

# ZrO<sub>2</sub>-Ni 等离子喷涂涂层的残余应力

Residual Stress of ZrO<sub>2</sub>-Ni Coatings

Prepared by Plasma Spraying

胡望宇<sup>1,2</sup> 管恒荣<sup>1</sup> 孙晓峰<sup>1</sup> 李诗卓<sup>1</sup>

福本昌宏<sup>3</sup> 冈根功<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院金属研究所, 沈阳)

(<sup>2</sup>湖南大学应用物理系, 长沙)

(<sup>3</sup>日本丰桥技术科学大学)

Hu Wangyu<sup>1,2</sup> Guan Hengrong<sup>1</sup> Sun Xiaofeng<sup>1</sup> Li Shizhuo<sup>1</sup>

Masahiro Fukumoto<sup>3</sup> Isao Okane<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang)

(<sup>2</sup>Dept of Appl. Phys, Hunan University, Changsha)

(<sup>3</sup>Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi, Japan)

[摘要] 对不同镍含量的 ZrO<sub>2</sub>-Ni 等离子喷涂层采用 X 射线应力分析技术测试涂层表面应力, 用曲率测试应力分析方法测定涂层平均应力, 两者有较好的相关性, 均表明涂层的残余应力为较小张应力。据测试的曲率半径估算了二层、三层、四层和六层阶梯涂层各层的平均残余应力和涂层喷涂的平均温度, 结果表明多层过渡结构对改善涂层残余应力作用甚微, 所估算的喷涂温度与实际操作条件基本相符。

关键词 热喷涂层 应力分析 ZrO<sub>2</sub>-Ni 金属陶瓷

[Abstract] The surface and average stress were determined for the plasma sprayed ZrO<sub>2</sub>-Ni coatings with various Ni content, the former was determined by X ray stress analysis method, the latter by curvature measurement stress analysis method. The obtained results showed a fair agreement between these stresses, and they were small tensile stress. The average residual stress and spraying temperature for two-layer, three-layer, four-layer and six-layer coatings were estimated by the measured curvature. It implied the gradad structure contributed little effect to reduce the residual stress of coatings. The average spraying temperature was in agreement with the practical operated conditions.

**Keywords** thermal spraying coating stress analysis ZrO<sub>2</sub>-Ni cermet

## 1 前言

ZrO<sub>2</sub>-Ni 系热障涂层在航空燃气涡轮发动机、燃气轮机上已得到应用。梯度热障涂层研究与开发的兴起促进了热障涂层的进一步发展。在等离子喷涂过程中, 熔融粉末的沉积和基体的受热膨胀以及形成涂层时的收缩将会使涂层内产生残余应力, 残余应力的大小对涂层性能有较大的影响。本研究采用 X 射线应力分析技术测试涂层表面的残余应力, 通过测试喷涂前后试样曲率半径的变化估算涂层的平均残余应力, 并进一步估算几种阶梯涂层内的平均残余应力及喷涂过程中涂层的平

均温度, 为分析热障涂层在冷热循环过程中的失效行为提供参考。

## 2 试验方法

采用高压氢还原包覆法制备不同成分配比的 ZrO<sub>2</sub>-Ni 复合粉末, 成分为 100.0、72.3、56.7、49.5、40.6、34.5、26.2、14.0 和 0.0 vol% Ni (余量为 8 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 部分稳定的 ZrO<sub>2</sub>)。基材为 20 mm × 22 mm × 2 mm 的 GH128 镍基高温合金平板, 喷涂前磨平使曲率近似为零, 经砂处理后备用。采用等离子喷涂工艺制备各成分的单层涂层及多层涂层, 多层涂层包括 Ni/ZrO<sub>2</sub> 二层、

Ni/ZrO<sub>2</sub>-40.6vol% Ni/ZrO<sub>2</sub> 三层、Ni/ZrO<sub>2</sub>-56.7vol% Ni/ZrO<sub>2</sub>-26.2vol% Ni/ZrO<sub>2</sub> 四层和 Ni/ZrO<sub>2</sub>-72.3vol% Ni/ZrO<sub>2</sub>-49.5vol% Ni/ZrO<sub>2</sub>-34.5vol% Ni/ZrO<sub>2</sub>-14.0vol% Ni/ZrO<sub>2</sub> 六层阶梯涂层。ZrO<sub>2</sub>涂层的厚度约400μm, 其它涂层约250μm, 其它涂层约250μm。详细制备工艺参数见文献 [ 1]。

用 MSF-2903X 射线应力分析仪测定涂层表面应力, 靶材为 Cu 靶或 Cr 靶, Ni 滤片。Cu 靶时衍射晶面为 Ni (420), Cr 靶时衍射晶面为 Ni (311) 和 C-ZrO<sub>2</sub> (422)。工艺参数为: 管压30kV, 管流10mA, 入射和接收 Soller 光阑张角0.68°, 闪烁计数管管压1.2kV, 扫描速度2°/min, 时间常数85, X 射线照射面积3mm×6mm, Ψ角选用0、25、35和45°; 用半高法定峰位。

喷涂试样曲率半径的测试方法为: 将试样用橡胶泥在压平器上压平, 固定在活动平台上, 基材面朝上, 以基材面为 XY 平面, 垂直方向为 Z 轴, 均匀分划试样, 选取13个位置用千分表测试其 Z 坐标, 得到基材曲面上13点的坐标位置, 对测试坐标点按球面方程用最小二乘法拟合, 即可计算出其平均曲率半径。

3 结果与讨论

3.1 X 射线应力分析<sup>[2,3]</sup>

对不同成分单层涂层表面的 Ni 和 ZrO<sub>2</sub> 分别测定其峰位衍射角 2θ<sub>i</sub> 随 Ψ<sub>i</sub> 角的变化关系, 以 sin<sup>2</sup>Ψ<sub>i</sub> 为横坐标, 2θ<sub>i</sub> 为纵坐标, 对测试点进行直线拟合, 计算其斜率 M<sub>i</sub>, 并计算其相应的应力常数 K<sub>i</sub> =  $\frac{E_i}{2(1+\nu_i)}(ctg\theta_i) \cdot \frac{\pi}{180}$ , 于是可计算各组元的应力

$$\sigma_i = K_i M_i \tag{1}$$

近似认为涂层的总应力可按两相应力线性叠加

$$\sigma = \sigma_{Ni} V_{Ni} + \sigma_{ZrO_2} V_{ZrO_2} \tag{2}$$

如此计算的涂层表面应力随成分的变化关系如图1所示, 可以看到, 涂层表面的残余应力较小, 在几十兆帕范围内变化, 均为拉应力。

3.2 曲率测试应力分析

原位曲率测试以分析应力的方法已得到广泛应用<sup>[4,6]</sup>。测试喷涂前后试样曲率的变化亦可估算涂层内的残余应力。喷涂前磨平试样, 曲率近似为零。喷涂后试样曲率半径 R 的测定按前述方法进行。

涂层内的平均应力可用其剪切力弯曲矩近似估算<sup>[7]</sup>。

$$\sigma = \frac{4E_f h_f^3 + E_s h_s^3 + 3E_f h_f^2 h_s}{bR h_f (h_f + h_s)} \tag{3}$$

其中 E 为弹性模量, h 为厚度, 下标 f 和 s 分别对应涂层和基材。由此计算的涂层平均应力与镍含量的关系亦示于图1, 均高于 X 射线所测试的涂层表面应力。在高镍含量区, 两者给出相似的变化规律, 低镍含量区有一定差异, 如图2所示, 两者有较好的相关性。

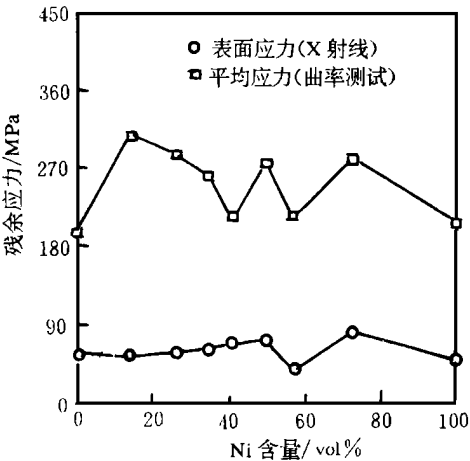


图 1 涂层残余应力与镍含量的关系

Fig. 1 Relationship between residual stress of coatings and Ni content

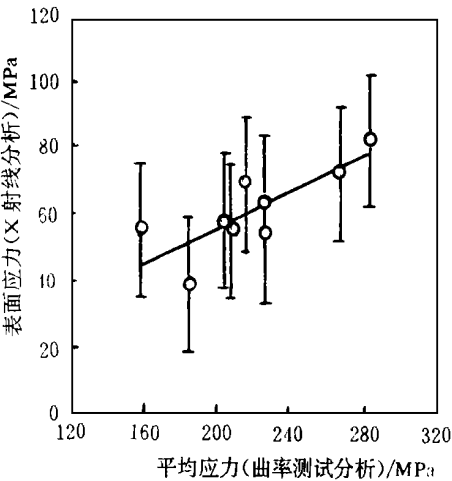


图 2 X 射线应力分析与曲率测试应力分析的相关性

Fig.2 Correlation between X ray stress analysis and curvature measurement stress analysis

对于多层试样采用类似的方法可估算各层内的平均残余应力, 计算公式为

$$\sigma_{fi} = \frac{\sum_{i=0}^n E_i h_i^3 + 3E_i h_i \sum_{i=0}^n h_i}{bR h_i \sum_{i=0}^n h_i} \quad (i= 1, 2, \dots, n) \quad (4)$$

其中 i= 0对应基材，对二层、三层、四层和六层阶梯涂层所有试样测试的结果汇于表1。可以看出，多层过渡结构不能改善涂层残余应力。

假设残余应力源于喷涂过程中涂层和基材冷却时的不同收缩，且近似取喷涂时基材平均温度  $T_0 = 600\text{K}$ ，

表 1 热障涂层各层内的平均残余应力  
Table 1 Average residual stress in each layer of thermal barrier coating

涂层系统	曲率半径 / mm	结合应力 / MPa	过渡层应力 / MPa	热障层应力 / MPa
二层	3131	67		106
三层	3324	71	115	89
四层	1685	315	255/ 245	180
六层	2747	192	183/ 179/ 166/ 154	96

根据所测试的曲率半径可估算喷涂不同成分涂层的平均温度  $T_c$  及残余应力  $\sigma_f$  涂层和基材的应力分别为<sup>[8]</sup>

$$\sigma_f(Z) = E_f \left[ \epsilon_0 + \frac{Z}{R} - \alpha_f (300 - T_c) \right]$$

0    Z     $h_f$     (5)

$$\sigma_s(Z) = E_s \left[ \epsilon_0 + \frac{Z}{R} - \alpha_s (300 - T_b) \right]$$

$h_f$     Z     $h_f + h_s$     (6)

其中  $\alpha$  为热膨胀系数。依据力平衡和力矩平衡条件可计算出  $\epsilon_0$  和  $T_c$ ，于是可计算出  $\sigma_f(Z)$ ，按厚度平均就得到了平均残余应力  $\sigma_f$ ，所计算的平均残余应力和涂层喷涂温度如图3所示。如此计算的残余应力远高于直接按曲率半径计算的残余应力，但随 Ni 含量的变化规律相似。Kuroda 等人<sup>[4]</sup>对喷涂镍层残余应力的计算值和原位曲率法测量值分别为1060MPa 和55MPa，前者和图3的估算值相近，后者和 X 射线应力分析结果相吻合，说明喷涂层中实际残余应力较小，计算时未考虑涂层的屈服，也无法计及涂层缺陷（如孔隙，微裂纹等）所松弛的应力，因而总比实际值要大得多。同时，图3还说明涂层喷涂平均温度随镍含量的增加而降低，在实际喷涂过程中喷枪的功率也是随镍含量的增加而降低，相应喷涂温度有着相似的变化规律。

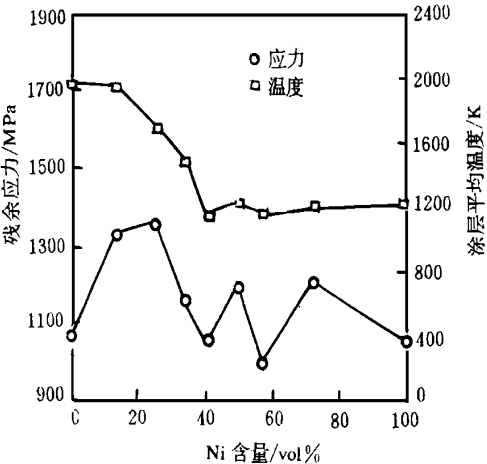


图 3 涂层平均残余应力和喷涂温度与镍含量的关系  
Fig. 3 Average residual stress and spraying temperature of coatings vs Ni content

3 结论

对不同 Ni 含量的 ZrO<sub>2</sub>-Ni 等离子喷涂层的 X 射线应力分析的表面应力和测试曲率半径计算的平均应力表明喷涂层的残余应力均为拉应力，两者有较好的相关性。但是，前者给出的应力值要小些，这是由于估算后者时未考虑缺陷影响和屈服现象，因而前者更接近实际应力状态。

参考文献

1 胡望宇. ZrO<sub>2</sub>系梯度热障涂层性能结构关系表征方法的研究. 博士学位论文, 中国科学院金属研究所, 1996  
2 李襄, 李家宝, 康增桥, 王中光. 材料研究学报, 1996, 10: 215  
3 Lancu O T, Munz D, Eigenmann B, Scholtes B, Macherauch E. J. Am Ceram. Soc. 1990, 73: 1144  
4 Kuroda S, Clyne T W. Thin Solid Films, 1991, 200: 49  
5 Borom M P, Johnson C A. Surf. Coat. Tech., 1992, 54/ 55: 45  
6 Shen Y L, Suresh S. Acta Metall Mater., 1995, 43: 3915  
7 Suhir E. J. Appl Mech., 1988, 55: 143  
8 Suresh S, Giannakopoulos A E, Olsson M. J. Mech. Phys. Solids, 1994, 42: 979

收稿日期: 1998-06-06

胡望宇, 男, 湖南大学副教授, 主要从事力学性能表征的研究工作。联系地址: 长沙市湖南大学应用物理系 (邮编 410082)