

文章编号: 1004-0609(1999)03-0520-06

等离子喷涂 $\text{ZrO}_2\text{-NiCoCrAlY}$ 梯度涂层的 界面强化热处理工艺^①

向兴华¹ 刘正义¹ 李尚周¹ 尹钟大² 朱景川²

(1. 华南理工大学 机电工程系, 广州 510641; 2. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 在大气条件下经高温长时间保温后, $\text{ZrO}_2\text{-NiCoCrAlY}$ 梯度涂层中的 NiCoCrAlY 组元发生严重氧化, 形成大量的 NiO, Al_2O_3 和 Cr_2O_3 等氧化物, 导致 ZrO_2 表面层中产生粗大网状裂纹, 并最终导致 ZrO_2 表面层碎裂而失效。对梯度涂层进行(900℃)保温(8h)的真空热处理后, 涂层完好无损, NiCoCrAlY 底层与 TC4 基体发生了冶金化学反应, 在涂层与基体界面形成了含 NiTi, NiTi₂ 和 TiAl₃ 等化合物的反应层, 涂层的抗热震性能得以显著地提高。

关键词: 等离子喷涂; 热障涂层; 热处理; 抗热震性

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

陶瓷/金属梯度涂层是随现代航空、航天、兵器等高技术的迅速发展而于近年来开发出来的一种新型热障涂层^[1~5], 其成分沿涂层厚度方向呈梯度化分布, 有效地缓和了涂层中的热应力, 显著提高了涂层的抗热震性能。但是涂层与基体以机械结合为主、结合强度薄弱的状况并没有因成分梯度化分布而得到明显改善, 仍是导致梯度涂层抗热震失效的主要原因^[6]。改善涂层与基体的结合状况, 进一步提高涂层的抗热震性能已成为热障涂层研究领域中的重要课题^[7,8]。本文考察了钛合金表面等离子喷涂 $\text{ZrO}_2\text{-NiCoCrAlY}$ 梯度涂层的热稳定状况, 探讨了真空热处理对 NiCoCrAlY 底层与 TC4 合金基体结合状况和对涂层抗热震性能的影响。

1 实验方法

采用大气等离子喷涂法在 5 mm 厚的钛合

金(Ti-6Al-4V)表面制备了 $\text{ZrO}_2\text{-NiCoCrAlY}$ 梯度涂层, 涂层为台阶式分布结构, 组成分布函数形状指数 $N=1$, 如图 1 所示。

在大气环境下采用不同加热和冷却的方式将梯度涂层试样进行不同温度 and 不同保温时间的热处理, 考察涂层的热稳定状况。在真空环境中(真空度为 0.1 Pa)采用随炉加热→900℃, 保温 8 h→随炉冷却至室温的方式对梯度涂层进行热处理, 然后采用试样整体加热、淬水冷却的热循环方式进行热震实验, 考察试样在 900℃时的抗热震性能。涂层试样尺寸为 15.0 mm×8.0 mm×6.4 mm。采用 X 射线衍射仪(XRD)和电子探针(EPMA)研究涂层的相组成以及涂层与基体的结合状况。

2 实验结果与分析

2.1 热处理实验结果

采用到温入炉、出炉空冷的方式考察了梯

① 收稿日期: 1998-06-11; 修回日期: 1998-10-05 向兴华(1972-), 男, 博士, 讲师

度涂层在大气环境下经不同温度和不同时间热处理后的热稳定状况，如表 1 所示。可见，经高温长时间保温后，在 ZrO_2 表面层中形成了网状裂纹，并且随加热温度的升高和加热时间的延长， ZrO_2 表面层中的裂纹亦不断粗化，并引起试样中心局部凸起变形。图 2 为经 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ ，12 h 保温后梯度涂层试样的宏观形貌。可见，在 ZrO_2 表面层中产生了相当粗大的网状裂纹，即龟裂，并且在试样边缘发生 ZrO_2 表面层的局部剥落。边缘局部剥落与试样形状有关，本文所采用的试样为矩形，其边

缘尖角处通常处于应力集中状态，易引起边缘应力集中部位首先剥落失效。

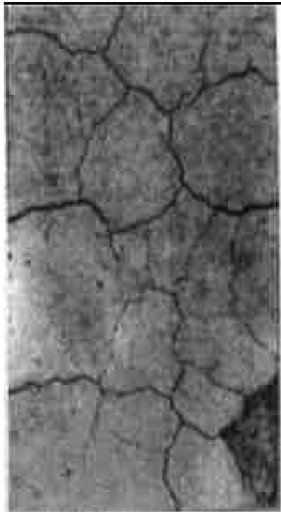


图 2 经 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ ，12 h 保温后试样的宏观形貌

Fig. 2 Marcograph of graded coating after heating for 12 h at $1050\text{ }^\circ\text{C}$

采用到温入炉、出炉空冷的热处理方式使试样在加热和冷却过程中受到了因温差造成的热冲击应力的作用，可能诱发裂纹的产生。为了消除热冲击应力对涂层热稳定状况的影响，采用随炉加热与随炉冷却的方式，对梯度涂层试样进行了 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 8 h 的热处理，如表 2 所示。结果发现，在大气环境下采用随炉加热、随炉冷却的方式对涂层试样进行热处理后，试样表面形成了更为粗大、数量更多的裂纹，甚至发生了 ZrO_2 表面层的碎裂；然而，采用真空热处理则未在涂层中形成裂纹。这表明，在长时间稳定受热条件下，因 ZrO_2 ， NiCoCrAlY 和 TC4 合金的热膨胀系数不匹配而引起的应力对 ZrO_2 表面层中网状裂纹的形

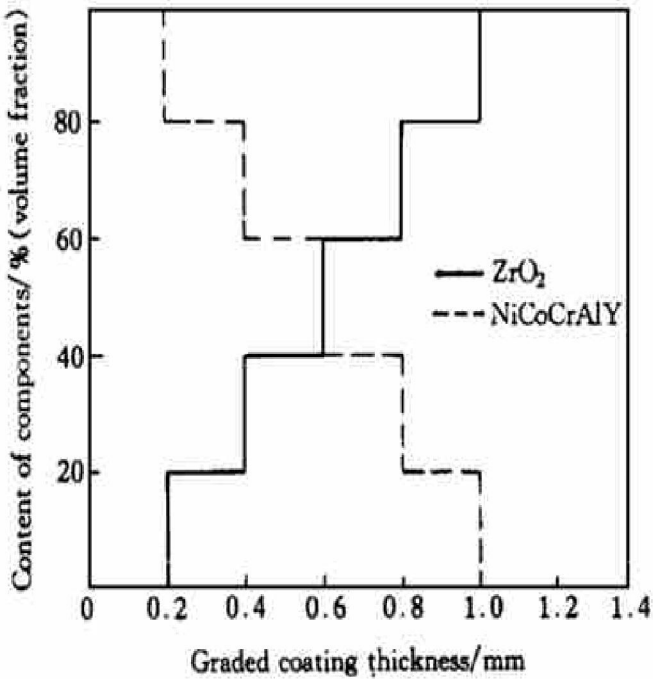


图 1 $\text{ZrO}_2\text{-NiCoCrAlY}$ 梯度涂层的组成分布设计曲线

Fig. 1 Pre-designed profile of constitutional distribution in $\text{ZrO}_2\text{-NiCoCrAlY}$ graded coating

表 1 加热温度和加热时间对涂层稳定性的影响(大气中)

Table 1 Influence of heating temperature and time on thermal stability of TBCs(in air)

Heating temperature/ $^\circ\text{C}$	Heating time/ h	Status of ZrO_2 surface layer
800	10	Fine cracks formed
900	10	Coarse cracks formed
1 050	4	Fine cracks formed
1 050	8	Fine net-cracks formed
1 050	10	Coarse net-cracks formed and local protruded
1 050	12	Coarse net-cracks formed and local protruded, and edge spalled

表 2 热处理方式对涂层稳定性的影响(900 ℃, 8 h)

Table 2 Influence of heat treatment methods to thermal stability of TBCs(900 ℃, 8 h)

Circumstance	Heating rate	Cooling rate	Status of ZrO ₂ surface layer
In air	Rapidly	Rapidly	Fine net cracks formed
	Rapidly	Slowly	Coarse net cracks formed and edge spalled
	Slowly	Slowly	Broken into pieces
In vacuum	Slowly	Slowly	Undamaged

成与粗化的影响较小，而环境气氛对涂层的热稳定状况具有决定性影响，这种影响通过对涂层组织的影响而发生作用。

2.2 涂层的热稳定失效分析

梯度涂层中的 ZrO₂ 组元作为优异的耐高温陶瓷具有良好的组织与性能热稳定性，环境气氛对其影响甚小，对大气条件下经 900 ℃, 10h 热处理后的 ZrO₂ 表面层的 XRD 分析表明，ZrO₂ 组元只发生了极少量的 $t \leftarrow m$ 转变

(2%(体积分数) 左右) 和部分 $t' \rightarrow c + t$ 相变 (10%(体积分数) 左右)，因 ZrO₂ 少量的组织变化而引起的涂层体积的微弱变化对涂层宏观形貌的热稳定影响不大。而梯度涂层中的 NiCoCrAlY 组元受大气环境中氧化性气氛的作用，经高温长时间热处理后发生了严重的氧化，图 3 为机械磨去 ZrO₂ 表面层后，对梯度涂层的富 ZrO₂ 区域进行 X 射线衍射分析的结果。可见，XRD 图中出现了 NiO 等氧化物的

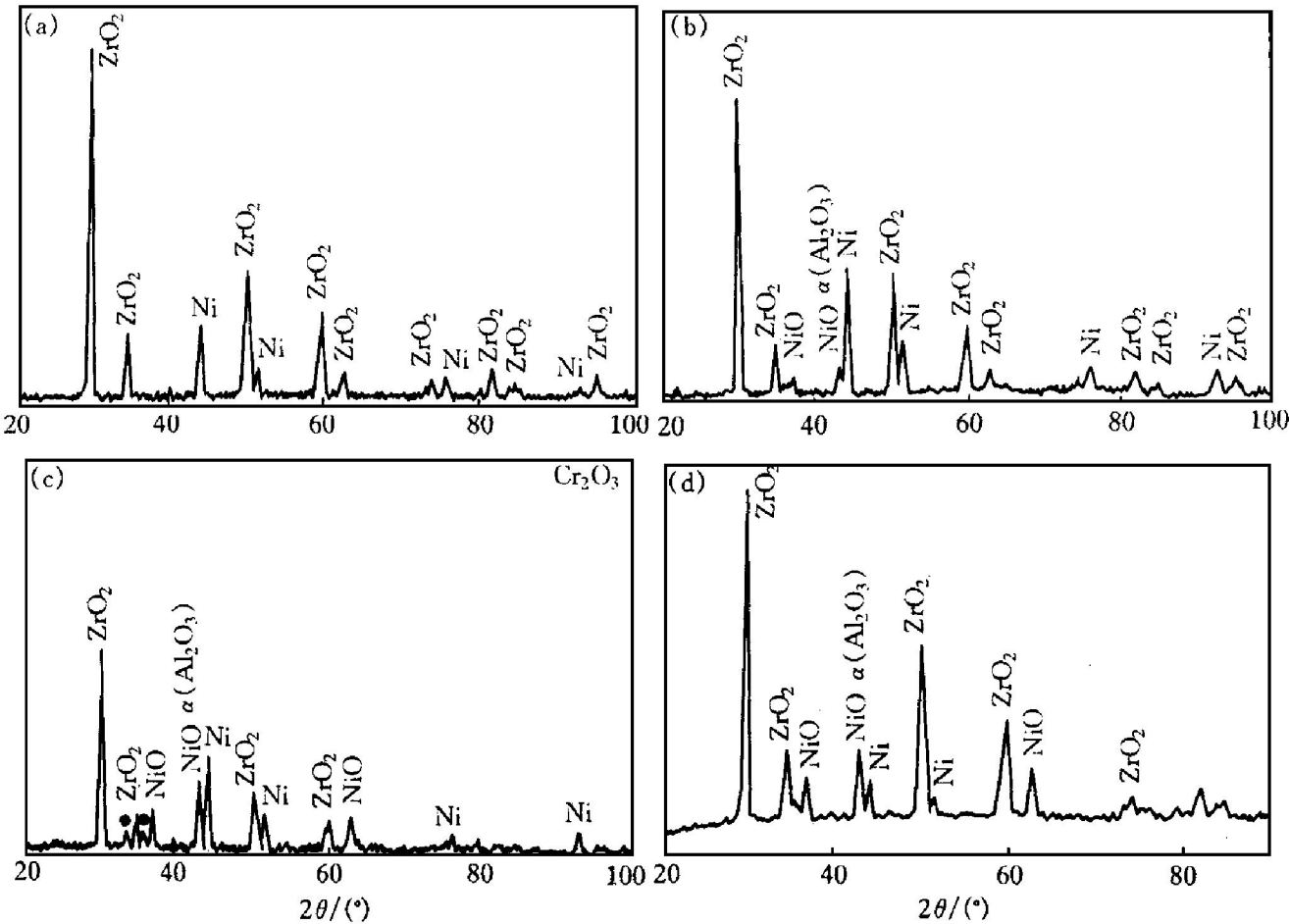


图 3 经大气热处理后梯度涂层中富 ZrO₂ 层的 XRD 谱

Fig. 3 XRD profiles of rich ZrO₂ layer in graded coating after heat treatment in air

(a) —After plasma sprayed; (b) —900 ℃, 8 h+ cooled in air; (c) —900 ℃, 8 h+ cooled in furnace; (d) —Heated from 20 ℃ to 900 ℃ slowly+ 900 ℃, 8 h+ cooled in furnace

衍射峰, 并且随加热温度的升高和加热时间的延长, XRD 图中氧化物的衍射峰强度逐渐增大, 经随炉加热+ 900 °C, 8 h+ 随炉冷却处理后, 富 ZrO_2 层中氧化物的衍射峰已超过了 Ni 的衍射峰强度, 由此表明 NiCoCrAlY 组元发生了氧化, 形成了 NiO, Al_2O_3 及 Cr_2O_3 等氧化物。

由此可见, 涂层中大量氧化物的形成与生长是导致涂层在大气环境中热稳定失效的最主要原因。环境中的氧化性气氛通过 ZrO_2 表面层渗入涂层内部, 使富 ZrO_2 区域中的 NiCoCrAlY 组元发生氧化, 氧化产物沿 ZrO_2 表面层中的缺陷(如孔隙、微裂纹等)生长, 导致 ZrO_2 表面层中的微裂纹发生粗化与扩展,

或者在缺陷处诱发新的裂纹的形成与扩展^[9]; 随着氧化物的继续形成和生长, 在表面层中形成粗大网状裂纹, 并发生局部凸起与边缘剥落, 最终发生 ZrO_2 表面层碎裂而失效。在真空环境受热时, 由于未受到氧化性气氛的作用, NiCoCrAlY 组元保持了组织与体积的热稳定性, 涂层也因此未受到损害。

2.3 真空热处理对梯度涂层抗热震性能的影响

经 900 °C, 8 h 真空热处理后, 梯度涂层试样完好无损, 并且 NiCoCrAlY 底层与 TC4 基体发生了冶金化学反应, 在涂层与基体界面形成了既不同于涂层组织, 也不同于基体组织的新相层, 如图 4 所示。可见, 界面新相层中富

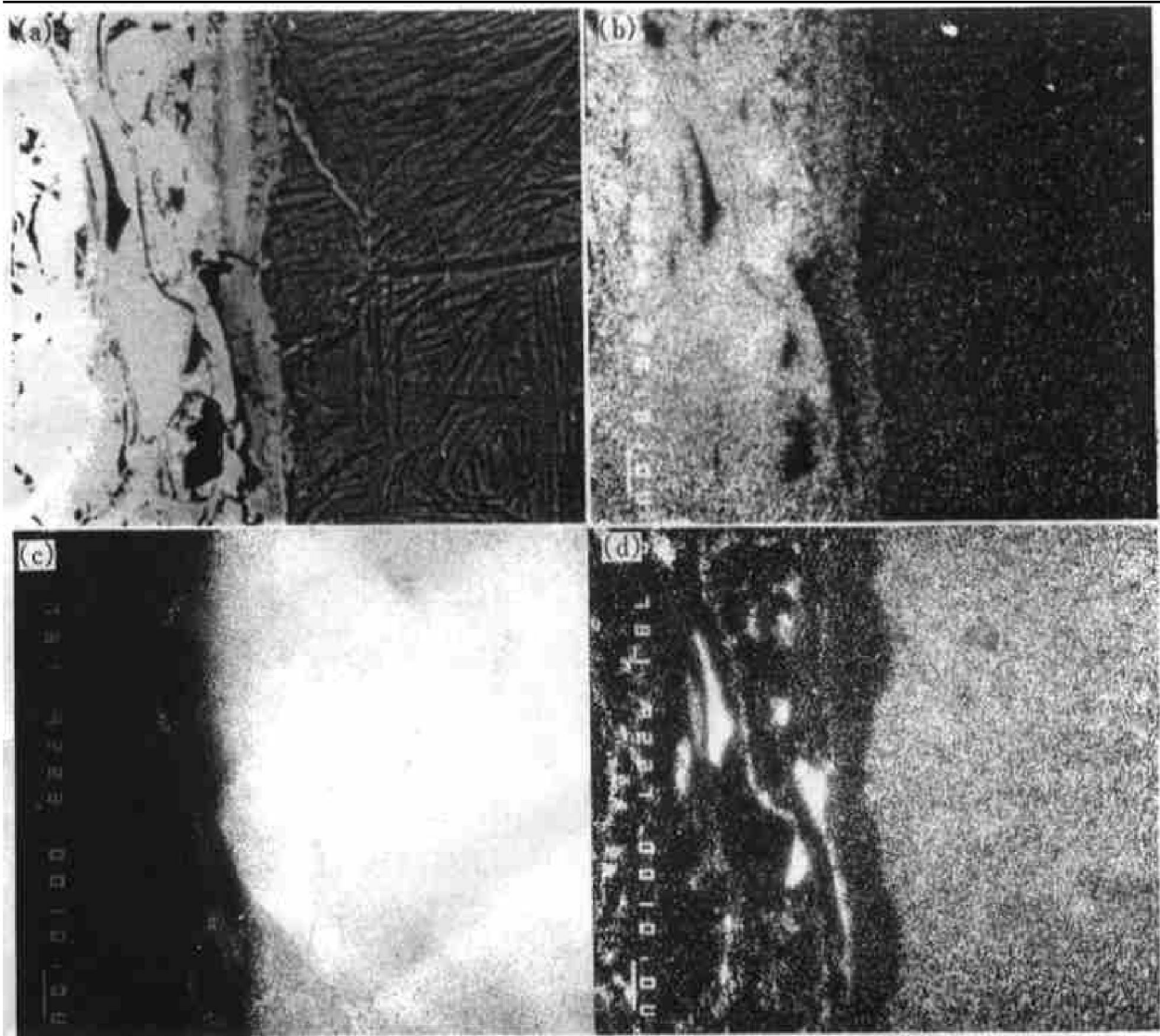


图 4 经 900 °C, 8 h 真空热处理后涂层与基体界面的 EPMA 像

Fig. 4 EPMA images of interface between coating and substrate after heat treatment in vacuum at 900 °C, 8 h

(a) —Compositional image; (b) ~ (d) —Elements distribution images of Ni, Ti, Al, respectively

含元素 Ni, Ti 和 Al。将涂层自基体表面机械剥离下来,对剥离表面进行 XRD 分析,如图 5 所示。可见,界面新相层含有 NiTi, NiTi₂ 和 TiAl₃ 等化合物。这表明经高温真空热处理后, NiCoCrAlY 底层与 TC4 基体发生了热相互作用,涂层与基体形成了冶金化学结合。

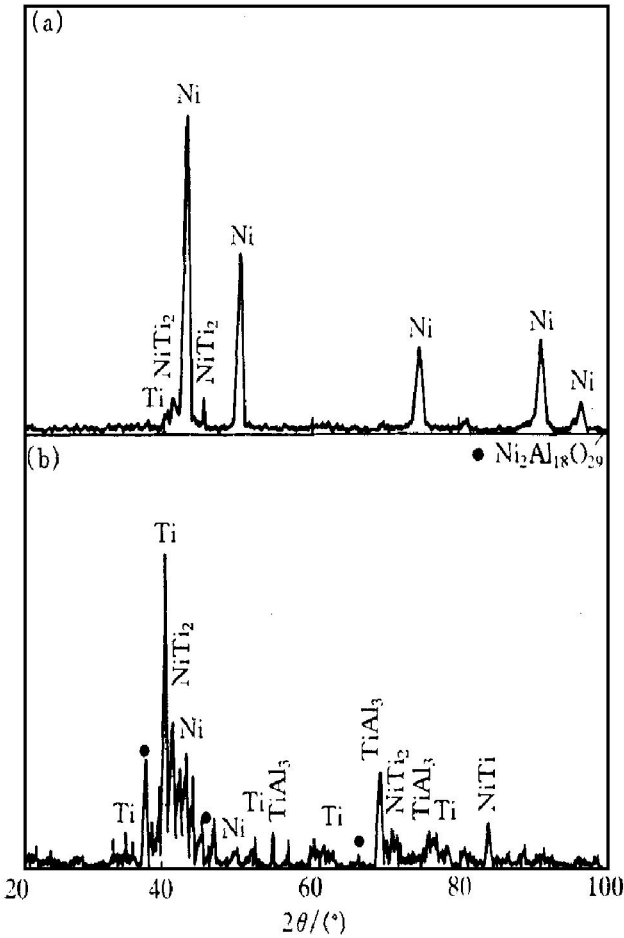


图 5 经 900 °C, 8 h 真空热处理后
涂层与基体界面的 XRD 谱

Fig. 5 XRD profiles of interface between
coating and substrate after heat
treatment in vacuum at 900 °C, 8 h

(a) -NiCoCrAl coating side; (b) -TC4 substrate side

对经 900 °C, 8 h 真空热处理后的梯度涂层试样进行 900 °C 淬水热震实验,结果如表 3 所示。由表可见,经 53 次热循环后,喷涂态试样发生了失效,涂层纵向断裂并部分自基体表面剥落。真空热处理后,经 155 次热循环后,涂层与 TC4 合金基体结合仍然良好,界面未发生开裂,在 ZrO₂ 层表面形成了粗大的网状裂纹,涂层内部存在着沿纵向与横向扩展的粗大裂纹,而涂层仍未发生失效,表明经真空热

处理后,梯度涂层的抗热震性能得以显著提高,这主要是由于真空热处理使涂层与基体发生冶金化学结合,改善了涂层与基体的结合状况,提高了其结合强度。另外,经高温热处理后,涂层中的制备残余热应力得以缓和^[10],也有利于涂层抗热震性能的提高。由此表明,真空热处理是改善涂层与基体结合状况,提高梯度涂层抗热震性能的有效途径。

表 3 真空热处理对梯度
涂层抗热震性能的影响

Table 3 Influence of heat treatment in
vacuum on thermal shock property of
ZrO₂-NiCoCrAlY graded coating

Specimens	Cycling times	Failure	Status of graded coatings
Plasma sprayed	53	Yes	Fractured and spalled
Heated in vacuum	155	No	Coarse cracks formed

3 结论

(1) 在大气条件下,经高温长时间保温后,梯度涂层中的 NiCoCrAlY 组元发生了严重的氧化,形成了 NiO, Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 等氧化物。大量氧化物形成并不断向 ZrO₂ 表面层中生长是导致涂层在大气环境中热稳定失效的最主要原因。

(2) 对梯度涂层进行 900 °C, 8 h 的真空热处理后,涂层完好无损,并且 NiCoCrAlY 底层与 TC4 基体发生了冶金化学反应,形成了含 NiTi, NiTi₂ 和 TiAl₃ 等化合物的界面反应层,涂层的抗热震性能因此得以显著地提高。真空热处理是改善涂层与基体结合状况,提高梯度涂层抗热震性能的有效途径。

REFERENCES

1 Musil J and Fiala J. Surface Coatings and Technology, 1992, (52): 211~ 220.
2 Li Yimin(李益民), Zheng Ziqian(郑子礁), Liang

- Shuquan(梁叔全) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1995, 5(1): 55~58.
- 3 Zheng Ziqian(郑子礁), Li Yimin(李益民) and Liang Shuquan(梁叔全). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1996, 6(4): 73~77.
- 4 Yin Zhongda(尹钟大), Xiang Xinhua(向兴华), Zhu Jingchuan(朱景川) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1996, 6(3): 63~66.
- 5 Xiang Xinghua, Zhu Jingchuan, Yin Zhongda *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1997, 7(1): 106.
- 6 Xiang Xinhua(向兴华), Quan Chengjun(全成军), Zhu Jingchuan(朱景川) *et al.* Journal of Astronautics(宇航学报), 1998, 19(2): 61~65.
- 7 Nesbitt J A. Surface and Coatings Technology, 1990, (43/44): 458~469.
- 8 Morral J E and Thompson M S. Surface Coatings and Technology, 1990, (43/44): 371~380.
- 9 Wu B C, Chang E, Chao C H *et al.* Journal of Materials Science, 1990, (25): 1112~1119.
- 10 Steffens H D, Babiak Z and Fischer U. Surface Engineering, 1987, (7): 471~482.

Interface strengthening heat treatment of plasma sprayed $\text{ZrO}_2\text{-NiCoCrAlY}$ graded coating

Xiang Xinghua¹, Liu Zhenyi¹, Li Shangzhou¹, Yin Zhongda², Zhu Jingchuan²

1. Department of Mechanical Engineering,

South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China

2. School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China

Abstract: After heat treatment at high temperature for a long time in air, the NiCoCrAlY component oxidized seriously and a lot of NiO , Al_2O_3 and Cr_2O_3 formed in plasma sprayed $\text{ZrO}_2\text{-NiCoCrAlY}$ graded coating, which is the primary reason to induce the ZrO_2 top layer breaking and spalling at last. After heat treatment in vacuum at 900 °C for 8 h, the graded coating undamaged, and a chemical-metallurgical reaction layer which contains some NiTi , NiTi_2 and TiAl_3 formed between NiCoCrAlY bond layer and TC4 substrate, so the thermal shock property of the graded coating improved remarkably.

Key words: plasma spraying; thermal barrier coating; heat treatment; thermal shock resistance

(编辑 黄劲松)