

# 激光熔注制备 $ZrO_{2p}$ 热障涂层过程中 $ZrO_2$ 颗粒的组织演变

林守钢<sup>\*\*</sup>, 郭溪溪, 陈浩, 张航, 赖境, 刘德健<sup>\*</sup>

华中科技大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074

**摘要** 采用激光熔注技术在 Ti-6Al-4V 表面制备了  $ZrO_{2p}$  热障涂层, 利用 X-射线衍射、电子背散射衍射及扫描电镜技术, 研究了激光熔注过程中  $ZrO_2$  颗粒的组织演变规律。结果表明: 通过原子固态扩散, 团聚态  $ZrO_2$  颗粒内的微粒尺寸增大, 并由球状变为多面体状; 激光熔注后,  $ZrO_2$  颗粒中未发现单斜相 ( $m-ZrO_2$ ); 35% 的稳定四方相 ( $t'-ZrO_2$ ) 转变为立方相 ( $c-ZrO_2$ ); 内应力降低, 导致 90% 的正交相 ( $o-ZrO_2$ ) 转变为  $c-ZrO_2$ 。单个微粒内同时存在块状和纳米颗粒状  $t'-ZrO_2$  和  $c-ZrO_2$ , 残留的  $o-ZrO_2$  集中分布于微粒界面。 $ZrO_2$  的组织演变使得微粒间的结合强度降低, 促使  $ZrO_2$  大颗粒离散成细小颗粒, 提高了涂层的防热性能。

**关键词** 激光技术; 金属基复合材料; 激光熔注; 团聚氧化锆; 组织演变

中图分类号 TG148; TG174.45

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0802004

## Microstructure Evolution of $ZrO_2$ Particle During Manufacture of $ZrO_{2p}$ Thermal Barrier Coating by Laser Melt Injection

Lin Shougang<sup>\*\*</sup>, Guo Xixi, Chen Hao, Zhang Hang, Lai Jing, Liu Dejian<sup>\*</sup>

School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China

**Abstract** The  $ZrO_{2p}$ /Ti-6Al-4V metal matrix composites layer, which is a novel and promising thermal barrier coating, is produced in this study by the laser melt injection (LMI) process. The microstructure evolution of the  $ZrO_2$  particle during the LMI process is studied via X-ray diffraction, electron backscattered diffraction, and scanning electron microscopy. The results show that through solid-state diffusion, the size of sub-particle in the agglomerated  $ZrO_2$  particle increases, and the morphology transforms from spherical to polyhedral. Few monoclinic  $ZrO_2$  ( $m-ZrO_2$ ) is found in the  $ZrO_2$  particle after the LMI. Moreover, 35% of the metastable tetragonal  $ZrO_2$  ( $t'-ZrO_2$ ) transforms into cubic  $ZrO_2$  ( $c-ZrO_2$ ). The internal stress decreases, resulting in 90% of orthorhombic ( $o-ZrO_2$ ) transforming into  $c-ZrO_2$ . The single sub-particle comprises both  $t'-ZrO_2$  and  $c-ZrO_2$ . The residual  $o-ZrO_2$  is distributed in the sub-particle boundary. The microstructure evolution of  $ZrO_2$  results in a decrease in the strength of the bonds among the sub-particles, which promotes the  $ZrO_2$  particle disintegration and improves the thermal resistance of the coating.

**Key words** laser technology; metal matrix composites; laser melt injection; agglomerated  $ZrO_2$  particle; microstructure evolution

**OCIS codes** 140.3390; 350.3390

## 1 引言

$ZrO_2$  陶瓷的热导率低, 且热膨胀系数与金属相匹配, 被广泛用于制备热障涂层 (TBC)<sup>[1-2]</sup>。常压

下, 纯  $ZrO_2$  有 3 种晶体结构: 单斜  $ZrO_2$  ( $m-ZrO_2$ )、四方  $ZrO_2$  ( $t-ZrO_2$ ) 和立方  $ZrO_2$  ( $c-ZrO_2$ ); 在高压、高应力条件下存在第 4 种晶体结构——正交  $ZrO_2$  ( $o-ZrO_2$ )<sup>[3]</sup>。控制组织演变是制备  $ZrO_2$  热障涂层

收稿日期: 2019-01-16; 修回日期: 2019-02-24; 录用日期: 2019-03-05

基金项目: 总装预研共用技术 (41423030503)

\* E-mail: djliu@hust.edu.cn; \*\* E-mail: linshougang@hust.edu.cn

的关键。从高温冷却到室温,  $t\text{-ZrO}_2$  就会转变为  $m\text{-ZrO}_2$ , 并伴随约 4.5% 的体积膨胀, 导致热障涂层产生裂纹, 缩短服役寿命<sup>[4]</sup>, 因此纯  $ZrO_2$  不适合用于制备热障涂层。目前使用的热障涂层材料为部分稳定  $ZrO_2$  (PSZ), 其中应用最广的是  $Y_2O_3$  稳定  $ZrO_2$  (YSZ) 材料体系。在纯  $ZrO_2$  中添加 2 价或 3 价氧化物, 能显著稳定  $t\text{-ZrO}_2$ , 抑制甚至消除有害的  $t \rightarrow m$  相变<sup>[5-6]</sup>。稳定后的四方相称为  $t'\text{-ZrO}_2$ , 其与  $t\text{-ZrO}_2$  的差别在于, 冷却过程中  $t\text{-ZrO}_2$  发生马氏体相变, 而  $t'\text{-ZrO}_2$  则保持稳定。

电子束物理气相沉积 (EB-PVD)、等离子喷涂 (APS) 等制备的传统  $ZrO_2$  热障涂层, 仅依靠材料本身的低热导率隔热, 与基体的结合强度较低, 容易发生剥落失效, 降低了热障涂层的可靠性<sup>[7]</sup>。激光熔注技术<sup>[8-13]</sup> 以激光为热源在金属表面形成熔池, 颗粒从“拖尾”进入熔池, 经历短时间的高温作用, 随着熔池凝固而与金属结合在一起, 制备的颗粒增强金属基复合材料综合了陶瓷和金属的优异性能。采用激光熔注制备的  $ZrO_{2p}/Ti\text{-}6Al\text{-}4V$  新型热障涂层<sup>[14-15]</sup>, 依靠  $ZrO_2$  本身的低热导率以及与金属之间的界面热阻隔热, 具有接近块体  $ZrO_2$  的热防护性能, 并兼具  $Ti\text{-}6Al\text{-}4V$  的承载功能, 可实现“承载+防热”结构功能的一体化; 而且, 该涂层可与基体形成高强度的冶金结合, 可靠性高, 具有广阔的发展前景。制备该新型热障涂层的关键在于获得大量、细小的  $ZrO_2$  颗粒, 以增加陶瓷/金属的界面面积, 提高界面热阻, 保证涂层的热防护性能。刘德健等<sup>[14]</sup> 发现细小的  $ZrO_2$  颗粒由原始团聚态  $ZrO_2$  颗粒离散形成, 该过程如下: 颗粒在进入熔池的前期, 内部组织发生变化, 形成块状结构; 在进入熔池的后期, 块状  $ZrO_2$  逐步离散成细小的颗粒。郭溪溪等<sup>[15]</sup> 进一步研究了进入熔池后期的块状  $ZrO_2$  的离

散过程, 发现  $Ti$  熔体会渗入  $ZrO_2$  颗粒内部间隙, 促使颗粒离散。

综上所述, 组织演变是  $ZrO_2$  颗粒离散的必经过程, 对获得细小的  $ZrO_2$  颗粒以及保证涂层的热防护性能具有重要意义。除此之外,  $ZrO_2$  相的稳定性是目前新型  $ZrO_2$  热障涂层的研究重点<sup>[16-17]</sup>, 尤其是  $m\text{-ZrO}_2$  含量的控制, 对  $ZrO_2$  热障涂层的服役寿命至关重要。但是, 目前尚缺乏  $ZrO_2$  颗粒在激光熔注过程中组织演变方面的研究。鉴于此, 本文利用 X 射线衍射 (XRD)、电子背散射衍射 (EBSD) 及扫描电镜 (SEM) 技术, 研究了激光熔注制备  $ZrO_{2p}$  热障涂层过程中,  $ZrO_2$  颗粒的形貌、相组成及相分布的变化, 并阐述了组织演变对  $ZrO_2$  颗粒离散行为及涂层热防护性能的影响。

## 2 实验材料与方法

### 2.1 实验材料

激光熔注实验采用热等静压工艺制备的纳米团聚  $ZrO_2\text{-}6Y_{0.15}\text{-}1HfO_2$  颗粒作为注入材料, 其具体成分见表 1。纳米团聚  $ZrO_2$  颗粒的尺寸均匀, 粒径为  $40\sim 100\ \mu\text{m}$ , 球形度良好, 如图 1(a) 所示; 组成颗粒的微粒接近球状, 平均粒径约为  $300\ \text{nm}$ , 表面粗糙, 如图 1(b) 所示。实验前将  $ZrO_2$  颗粒置于  $150\ \text{C}$  烘箱保温  $2\ \text{h}$ , 以去除其表面的水分。基体材料为  $Ti\text{-}6Al\text{-}4V$ , 尺寸为  $40\ \text{mm}\times 5\ \text{mm}\times 4\ \text{mm}$ , 实验前用丙酮溶液清洗, 去除表面的油污。

表 1  $ZrO_2$  颗粒的化学成分

Table 1 Chemical composition of  $ZrO_2$  particles

Composition	CaO	ZnO	MgO	HfO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Mole fraction / %	≤0.01	≤0.01	0.01	1.05	5.73	93.22

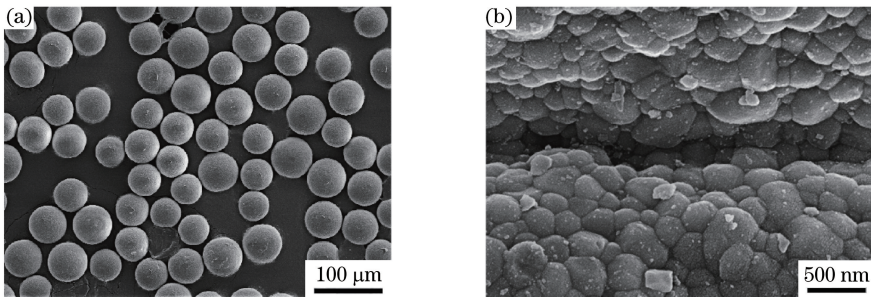


图 1 不同分辨率下原始  $ZrO_2$  颗粒的形貌。(a) 低倍; (b) 高倍

Fig. 1 Morphologies of origin  $ZrO_2$  particles under different resolution. (a) Low resolution; (b) high resolution

### 2.2 实验方法

激光熔注实验系统包括 IPG YLS-4000 型光纤

激光器、KUKA 机器人、旁轴送粉头、平面工作台等。激光熔注实验示意图如图 2 所示。  $ZrO_2$  颗粒

由熔池“拖尾”注入,注入方向与激光扫描方向相同,与基体垂直方向的夹角约 $30^\circ$ 。 $ZrO_2$ 颗粒先被送入送粉头的气粉分离器,大部分载粉气(氩气)由气粉分离器上部的出口逸出,而颗粒则被送入熔池中。为防止材料氧化,实验过程中采用同轴氩气保护。实验过程中采用负离焦,基体表面激光束光斑直径约为 $3\text{ mm}$ 。优化后的激光熔注实验工艺参数为:激光功率 $P=600\sim 1200\text{ W}$ ,扫描速度 $v=0.4\sim 1.2\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ ,送粉速率 $m=1.5\sim 3.6\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

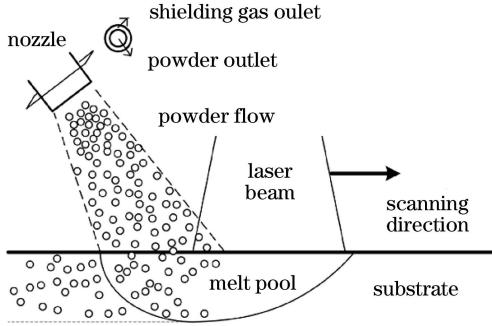


图2 激光熔注示意图<sup>[14]</sup>

Fig. 2 Diagram of laser melt injection<sup>[14]</sup>

激光熔注试样经电火花线切割机切割并预磨抛光后,用Kroll试剂腐蚀 $6\sim 9\text{ s}$ 。采用Zeiss Genimi 300型扫描电镜观察试样的微观形貌。采用XRD-7000S型X射线衍射仪分析试样的物相组成。采用EBSD技术研究激光熔注前后 $ZrO_2$ 颗粒的组织演变。EBSD试样的制备方法如下:采用导电镶嵌料镶嵌原始 $ZrO_2$ 颗粒并预磨抛光,然后连同机械抛光后的激光熔注试样一起进行氩离子抛光,抛光时间为 $1\text{ h}$ 。EBSD数据采集系统为NordlysMax2,数据分析软件为HKL Channel 5。

### 3 结果与分析

#### 3.1 热障涂层的宏观形貌

图3所示为采用激光熔注工艺制备的热障涂层的横截面形貌。由图3(a)可知,涂层中的 $ZrO_2$ 颗粒以梯度形式分布,涂层中上部分布着较多的大颗粒,这些颗粒的形状和尺寸基本保持不变,如图3(b)所示。涂层下部分布着大量纳米尺寸的小颗粒,如图3(c)所示。 $ZrO_2$ 颗粒形成梯度分布与颗粒进入熔池的时间有关<sup>[14]</sup>。中上部 $ZrO_2$ 颗粒进入熔池的时间较短,仅在表面发生轻微离散,但内部已生成块状结构<sup>[15]</sup>, $ZrO_2$ 颗粒的组织演变主要发生在该阶段;下部 $ZrO_2$ 颗粒进入熔池的时间较长,已完全离散为细小的颗粒, $ZrO_2$ 颗粒的离散行为主要

发生在该阶段。为研究激光熔注过程中 $ZrO_2$ 颗粒的组织演变规律,本文中EBSD数据的采集区域选择涂层的中上部。

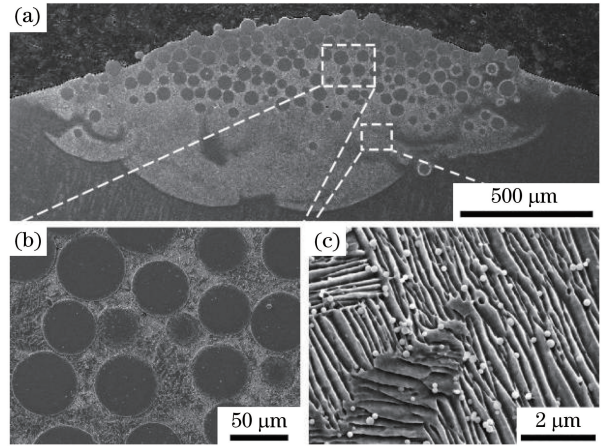


图3 热障涂层的横截面形貌。(a)整体形貌; (b)中上部;(c)下部

Fig. 3 Cross-section morphologies of thermal-resistant coating. (a) Overall morphology; (b) upper middle part; (c) lower part

#### 3.2 激光熔注前后 $ZrO_2$ 颗粒内微粒形貌的变化

图4(a)、(b)分别为激光熔注前后 $ZrO_2$ 颗粒的衍射带衬度图。在EBSD数据采集过程中,由于晶格畸变严重,菊池花样质量差,微粒界面在衍射带衬度图中呈现为黑色,因此可根据衍射带衬度图来判断微粒的形貌和尺寸。由图4(a)可知:原始 $ZrO_2$ 颗粒内微粒的平均直径约为 $300\text{ nm}$ ,与图1(b)所示的扫描电镜结果一致,说明衍射带衬度图能反映 $ZrO_2$ 颗粒内微粒的真实情况;经过激光熔注后,微粒的平均直径约为 $3\text{ }\mu\text{m}$ ,如图4(b)所示。

工艺控制不当时,涂层内就会出现裂纹,且会有部分裂纹穿过 $ZrO_2$ 颗粒。图5所示为涂层中 $ZrO_2$ 颗粒的断口形貌,可以看到,激光熔注后 $ZrO_2$ 颗粒内的微粒由图1(b)所示的球状变为规则的多面体状,同时表面由粗糙变为平整。断口处的微粒比较完整,呈现“冰糖”状形貌,表明裂纹沿微粒界面扩展。值得注意的是,图5中白色箭头所指位置存在薄层状结构,厚度仅为几纳米。该结构位于微粒界面处,与微粒处于分离状态。薄层结构的物相组成将在3.3节中讨论。

#### 3.3 激光熔注前后 $ZrO_2$ 颗粒的相变化

在激光熔注过程中, $ZrO_2$ 颗粒受到强烈的热作用,导致颗粒的组织发生变化。图6(a)、(b)所示分别为原始 $ZrO_2$ 颗粒和涂层的XRD图谱,可以看到,原始 $ZrO_2$ 颗粒由 $t'$ - $ZrO_2$ 、 $c$ - $ZrO_2$ 和 $o$ - $ZrO_2$ 组成,涂层中的 $ZrO_2$ 颗粒仅由 $t'$ - $ZrO_2$ 和 $c$ - $ZrO_2$ 组

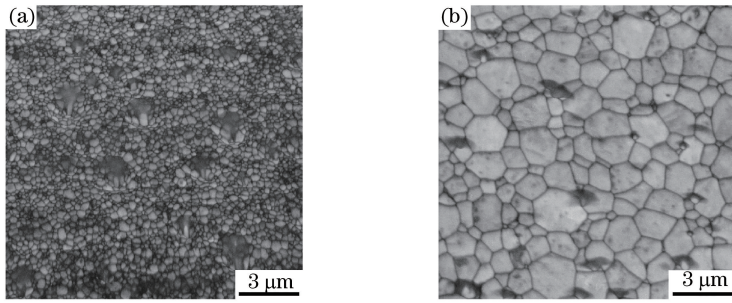


图 4 激光熔注前后  $ZrO_2$  颗粒的衍射带衬度图。(a)激光熔注前;(b)激光熔注后

Fig. 4 Diffraction band contrast figures of  $ZrO_2$  particle before and after laser melt injection.

(a) Before laser melt injection; (b) after laser melt injection

成。选取  $ZrO_2$  的 4 种晶体结构——立方相 ( $c-ZrO_2$ )、四方相 ( $t-ZrO_2$ )、单斜相 ( $m-ZrO_2$ ) 和正交相 ( $o-ZrO_2$ ) 来标定 EBSD 菊池花样, 以进一步研究相含量及相分布的变化。由图 7(a) 可知, 原始  $ZrO_2$  颗粒和激光熔注后  $ZrO_2$  颗粒中的  $m-ZrO_2$  含量都接近 0。XRD 及 EBSD 结果都证明, 激光熔注过程中  $ZrO_2$  颗粒未发生  $t \rightarrow m$  的马氏体相变, 涂层中的四方  $ZrO_2$  以  $t'-ZrO_2$  的形式存在。已有文献<sup>[18-21]</sup> 的研究结果表明, 在 1200 °C 以上时效后,  $t'-ZrO_2$  会转变成  $t-ZrO_2$  和  $c-ZrO_2$ , 冷却时发生  $t \rightarrow m$  的马氏体相变, 降低热障涂层的性能。涂层中不存在  $m-ZrO_2$ , 这可能因为颗粒受热时间极短, 未达到“时效”的条件,  $t'-ZrO_2$  未转变为  $t-ZrO_2$ 。

除了  $m-ZrO_2$  外, 其余 3 种  $ZrO_2$  含量发生了显著变化,  $c-ZrO_2$  的占比由 21.5% 增加到 61.5%,  $t'-ZrO_2$  占比从 55.5% 减小到 36%,  $o-ZrO_2$  的占比从 22.6% 减小到 2.3%。同时, 这 3 种相的分布也出现明显的变化: 在原始  $ZrO_2$  颗粒中,  $c-ZrO_2$ 、 $t'-ZrO_2$

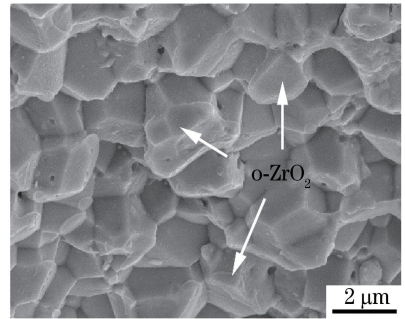


图 5 热障涂层断口上  $ZrO_2$  颗粒的微观形貌

Fig. 5 Morphology of  $ZrO_2$  particle in fracture of thermal-resistant coating

和  $o-ZrO_2$  交替均匀分布, 如图 7(b) 所示; 在涂层中的  $ZrO_2$  颗粒中, 块状  $c-ZrO_2$  和块状  $t'-ZrO_2$  占据主导地位, 残留的  $o-ZrO_2$  在微粒界面集中分布, 如图 7(c) 所示。由于图 5 中薄层结构的厚度与图 7(c) 中残留的  $o-ZrO_2$  的宽度接近, 且两者都位于微粒界面, 因此可以认为  $ZrO_2$  颗粒断口处的薄层状结构为残留的  $o-ZrO_2$ 。

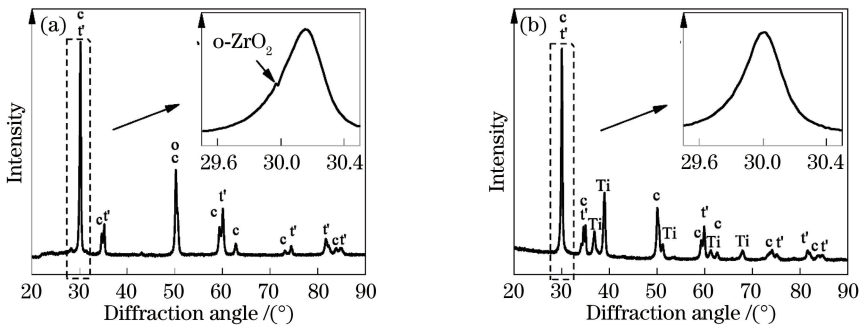


图 6 XRD 图谱。(a)原始  $ZrO_2$  颗粒;(b)热障涂层

Fig. 6 XRD patterns. (a) Original  $ZrO_2$  particle; (b) thermal-resistant coating

### 3.4 纳米团聚 $ZrO_2$ 颗粒组织演变的机理

在激光熔注过程中, 纳米团聚态  $ZrO_2$  颗粒内的微粒尺寸显著增大, 相组成及相分布发生明显变化。 $ZrO_2$  颗粒的组织演变可能有两种方式:

1)  $ZrO_2$  颗粒完全熔化, 微粒由液相结晶形成, 原子充分扩散; 2)  $ZrO_2$  颗粒未熔化, 原子发生固态扩散, 扩散不充分。这两种组织的演变方式有本质的区别, 对颗粒离散行为的影响也不同。图 8 为热障涂

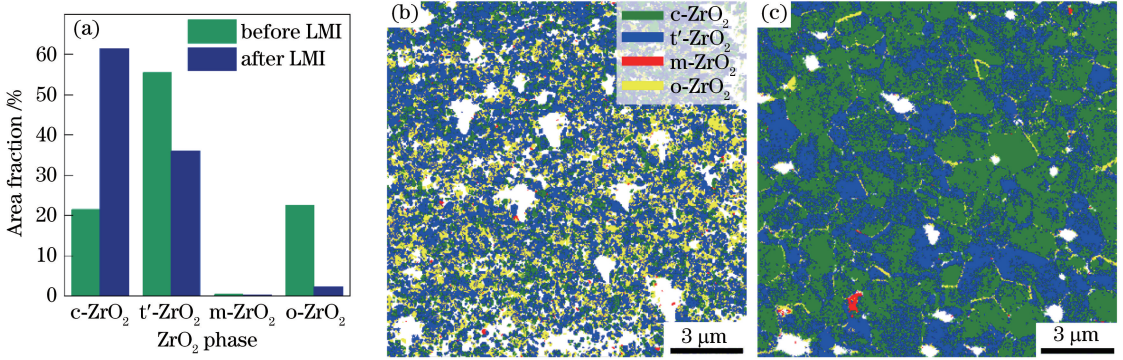


图 7 ZrO<sub>2</sub> 相转变。(a) 4 种相的占比(面积)统计图;(b)原始 ZrO<sub>2</sub> 颗粒的相分布图;(c)激光熔注后 ZrO<sub>2</sub> 颗粒的相分布图

Fig. 7 Transformation of ZrO<sub>2</sub> phases. (a) Statistic chart of fractions (area) of four phases; (b) phase distribution of original ZrO<sub>2</sub> particle; (c) phase distribution of ZrO<sub>2</sub> particle after LMI

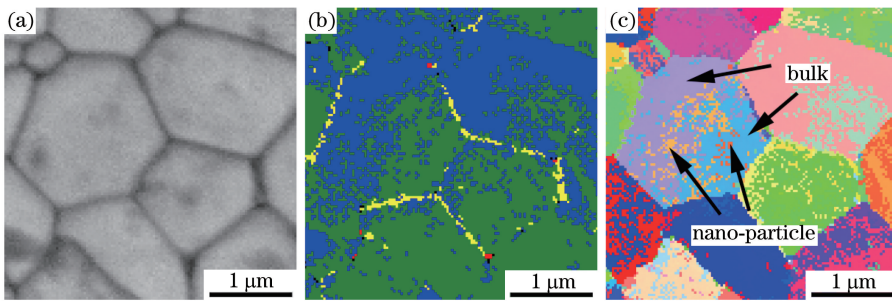


图 8 热障涂层中 ZrO<sub>2</sub> 颗粒的局部放大图。(a)衍射带衬度图;(b)相分布图;(c)取向分布图

Fig. 8 Local zoom map of ZrO<sub>2</sub> particle in thermal barrier coating. (a) Diffraction band contrast; (b) phase distribution; (c) orientation distribution

层中 ZrO<sub>2</sub> 颗粒的局部区域放大图。由图 8(a)、(b) 可知,一个微粒内同时存在块状 c-ZrO<sub>2</sub> 和 t'-ZrO<sub>2</sub>, 细小的颗粒相弥散分布于块状相内。进一步地,由图 8(c)所示的取向分布可知,在一个微粒内,块状 t'-ZrO<sub>2</sub> 和细小的 t'-ZrO<sub>2</sub> 的取向不同,块状 c-ZrO<sub>2</sub> 和细小的 c-ZrO<sub>2</sub> 的取向也不同。微粒内的相分布及晶体取向比较杂乱,表明在纳米团聚态 ZrO<sub>2</sub> 颗粒的组织转变过程中,原子扩散不充分,因此微粒不是由液相结晶形成的。此外,在激光熔注过程中,从中心到熔合线,熔池的温度呈梯度分布,熔池中心的温度最高,约为 2700 °C<sup>[22]</sup>,熔合线处的温度约为 1670 °C (Ti 的熔点),因此熔池“拖尾”温度小于 ZrO<sub>2</sub> 的熔化温度(2600 °C),颗粒从“拖尾”进入熔池,不能达到熔化状态。所以,在激光熔注过程中, ZrO<sub>2</sub> 颗粒通过原子固态扩散的方式发生组织转变。

在激光熔注过程中,有 35% (面积分数,下同) 的 t'-ZrO<sub>2</sub> 转变为 c-ZrO<sub>2</sub>, 90% 的 o-ZrO<sub>2</sub> 转变为 c-ZrO<sub>2</sub>, 残留的 o-ZrO<sub>2</sub> 集中分布于微粒界面,这些现象的内在机理互不相同。35% 的 t'-ZrO<sub>2</sub> 转变为 c-ZrO<sub>2</sub> 可能与颗粒温度、升温时间有关。t'-ZrO<sub>2</sub> 转变为 c-ZrO<sub>2</sub> 的温度约为 2370 °C, c-ZrO<sub>2</sub> 含量显著

增加可能是因为在激光熔注过程中, ZrO<sub>2</sub> 颗粒的温度达到了 2370~2600 °C, 但其在高温状态下的持续时间极短, 因此仅有 35% 的 t'-ZrO<sub>2</sub> 转变为 c-ZrO<sub>2</sub>, 在随后冷却过程中, c-ZrO<sub>2</sub> 在氧空穴的稳定作用下<sup>[5,23]</sup>, 保留到了室温。

90% 的 o-ZrO<sub>2</sub> 转变为 c-ZrO<sub>2</sub> 与颗粒内的应力变化有关。原始 ZrO<sub>2</sub> 颗粒由纳米微粒经热等静压团聚而成, 该制备工艺可使微粒内部产生高应力, 因此原始 ZrO<sub>2</sub> 颗粒晶格畸变程度较大, 菊池花样质量差, 导致衍射带的衬度值较小, 如图 9 所示, 其衍射带衬度值大部分为 80 左右。高应力使得 o-ZrO<sub>2</sub> 能稳定存在, 因此原始 ZrO<sub>2</sub> 颗粒内 o-ZrO<sub>2</sub> 的面积分数可达到 22.6%。在激光熔注过程中, ZrO<sub>2</sub> 颗粒内的原子发生固态扩散, 内应力释放, 晶格畸变程度降低, 因此涂层中 ZrO<sub>2</sub> 颗粒衍射带的衬度值较大, 大部分约为 170, 如图 9 所示。应力的显著减小使得 o-ZrO<sub>2</sub> 无法继续稳定存在, 导致 90% 的 o-ZrO<sub>2</sub> 转变为更稳定的 c-ZrO<sub>2</sub>。

残留的 o-ZrO<sub>2</sub> 集中分布于微粒界面的原因可能是界面处存在压应力。t'-ZrO<sub>2</sub>、o-ZrO<sub>2</sub> 和 c-ZrO<sub>2</sub> 由于晶体结构不同, 在密度上存在差异, 其中 t'-ZrO<sub>2</sub>

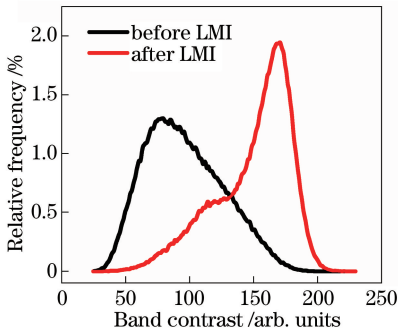


图 9 ZrO<sub>2</sub> 颗粒的衍射带衬度统计图

Fig. 9 Statistic chart of diffraction band contrast of ZrO<sub>2</sub> particle

的理论密度最高 ( $6.137 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ <sup>[24]</sup>), c-ZrO<sub>2</sub> ( $6.069 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ <sup>[25]</sup>) 和 o-ZrO<sub>2</sub> ( $6.09 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ <sup>[26]</sup>) 理论密度较小但十分接近。因此, 90% 的 o-ZrO<sub>2</sub> 转变为 c-ZrO<sub>2</sub> 不会伴随有体积变化, 但 35% 的 t'-ZrO<sub>2</sub> 转变为 c-ZrO<sub>2</sub>, 导致晶体的体积增大, 微粒之间产生压应力。微粒界面存在压应力为 o-ZrO<sub>2</sub> 的稳定存在创造了条件, 因此残留的 o-ZrO<sub>2</sub> 在微粒界面集中分布。

ZrO<sub>2</sub> 颗粒组织演变对其后续离散行为具有重要影响。一方面, ZrO<sub>2</sub> 颗粒的组织演变方式为原子固态扩散, 微粒间的结合强度低; 另一方面, 沿微粒界面分布的残留 o-ZrO<sub>2</sub> 进一步降低了微粒间的结合强度。在外应力作用下, ZrO<sub>2</sub> 颗粒发生如图 5 所示的沿界面断裂的现象。组织演变导致 ZrO<sub>2</sub> 颗粒内部结构松散, 促进 ZrO<sub>2</sub> 大颗粒离散成细小的颗粒, 增大了陶瓷/金属界面的面积, 提高了界面热阻, 进而提升了 ZrO<sub>2p</sub>/Ti-6Al-4V 复合材料的热防护性能<sup>[14]</sup>。

## 4 结 论

通过激光熔注技术在 Ti-6Al-4V 基体上制备了 ZrO<sub>2p</sub> 热障涂层, 研究了团聚 ZrO<sub>2</sub> 颗粒的组织演变规律。t'-ZrO<sub>2</sub> 未转变成 t-ZrO<sub>2</sub>, 涂层中不存在 m-ZrO<sub>2</sub>, 保证了该涂层的使用寿命。微粒内的相分布及晶体取向杂乱, 表明激光熔注过程中 ZrO<sub>2</sub> 颗粒保持固态, 原子扩散不充分, 导致微粒间的结合强度低; 高密度 t'-ZrO<sub>2</sub> 部分转变为低密度 c-ZrO<sub>2</sub>, 会使微粒界面产生压应力, 导致残留的 o-ZrO<sub>2</sub> 在界面集中分布, 使微粒间的结合强度进一步降低, 促使 ZrO<sub>2</sub> 大颗粒离散成细小颗粒, 提高涂层的热防护性能。

## 参 考 文 献

[1] Zhou Y B, Qin Y, Yang S. Thermal shock resistance

and laser rapid prototyping of thermal barrier coatings with network structures[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(2): 021412.

周逸波, 秦渊, 杨森. 网状结构热障涂层的激光快速成型及抗热震性[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(2): 021412.

[2] Zhang T Y, Wu C, Xiong Z, et al. Research progress in materials and preparation techniques of thermal barrier coatings[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(3): 030004.

张天佑, 吴超, 熊征, 等. 热障涂层材料及其制备技术的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(3): 030004.

[3] Heuer A H, Lanteri V, Farmer S C, et al. On the orthorhombic phase in ZrO<sub>2</sub>-based alloys[J]. Journal of Materials Science, 1989, 24(1): 124-132.

[4] Clarke D R, Levi C G. Materials design for the next generation thermal barrier coatings [J]. Annual Review of Materials Research, 2003, 33: 383-417.

[5] Kelly J, Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview[J]. Dental Materials, 2008, 24(3): 289-298.

[6] Curtis C E. Development of zirconia resistant to thermal shock[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1947, 30(6): 180-196.

[7] Feuerstein A, Knapp J, Taylor T, et al. Technical and economical aspects of current thermal barrier coating systems for gas turbine engines by thermal spray and EB-PVD: a review[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(2): 199-213.

[8] Li L Q, Liu D J, Chen Y B, et al. Electron microscopy study of reaction layers between single-crystal WC particle and Ti-6Al-4V after laser melt injection[J]. Acta Materialia, 2009, 57(12): 3606-3614.

[9] Liu D J, Chen Y B, Li L Q, et al. In situ investigation of fracture behavior in monocrystalline WC<sub>p</sub>-reinforced Ti-6Al-4V metal matrix composites produced by laser melt injection [J]. Scripta Materialia, 2008, 59(1): 91-94.

[10] Vreeling J A, Ocelik V, de Hosson J T M. Ti-6Al-4V strengthened by laser melt injection of WC<sub>p</sub> particles[J]. Acta Materialia, 2002, 50(19): 4913-4924.

[11] Pei Y T, Ocelik V, de Hosson J T M. SiC<sub>p</sub>/Ti6Al4V functionally graded materials produced by laser melt injection [J]. Acta Materialia, 2002, 50(8): 2035-2051.

[12] Wang L, Hu Y, Lin Y H, et al. Distribution gradient control of laser melt injection reinforcement particles by electromagnetic compound field [J].

- Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(10): 1002001.  
王梁, 胡勇, 林英华, 等. 电磁复合场对激光熔注增强颗粒分布梯度的调控[J]. 中国激光, 2018, 45(10): 1002001.
- [13] Song S Y, Wang L, Hu Y, *et al.* Graded coating produced by laser melt injection under steady magnetic field[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(5): 0503005.  
宋诗英, 王梁, 胡勇, 等. 稳态磁场辅助激光熔注制备梯度涂层[J]. 中国激光, 2016, 43(5): 0503005.
- [14] Liu D J, Tang F, Guo X X, *et al.* Preparation method, microstructure and properties of  $ZrO_{2p}/Ti-6Al-4V$  functionally graded thermal barrier composites layers [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology(Nature Science Edition), 2017, 45(12): 112-117.  
刘德健, 唐峰, 郭溪溪, 等.  $ZrO_{2p}/Ti-6Al-4V$  梯度热障复合材料层制备及组织性能[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2017, 45(12): 112-117.
- [15] Guo X X, Lu Y Y, Lin S G, *et al.* The evolution mechanism of morphology and microstructure for  $ZrO_2$  ceramic powders irradiated with a laser beam [J]. Materials Science And Technology, 2019, 27(2): 22-28.  
郭溪溪, 路媛媛, 林守钢, 等.  $ZrO_2$  陶瓷颗粒在激光作用下组织形貌演变规律[J]. 材料科学与工艺, 2019, 27(2): 22-28.
- [16] Song X W, Xie M, Mu R D, *et al.* Influence of the partial substitution of  $Y_2O_3$  with  $Ln_2O_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ ) on the phase structure and thermophysical properties of  $ZrO_2-Nb_2O_5-Y_2O_3$  ceramics[J]. Acta Materialia, 2011, 59(10): 3895-3902.
- [17] van Sluytman J S, Krämer S, Tolpygo V K, *et al.* Microstructure evolution of  $ZrO_2-YbTaO_4$  thermal barrier coatings[J]. Acta Materialia, 2015, 96: 133-142.
- [18] Miller R A, Smialek J, Garlick R G. Phase stability in plasma-sprayed partially stabilized zirconia-yttria [J]. Advances in Ceramics, 1981, 3: 241-253.
- [19] Cao X Q, Vassen R, Stoeber D. Ceramic materials for thermal barrier coatings [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(1): 1-10.
- [20] Viazzi C, Bonino J P, Ansart F, *et al.* Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 452(2): 377-383.
- [21] Loghman-Estark M R, Razavi R S, Edris H. Synthesis and thermal stability of nontransformable tetragonal  $(ZrO_2)_{0.96}(REO_{1.5})_{0.04}$  ( $RE = Sc^{3+}, Y^{3+}$ ) nanocrystals[J]. Defect and Diffusion Forum, 2013, 334/335: 60-64.
- [22] Chen Y B, Liu D J, Li L Q, *et al.* Formation mechanism of  $WC_p/Ti-6Al-4V$  graded metal matrix composites layer produced by laser melt injection. Chinese Journal of Lasers, 2008, 35(11): 1718-1722.  
陈彦宾, 刘德健, 李俐群, 等. 激光熔注  $WC_p/Ti-6Al-4V$  梯度复合材料层形成机制[J]. 中国激光, 2008, 35(11): 1718-1722.
- [23] Fabris S, Paxton A T, Finnis M W. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only [J]. Acta Materialia, 2002, 50(20): 5171-5178.
- [24] Málek J, Beneš L, Mitsuhashi T. Powder diffraction data and Rietveld refinement of metastable t- $ZrO_2$  at low temperature [J]. Powder Diffraction, 1997, 12(2): 96-98.
- [25] Tomaszewski H, Godwod K. Influence of oxygen partial pressure on the metastability of undoped zirconia dispersed in alumina matrix[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1995, 15(1): 17-23.
- [26] Suyama R, Ashida T, Kume S. Synthesis of the orthorhombic phase of  $ZrO_2$  [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1985, 68(12): C-314-C-315.