复合材料学报 第17卷 第1期 2月 2000年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol 17 No. 1 February 2000

文章编号: 1000-3851(2000)01-0089-04

等离子喷涂 ZrO_2-NiCoCrAlY 梯度涂层的成分分布与力学性能

向兴华 陈康年 刘正义 李尚周 尹钟大 朱景川 全成军
(华南理工大学 机电工程系, 广州 510640) (* 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 在 ZrO_2-NiCoCrAlY 梯度涂层中, 由基体到涂层表面, ZrO_2 的含量逐渐增多, NiCoCrAlY 的含量逐渐减少, 形成一种无宏观结合界面的成分连续变化的组织结构。随 ZrO_2 组元含量的升高, ZrO_2-NiCoCrAlY 复合涂层的密度基本呈线性降低; 涂层硬度则先降低后升高, 含 60 vol% ZrO_2 的复合涂层具有最低的硬度值; 富含 NiCoCrAlY 组元的复合涂层的孔隙率略低。与双层涂层相比, 成分梯度化的分布使梯度涂层的内聚强度和涂层与基体的结合强度都得到了明显地提高; 涂层与基体的结合界面是梯度涂层-基体体系中的最薄弱之处。

关键词: 等离子喷涂; 梯度涂层; 组织结构; 力学性能
中图分类号: TG174.442 **文献标识码**: A

COMPOSITIONAL DISTRIBUTION AND MECHANICAL PROPERTIES OF PLASMA SPRAYED ZrO_2-NiCoCrAlY GRADED COATING

XIANG Xing-hua CHEN Kang-nian LIU Zheng-yi LI Shang-zhou
(Department of Electro-mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)
YIN Zhong-da ZHU Jing-chuan QUAN Cheng-jun
(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: In plasma sprayed ZrO_2-NiCoCrAlY graded coating, the amount of ZrO_2 increases gradually along the coating thickness from TC4 substrate to coating surface, while that of NiCoCrAlY changes oppositely, and the macro-interface between ZrO_2 and NiCoCrAlY which exists in duplex coating is eliminated. With the increasing of the amount of ZrO_2, the density of ZrO_2-NiCoCrAlY composite coating decreases gradually, and the hardness decreases firstly and then improves; the 60 vol% ZrO_2-Ni-CoCrAlY coating has the lowest hardness, and the porosity in the rich-NiCoCrAlY coatings is slightly lower than that in the rich-ZrO_2 coating. The gradual distribution of composition improves the adherent strength of coating and the coherent strength between coating and substrate. The interface between coating and TC4 substrate is the weakest zone in the graded coating.

Key words: plasma spraying; graded coating; microstructure; mechanical property

陶瓷-金属梯度复合涂层是近年来随着现代航空、航天、兵器等高技术的迅速发展开发出来的一种新型热障涂层, 其成分(或组元)沿涂层厚度方向呈梯度化分布, 能够缓和因温度梯度造成的热应力, 涂层的抗热震性能因此得以显著提高[1]。由于等离子喷涂工艺的独特性, 与其它工艺制备的复合材料相比, 由熔融的流散变形金属粒子和陶瓷粒子相互堆积、并经快速凝固和冷却形成的梯度复合涂层具有不同的组织结构分布特征和力学性能[2,3]。研究梯度涂层的组织结构特征对于深入了解等离子喷涂的工艺特性和涂层的热震失效机理, 合理制定工艺规程, 改善涂层的使用性能具有十分重要的意义[4]。本文中考察了等离子喷涂 ZrO_2-NiCoCrAlY 梯度涂层的成分与组织的分布状况、力学性能特征。

收稿日期: 1998-11-03; **收修改稿日期**: 1999-03-11
基金项目: 广东省自然科学基金博士启动基金资助项目(116-B90460); 华南理工大学自然科学基金资助项目 (101-E50040)
作者介绍: 向兴华(1971), 男, 讲师, 工学博士, 研究方向为表面涂层及热喷涂技术

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

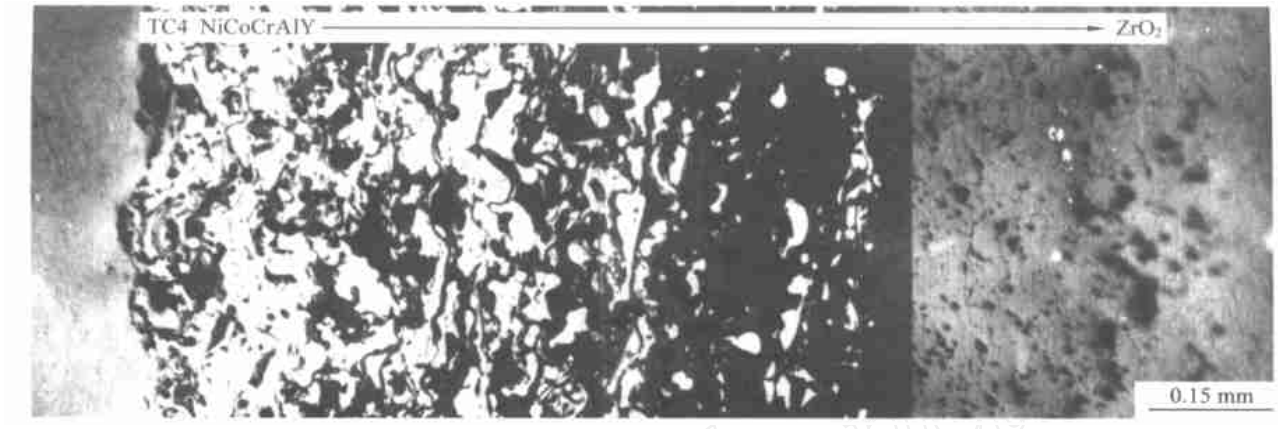


图 1 ZrO_2-NiCoCrAlY 梯度涂层的截面金相组织照片

Fig. 1 Optical cross micrograph of ZrO_2-NiCoCrAlY graded coating

1 实验方法

采用大气等离子喷涂法在 5 mm 厚的 TC4(Ti-6Al-4V)基体表面制备了两种成分分布方式的 ZrO_2-NiCoCrAlY 热障涂层, 分别称之为双层涂层(记为DC)和梯度涂层(记为 GC), 如表 1 所示。将梯度涂层抛光制成金相试样, 采用光学显微镜观察组织的分布状况, 并采用 X 射线衍射仪(XRD)测定涂层的相组成。在电子万能试验机上进行拉伸试验, 测定涂层与基体的粘结强度(记为CS)和涂层的内聚强度(记为AS), 试样直径为 Φ17 mm。

表 1 ZrO_2-NiCoCrAlY 涂层的成分与厚度分布

Table 1 Composition and thickness design of ZrO_2-NiCoCrAlY coatings

Layer		Bond	Second	Third	Fourth	Fifth	Top
Composition /vol%		100 N	20 Z+N	40 Z+N	60 Z+N	80 Z+N	100 Z
Thickness /mm	GC	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4
	DC	0.6	-	-	-	-	0.8

Note: N——Ni-4.5Co-20Cr-4.5Al-1Y(wt%)
Z——8 wt% Y_2O_3-ZrO_2
GC——Graded Coating, DC——Duplex Coating

另外, 在碳钢基体表面分别制备了厚度均为 1 mm 的 100 vol%N, 20 vol%Z+N, 40 vol%Z+N, 60 vol%Z+N, 80 vol%Z+N, 100 vol%Z 涂层, 用于测定各涂层的维氏硬度(载荷 10 kg, 保持时间 5 s)和洛氏硬度(载荷 150 kg, 保持时间 10 s), 然后将这些涂层自碳钢基体表面剥离下来, 采用阿基密德法测定各涂层的密度和孔隙率, 考察涂层的硬度、密度和致密度等随 ZrO_2 和 NiCoCrAlY 两相组元相对含量的变化规律。

2 结果与分析

2.1 组织与成分分布

图 1 为梯度涂层的宏观金相组织照片。可见, 从基体至涂层表面, 沿涂层厚度方向, ZrO_2 的含量逐渐增多, NiCoCrAlY 的含量逐渐减少, 表现出成分的梯度化分布。虽然梯度涂层设计为成分台阶式过渡, 但实际上在梯度涂层的各成分区域之间并不存在明显的成分突变和由此产生的宏观界面, 其组织呈连续变化。与双层结构涂层相比, 成分梯度化分布将涂层组元间的宏观结合方式转化成了喷涂粒子间的微观结合方式, 并且其微观结合界面弥散分布于各成分区域之中, 从根本上消除了涂层中的成分突变现象和由此造成的宏观界面。梯度涂层的组织表现出宏观不均匀性和微观连续性的分布特征。

梯度涂层垂直于涂层沉积方向的各成分区域的组织形貌如图 2 所示。由图可见, 在含 20 vol% ZrO_2 和 40 vol% ZrO_2 的区域, 形成了以 NiCoCrAlY 为基体相、以 ZrO_2 为第二相的复合结构(图 2(a)与图 2(b)); 在含 60 vol% ZrO_2 和 80 vol% ZrO_2 的区域, 则形成了以 NiCoCrAlY 粒子为第二相、以 ZrO_2 为基体相的复合结构(图 2(c)与图 2(d))。在各成分区域中, 第二相粒子的尺寸相当不均匀, 有的以细小粒子形态弥散分布, 有的则保留了熔融粒子的流散变形形态, 以粗大条带状存在。由于喷涂粒子的尺寸较为粗大, 加之在喷涂时发生流散变形, 导致 ZrO_2 和 NiCoCrAlY 组元在各成分区域, 沿沉积表面的分布不十分均匀。另外, 两种粒子在原始喷涂混合粉中分布的均匀程度对组元的分布也有较大影响。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

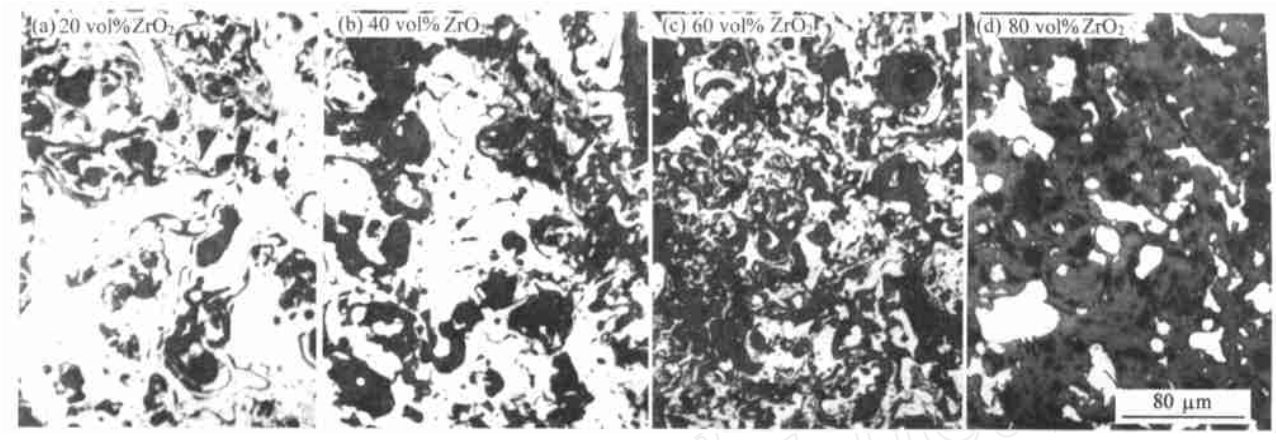
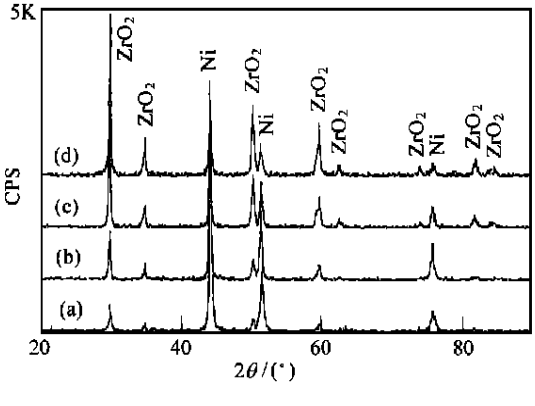


图 2 梯度涂层中各成分区域的金相组织形貌

Fig. 2 Optical micrograph of different layers in the graded coating

将图 1 与图 2 进行对比, 可以看出, 沿涂层沉积方向和垂直于沉积方向的组织形态明显不同, 表现出组织的各向异性。这种组织分布特征既反映了等离子喷涂工艺的独特性, 也导致了涂层性能(如导热性、强度等)的各向异性。

对应于图 2 中各成分区域的 X 射线衍射谱示于图 3。可见, 随梯度涂层中 ZrO_2 与 NiCoCrAlY 混合比的改变, 其衍射峰的强度也相应地发生变化。当 ZrO_2 的含量升高时, 其衍射峰逐渐增强, 而 Ni 的衍射峰则逐渐减弱, 体现了组元成分的梯度分布, 这与金相观察的结果完全一致。涂层中各成分区域的 XRD 谱均只由 ZrO_2 的衍射峰和 Ni 的衍射峰组成, 表明在喷涂过程中, ZrO_2 粒子与 NiCoCrAlY 粒子之间未发生明显的化学反应, 两种粒子间的机械相互作用也没有对材料的相组成造成明显地影响, 特别是没有明显地影响 ZrO_2 正方到单斜($t \rightarrow m$)的相变过程。



(a) 20 vol% ZrO_2 layer, (b) 40 vol% ZrO_2 layer

(c) 60 vol% ZrO_2 layer, (d) 80 vol% ZrO_2 layer

图 3 梯度涂层各成分区域的 XRD 图

Fig. 3 XRD profiles of different layers in the graded coating

2.2 密度与孔隙率的分布

图 4 为 ZrO_2-NiCoCrAlY 复合涂层的密度与孔隙率随混合比的变化曲线。可见, 涂层中密度呈梯度变化, 随着涂层中 ZrO_2 含量的增加, 涂层的密度逐渐降低, 密度的变化基本符合两相材料的线性混合法则。涂层的孔隙率均在 6%～10% 之间, 富含 NiCoCrAlY 组元的涂层的孔隙率略低于富含 ZrO_2 组元的涂层的孔隙率, 这是由于合金的熔点相对较低, 导热性好, 其液态流动性好, 塑性变形能力强, 因而粒子熔化更完全、变形更充分, 形成的涂层致密度较高。测试结果表明, 40 vol% ZrO_2 层的孔隙率最低, 这可能是 40 vol% ZrO_2 与 60 vol% NiCoCrAlY 混合喷涂时, 两种粒子的相互搭接与堆积更为致密所致。

与致密材料相比, 涂层中孔隙的含量是较高的。孔隙的形成与涂层的形成过程紧密相关。导致孔隙形成的因素较多, 主要是喷涂粒子的相互堆积、熔融粒子的体积收缩, 以及喷涂时溶解于熔融粒子中的气体在涂层冷却至室温后的析出等[5]。

2.3 硬度与结合强度

图 5 为 ZrO_2-NiCoCrAlY 复合涂层的硬度随混合比的变化曲线。由图可见, 随 ZrO_2 含量的增加, 涂层硬度先降低后升高, 当 ZrO_2 的含量为 60 vol% 时, 涂层的硬度达到最低值。涂层硬度的变化趋势表明, 在 ZrO_2-NiCoCrAlY 两相复合涂层中, 第二相粗大粒子的存在削弱了涂层的强度。由图还可看出, 含 40 vol% ZrO_2 涂层的维氏硬度高于含 20 vol% ZrO_2 涂层的维氏硬度, 这是因为维氏硬度受孔隙等缺陷

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

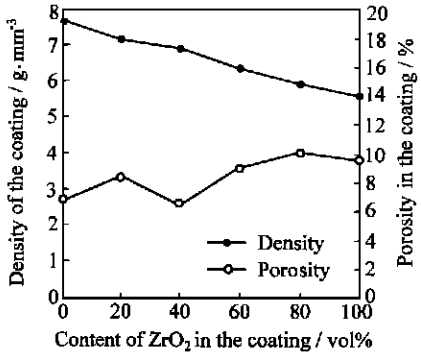


图 4 ZrO_2-NiCoCrAlY 复合涂层的密度与孔隙率分布曲线

Fig. 4 Distribution profile of density and porosity in ZrO_2-NiCoCrAlY composite coating

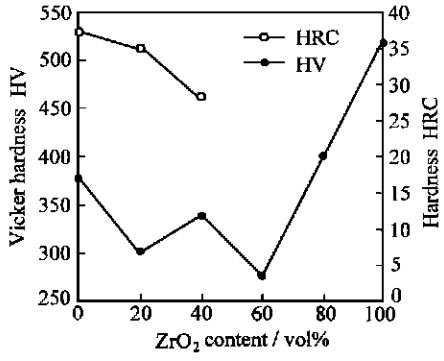


图 5 复合涂层的宏观硬度的分布曲线

Fig. 5 Distribution profile of hardness in composite coating with different mixing ratios

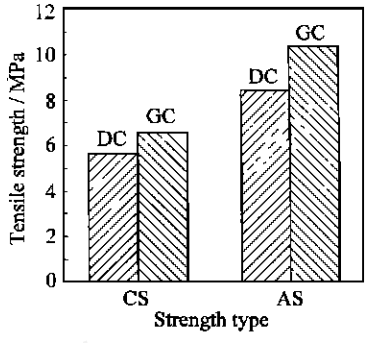


图 6 两种热障涂层的拉伸试验结果

Fig. 6 Tested results of tensile strength of the two kinds of thermal barrier coating

的影响较大, 而含 40 vol% ZrO_2 涂层的孔隙率较低, 因此其维氏硬度较高。另外, 在测定分别含 60 vol% ZrO_2、80 vol% ZrO_2、100 vol% ZrO_2 的涂层的洛氏硬度时, 涂层在外加载荷的作用下(载荷为 150 kg)发生开裂而未能测出其洛氏硬度, 这表明以 ZrO_2 为基的复合涂层的脆性较大, 而以 NiCoCrAlY 为基的复合涂层具有一定的韧性。

图 6 为双层涂层与梯度涂层的拉伸试验结果。由图可见, 与双层涂层相比, 梯度涂层的内聚强度和涂层与基体的结合强度都得到了明显地提高。内聚强度取决于涂层中层间粒子的结合强度, 粘结强度则取决于 NiCoCrAlY 粒子与 TC4 基体的结合状况, 并且两种强度都受到涂层-基体体系中残余应力的影响。成分梯度化分布消除了涂层中的宏观层间界面和由此造成的物理性质突变, 因此改善了层间粒子结合状况, 缓和了涂层中的制备应力, 使涂层的强度得到了提高。由图还可看出, 两种涂层的内聚强度均高于其相应的粘结强度。测定内聚强度时, 在外加拉应力的作用下, 两种涂层的断裂位置均位于接近过渡层(或底层)的 ZrO_2 表面层中, 表明该区域为涂层层间结合最薄弱之处; 测定粘结强度时, 在外加拉应力的作用下, 两种涂层的拉伸断裂位置均位于涂层与基体的结合界面处, 涂层与基体发生机械分离, 这说明 NiCoCrAlY 底层与钛合金基体以机械结合为主, 其结合界面是整个涂层-基体体系中的最薄弱之处。

3 结 论

(1) 在 ZrO_2-NiCoCrAlY 梯度涂层中, 由基体到涂层表面, ZrO_2 的含量逐渐增多, NiCoCrAlY 的含量则逐渐减少, 涂层组织逐渐由以 NiCoCrAlY 为基的复合结构向以 ZrO_2 为基的复合结构过渡, 形成一种无宏观结合界面的成分连续变化的组织结构。

(2) 在 ZrO_2-NiCoCrAlY 复合涂层中, 随 ZrO_2 组元含量的升高, 涂层密度基本呈线性降低; 涂层硬度则先降低后升高, 含 60 vol% ZrO_2 的复合涂层具有最低的硬度值; 涂层孔隙率在 6%～10% 之间, 富含 NiCoCrAlY 组元的复合涂层的孔隙率略低。

(3) 与双层涂层相比, 成分梯度化的分布使梯度涂层的内聚强度和涂层与基体的结合强度都得到了明显地提高; 涂层与基体的结合界面是梯度涂层-基体体系中的最薄弱之处。

参 考 文 献

[1] 新野正之, 平井敏雄, 渡边龙三. 傾斜机能材料——宇宙机用超耐热材料を目指して [J]. 日本复合材料学会志, 1987, 13 (6): 257.

[2] Taylor R, Brandon J R, Morrell P. Microstructure, composition and property relationships of plasma sprayed thermal barrier coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1992, 50: 141～149.

[3] Musil J, Fiala J. Plasma spray deposition of graded metal-ceramic coatings [J]. *Surface Coatings and Technology*, 1992, 52: 211～220.

[4] Steffens H D, Kaczmarek R. Thermal barrier coatings for heat engines [J]. *Welding in the World*, 1990 (11/12): 224～230.

[5] [苏]库吉诺夫符 符著, 闻立时, 明旭光, 陈晓风 译. 等离子涂层 [M]. 北京: 科学出版社, 1981. 40～50.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net