

大气等离子喷涂 SrZrO_3 热障涂层工艺与性能的研究

马伯乐^{1a,1b}, 马文^{1a,1b}, 黄威^{1a,1b}, 白玉^{1a,1b}, 贾瑞灵^{1a,1b}, 董红英^{1b,2}

(1. 内蒙古工业大学 a. 材料科学与工程学院, b. 化工学院, 呼和浩特 010051; 2. 内蒙古自治区薄膜与涂层重点实验室, 呼和浩特 010051)

摘要: **目的** 探究大气等离子喷涂制备 SrZrO_3 涂层的融化状态最好、沉积效率最高的最优工艺, 研究 SrZrO_3 热障涂层的热物理性能及其热循环寿命。 **方法** 采用大气等离子喷涂技术制备 SrZrO_3 热障涂层, 通过设计田口实验研究不同的喷涂工艺对粉末融化状况和沉积效率的影响, 采用扫描电镜观察涂层融化状况等。采用优化后的工艺制备厚涂层, 使用高温热膨胀仪和激光导热仪测试涂层的热膨胀系数、抗烧结性能以及热扩散系数。 **结果** 当喷涂距离为 90 mm 时, SrZrO_3 涂层沉积效率最高, 最大单遍喷涂厚度达到 15.3 μm ; 当喷涂距离为 100 mm 时, 涂层的融化状态最好。制备态 SrZrO_3 涂层中出现第二相 t-ZrO_2 , 1600 $^\circ\text{C}$ 热处理条件下, 随着热处理时间的延长, t-ZrO_2 逐渐消失, 热处理 360 h 后, m-ZrO_2 的质量分数逐渐增加至 27%。 SrZrO_3 涂层热膨胀系数为 $(8\sim 10)\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (200~1400 $^\circ\text{C}$), 随着热处理时间的延长, 涂层的热膨胀系数逐渐降低。 SrZrO_3 涂层的热导率随着热处理时间的延长先增加后减小, 热处理 360 h 后 SrZrO_3 涂层的热导率为 1.82 W/(m·K) (1000 $^\circ\text{C}$)。 $\text{SrZrO}_3/\text{YSZ}$ 双层涂层炉内循环 548 次后, 涂层整体脱落。 **结论** SrZrO_3 涂层最优喷涂工艺为电流 550 A、氩气流量 40 L/min、氦气流量 10 L/min、喷涂距离 100 mm、功率 35.8 kW。随着热处理时间的延长, 涂层中的第二相 m-ZrO_2 能够降低涂层的热膨胀系数和热导率。 $\text{SrZrO}_3/\text{YSZ}$ 双层涂层的循环次数远高于 SrZrO_3 单层涂层。

关键词: 大气等离子喷涂; SrZrO_3 ; 热障涂层; 相变

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.01.004

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2019)01-0017-07

Process and Properties of SrZrO_3 Thermal Barrier Coating Prepared by Atmospheric Plasma Spray

MA Bo-le^{1a,1b}, MA Wen^{1a,1b}, HUANG Wei^{1a,1b}, BAI Yu^{1a,1b}, JIA Rui-ling^{1a,1b}, DONG Hong-ying^{1b,2}

(1. a. School of Materials Science and Engineering, b. School of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China;

2. Inner Mongolia Key Laboratory of Thin Film and Coatings Technology, Hohhot 010051, China)

ABSTRACT: Objective To explore the optimum spray parameters of the SrZrO_3 coating prepared by atmospheric plasma spray to obtain the better melted coating with higher deposition efficiency and research the thermophysical properties and thermal cycling behavior of the SrZrO_3 coatings. **Methods** The SrZrO_3 thermal barrier coatings were prepared by atmospheric plasma

收稿日期: 2018-06-12; 修订日期: 2018-07-18

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 51462026, 51672136); 内蒙古自然科学基金 (No. 2017MS0503)

作者简介: 马伯乐 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面涂层技术。

通讯作者: 马文 (1973—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面涂层技术。

spray (APS). Taguchi design of experiments (DOE) was employed to investigate the effect of different spray parameters on powder melting and coating deposition efficiency; and a scanning electron microscopy (SEM) was used to analyze the melting status of the SrZrO_3 coating. Thick coating was prepared with the optimized spray parameters. And the thermal expansion coefficients, sintering shrinkage kinetics and thermal diffusivities of the SrZrO_3 coating were measured with high-temperature dilatometer and laser flash method, respectively. **Results** The highest deposition efficiency of the SrZrO_3 coating was obtained at a spray distance of 90 mm, with a maximum single-pass coating thickness of 15.3 μm ; while the coating melted more completely at a spray distance of 100 mm. The content of the secondary phase t-ZrO_2 developed in the as-sprayed SrZrO_3 decreased and disappeared gradually upon heat-treatment at 1600 $^{\circ}\text{C}$; while the content of m-ZrO_2 gradually increased to 27 wt.% after heat-treatment at 1600 $^{\circ}\text{C}$ for 360 h. The thermal expansion coefficients of the SrZrO_3 coating was $8\text{--}10\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (200 $^{\circ}\text{C}$ –1400 $^{\circ}\text{C}$), that decreased gradually upon heat-treatment. The thermal conductivity of the SrZrO_3 coating increased first and then decreased with the prolonged heat-treatment time, that was $1.82 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (1000 $^{\circ}\text{C}$) after heat-treatment for 360 h. The furnace cycling lifetime of the $\text{SrZrO}_3/\text{YSZ}$ double ceramic layer coating was 548 cycles with the fully spallation of the coating. **Conclusion** The optimum spray parameters of the SrZrO_3 coating are as follows: arc current 550 A, argon flow rate 40 L/min, hydrogen flow rate 10 L/min, spray distance 100 mm, power 35.8 kW. The thermal expansion coefficient and thermal conductivity of the SrZrO_3 coating decrease with an increase of the secondary phase m-ZrO_2 with the prolonged heat-treatment time. The thermal cycling lifetime of the $\text{SrZrO}_3/\text{YSZ}$ double ceramic layer coating is much longer than that of the SrZrO_3 single ceramic layer coating.

KEY WORDS: atmospheric plasma spraying; SrZrO_3 ; thermal barrier coating; phase transition

热障涂层是采用耐高温和低导热的陶瓷材料以涂层的方式与金属相复合,从而降低高温环境下金属表面温度的一种热防护技术^[1-3]。热障涂层应用于航空发动机高压涡轮叶片,可以显著降低涡轮叶片合金表面温度,大幅度延长叶片工作寿命,提高发动机推力和效率。目前使用的标准热障涂层材料是7%~8% Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 (YSZ),通常采用大气等离子喷涂(Atmospheric Plasma Spraying, APS)和电子束物理气相沉积(Electron-Beam-Physical Vapor Deposition, EB-PVD)技术制备涂层。YSZ涂层的最大不足之处就是长期使用温度不能超过1200 $^{\circ}\text{C}$ 。首先,在热障涂层使用过程中,由于YSZ涂层中存在大量氧缺陷,空气中的 O_2 很容易透过涂层并与粘结层中的金属元素发生氧化反应,生成热生长氧化物(Thermally Grown Oxide, TGO),最终导致涂层失效^[4-6]。其次,由于YSZ涂层在服役过程中发生 $\text{t}'\text{-ZrO}_2$ 相向 t-ZrO_2 相和 c-ZrO_2 相的转变,在降温过程中, t-ZrO_2 相转变为 m-ZrO_2 相,同时伴随0~4%的体积膨胀,导致涂层内应力增大,并最终导致涂层断裂和剥落失效。最后,YSZ涂层在1200 $^{\circ}\text{C}$ 以上易发生烧结,隔热效果降低,涂层热循环寿命迅速下降。

SrZrO_3 是一种具有钙钛矿结构(ABO_3)的材料,其较高的熔点、较低的热导率以及良好的化学相容性等使其成为热障涂层的候选材料之一^[7]。实验主要研究大气等离子喷涂(APS)制备 SrZrO_3 涂层中不同喷涂工艺对涂层质量的影响,通过设计田口实验优化等离子喷涂工艺,对不同工艺条件下涂层的相组成和沉积效率进行研究。采用优化后的工艺喷涂 SrZrO_3 厚

涂层用以研究涂层的热物理性能以及涂层的热循环性能。

1 试验

1.1 工艺探究和涂层测试

实验所用的 SrZrO_3 为自制热喷涂粉末,选用 SrCO_3 (99%, 西亚试剂, 中国)、 ZrO_2 (99.5%, 广东东方锆业有限公司, 中国)作为初始原料,按照化学计量比配成浆料,研磨,并进行喷雾造粒,将喷雾造粒粉末在1450 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理24 h。粉末的显微形貌如图1所示。

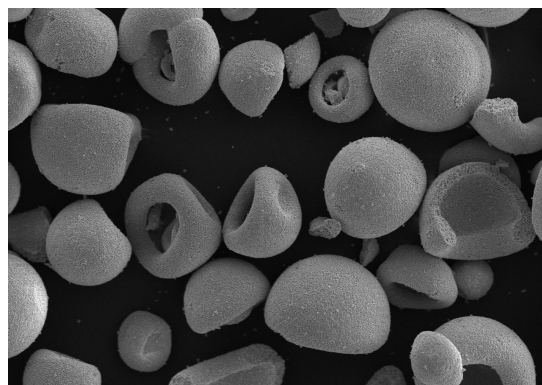


图1 粉末的显微形貌

将热处理后的造粒粉筛分得到45~100 μm 的喷涂粉用于等离子喷涂(MEDICOAT AG MC60)。工艺探索阶段采用 $\phi 25.4 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的碳钢作为基体,

厚涂层采用石墨基体（5 mm×30 mm×60 mm）。热循环性能测试样品采用镍基高温合金（IN718）作为基体，在基体表面先喷涂一层 150 μm 厚的粘结层（NiCoCrAlY），然后再喷涂 400 μm 厚的陶瓷层，其中双层样品的两陶瓷层厚度相同，且内层为 YSZ 涂层，外层为 SrZrO₃ 涂层。

影响涂层质量的三个主要喷涂工艺参数是电流、氩气流量和氢气流量。通过设计三因素两水平的田口实验对喷涂工艺进行探究，田口实验方案见表 1。按照表 1 的参数，分别在 90、100、110 mm 的喷涂距离下进行喷涂。根据涂层的融化状况和沉积效率优化工艺，制备 SrZrO₃ 厚涂层，将厚涂层置于马弗炉中 1600 ℃热处理 0~360 h，测试涂层的各项性能。

表 1 田口实验设计

工艺	电流/A	氩气/ (L·min ⁻¹)	氢气/ (L·min ⁻¹)	喷距/mm	样品编号
1 [#]	550	35	8	90/100/110	1/2/3
2 [#]	550	40	10	90/100/110	4/5/6
3 [#]	600	35	10	90/100/110	7/8/9
4 [#]	600	40	8	90/100/110	10/11/12

1.2 性能测试及组织观察

实验采用 X 射线衍射仪（D/MAX-2500/PC，日本理学株式会社）对热处理不同时间后 SrZrO₃ 厚涂层进行高温相稳定性分析。采用扫描电子显微镜（Quanta FEG 650，美国 FEI）对 SrZrO₃ 涂层的截面显微形貌进行观察分析。采用高温热膨胀仪（Netzsch DIL 402E，德国耐驰）测试热处理不同时间后 SrZrO₃ 厚涂层的热膨胀性能和 SrZrO₃ 制备态厚涂层抗烧结性能。为提高测试精度，测试样品的尺寸大小要求为长度 25 mm 且两端平行的长条状样品，测试范围为 30~1400 ℃，升温速率为 5 ℃/min，空气氛围。采用激光导热仪（LFA-427，德国耐驰）测试涂层的热扩散系数。样品厚度约 1 mm，大小为 10 mm×10 mm，测试前需在样品表面喷涂一层石墨，测试温度点为 30、200、400、600、800、1000、1200、1400 ℃，每个温度点分别测试三次，取平均值为该温度的热扩散系数。材料的热导率 λ 取决于比热容 C_p、热扩散系数 D_{th} 和密度 ρ 三者的乘积，如式（1）所示：

$$\lambda = D_{th} \times C_p \times \rho \tag{1}$$

式中：λ 为热导率，W/(m·K)；C_p 为定压比热容，J/(g·K)，根据柯普定律计算得到；D_{th} 为热扩散系数，mm²/s；ρ 为涂层样品密度，g/cm³，采用排水法测量。

将 SrZrO₃ 单层涂层和 SrZrO₃/YSZ 双层涂层进行炉内循环实验。将样品置于升降马弗炉内，炉内恒温 1121 ℃，样品在炉内保温 45 min，自然冷却 15 min，记录循环次数。涂层表面剥落面积达到涂层表面积的

20 %即判定涂层失效。

2 结果及分析

2.1 涂层的熔化状态

图 2 是根据表 1 设计的不同工艺条件下制备的 SrZrO₃ 涂层的截面显微形貌。其中，1[#]、4[#]、7[#]和 10[#]样品的喷涂距离为 90 mm，2[#]、5[#]、8[#]和 11[#]样品的喷涂距离为 100 mm，3[#]、6[#]、9[#]和 12[#]的喷涂距离为 110 mm。

粉末在等离子体火焰中的飞行速度随着喷涂距离的增大是先增加后减小^[8]。喷涂距离过小时（90 mm），因粉末加热不良，飞行速度较小，在涂层中撞击变形不充分，影响结合强度，沉积效率低，孔隙率增加。喷涂距离过大时（110 mm），已经加热到熔融状态的粉末在还未接触到零件表面时温度降低，飞行速度也开始降低，与基体的结合强度变差，涂层的孔隙率增加。可以发现，在其他工艺条件一定的前提下，喷涂距离为 100 mm 时，涂层的熔化状态比其他喷涂距离涂层的熔化状况好，说明 100 mm 的距离是该粉体比较合适的喷涂距离。

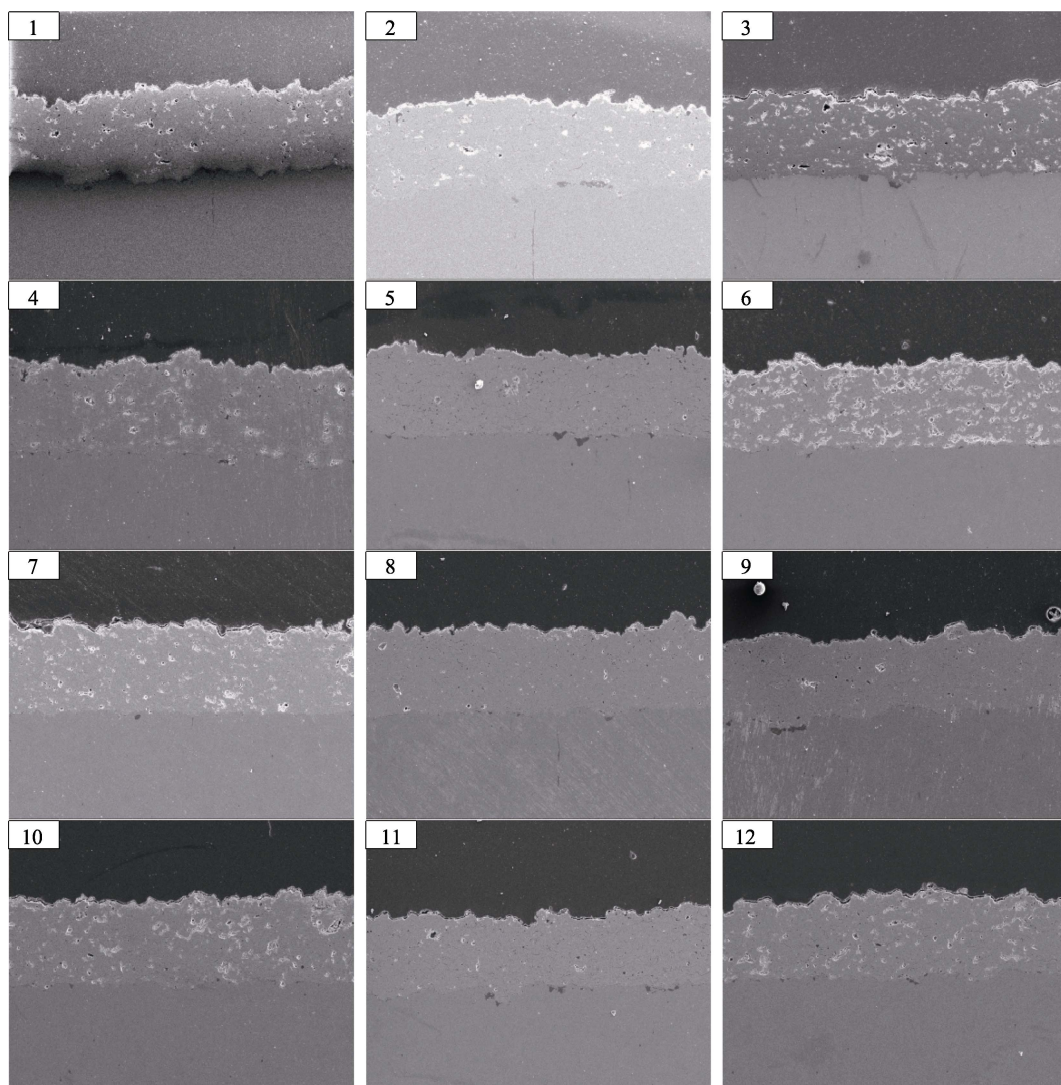
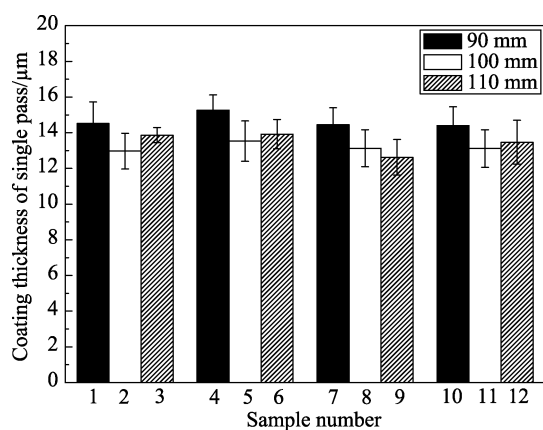
2.2 涂层的沉积效率

不同工艺条件下 SrZrO₃ 涂层的单遍沉积厚度如图 3 所示。可以看出，在其他工艺条件一定的前提下，当喷涂距离为 90 mm 时，涂层的单遍沉积厚度比其他喷涂距离大。在喷涂距离一定的条件下，2 号工艺是所有工艺中单遍沉积厚度最大的，最大沉积厚度出现在 4[#]样品，单遍涂层沉积厚度达到了 ~15.3 μm。

图 4 为不同因素（电流、氩气流量、氢气流量）对涂层沉积效率的信噪比影响。可以看出，不同喷涂距离下电流和氩气流量对沉积效率的影响是相同的，沉积效率随着电流的增加而减小，随着氢气流量的增加而增大。为得到沉积效率高的涂层，需要把田口实验中的信噪比最大化，因此在实验范围内，选用电流为 550 A、氩气流量为 40 L/min、氢气流量为 10 L/min、喷涂距离为 100 mm、功率为 35.8 kW 可以获得单遍沉积效率最高，融化状况最好的涂层。

2.3 涂层的相稳定性

图 5 是 1600 ℃热处理不同时间后 SrZrO₃ 涂层的 XRD 图谱。SrZrO₃ 涂层制备态主相为 SrZrO₃ 相和少量 t-ZrO₂ 相，这是由 APS 的喷涂工艺造成的，在喷涂过程中 SrO 的挥发量大于 ZrO₂ 的量，造成涂层成分发生变化^[9]。随着热处理时间的延长，5 h 时涂层中出现 m-ZrO₂，10 h 时 t-ZrO₂ 相完全消失。在热处理过程中，ZrO₂ 由四方相（t-ZrO₂）向单斜相（m-ZrO₂）转变，导致涂层中的 t-ZrO₂ 含量逐渐减少，直至消失。

图2 不同工艺制备的 SrZrO₃ 涂层的截面显微形貌图3 不同工艺条件下 SrZrO₃ 涂层的单遍沉积厚度

m-ZrO₂ 随着热处理时间的延长, 含量逐渐增加。热处理 360 h 后, 第二相 m-ZrO₂ 的质量分数达到 27%。

2.4 涂层的热膨胀性能

图 6 是 SrZrO₃ 涂层在 1600 °C 热处理不同时间后的热膨胀曲线。可以看出, SrZrO₃ 涂层热膨胀系数为

$(8\sim10)\times10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (200~1400 °C)。涂层的热膨胀系数在 750 °C 和 1150 °C 左右存在明显的拐点, 分别对应的是 SrZrO₃ 从正交结构向假四方结构和四方结构向立方结构之间的相变。制备态涂层的热膨胀曲线在 1000 °C 开始出现下降趋势, 一方面, 由于制备态涂层存在大量孔洞, 涂层发生烧结收缩, 导致涂层长度减小, 热膨胀系数减小; 另一方面, 由于等离子体火焰的温度较高, 制备态涂层存在一定的未成相、玻璃态的 SrZrO₃, 在升温过程中玻璃态 SrZrO₃ 逐渐成相, 体积减小, 导致涂层热膨胀系数曲线出现下降趋势。随着热处理时间的延长, 涂层的热膨胀系数逐渐降低, 这主要与涂层中第二相 ZrO₂ 的相变和含量变化有关。热处理前期涂层中含有少量 t-ZrO₂, 随着热处理时间的延长, ZrO₂ 在热处理过程中由 t-ZrO₂ 向 m-ZrO₂ 转变, m-ZrO₂ 的含量逐渐增加。由于 t-ZrO₂ 的热膨胀系数大于 m-ZrO₂^[10], 随着 t-ZrO₂ 含量逐渐减少, m-ZrO₂ 含量逐渐增加, 导致涂层的热膨胀系数逐渐降低。

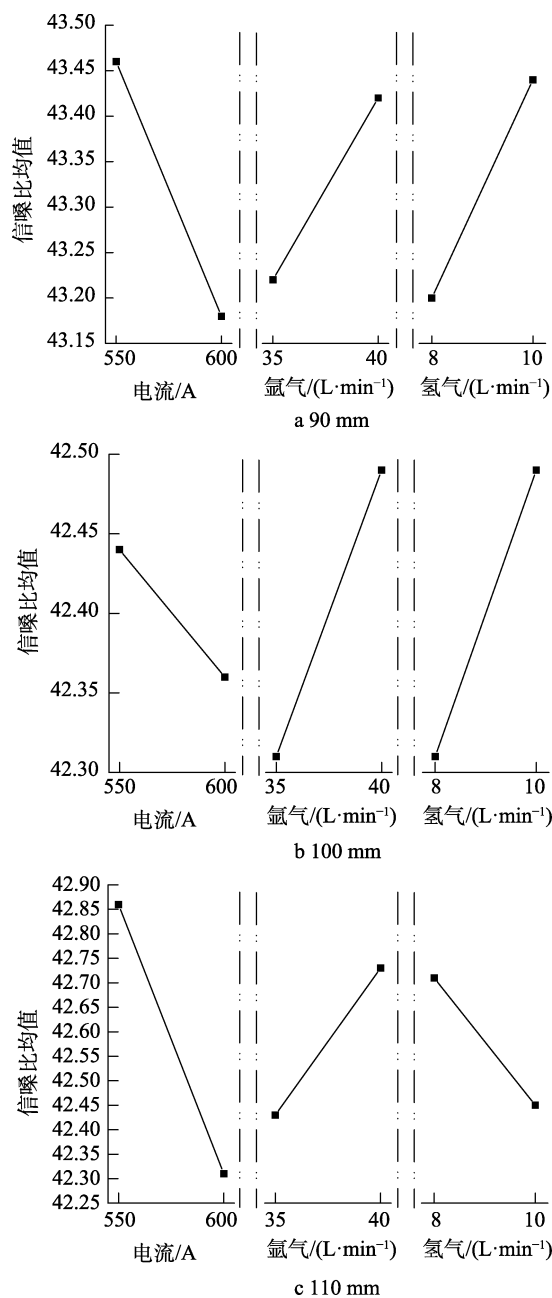
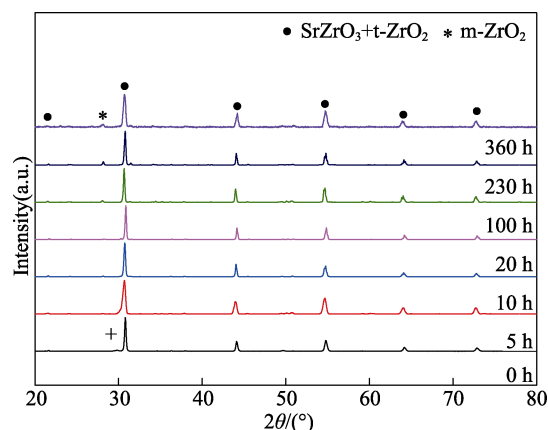
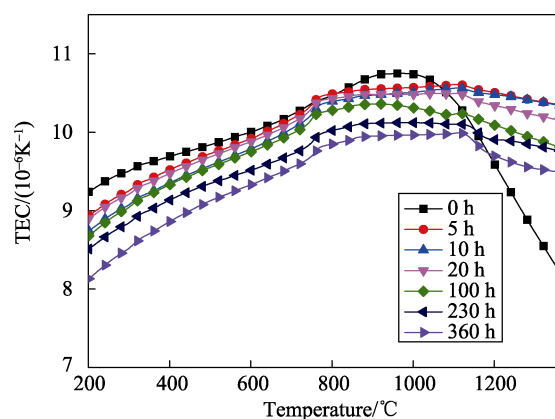


图 4 不同喷涂距离下不同因素对沉积效率的影响

图 5 热处理不同时间后 SrZrO₃ 涂层 XRD 图谱图 6 SrZrO₃ 涂层 1600 °C 热处理不同时间后的热膨胀曲线

2.5 涂层的热导率

图 7 是 1600 °C 热处理不同时间后 SrZrO₃ 涂层的热扩散系数曲线。涂层的热扩散系数在 800~1000 °C 左右开始呈现上升趋势, 这主要与陶瓷材料在高温下的半透明特性有关, 在高温条件下, 陶瓷材料对热辐射一定程度上是半透明的, 光子导热的贡献增大, 导致涂层的热扩散系数增大。在 0~20 h 时, SrZrO₃ 涂层的热扩散系数随着热处理时间的延长逐渐增大; 100~360 h 时, 热扩散系数出现整体下降趋势; 热处理 360 h 后, 涂层的热扩散系数为 0.56 mm²/s (1000 °C)。

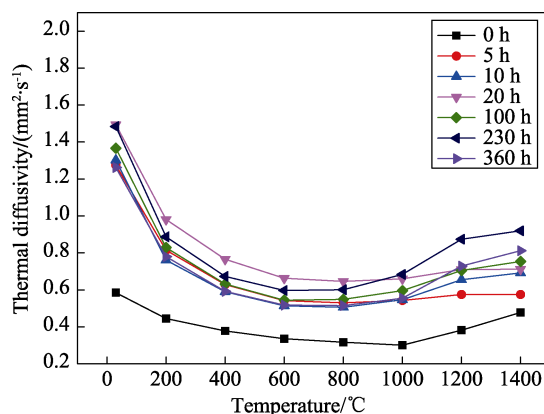
图 7 SrZrO₃ 涂层 1600 °C 热处理不同时间后的热扩散系数曲线

图 8 是 1600 °C 热处理不同时间后 SrZrO₃ 涂层的热导率曲线。热处理 360 h 后, SrZrO₃ 涂层的热导率为 1.82 W/(m·K) (1000 °C)。随着热处理时间的延长, SrZrO₃ 涂层热导率先增加后减小。热处理前期, 一方面, 由于涂层在热处理的过程中发生烧结, 层状结构消失, 气孔率下降, 涂层的热导率逐渐增加; 另一方面, 涂层中的第二相由制备态中的 t-ZrO₂ 逐渐转变为 m-ZrO₂, 而 m-ZrO₂ 的热导率是 t-ZrO₂ 的 1.28~1.91 倍^[11], 导致涂层在热处理前期的热导率升高。晶体中晶粒界面会引起格波的散射, 降低声子的平均自由程, 降低热导率^[12]。热处理后期, 涂层中存在大量的

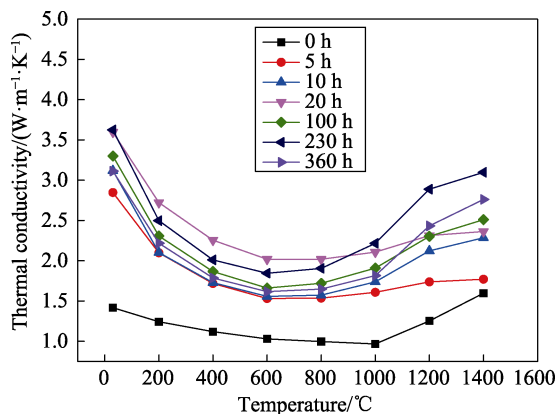


图8 SrZrO₃涂层1600 °C热处理不同时间后的热导率曲线
异相晶界,有效降低了声子的平均自由程,降低了涂层的热导率。

2.6 涂层的热循环性能

图9 为涂层热循环后的宏观形貌和截面显微形

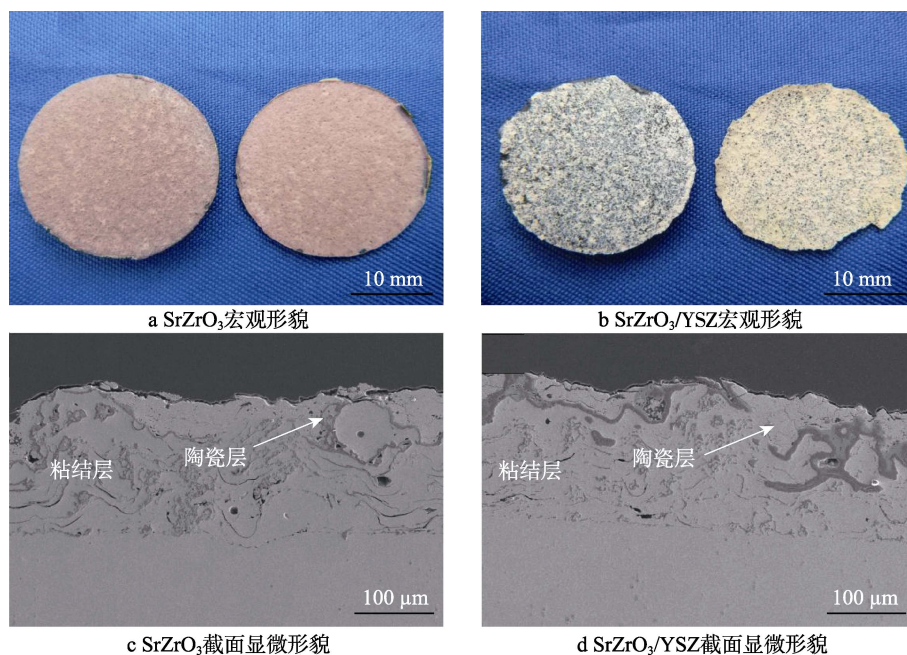


图9 涂层热循环后的宏观形貌和截面显微形貌

3 结论

1)制备 SrZrO₃ 涂层的优化喷涂工艺:电流为 550 A,氩气流量为 40 L/min,氢气流量为 10 L/min,喷涂距离为 100 mm,功率为 35.8 kW。

2) SrZrO₃ 制备态涂层含有第二相 t-ZrO₂,随着热处理时间的延长,t-ZrO₂ 逐渐减少至消失,m-ZrO₂ 的含量逐渐增加,热处理 360 h 后,第二相 m-ZrO₂ 的质量分数达到 27%。

3) SrZrO₃ 涂层的热膨胀系数为 $(8\sim10)\times10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (200~1400 °C),随着热处理时间的延长,涂层的

热膨胀系数逐渐降低。可以看出,SrZrO₃ 单层涂层和 SrZrO₃/YSZ 双层涂层的失效形式均为涂层整体剥落。这主要与涂层的循环条件有关,炉内循环时将涂层样品放置于马弗炉内,炉内温度相同且恒定,涂层与基体的热膨胀系数差异较大,在热循环过程中,涂层与粘结层因热膨胀系数不匹配发生脱落。SrZrO₃ 单层涂层循环 10 次后失效,SrZrO₃/YSZ 双层涂层循环 548 次后失效,SrZrO₃/YSZ 双层涂层的循环次数显著高于 SrZrO₃ 单层涂层。SrZrO₃ 涂层的热膨胀系数为 $(8\sim10)\times10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (200~1400 °C),等离子喷涂制备的 YSZ 涂层和粘结层(NiCoCrAlY)的热膨胀系数分别为 $10.7\times10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (200~1000 °C)和 $17.5\times10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (200~1000 °C)^[10]。双层结构能够有效降低陶瓷层与粘结层之间热膨胀系数不匹配而导致的热应力,减少涂层内部和涂层与粘结层之间裂纹的产生,提高涂层的热循环寿命。

热膨胀系数逐渐降低。

4) SrZrO₃ 涂层的热导率随着热处理时间的延长先增加后减小,热处理 360 h 后,SrZrO₃ 涂层的热导率为 1.82 W/(m·K) (1000 °C)。

5) SrZrO₃/YSZ 双层涂层循环 548 次后失效,SrZrO₃/YSZ 双层涂层的循环次数大大高于 SrZrO₃ 单层涂层。

参考文献:

[1] 郭洪波,宫声凯,徐惠彬. 新型高温/超高温热障涂层

- 及制备技术研究进展[J]. 航空学报, 2014, 35(10): 2722-2732.
- [2] RABIEI A, EVANS A G. Failure Mechanisms Associated with the Thermally Grown Oxide in Plasma-sprayed Thermal Barrier Coatings[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(15): 3963-3976.
- [3] AND D R C, LEVI C G. Materials Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2003, 33(1): 383-417.
- [4] NELSON W A, ORENSTEIN R M. TBC Experience in Land-based Gas Turbines[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1997, 6(2): 176-180.
- [5] MILLER R A, SMIALEK J L, GARLICK R G. Phase Stability in Plasma-sprayed Partially Stabilized Zirconia Ytria[J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1983, 62(12): 1355-1358.
- [6] TRICE R W, SU Y J, MAWDSLEY J R, et al. Effect of Heat Treatment on Phase Stability, Microstructure, and Thermal Conductivity of Plasma-sprayed YSZ[J]. *Journal of Materials science*, 2002, 37(11): 2359-2365.
- [7] 马文, 宋峰雨, 董红英, 等. Y₂O₃ 与 Gd₂O₃ 共掺杂 SrZrO₃ 热障涂层材料的热物理性能[J]. *无机材料学报*, 2012(2): 209-213.
- [8] 范金娟, 王全胜, 马壮. 喷涂距离对粒子飞行特征及变形程度的影响[J]. *材料工程*, 2003(z1): 193-194.
- [9] MA W, MACK D, MALZBENDER J, et al. Yb₂O₃ and Gd₂O₃ Doped Strontium Zirconate for Thermal Barrier Coatings[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(16): 3071-3081.
- [10] 曹学强. 热障涂层新材料和新结构[M]. 北京: 科学出版社, 2016
- [11] TRAEGER F, AHRENS M, VAßEN R, et al. A Life Time Model for Ceramic Thermal Barrier Coatings[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2003, 358(1-2): 255-265.
- [12] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.