

# 晶须增韧等离子喷涂陶瓷涂层的可控制备与热力学性能研究

王玉<sup>1</sup>, 胡永宝<sup>1</sup>, 柳琪<sup>1</sup>, 于方丽<sup>2</sup>, 白宇<sup>1</sup>

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049)

(2. 西安航空学院 材料工程学院, 陕西 西安 710077)

**摘要:** 针对新一代航空发动机和重型燃气轮机对长寿命、高韧性热障涂层的迫切需求, 通过喷雾造粒法制备了长径比为10的ZrO<sub>2</sub>晶须复合YSZ喷涂粉末, 采用超音速等离子喷涂(SAPS)技术制备了YSZ/ZrO<sub>2</sub>晶须增韧陶瓷复合涂层, 对复合涂层的工艺参数进行优化, 研究了熔融指数对陶瓷复合涂层微观结构的影响规律; 通过狭缝法收集单个摊片的实验, 阐明了ZrO<sub>2</sub>晶须增韧YSZ陶瓷涂层的形成机理, 建立了晶须增韧陶瓷涂层的微观结构与热力学性能间的内在关系。基于晶须弥散分布于复合涂层未熔颗粒区的特征, 相比纳米结构YSZ涂层, YSZ/ZrO<sub>2</sub>晶须增韧陶瓷复合涂层的断裂韧性与热循环寿命均提高1倍。

**关键词:** 热障涂层; 晶须; 增韧; 超音速等离子喷涂; 热力学性能

中图分类号: TG174.442<sup>+</sup>.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)05-1741-11

热障涂层(thermal barrier coatings, TBCs)广泛应用于航空发动机、燃气轮机、高端控制阀等热端部件表面, 是具有热防护和热阻挡作用的功能化涂层<sup>[1,2]</sup>。热障涂层在服役过程中会承受机械载荷、热应力或残余应力、烧结和热震等作用, 导致其不可避免地发生失效。因此, 解决发动机叶片上热障涂层的失效问题成为当前热障涂层领域的研究重点<sup>[3,4]</sup>。相比较其他失效模式, 陶瓷表层脆性大、断裂韧性低被认为是涂层失效的主要原因之一<sup>[5,6]</sup>。因此, 提高陶瓷涂层的断裂韧性成为解决TBCs失效问题的关键。

目前, 提高陶瓷涂层断裂韧性的方法很多, 比如第二相颗粒增韧、诱导相变增韧、自增韧、以及纤维(晶须)增韧等<sup>[7]</sup>。晶须增韧是最常用的一种增韧方式, 这是基于晶须拥有比较完整的结构, 内部存在较少的位错等缺陷, 导致其一些力学性能指标均近似于理想晶体<sup>[8-10]</sup>。晶须增韧强化机理主要包括以下3种:

(1) 裂纹偏转: 这一机理是由于在裂纹扩展过程中, 当裂纹前端遇到晶须时, 裂纹会向晶须-基体界面偏转, 绕过晶须继续扩展。裂纹偏转使得裂纹面不再与外加应力垂直, 若想进一步扩展则必须提高裂尖应力强度; 此外, 裂纹偏转能够延长裂纹扩展路径, 消耗更多的断裂能, 进一步起到增韧化作用<sup>[11]</sup>。(2) 晶须桥联: 在外加应力作用下陶瓷基复合材料萌生裂纹,

裂纹遇到晶须时可能发生穿晶断裂, 亦有可能绕过晶须而形成摩擦桥, 即互锁现象, 晶须在裂纹尖端尾部形成一个桥接区。此时, 桥联晶须承受外加载荷, 产生垂直于裂纹表面的闭合应力, 进一步有效阻止裂纹的扩展, 最终起到增韧补强作用<sup>[12]</sup>。(3) 晶须拔出: 所谓的晶须拔出效应通常出现在裂尖尾部的晶须-基体界面解离区, 基体开裂时应力传递到晶须-基体界面。当应力超过基体剪切屈服强度时, 由于晶须的抗拉强度相对较高而不致发生断裂, 晶须此时将从基体中拔出。晶须拔出将使应力分散传递给晶须, 依靠界面摩擦而吸收断裂功, 在发生拔出的同时消耗断裂能, 从而达到增韧的效果<sup>[13]</sup>。此外, 陶瓷晶须的尺寸也影响着其强度, 一般随着长径比的增加而降低<sup>[14]</sup>。因此, 较小长径比的晶须作为增韧涂层的材料要比较长径比的纤维更适合涂层高温重载的工作环境。

目前, 晶须增韧陶瓷涂层的制备方法包括化学气相沉积<sup>[15,16]</sup>、液相喷涂法<sup>[17,18]</sup>、等离子喷涂法<sup>[19-21]</sup>、水热法<sup>[22]</sup>、静电纺丝法<sup>[23]</sup>。化学气相沉积法主要应用于原位生长的晶须增韧涂层, 液相法喷涂制备的复合涂层面临着内部结构疏松孔隙较大等问题。因此, 相比较前2种方法, 等离子喷涂技术可将陶瓷、合金、金属等材料加热到熔融或半熔融状态, 并以高速撞击经过预处理的工件表面, 高效、低成本、大面积的制备高性能陶瓷涂

收稿日期: 2021-07-10

基金项目: 国家自然科学基金(52005388); 国家重点研发计划(2018YFB2004002); 中国博士后基金(2019M653598); 陕西省自然科学基金(2019TD-020, 2019JQ-586, 2020JM-631)

作者简介: 王玉, 女, 1988年生, 博士, 西安交通大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049, E-mail: wangyu0730@mail.xjtu.edu.cn

层<sup>[24,25]</sup>。相比较普通等离子喷涂技术,超音速等离子喷涂技术 (supersonic atmospheric plasma spraying, SAPS) 由于其内部的拉伐尔喷嘴可使电弧受到强烈压缩,引起高能量密度的等离子射流,进而促使射流中的粒子飞行速度达到超音速<sup>[26]</sup>。为保证喷涂粒子中晶须的特征并防止其完全熔化,制备晶须增韧陶瓷涂层核心在于复合粉末的制备,研究表明通过喷雾造粒将其包裹于喷涂粉体的内部是一种切实可行的方法<sup>[20,27]</sup>。

基于此,本研究首先通过熔盐法自制了较小长径比的氧化锆晶须,再通过喷雾造粒法制备了氧化锆晶须复合 YSZ 的喷涂粉体,最后采用 SAPS 技术制备了 YSZ/ZrO<sub>2</sub> 晶须增韧陶瓷复合涂层。对氧化锆晶须增韧陶瓷涂层的工艺参数进行了优化,并分析了晶须增韧陶瓷涂层的形成机理,建立了晶须增韧陶瓷涂层的微观结构与热力学性能间的内在关系,从物理化学本质上解决陶瓷涂层脆性过大问题,为航空发动机所需的高性能热障涂层的制备提供理论基础及实验技术支撑。

## 1 实验

### 1.1 ZrO<sub>2</sub> 晶须的制备

采用熔盐法制备 ZrO<sub>2</sub> 晶须,首先称取一定比例的氧氯化锆、磷酸三钠和氟化钠,进行均匀混合。随后在 900 °C 的条件下烧结 6 h; 将烧结后的固体经过超声分散、去离子水反复清洗、抽滤、干燥得到 ZrO<sub>2</sub> 晶须。如图 1b 所示,晶须的长径比在 10 左右。

### 1.2 YSZ 包裹 ZrO<sub>2</sub> 晶须复合粉末的制备

喷雾干燥法是将粉浆或溶液通过蠕动泵喷入造

粒塔,在喷雾干燥塔内热风的作用下,粉浆或溶液干燥、团聚,从而得到球状团聚的造粒方法。喷雾造粒主要包括 3 个步骤:浆料制备、喷雾造粒、粉末烧结。其中原始 YSZ 粉末如图 1a 所示,所制备的粉末形貌如图 1c 所示,从图中可看出,复合粉末的粒径为 5~20 μm; 从复合粉末的高倍照片可知(见图 1d), ZrO<sub>2</sub> 晶须分布于纳米结构的 YSZ 粉末间,部分包裹于 YSZ 内部。

### 1.3 晶须增韧热障涂层的制备

采用超音速等离子喷涂技术制备晶须增韧复合涂层,具体装置如图 2 所示。YSZ/ZrO<sub>2</sub> 复合熔滴在射流中的传热传质基本经历 4 个阶段:首先,复合熔滴从喷枪中喷出、熔滴的表面烧结、熔化、细化,随后细化后熔滴撞击、铺展、凝固结晶堆垛形成涂层。通过这一过程,制备了表 1 所示的纳米结构 YSZ 和 YSZ/ZrO<sub>2</sub> 晶须复合陶瓷涂层,所有涂层的具体喷涂工艺参数如表 1 所示。

熔融指数 (*M.I.*) 定义为熔滴的飞行时间  $\Delta t_{\text{fly}}$  与熔滴完全熔化所需要时间  $\Delta t_{\text{melt}}$  的比值,定量描述熔滴在等离子射流中的熔化状态,具体计算表达式如下<sup>[28]</sup>:

$$M.I. = \Delta t_{\text{fly}} / \Delta t_{\text{melt}} \quad (1)$$

$$\Delta t_{\text{fly}} = 2D / v_p \quad (2)$$

$$\Delta t_{\text{melt}} = r_p^2 L \rho_p / 6k(T_s - T_m) \quad (3)$$

$$M.I. = 12kD(T_s - T_m) / r_p^2 L \rho_p v_p \quad (4)$$

式中,  $D$  为喷涂距离, m;  $k$  为热导率,  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ;  $T_s$  为熔滴的表面温度, K;  $T_m$  为熔点, K;  $r_p$  为熔滴半径, m;  $L$  为熔化潜热,  $\text{J kg}^{-1}$ ;  $\rho_p$  为密度,  $\text{kg m}^{-3}$ ;  $v_p$  为飞行速度,  $\text{m s}^{-1}$ 。

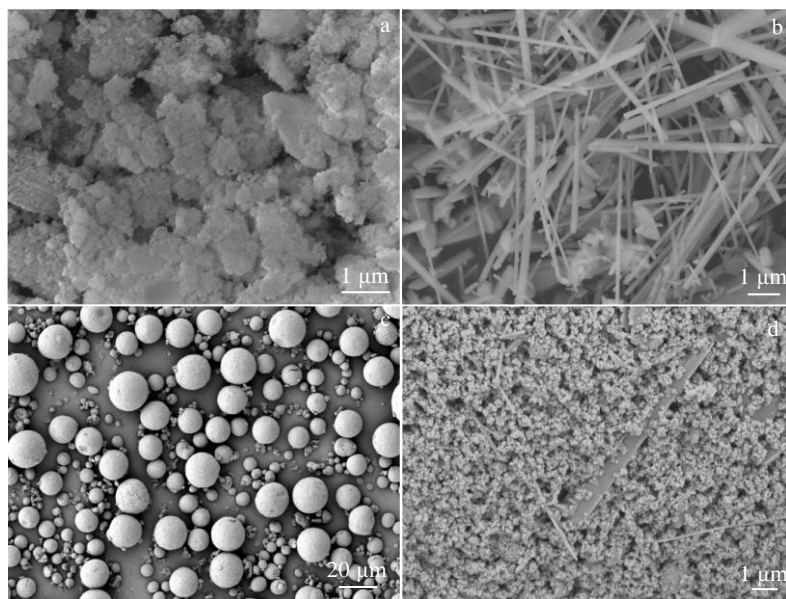


图 1 原始喷涂粉末 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of original feedstock powders: (a) nanostructured YSZ, (b) ZrO<sub>2</sub> whisker, and (c, d) YSZ/ZrO<sub>2</sub> composite powder

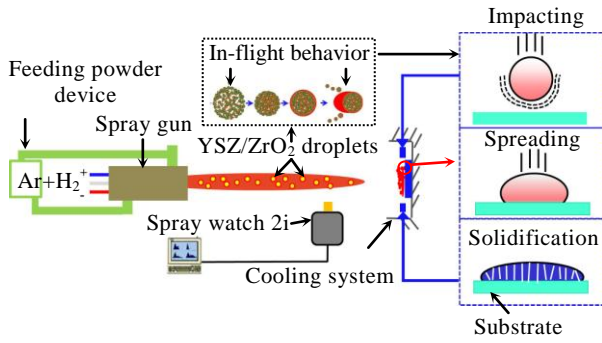


图 2 超音速等离子喷涂装置

Fig.2 Schematic of supersonic atmospheric plasma spraying

表 1 YSZ 和 ZrO<sub>2</sub> 晶须增韧复合涂层的工艺参数

Table 1 Spraying parameters for YSZ and ZrO<sub>2</sub> whisker toughened composite coatings

Coating	Power/ kW	Temperature/°C	Velocity/ m·s <sup>-1</sup>	Melting index	
S1	YSZ	65	3245.39 ± 3.61	380.88 ± 0.33	0.697
W1	YSZ/ZrO <sub>2</sub>	49.5	2853.90 ± 3.94	183.41 ± 0.71	0.465
W2	YSZ/ZrO <sub>2</sub>	65	3242.03 ± 2.49	387.91 ± 2.05	0.682
W3	YSZ/ZrO <sub>2</sub>	71.5	3523.83 ± 4.63	450.67 ± 1.95	0.880

### 1.4 晶须增韧热障涂层的热力学性能测试

采用显微硬度仪来测试复合涂层的显微硬度及断裂韧性。显微硬度采用标准的 Vickers 金刚石压头，对抛光后的涂层截面加压，加压载荷为 9.8 N，载荷保持时间 10 s。测试时确保每 2 个压痕之间的长度大于压痕长度的 5 倍，每个试样至少有 10 个有效压痕值，涂层的断裂韧性通过以下公式计算得出<sup>[29]</sup>：

$$K_c = 2 \times 0.0319 \left( \frac{P}{a\sqrt{L}} \right) \quad (5)$$

式中， $K_c$  为涂层的断裂韧性，MPa m<sup>1/2</sup>； $P$  为试样的压头载荷，N； $a$  为 2 个压痕对角线长度的一半，m； $L$  为径向和边缘裂纹的总长度，m。

复合涂层热循环寿命评估通过淬水热循环、火焰加热涂层表面 2 种方法进行。其中淬水热循环性能测试采用高温水冷的方式模拟涂层的实际工况。具体实验方法是将试样放入温度为 1100 °C 的电阻炉内保温 10 min 后立即淬水（去离子水，控制水温在 20 ± 5 °C 条件下）冷却，此为 1 次循环，如此往复循环，以检测涂层的抗热震性能，当陶瓷层出现 5% 明显剥落即视为失效。火焰加热涂层表面的热循环性能通过自研的高温火焰热冲击实验台，具体装置如图 3 所示，以此来检测涂层 1000 °C 下的抗热冲击性能<sup>[30]</sup>。

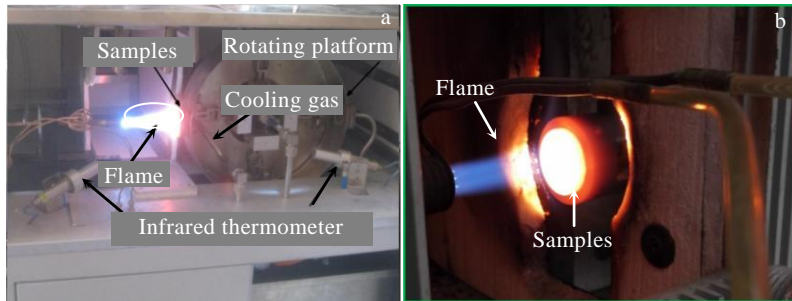


图 3 火焰加热热循环性能的测试装置

Fig.3 Device of flame heating samples during thermal cycle test: (a) testing device and (b) flame heating

## 2 分析与讨论

### 2.1 晶须增韧复合涂层的微观结构

图 4 为不同喷涂态涂层的截面形貌。W1、W2 及 W3 分别对应不同功率下的涂层。从图中可看出，颜色较浅的白色区域为熔化再结晶区，颜色较深的灰色区域为未熔区，黑色部分则为孔隙。其中，未熔颗粒镶嵌分布于熔化再结晶区，组成了“双模式”结构涂层。3 种不同功率涂层内部未熔区之间都存在大量的纳米颗粒。

图 5 为氧化锆晶须掺杂复合涂层的未熔颗粒含量与孔隙率。其是通过 image-pro-plus 软件处理得到的未

熔区和孔隙的二值图，通过二值图中阴影部分面积计算得到未熔颗粒含量及孔隙率。经统计，S1 涂层的未熔颗粒含量为(33.8 ± 4)%，孔隙率为(1.2 ± 0.8)%；W1 涂层的未熔颗粒含量为(60.2 ± 10)%，孔隙率为(2.2 ± 1.5)%；W2 涂层的未熔颗粒含量为(35.6 ± 7.4)%，孔隙率为(2.4 ± 1)%；W3 涂层的未熔颗粒含量为(14.2 ± 4.8)%，孔隙率为(1.8 ± 0.8)%；通过 W1~W3 内部缺陷含量的比较，可知随着功率的增大，孔隙率的变化呈减小趋势。而未熔颗粒含量随着功率的增加而急剧降低，这表明增加喷涂功率将增大超音速等离子焰流中熔滴的速度和温度，进而使得熔融指数从 0.697 增加到 0.880，较高的熔融指数将导致熔滴较高的熔化程度。

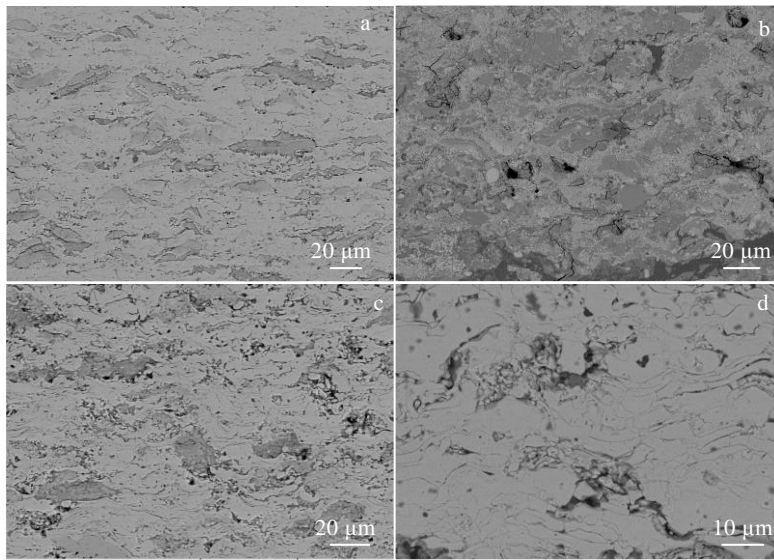


图 4 不同喷涂态涂层的截面 SEM 照片

Fig.4 Cross-sectional SEM images of as-sprayed coatings: (a) S1, (b) W1, (c) W2, and (d) W3

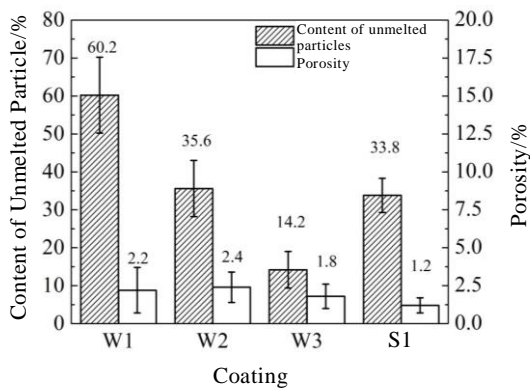


图 5 图像分析法所得喷涂态涂层未熔颗粒含量与孔隙率

Fig.5 Content of unmelted nano-particles and porosity of as-sprayed coatings via the image analysis method

此外，对于同等功率的 S1 与 W2 涂层，不添加晶须时，未熔颗粒含量减少 2%，孔隙率减少 1%。添加氧化锆晶须后，对未熔颗粒含量的影响不大。这是由于晶须的添加并不改变复合粉末整体的熔点与熔滴的热导率，当相同功率粒子飞行时的温度相近时，粒子的熔融指数与熔化时间接近，因此得到类似的涂层形貌，进而导致相近的未熔颗粒含量。

图 6 为不同涂层的未熔区高倍照片及断口形貌图。由图 6a 和 6b 可看出，S1 涂层中未熔颗粒区由一些未熔的纳米结构粉末组成，这一结构类似于我们之

前制备的“多模式”纳米结构涂层<sup>[30,31]</sup>。此外，对 S1 涂层进行了 TEM 观察，从图 6c 进一步看出未熔区内部晶粒尺寸为 10~90 nm。图 6d 为原始喷涂粉末的 TEM 照片，可知其晶粒尺寸为 10~90 nm，表明 S1 涂层中的未熔区保留了原始喷涂粉末的纳米结构特征。从图 6e 和 6f 可看出，低功率的 W1 涂层存在着大量的未熔颗粒区，同时未熔区清晰地看到晶须的存在与分布状态，并且晶须的取向呈各向异性。高倍的断面照片也证实了大量晶须分布于未熔纳米结构区。图 6g 和 6h 中的 W2 涂层未熔区也可观察到一部分的棒状晶须，整体呈现弥散均匀分布的状态。与 W1 相比，晶须在 W2 涂层中的含量明显降低，但可以看出涂层层间结合的明显提升，也并未出现图 6b 中的粗糙裂纹。此外，从断面形貌中也发现了许多柱状晶，未熔颗粒则夹杂在柱状晶之间。

图 6i 和 6j 为高功率工艺参数制备的 W3 涂层。从图中可看出，具有一定长径比的晶须结构几乎不存在于涂层的未熔颗粒与熔化再结晶区，仅看到少量的短棒状氧化锆晶须。从断面形貌中进一步可发现层片状结构，且每层中含有大量的柱状晶。这些柱状晶来源于熔滴超高速撞击到基体后的极快速铺展及凝固结晶<sup>[32]</sup>。此外，从图中也看出，未熔颗粒区相比于 W1、W2 涂层明显减少，可知喷涂功率的提高有利于飞行熔滴温度及速度的提高<sup>[33]</sup>，进而引起熔化程度的增加，导致未熔颗粒区与晶须的降低。

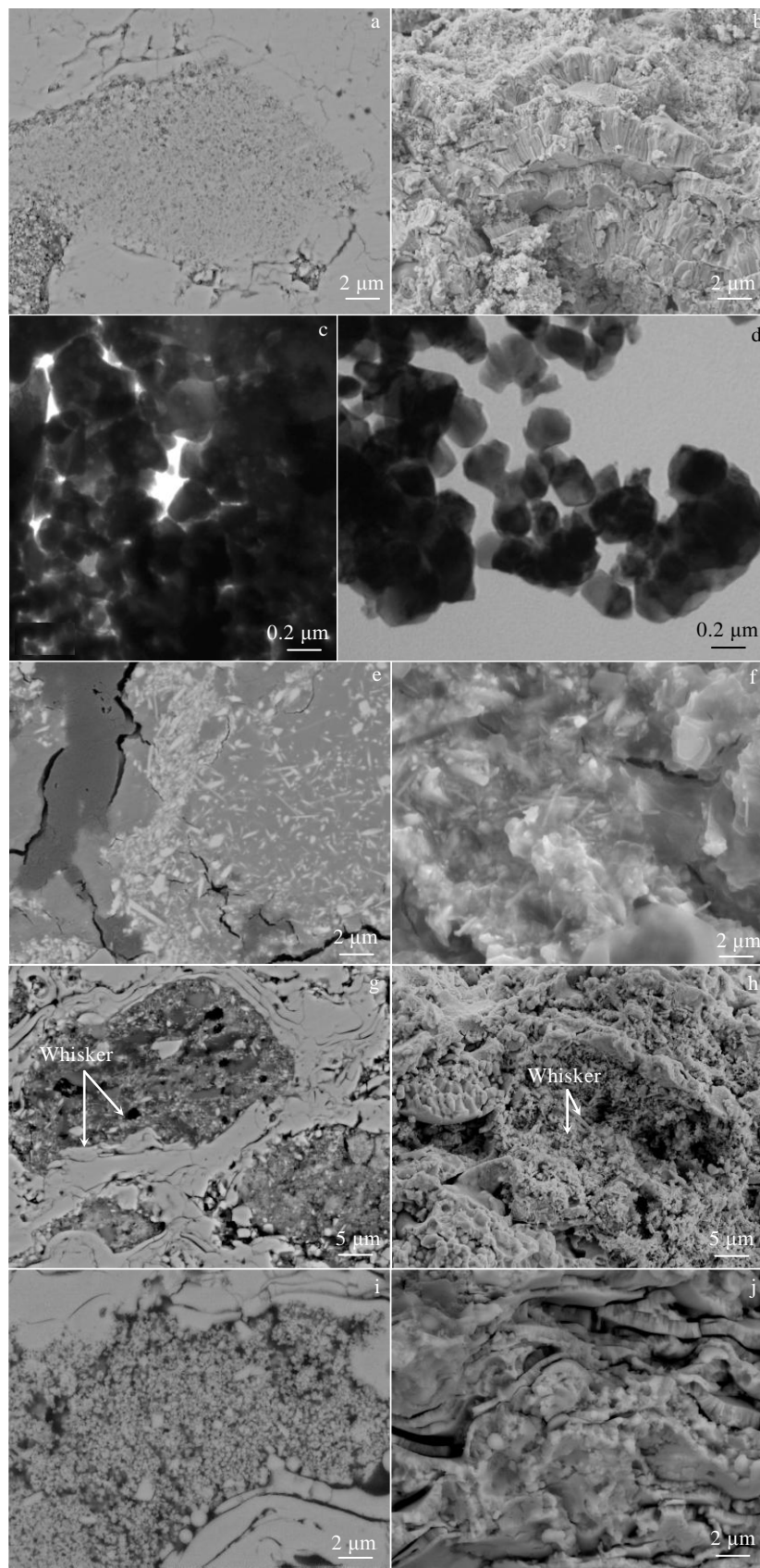


图 6 不同涂层未熔区截面、断口 SEM 照片及截面 TEM 照片

Fig.6 Cross-sectional and fractured SEM (a,b,e~j)/TEM (c,d) images of as-sprayed coatings at the unmelted nano-particles region: (a, b) S1, (c, d) S1 and YSZ original powder, (e, f) W1, (g, h) W2, and (i, j) W3

此外,对于同一功率下的 S1 与 W2 涂层来说(见图 6a~6d 和 6g~6h),添加晶须的未熔颗粒区形貌与未添加晶须存在着一定的差异。这是由于晶须的尺寸要远大于纳米颗粒的尺寸,导致 W2 涂层中晶须在未熔颗粒内部错综复杂的排列增大了其内部孔隙。未熔的棒状晶须出现在柱晶层间时造成的孔隙要远大于层间的纳米未熔颗粒带来的孔隙,这也是 S1 涂层的孔隙率要比 W2 涂层的孔隙率低 1 倍的原因。

## 2.2 晶须增韧复合涂层的形成机理

图 7a 和 7b 为 W1 喷涂功率下收集的单个粒子,较低功率时超音速离子的焰流温度和速度都相对较低,根据涂层截面未熔颗粒的二值图得出未熔颗粒的含量在 60% 左右,从图 7a 中的 W1 摊片的未熔区、图 7b 摊片中心及飞溅边缘区都发现了大量的棒状晶须。

图 7c 和 7d 为 W2 喷涂功率下收集的单个粒子(摊片),由图 7c 可看出,熔融的粒子周围堆叠着未熔的颗粒,图 7d 是图 7c 中白色圆圈处的放大图,可看出在熔化的区域内部也分布着具有一定长径比的晶须,而且发现两处裂纹在扩展到晶须处停止,表明晶须吸收了裂纹扩展的能量,消除了裂纹尖端的应力,在熔

滴铺展过程中晶须的桥联作用有效地阻碍了裂纹的扩张。此外,摊片中间及边缘处也出现了一些孔洞,这是由于熔滴以一个初速度撞击基底的瞬间,熔滴与基底之间的空气来不及逃逸被嵌入在熔滴内,随着熔滴铺展,空气层迁移在中心部位聚集达到一定压力后向外破裂形成孔洞<sup>[34,35]</sup>。

图 7e 和 7f 为 W3 功率下所收集摊片的扁平形貌,当功率较高时,导致飞行粒子较高的温度和速度,可以看出熔滴边缘飞溅较为明显,呈现出针状及枝状形貌,表明熔滴的熔化及熔滴撞击基底后的铺展都比较充分。

综上,通过改变氧化锆晶须掺杂复合涂层制备过程中的工艺参数设计出了 3 种不同结构的复合涂层。功率最低的一组涂层结构与我们最初设计涂层的结构最为相似,但是由于其较多未熔区导致涂层内部结构过于疏松,使得涂层内部存在明显缺陷。功率最高的一组涂层则呈现柱状晶结构,显示出较高致密性及较低孔隙率。但是由于功率过高,很大程度将破坏了具有一定长径比的晶须结构,即便是在涂层的未熔区内也较难发现具有一定长径比的氧化锆晶须。因此,经

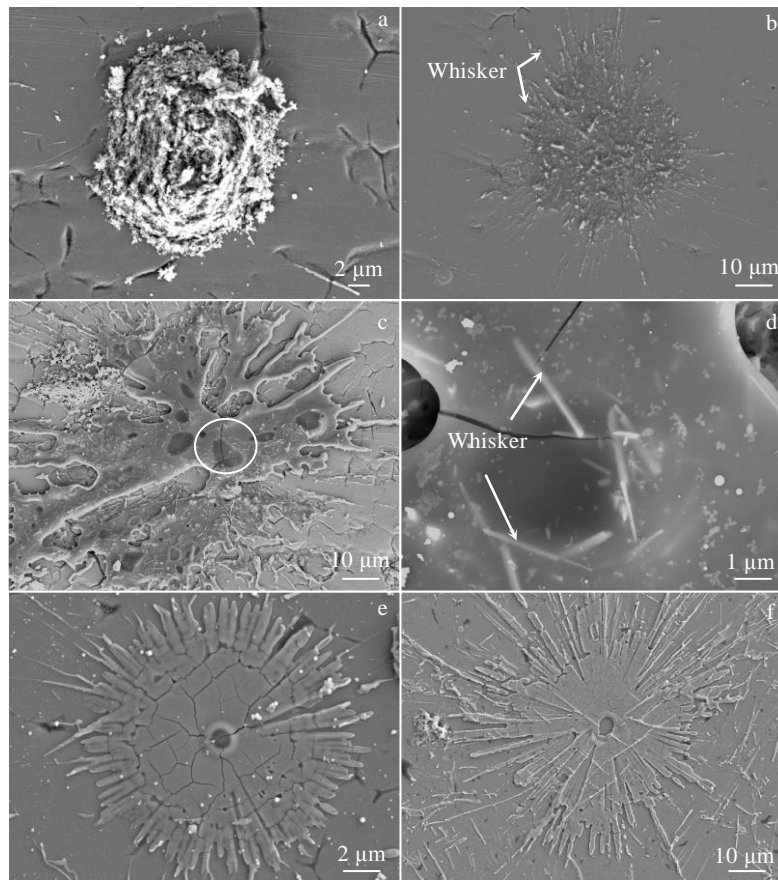


图 7 狭缝法收集不同参数下单个摊片的形貌

Fig. 7 Splat morphologies of different spraying parameters via a V-shaped shield collection: (a, b) W1, (c, d) W2, and (e, f) W3

过对比这 3 种复合涂层，最优的是中等功率下获得的 W2 涂层。尽管在熔化区域较好的柱状晶层间未能找到氧化锆晶须存在的证据，但晶须基本弥散分布于未熔区，且在这个功率下晶须的掺杂依旧能够保留纳米涂层的结构属性。之前的研究表明这种纳米结构涂层将显示出优异的热力学性能<sup>[36]</sup>。

### 2.3 复合涂层的断裂韧性

图 8 为 S1 和 W2 涂层的断裂韧性，不添加晶须的 S1 涂层的断裂韧性为  $1.51 \text{ MPa m}^{1/2}$ ，W2 涂层则为  $2.53 \text{ MPa m}^{1/2}$ 。图 9 为涂层维氏压痕显微形貌，可知晶须的添加抑制了水平裂纹的扩展，使得涂层的断裂韧性提高将近 1 倍。从微观形貌上可知，S1 涂层更加致密，裂纹扩展到未熔颗粒时并未发生偏转。

晶须对于 W2 涂层的增韧体现在两方面：一是在熔化较好的区域内部存在着一定含量的晶须，当裂纹扩展到晶须处，晶须吸收了大量的能量，阻碍了其继续延伸。另一方面，晶须在未熔颗粒内部尺寸比纳米 YSZ 颗粒大很多，使得晶须与 YSZ 粉末在未熔区域内错综复杂的排布，导致整个区域结构较为疏松，裂纹在经过 W2 涂层疏松的未熔颗粒区后，未熔颗粒可对裂纹进行捕获、阻碍裂纹扩展并改变其扩展方向<sup>[37,38]</sup>。

### 2.4 复合涂层的热循环性能

图 10 为 S1 涂层和 W2 涂层在  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  保温 10 min 后水冷的热震循环性能。其中，S1 涂层在循环 40 次时开始出现剥落，W2 涂层经过 95 次循环后开始出现剥落。2 种涂层都是从边缘的应力集中处开始剥落，W2 涂层只在边缘区域少量脱落，从热震循环性能结果可知氧化锆晶须的添加可以提高 YSZ 涂层的抗热震性能。此外，由于晶须与原始纳米粉末同属一种材料，在热膨胀系数一致的情况下，陶瓷层内部不会因为热膨胀行为差异而导致涂层剥落。

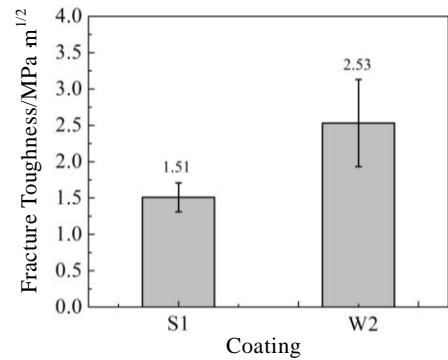


图 8 不同涂层的断裂韧性

Fig.8 Fracture toughness of different coatings

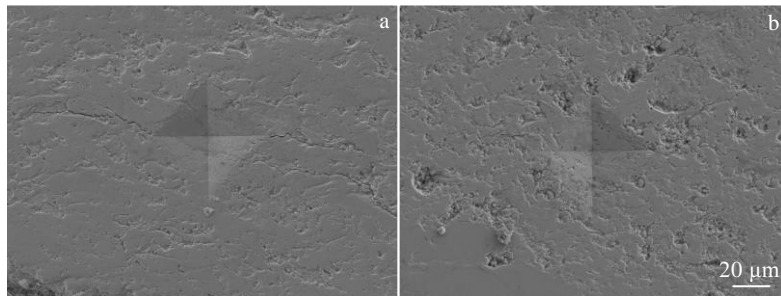


图 9 喷涂态涂层维氏压痕显微形貌

Fig.9 Indentation morphologies of Vickers hardness for as-sprayed S1 (a) and W2 (b) coatings

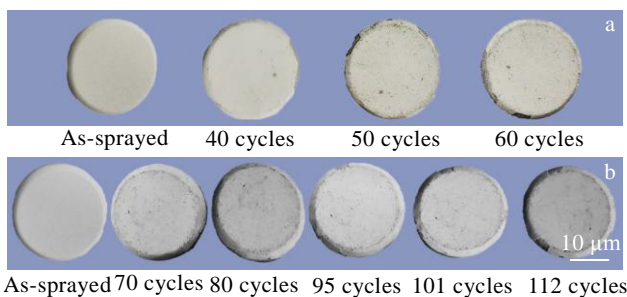


图 10 淬水热震循环后涂层的宏观形貌

Fig.10 Macroscopic morphologies of as-sprayed coatings after thermal cycles test in the water: (a) S1 coating and (b) W2 coating

图 11 为涂层的热震循环后的表面微观形貌。从图 11a 看出 S1 涂层有很多明显粗大裂纹，随着热震过程中基底温度迅速升高，热量传输到粘结层与陶瓷层后开始发生膨胀；当热应力积累到一定程度后，引发微裂纹萌生，裂纹不断扩展、蔓延、联接形成大裂纹；随着热循环次数的持续进行，最终导致涂层剥落。此外，从图 11d 可看出，W2 涂层的表面并没有出现明显的大裂纹，仅在中间区域凹坑发现剥落的未熔颗粒，这是由于其内部比较疏松，导致热震过程中的首先剥落。此外，涂层中也发现许多的微裂纹，这些微裂纹进一步有效减弱了应力集中。另一方面，也发现裂纹扩展到晶须处，发生偏转弯曲，即绕开晶

须，这进一步有利于增加裂纹的扩展路径，消耗裂纹扩展过程中的能量<sup>[19]</sup>。综上，S1 与 W2 涂层的微观形貌明显不同，而 W2 涂层的烧结不明显，仅在热震过程中柱状晶生长发生了稍微的烧结融合。

图 12 为 S1 和 W2 涂层在 1000 °C 的火焰热冲击下循环失效后的宏观形貌。从图中可看出，S1 涂层在进行 100 次循环后涂层从中间剥落，暴露的灰色部分为粘结层，剥落现象属于典型的陶瓷脆性过大引起的剥落。这是由于涂层受到垂直的冲击作用力，在表面萌生裂纹。随着热冲击不断地进行，涂层表面产生平行横向裂纹，新裂纹不断扩展至旧裂纹处发生交错连接形成大裂纹，导致涂层发生断裂，表面出现大面积的层状剥落。对于 W2 涂层，其是在 150 次循环后，陶瓷层在边缘处开始剥落，200 次循环后剥落面积增

大，但依旧是在陶瓷层内部剥落。总之，从火焰热冲击实验结果来看，氧化锆晶须的添加有助于提高涂层的抗热冲击性能。

S1 与 W2 涂层失效后的截面照片如图 13 所示，从图 13a 中可看出，S1 涂层失效断裂位置靠近粘结层的陶瓷层内部，并且粗糙裂纹沿着未熔及熔化区界面处蔓延至陶瓷层表面 (见图 13b)。裂纹的产生分别归因于热膨胀不匹配应力及未熔区/熔化区不同的烧结速率引起的应力<sup>[30, 38]</sup>。与 S1 涂层相比较，从图 13c 可看出，W2 涂层表面出现一些粗糙裂纹，表明剥落区基本位于涂层表面，并呈点状及片状形式剥落。从更大倍率的图 13d 可看出，粗糙裂纹基本沿着未熔及熔化区界面处蔓延，表明未熔区/熔化区不同的烧结速率引起的应力导致粗糙裂纹的产生<sup>[30]</sup>。

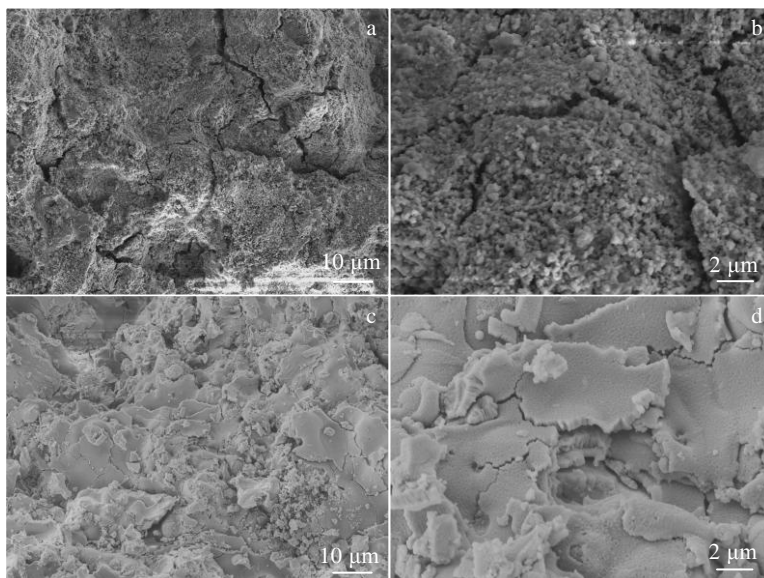


图 11 淬水热震循环后涂层的表面微观形貌

Fig.11 Fracture morphologies of coatings after thermal cycles test in the water: (a, b) S1 coating and (c, d) W2 coating

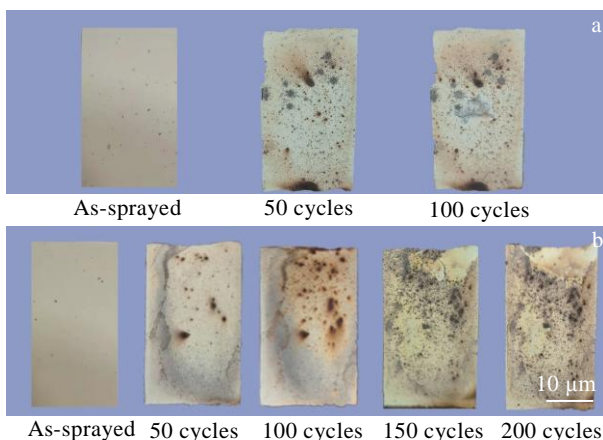


图 12 火焰热冲击下 YSZ 及 YSZ/ZrO<sub>2</sub> 涂层的宏观形貌

Fig.12 Macroscopic morphologies of flame heating S1 (a) and W2 (b) coatings after thermal cycles test



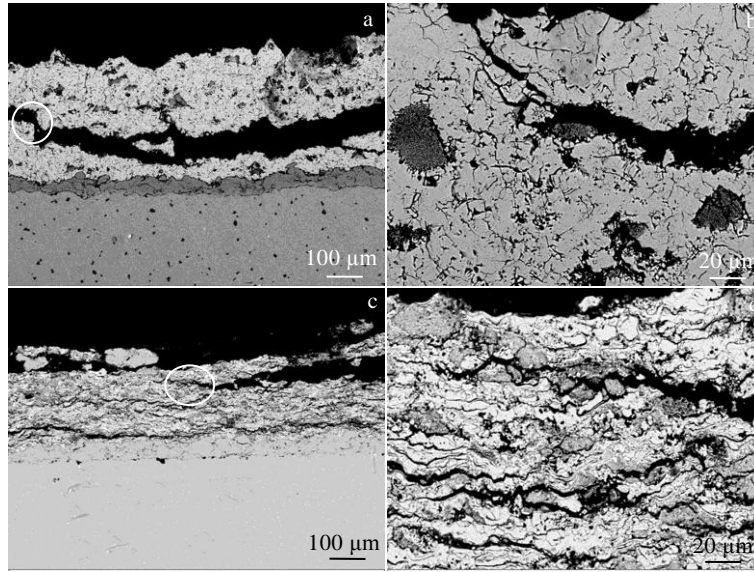


图 13 火焰热冲击 YSZ 及 YSZ/ZrO<sub>2</sub> 涂层失效的截面微观形貌

Fig.13 Cross-sectional morphologies of flame heating S1 coating (a, b) and W2 coating (c, d) after thermal cycles test

进一步对 S1 及 W2 涂层火焰热冲击失效后的断面形貌进行烧结情况的观察，所得结果如图 14 所示。从图中可以看出 S1 涂层内部的烧结情况比较严重，导致图 12 中的块状剥落。与 S1 涂层相比，W2 涂层的烧蚀情况不严重。这主要归因于添加晶须的涂层在未熔区存在着多孔结构，这些孔隙一方面能够在热冲击中有效阻碍热量的传递，另一方面在热冲击循环过程中，由于高温火焰的作用，涂层中的未熔颗粒与柱状晶不可避免地发生扩散和生长，这些孔隙为未熔颗粒

及柱状晶的扩散与生长提供了空间<sup>[39]</sup>。随着热冲击过程的持续，未熔颗粒与柱状晶之间不同的生长速度，使得未熔颗粒与柱状晶的交界处产生了热应力，这些热应力最终以裂纹的形式释放<sup>[40]</sup>。从图 14c 和 14d 可以看出在未熔颗粒与柱晶的交界处存在着具有一定长径比的晶须，晶须通过桥联的作用，减弱了涂层的断裂功，增加了涂层的韧性，进一步阻碍了裂纹的萌生与扩展<sup>[41,42]</sup>。综上，S1 涂层的剥落失效归因于热膨胀不匹配及 YSZ 烧结应力协同产生的粗糙裂纹，W2 涂

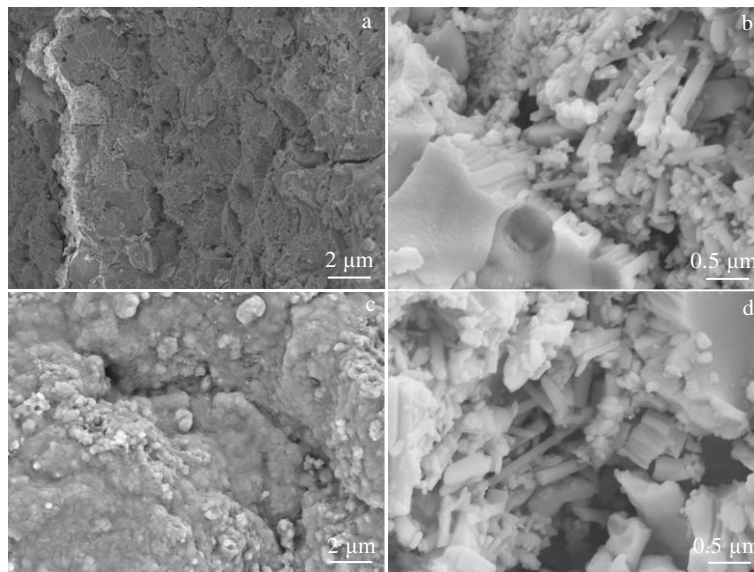


图 14 YSZ 及 YSZ/ZrO<sub>2</sub> 涂层火焰热冲击失效后的微观形貌

Fig.14 Fracture morphologies of flame heating S1 coating (a, b) and W2 coating (c, d) after thermal cycles test

层则由于 YSZ/ZrO<sub>2</sub> 内部未熔区/熔化区不同烧结速率产生的应力导致的粗糙裂纹。由于 W2 未熔区/熔化区界面晶须的桥联作用, 相比 S1 涂层, W2 涂层的烧结情况不严重。

基于以上研究, 可知通过等离子喷涂技术制备的晶须增韧复合涂层是一种有效提升热障涂层热力学性能的举措。但如何精确控制复合涂层未熔区及熔化结晶区层间界面处晶须掺杂的比例及取向生长行为将从本质上解决更高温下的强韧化问题。此外, 将一定长径比、高度取向的晶须均匀全包裹于 YSZ 内部, 制备出一种核壳结构的原始喷涂粉末, 进而在等离子喷涂涂层过程中保留高度取向的晶须原始结构也是未来研究的重点。

图 15 是 2 种涂层抗热冲击性能和抗热震性能的对比图, 从图中可直观的看出, 氧化锆晶须增韧复合涂层要比不加晶须的涂层寿命均增加 1 倍左右。

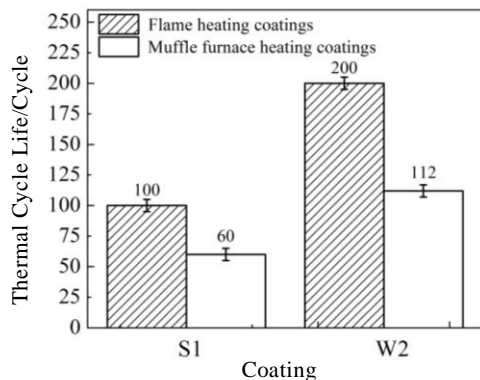


图 15 不同涂层的热循环寿命对比

Fig.15 Comparison of thermal cycle life of different coatings

### 3 结论

1) 随着喷涂功率的增加, 伴随着飞行熔滴的温度及速度的提高, 最佳的喷涂功率为 65 kW, 所得 YSZ/ZrO<sub>2</sub> 晶须复合涂层的未熔颗粒含量为(35.6 ± 7.4)%, 孔隙率为(2.4 ± 1)%。

2) 熔融指数的增加促进了一定长径比晶须在射流中逐渐熔化, 其中 W2 工艺下晶须弥散分布于摊片的未熔颗粒区, 从而保留了晶须的特征。

3) YSZ/ZrO<sub>2</sub> 晶须复合涂层的断裂韧性值高于不加晶须的纳米结构 YSZ 涂层, 提高将近 1 倍, 同时热循环寿命也增加 1 倍左右。

4) YSZ 涂层失效归因于热膨胀不匹配及 YSZ 烧结应力协同产生的粗糙裂纹, YSZ/ZrO<sub>2</sub> 晶须复合涂层则由于内部未熔区/熔化区不同烧结速率产生的应力

导致的粗糙裂纹, 而且晶须的桥联作用进一步抑制了烧结。

### 参考文献 References

- [1] Mu Rende(牟仁德), Lu Feng(陆峰), He Limin(何利民) *et al. Thermal Spray Technology*(热喷涂技术)[J], 2009, 1(1): 53
- [2] Liu Q M, Huang S Z, He A. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(12): 2814
- [3] Zhu W, Yang L, Guo J W *et al. Applied Surface Science*[J], 2014, 315: 292
- [4] Kim G M, Yanar N M, Hewitt E N *et al. Scripta Materialia*[J], 2002, 46(7): 489
- [5] Evans A G, Mumm D R, Hutchinson J W *et al. Progress in Materials Science*[J], 2001, 46(5): 505
- [6] Padture N P, Gell M, Jordan E H. *Science*[J], 2002, 296(5566): 280
- [7] Hang Kangming(黄康明), Li Weixin(李伟信), Rao Pinggen(饶平根) *et al. China Ceramics*(中国陶瓷)[J], 2007, 43(11): 6
- [8] Yuan Jianjun(袁建君), Fang Qi(方琪), Liu Zhien(刘智恩). *Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 1996, 14(4): 1
- [9] Liu Sihan(刘思涵), Ma Limin(马立民), Shu Yutian(舒雨田) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(11): 2868
- [10] Mao Jianwei(毛建伟), Huang Guangfa(黄光法), Wang Liqiang(王立强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 112
- [11] Faber K T, Evans A G. *Acta Metallurgica*[J], 1983, 31(4): 565
- [12] Song Guiming(宋桂明), Zhou Yu(周玉), Lin Guangyong(林广涌) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 1998, 13(5): 691
- [13] Chen Erfan(陈尔凡), Hao Chungong(郝春功), Li Sulian(李素莲) *et al. New Chemical Materials*(化工新型材料)[J], 2006, 34(5): 1
- [14] Liu Ling(刘玲), Yin Ning(殷宁), Kang Maoqing(亢茂青) *et al. Materials Science and Engineering*(材料科学与工程)[J], 2000, 18(2): 119
- [15] Fu Q G, Zhuang L, Li H J *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2015, 645: 206
- [16] Zhang Y L, Ren J, Tian S *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 90: 554
- [17] Chen P, Xiao P, Li Z *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2019, 39(14): 3988
- [18] Wen Z L, Xiao P, Li Z *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 106: 179

- [19] Wang C, Cui X, Jin G *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2017, 19(8): 1 700 149
- [20] Ma R, Cheng X, Ye W. *Applied Surface Science*[J], 2015, 357(A): 407
- [21] Tian Haoliang, Wang Changliang, Guo Mengqiu *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(4): 4573
- [22] Duan Hongjuan(段红娟), Zhang Haijun(张海军), Li Lun(李伦) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 209
- [23] Zhang Meiyu(张美玉), Qu Peng(曲鹏), Chang Shufan(常树帆) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(2): 623
- [24] Tang S, Hu C. *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2017, 33(2): 117
- [25] Wang Xin(王鑫), Xue Zhaolu(薛召露), Ni Zhenhang(倪振航) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 291
- [26] Bai Y, Zhao L, Qu Y M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 644: 873
- [27] Yu J Y, Wang W Z, Wu L M *et al.* *Applied Mechanics and Materials*[J], 2017, 853: 419
- [28] Xiong H B, Zheng L L, Li L *et al.* *International Journal of Heat and Mass Transfer*[J], 2005, 48: 5121
- [29] Faisal N H, Ahmed R, Prathuru A K *et al.* *Engineering Fracture Mechanics*[J], 2014, 128: 189
- [30] Wang Y, Bai Y, Wu K *et al.* *Surface Coating Technology*[J], 2020, 381: 125 115
- [31] Wu J, Guo H, Zhou L *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2010, 19(6): 1186
- [32] Wang Y, Bai Y, Yang Q Z *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 619: 820
- [33] Zhao L, Bai Y, Tang J J *et al.* *Applied surface Science*[J], 2013, 286: 184
- [34] Wang Y, Bai Y, Liu K *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 784: 834
- [35] Gao Peihu(高培虎), Jia Han(贾涵), Wang Wei(王伟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 49(9): 3055
- [36] Lima R S, Marple B R. *Journal of Thermal Spray Technology* [J], 2008, 17(5): 846
- [37] Fu Qianqian(付倩倩), Tong Yanpeng(通雁鹏), Zhao Haiyan(赵海燕). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2017, 42(8): 135
- [38] Zhang L, Wang Y, Fan W *et al.* *Coatings*[J], 2020, 10: 722
- [39] Han Zhihai(韩志海), Wang Haijun(王海军), Bai Yu(白宇) *et al.* *Thermal Spray Technology*(热喷涂技术)[J], 2011, 3(2): 7
- [40] Tang Jianjiang(唐健江), Bai Yu(白宇), Wang Zheng(王政). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2019, 48(20): 114
- [41] Fang Y, Cui X, Jin G *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44(15): 18 285
- [42] Gao Z, Jin G, Cai Z *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 320: 226

## Study on the Controlled Preparation and Thermal-Mechanical Properties of Plasma Sprayed Ceramic Coatings with Whiskers Toughness

Wang Yu<sup>1</sup>, Hu Yongbao<sup>1</sup>, Liu Qi<sup>1</sup>, Yu Fangli<sup>2</sup>, Bai Yu<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. School of Materials Engineering, Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, China)

**Abstract:** The thrust is derived from the urgent demand by the development of next-generation of aircraft engines and heavy-duty gas turbines for high performance (eg. long life, high toughness) TBCs. In this research, the ZrO<sub>2</sub> whisker modified YSZ composite powder with an aspect ratio of 10 was firstly prepared by spray granulation method. Then a type of YSZ/ZrO<sub>2</sub> composites coatings were prepared by supersonic atmospheric plasma spraying (SAPS) technology. The spraying parameters of YSZ/ZrO<sub>2</sub> composites coatings were optimized, and the influence of the melt index on the microstructure of the composite coating was also studied. Besides, an experiment of the splat collecting through V-shaped slit method was carried out to clarify the formation mechanism of the whisker toughened YSZ ceramic coatings. Finally, the internal relationship between the microstructure and mechanical properties of YSZ/ZrO<sub>2</sub> composites coatings was established. Based on the feature of the whiskers uniformly dispersed in the unmelted nano-particle region of composite coating, the fracture toughness and thermal cycle life of YSZ/ZrO<sub>2</sub> composite coating increase by twice compared to the nanostructured YSZ coating.

**Key words:** thermal barrier coatings; whisker; toughness; supersonic atmospheric plasma spraying; thermal-mechanical properties