

火焰喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NiCrBSi}$ 梯度热障涂层的微观组织

The Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NiCrBSi}$ Graded Thermal Barrier Coatings Produced by Flame Spraying

罗 伟, 邬震泰 (浙江大学, 杭州 310027)

LUO Wei, WU Zhen-tai (Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

摘要: 采用金相显微镜, SEM, EDAX, XRD 等手段研究了 $1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$ 基体上氧乙炔火焰喷涂制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NiCrBSi}$ 梯度热障涂层的微观结构。结果表明, 涂层沿厚度方向陶瓷与合金组元较均匀过渡, 二者之间结合良好。涂层制备过程中, 陶瓷-合金组元之间没有发生化学反应, 无新相生成。当两组元含量相差较大时, 涂层形成以高组元为基体相, 低组元为第二相弥散分布的复合结构; 当两组元含量相近时, 则以带状分布。

关键词: 火焰喷涂; 梯度热障涂层; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

中图分类号: TB304 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 02-0022-04

Abstract: The microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NiCrBSi}$ graded thermal barrier coatings produced by flame spraying processing on substrate of $1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$ has been studied by means of OPM, SEM, EDAX and XRD. The results show that $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and Ni-base alloy is gradually transited along the direction of the coating, and the bond between $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and Ni-base alloy is well made. There is no any chemical reaction between $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and Ni-base alloy, no new phase is formed during spraying. A compound structure is formed in some layers when the content of one component is predominant, where the second phase is dispersed uniformly in the matrix. In other layers two phases are band-type.

Key words: flame spraying; graded thermal barrier coating; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

热障涂层是为了满足航天、航空、核能、热机等领域发展需要而于 60 年代开发出来的一种表面热防护技术。梯度热障涂层是梯度材料与热障涂层相结合的结果, 赋予热障涂层优越的性能, 消除了普通双层结构热障涂层的宏观界面, 极大地缓和了涂层在制备过程中形成的残余应力。梯度热障涂层已成为热障涂层领域重要的发展方向^[1, 2]。

利用等离子喷涂可以制备较高结合强度和致密度的梯度热障涂层^[3~5]。氧乙炔火焰喷涂制备表面耐磨、耐蚀涂层工艺比较成熟, 已得到广泛应用。但用于制备梯度热障涂层, 目前尚无相关报道。本工作开展了氧乙炔火焰喷涂制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NiCrBSi}$ 梯度热障涂层的研究, 探讨其可行性, 利用 OPM, SEM, EDAX 和 XRD 等手段研究所制备涂层的组织结构特征、组元结合界面等问题。

1 实验

选用市售的 AT20 陶瓷粉末 (TiO_2 20wt%, 余量

Al_2O_3) 和 JF1243 镍基合金粉末 (wt% 成分: C0.6, B2.82, Si3.41, Cr25.66, Fe 5.0, 余量 Ni) 作为喷涂粉末。经 SEM 和 XRD 分析, AT20 粉末形状较不规则, 尺寸约为 10 μm , 主要由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相和金红石型 TiO_2 相构成 (图 4a); JF1243 合金粉末多为球状, 尺寸约为 20 μm , 相结构为奥氏体相 (图 4c)。

涂层梯度成分设计采用 $f_1(x) = [x/t]^p$ 模型^[6]。式中 $f_1(x)$ 为组元 1 在 x 位置处的体积含量, x 方向为涂层厚度方向, t 为梯度涂层厚度, p 为梯度指数。通过改变 p 值大小改变 $f_1(x)$ 曲线的形状, p 值为 1 时为线性梯度, 涂层残余热应力最小^[7]。本实验涂层采用台阶式分布结构, p 值取 1。涂层为 11 层结构, 底层为合金层, 厚度约 0.3mm; 表面层为陶瓷层, 厚度约 0.15mm; 中间层为陶瓷、镍基合金粉末混合过渡层, 陶瓷粉末以 10vol% 的比例逐层递增, 每层厚度约 0.1mm。

按涂层设计要求将陶瓷、镍基合金粉末按比例混合, 120 $^\circ\text{C}$ 保温 2h 烘干后及时在 $1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$ 基体上进行氧乙炔火焰喷涂。喷枪型号为 QH-1/h, 喷涂角

85°; 喷涂距离 100~150mm (底层为 100mm, 其余层随陶瓷含量的增加而增加)。基体预热~300 开始进行底层喷涂, 随后进行后续层喷涂。每层喷涂后及时用氧乙炔火焰对涂层进行后热处理, 温度控制在~1000。

试样制备完成后进行线切割取样, 进行以下测试分析: 光学显微镜分析, 确定合金-陶瓷组元的形貌和分布状况; 扫描电镜观察微观结构和结合界面; 能谱定点成分分析; X 射线衍射涂层相结构分析; 直接称量法测定涂层密度和孔隙率。

2 结果与讨论

2.1 涂层微观组织与组元分布状态

涂层的宏观金相照片见图 1。图中白色组织为 Ni 基合金, 灰色组织为陶瓷, 可以看出, 陶瓷与合金之间结合良好。在以陶瓷为第二相的区域, 合金呈冶金态, 说明合金粉末在喷涂及后热处理过程中已达到熔融状态; 在陶瓷与合金含量接近的区域, 二者呈带状或不规则颗粒状, 相互包含。这是由于在喷涂过程中熔融的合金组元和部分表面呈熔塑状的陶瓷发生了严重的流散变形^[8,9]。



图 1 涂层组织形貌

Fig. 1 Morphology of flame-sprayed coating

从底层到表面层, 沿涂层厚度方向, 陶瓷含量逐渐增多, 而 Ni 基合金含量逐渐减少, 各组元成分呈梯度变化。虽然梯度涂层经逐层喷涂而成, 但其各层之间并不存在明显的成分突变和宏观的界面, 组织呈连续变化。虽然从局部区域看, 或者在同一层间, 陶瓷和合金之间具有一定的界面, 即微观的成分突变, 但从整个梯度涂层来看, 则具有成分的梯度变化, 即涂层具有沿厚度方向的宏观的连续分布与微观的突变的特征。与传统意义上的合金-陶瓷双层涂层相比, 梯度涂层将合金-陶瓷之间的宏观结合方式转化为合金-陶瓷之间的微观结合方式, 将合金-陶瓷之间的宏观结合界面转化为合金-陶瓷粒子的微观结合界面, 同

时其微观结合界面弥散分布于各成分区域之中, 大大增强了合金-陶瓷之间的结合, 消除了涂层中的成分突变和由此造成的宏观界面, 增加了涂层的结合强度。当成分梯度比较大时, 则成分突变造成的宏观界面明显。

11 层梯度涂层各成分区域的组织形貌见图 2。涂层并不是由同时沉积的两种粒子简单相互搭接与堆积而成, 而是由其较大的物化差异影响并决定其特有的分布形态。在含 20vol% 陶瓷区域, 形成以合金为基, 陶瓷为第二相的复合结构, 局部有陶瓷的团聚 (图 2a); 在含 40vol% 陶瓷区域, 组元则以带状形态分布, 二者相互包含、相互镶嵌 (图 2b); 陶瓷成分提高 (~70vol%), 形成了以陶瓷为基, 合金为第二相的复合结构 (图 2c)。

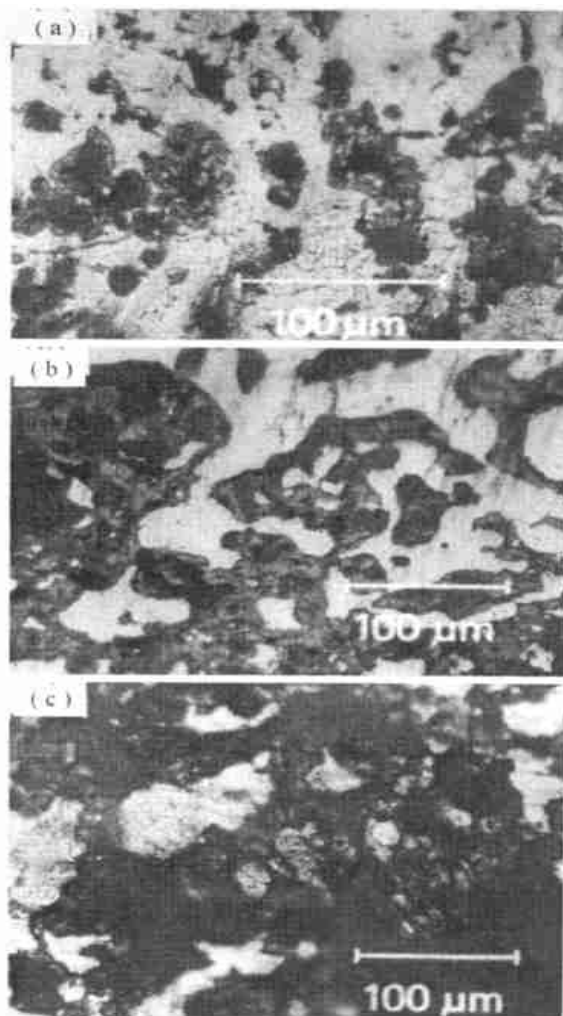


图 2 涂层各成分区域的组织形貌

Fig. 2 Morphologies of different layers with AT20 of 20vol% (a), 40vol% (b) and 70vol% (c)

在喷涂过程中陶瓷颗粒由于熔点高, 仅表面局部处于熔塑态, 以一定的速率沉积时, 将在熔融的合金

中行进一定的距离,与其它陶瓷颗粒相遇而造成局部积聚。另外,喷涂中陶瓷颗粒粉末也会自发形成团聚体,对涂层中的陶瓷团聚起到促进作用。

2.2 涂层的 SEM 显微组织与成分分析

从涂层的扫描电镜照片(图3)可以看出,涂层主

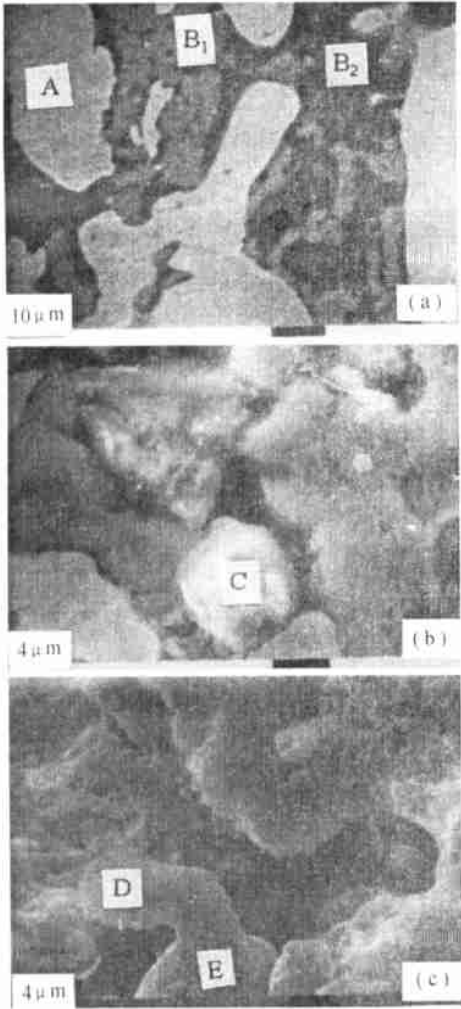


图3 涂层 SEM 组织形貌

Fig. 3 SEM morphology of coating sprayed by flame

要由两大部分组成:较亮区域 A 为一相,另一区域 B 较暗,可进一步分为 B₁ 和 B₂ 区。从能谱成分分析(表1)可知, A 区主要元素有 Fe、Ni、Cr, 为 Ni 基合金区,组织较为致密,基本没有气孔和缝隙; B 区为 Al₂O₃/TiO₂ 陶瓷区,其中 B₁ 区主要元素有 Ti 和少量的 Al,而 B₂ 区主要元素有 Al、Cr、Si,还有少量的 Ti、Fe; C 区颗粒为较完整的 Al₂O₃/TiO₂ 陶瓷颗粒(图3b)。结合 SEM 和能谱成分分析可知,在涂层形成过程中,合金组元呈熔融态,形成 A 区;而陶瓷组元由于较低熔点的 TiO₂ 发生了部分熔化,局部表面呈熔塑态,形成 B 区。由于 TiO₂ 发生偏聚,在陶瓷区域形成了一些较大尺寸的 B₁ 区,陶瓷粉末成分不均

匀以及 TiO₂ 的熔化对 TiO₂ 的偏聚有较大的促进作用^[10]。TiO₂ 的偏聚也促成了陶瓷区中富含 Al₂O₃ 的 B₂ 区。喷涂后热处理促使陶瓷-合金之间相互扩散, B₂ 区中的部分金属成分即是扩散而致。图 3c 中的 D、E 为熔化的 TiO₂ 区。能谱分析证实, TiO₂ 的熔化将进一步增强合金的扩散作用。TiO₂ 的熔化以及扩散的合金部分使 B₁、B₂ 陶瓷区组织较为致密。较完整的 C 颗粒是由于火焰喷涂中少量的陶瓷颗粒加热不充分,沉积时基本没有发生形变所致。能谱分析证实合金与 C 颗粒之间发生了扩散。

表 1 能谱成分分析结果

Table 1 Analysis results of layer composition by EDAX (wt%)

测试区域	Cr	Fe	Ni	Al	Ti	Si
A (图 3a)	17.26	32.31	50.43	0	0	0
B ₁ (图 3a)	0	0	0	4.57	95.43	0
B ₂ (图 3a)	33.10	2.76	0	26.03	8.68	29.43
C (图 3b)	2.02	3.10	2.82	68.09	16.35	7.62
D (图 3c)	13.25	0	2.40	2.86	68.01	13.48
E (图 3c)	7.88	2.40	4.12	0.87	75.66	9.07

涂层 X 射线衍射分析(图4)表明在喷涂过程中

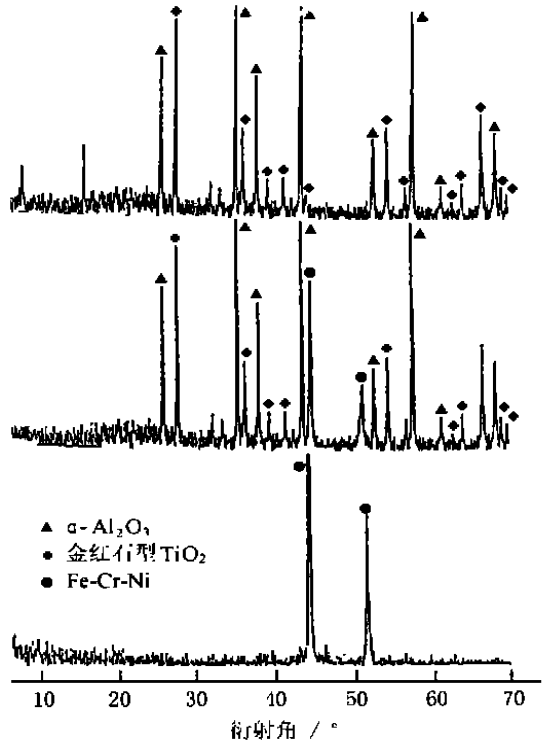


图4 涂层,陶瓷和 Ni 基合金粉末 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD patterns (a) AT20 ceramic powder ; (b) layer with Al₂O₃/AT20 60vol. %; (c) JF1243 powder

无新相生成, 合金-陶瓷之间并未发生化学反应, 具有较好的化学相容性。

2.3 涂层的密度和空隙率

随陶瓷成分的增加, 涂层密度逐渐减小, 呈梯度变化 (图 5), 基本符合材料的线性混合法则。

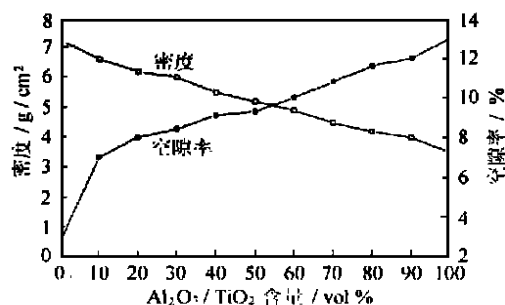


图 5 涂层密度、空隙率分布

Fig. 5 Density and porosity distribution with in flame-sprayed coating

涂层的空隙率随陶瓷成分的增加而逐渐增加 (见图 5)。由于合金的熔点低, 导热性好, 其液态流动性好, 塑性变形能力强, 因而合金成分越高, 其形成的涂层致密度也越高。由于涂层中合金区域的空隙率很低, 可见涂层的空隙主要集中在陶瓷区。陶瓷区域在涂层中所占的比重越大, 涂层中的空隙率也就越大。

2.4 涂层缺陷

图 6 显示裂纹不仅存在于陶瓷区域, 也存在于合金区域 (a), 同时在陶瓷区域存在着空隙 (b) 和未

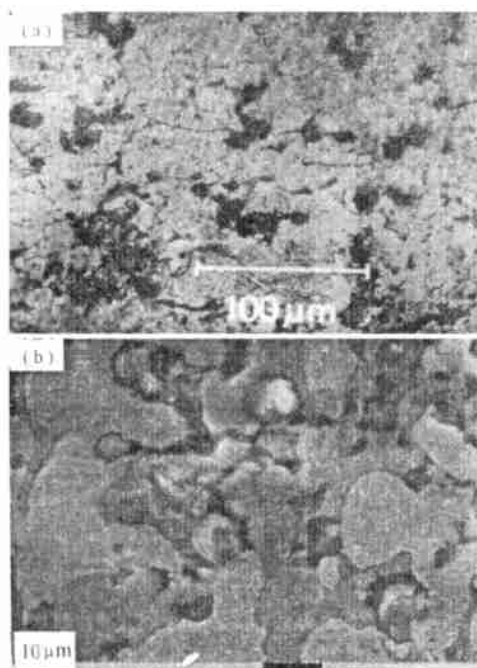


图 6 涂层中的缺陷

Fig. 6 Defects in layers

熔的陶瓷颗粒 (图 3b)。

发现所制备的涂层中包含有较多的空隙、裂纹、未熔粒子等缺陷, 这是火焰喷涂形成梯度涂层的一个基本特征。

3 结论

(1) 采用氧乙炔火焰喷涂法在 1Cr18Ni9Ti 基体上制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NiCrBSi}$ 梯度热障涂层。涂层中沿厚度方向陶瓷-合金组元混合较均匀并逐渐过渡, 形成了成分连续变化的组织结构, 消除了层与层之间的宏观界面, 二者之间结合良好。

(2) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NiCrBSi}$ 梯度热障涂层制备过程中, 陶瓷-合金组元之间没有发生化学反应, 具有良好的化学相容性。当两组元含量相差较大时, 涂层形成以高组元为基体相, 低组元为第二相弥散分布的复合结构; 当两组元含量相近时, 则形成带状分布的复合结构。

(3) 喷涂过程中, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NiCrBSi}$ 梯度热障涂层中陶瓷区域发生成分偏聚形成以 Al_2O_3 为主要成分和以 TiO_2 为主要成分的两种组织, 并发现少量较完整的未熔陶瓷颗粒。

(4) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NiCrBSi}$ 梯度热障涂层密度呈梯度化分布, 随陶瓷成分的增加而降低, 同时涂层的空隙率随陶瓷成分的增加而逐渐增加。

(5) 由于火焰喷涂工艺的特点, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NiCrBSi}$ 梯度热障涂层存在空隙、微裂纹等缺陷, 并主要存在于陶瓷区域。

参考文献

- [1] M Fukumoto. et al. Thermal Spraying, 1993, 30: 20.
- [2] J Musil and J Fiala. Surf Coat Tech, 1992, 52: 211.
- [3] 高阳等. 材料工程, 1996, (12): 3.
- [4] Y Hiroshi. Mater Sci Eng, 1994, A181/A182: 1300.
- [5] 雍志华等. 材料工程, 1995, (7): 14.
- [6] 李臻熙等. 材料导报, 1997, (10): 5.
- [7] K S Ravichandran. Mater Sci Eng, 1995, A201: 269.
- [8] 高发荣. 热喷涂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- [9] B B 库吉诺夫. 等离子喷涂 [M]. 闻立时等译. 北京: 科学出版社, 1981.
- [10] 孟国文等. 材料导报, 1995, (2): 40.

基金项目: 浙江大学曹光彪高科技发展基金资助项目 223296078013

收稿日期: 2000-01-02; 修订日期: 2000-10-18

作者简介: 罗伟 (1964-), 男, 讲师, 在职博士, 现从事焊接、喷涂 (焊) 的研究工作。联系地址: 浙江省杭州市玉泉浙江大学材料化学学院金属材料研究所 (邮编 310027)

本文编辑: 全宏声