

钛合金表面等离子喷涂 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 涂层的 扫描热显微镜分析

郭富安¹, 纪艳丽¹, N. Trannoy²

(1. 苏州有色金属加工研究院, 苏州 215026;

2. Unité de Thermique et d'Analyse Physique, Laboratoire d'Energétique et d'Optique,
Université de Reims, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France)

摘 要: 以纳米结构 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 热喷涂粉末为原料, 采用等离子喷涂法在 Ti-6Al-4V 合金上制备了纳米结构的热障涂层。利用扫描电镜(SEM)及扫描热显微镜(SThM)对涂层的微观组织及热性能进行了分析。在实验基础上建立了理论模型, 并对涂层及基体的热导率进行了估算。结果表明: 采用 SThM 分析方法估算的涂层厚度及涂层上的缺陷尺寸与采用其它分析方法测得的结果一致; 虽然热导率的估算结果与采用其它方法得出的结果差异较大, 但显示出扫描热显微镜分析是估算材料热导率潜在的方法。

关键词: 氧化钇; 氧化锆涂层; 等离子喷涂; 扫描热显微镜; 热导率

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Thermal properties of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coating on Ti-6Al-4V alloy analyzed by scanning thermal microscopy

GUO Fu-an¹, JI Yan-li¹, N. Trannoy²

(1. Suzhou Institute for Nonferrous Metals Processing Technology, Suzhou 215026, China;

2. Unité de Thermique et d'Analyse Physique, Laboratoire d'Energétique et d'Optique,
Université de Reims, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France)

Abstract: Using nano-structure yttria-stabilized ZrO_2 powder, yttria-stabilized zirconia coatings were deposited on Ti-6Al-4V substrate by plasma spraying. The microstructure and thermal properties of the as-sprayed coating were characterized by scanning electronic microscopy (SEM) and scanning thermal microscopy (SThM). The analyses show that, the thickness and dimensions of the defects in coatings estimated by this method are in good agreement with those obtained using other analysis methods. Based on the experiments, the thermal probe was calibrated and thermal conductivities of the coating and substrate were estimated. The results and thermal conductivity estimation demonstrate that SThM analyses can be used as a potential tool for the thermal property and microstructure analysis of plasma-sprayed thermal barrier coating.

Key words: yttria; zirconia coating; plasma spraying; scanning thermal microscopy; thermal conductivity

Ti-6Al-4V 钛合金由于具有高的比强度而在航空航天领域得到了广泛的应用^[1], 但高温力学性能及热

物理性能均不理想。因此, 常常采用各种功能涂层以提高 Ti-6Al-4V 钛合金的工作温度、使用性能和使用

寿命^[2-3]。由 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 因具有较低的热导率以及及与 Ti-6Al-4V 钛合金基体接近的热膨胀系数而成为 Ti-6Al-4V 钛合金热障涂层的最佳材料^[4]。

对涂层及其与基体的界面进行研究的一个重要方面,就是充分了解其热物理性能。多晶材料的热传导性能与材料的晶体结构及晶界的特性密切相关^[5-6],因此,通过对材料热物理性能的研究,可以了解其微观组织特征;而对一种材料热物理性能的了解也是推动这种材料在实际中应用所不可缺少的。

扫描热显微镜(Scanning thermal microscopy: SThM)是 20 世纪 80 年代在扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)的基础上发展起来的一种表面分析仪器,它可以以亚微米级的空间分辨率显示样品表面的热性能,包括样品表面的温度分布和热传导分布等。在 SThM 中,扫描探针针尖与试样间的热交换取决于从针尖到试样的热流变化。因此,测试试样上温度或热导率的变化构成了热图像的衬度。

很多材料研究者对 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 热障涂层的性能进行了研究^[7-11],但采用 SThM 研究热障涂层的热性能,国内还没有这方面的报道。

本文作者将对涂层组织的显微分析与 SThM 热性能分析结合起来,采用 SThM 对涂层的组织、涂层与基体的界面结构及涂层的热导率进行分析与计算。

1 实验

1.1 等离子喷涂制备纳米结构热障涂层

由 7%(质量分数) Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 纳米球形粉末经过喷雾干燥、热处理等再处理,得到等离子喷涂用纳米结构粉末原料。Ti-6Al-4V 钛合金($d35\text{ mm} \times 10\text{ mm}$)经过苯清洗去除污渍、表面喷砂处理后,采用等离子喷涂法在 Ti-6Al-4V 圆片的两侧制备出热障涂层,涂层的厚度分别为 70 和 90 μm 。等离子喷涂系统为 Metco 6M(Sulzer Metco AG, Switzerland),喷涂参数如表 1 所列。

从经过等离子喷涂的 Ti-6Al-4V 圆片上截取试样,然后进行 SThM 分析。试样采用树脂镶嵌,以便 SThM 扫描能在试样的边缘进行。试样经过机械抛光处理以去除试样表面因素对热传导的影响。采用 JSM-6480 扫描电镜观察试样的组织。

1.2 SThM 分析

采用 TopoMetrix SThM 对试样的热传导进行分析。SThM 是在 AFM 的探针针尖上利用微加工技术制

表 1 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 涂层的等离子喷涂参数

Table 1 Plasma spraying parameters for yttria-stabilized zirconia coatings investigated

Powder composition	Particle size/nm	Power input/kW	Primary gas second gas/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)
$\text{ZrO}_2 + 7\% \text{Y}_2\text{O}_3$	80–140	41	45 Ar/15 H_2
Carrier gas flow/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	Powder feed rate/($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)	Stand-off distance/mm	
3.5 Ar	20	120	

成的微型测温元件,通过探针针尖和样品之间的热交换来测量试样表面的温度和热物理性能分布。本研究采用的微型测温元件是由一个含 10%铼、直径为 5 μm 的铂铼丝组成。图 1 所示为本研究采用的 SThM 的组成示意图。图 2 所示为微型测温元件的显微镜照片。

SThM 有两种工作模式:温度衬度模式及热传导衬度模式。本实验采用的是热传导衬度模式。在这种工作模式中,热探针同时作为一个电阻加热装置对试样进行传热,控制电路利用一个反馈回路来调节加载在电桥上的电压从而保持热探针在恒定的温度下工作。当探针针尖与样品表面接触时,热量将从针尖向

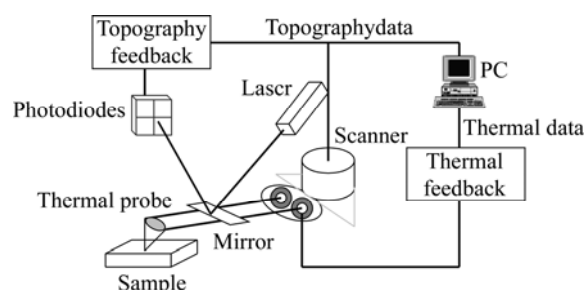


图 1 扫描热显微镜装置组成示意图

Fig.1 Schematic diagram of SThM set-up

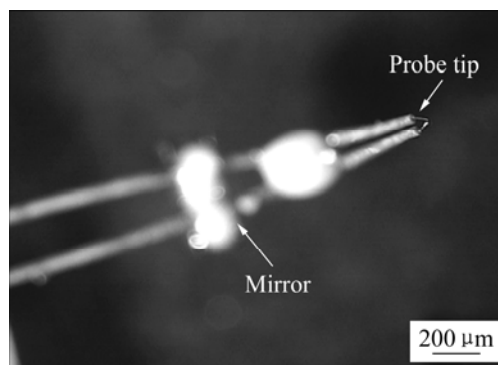


图 2 微型测温元件的组成

Fig.2 Set-up of resistive thermal element

样品传递, 因此探针的温度降低, 探针的电阻也降低, 从而使电桥失去平衡; 反馈系统检测到这种电桥失衡信号, 并相应地调节电桥电压, 使热电阻的发热量增加, 探针的电阻也随着增加, 使电桥恢复平衡。在扫描测量过程中, 通过将电桥电压的变化情况记录下来, 就可以得出探针与样品表面间的热流变化信息。在这种工作模式中, 热探针既是探测装置, 又是加热装置。

2 理论模型

图 3 所示是为保持热探针的针尖工作温度恒定的电桥电路。当针尖远离试样表面时, 针尖中的热流分配 Q_{air} 为

$$Q_{\text{air}} = \frac{V_{\text{air}}^2}{R_{\text{op}}}$$

式中 V_{air} 是探针针尖的电压(由电桥电路确定); R_{op} 是在工作温度下(T_{op})针尖的电阻。 R_{op} 可确定为^[12]

$$R_{\text{op}} = R_0[1 + \alpha_p(T_{\text{op}} - T_0)]$$

R_0 是在室温 T_0 时针尖的电阻, $\alpha_p (=0.001\ 65\ \Omega(\Omega \cdot \text{K})^{-1})$ 是铂铈丝(含 10% 的铈)在室温 T_0 时的电阻系数。

当热探针的针尖和试样表面接触时, 分配在探针中的热量 Q_{total} 为

$$Q_{\text{total}} = \frac{V_{\text{total}}^2}{R_{\text{op}}}$$

式中 V_{total} 从热扫描图像中获得。因此, 从热探针传到试样中的热流 Q_s 为:

$$Q_s = Q_{\text{total}} - Q_{\text{air}}$$

在一确定的扫描温度下, Q_s 在不同组织中的变化表明热导率随组织的变化。对于给定的热探针, 在相

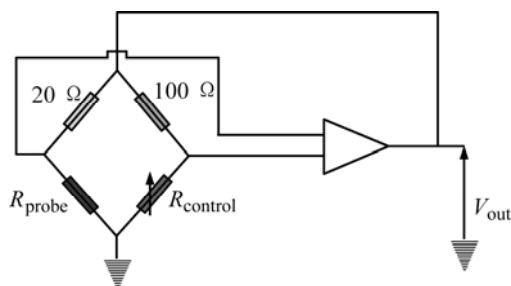


图 3 保持热探针针尖工作温度恒定的电桥电路示意图

Fig.3 Schematic diagram of bridge circuit used to maintain probe tip at constant temperature. (R_{control} is chosen to control operating probe tip temperature)

同条件下采用一系列热导率已知的试样进行扫描, 可以得到热流 Q_s 与热导率 κ_s 的关系, 从而可以估算出在相同条件下扫描的涂层及基体的热导率。

SThM 的热传导扫描在试样的截面上从涂层向基体进行。为了防止试样表面的水分对热传导率的影响, 探头的工作温度定为 $116.9\ ^\circ\text{C}$ ^[13]。主要的扫描参数如下: 控制针尖和试样之间力量的电流为 $5.5\ \text{nA}$, 扫描速度为 $10\ \mu\text{m/s}$, 分辨率为每行 400 点。计算误差 5% 左右。

3 结果与分析

3.1 涂层的微观组织

图 4 所示为喷涂 7% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 涂层试样的截面 SEM 像, 图中箭头 1 所指为涂层与基体界面的裂纹; 箭头 2 所指为气孔; 箭头 3 所指为涂层上的微裂纹; 箭头 4 所指为内有微裂纹的较大空洞。从图 4 中可以看出, 涂层上有气孔、微裂纹及由于准备试样而产生的空洞, 涂层与基体之间也有裂纹产生。图 5 所示为涂层表面的 SEM 像。从图 5 可以观察到部分熔化的纳米颗粒及微裂纹。这些缺陷对涂层的热导性能影响很大。

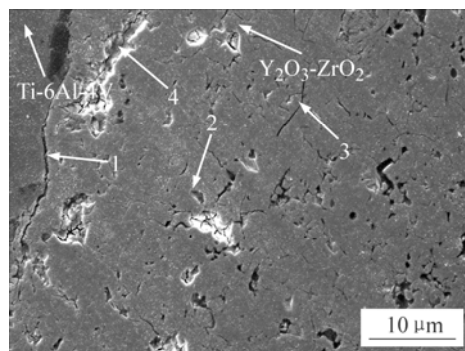


图 4 7% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 涂层试样的截面 SEM 像

Fig.4 SEM image of polished cross section

3.2 涂层及基体的热导率变化

尽管 SThM 是在 AFM 及 STM 的基础上发展来的, 但它能提供 AFM 及 STM 所不能提供的信息, 即能够以亚微米级的分辨率提供试样表面的热性能信号。

图 6 给出了一个涂层截面的 SThM 热信号图像及相应的形貌图。图 6(a) 左侧所示为基体部分, 右面所示为涂层部分。热图像是通过记录惠斯通电桥上电压的变化获得的。在试样上热导率较高的区域从探针针尖流向试样的热量也较多, 为了保持探针针尖的温度恒定, 热导率较高的区域需要更多的能量补偿, 从

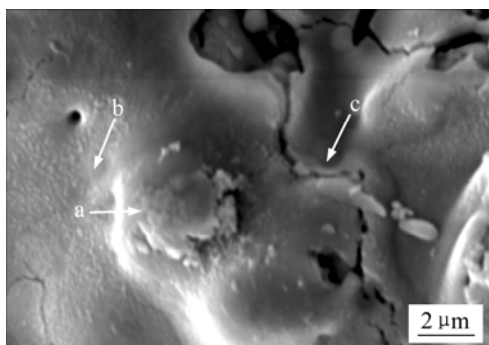


图5 等离子喷涂的7%Y₂O₃稳定的ZrO₂涂层表面SEM像

Fig.5 SEM image of coating surface: Arrow a means partially melted nanoparticles, arrow b nanoparticles and arrow c microcrack

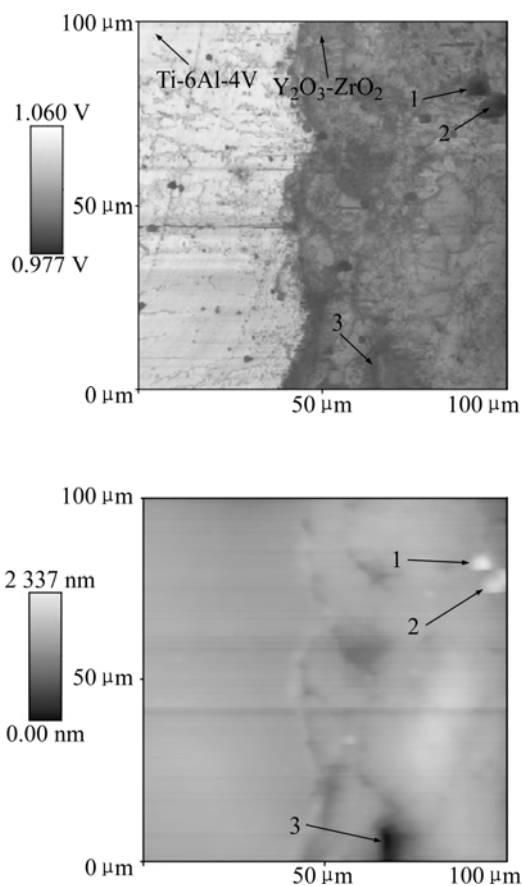


图6 涂层截面的 SThM 热信号图像(a)和涂层截面的 SThM 形貌图(b)

Fig.6 Crosss-sectional SThM thermal image (a) and crosss-sectional SThM topographical image (b)

而在热图像上显示出较大的数值, 图像颜色较亮。从图 6(a)中可以清晰地分辨出基体部分及涂层部分, 也可以观察出涂层与基体的界面情况。图 6(a)中的箭头 1 及 2 所指为试样表面的灰尘, 由于其热导率较低而

较暗; 相反地, 在图 6(b)相应位置处则为亮色, 是因为灰尘高出试样表面所致。箭头 3 所指为涂层表面的凹陷部分, 由于增加了探头与试样的接触面积而在图 6(a)中呈亮色, 但在图 6(b)中呈暗色。从图 6 可以看出, 采用扫描热显微镜可以直观地分析涂层的组织特征及其与基体的界面情况。

3.3 热导率的变化及涂层厚度的估计

图 7(a)所示为在涂层截面上从基体—涂层—镶嵌树脂进行扫描得到的热分布图, 图 7(b)所示为与图 7(a)中直线 *ae* 相对应的导热率的分布图。图 7(b)中的 *ab* 是基体部分, *bd* 是涂层部分, *de* 是树脂部分。从图 7(b)中可以看出, 热图像上的数字(热导率)从基体到树脂镶嵌层逐步降低, 说明电导率取决于材料的特性。从图中还可以看出, 基体与涂层之间的区域的热导率远低于基体及涂层。这与该区域内的缺陷较多有关(从图 4 可以看出)。

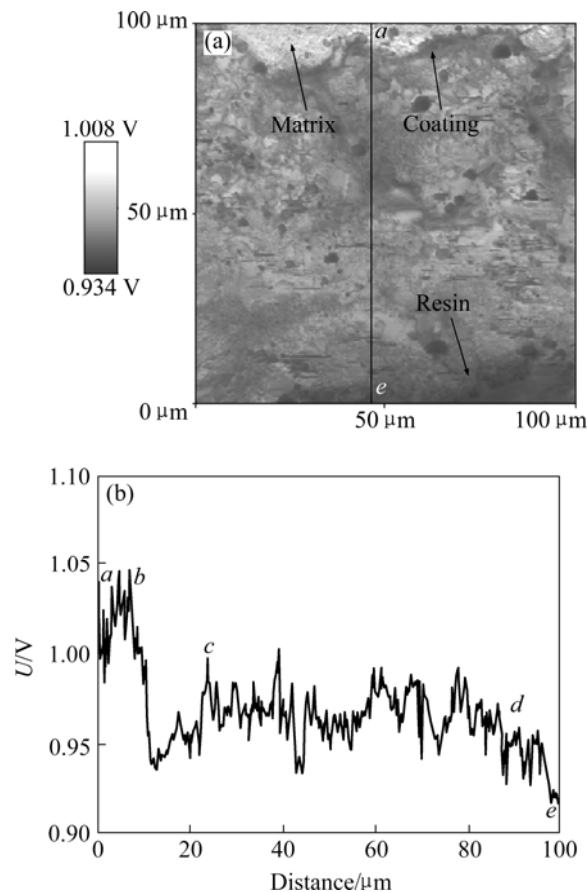


图7 涂层截面的热扫描图像(a)与图 6 (a)中直线 *ae* 相对应的导热率的分布图(b)

Fig.7 Crosss-sectional SThM thermal conductivity image (a) and correspondingly thermal conductivity distribution across line *ae* (b)

在 SThM 热扫描图像中, 衬度的变化表示从热扫描探针到试样表面热流的变化, 这种变化是由试样各部位的热导率的变化决定的。因此, SThM 热扫描图像可以用来估算涂层的厚度。

从图 7(b)可以看出, 从 $a \rightarrow b$, 材料的热导率基本一致; 从 $c \rightarrow d$, 材料的热导率变化不大; 从 d 点开始, 热导率急剧下降然后又基本保持一致。从前面的分析可知, $b \rightarrow c$ 之间热导率的下降是由于涂层与基体之间的界面存在较多的缺陷产生的, 这一区域还属于涂层部分; 从 $d \rightarrow e$, 是树脂层。因此, 从 $b \rightarrow d$, 是涂层部分, 厚度大约为 $88 \mu m$ 。

图 8(a)及(b)所示是另一个区域涂层截面上 SThM 热扫描图像及与(a)中 ae 相对应的热导率分布图。同样地, 根据图 8(b)中热导率的变化, 涂层的厚度大约为 $71 \mu m$ 。

采用 SThM 热扫描图像及热导率的分布得出的涂层的厚度和采用光学显微镜得出的结果基本一致(分别为 $90 \mu m$ 及 $70 \mu m$)。这说明, 采用扫描热显微镜

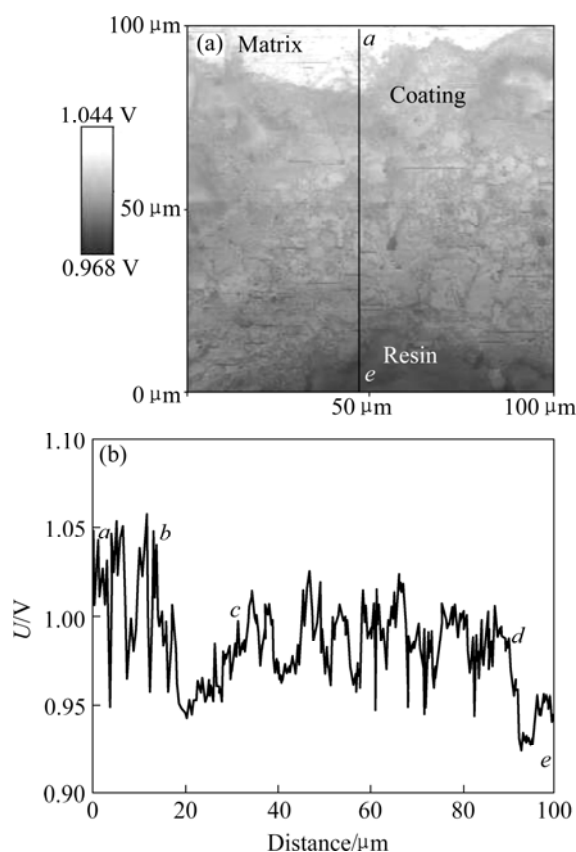


图 8 涂层截面的热扫描图像(a)与图 8 (a)中直线 ae 相对应的热导率的分布图(b)

Fig.8 (a) Cross-sectional SThM thermal conductivity image and (b) thermal conductivity distribution across ae indicated in (a)

不但能够分析试样表面热导率的变化关系, 还能估算不同材料的厚度。

3.4 涂层热导率的估算

根据前面介绍的理论模型, 采用一系列热导率已知的标准试样, 并采用完全相同的扫描条件, 可以得出试样从热扫描探针得到的热流 Q_s 与试样热导率 κ_s 的变化关系, 如图 9 所示。

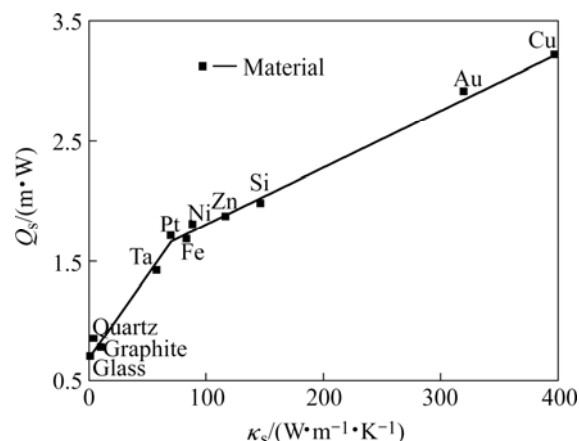


图 9 从探针针尖流向试样的热流 Q_s 与试样的热导率 κ_s 的关系

Fig.8 Heat flow Q_s as function of thermal conductivity κ_s for some materials with known thermal conductivities (The solid line is a least-squares fitting line).

由图 9 可见, Q_s 与 κ_s 的关系曲线分为两部分: 对于热导率小于 $57 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 的材料, $Q_s = 0.6905 + 0.0304 \kappa_s$; 而对于热导率较大的材料, $Q_s = 1.2170 + 0.0049 \kappa_s$ 。

为了估计热涂层及基体的热导率, 采用与标准试样完全相同的条件在基体与涂层表面扫描, 且尽量选择表面缺陷较少的部位进行分析。用于热导率估算的数值采用扫描图像上的平均值。由于基体及涂层的热导率均小于纯钛的热导率(大约 $20 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ [14]), 因此采用曲线的 $Q_s = 0.6905 + 0.0304 \kappa_s$ 部分。

采用这种方法估算的 Ti-6Al-4V 合金的热导率大约为 $16.6 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, 涂层的热导率大约为 $4.2 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

采用这种方法得出的基体及涂层的热导率高于文献上采用其它方法取得的结果(基体的热导率为 $7.3 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, 涂层的热导率为 $2.5 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ [15-16])。这可能与材料的成分及实验条件有关。

上述结果表明, SThM 是一种测量材料热导率的可行方法, 而这种方法只需要简单的试样准备。但这

种方法也有其缺点：在不同的扫描条件下必须重新进行探针的标定。同时，热图像上数值与下列因素有关：材料表面的缺陷、晶粒尺寸、晶界情况、强化相的大小与分布等，这些因素都会影响从探针到试样表面的热流。在实际测量中，很难把各种影响因素区分开来。因此，为使该方法更具有实际意义，有必要进行更深入的研究。

4 结论

1) SThM 热图像反映了试样表面热导率的变化关系，可以用来估算涂层的厚度，所得到的结果与采用其它方法得到的结果一致。

2) 通过对 SThM 探针的标定，可以估算基体与涂层的热导率。该方法简单、方便，但各种因素对结果的影响较大。

REFERENCES

- [1] Polmear I J. Light Alloys[M]. London: Edward Arnold, 1989: 211–271.
- [2] Gell M. Applying nanost ructured materials to future gas turbine engines[J]. JOM, 1994, 8(2): 30–34.
- [3] Lee C H, Kim H K, Choi H S, Ahn H S. Phase transformation and bond coat oxidation behavior of plasma sprayed zirconia thermal barrier coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 124(2): 1–12.
- [4] Miller R A. Current status of thermal barrier coatings—an overview[J]. Surf Coat Technol., 1987, 30: 1–11.
- [5] Qian L H, Wang S C, Zhao Y H, Lu K. Microstrain effect on thermal properties of nanocrystalline Cu[J]. Acta Mater, 2002, 50: 3425–3434.
- [6] Yang H S, Bai G R, Thompson L J, Eastman J A. Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia[J]. Acta Mater, 2002, 50: 2309–2317.
- [7] Khor K A, Gu Y W. Thermal properties of plasma-sprayed functionally graded thermal barrier coatings[J]. Thin Solid Films, 2000, 372: 104–113.
- [8] Chen H, Zhou X M, Ding C X. Investigation of the thermomechanical properties of a plasma-sprayed nanostructured zirconia coating[J]. J Euro Ceram Soc, 2003, 23: 1449–1455.
- [9] Li J Q, Zeng X R, Tang J N, Xiao P. Fabrication and thermal properties of a YSZ-NiCr joint with an interlayer of YSZ-NiCr functionally graded material[J]. J Euro Ceram Soc, 2003, 23: 1847–1853.
- [10] Klemens P G, Gell M. Thermal conductivity of thermal barrier coatings[J]. Mater Sci Eng A, 1998, A245: 143–149.
- [11] Schwingel D, Taylor R, Haubold T, Wigren J, Gualco C. Mechanical and thermophysical properties of thick PYSZ thermal barrier coating: correlation with microstructure and spraying parameters[J]. Surf Coat Technol, 1998, 108–109, 99–106.
- [12] Dinwiddle R B, Pylkki R J, West P E. Thermal conductivity contrast imaging with a scanning thermal microscope[A]. Tong T W. Thermal conductivity 22[C]. Technomic Publishing Co., Lancaster, 1994: 668–677.
- [13] Gomes S, Trannoy N, Grossel P. DC thermal microscopy: study of the thermal exchange between a probe and a sample[J]. Meas Sci Technol, 1999, 10: 805–811.
- [14] Goldsmith A, Waterman T E, Hirschhorn H J. Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials(Vol.1)[M]. Revised ed. New York: Macmillan, 1961: 654–673.
- [15] Ezugwu E O, Wang Z M. Titanium alloys and their machinability—a review[J]. J Mater Process Technol, 1997, 68: 262–274.
- [16] Hasselman D P H, Johnson L F, Bentsen L D, Syed R, Lee H L, Swain M. Thermal diffusivity and conductivity of dense polycrystalline ZrO_2 ceramics: a survey[J]. Am Ceram Soc Bull, 1987, 66(5): 799–806.

(编辑 龙怀中)