

等离子喷涂 $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 稳定 ZrO_2 陶瓷涂层耐高温铁水热震研究

王继东, 王智慧

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 采用等离子喷涂方法在 304 不锈钢表面制备 $\text{NiCoCrAlY}_2\text{O}_3/(\text{ZrO}_2+25\% \text{CeO}_2+3\% \text{Y}_2\text{O}_3)$ 耐高温涂层, 模拟铸造模具表面的工作环境, 涂层在 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 铁水液中加热热震和在炉中大气环境下加热热震后, 对涂层组织结构和物相变化进行了对比研究。结果表明: 涂层在铁水中热震后, 涂层内部的大量裂纹交联在一起, 在陶瓷层与粘结层界面靠近陶瓷层一侧出现尺寸近 $10\text{ }\mu\text{m}$ 宽的裂纹, 陶瓷层中的部分四方相向单斜相和立方相转变, 铁水中部分元素与陶瓷元素发生了扩散并生产新相。

关键词: 等离子喷涂; CYSZ; 热震性能

中图分类号: TG156.88; TB114.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2010)03-0010-04

The Thermal Molten Iron Resistance Performance of Plasma Sprayed ZrO_2 Stability of $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Ceramic Coating

WANG Ji-dong, WANG Zhi-hui

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract: The $\text{NiCoCrAlY}_2\text{O}_3/(\text{ZrO}_2+25\% \text{CeO}_2+3\% \text{Y}_2\text{O}_3)$ ceramic coating was prepared on the surface of 304 stainless steel, working environment of casting die was simulated and thermal shock resistance of coating was studied under the conditions of heating in the $1350\text{ }^\circ\text{C}$ molten iron and the air, then reaching the organization structure and performance. The experimental results showed that, after thermal shock in molten iron, lots of cracks in the ceramic have been cross linked, the size of nearly $10\text{ }\mu\text{m}$ wide crack can be observed near the side of the ceramic coating of the ceramic coating and bond coating interface, part of the tetragonal ceramic transited into monoclinic phase and cubic phase, some elements of molten iron and ceramic have been diffused and produced a new phase in the coating.

Key words: plasma spray; CYSZ; thermal shock resistance

0 引 言

铸造中铁水溜槽等部件在浇注时短时间承受着温度高达 $1300\sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$ 液态铁水的冲刷, 这已经超过了耐高温钢的工作极限, 目前常采用在溜槽表面涂刷耐热涂料, 这种方法由于要在浇注时反复涂刷, 劳动强度大, 工作效率低。文中尝试采用在模具表面喷涂陶瓷涂层的方法, 利用耐高温陶瓷涂层作为用于热端部件的高温防护技术, 延长模具的使用寿命^[1,2]。 ZrO_2 系列热障涂层因具有高温隔热性能好、高温下相稳定、耐冲刷等特点^[3], 已在燃气轮机热端部件、涡轮叶片等高温工况部件中获得广泛

应用, 已有很多研究者对 ZrO_2 系列涂层在大气环境下加热然后冷却的抗热震性能等方面进行了深入的研究^[4,5]。但能否将这种障涂层应用在短时液态金属液冲刷中的研究报道很少。文中采用等离子喷涂工艺, 制备 0.3 mm 的 CeO_2 和 Y_2O_3 共同稳定 ZrO_2 陶瓷 (CYSZ) 热障涂层, 通过对喷涂态涂层、在炉中加热大气环境下冷却至室温热震涂层和接触高温铁水液急速加热大气中冷却室温热震涂层中显微组织、物相及性能的变化研究, 分析 CYSZ 陶瓷涂层在高温铁水中抗热震行为与失效机理。

1 试验材料及方法

1.1 试样制备

收稿日期: 2010-04-26

作者简介: 王继东(1984—), 男(汉), 吉林四平人, 硕士生。

试验采用304不锈钢作为基体材料，热震试样的为 $\Phi 20\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 的圆柱体， $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 稳定 ZrO_2 陶瓷粉末采用由北京桑尧科技开发有限公司生产的 $\text{ZrO}_2\text{-25\%CeO}_2\text{-3\%Y}_2\text{O}_3$ (CYSZ)，粒度为 $46\sim 109\text{ }\mu\text{m}$ ，粘结层金属粉末采用粒度 $45\sim 104\text{ }\mu\text{m}$ 的 $\text{NiCoCrAlY}_2\text{O}_3$ 合金粉末。喷涂前将基体材料在丙酮中清洗，采用Metco 9MB等离子喷涂设备制备涂层，在 0.5 MPa 的压力下，用 $730\sim 1\text{ }000\text{ }\mu\text{m}$ 棕刚玉对试样喷砂粗化，试样圆柱表面和端面全部喷涂有涂层，打底层和陶瓷层厚度分别控制在 $100\text{ }\mu\text{m}$ 和 $300\text{ }\mu\text{m}$ 左右，喷涂中采用等离子喷枪对基体进行预热。等离子喷涂工艺参数列于表1。

表1 热喷涂工艺参数
Table1 The parameters of plasma spray

涂层种类	电流 I/A	氩气流量 $v_{\text{A}}/(\text{L}/\text{min})$	氢气流量 $v_{\text{H}}/(\text{L}/\text{min})$	送粉率 $v/(\text{g}/\text{min})$	喷涂距离 d/mm
粘结层	500	40	8	28	100
陶瓷层	530	43	10	30	75

1.2 涂层的热震试验

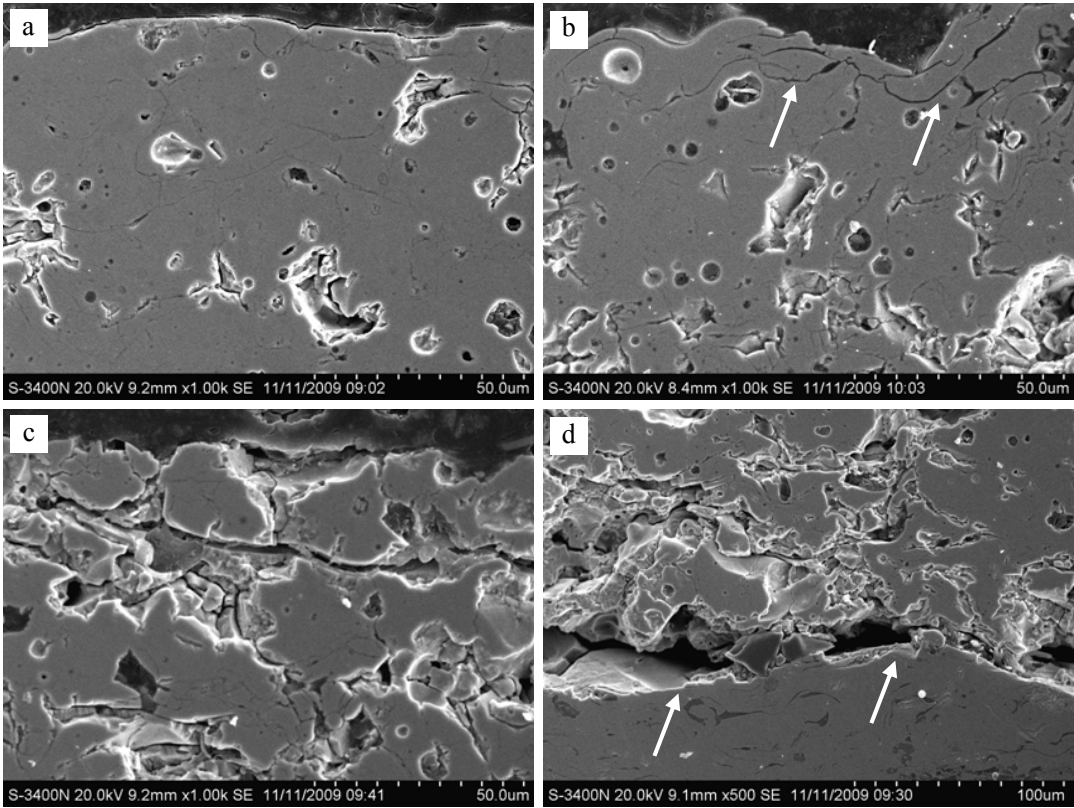
热震试验是将装有 0.5 kg 铸铁的刚玉坩锅放入箱式炉中加热至 $1\text{ }350\text{ }^\circ\text{C}$ ，使铸铁熔化，同时加入铝作脱氧化剂。在炉中将试样一端蘸入熔融铁水另一端裸露在干锅外，炉中加热 5 min ，随后取出试样在空气中冷却到室温。

将热震前及热震后试样两端面涂层沿横截面切开，制备成金相试样在电子显微镜下观察分析裂纹在陶瓷中的分布和扩展，采用日本岛津XRD-7000型X射线衍射仪分析涂层不同热震形式下陶瓷的物相变化。

2 试验结果与讨论

2.1 涂层的组织观察

图1(a)为喷涂态涂层的陶瓷层截面显微组织形貌。从图中可以看出，陶瓷层内均匀分布细小的微观裂纹和气孔。裂纹长度介于 $5\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ ，裂纹宽度较小，这些裂纹多与陶瓷中的孔隙或缺陷处相连。经过热震的陶瓷层截面的显微组织形貌如图1(b)，



(a) 喷涂态 CYSZ (b) 炉中热震 (c) 铁水中热震 (d) 铁水中热震涂层界面

图 1 涂层截面显微组织形貌

Fig.1 Cross-sectional SEM image of ceramic coatings (a) plasma sprayed (b) the furnace thermal-shocked (c) the molten iron thermal-shocked (d) the interface of molten iron thermal-shocked coating

可以看出在靠近陶瓷层表面区域,平行涂层的微观裂纹宽度比未经过热震的有所扩大(如图1(b)中白色箭头所示),微观裂纹数量变化不大。图1(c)和图1(d)分别为铁水中热震过的陶瓷层和粘结层界面处截面显微组织形貌。陶瓷层内各种走向裂纹交联在一起,导致涂层龟裂,在陶瓷层局部区域形成块状碎裂。在陶瓷层与粘结层界面靠近陶瓷层一侧,产生了尺寸近10 μm 宽的平行界面的主裂纹(如图1(d)中白色箭头所示),这也是导致涂层剥落的直接原因。

热震过程中裂纹的形成是由于当试样遭受热冲击时,在试件表面产生热应力。当热应力超涂层相变阈值时则导致涂层开裂,也即在热冲击表面形成初始裂纹^[6]。随着加热时间的增长,试件内部的温度随时间而变化,由其诱发的热冲击应力也随之而发生改变。冲击热应力的产生有两个来源^[7]: ①热冲击在短时间内就能造成冲击表面温度急剧变化,造成较大的温度梯度,从而产生梯度应力; ②由于各个单元的热膨胀系数和弹性模量的差异而产生热膨胀不匹配应力(Thermal mis-match stress),这两种应力相互叠加,从而驱动裂纹的产生和进一步扩展。产生热应力的大小可用下式计算^[8]:

$$\sigma = \frac{E_c(\alpha_s - \alpha_c)\Delta T}{1 - V_c} \quad (1)$$

式中: σ 是热冲击产生的应力; E_c 是涂层的杨氏模量; α_s 、 α_c 分别是基体和涂层的热膨胀系数; ΔT 是热冲击时的温度差; V_c 是涂层的泊松比。由式(1)可知,如果不考虑基体和涂层的热膨胀系数差值随温度的变化,热应力主要与温度差有关。涂层裂纹在铁水中热震比炉中热震扩展快速的主要原因是陶瓷与液态物质接触时换热系数远远大于陶瓷与气态物质接触时的换热系数,这导致与液态铁水接触的陶瓷被加热升温速度远远大于在炉中加热的,造成在铁水中热震的涂层具有较大温度梯度。由于陶瓷导热比较慢,如果把涂层看成层状,在接触铁水涂层的每个层状上下两个面间温度差也远远大于在炉中加热的涂层,从而在层间产生的热冲击应力也大。这是导致涂层在铁水热震条件下裂纹扩展比炉中加热更快的原因。在界面两侧,陶瓷升温膨胀过程中,由于粘结层是金属,导热系数高,并且与基体连接,可以很好的散热,因此在界面两侧温度差更大。产生的热应力也更大。界面靠近陶瓷层一侧不像粘结层组织致密均匀,气孔、夹杂等

缺陷较多。在热应力作用下,起源于缺陷处的裂纹扩展并相连成主裂纹。

2.2 涂层的物相分析

图2为喷涂态CYSZ陶瓷涂层表面XRD物相图谱。从中可以看出陶瓷层只有四方相 $t\text{-Zr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2$ 和四方相 $t\text{-Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 两种二氧化锆存在,其中具有 t 相结构的 $\text{Zr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2$ 是由于 CeO_2 具有立方晶体结构,喷涂时高温下与稳定的 $t\text{-ZrO}_2$ 形成了固溶体。经过高温等离子焰流后未见单斜相,这主要是因为稀土 CeO_2 为较强的酸性氧化物并且在涂层中的含量较高(25%),对四方相相具有较强的稳定作用^[9],表明 CeO_2 稳定剂的加入可抑制单斜相 $m\text{-ZrO}_2$ 的生成,经过高温焰流后的粒子沉积形成的涂层主要由高温稳定的四方相组成。

图3为炉中热震后CYSZ陶瓷涂层表面XRD物相图谱,可看出经过炉中热震,有 $m\text{-Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{1.19}$ 和 $c\text{-Zr}_{0.72}\text{Y}_{0.28}\text{O}_{1.862}$ 两种相产生,这是由于加热温度超过了稳定剂稳定的氧化锆相变温度。高温加热后

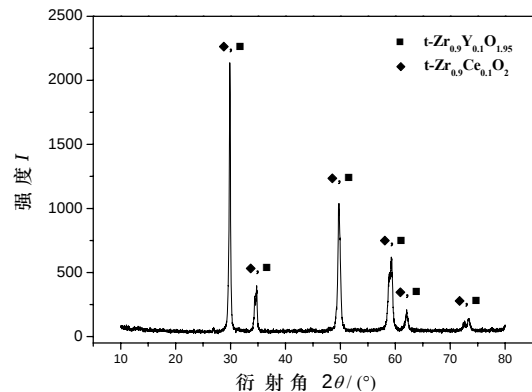


图2 喷涂态陶瓷涂层X射线衍射分析结果
Fig.2 XRD image of plasma sprayed coating

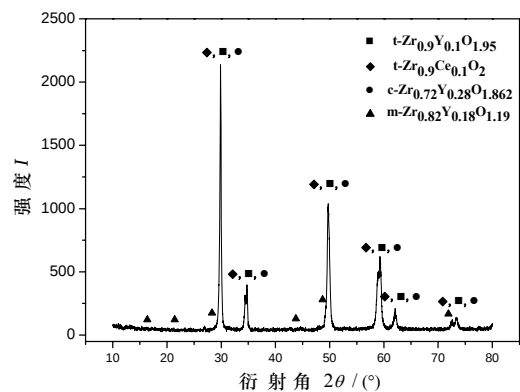


图3 炉中热震陶瓷层X射线衍射分析结果
Fig.3 XRD image of furnace thermal shocked coating

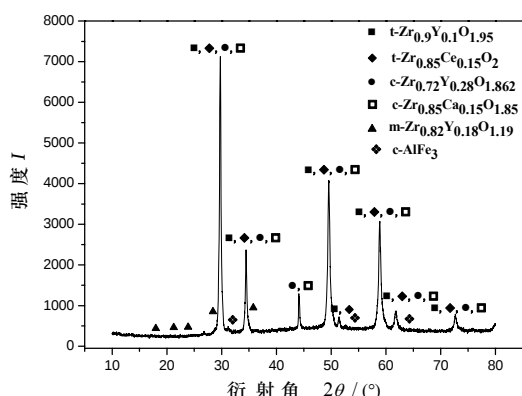


图4 铁水热震涂层X射线衍射分析结果

Fig.4 XRD image of molten iron thermal shocked coating

冷却时发生部分四方相向单斜相和立方相的转变。图4为铁水热震后XRD物相图谱,与炉中热震的涂层物相相比,有 $\text{c-Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 和 AlFe_3 新相产生。对于 CeO_2 和 Y_2O_3 共同稳定的 ZrO_2 陶瓷涂层,因为Ce和Y原子对Zr原子的取代作用,使材料中产生很多空位,这些空位的间距和单胞的尺寸是一个数量级别^[10],从涂层的相结构中有 $\text{c-Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 推测,在涂层与铁水接触过程中,来源于铸铁的熔渣中Ca原子尺寸较小,通过向陶瓷扩散也参与对Zr原子的取代。 AlFe_3 是在陶瓷接触熔融铁水时,防氧化剂铝和铁元素渗入到陶瓷的孔隙和裂纹中并形成新相 AlFe_3 。

3 结 论

(1) 喷涂态涂层存在大量微小孔隙和细微的网状裂纹,涂层在炉中热震后在靠近表面区域有裂纹的扩展,经过铁水热震后,涂层内大量裂纹交联在一起,部分区域陶瓷层已经形成块状碎裂,在陶瓷层与粘结层界面处靠近陶瓷层一侧有主裂纹产生。

(2) 喷涂态CYSZ陶瓷涂层以四方相组成,涂层在炉中热震后发生了部分四方相向单斜相和立方相的转变。涂层经铁水热震后,有 $\text{c-Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 和 AlFe_3 新相产生。新相的产生伴随着体积的变化,会促使涂层中形成新的裂纹并加快原有裂纹的扩展。

参考文献:

- [1] Miller R A. Thermal barrier coatings for aircraft engines [J]. History and Directions. Journal of Thermal Spray Technology. 1997, 6(1): 35-42.

- [2] Sims C T. Non-metallic Materials for Gas Turbine Engines [J]. Advanced Materials Processes. 1991, 139: 32-39.
- [3] 范希梅, 林洁琼, 杜贤昌. 陶瓷热障涂层的研究现状. 长春工业大学学报, 2003, 24(1): 65-67.
- [4] Thornton Majumdar, Geria A J. Precipitation and phase stability in zirconia based thermal barrier coating [C]. Proceedings of TTSC'95, 1995: 1075.
- [5] 陈全芳. 等离子喷涂陶瓷热障涂层的研究工作 [J]. 材料科学进展, 1992, 6(5): 26.
- [6] 梁波, 丁传贤. 氧化锆纳米等离子涂层的结构与热震性能研究 [J]. 无机材料学报. 2006, 21(1): 250-256.
- [7] Markocsan N, Nvlen P, Wiqren J, et al. Low thermal conductivity coatings for gas turbine applications [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 12(16): 498-505.
- [8] 张红松, 王富耻, 马壮, 等. 等离子喷涂 ZrO_2 热障涂层的热冲击性能 [J]. 机械工程材料, 2007, 1: 86-89.
- [9] Lee C H, Kim H K, Choi H S, et al. Phase transformation and bond coat oxidation behavior of plasma sprayed zirconium thermal barrier coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 124(1): 1-12.
- [10] Kuna M, Liesk H. Fracture analysis of a single edge cracked strip under thermal shock [J]. Theoretical Applied Fracture Mechanics, 1987 (8): 33-39.

作者地址: 北京市朝阳区平乐园 100 号 100124

北京工业大学材料学院

Tel: 158 1070 3689

E-mail: wangjiong522@126.com

(上接第9页)

- [26] Kajiwar K, Ikeda Y, Sakamoto K, et al. High power operation of 110 GHz gyrotron at 1.2 MW on the JT-60 ECRF system [J]. Fusion Engineering and Design, 2003, 65(4): 493-499.
- [27] Tamashiro R N, Aldan S L. 60 Percent efficient K-band twt using new diamond rod technology [S]. IEDM-89, USA: 1989, 187-190.

作者地址: 北京市海淀区学院路 30 号 100083

北京科技大学 材料学院 功能材料研究所

Tel: 135 5217 7791

E-mail: fxlv@mater.ustb.edu.cn