面形成一层厚度适中的致密的配合物膜,隔绝了铜粉和外界的联系,但不影响铜粉导电性。

[参考文献]

- [1] 黄秀梅,姜旭. 铸造铝合金中铜的测定-EDTA 分光光度法[J]. 辽宁建材,2005,(1):67-68
- [2] 李正莉,刘祥莹,王煊军. 导电涂料用铜粉抗氧化处理研究[J]. 涂料工业,2004,34(1):16-18

2) 在等离子火焰的加热下,涂层表面形成了明显的烧蚀吸热,并产生了较多的孔隙,涂层内部烧蚀材料烧蚀不明显,仅发生液化现象, SiO_2 和 Cu 有呈连续分布的趋势,热障烧蚀进行的防热平均时间为 24.8s,优于单一 PYSZ 热障涂层。

3) SiO_2 和 Cu 两种烧蚀辅料的结合使用,既能保证涂层中烧蚀材料含量的提高,又能使复合涂层具有较高的结合强度,平均值为 47.7MPa。

[参考文献]

- [1] 张玉娟,孙晓峰,金涛,等. 大气等离子喷涂 YSZ 纳米热障涂层的微观结构[J]. 金属学报,2003,39(4):395-398
- [2] 赵英民,刘瑾. 高效防热隔热涂层应用研究[J]. 宇航材料工艺,2001,3:42-43
- [3] Chen H C, Pfender E, Heberlein J. Plasma-sprayed ZrO_2 thermal barrier coatings doped with an appropriate amount of SiO_2 [J]. Thin Solid Films,1998,315:159-169
- [4] 苏君明,陈林泉,王书贤,等. 石墨渗铜喉衬材料的微观结构与抗热震性能[J]. 固体火箭技术,2003,26(3):58-61
- [5] 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学(下)[M]. 大连:高等教育出版社,1995. 557
- [6] 陈林泉,王书贤,张胜勇. 石墨渗铜喉衬材料烧蚀机理分析[J]. 固体火箭技术,2004,27(1):57-59
- [7] 江伟辉,周健儿,胡行方,等. 烧蚀防热材料的显微结构研究[J]. 无机材料学报,2002,17(6):1233-1235