

热喷涂 NiCr/纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)梯度涂层的性能研究

吴永发,汪刘应,华绍春,刘顾,赵瑞星
(第二炮兵工程学院五系,陕西 西安 710025)

[摘要] 针对陶瓷涂层与基体结合强度低、易产生裂纹和剥落的现象,进行了抗高温氧化耐磨损梯度涂层的设计。采用热喷涂技术在45钢基体表面制备由面层[纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)]和中间层(NiCr)组成的梯度涂层,利用扫描电镜(SEM)、测定结合强度、测定显微硬度、X射线衍射等方法研究涂层的性能。结果表明: NiCr/纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)梯度涂层显微组织结构致密,与NiCr合金涂层和纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)陶瓷涂层相比,具有更优良的力学性能;梯度涂层的面层有利于提高基体的耐高温、耐磨损性能,而中间层则有利于改善基体的抗高温氧化性能。

[关键词] NiCr合金; 纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)陶瓷; 梯度涂层; 力学性能

[中图分类号] TG174.442

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)04-0018-03

Research on the Properties of Thermal Sprayed NiCr/Nanostructured ($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$) Gradated Coating

WU Yong-fa, WANG Liu-ying, HUA Shao-chun, LIU Gu, ZHAO Rui-xing

(5th Dep., Second Artillery Engineering University, Xi'an 710025, China)

[Abstract] The high temperature oxidation and wear resistance gradated coating for improving the bonding strength between the ceramic coating and the substrate was designed. The properties of the gradated coating with the surface layer of nanostructured ($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$) and the middle layer of NiCr prepared by thermal spray on the 45 steel, were studied by scanning electronic microscope (SEM), X-ray diffraction, bonding strength and microhardness measurements. The results show that NiCr/nanostructured ($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$) gradated coating microstructure is very dense and its mechanical properties are better than that of NiCr alloy coating or nanostructured ZrO_2 ceramic coating, the high temperature and wear resistance of the gradated coating can be improved by the surface layer and the high temperature oxidation resistance can be enhanced by the middle layer.

[Key words] NiCr alloy; Nanostructured ($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$) ceramic; Gradated coating; Mechanical properties

0 引言

陶瓷涂层因其耐高温、耐磨损、耐腐蚀、隔热、绝缘等优良特性,已被广泛应用于航空航天领域热端部件的防护,但其与基体材料热膨胀系数的差别较大,容易产生裂纹和脱落。20世纪70年代中期,为改善陶瓷涂层与基体间低的结合强度^[1],提出了在陶瓷涂层与基体间建立一层合金涂层,形成梯度涂层的构想。面层陶瓷主要起耐磨、隔热的作用,而中间层合金则起保护基体抗高温氧化和增加涂层与基体结合力的作用^[2-4]。因而梯度涂层使2种涂层的优势互补,具有很好的发展前景。本工作利用热喷涂技术在45钢表面制备由面层[纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)]和中间层(NiCr)组成的梯度涂层,并研究了其与单层涂层[纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)、NiCr]性能方面的差异。

1 试验方法

基体材料是45钢,其化学成分(质量分数)为^[5]: 0.45% C、0.24% Si、0.63% Mn、0.014% S、0.019% P、0.023% Cr、0.009% Ni, Fe余量。试验材料为传统的Ni70Cr30合金丝材和湖南百富瑞粉末有限公司生产的纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)粉末。用于测试显微组织、硬度和X射线衍射的试样尺寸为16mm×10mm×4mm,用于测试结合强度的试样尺寸为 $\phi 25\text{mm} \times 30\text{mm}$ 。喷涂前对试样进行除油、除锈、喷砂等预处理。优化后的2种喷涂工艺参数见表1。在试验中,先用超音速电弧喷涂和微弧等离子喷涂分别在试样基体表面沉积约0.2mm厚的Ni70Cr30合金涂层、约0.4mm厚的纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)陶瓷涂层,获得2种单层涂层,而后再利用微弧等离子喷涂在合金涂层上沉积约0.4mm厚的纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)陶瓷涂层,制得梯度涂层。试验中的3种涂层可作对比研究用。

用JSM-6460型带有能谱分析仪的扫描电镜观察涂层显微组织特征,用MH-5型显微硬度计测试涂层显微硬度,用PW1710型X射线衍射仪分析涂层物相成分,涂层结合强度测

[收稿日期] 2008-04-07

[作者简介] 吴永发(1983-),男,安徽六安人,硕士,主要从事高温防护材料的开发与研究。

试参照 ASTM C663-69 对偶拉伸实验法标准进行,在 Instron1195 电子拉伸试验机上进行测量。

表 1 优化的 2 种热喷涂工艺参数

Table 1 The optimized parameters for two kinds of thermal spray

工艺参数	喷涂方式	
	超音速电弧	微弧等离子
电流/A	200	250
电压/V	30	32
工作气流/(L·min ⁻¹)	20, V(N ₂): V(Ar) = 1:4	
工作气压/MPa	0.5 (空气)	0.5, P(N ₂): P(Ar) = 1:1
送粉气流/(L·min ⁻¹)	300 (Ar)	
送粉量/(g·min ⁻¹)	5.0	
喷涂距离/mm	130	100

2 试验结果

2.1 涂层的组织结构

图 1 是 3 种涂层横截面的显微组织结构照片。由图 1 可见, NiCr 涂层和梯度涂层与基体界面的结合处过渡平滑,没有明显的缺陷,涂层呈现扁平化层状结构,喷涂粒子熔化充分,涂层组织结构致密,孔隙率较低;而纳米 (ZrO₂ + 8% Y₂O₃) 涂层与基体结合处有明显的微裂纹,涂层与基体结合不好,涂层中含有大量不规则的气孔,并夹杂着一些微裂纹和疏松组织。这主要是由于合金与陶瓷材料性能差异和涂层中残余应力造成的。等离子喷涂涂层残余应力的起因有 3 个:淬火应力、失配应变和热梯度效应^[6],其中,淬火应力与热梯度效应可能造成涂层中微裂纹与疏松组织的产生,而失配应变则是涂层与基体间产生微裂纹和气孔的主要原因。

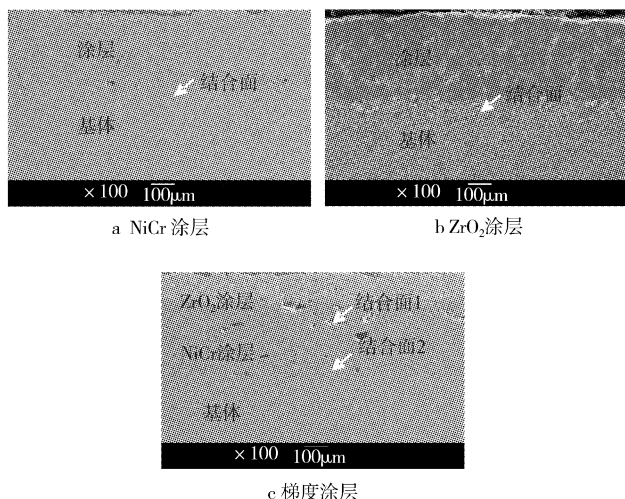


图 1 NiCr、ZrO₂ 和梯度涂层的 SEM 照片

Figur 1 SEM micrograph of the cross section of NiCr, ZrO₂ and gradated coating

2.2 涂层的结合强度

表 2 表明梯度涂层和 NiCr 涂层的结合强度相差不大,而纳米 (ZrO₂ + 8% Y₂O₃) 涂层结合强度仅为其 1/3 左右,从而证明

了 NiCr 涂层作为 45 钢基体表面喷涂纳米 (ZrO₂ + 8% Y₂O₃) 涂层的过渡层具有良好的效果。究其原因是热喷涂涂层的结合强度主要取决于喷涂粒子之间、粒子与基体之间的结合状况,以及基体-涂层体系中的残余应力状况^[7]。粒子沉积过程结束后,涂层仍然处于高温状态,当材料由高温冷却到常温时,涂层与基体不同的热膨胀系数可以产生充分大的失配应变^[6]。纳米 (ZrO₂ + 8% Y₂O₃) 陶瓷与基体材料的热膨胀系数相差较大,故涂层与基体间产生较大的应力,导致结合处产生微裂纹和气孔。NiCr 合金热膨胀系数介于基体与纳米 (ZrO₂ + 8% Y₂O₃) 陶瓷之间,其作为中间过渡层,具有一定的润湿性能,缓解了界面处的应力集中,改善了涂层界面的结合状况,减小了基体-涂层体系中的残余应力,从而使得梯度涂层和 NiCr 涂层具有较好的结合强度。在拉伸试验中,涂层断裂主要发生在涂层与基体之间,说明了涂层与基体以机械结合为主,冶金结合为辅,其结合界面是整个涂层系统中最薄弱的环节。

表 2 涂层结合强度试验结果

Table 2 Bonding strength results of the coatings

涂层	结合强度/MPa					均值/MPa
NiCr	36.30	42.36	40.43	38.91	45.16	40.63
ZrO ₂	12.96	14.31	15.02	13.01	14.98	14.06
梯度	49.63	51.88	42.40	35.31	48.96	45.63

注: ZrO₂ 即为纳米 (ZrO₂ + 8% Y₂O₃) 涂层。

2.3 涂层的显微硬度

3 种涂层表面的显微硬度如表 3 所示,从表中可见,硬度分布存在一定的范围。这是因为在热喷涂过程中,高温状态的粉末粒子以极高的速度强烈撞击基体或涂层,以花瓣状沉积起来,导致表面材质分布不均匀而产生的结果^[8]。梯度涂层与纳米 (ZrO₂ + 8% Y₂O₃) 涂层表面显微硬度很接近,且都较大,而 NiCr 涂层表面显微硬度相对较小,这主要是由陶瓷材料与合金材料不同的性能造成的。相比 NiCr 合金,纳米 (ZrO₂ + 8% Y₂O₃) 陶瓷具有强度高、硬度高、耐磨性好、耐热性优良等优点^[9]。

表 3 涂层显微硬度试验结果

Table 3 Microhardness results of the coatings

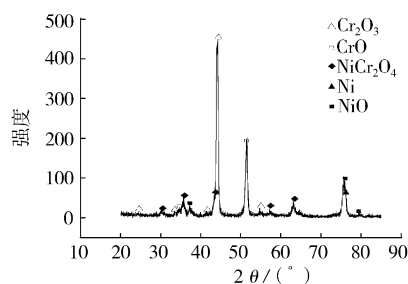
涂层	显微硬度 HV _{0.2}					均值 HV _{0.2}
NiCr	397.82	469.77	491.92	503.41	433.10	459.20
ZrO ₂	914.16	866.20	995.46	792.18	933.52	900.30
梯度	933.99	913.70	816.53	747.99	1 100.60	902.56

注: ZrO₂ 即为纳米 (ZrO₂ + 8% Y₂O₃) 涂层。

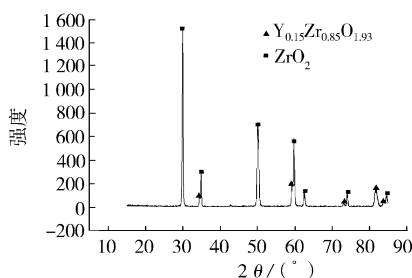
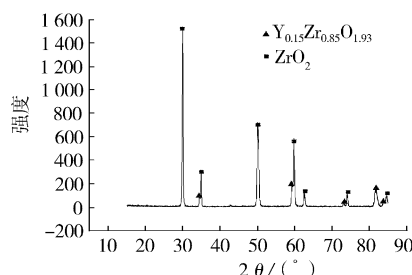
2.4 涂层的物相分析

图 2 为 3 种涂层的 XRD 衍射图谱。分析表明, NiCr 涂层物相由大量的未氧化 Ni、部分 Ni 和 Cr 的氧化物及具有尖晶石结构的 NiCr 氧化物组成,其含量如下: 71.46% Ni、9.23% NiO、4.11% CrO、6.56% Cr₂O₃、8.64% NiCr₂O₄。与 Ni70Cr30 丝材相比, Ni 的含量变化很小,而 Cr 几乎全部被氧化,形成氧化物。

结合图 3 与表 4 的 NiCr 涂层能谱分析结果可知,涂层成分中增加了大量氧元素。纳米 (ZrO₂ + 8% Y₂O₃) 涂层的物相为一种立方相和一种固溶了 Y 元素的四方固溶体相,两者分别占 51.48% 和 48.52%,而常规的纳米 (ZrO₂ + 8% Y₂O₃) 粉末物相



a NiCr 涂层

b 纳米 ($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$) 涂层

c 梯度涂层

图2 NiCr、纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)和梯度涂层的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of NiCr,

Nano($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$) and gradated coating

存在 3 种晶型^[10]:高温立方相、中温四方相和低温单斜相,可见涂层中单斜相消失。梯度涂层与纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)涂层 XRD 衍射图谱基本相同,其物相成分可认为是前 2 种涂层相的叠加。

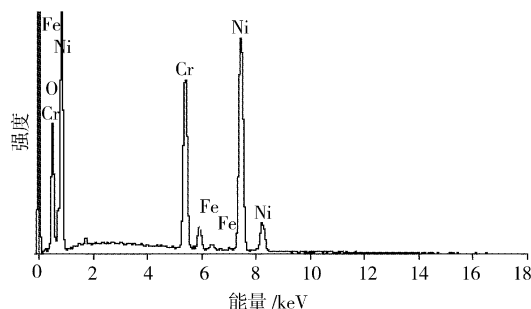


图3 NiCr 涂层的能谱图

Figure 3 EDS spectrum of NiCr coating

3 讨论

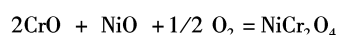
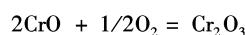
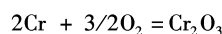
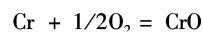
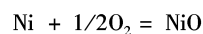
NiCr/纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)梯度涂层的面层物相由一种立方相和一种固溶了 Y 元素的四方固溶体相组成,没有单斜相,具有耐高温、耐磨损等性能。中间层物相由 Ni(含 71.46%)、

表 4 EDS 能谱测得的 NiCr 涂层成分
Table 4 EDS spectrum compositions of NiCr coatings

元素	元素含量 / %	原子含量 / %
O	12.64	33.92
Cr	22.74	18.78
Fe	0.83	0.64
Ni	63.78	46.65
合计	100.00	

NiO、CrO、 Cr_2O_3 和 NiCr_2O_4 组成,具有抗高温氧化性能;其原因可分析如下:

1) 在超音速电弧喷涂 NiCr 丝材过程中,当射流喷出喷嘴后,空气中的氧会卷入其中,增加射流的氧化性,粒子在飞行途中将从表面发生氧化,粒子沉积后由于仍会处于高温区域一段时间,使涂层表面进一步氧化^[11]。主要过程可推测如下:



由于铬比镍活泼,故铬发生优先氧化,生成稳定、连续、致密的 CrO 、 Cr_2O_3 和 NiCr_2O_4 保护性氧化膜,提高了基体的抗高温氧化性能。在粒子飞行过程中,氧化膜附着在 Ni 粒子的周围;在合金涂层中,氧化膜沉积于涂层表面,均有效地阻止了 Ni 的氧化过程,使得涂层中 Ni 相变化不大且含量相对较高。

2) 在常温下,纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)粉末 3 种晶型中的单斜相是稳定的,而立方相和四方相不稳定。等离子喷涂纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)粉末的射流可以将粒子瞬时加热到 10 000K 左右,该温度远大于纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)的熔点(约 3 000K),纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)在被等离子弧加热过程中,结构发生了变化,常温稳定的单斜相在高温下会全部相变为立方相或四方相。喷涂的涂层随后在高压空气中急剧冷却,加之 Y_2O_3 的稳定作用,从而使高温稳定的立方相和四方相保存下来^[12-14]。等离子喷涂纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)涂层由于保存了纳米 ZrO_2 陶瓷材料的许多优良性能,因而具有耐高温、耐磨损等性能。这与显微硬度测试结果相一致。

4 结论

1) SEM 观察表明,梯度涂层和 NiCr 涂层显微组织结构致密,而纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)涂层存在微裂纹、气孔和疏松组织。力学性能分析显示,梯度涂层兼具 NiCr 涂层好的结合强度和纳米($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)涂层高的显微硬度,分别为 45.63 MPa 和 902.56 $\text{HV}_{0.2}$ 。

2) 由 X 射线衍射结果可知,梯度涂层的物相由中间层的 Ni、NiO、CrO、 Cr_2O_3 及 NiCr_2O_4 和面层的一种立方相、一种固溶了 Y 元素的四方固溶体相组成,其中,面层有利于提高基体的耐高温、耐磨损性能,中间层有利于改善基体的抗高温氧化性能。

(下转第 34 页)

低,耐腐蚀性能越好。因此,采用超声波方式进行碱性化学镀,可以有效降低镀层的孔隙率,从而提高镀层的耐腐蚀性能。

表2 不同温度下超声碱性镀层与常规碱性镀层抗盐雾腐蚀性能比较
Table 2 The NSS corrosion resistance of ultrasonic and common coating at the different temperature

镀层种类	常规碱性镀层		超声碱性镀层
	$t = 70^{\circ}\text{C}$	$t = 75^{\circ}\text{C}$	($t = 65^{\circ}\text{C}$)
厚度/ μm	7	9.5	6.6
平均耐 腐蚀时间	5h 后出现 4~5 个锈蚀点	10h 后有大量 积锈蚀点出现	120h 后有 1~2 个锈蚀点出现

3) 镀层耐湿热性能测试

NdFeB 磁体对环境中的氧气和水分都很敏感,因此经常用高温控湿的腐蚀加速试验检验它的抗腐蚀能力,对化学镀镍样品的湿热加速腐蚀试验结果见表3。从表3可见,对于单层碱性化学镀来说,超声波化学镀镍层的耐湿热腐蚀性能优于常规化学镀层。

表3 不同类型碱性镀层耐湿热性能的比较
Table 3 The comparison of damp and heat resistance of different alkaline coating

镀层类型	普通镀		超声镀	
	$t = 70^{\circ}\text{C}$	$t = 75^{\circ}\text{C}$	$t = 60^{\circ}\text{C}$	$t = 65^{\circ}\text{C}$
厚度/ μm	7	9.5	6.1	6.6
耐湿热 性能	25h 后有局 部起皮现象	200h 后有局 部起皮现象	30h 后边缘有 少许起皮现象	825h 后没有 任何腐蚀现象

通过以上3项试验,从对超声波碱性镀层和常规碱性镀层的耐蚀性能的比较来看,超声波碱性镀层的耐腐蚀性能更加优异。这可能与超声波的机械能原理有关,前面已经提到超声波化学镀利用的是超声波震荡的机械能,它一方面可导致大量的活性自由基产生,使基体表面活化,加速化学反应;另一方面由于增加了分子碰撞几率,使附着在基体表面和孔隙中的气泡能够及时排出。从而使镀液中的Ni离子还原沉积在具有催化活性的表面和孔隙内表面,形成均匀致密、无孔隙的Ni-P镀层。从图2中超声碱性镀层与常规碱性镀层孔隙率的比较也可以看出,即使超声波碱性镀层的厚度较薄时,超声波镀层的孔隙率仍

然比普通镀层的孔隙率低得多,超声波镀层孔隙率的降低增强了镀层对基体的防护作用。

3 结 论

1) 在降低施镀温度的情况下,在化学镀中引进超声波能有效提高化学镀的沉积速率。与常规镀层相比,超声波化学镀层的组织颗粒更加细小,排列更加紧密,镀层致密无孔隙。

2) 在镀层厚度相同的情况下,超声波镀层的孔隙率要比常规镀层的孔隙率低很多,这说明超声波能有效降低镀层的孔隙率。

3) 热震试验及镀层断面形貌表明,与常规镀层相比,超声波化学镀层的结合力更好,说明超声波能有效地提高化学镀层的结合力。

4) 通过电化学、盐雾试验以及湿热试验等检测手段,研究结果表明,超声波化学镀层的耐腐蚀性能明显优于常规镀层。

[参 考 文 献]

- [1] 金花子,吴杰,崔新宇,等. NdFeB 磁体的二次化学镀耐蚀性能[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003,15(3):144-146
- [2] 饶厚曾,李国华. Nd-Fe-B 永磁材料镀镍[J]. 稀土, 1996, 17(2): 52-54
- [3] 张爱黎,翟秀静,符岩. Nd-Fe-B 磁体表面镀 Ni-P 非晶态合金的研究[J]. 磁性材料及器件, 2002,33(6):8-11
- [4] GB/T13913-1992,自催化镍-磷镀层技术要求和试验方法[S].
- [5] GB/T 10125-1997,人造气氛腐蚀试验:盐雾试验[S].
- [6] GB/T 2423. 3-1993,电工电子产品基本环境试验规程试验 Ca: 恒定湿热试验方法[S].
- [7] 欧阳新平,罗浩江. 低温化学镀镍研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2000,19(3):42-45
- [8] 杨培燕,宫丽,顾宝珊. 超声波工艺条件对化学镀层的影响[J]. 表面技术, 2007,36(6):61-63

(上接第20页)

[参 考 文 献]

- [1] 邓世均. 高性能陶瓷涂层技术[J]. 表面工程资讯, 2003,3(6):4-5
- [2] 蔡建平,李波. 热喷涂陶瓷涂层[J]. 机械工程材料, 2000,24(1):24-26
- [3] 邓世军. 热喷涂高性能陶瓷涂层[J]. 材料保护, 1999,32(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):1 099-1 104
- [5] 刘细芬,温宗胤,冯树强. 45 钢等离子表面淬火热处理工艺的研究[J]. 机械研究与应用, 2005,18(6):64-65
- [6] 应保胜,高全杰,但斌斌. 等离子喷涂涂层中残余应力分析[J]. 表面技术, 2004,33(1):15-17
- [7] 向兴华,陈康年,刘正义,等. 等离子喷涂 ZrO_2 -NiCoCrAlY 梯度涂

- 层的成分分布与力学性能[J]. 复合材料学报, 2000,17(1):89-92
- [8] 汪刘应. 多功能微弧等离子喷涂系统设计与数值模拟和实验研究[D]. 西安:第二炮兵工程学院, 2006. 109-110
- [9] 王章忠. 材料科学基础[M]. 北京:机械工业出版社, 2007. 449-450
- [10] Miller R A, Garlick R G, Smialek J L. Phase distribution in plasma sprayed zirconia yttria[J]. Ceram Bull, 1983, 62(2): 1 355-1 358
- [11] 王海军,韩志海,王建,等. 超音速等离子喷涂 WC-Co 涂层性能研究[J]. 装甲兵工程学院学报, 2006,20(1):85-89
- [12] Miller R A. Current status of thermal barrier coating—an overview[J]. Surface and Coating Technology, 1987, 30(1):1-11
- [13] Wigren J, Pejryd L. Thermal barrier coatings—why, how, where and where to[A]. Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference[C]. France:Nice, 1998. 1 531-1 542
- [14] 王静,曾令可,吴建青,等. 陶瓷材料表面改性技术研究的现状及展望[J]. 材料保护, 2000,33(11):44-46