

耐热钢表面等离子喷涂NiCrAlY+(ZrO₂+Y₂O₃)热障涂层性能研究*

吕涛¹, 陈飞¹, 丁华东²

(1.北京石油化工学院 机械工程系, 北京 102617; 2.装甲兵工程学院 材料系, 北京 100072)

摘要: 利用等离子喷涂法在耐热钢 1Cr18Ni9Ti 基体表面喷涂 NiCrAlY+(ZrO₂+Y₂O₃) 陶瓷热障涂层, 并进行高温隔热性能试验, 用 XRD、SEM 检测了试样的金相组织、结构及形貌, 结果表明, 陶瓷热障涂层与 1Cr18Ni9Ti 基体结合紧密; 表面陶瓷层经高温氧化后处理后其硬度显著增高; 进行 850℃ 高温隔热性能试验, 1Cr18Ni9Ti 表面热障涂层隔热能力显著提高, 达 75℃。

关键词: 耐热钢; 等离子喷涂; NiCrAlY+(ZrO₂+Y₂O₃) 涂层; 热障涂层

中图分类号: TG166.5

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)04-0047-03

Study on Properties of Plasma Sprayed NiCrAlY+(ZrO₂+Y₂O₃) Coating on Refractory Steel Surface

LU Tao¹, CHEN Fei¹, DING Hua-dong²

(1. Department of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617 China; 2. Institute of armored force engineering, Beijing 100072 China)

Abstract: The NiCrAlY+(ZrO₂+Y₂O₃) thermal barrier coating was prepared on the surface of refractory steel (1Cr18Ni9Ti) by plasma spraying technique. SEM observation showed that the bonding between thermal barrier coating and substrate was good. The surface hardness of 1Cr18Ni9Ti was improved, the microhardness of coating surface was about 673HV after the thermal barrier test at 850℃. The test results showed that the thermal barrier properties were improved remarkably. The phases and microstructure of the thermal barrier coating were determined by SEM.

Key words: refractory steel; plasma spraying; NiCrAlY+(ZrO₂+Y₂O₃); thermal barrier coating

0 引言

1Cr18Ni9Ti 是广泛使用的奥氏体耐热钢。在较复杂的工作环境下, 单靠它自身的性能还是不能完全满足要求, 因此要想得到更好的使用性能, 喷涂涂层是一种有效途径。大多数情况下, 热障涂层的陶瓷层是以 ZrO₂ 为基体的, 添加适量的 Y₂O₃, MgO 或 CaO 的氧化锆结构。ZrO₂ 涂层具有良好的耐高温、隔热、抗氧化及耐腐蚀等的优良性能, 是应用最为广泛的涂层材料, 但由于 TiAl 与 ZrO₂ 涂层的热膨胀系数相差较大, 高温合金的线膨胀系数一般为 $(18\sim 20)\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 而氧化锆的线膨胀系数为 $(8\sim 10)\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 若 ZrO₂ 直接喷涂在 TiAl 合金基体表面, 则当温度变化时, 涂层内产生较大的热应力, 导致涂层破裂或剥离^[1,2]。该涂层的工作温度较高, 很难保证质量要求,

所以选用耐热合金材料涂层 MCrAlY 作为过渡连接层, MCrAlY 的作用是保护基体在高温下免受氧化和腐蚀, 实现陶瓷层与基体热膨胀系数的过渡, 并为陶瓷层提供粗糙表面。典型的耐热合金是 CoCrAlY 和 NiCrAlY。Y 的微量添加能有效地提高保护性氧化涂层的抗剥离性能。CoCrAlY 比 NiCrAlY 具有更好的抗高温氧化性能。但从涂层的脆性转变温度, 脆性区域内最小伸长率可以得出 NiCrAlY 比 CoCrAlY 的塑性要好一些的看法^[3,4]。

1 试验方法

1Cr18Ni9Ti 为 10 mm×10 mm×1 mm 的试样, 喷涂前进行表面去除的油污和锈斑处理, 然后再对试样表面进行喷砂处理, 使表面具有一定粗糙度, 再用超声波清洗仪清洗试样表面, 并用丙酮清洗试样, 然后将试样固定在旋转工作台上, 启动旋转工作台, 使之以 180 r/s 的速度转动; 试样距喷枪的距离为 140 mm。

收稿日期: 2005-05-17; 修回日期: 2005-06-10

基金项目: *北京市教委科技发展计划资助(5040202140)

作者简介: 吕涛(1962-), 男(汉), 浙江新昌人, 教授, 博士。

将 NiCrAlY 粉末装入送粉器中,启动等离子喷涂设备,将电源电流从 450 A 加大到 530 A,等离子流产生, NiCrAlY 粉末通过喷枪口时被熔化,以胶状态形式自枪口喷出,喷到试样表面,逐步形成涂层。同时通入氩气和氢气作为保护气氛,在涂层形成过程中最大限度地减少氧化,保证涂层的致密度。

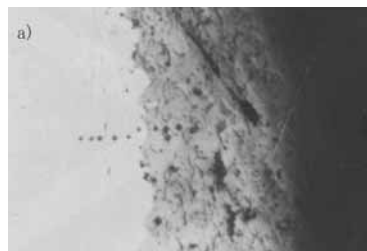
喷涂($ZrO_2 + Y_2O_3$)涂层时步骤和喷涂 NiCrAlY 粉末涂层相同,但试样与喷枪的距离为 120 mm。

高温隔热试样为 $\phi 30$ mm 的不锈钢管,表面喷涂热障涂层的工艺与上述片状试样完全相同,并且不锈钢管一头封闭,另一头开口用于插入高温探头。

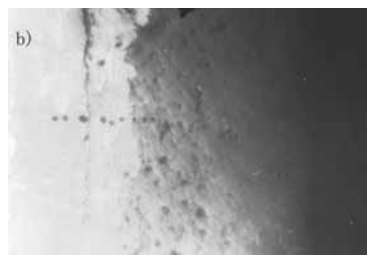
2 试验结果和分析

2.1 显微组织及硬度分布

图 1 是试样经过 700 °C、850 °C 高温氧化处理后的显微组织,图中一排黑点是显微硬度计压痕。从图中可以看出整个涂层由最外层的($ZrO_2 + Y_2O_3$)热障涂层和中间的 NiCrAlY 涂层组成。



(a) 700 °C



(b) 850 °C

图 1 高温氧化试样涂层的显微组织 $\times 100$

Fig.1 Microstructures of samples oxidized at different temperatures $\times 100$

表 1 是试样经不同温度氧化后测得的涂层的显微硬度。从中可以看出未经氧化处理和氧化处理后涂层的硬度变化趋势。

表中数据表明,未经高温氧化的涂层试样其各层硬度与经过高温氧化处理的试样相比,基体硬度并未发生较大的变化,但过渡层 NiCrAlY 涂层和 ($ZrO_2 + Y_2O_3$) 热障涂层的硬度都有所增加,说明高温氧化后试样的表面硬度变大,从而提高了试样的强度和耐磨性等性能。

表 1 高温氧化后涂层的显微硬度(HV)

Table1 Microhardness of the coatings oxidized at different temperatures (HV)

材料	非氧化	氧化温度/°C	
		700	850
基底	303	308	276
过渡层	287	365	328
$ZrO_2 + Y_2O_3$	295	447	468

2.2 涂层表面形貌

图 2 是试样表面形貌 SEM 图片,可以看到涂层 ($ZrO_2 + Y_2O_3$) 呈条带状,条带状或不规则颗粒状的熔融粒子相互搭接,逐层堆积,具有典型的层状结构形貌,这是等离子涂层的基本特征之一^[5]。($ZrO_2 + Y_2O_3$) 涂层表面存在表面平整区和微粒富集区,表面平整区由充分熔化的($ZrO_2 + Y_2O_3$) 粒子变形后形成,但在该区域仍存在较多的网状微裂区。微裂纹的形成与熔融粒子的体积收缩和涂层的冷却过程有关。首先,喷涂时,尚处于熔融状态的沉积粒子在凝固结晶过程中要发生体积收缩,而该过程受到低温状态的已沉积粒子和基体的阻碍,因此在粒子内部产生拉应力;其次,喷涂完毕后,处于高温状态的涂层开始冷却,由于涂层与基体和涂层中各组元的热膨胀系数不同,其体积收缩量不一致,而在涂层中产生拉应力。当应力超过了涂层断裂强度时,在涂层中形成微裂纹^[6]。

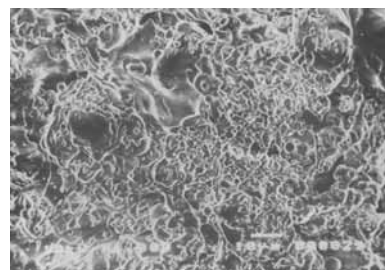


图 2 试样表面形貌

Fig.2 SEM micrograph of sample surface

2.3 高温隔热性能试验

高温隔热试验是用自行研制的高温隔热性能检测仪测定。试验原理是将未处理的管子和喷涂涂层的管子, 在加热室内从室温加热到 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温, 每隔 5 min 记录两管子内高温探头测出的温度值 T_1 和 T_2 , 求出 $\Delta T = T_1 - T_2$, 并画出温度与时间的关系曲线。图 3 是未处理和喷涂后试样加热温度 T_1 , T_2 与时间的关系曲线。图 4 是两温度差 ΔT 与时间的关系曲线。通过曲线可以反映出喷涂热障涂层, 其有效的阻碍了温度的传递, 尤其是在加热温度较低的时候, 当温度加热到 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 度以上时, 涂层的隔热效果下降, 温度差趋于一个相对稳定的值, 当未处理试样温度达到 $804\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 喷涂热障涂层的试样温度为 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, 温度差值仍然达 $54\text{ }^{\circ}\text{C}$, 说明热障涂层就有良好的隔热效果。

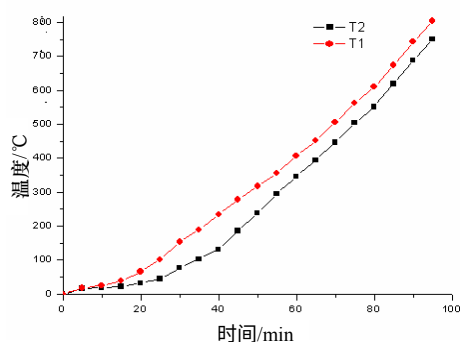


图 3 T_1 , T_2 与加热时间的关系曲线

Fig.3 Relation curves between T_1 , T_2 and heating time

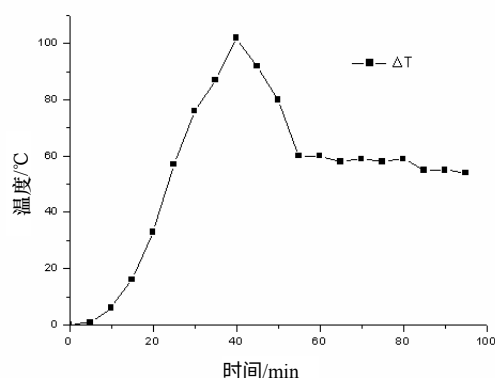


图 4 ΔT 与加热时间关系曲线

Fig.4 Relation curves between ΔT and heating time

2.4 涂层相组成分析

图 5 是试样 XRD 能谱图, 从中可以得出试样经

等离子喷涂, 表面成分主要是 $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$ 。

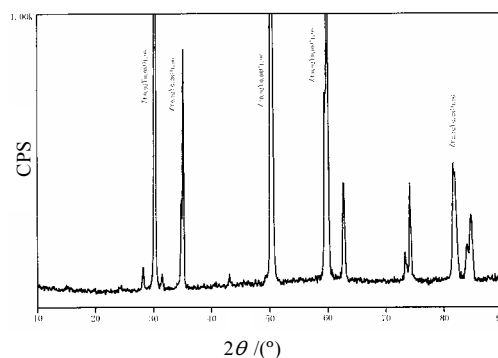


图 5 试样 XRD

Fig.5 XRD pattern of the coating surface

3 结 论

(1) 利用等离子喷涂法可在耐热钢表面形成由 NiCrAlY 过渡层和 $(\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3)$ 陶瓷热障层组成的涂层。

(2) 喷涂后试样在经过高温氧化后, 过渡层的硬度有所增大, 表面陶瓷层的硬度显著增高。

(3) 经过喷涂有 $\text{CoNiCrAlY} + (\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3)$ 陶瓷涂层的试样在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温下隔热效果良好, 隔热值达到 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] 程正勇, 程正翠, 李江苏, 等. 热喷涂技术及陶瓷涂层 [J]. 热处理, 2003, 18(1): 5-8.
- [2] 黄建平, 等. 热喷涂陶瓷涂层 [J]. 机械工程材料, 2000, (1): 24-26.
- [3] 邓世军, 等. 热喷涂高性能陶瓷涂层 [J]. 材料保护, 1999, (1): 32-34.
- [4] 张玉娟, 孙晓峰, 管恒荣, 等. NiCrAlY 涂层的表面状态对高温氧化行为的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1099-1104.
- [5] Evans A G, Hutchison J W. On the mechanics of delamination and spalling in compressed films [J]. Int J Solids Structures, 1993, 74(2): 1321.
- [6] Luthra K L, Briant C L. Mechanism of adhesion of alumina on McrAlY alloys [J]. Oxid Met, 1986, 26: 397.

作者地址: 北京石油化工学院 机械工程系 102617

Tel: 86966501(小灵通) (010)81292142(O)

E-mail: lvtao@bpi.edu.cn