

## 等离子喷涂纳米与微米 YSZ 热障涂层的孔隙结构比较

张红松<sup>1,2</sup>, 刘振启<sup>3</sup>, 关绍康<sup>1</sup>

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001;

2. 河南工程学院 机械工程系, 郑州 450007; 3. 郑州铁路局机车车辆厂, 郑州 450000)

**[摘要]** 采用定量分析技术, 分析了相同等离子喷涂工艺制备的微米及纳米 YSZ 热障涂层的孔隙结构, 结果表明: 纳米涂层的孔隙率低于微米涂层; 两涂层的孔隙大小和形状分布规律相似, 纳米涂层以直径在  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  之间的孔隙含量最多, 而微米涂层则以直径大于  $10 \mu\text{m}$  的孔隙比例最大; 纳米 YSZ 涂层中等轴孔隙含量明显大于微米 YSZ 涂层。这些结果说明, 粉末尺寸对等离子喷涂热障涂层的孔隙结构有着明显的影响。

**[关键词]** 等离子喷涂; 热障涂层; 孔隙结构; 定量分析

**[中图分类号]** TG174.442

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)05-0004-04

### Comparison of Pore Structure between Plasma-sprayed Nano-YSZ and Micron-YSZ Thermal Barrier Coatings

ZHANG Hong-song<sup>1,2</sup>, LIU Zhen-qi<sup>3</sup>, GUAN Shao-kang<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Department of Mechanical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 450007, China;

3. Factory of Locomotive Grolling Stock of Zhengzhou Railway Bureau, Zhengzhou 450000, China)

**[Abstract]** Pore structure of plasma-sprayed nano-YSZ and micron-YSZ thermal barrier coatings prepared at the same technological parameters were analyzed by quantitative analysis technology. Results show that the porosity of nano-YSZ coating is lower than that of micron-YSZ coating. The size and shape of pores in these two coatings have resemble probability distribution. Pores whose diameter is between  $1 \mu\text{m}$  and  $10 \mu\text{m}$  micrometer have the greatest percentage in nano-YSZ coating. However, pores whose diameter is greater than  $10 \mu\text{m}$  have the greatest percentage in micron-YSZ coating. Percentage of pores with same axes in nano-YSZ coating is greater than that of micron-YSZ coating apparently. These results imply that size of powders have prominent effect on pore structure of plasma-sprayed thermal barrier coatings.

**[Key words]** plasma spray; thermal barrier coatings; pore structure; quantitative analysis

等离子喷涂制备的热障涂层能够有效保护燃气轮机关键部件, 如燃烧室、叶片等, 提高了发动机燃油经济性和工作寿命, 从而获得了广泛应用<sup>[1]</sup>。传统的热障涂层系统主要由两层组成, 即表面陶瓷层和金属粘结层<sup>[2]</sup>。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  部分稳定的  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  stabilized zirconia partially, 简称 YSZ) 由于具有良好的热物理性能, 而被广泛用作热障涂层表面陶瓷层材料。因此, 长期以来, 等离子喷涂的 YSZ 热障涂层一直是研究的主要对象<sup>[3]</sup>。由于等离子喷涂工艺自身的原因, 涂层内部不可避免地会存在孔隙等缺陷。涂层中的孔隙一方

面可以提高涂层的隔热性能, 另一方面又使涂层的综合力学性能下降, 因此孔隙问题的研究是等离子喷涂热障涂层关键问题之一<sup>[4-6]</sup>。然而, 多年来有关等离子喷涂热障涂层孔隙问题的研究主要集中于涂层的孔隙率, 如工艺参数对孔隙率大小的影响、孔隙率对涂层残余应力、弹性模量和热导率的影响等, 但对涂层孔隙大小和形状分布研究甚少<sup>[7-11]</sup>。文中采用定量金相分析技术, 对同一等离子喷涂工艺制备的双层微米及纳米 YSZ 涂层的孔隙率、孔隙大小和形状进行了研究。

**[收稿日期]** 2010-01-27; **[修回日期]** 2010-09-07

**[基金项目]** 河南省教育厅自然科学基金项目(2008B430003); 河南工程学院博士基金项目(D2007012)资助

**[作者简介]** 张红松(1976—), 男, 博士, 郑州大学在站博士后, 副教授, 主要从事热障涂层表面陶瓷层材料的教学和研究, 发表文章 40 余篇。

1 实验材料与方法

试验用金属基体采用圆柱形 LY12 硬铝合金,尺寸为  $\phi 36\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 。所采用的微米和纳米 YSZ 粉末微观形貌,见图 1 所示。由图 1 可知,微米 YSZ 粉末形状十分不规则,存在明显的棱角,而纳米 YSZ 粉末则呈十分规则的球形。这是因为纳米 YSZ 粉末一般不能直接用于喷涂,热喷涂采用的纳米粉末是采用喷雾干燥法将纳米原始粉体经过团聚成微米粉体后,再经过喷雾造粒等复杂过程得到,所以纳米 YSZ 粉末呈球形。在涂层制备之前,用丙酮清洗基体表面,并对基体进行喷砂处理。采用超音速火焰喷涂法制备 NiCoCrAlY 金属粘结层,采用美国 Praxair 公司的大气等离子喷涂系统(SG-100 型喷枪)制备微米和纳米 YSZ 热障涂层,主要工艺参数见表 1,表面陶瓷层和金属粘结层的厚度分别为 0.5 mm 和 0.1 mm。喷涂过程中采用压缩空气冷却以控制基体温度,使其低于 100℃。喷涂后将试样沿纵向切开,经研磨、抛光处理后制得金相试样。采用日本高新技术株式会社生产的 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜,观察分析涂层的金相组织。根据涂层组织的扫描电镜照片,采用 VideoTest-Master 图像分析系统分析 2 种涂层的孔隙率、孔隙大小和形状,涂层的孔隙率、孔隙大小和形状分别由(1)~(3)式表达<sup>[12]</sup>:

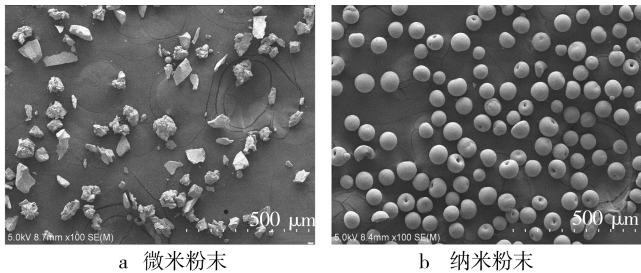


图 1 热喷涂用 YSZ 粉末形貌

Fig.1 Morphology of YSZ powders for thermal spraying

表 1 YSZ 热障涂层热喷涂工艺参数

Tab.1 Thermal spraying technology parameters for YSZ thermal barrier coatings

参数名称	YSZ	NiCoCrAlY
电流/A	900	700
喷涂距离/mm	75	380
主气/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	2.27	0.61
次气/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	0.57	
送粉率/(kg·h <sup>-1</sup> )	1.20	1.65
载气/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	0.37	0.31

$$R=\frac{S_1}{S_2}\times 100\% \tag{1}$$

$$D=\sqrt{\frac{4A}{\pi}} \tag{2}$$

$$F_k=\frac{4\pi A}{C^2} \tag{3}$$

式中:R、S<sub>1</sub> 和 S<sub>2</sub> 分别为孔隙率、一个视场中孔隙的总面积和视场的面积;D、A、F<sub>k</sub>、C 分别为孔隙的等效直径(与孔隙面积相等的圆的直径)、孔隙的面积、孔隙的圆度系数、孔隙的周长。

2 结果与讨论

2.1 涂层微观组织结构中的孔隙

图 2 是微米 YSZ 涂层与纳米 YSZ 涂层的截面微观组织。由图 2 可知,两种涂层的微观组织明显不同,纳米涂层的结构比较致密,涂层中大孔隙较少,以细小孔隙为主,且细小孔隙多为圆形,分布比较均匀。而微米涂层中,存在很多十分明显的大孔隙,并且分布不均匀。定量金相分析结果表明,纳米 YSZ 涂层的孔隙率约为 7.46%,小于微米 YSZ 涂层的 10.82%。根据等离子涂层孔隙形成的主要机制可知,在相同的工艺条件下,微米 YSZ 粉末不如纳米 YSZ 粉末熔化充分,流动性相对较差,在沉积过程中熔融颗粒彼此重叠不好而在涂层中留下一一定量的大孔隙。相比而言,纳米 YSZ 粉末在相同的热喷涂工艺下比微米粉末更易熔化,流动性好,沉积过程中熔融颗粒之间彼此重叠比较严密,因而由于熔融颗粒搭接重叠不严密而形成的大孔隙相对较少。但熔融充分的 YSZ 颗粒在喷涂过程中容易溶解更多的气体,这些溶解于熔融颗粒内部的气体在极短的沉积时间内来不及析出,而在涂层中留下很多微小的球形孔隙,球形孔隙在二维平面上表现为圆形。由此可知,在微米 YSZ 涂层中,熔融颗粒彼此重叠不严密是涂层中孔隙形成的主要机制;在纳米 YSZ 涂层中,熔融颗粒内部溶解的气体来不及排出则是孔隙形成的主要机制。微孔与大孔相比要小很多,

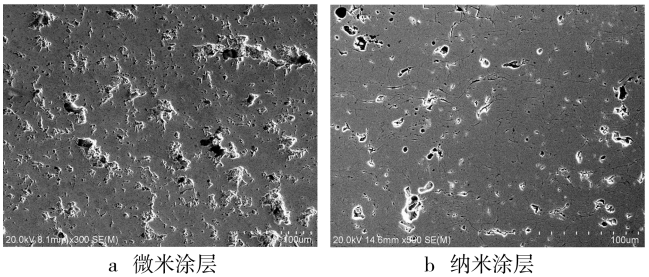


图 2 YSZ 热障涂层微观组织

Fig.2 Microstructure of YSZ thermal barrier coatings

所以纳米 YSZ 涂层的孔隙率相对较低。

## 2.2 孔隙大小

两涂层孔隙的差别不仅表现在孔隙率的大小,孔隙的大小分布也存在着差异。图 3a 是两种涂层的孔隙等效直径的概率分布,由于同一涂层的各个视场中孔隙大小分布规律相似,为使图形显得清晰,图 3a 中的数据随机地取自两涂层中 3 个视场,其中 M-1, M-2 和 M-3 分别代表微米 YSZ 涂层视场, N-1, N-2 和 N-3 分别代表纳米 YSZ 涂层视场,横坐标代表孔隙的等效直径,纵坐标代表累计概率。由图 3a 可知,两涂层孔隙大小分布曲线具有相同的变化趋势,而且在等效直径  $D=2.3\ \mu\text{m}$  处都存在一个明显的拐点。拐点的存在说明涂层中均有两种不同的孔隙形成机制<sup>[13]</sup>。分布曲线相似的变化趋势说明,微米 YSZ 涂层中孔隙形成的两种主要机制与纳米 YSZ 涂层中孔隙形成的两种主要机制相同,即熔融颗粒重叠不严密及熔融颗粒内部溶解的气体来不及析出,是两种涂层中孔隙形成的主要机制,只是两涂层中每种机制形成的孔隙所占的比例不同。从图 3a 中可明显看出,在拐点处纳米涂层孔隙大小累积概率约为 95%,而微米涂层则是 70%,说明纳米 YSZ 涂层中微小孔隙所占比例高于微米 YSZ 涂层。即纳米涂层中熔融颗粒内部溶解的气体来不及析出所形成的孔隙所占比例较大,而微米 YSZ 涂层中则以熔融颗粒沉积过程中彼此重叠不严密而形成的孔隙为主。采用 E. M. 谢尔格耶夫孔隙分

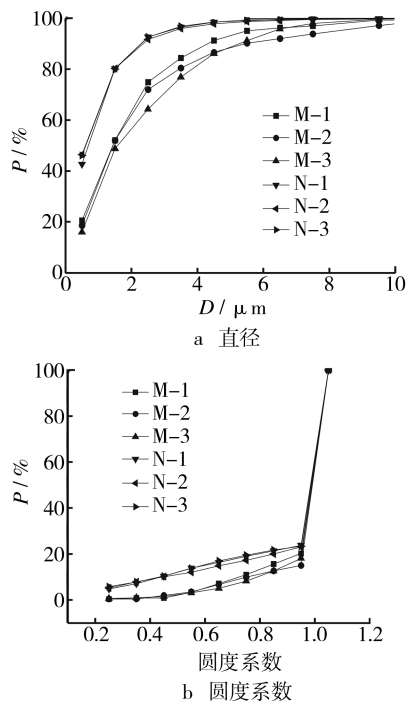


图 3 YSZ 热障涂层直径和形状系数的分布

Fig. 3 Distribution of diameter and shape coefficient of pores in YSZ thermal barrier coatings

类方案,对两涂层中的孔隙进行分类可使这点显得更清晰。E. M. 谢尔格耶夫孔隙分类根据孔隙的等效直径将孔隙分成 3 类<sup>[12]</sup>:等效直径  $D \leq 1\ \mu\text{m}$ ,  $1\ \mu\text{m} < D < 10\ \mu\text{m}$  和  $D \geq 10\ \mu\text{m}$  的孔隙。对两涂层的分类结果如表 2 所示,表 2 中的数据为两涂层任意 8 个视场的平均值。从表 2 中可知,纳米 YSZ 涂层中  $1\ \mu\text{m}$  以下的孔隙含量最多,约为微米 YSZ 涂层的 3 倍。而微米 YSZ 涂层  $1\ \mu\text{m}$  至  $10\ \mu\text{m}$  之间的孔隙含量则为纳米 YSZ 涂层的 2.3 倍。孔隙的等效直径分布及不同尺寸范围孔隙所占的比例分析结果与图 2 所示的涂层微观组织一致,表 2 所给出的结果同样也表明两涂层孔隙在形成机制方面的区别。

表 2 YSZ 热障涂层不同尺寸孔隙所占比例

Tab. 2 Proportion of pores with different size

in YSZ thermal barrier coatings			%
孔隙直径 $D/\mu\text{m}$	微米 YSZ 涂层	纳米 YSZ 涂层	
$D \leq 1$	21.52	64.92	
$1 < D < 10$	78.06	34.80	
$D \geq 10$	0.42	0.28	

## 2.3 孔隙形状

在定量金相分析中,常用孔隙的圆度系数( $F_k$ )来表征孔隙的形状。圆度系数表示孔隙与圆的近似程度,圆度系数愈接近于 1,孔隙的形状愈接近圆形<sup>[14]</sup>。图 3b 是两涂层孔隙圆度系数的概率分布曲线,图中数据同样是随机取自两涂层的 3 个视场,图中 M-1, N-1 等编号含义与图 3a 相同。图 3b 横坐标代表孔隙的圆度系数,纵坐标  $P$  代表累计概率。由图 3b 可见,两涂层孔隙的形状概率分布同样表现出相似的变化规律,该曲线同样表明在涂层中存在两种不同的孔隙形成机制。相比之下,纳米 YSZ 涂层孔隙形状分布曲线的拐点值明显偏高,说明在纳米 YSZ 涂层中圆形孔隙所占比例大于微米 YSZ 涂层。在等离子涂层中溶解于颗粒内部的气体最容易在涂层中形成球形孔隙,在横截面上表现为圆形。在涂层中,孔隙的形状对其力学性能有着直接的影响,一方面孔隙的存在会降低涂层的弹性模量,另一方面形状越扁的孔隙容易造成更大的应力集中,诱发裂纹的产生和扩展,加速涂层失效<sup>[6]</sup>。根据孔隙的长短轴之比(即等轴度)可将孔隙分为 3 类<sup>[14]</sup>:长短轴之比小于 1.5 的等轴孔隙,长短轴之比介于 1.5~10 之间的不等轴孔隙,长短轴之比大于 10 的缝隙状孔隙。当以孔隙的长短轴之比表示圆度系数  $F_k$  时,1.5, 10 分别相当于 0.94 和 0.22。文中将  $F_k \leq 0.22$  的称为缝隙状孔隙,  $F_k \geq 0.94$  的称为等轴孔隙,其余为不等轴孔隙。采用该分类方法对两涂层任意 8 个视场不同形状孔隙



进行了统计,其结果如表 3 所示。由表 3 可知,纳米 YSZ 涂层中等轴孔隙的比例明显高于微米 YSZ 涂层,而其它两种形状不规则孔隙的比例明显低于微米 YSZ 涂层,即纳米 YSZ 涂层颗粒重叠形成的孔隙比例偏低,熔融颗粒内部的气体所导致的孔隙比例偏高。

表 3 YSZ 热障涂层不同形状孔隙所占比例

Tab.3 Proportion of pores with different shape in YSZ thermal barrier coatings

$F_k$	微米 YSZ 涂层	纳米 YSZ 涂层
$F_k \leq 0.22$	0.41	0.31
$0.22 < F_k < 0.94$	37.02	14.46
$F_k \geq 0.94$	62.57	85.23

### 3 结论

纳米 YSZ 涂层的孔隙率低于微米 YSZ 涂层,两涂层的孔隙大小和形状服从相似的概率分布;纳米 YSZ 涂层直径在  $1 \mu\text{m}$  以下孔隙含量最多,而微米 YSZ 涂层则以直径在  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  孔隙最多。纳米 YSZ 涂层等轴孔隙比例明显大于微米 YSZ 涂层;粉末大小对涂层的孔隙结构有着明显的影响,在相同的工艺下,尺寸较小的粉末对应的涂层孔隙率较小,小尺寸孔隙含量较多。

#### [参 考 文 献]

[1] Nitin P, Gell P M, Jordan H E. Thermal Barrier Coatings for Gas-turbine Engine Applications[J]. Science, 2002, 4 (12):280—284.  
[2] Uwe S, Christoph L, Klaus F, et al. Some Recent Trends in Research and Technology of Advanced Thermal Barrier Coatings[J]. Aerospace Science and Technology, 2003, 7:73—80.  
[3] Li J F, Liao H L, Ding C X, et al. Optimizing the Plasma Spray Process Parameters of Yttria Stabilized Zirconia Coatings Using a Uniform Design of Experiments[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 160:

34—42.  
[4] Anand K, Vailand A, Goland A, et al. Processing Effects on Porosity-property Correlations in Plasma Sprayed Yttria-stabilized Zirconia C-coatings[J]. Materials and Engineering, 2003, 359: 100—111.  
[5] Martin F, Christer P, Jan W. Influence of Particle In-flight Characteristics on the Microstructure of Atmospheric Plasma Sprayed Yttria Stabilized  $\text{ZrO}_2$  [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 141: 115—127.  
[6] Licj O. Relationship between the Microstructure and Properties of Thermally Sprayed  $\text{ZrO}_2$  Coatings [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2002, 11(3): 365—374.  
[7] Guy A, Ghislain M, Francoise H, et al. Characterization of the Pore-crack Network Architecture of Thermal-sprayed Coatings [J]. Materials Characterization, 2004, 53: 361—372.  
[8] Li H, Khor K A, Cheang P. Thermal Sprayed Hydroxyapatite Splats: Nanostructures, Pore Formation Mechanism and TEM Characterization[J]. Biomaterials, 2004, 25: 3463—3471.  
[9] Allen A J, Long G G, Boukari H, et al. Microstructure Characterization Studies to Relate the Properties of Thermal-spray Coatings to Feedstock and Spray Conditions [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146/147: 544—552.  
[10] Portinha A, Teixeira V, Carneiro J, et al. Residual Stress and Elastic Modulus of Thermal Barrier Coatings Graded in Porosity[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 188/189: 120—128.  
[11] 张红松,王富耻,马壮,等. 等离子涂层孔隙研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(7): 16—19.  
[12] 朱春润,索科洛夫. 成都粘土孔隙性的微观研究[J]. 地质灾害与环境保护, 1994, 8(5): 37—47.  
[13] 李剑锋,周明霞,丁传贤. 等离子喷涂  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  涂层气孔率统计分析[J]. 航空材料学报, 2000, 20(3): 33—39.  
[14] 张红松,王富耻,马壮,等. 等离子喷涂  $\text{ZrO}_2$  涂层孔隙定量分析[J]. 材料工程, 2006(增刊 1 月号): 407—411.

## 《电镀与精饰》是电镀与精饰工作者必读刊物——欢迎订阅

《电镀与精饰》是天津市电镀工程学会主办的电镀专业技术刊物,创刊于 1973 年。本刊主要介绍电镀及其它表面处理技术领域的动态、水平、发展趋势、科研成果及专题资料;贯彻科学技术为国民经济服务、理论与实践结合、普及与提高并重的方针,强调应用技术研究与探讨,并以适当的篇幅对青年技工和初级技术人员进行辅导,适于从事电镀与精饰工作的工程技术人员、科学工作者、高等院校师生及广大技术工人、生产管理者阅读参考。

本刊连续多年被评为天津市一级科技期刊,是中国科技论文统计源刊(中国科技核心期刊),《中国学术期刊综合评价数据库》统计源刊,《中国学术期刊文摘》收录期刊,《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊,《万方数据—数字化期刊群》收录期刊,中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊,《CA》(美)、俄罗斯《文摘杂志》收录用刊。

《电镀与精饰》为月刊,每月 15 日出版,国内外公开发售,全国各地邮局均可订阅。邮发代号:18—145,2011 年全年定价:72.00 元。如与编辑部联系补订,加邮寄挂号费 36.00 元/年。

编辑部地址:天津市河东区新开路美福园 2 号楼 1 门 102 室 (300011) 电话、传真:022—24410599 24322003 24410281

Email: DDYJS@126.com TJDDXH@126.com

http://www.pfoc.cn