

钛合金表面等离子喷涂制备

ZrO₂-Ti 系功能梯度涂层^①

尹钟大 向兴华 朱景川 来忠红

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要 研究了等离子喷涂法制备 ZrO₂-Ti 系功能梯度涂层。结果表明, 采用等离子喷涂工艺制备功能梯度涂层是可行的, 涂层与基体除以机械咬合方式结合外, 还存在着少量冶金化学反应结合, 添加 Ni/Al 和 SiO₂ 有助于提高涂层的结合强度。

关键词 钛合金 等离子喷涂 功能梯度涂层

随着航天技术的发展, 对材料的性能提出了越来越高的要求。据估算, 未来航天飞机发动机空气吸入口温度可达到 1 700 ℃, 当用液氢进行冷却时, 其内外温差高达 1 000 ℃以上, 从而在材料内部产生巨大热应力, 这是现有材料所无法承受的^[1]。功能梯度材料就是针对这一使用要求而开发研究的一种新型复合材料, 其与超高温接触的一侧由陶瓷提供耐热性, 与低温接触的一侧由金属提供机械强度和导热性, 两侧之间成份连续变化以调整热膨胀系数, 缓和因温度梯度引起的热应力, 从而满足使用要求^[2]。等离子喷涂法特别适合已成形器件的表面改性处理, 是制备功能梯度材料的基本方法之一。本文采用等离子喷涂法在钛合金表面制备了 ZrO₂-Ti 系功能梯度涂层。

1 实验方法

采用 TC4(Ti-6Al-4V) 作为基体材料, 试样尺寸为 $d60\text{mm} \times 3\text{mm}$, 基体表面经喷砂预处理后进行等离子喷涂。喷涂用粉末为 8% Y₂O₃ 部分稳定化的 ZrO₂ 粉(记为 PSZ), Ti 粉, 镍包铝粉(其含量为 20% Al-Ni, 记为 Ni/Al), SiO₂ 粉。将各原料粉按设计成份比例混合均匀后送入等离子射流中, 并调整工艺参数, 制备了 ZrO₂-Ti 系功能梯度涂层。涂层组成如表 1 所示。各涂层总厚度均为 0.7mm, 其中底层厚度为 0.1mm, 功能梯度涂层(记为 FGM)的中间每一层厚度均为 0.1mm, 非功能梯度层(记为

表 1 功能梯度涂层体系设计

组成	基体	底层	中 间 层				面层	备注
			1	2	3	4		
NFGM	TC4	Ti	50Z- Ti				Z	Z: 8% Y ₂ O ₃ - ZrO ₂ (PSZ) TN:
FGM ₁			20Z- Ti	40Z- Ti	60Z- Ti	80Z- Ti		
FGM ₂		TN	20Z- TN	40Z- TN	60Z- TN	80Z- TN	Z+ S	Ti+ 40% Ni/Al Z+ S: 3% SiO ₂ - PSZ
FGM ₃			20(Z+ S)- TN	40(Z+ S)- TN	60(Z+ S)- TN	80(Z+ S)- TN		

① ①收稿日期: 1995- 05- 15; 修回日期: 1995- 07- 18

尹钟大, 男, 66 岁, 教授, 博士生导师

NFGM)的中间层厚度为0.4mm,陶瓷面层均为0.2mm。

将涂层试样切割,磨光截面后制成金相试样,采用SEM, EPMA, XRD进行组织观察,成份和相组成分析。在电子万能试验机上进行拉伸试验,测定涂层的强度。拉伸试样尺寸为 $d10\text{mm} \times 3.7\text{mm}$,试样与对接件用环氧树脂胶接,并进行烘干处理。

2 实验结果与分析

2.1 梯度涂层的成份分布

采用电子探针沿梯度涂层厚度方向对元素Zr和Ti的含量进行测定。图1为FGM1涂层的成份分布曲线。可以看出,从基体到涂层面层Zr的含量逐渐增大,Ti的含量则逐渐降低。由此表明,采用等离子喷涂工艺制得的涂层具有所期望的梯度成份分布。

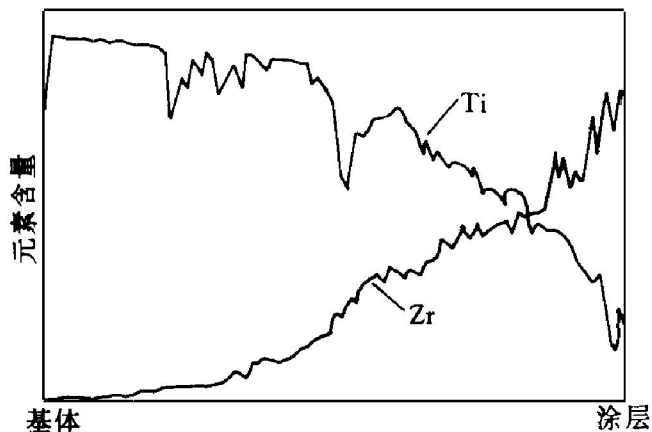


图1 FGM1涂层的成分分布曲线

2.2 梯度涂层组织与相组成分析

图2为梯度涂层的低倍组织照片。图中左部为TC4基体,涂层中呈白色的组织为金属,呈灰色的组织为 ZrO_2 。各组织分布总体上是自基体到涂层表面, ZrO_2 的含量逐渐增多,金属的含量则逐渐减少。

涂层为典型的层状结构,在喷涂过程中,熔融粒子与基体表面发生高速碰撞,使粒子沿基体表面流动变形,凝固后呈带状结构分布。由于涂层为大量熔融或半熔融粒子依次堆积形



图2 FGM1涂层的截面金相组织

成,而且各种粒子的热膨胀性质差别较大,粒子凝固和冷却后在涂层中形成少量的空隙^[3]。

采用X射线衍射研究了梯度涂层中的相组成。图3为FGM3梯度涂层面层的XRD分析图。由图3(a)可见,PSZ面层中无 $m\text{-ZrO}_2$

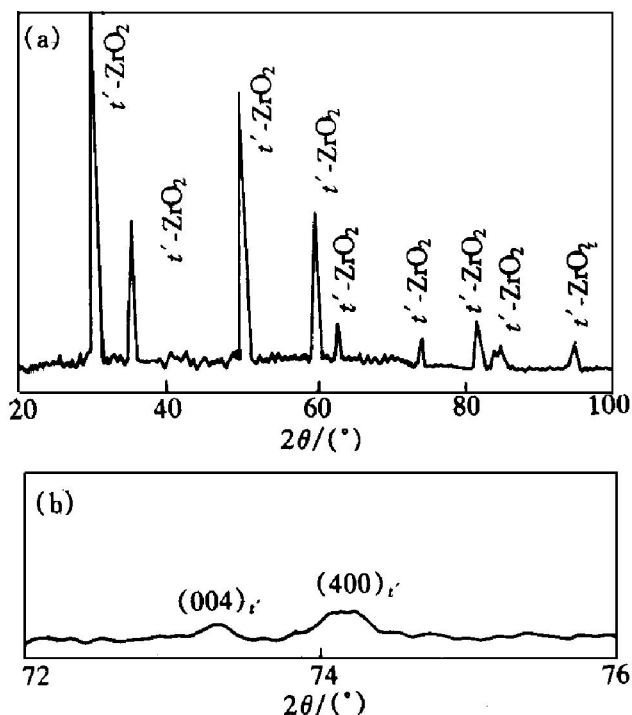


图3 FGM3涂层面层的XRD图

(a) —衍射角范围: $20^\circ \sim 100^\circ$; (b) —(a)的 $72^\circ \sim 76^\circ$

相的衍射峰存在;由图3(b)可见,PSZ面层完全由非平衡 t 相,即 $t'\text{-ZrO}_2$ 相组成。其形成原因主要有两个方面:1) PSZ中 Y_2O_3 的含量高达8%,使 ZrO_2 高温相(即 $\sigma\text{-ZrO}_2$)在冷却过程中较为稳定;2)由于涂层的快速冷却成形,使

高温相难以转变为平衡态的 $t\text{-ZrO}_2$ 相, 只能形成非平衡态的 $t'\text{-ZrO}_2$ 相^[4]。XRD 分析未发现 SiO_2 相的存在, 这可能是由于涂层中 SiO_2 的含量较少的缘故造成的。

图4为FGM3梯度涂层中间层的XRD分析图, 可见涂层主要由 $t'\text{-ZrO}_2$ 相, Ni_2Al 相, TiN 相, 以及少量的 Ni , Ti 组成。表明在喷涂过程中, Ni/Al 粉发生自放热反应生成金属间化合物 Ni_2Al ; Ti 粉与喷涂气氛中的 N_2 发生反应生成 TiN , 如采用真空或低压等离子喷涂工艺则可避免 Ti 与气氛的不良反应。

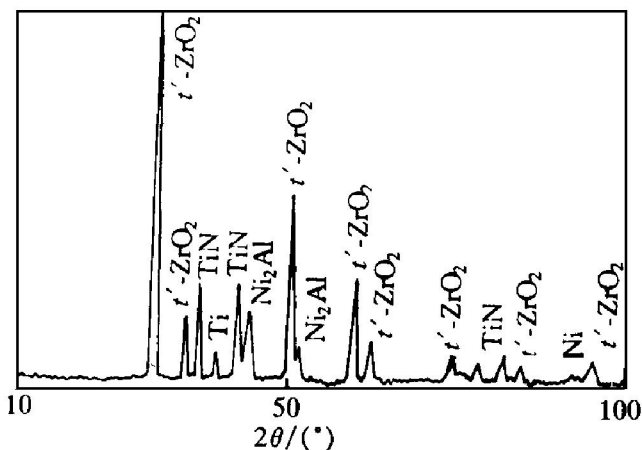


图4 FGM3 涂层中间层的 XRD 图

2.3 涂层与基体的界面状况

图5为涂层与基体界面局部区域的高倍SEM像。由图可见, 涂层与基体结合界面凹凸不平, 相互咬合, 增强了涂层与基体的机械结合, 并有某些涂层粒子在喷涂过程中高速打击基体界面并击入基体, 从而使涂层与基体的结合更为牢固。

图6(a)为FGM1涂层与基体界面局部区域的背散射电子成份像, 可见在界面存在着新的组织。采用电子探针对其进行成份分析, 如图6(b), (c), (d)所示。结果发现该组织中 Al 的含量较高, 可能是喷涂时, 某些熔融粒子击入基体, 并将热量传递给基体, 使基体局部表面温度较高, 发生了涂层粒子与基体表面的冶金化学反应, 形成了含 Al 较多的化合物。

2.4 涂层的强度

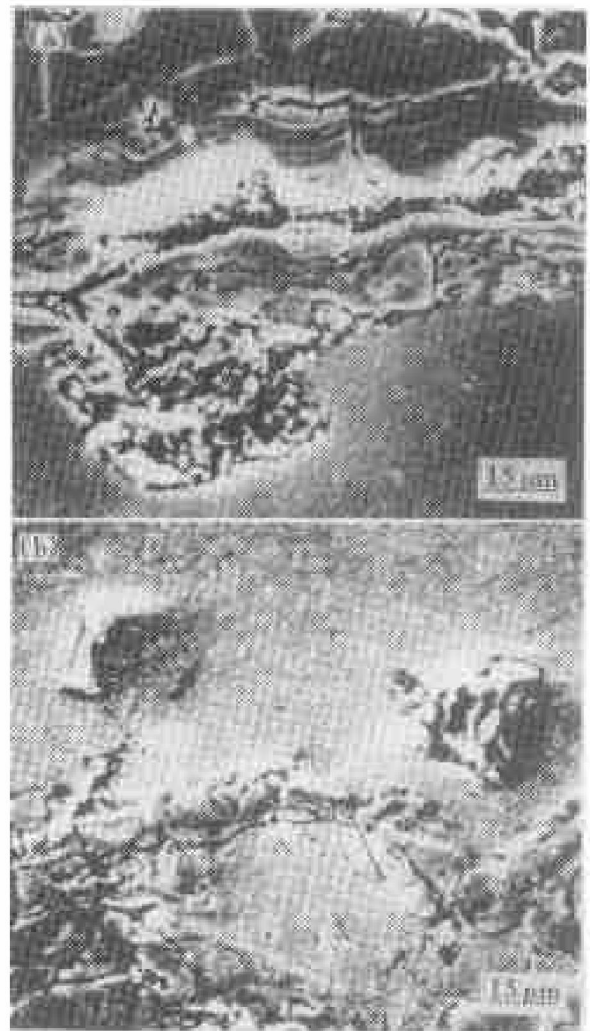


图5 FGM1 涂层与基体界面局部区域的 SEM 像

(a) 一区域1的SEM像; (b) 一区域2的SEM像

实验测得NFGM、FGM1、FGM2及FGM3的拉伸强度分别为5.33、6.16、7.72及8.94 MPa, 可见梯度涂层的强度均高于非梯度涂层, 而且添加 Ni/Al 和 SiO_2 有助于提高涂层的强度。根据文献[5]可以认为 Ni/Al 的作用是喷涂过程中 Ni/Al 发生自放热反应, 放出的热量使涂层中未完全熔融的粒子受热熔化, 而且 Ni/Al 形成的涂层表面粗糙, 为其它粒子提供了一个良好的沉积表面, 使涂层强度得以提高。 SiO_2 的作用在于^[6], 由于 SiO_2 熔点较低, 在喷涂时可完全熔化, 熔融 SiO_2 渗入涂层中的 ZrO_2 颗粒之间或空隙中, 起到液相烧结作用, 并且其中少量的 SiO_2 在涂层中发生汽化, 使涂层空隙率增大, 松弛了涂层中的应力, 因此提高了涂层的强度。

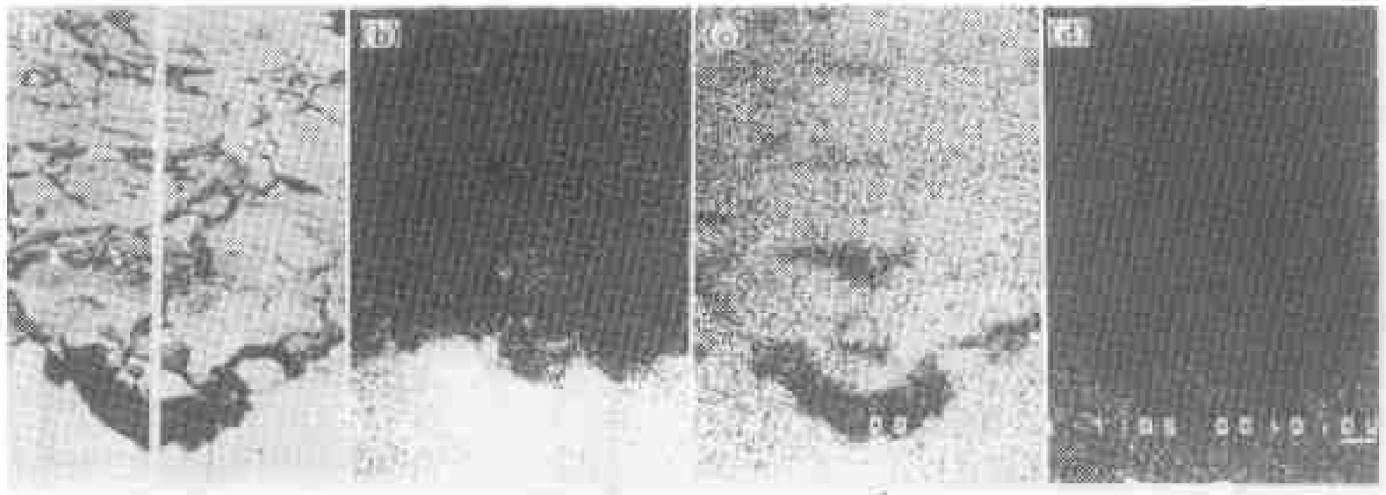


图6 FGM1涂层与基体界面局部区域的EPMA像

(a) 一背散射电子成份像; (b) 一Al的面扫描图;
(c) 一Ti的面扫描图; (d) 一V的面扫描图

高涂层的强度。

3 结论

(1) 采用等离子喷涂法在钛合金表面制备功能梯度涂层是可行的。

(2) 涂层与基体除了以机械咬合方式结合外,还存在少量的冶金化学反应结合。

(3) 梯度涂层的强度高于非梯度涂层,而且在涂层中添加Ni/Al粉和SiO₂粉,能明显提

参考文献

- 1 储双杰等. 材料工程, 1993, (6): 16.
- 2 富莉. 国外金属材料, 1990, (1): 13.
- 3 库吉诺夫 B B. 等离子涂层. 北京: 科学出版社, 1981.
- 4 Scott H G. J Mat Sci, 1975, 10: 1527.
- 5 周庆生. 等离子喷涂技术. 南京: 江苏科技出版社, 1981.
- 6 陈汉存等. 材料科学进展, 1992, 16(2): 146.

FABRICATION OF ZrO₂-Ti FUNCTIONAL GRADIENT COATING ON TC4 BY PLASMA SPRAYING

Yin Zhongda, Xiang Xinhua, Zhu Jingchuan, Lai Zhonghong

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

ABSTRACT The ZrO₂-Ti functional gradient coating was developed by plasma spraying, which exhibits gradient distribution both in composition and microstructure as expected. Besides mechanical combination, chemicometallurgical reaction combination exists somewhere on coating-substrate interface. Furthermore, the adhesion strength of the coating can be improved by adding Ni/Al and SiO₂ into it.

Key words TC4 (Ti-6Al-4V) plasma spraying functional gradient coating

(编辑 朱忠国)