

文章编号:1673-9981(2021)01-0001-08

尖端结构对 PS-PVD YSZ 涂层沉积的影响^{*}

李荣久^{1,2}, 邓畅光², 胡永俊¹, 毛杰², 邓子谦¹, 邵祉谏²

1. 广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006; 2. 广东省科学院新材料研究所, 现代材料表面工程技术国家工程实验室, 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广东, 广州 510650



摘要:采用等离子喷涂-物理气相沉积(PS-PVD)技术在设计的尖端结构试样表面制备了 YSZ 涂层,研究了 YSZ 涂层在尖端不同区域的形貌、厚度、孔隙率和微区力学性能的差异.结果表明:尖端部位各区域涂层呈现羽柱状结构,在涂层生长过程中柱状晶之间会因生长的空间受限而存在“挤压”竞争效应,尖端边角的几何特性会削弱“挤压”竞争效应,因此其涂层厚度远高于尖端其他区域;此外,尖端尖角附近的涂层羽柱状结构呈放射状,并沿基体表面法线方向向上生长;纳米压痕表明涂层硬度由顶部至底部呈现逐渐下降趋势,这与涂层结构和残余应力相关;尖端结构的尖角区域涂层微区硬度,显著高于尖端两侧区域;结合数值模拟分析结果发现,半封闭型面会导致等离子射流紊乱度上升,由于不同方向等离子体存在“卷流”和“冲击”现象,其对应沉积的涂层厚度下降,孔隙率上升.

关键词:PS-PVD;尖端结构;羽柱状结构;等离子射流;纳米压痕;

中图分类号:TGTG174.44

文献标识码:A

引文格式:李荣久,邓畅光,胡永俊,等.尖端结构对 PS-PVD YSZ 涂层沉积的影响[J].材料研究与应用,2021,15(1):1-8.

LI Rongjiu, DENG Changguang, HU Yongjun, et al. Effect of the tip structure with external centre on columnar-like PS-PVD coatings[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(1): 1-8.

等离子喷涂-物理气相沉积(PS-PVD, Plasma spray-physical vapor deposition)是一种新颖的热障涂层制备技术,其综合改善了大气等离子喷涂(APS, Air plasma spray)的低应变容限及电子束-物理气相沉积(Electron beam-plasma vapor deposition, EB-PVD)的低隔热效果的缺点,是目前高温热障涂层制备技术重要的研究方向之一^[1-4]. PS-PVD 设备功率高达 180 kW,压力低至 0.5 mbar^[5]. 高的功率和低的工作气压可实现粉末的熔融与气化^[6]. 此外,由于等离子射流长达 2 m,这意味着 PS-PVD 具备良好的工艺调控空间,因此可根据实际服役需求,通过调节喷涂距离来实现不同结

构/性能涂层的沉积. 进入二十一世纪,由于 PS-PVD 具备独特的性能和巨大的潜力,国外 Oerlikon-Metco, ulich 和 NASA 及国内广东省科学院新材料研究所、北航、西交大等机构相继开展相关基础理论、工艺技术和工程化应用. 但不完善的研究体系对 PS-PVD 进一步工程化应用造成阻碍^[7-9]. 因此,对 PS-PVD 工艺和沉积机理的进一步探索极为重要.

PS-PVD 在涡轮发动机燃烧室内叶片上的应用具有极大潜力. 涡轮是发动机的关键部位,可将燃气产生的绝大部分热能转化为涡轮的机械功. 涡轮叶片作为其关键部件,其表面气流状况异常复杂,为满

收稿日期:2021-02-04

^{*} 基金支持:国家自然科学基金(51771059);广东省重点领域计划(2019B010936001);广东省自然科学基金(2020B1515020036);广东特支团队(2019BT02C629);广州市重点领域研发项目(202007020008)

作者简介:李荣久(1996-),男,山东汶上人,硕士研究生,研究方向为高温功能涂层

通讯作者:毛杰(1979-),男,湖南常德人,博士,正高级工程师,研究方向为高温功能涂层

足叶片气动、性能、控制等要求,一般情况下叶片被设计成复杂型面结构^[10]. 在服役过程中,涡轮叶片不同区域的涂层形貌和质量受叶片的复杂型面结构的影响,会发生不同的变化趋势. Goral^[11]证实叶片各个区域涂层微观形貌和厚度并不一致,部件的几何形状对 PS-PVD 涂层有显著影响. Mao^[12]系统探究了圆环基体上不同喷距下的涂层形貌,并结合模拟技术提出了 PS-PVD 涂层沉积规律. 虽然目前已有复杂型面下制备涂层的相关研究,但在尖端型面上制备涂层的研究被忽略. 叶尖作为重要的叶片部位,由于其形状过于尖锐,在恶劣的服役环境下更易出现涂层失效问题. 因此,探究叶尖附近涂层形貌与性能对加速 PS-PVD 工程化应用有一定帮助.

采用先进的 PS-PVD 技术,在带有尖端的复杂型面基体上沉积并获得了 YSZ 涂层,并对比了 YSZ 涂层不同位置的微观形貌、厚度、孔隙率差异,以及

运用纳米压痕法获取了 YSZ 涂层纳米微区硬度. 通过等离子流体场模拟,分析了试样附近等离子状态,阐述了等离子流状态对 YSZ 涂层形貌/结构的影响机理.

1 实验部分

1.1 试样设计

设计了带有两个尖端结构(尖端宽 2 mm,高宽比 $\geq 2:1$)的试样,图 1 为试样示意图. 在平板上增加两个小尺寸尖端部位(图 1(b)中黑色部位),以探究尖端结构附近的涂层结构/性能. 因边角处过于尖锐,会导致涂层开裂的倾向增加,因此对边角部位进行打磨倒角处理. 在工件的左侧尖端选取五个区域进行表征,其中 J1 和 J5 及 J2 和 J4 是对称位置.

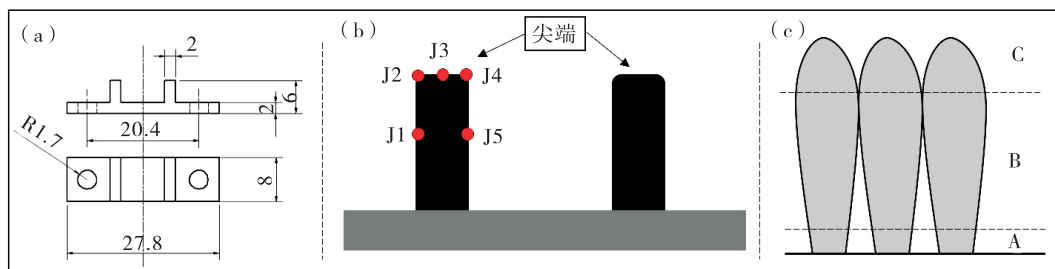


图 1 试样示意图

(a) 试样尺寸; (b) 检测位置; (c) 纳米压痕检测分区

Fig. 1 The schematic diagram of sample

(a) sample size; (b) detection position; (c) nano-indentation detection partition

1.2 喷涂工艺参数

涂层制备在广东省科学院新材料研究所的 Multicoat™ PS-PVD 系统 (Oerlikon-Metco, Switzerland) 上所完成. 首先对 316L 合金基体进行喷砂处理(喷砂为 46 号,压强为 0.4 MPa)以增加表面粗糙度,然后使用无水乙醇进行超声波清洗以去除污渍. 粘结层原始粉末为 NiCrAlY (Oerlikon-Metco, Amdry 9624),为避免粘结层厚度不均对陶瓷层形貌及性能造成差异,采用喷枪倾斜 45° 的喷涂方式制备粘结层. 对制备得到的粘结层基体进行抛光处理,对抛光后的粘结层进行喷砂处理(喷砂为 240 号,压强为 0.15 MPa),其余处理与粘结层制备前处理一致. 喷涂前对基体进行 900 °C 预热处理,促

进沉积时的扩散现象以提升涂层质量及结合强度^[13],陶瓷层原始粉末为 YSZ 粉末 (Oerlikon-Metco, Metco 6700). 粘结层与陶瓷层喷涂参数列于表 1 所示.

1.3 表征手段

涂层截面形貌,采用扫描电子显微镜 (FEI, Nano-430) 进行观测. 通过 Image Pro 图像分析法,获取涂层孔隙率数据. 对涂层截面进行图像分析 (GIMP v2. 8. 14),将高对比度背散射电子 (BSE) 图像的灰度值阈值设置为黑白图像,以确定孔隙率. 用于图像分析的横截面被剪裁,移除粘结层和陶瓷层表面最低的区域,以防止主观偏见导致的误差. 数值模拟,采用商用模拟软件 (Ansys) 的 Fluent 组件进

表 1 涂层喷涂参数
Table1 Parameters of spraying process

涂层	压力/Pa	电流/A	功率/kW	Ar/He/(L·min ⁻¹)	送粉率/(g·min ⁻¹)	喷涂距离/mm	预热温度/℃
粘结层	4000	1650	90	110/6	30	450	600
陶瓷层	150	2600	120	35/60	10	1000	900

行分析. 涂层的微区力学性能采用纳米压痕仪 (Anton Paar NHT3) 进行表征,羽柱状涂层截面被划分为三个区域:底部致密层(A)、中部快速生长层(B)、顶部菜花头层(C)(图 1(c)). 采用 Oliver & Pharr 标准进行测试,为使数据更接近实际,采用较小的载荷条件(表 2),每个区域随机选取 7 个测试点,去掉数据最大值与最小值后求平均值以得出最终微区力学数据.

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

图 2 为试样微观形貌. 从图 2(a)样品整体视图可以看见,所制得的涂层形态良好,YSZ 涂层为白色,这是由于喷涂过程中采取了补氧措施. 由于 PS-PVD 良好的非视线气相沉积特性,与射流轴向平行的尖端表面也附着了一定厚度的涂层,工件尖端部位未出现由于应力集中导致涂层开裂的现象. 从图 2(b)~图 2(f)工件不同位置微观形貌图可清晰看出,五个位置涂层都呈现柱状晶结构. 由于基体与射

表 2 纳米压痕实验参数
Table 2 Parameters of nanoindentation

参数	数值
泊松比/Nu	0.16
最大载荷/mN	15.00
加载速率/(mN·min ⁻¹)	30.00
保载时间/s	10.00

流垂直,J3 区域涂层形貌与基体为平面时沉积的涂层无异,涂层具备良好的柱状晶形貌且垂直于基体生长,柱与柱之间存在一些未融颗粒;J1 与 J5 区域的基体与射流轴向平行(喷涂角度为 90°),涂层仍可观察到柱状结构. 但相比于 J3 区域涂层,J1 和 J5 区域涂层单个柱状晶宽度变大,柱与柱之间的未融粒子数目增多. 在喷涂角度为 90°时,由于基体与射流平行,此时涂层堆积的方式主要依赖气相沉积,且气相原子在基体上的扩散效应在射流的冲击下被大幅放大. 因此,单个柱状晶横向生长驱动力上升,最终导致单个柱状晶的柱宽增大,而未融粒子的存在则是等离子射流内粉末气化不完全的结果.

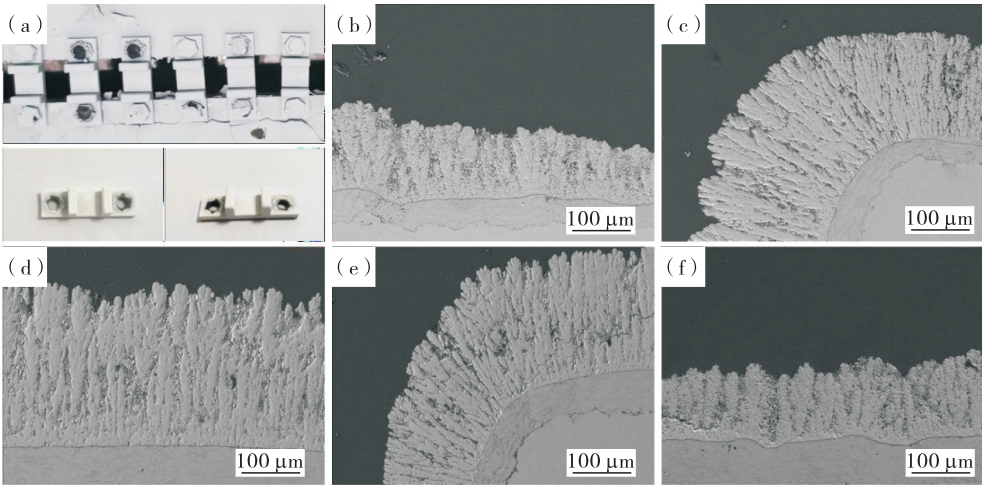


图 2 试样微观形貌

Fig. 2 The micromorphology of coating samples

(a)喷涂态涂层整体视图;(b)~(f)分别对应试样 J1~J5 区域

(a) overall view of as-sprayed sample;(b)~(f) corresponding to the regions of sample J1-J5 respectively

J2 和 J4 位置涂层形貌如图 2(c)和图 2(e)所示,可从图中清晰地看出,涂层柱状结构并未因弯角的存在而遭到破坏,仍旧保持良好的羽柱状晶结构.为更直观地观察弯角处涂层状态,本实验获取了 J4 区域涂层未抛光截面形貌图(图 3(a)).从图 3(a)可见,

弯角处涂层结构呈现射线状扩散,柱状晶生长方向垂直于尖端弧面切线,此时涂层呈“正取向”生长.从图 3(c)和图 3(d)弯角处涂层放大图可见,J4 区域涂层柱状晶形貌细节与 J3 区域无差异.表明,小曲率半径的弧面并未对单个柱状晶形貌产生明显影响.

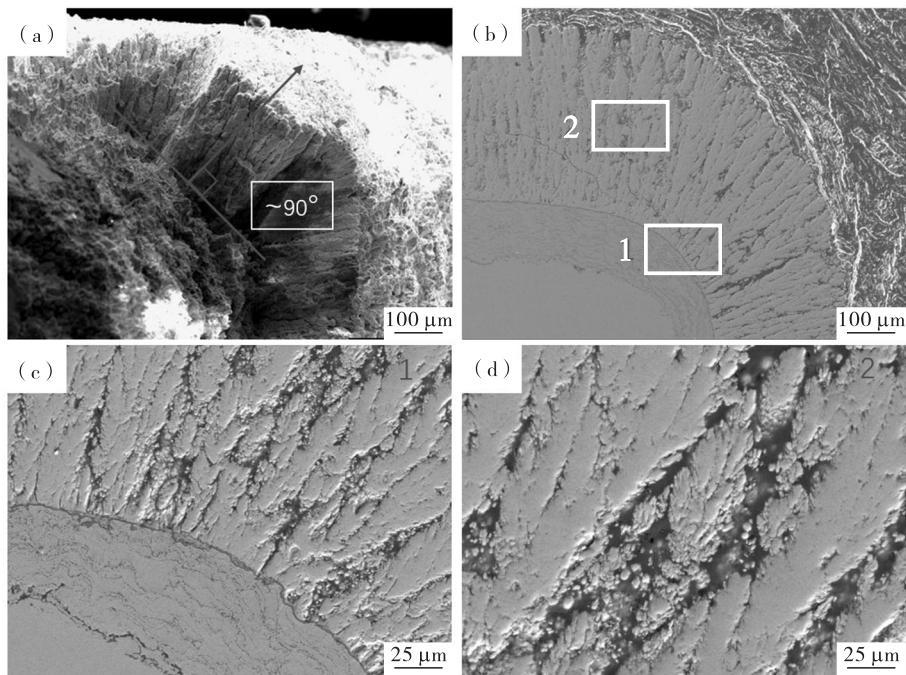


图 3 样品尖角处涂层电镜图

(a)喷涂态;(b)抛光态;(c)区域 1 放大图;(d)区域 2 放大图

Fig. 3 The SEM images of coatings deposited in sharp corner of the sample

(a) as-sprayed;(b) polished;(c) enlarged-image of area 1;(d)enlarged-image of area 2

2.2 厚度与孔隙率分析

试样厚度及孔隙率变化曲线如图 4 所示.从图 4 可看出,J2 区域涂层相比于 J3 区域涂层,厚度较高、孔隙率较低.这是由于在涂层生长过程中,柱状晶之间会因生长的空间受限而存在“挤压”竞争效应,尖端边角的几何特性会削弱“挤压”竞争效应,因此其涂层厚度远高于尖端其他区域.此外,“挤压”竞争效应的下降也意味着涂层获得更良好的生长,因此粒子“塞积”现象减少,涂层整体孔隙率降低. J1 与 J2 区域虽然孔隙率接近,但涂层厚度差异巨大.这是由于 J1 区域涂层(基体平行于射流)在沉积过程中,在重力作用下,基体捕获气相原子的难度上升,这使得气相原子的非均质形核现象减少.同时在喷涂后期,柱状晶会因难以捕获气相原子而生长速

率减慢,最终导致涂层厚度大幅下降^[14].

J4 与 J5 区域涂层相比于 J3 区域涂层,其涂层厚度下降、孔隙率明显上升,这是因等离子射流状态的改变所引起的. J4 和 J5 区域涂层由于另一侧尖端的存在而导致处于半封闭结构内部,当等离子射流进入半封闭结构时,存在不同方向等离子体的“卷流”、“冲击”现象,等离子射流的熵值(混乱程度)会陡然上升.在混乱的等离子流体场内,J4 与 J5 区域涂层的生长会受到更多来自下方与右侧等离子体裹挟的未融粒子、液滴的冲击,这一方面会导致涂层生长遭受抑制而使得涂层厚度下降,另一方面会使更多的未融粒子塞积在涂层内部而造成涂层孔隙率的上升.因此,虽然 J4 与 J2 处于对称位置,但涂层的孔隙率与厚度差异明显.

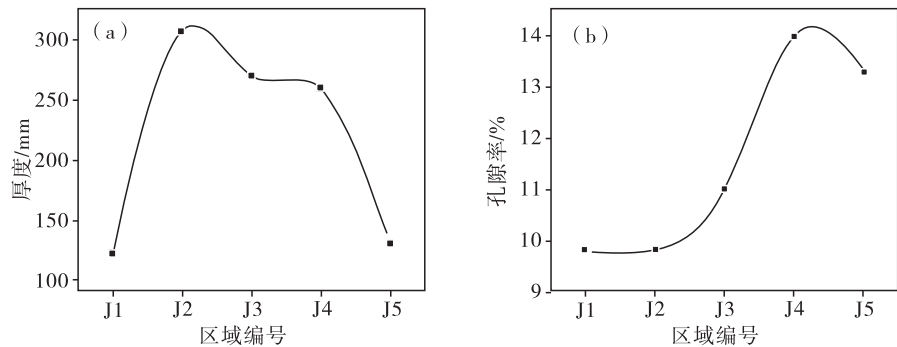


图 4 试样厚度及孔隙率变化曲线
(a)厚度曲线(b)孔隙率曲线

Fig. 4 Variation curves of the thickness and porosity for the samples
(a) the curve of thickness; (b) the curve of porosity

2.3 流体场模拟分析

通过等离子流体场模拟,分析了试样附近等离子状态,了解等离子射流在工作件附近流体速率和速度矢量的变化. 设置进口温度为 3000 K,进口速度为 1500 m/s,前期实验中空气被设为实验气体. 图 5 为试样附近流体速度场. 从图 5 可看出,在射流碰撞

基体时,射流速度先下降,随后沿着试样两侧上升,此时在基体的后方区域形成较大的低速度场并产生回流现象. 图 5(b)为放大的试样附近速度场,从图 5(b)可看出,非半封闭区域内等离子体流动速度高于半封闭区域,尤其在尖端结构的尖角区域. 等离子体流动速度低,意味着单位时间内更少的气相原子材

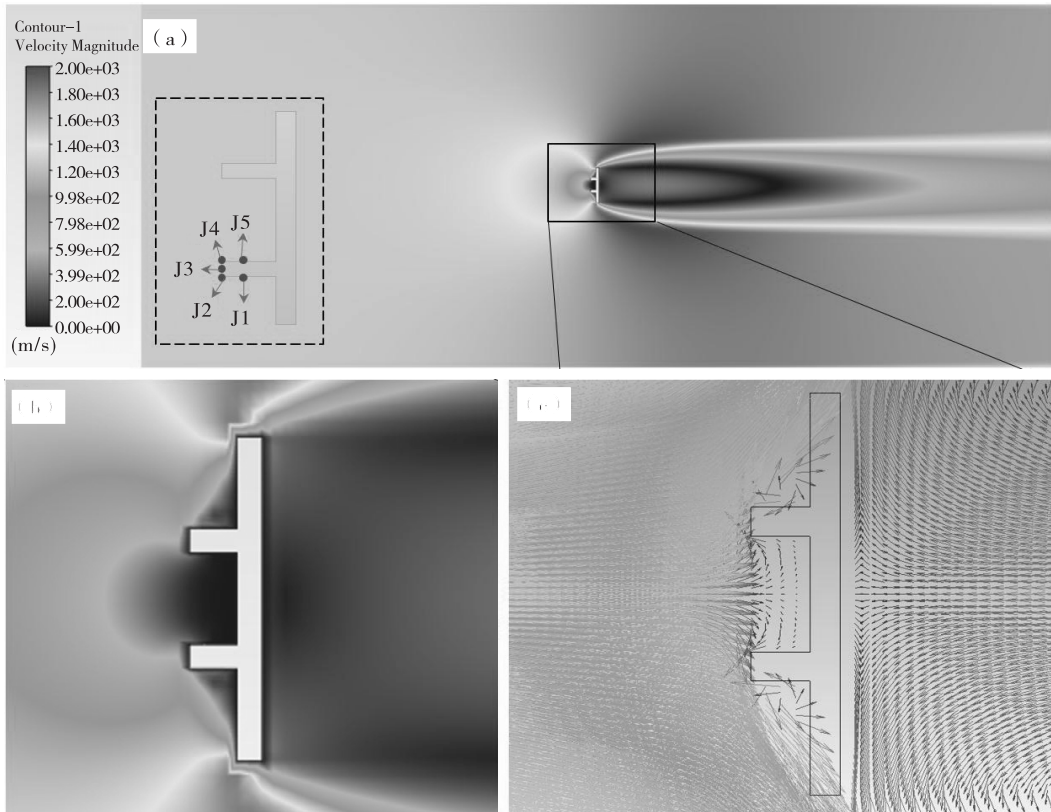


图 5 试样附近流体模拟结果
(a)整体图;(b)试样附近速度场;(c)等离子体速度矢量

Fig. 5 The simulation results

(a) overall graph; (b) the velocity field near the sample;(c) plasma velocity vector

料会流经基体并被吸附,这会导致涂层沉积速率下降,厚度降低.因此,等离子体流速最高的尖角区域获得更高的厚度,流速低的 J4 和 J5 区域厚度最低.

图 5(c)为等离子体速度矢量放大图,箭头的方向对应矢量的方向.从图 5 可以发现,等离子体的速度矢量,在等离子体接触基体时会产生各个方向的变化,而基体的几何形状是决定矢量方向转变的重要因素.当基体为平板时,等离子体速度矢量方向只会产生单方向的偏移;而在单个尖端附近(J1 区域)时,等离子体速度矢量会朝向单侧尖端结构在不同方向偏移;在双尖端组成的半封闭型面内,速度矢量方向的偏移方向改为朝向双侧尖端结构偏移.偏移方向的增多意味着等离子体流体场的熵值进一步上升,这会导致未融颗粒的“塞积”现象的增强.因此,半封闭型面内涂层孔隙率会大幅增大.

2.4 纳米力学性能分析

样品不同区域的纳米压痕 F_n - P_d 曲线如图 6 所

示.从图 6 可以看出,J2 区域涂层压痕深度相较于其他位置最为集中,这说明在 J2 位置,涂层的微区硬度自下而上变化较小.不同于薄膜技术,YSZ 涂层厚度较高,若在轴向方向上涂层硬度梯度较大,那么可能会影响涂层在高温下的服役性能,因此均匀的微区硬度分布可被视作涂层具有良好的力学性能.J1 和 J5 区域涂层压痕深度有较大的波动,结合形貌分析可知,此波动是由涂层结构变化导致,涂层中未融颗粒的存在亦有较大影响.此外,纳米压痕技术被应用于 YSZ 涂层时,数据的分散性相当大.由于柱状晶并非只有一级柱状晶,还有二级、三级柱状晶^[15],二级柱状晶主要集中于一级柱状晶边缘区域,因此单个柱状晶的横向硬度会有一定差异,这会使得一级柱状晶轴线附近硬度大于边缘区域,最终导致纳米压痕数据产生较大波动.除此之外,未融粒子的存在也同样对硬度有着较大影响.

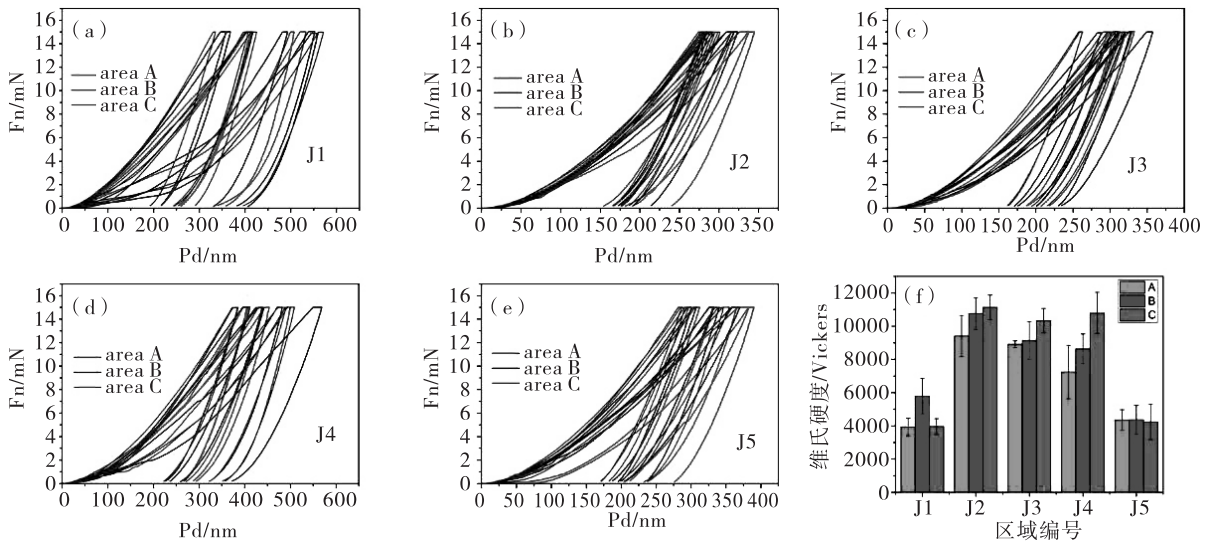


图 6 样品 F_n - P_d 曲线

(a)~(e) 分别对应试样 J1~J5 区域 F_n - P_d 曲线;(f) 试样不同区域微区硬度柱状图

Fig. 6 The F_n - P_d curves of samples

(a)~(e) corresponding to the F_n - P_d curves of the regions of sample J1-J5;(f) the histogram of hardness in different area

从图 6(f)样品不同区域的微区硬度可以看出,喷涂角度为 90° 的 J1 和 J5 区域的平均硬度远低于其他区域,正常的气-液混合沉积获得的涂层(J2~J4)硬度较高,该现象与上述涂层微观形貌和孔隙率分析一致.此外,正常的气-液混合沉积获得的涂层顶部的平均硬度最高,底部最低,自底部到顶部呈现

上升趋势. PS-PVD 涂层沉积时,由于较大的沉积速率,涂层在短时间内的快速堆叠,从而会导致喷涂结束后涂层内部存在难以消除的应力.在 PVD 的沉积模式下,除了涂层的本征应力之外,涂层内部还会存在因热失配导致的残余热应力,该应力主要源自于基体对涂层的拉应力^[16].研究表明^[17],拉应力大小

与硬度成反比。PS-PVD 涂层顶部远离基体,因此顶部区域拉应力小于底部区域,顶部硬度高于底部。

3 结 论

采用 PS-PVD 技术在带有尖端结构的工件上成功制备得到了良好的 YSZ 涂层,并通过对涂层微观形貌、孔隙率以及纳米压痕数据的分析,以及结合数值模拟实验得出结论。

(1)尖端部位各区域涂层呈现羽柱状形貌。在涂层生长过程中,柱状晶之间会因生长的空间受限而存在“挤压”竞争效应,尖端边角的几何特性会削弱“挤压”竞争效应,因此其涂层厚度远高于尖端其他区域。

(2)基体附近的等离子射流状态变化,对 YSZ 涂层的形貌及性能会产生重要影响。半封闭结构会提升等离子射流的混乱状态,相应的“卷流”与“冲击”现象增强,导致涂层厚度降低、孔隙率上升。

(3)YSZ 涂层硬度与其结构及内部残余应力相关。由于涂层的快速堆积,其内部会产生部分残余拉应力。不同区域的拉应力差异会引起涂层微区硬度变化,最终导致涂层硬度由顶部至底部呈现逐渐下降趋势。

参考文献:

- [1] MAUER G, JARLIGO M O, REZANKA S, et al. Novel opportunities for thermal spray by PS-PVD[J]. Surface & coatings technology, 2015, 268(25): 52-57.
- [2] HOSPACH A, MAUER G, VAßEN R, et al. Characteristics of ceramic coatings made by thin film low pressure plasma spraying (LPPS-TF)[J]. Journal of thermal spray technology, 2012, 21(3-4): 435-440.
- [3] ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M, et al. CMAS corrosion and thermal cycle of Al-modified PS-PVD environmental barrier coating [J]. Ceramics international, 2018, 44(13): 15959-15964.
- [4] 毛杰,刘飞,邓子谦,等. 不同粘结层材料的 PS-PVD 热障涂层热震性能[J]. 材料研究与应用, 2019, 13(1): 8-14.
- [5] REZANKA S, MAUER G, VAßEN R, et al. Improved thermal cycling durability of thermal barrier coatings manufactured by PS-PVD[J]. J Therm Spray Technol. 2014,23:182-189.
- [6] MAO J, DENG Z Q, LIU M, et al. Regional characteristics of YSZ coating prepared by expanded Ar/He/H plasma jet at very low pressure[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 328:240-247
- [7] 邓春明,肖娟,曹家旭,等. 等离子喷涂-物理气相沉积稀土高温功能涂层研究进展[J]. 材料研究与应用, 2019,13(3):247-251.
- [8] DENG Z Q, MAO J, LIU M, et al. Regional characteristic of 7YSZ coatings prepared by plasma spray-physical vapor deposition technique [J]. Rare Metals, 2018,328(15):1-8.
- [9] HE W T, MAUER G, SCHWEDT A, et al. Advanced crystallographic study of the columnar growth of YSZ coatings produced by PS-PVD [J]. Journal of the europeanceramic society, 2018, 38(5): 2449-2453.
- [10] 高晓斐,曹阳. 航空发动机叶片大曲率型面测量方法研究[J]. 航空动力技术, 2011, 32(3):14-18.
- [11] GORAL M, SIENIAWSKI J, KOTOWSKI S, et al. Influence of turbine blade geometry on thickness of TBCs deposited by VPA and PS-PVD methods [J]. Archives of Materials Science & Engineering, 2012, 54 (1):500-505.
- [12] MAO J, LIU M, DENG Z, et al. Coating deposition regularity depended on orientation difference in PS-PVD plasma jet[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2020,33(12):3460-3468.
- [13] 马景涛,毛杰,邓春明,等. 不同工艺 NiCoCrAlYTa 涂层的抗高温氧化性能[J]. 热加工工艺, 2018, 47 (12):115-120.
- [14] 张小锋,周克崧,刘敏,等. 等离子喷涂-物理气相沉积 7YSZ 热障涂层形成机制[J]. 中国科学:技术科学, 2019(11):1319-1330.
- [15] ZHANG B P, WEI L L, Gao L H, et al. Microstructural characterization of PS-PVD ceramic thermal barrier coatings with quasi-columnar structures [J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 43(15): 12920-12929.
- [16] 陈涛. PVD 法制备(Ti,Al)N 涂层的残余应力分析及研究[D]. 长春:长春工业大学, 2013.
- [17] 孙渊,张栋,午丽娟,等. 材料残余应力对硬度测试影响程度的分析[J]. 上海:华东理工大学学报, 2012 (5):652-656.

Effect of the tip structure with external centre on columnar-like PS-PVD coatings

LI Rongjiu^{1,2}, DENG Changguang², HU Yongjun¹, MAO Jie², DENG Ziqian², SHAO Zhijian²

1. *Guang Dong University of Technology, School of Materia and Energy, Guangzhou 510006, China*; 2. *The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China*

Abstract: The plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD) method is applied to prepare YSZ coatings deposited on the external surface centre. The morphology, thickness, porosity and mechanical properties of micro-zones are studied. The results show that all the coatings deposited on the sample are columnar-like structure. There are existed squeezing competition effects during the process of coatings growth due to the limited growth space. When the substrate was set as the external surface centre, the squeezing effect weakened due to the geometrical features. Therefore, the coating thickness at the corner is much higher than that at both sides. Besides, the overall structure of the coating presents radial diffusion. In addition, the results of nano-indentation show that the hardness of the coating is different in axial direction. It is the tensile stress that decreases the top-down hardness of the coating. The hardness of the coating deposited on the sharp cusp is higher than the sides. The simulation results indicate that the semi-closed profile can increase the turbulence of plasma jet. Due to the phenomenon of “turbulence” and “impact” of plasma in different directions, the thickness of the deposited coating decreases and the porosity increases.

Key words: PS-PVD; tip structure; plume columnar-like structure; plasma jet; nano-indentation