

纳米复合涂层 $\text{ZrO}_2/0.05\text{w}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 力学性能的Weibull分布特性

赵文明, 王 俊, 翟长生, 孙宝德

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030)

摘 要: 采用等离子喷涂方法制备了掺杂纳米 Al_2O_3 的 ZrO_2 纳米陶瓷复合涂层(NCC)。并参照 ZrO_2 传统涂层(MCC), 探究了涂层显微硬度与微观组织结构的关系。试验数据显示, 纳米复合陶瓷涂层表面与断面的平均显微硬度值均明显高于传统涂层; 两者的Weibull分布均呈各向异性和分散性, 但纳米复合陶瓷材料的分布较集中。通过TEM分析进一步表明, 纳米复合涂层组织的明显细化、纳米 Al_2O_3 颗粒在 ZrO_2 涂层中的弥散分布、微裂纹(微孔)韧化、晶内/晶间强化是NCC具有优异的力学性能的主要原因。

关键词: 等离子喷涂; 微观组织; 显微硬度; Weibull 分布

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)04-0013-05

The Weibull Distribution of Microhardness and Microstructure of $\text{ZrO}_2/0.5\text{w}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ Plasma Sprayed Coatings

ZHAO Wen-ming, WANG Jun, ZHAI Chang-sheng, SUN Bao-de

(School of Materials Science & Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: Both the microstructure and microhardness of the plasma sprayed ZrO_2 and $\text{ZrO}_2/0.05\text{w}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ nanocomposite coatings were carefully investigated. The mean hardness of NCC was much higher than that of MCC. The weibull distribution of both coatings exhibited apparently anisotropic and dispersible, but NCC's was quite concentrative. According to TEM analysis, it can be considered that the grain refinement, toughening of microcracks (microspores), toughening of intergranular/transgranular mixed structures and the dispersive refinement of Al_2O_3 nanoparticles on ZrO_2 matrix are main mechanisms to improve the mechanical properties of NCC.

Key words: plasma sprayed coating; microstructure; microhardness; Weibull distribution

0 引 言

等离子喷涂技术制备的陶瓷-金属热障涂层已在航空、航天、高温发动机、核能以及冶金等工业领域得到广泛应用。部分稳定 ZrO_2 涂层(MCC)由于具有低的导热率及良好的抗热冲击性能,使其成为热障涂层的理想材料^[1]。但是在高温高压下,由于基体与涂层的热膨胀系数相差较大,当温度变化时涂层内会产生较大的热应力,导致涂层破裂或剥离。新原皓一^[2]等人的研究表明,对陶瓷基体进行纳米复合后,材料的力学性能可提高数倍;而且,弥散的纳米颗粒往往处在基质晶粒的内部,形成“内晶型”复合结构,在纳米颗粒与主晶颗粒间可

形成次级界面,从而影响材料的力学性能。试验在 $0.08\text{Y}_2\text{O}_3$ 摩尔分数部分稳定的 ZrO_2 粉末中参加了质量分数0.05的纳米 Al_2O_3 ,采用等离子喷涂法,制备出纳米复合陶瓷涂层(NCC)。

简单易行的显微硬度法常常被用来表征涂层的质量,且作为优化涂层工艺参数的主要指标^[3],但是由于热喷涂涂层成份和显微结构上的不均匀性,加上样品抛光和测试误差等影响,显微硬度的测定结果会出现较大的分散性。单一的测定值或多个数据的平均值,均不能清楚地说明显微硬度测量结果的可靠性。正态分布、对数正态分布和Weibull分布是描述材料力学性能时常用的理论分布^[4],为了客观真实地反映涂层的微观组织结构与力学性能的关系,文中在显微结构分析的基础上,对涂层显微硬度分布特性进行系统研究,以揭示纳米复合

对涂层性能的影响规律。

1 试验过程

试验用基体材料为纯Ni ($\phi 15\text{ mm} \times 5\text{ mm}$), 喷涂材料为 ZrO_2 (0.08 摩尔分数 Y_2O_3 部分稳定) 和 ZrO_2 (0.08 摩尔分数 Y_2O_3 部分稳定) /0.05 质量分

数($\text{n-Al}_2\text{O}_3$)陶瓷粉末。试样喷涂面在喷前需经喷砂、除油、除锈预处理,并预热到 200 。喷涂设备为等离子喷涂系统 (ASP-2000 型)。其喷涂工艺参数如表 1 所示。涂层厚度为 0.25 mm。在测试性能前首先将试样研磨、机械抛光,而后利用超声波清洗。

表 1 等离子喷涂涂层工艺参数

Table 1 Processing parameters of the plasma spraying

涂层	电弧电流 /A	电弧电压 /V	Ar 流量 / (L/min)	H ₂ 流量 / (L/min)	Ar 载流速率 / (L/min)	喷涂距离 /mm	送粉速率 /(g/min)
MCC	400	90	60	6.5	4	100	23
NCC	400	80	60	6	4	90	25

利用 HXD-1000 型显微硬度计测试涂层的显微硬度,压头载荷为 100 g,保荷时间为 15 s。每个压痕的取位均满足下列条件:任两个压痕中心的距离必须超过压痕对角线的 4 倍,压痕与试样边缘的距离不小于压痕对角线的 2 倍。用 D8-Discover X 衍射仪 (Cr 靶) 来分析涂层中的相组成。用场发射电镜 Sirion-200 型涂层的微观组织形貌进行观察与分析。

2 结果与讨论

2.1 硬度的 Weibull 分布特征

由于裂纹、孔洞等缺陷在材料中的大小及分布是随机的,其相应的力学性能亦具有分散的统计特性,因此单从原始数据和平均值难以直观地评价材料的组织结构性能。

Weibull 分布是一种描述材料缺陷分布的常用统计方法,其中,Weibull 分布的硬度值概率累积度分布函数表示为:

$$F(H)=1-\exp[-(H/\eta)^\beta]$$

其中, β 和 η 分别为形状参数和尺度参数。参数 β 和 η 求解过程为:

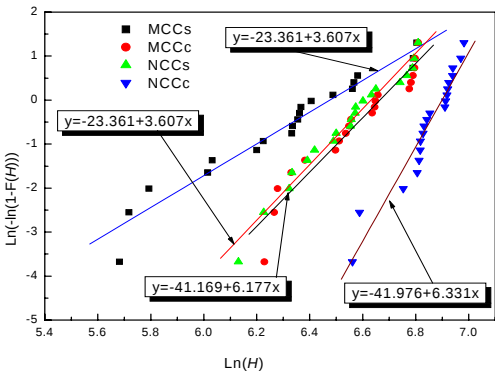
- (1) 制 $\ln(H) \sim \ln(-\ln(1-F))$ 坐标点;
- (2) 对所绘制的离散点进行线性回归,并求出拟合线的表达式:

$$y=kx+b$$

其中,斜率 k 和直线在 x 轴上的截距分别就是参数 β 和 η 的值。在样本小于 50 个的情况下,第 i 个测试值的累积密度函数 F_i 可以表示为:

$$F_i=(i-0.5)/n$$

形状参数 β 的大小能较为准确地反映涂层力学性能的离散性,是衡量材料可靠性非常重要的参数。 β 越大,则测试值的分散性越低,涂层的性能愈稳定;相反, β 越小,则测试值的分散性越大,涂层性能稳定性越低。两种涂层表面和断面的显微硬度测试值的 Weibull 分布如图 1 所示。



(a) NCCs— $\text{ZrO}_2/\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ 涂层表面 (b) NCCc— $\text{ZrO}_2/\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ 涂层断面 (c) MCCs— ZrO_2 涂层表面 (d) MCCc— ZrO_2 涂层断面

图 1 等离子喷涂层显微硬度 H 的 Weibull 分布

Fig.1 The Weibull distribution of microhardness of APS (Atmosphere plasma spraying) (a) NCCs—the surface of $\text{ZrO}_2/\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ coating (b)NCCc—the cross-section of $\text{ZrO}_2/\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ coating (c) MCCs —the surface of ZrO_2 coating (d) MCCc—the cross-section of ZrO_2 coating

表 2 给出了两种涂层的Weibull分布的形状参数 β 的值。由图 2 和表 2 可知,NCC和MCC有明显的区别。首先就整个分布区域而言,NCC表面与断面

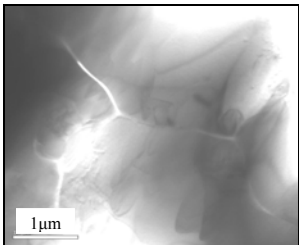
显微硬度的离散性均优于MCC，即 $\beta_s^N > \beta_s^C$ ， $\beta_c^N > \beta_c^C$ 。其次，与形状参数相对应的两种涂层硬度分布范围也不同：就表面来说，NCC的显微硬度分布范围为 456.71~906.21 $\text{HV}_{0.1}$ ，而 MCC 为 293.59~901.13 $\text{HV}_{0.1}$ ；断面的NCC分布范围为 726.36~1076.69 $\text{HV}_{0.1}$ ，MCC 为 507.06~906.32

$\text{HV}_{0.1}$ 。为了检验Weibull分布形状参数 β 的拟合优度，引入了 R^2 统计检验。对于NCC来说， $R_s^2=0.973$ ， $R_c^2=0.931$ ，而MCC的 R^2 统计检验值为 $R_s^2=0.952$ ， $R_c^2=0.929$ 。可见，NCC的拟合优度高于MCC，NCC显微硬度的分布特征明显优于 MCC。

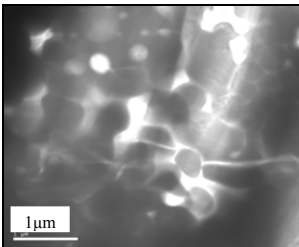
表 2 Weibull 分布特征参数

Table2 Weibull distribution of the characteristic parameters

试样	表面形状参数 β_s	β_s 的显微硬度范围	截面形状参数 β_c	β_c 的显微硬度范围
NCC	6.3	Ln6.1~ln6.8 (456.7~906.2)	10.7	Ln6.6~ln7.0 (726.4~1076.7)
MCC	3.6	Ln5.8~ln6.8 (293.6~901.1)	6.2	Ln6.2~ln6.8 (507.1~906.3)



(a) MCC 的 TEM 照片



(b)NCC 的 TEM 照片

图 2 MCC 和 NCC 的 TEM 照片

Fig.2 The TEM photograph of MCC and NCC (a) the TEM photograph of MCC (b) the TEM photograph of NCC

由表 3 可看出 MCC和NCC表面的平均显微硬度值分别为 584.7 $\text{HV}_{0.1}$ 和 706.4 $\text{HV}_{0.1}$ ；断面的平均显微硬度值分别为 728.4 $\text{HV}_{0.1}$ 和 945.8 $\text{HV}_{0.1}$ ；即MCC和NCC的断面维氏硬度值均高于表面。这是由等离子喷涂的形成机理决定的：在等离子喷涂过程中，高温状态的粉末颗粒以极高的速度强烈地撞击基体或先沉积的涂层，以花瓣状沉积起来，导致表面材质分布很不均匀；在断面则形成了界面间嵌合牢靠的层状结构。总体样本的统计分析结果表明，NCC表面显微硬度平均值及其 95

%置信区间均明显高于MCC，而且具有良好的 R^2 检验性和较低的变异系数 (Coefficient of variation-VC)。两种涂层断面和表面显微硬度测试值分布和总体样本分布的差别反映了这两种涂层的微观结构、相变、孔隙率、孔洞及微裂纹的分布等涂层本质因素的差异。

表 3 NCC 与 MCC 涂层表面和断面显微硬度测试值的统计参数

Table 3 The statistic parameters of microhardness of NCC and MCC on surface and cross-section of coating

结论	NCC 表面	MCC 表面	NCC 截面	MCC 截面
平均值	706.4	584.7	945.8	728.4
平均偏离	108.3	147.6	77.1	118.4
σ 值	144.6	202.4	108.1	148.4
标准偏差	30.5	42.7	22.8	31.3
变异系数	0.19	0.33	0.11	0.19
95%置信区间	693.4~774.3	537.3~678.0	967.8~999.8	715.3~798.4
99%置信区间	625.2~870.3	470.2~775.2	887.4~1110.1	645.0~896.9

2.2 微观组织与结构

从图 3 (a)(b) 中可见，两种涂层的横截面均具有明显的网状微裂纹，它们的形成与熔融粒子的体积收缩和涂层的冷却过程有关。在喷涂过程中，熔融状态的沉积粒子与低温状态的已沉积粒子和

基体之间相互作用,在涂层内部产生拉应力;在喷涂完毕后,高温状态的涂层开始冷却,由于涂层、基体、涂层中各组元的热膨胀系数的差异,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。而纳米 Al_2O_3 粒子的弥散细化作用及其与 ZrO_2 的热膨胀系数差异使得NCC涂层具有更细密的微裂纹。当存在高的应力梯度时,临界尺寸以下的微裂纹能起到容纳变形,阻止裂纹扩展的作用。图 3(c)、(d)是两种涂层的透射电镜照片,与MCC相比,NCC颗粒得到了明显的细化,如图所示。纳米复合涂层的平均粒度在 300 nm 左右,而传统涂层则仍保持在 2 μm 。原因在于:一方面,氧化铝的熔点较低率先形成液相,粒子重排烧结致密化,还

出现了粒子的溶解再析出(见图 3(d)中A、B所示);另一方面,氧化铝还可能改变了氧化锆的表面张力和扩散系数,抑制晶粒长大。可见, Al_2O_3 的加入促进了 ZrO_2 涂层的烧结^[5]。由Hall-Patch关系,材料的粒径越小,硬度值就越高,这也是硬度值提高的一个因素。

如图 4(a)所示,标号 3 所示位置为三叉晶界处,在该点打能谱如图 4(c)中发现含有 Al_2O_3 粒子,说明了纳米 Al_2O_3 存在于晶界处,即形成“晶间型”的晶体结构。对图 4(a)中的晶体局部放大如图 4(b)所示,有纳米颗粒镶嵌其中,以能谱测试晶体中粒子为 Al_2O_3 粒子,表明为“内晶型”晶体结构。

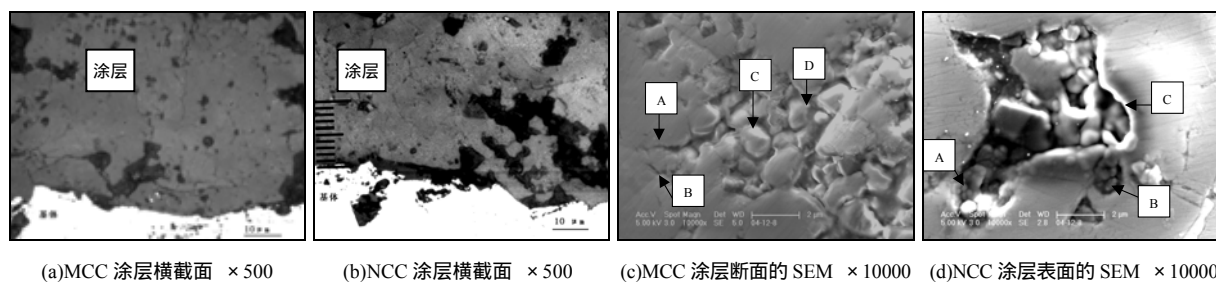


图 3 涂层表面与断面 SEM 照片

Fig.3 The SEM photographs of MCC and NCC'S coatings on surface and cross-section (a)the cross-section of MCC (b) the cross-section of NCC (c)the SEM photograph of MCC (d)the SEM photograph of NCC

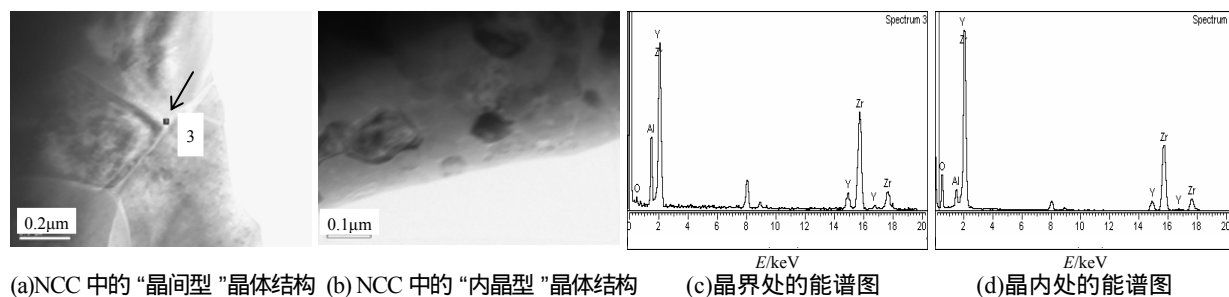


图 4 纳米复合涂层的 TEM 照片与能谱

Fig.4 The TEM photograph and EDS analysis of NCC (a)the intergranular crystal structure of NCC (b) the transgranular crystal structure of NCC (c) the EDS analysis on the grain boundary (d) the EDS analysis in the grain

2.3 物相分析

图 5 是NCC和MCC原料粉末与涂层的XRD衍射谱,可以看出,加入 0.08 摩尔分数的 Y_2O_3 使氧化锆主要以稳定的立方相存在。而氧化铝没有单独存在,这可能是由于等离子喷涂过程是冷却速度极高(可达 $10^6 \sim 10^8$),是典型的快速凝固过程,

从而使氧化铝来不及扩散保留在氧化锆颗粒内部形成“晶间型”的结构。相关研究^[6]表明:在低于 1740 时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的临界成核自由能较低,易于成核,从而涂层中亚稳相 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主要相。这种结构将有助于阻碍裂纹扩展,从而增加材料韧性。

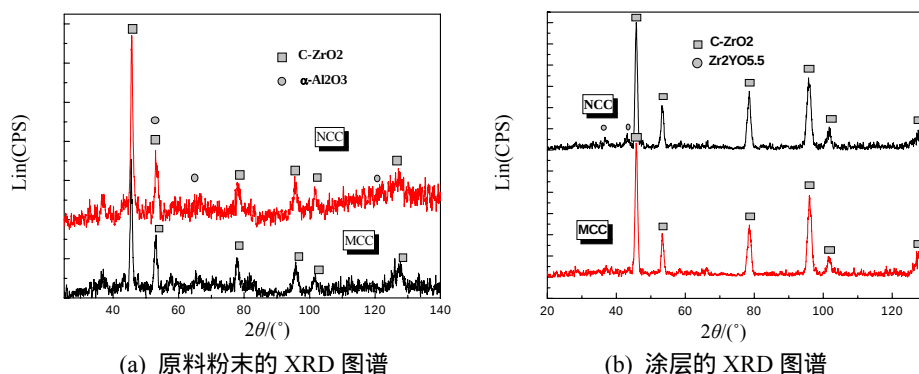


图5 NCC 和 MCC 原料与涂层的 XRD 衍射谱

Fig.5 The XRD patterns of stuff and coatings (a) the XRD pattern of stuff (b) the XRD pattern of coating

3 结 论

(1) 氧化锆主要以稳定的立方相存在; Al_2O_3 的加入促进了 ZrO_2 涂层的烧结,从而使涂层具有优良的组织结构。另外,由于纳米 Al_2O_3 颗粒在 ZrO_2 涂层中的弥散分布,使 NCC 具有良好的组织结构和力学性能。

(2) NCC 与 MCC 断面的显微硬度值均高于表面的硬度值,即等离子喷涂涂层的力学性能具有各向异性;由于孔洞、裂纹、未熔颗粒等缺陷的随机分布,使涂层的显微硬度值具有分散性,但 NCC 的硬度值分散性较小,说明其良好的微观结构涂层性能较稳定。

(3) 总体样本的统计分析结果表明,NCC 表面显微硬度平均值及其 95 %置信区间均明显高于 MCC,而且具有良好的 R^2 检验性和较低的变异系数。这种差别反映了这两种涂层的微观结构、相变、孔隙率、孔洞及微裂纹的分布等涂层本质因素的差异。

(4) TEM 分析结果表明,纳米微孔(微裂纹)韧化、晶粒细化、内晶型(晶界)强化和纳米 Al_2O_3 颗粒的弥散强化是 NCC 显微硬度值提高的 3 个主要因素。

参考文献:

- [1] 胡传圻. 表面处理技术手册 [M]. 北京工业大学出版, 1997.
- [2] Niihara K, New design concept of structural S-matrix nano composites [J]. Jceram Soc Jpn, 1991, 99(10):

974-982.

- [3] Barbezat G, Nicoll AR, Sickinger A. Abrasion, erosion and scuffing resistance of carbide and oxide ceramic thermal sprayed coating for different applications [J]. Wear, 1993,162-164.
- [4] Peterlik H. The validity of Weibull estimators [J]. Mater Sci, 1995,30:1972-1976.
- [5] Radford K C, Bratton R J. Zirconia Electrolyte Cells, Part 1 [J]. J Mat Sci. 1979(14):59-65.
- [6] Mcpherson R. On the formation of thermally sprayed Alumina coatings [J]. Journal Materials Science, 1980,15:3141

作者地址: 上海市华山路 1954 号

200030

上海交通大学材料学院

Fax: (021)64476867

Tel: (021)62932870

E-mail: qingting@sjtu.edu.cn

• 行业信息 •

英国汽车发动机再制造工厂应用

我国纳米减摩自修复添加剂

装备再制造技术国防科技重点实验室开发的具有自主知识产权的纳米减摩自修复添加剂技术是现代维修领域的高科技产品,具有节能、降耗、延长机械设备使用寿命的特点。2005 年 7 月,英国最大的汽车发动机再制造企业 - 李斯特派特公司与装备再制造技术国防科技重点实验室达成合作协议:引进纳米减摩自修复添加剂技术,并在英国的再制造发动机中推广应用该技术。这标志着我国在纳米润滑材料领域的研究已达到世界先进水平。

(许 一)

