

# 激光重熔等离子喷涂纳米氧化锆热障涂层组织与性能

郝云飞 田志杰 刘涛 高彦军 朱乾坤

(首都航天机械公司,北京 100076)

**文 摘** 采用等离子喷涂纳米氧化锆( $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ )团聚粉末制备了纳米氧化锆热障涂层,利用连续 $CO_2$ 激光对其进行重熔处理。以常规热障涂层作为比较对象,研究了纳米氧化锆热障涂层和激光重熔涂层的组织结构、硬度、抗热冲击性能。结果表明:纳米氧化锆热障涂层组织结构为独特的纳米—微米复合结构,主要有柱状晶和未熔融或部分熔融纳米颗粒组成;激光重熔热障涂层的组织结构为表面等轴晶+断面柱状晶。硬度试验和抗热冲击性能试验综合比较结果显示:相对于常规氧化锆热障涂层,纳米氧化锆热障涂层和激光重熔热障涂层拥有更好的性能。因此将纳米技术和激光重熔表面处理技术与等离子喷涂技术结合起来制备热障涂层是提高热障涂层性能的非常有前景的工艺方法。

**关键词** 等离子喷涂,纳米氧化锆热障涂层,激光重熔处理,组织与性能

## Microstructure and Properties of Plasma Sprayed Nanostructured Thermal Barrier Coatings Before and After Laser Glazing

Hao Yunfei Tian Zhijie Liu Tao Gao Yanjun Zhu Qiankun

(Capital Aerospace Machinery Company, Beijing 100076)

**Abstract** The nanostructured zirconia TBCs were manufactured by atmospheric plasma spraying with the nanostructured zirconia agglomerated powders, and the  $CO_2$  laser beam with the continuous wave was applied to the laser glazing of nanostructured TBCs. The microstructures, microhardness and thermal shock resistance of nanostructured TBCs and as-glazed TBCs were systematically investigated compared with conventional TBCs. The results show that the nanostructured TBCs exhibit a unique complex microstructure consisting of columnar grains and non-melted or partially melted nanosized particles, while the microstructure of the as-glazed coatings is a combination of the columnar grains in the fracture and the equiaxed grains on the surface. The experimental results of the microhardness and thermal shock resistance present that the nanostructured coatings and the as-glazed coatings possess better properties than the conventional coatings. So the hybrid process where the nanometer technology and laser glazing are combined with atmospheric plasma spraying to prepare TBCs is revealing a high potential for the improvement of TBCs properties.

**Key words** Atmospheric plasma spraying, Nanostructured zirconia TBCs, Laser glazing, Microstructure and properties

### 0 引言

氧化锆( $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ )热障涂层(TBC)由于其具有较低的热导率、较高的线胀系数以及良好的力学性能,作为隔热层材料<sup>[1~2]</sup>被广泛应用于航空航天领域的高温热端部件,不仅可以延长高温热端部件的使用寿命,而且可以提高高温热端部件的允许使用温度以及热效率等<sup>[3]</sup>。但是采用常规微米级陶瓷粉末等离子喷涂获得的热障涂层,由于其脆性严重,在涂

层中存在平行裂纹和贯穿裂纹,孔隙率较高且孔径尺寸大,因此其性能已经难以满足要求。

为了满足高温热端部件不断提高的工作温度,开发具有更高性能的TBC显得尤为关键。为此美国CONNECTICUT大学的Maurice Gell教授指出新材料和新工艺是提高热障涂层性能要求的主要手段<sup>[1]</sup>。近20年来随着纳米技术、激光技术等的发展,综合运用新技术和等离子喷涂技术复合制备热障涂

收稿日期:2009-09-20;修回日期:2009-12-21

作者简介:郝云飞,1984年出生,硕士,工程师,主要从事镁合金激光焊接、运载火箭贮箱研制等工作。E-mail:haoyunfei1234@163.com

层展现出更高的活力<sup>[4]</sup>,这也使得开发更高性能的热障涂层具备可能性。本文提出了改善热障涂层组织和性能两种思路:(1)采用纳米氧化锆团聚粉末和等离子喷涂技术制备具有纳米结构的热障涂层;(2)对纳米结构热障涂层进行激光重熔表面处理。

## 1 试验

### 1.1 材料

纳米氧化锆热障涂层采用双层结构。表面工作层材料选用武汉材料保护研究所提供的  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$  纳米团聚粉末,团聚前粒径分布为  $20\sim 40\text{ nm}$ ,经喷雾干燥后的粒径分布为  $45\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ ,工作层厚度为  $180\sim 230\text{ }\mu\text{m}$ 。结合层材料选用北京矿冶研究院提供的  $NiCoCrAlY$  粉末,结合层厚度为  $80\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 。基体材料选用  $1Cr18Ni9Ti$ ,尺寸为  $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ ,喷涂前经喷砂处理后再用丙酮清洗。

### 1.2 涂层制备

纳米氧化锆热障涂层制备采用北京航空制造工程研究所的 APS-2000 型等离子喷涂系统,试验中将喷涂系统和车床通过设计的工装结合起来。纳米涂层制备工艺参数如表 1 所示。纳米氧化锆热障涂层的激光表面处理采用德国 Rofin-Sinar 公司生产的直流快速激励轴流式  $CO_2$  激光器,重熔工艺参数如表 2 所示。

表 1 等离子喷涂工艺参数

Tab. 1 Air plasma spraying parameters

电压 /V	电流 /A	主气流量 /L·min <sup>-1</sup>	次气流量 /L·min <sup>-1</sup>	送粉速率 /g·min <sup>-1</sup>	喷涂距 离/mm
58.3	500	50	8	15	120

表 2 激光重熔工艺参数

Tab. 2 Laser glazing processing parameters

激光功率/W	离焦量 /mm	光斑直径 /mm	扫描速率 /mm·min <sup>-1</sup>	激光比能 /J·mm <sup>-2</sup>	保护 气体
315	50	5.08	100	37.2	Ar

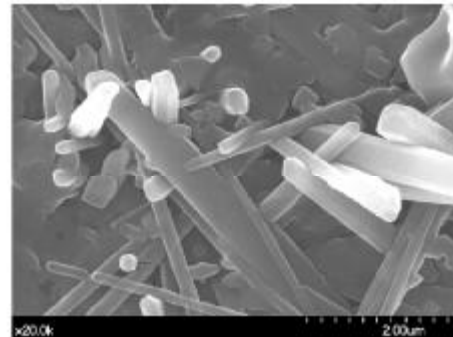
### 1.3 涂层评价方法

涂层的抗热冲击性能依据 HB7236—95 进行测试。将测试涂层放入加热炉中加热到  $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$  后保温  $5\text{ min}$ ,取出后迅速放入  $(20\pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$  清水中冷却,重复这一过程,直到试样表面出现  $5\%$  面积的涂层脱落,依此定义为涂层失效。涂层的显微硬度试验依据 HB6738—93 进行测试,具体的测试方法为在热障涂层横截面上选取 8 个测量点,每 2 个测量点的间距不低于  $20\text{ }\mu\text{m}$ 。在硬度测试中,试验加载力为  $1.96\text{ N}$ ,载荷保持时间为  $20\text{ s}$ 。利用 Hitachi S-4700 型场发射扫描电镜 (FESEM) 和 JSM-5910LV 扫描电镜 (SEM) 对热障涂层组织结构进行分析。

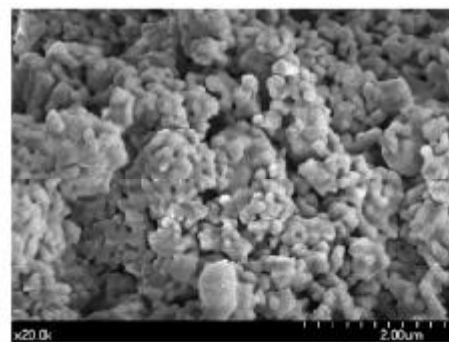
## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层组织结构分析

纳米氧化锆热障涂层的典型组织结构如图 1 所示,可以看出,纳米氧化锆热障涂层由两种截然不同的区域组成:由完全熔融团聚粉末颗粒形成的熔化区,该区域的组织结构为典型的柱状晶,柱状晶晶体生长方向不一致,错综排列,在其生长方向尺寸已达数微米,而在垂直于晶体生长方向的尺寸也已经超过  $100\text{ nm}$ [图 1(a)];由部分熔融或者未熔融团聚粉末颗粒形成的不完全熔化区[图 1(b)],该区域的组织形貌与原始的纳米氧化锆团聚粉末非常相似,呈现出典型的纳米粉末团聚特征,该区域中包含有孔径尺寸在数十纳米到几个微米之间的孔隙,这些小孔径的孔隙非常有助于增加涂层的隔热性能以及增加涂层的裂纹扩展阻力<sup>[5]</sup>。这些纳米颗粒可以作为涂层结晶核心,有利于涂层组织的晶粒细化。通过以上分析可以得出纳米氧化锆热障涂层的组织结构为独特的纳米—微米复合结构。



(a) 涂层横截面柱状晶结构



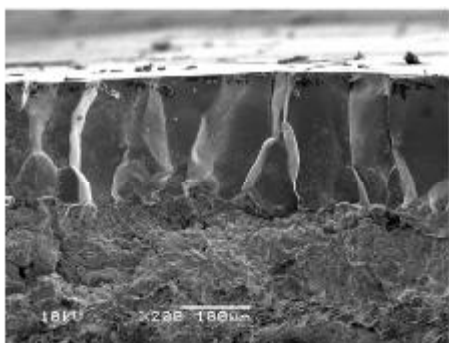
(b) 横截面未熔融颗粒形貌

图 1 纳米氧化锆热障涂层横截面形貌

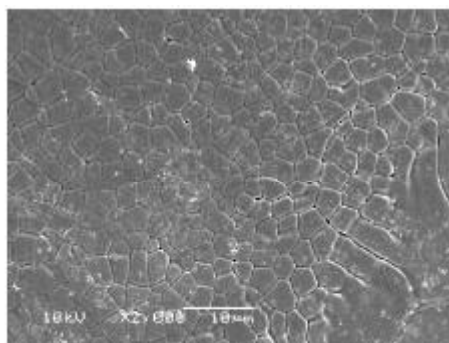
Fig. 1 FESEM micrographs of cross section of nanostructured zirconia TBCs

纳米氧化锆热障涂层经过激光重熔表面处理,其表面形貌发生了显著的变化。在纳米氧化锆热障涂层表面可以观察到的表面凹凸不平、组织不均匀致密以及孔径低于  $10\text{ }\mu\text{m}$  的孔隙等,经过激光重熔处理后完全消失了。激光重熔后的涂层表面非常光滑、均匀、致密,通过观察可以发现涂层颜色由喷涂态的淡灰色变为重熔态的玻璃透明状,其表面形貌的典型特征是存在网状微裂纹,但并没有扩展到重熔层的深处或者扩展到未重熔的涂层中。激光重熔涂层的

断面和表面高倍形貌如图 2 所示。从图 2(a)可以发现纳米氧化锆热障涂层激光重熔处理后其断面的组织特征都是柱状晶结构,柱状晶之间结合良好,非常致密,没有发现表面上的 1 级网状微裂纹扩展到重熔涂层深处或者未处理的涂层中。柱状晶的截面尺寸  $< 50 \mu\text{m}$ ,并且这些柱状晶截面呈典型的多边形。柱状晶呈明显的单向性生长,其生长方向垂直于重熔涂层的表面。图 2(b)为激光重熔涂层的表面高倍形貌,从图 2(b)中可以看出其表面形貌的典型特征是存在直径为  $3 \sim 5 \mu\text{m}$  的等轴晶,组织结构为断面柱状晶、表面等轴晶、表面网状微裂纹。在纳米氧化锆热障涂层断面上观察到的纳米晶粒,经过激光重熔处理后完全消失了。



(a) 涂层断面柱状晶



(b) 涂层表面等轴晶

图 2 激光重熔涂层的断面和表面形貌

Fig. 2 Surface and fracture morphology of as-glazed coating

## 2.2 显微硬度比较

三种热障涂层的硬度测试结果如表 3 所示。可以看出,常规氧化锆热障涂层、纳米氧化锆热障涂层及激光重熔涂层的硬度平均值分别为 505.3、874.6、1 726.9 HV。经分析认为,热障涂层的显微硬度和涂层的表面是否光滑、内部结构是否均匀致密以及涂层内部的微裂纹和孔隙含量是密切相关的。和常规氧化锆热障涂层相比,纳米结构涂层的表面和横截面上虽然存在微裂纹,但裂纹数量和裂纹尺寸都大为减少,并且裂纹扩展方向性不明显,涂层的孔隙率相对较低,主要为孔径低于  $10 \mu\text{m}$  的孔隙以及未熔融纳米颗粒之间的纳米级的小孔。激光重熔涂层表面非常光滑,涂层表面和横截面上非常致密,很难观察到

气孔,尤其是横截面上的微裂纹经过激光重熔处理后得到“愈合”。再者激光重熔涂层横截面上紧密排列的柱状晶对于显微硬度的提高也是非常有利的。

表 3 三种涂层硬度测试结果对比

Tab. 3 Comparison of results of microhardness measurement for different TBCs

试样	常规氧化锆涂层	纳米氧化锆涂层	激光重熔氧化锆涂层	HV
1	407.6	817.9	1954.1	
2	511.3	795.6	1642.5	
3	486.5	933.2	1797.5	
4	614.2	916.7	1704.3	
5	451.8	846.2	1639.8	
6	607.0	807.3	1594.4	
7	542.9	904.5	1590.8	
8	421.0	975.8	1891.8	
平均值	505.3	874.6	1726.9	

## 2.3 抗热冲击性能比较

常规氧化锆热障涂层、纳米氧化锆热障涂层及激光重熔涂层于  $1\ 000^\circ\text{C}$  的抗热冲击分别为 68、165 和 396 次;采用纳米氧化锆团聚粉末制备的涂层,其抗热冲击性能得到了明显提高,为常规涂层的 2.4 倍;激光重熔涂层为常规涂层的 5.8 倍。如果单从抗热冲击性能作为评判指标,激光重熔纳米氧化锆热障涂层的抗热冲击性能最好。以上三种热障涂层之所以展现出不同的抗热冲击性能,与涂层拥有不同的应力缓释机制是相关联的。

### 2.3.1 常规氧化锆热障涂层

(1)热应力:涂层表面和横截面上裂纹和大直径形状不规则的孔隙不利于吸收和释放热应力。

(2)粘接层氧化物:涂层中的裂纹和大直径形状不规则的孔隙为外界高温腐蚀介质提供了渗入到粘接层的通道,因此有利于粘接层氧化物的生长。

(3)相变应力:涂层抗热冲击失效后存在单斜相,因此抗热冲击试验过程中存在相变应力。

### 2.3.2 纳米氧化锆热障涂层

(1)热应力:涂层中的微裂纹可以有效缓释热应力;未熔融纳米颗粒以及小孔径孔隙可以有效的吸收热应力;涂层大量出现的晶界增加了涂层的韧性,不利于涂层中的裂纹扩展。

(2)粘接层氧化物:涂层较为致密,大尺寸的裂纹和孔隙大大减少,主要为微裂纹和孔径  $< 10 \mu\text{m}$  的孔隙,因此有利于阻碍外界腐蚀介质渗入到粘接层。

(3)相变应力:抗热冲击试验过程中不存在相变应力。

### 2.3.3 激光重熔纳米氧化锆热障涂层

(1)热应力:断面柱状晶定向外延生长,柱状晶结构之间存在一定的间隙,可以消除热应力引起的体

(下转第 105 页)