

⑭  
76-79

# 金属陶瓷倾斜涂层的热障作用

Thermal Barrier Properties of Gradient Coating on a Ceramic Metal

张亚平  
Zhang Yaping

高家诚  
Gao Jiacheng

TQ174.758

(重庆大学)

盛世雄  
Sheng Shixiong

谢龙淮  
Xie Longhuai

王学军  
Wang Xuejun

(攀枝花钢铁公司)

**摘 要** 研究了在大气下用氧—乙炔火焰法实现的  $Al_2O_3$  基金属陶瓷倾斜涂层的附着性及其热障作用。结果表明, Cu, Ni/Al 金属的加入及梯度成分设计, 改善了涂层与基体之间的物理相容性和化学相容性, 使热应力、界面应力弛豫, 附着性明显提高。同时, 该梯度涂层具有良好的抗热震、抗热冲蚀及抗高温铁水烧蚀等性能, 热障作用显著。

**关键词** 金属陶瓷; 倾斜涂层; 粘着性; 热障作用

**中国图书资料分类法分类号** TG174.453; TG148

**ABSTRACT** In this paper, the adherence and thermal barrier properties of  $Al_2O_3$ -based ceramic metal gradient coating with the method of oxyacetylene-flam-spray are studied. The results show that the physical and chemical compatibilities between the coating and the substrate are improved by adding Cu, Ni/Al and the gradient coating, and to relax thermal stress and interface stress in coat and at the same time to increase adherence property of coating. Besides, the gradient coating has good spalling resistance, erosion resistance to high temperature liquid iron and the effect of thermal barrier properties is remarkable.

**KEYWORDS** metalceramics; gradient coating; adherence; thermal barrier

## 0 前 言

热屏障涂层材料要求导热性小, 以限制热流通过, 从而达到降低基材温度、提高工件寿命的目的。  $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$  是这类涂层常用材料<sup>[1,2]</sup>。但由于陶瓷与金属基体的化学、物理因素差别均大, 制约了涂层与基体的附着性<sup>[3]</sup>。尽管目前采用各种合金作过渡层, 其界面结合有一定程度地改善。但对陶瓷面层加入金属的复合梯度涂层研究较少, 特别是在纯铜基材上于大气下用火焰法实现金属陶瓷梯度涂层则更鲜为人知。作者针对高炉炼铁的某构件高温性能的要求, 在纯铜基体上采用成本低、大气下易于操作的氧—乙炔火焰法喷涂和重熔复合工艺

\* 收文日期 1992-05-25

实现了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基的复合梯度涂层. 本文就该涂层的附着性及其热障作用进行了研究.

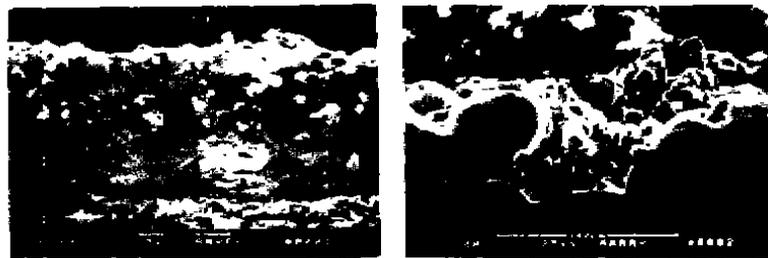
## 1 试验材料与方法

实验基材为紫铜板, 试样尺寸,  $500\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ . 涂层分别以 Ni/Al (FNAI) 和 Ni-Cr (PTNi-150) 合金粉末作过度层 I、II, 面层以分析纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为基, 加入适量纯 Cu 和 Ni/Al 金属粉末, 且  $\text{Al}_2\text{O}_3$  由 30%~80% 梯度递增. 对大气下氧-乙炔火焰法, 优化选出适宜的喷涂与重熔复合工艺实现其金属陶瓷梯度涂层. 在 TC-3000H 热常数仪上测定一组(四块)试样反映涂层喷涂前后不同温度下的热常数. 抗热震在箱式电炉中进行, 其循环制度为  $900^\circ\text{C} \times 5\text{ min} \rightleftharpoons 25^\circ\text{C} \times 5\text{ min}$ . 抗热冲蚀及抗高温铁水烧蚀试验分别将试样垂直距氧-乙炔焰 30 mm 处测其熔穿时间及吊挂置于感应炉加热熔融的  $1450 \pm 20^\circ\text{C}$  的铁水中测其涂层抗高温铁水烧蚀破损时间.(以上性能测定分别进行过二至三次, 每次分别为九块试样, 抗铁水烧蚀每次分别为三块试样.) 另外, 经扫描电镜和 X-射线衍射等方法, 研究了梯度涂层组织对热屏障作用的影响.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 金属陶瓷梯度涂层的热膨胀系数及抗热震性

图1为 Cu-Ni/Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合金属陶瓷梯度涂层纵断面的扫描电镜形貌. 涂层总厚约为 0.6 mm, 面层复合涂层梯度无明显介面.



(a) 全貌

(b) 面层与过渡层 I 结合面

图1 金属陶瓷梯度涂层纵断面的 SEM 形貌

多层过渡涂层线膨胀系数  $\alpha$  按下式<sup>[4]</sup>计算:

$$\alpha = \frac{\sum \alpha_i M_i}{\sum M_i}, \quad M_i = E_i(1-2\mu_i) \cdot (\beta_i/\rho_i)$$

式中,  $E$  为弹性模量,  $\mu$  为泊松比,  $\rho$  为密度,  $\beta$  为质量分数,  $i$  为组元.

代入有关数据, 计算结果见表 1 所示.

表1 基体与涂层的热膨胀系数比较 ( $\alpha \times 10^6 / ^\circ\text{C}$ )

基体	涂 层				
	过渡层 I	过渡层 II	面 层 $\text{Al}_2\text{O}_3\%$		
			30~40	50~60	70~80
17.5	15.59	13.5	11.21	9.01	7.61

由表1可见,从基体到涂层面层,热膨胀系数是缓慢递减的。

抗热震试验结果指出,  $Al_2O_3$  梯度涂层与无梯度涂层出现宏观裂纹的热循环周次,前者为173次,后者仅为17次,即热震寿命提高9倍以上。由此表明,梯度金属陶瓷涂层极大地缓解了金属基体与陶瓷之间热膨胀不匹配引起的热应力,从而,热应变亦随之降低。故涂层与基体的附着性得到明显改善。

X-射线衍射物相分析指出,在基体与过渡层 I 间,过渡层 I - I 间,过渡层 I 与金属陶瓷面层间分别存在  $Cu_3Al_4$ ,  $CuNi$  相;  $Ni_2Al$ ,  $NiAl$  相,以及  $NiAl_2$ ,  $Cu_3Al_4$  相等。即在氧-乙炔火焰法喷涂与重熔过程中,由于陶瓷中金属的加入,使涂层与基面之间,涂层内各层界面间伴有原子扩散及新相生成,金属间化合物新相在界面的产生,改善了界面处涂层与基体,涂层内各层间的结构失配,致使界面应力降低,附着性提高。

涂层与基体热应力,界面应力的弛豫与附着性的提高,是热震寿命提高的重要原因。

## 2.2 梯度涂层的热常数及其耐热性

试样实现涂层前后,分别在不同温度下,测定的热常数列于表2。

表2 试样实现涂层前后热常数对比

测试温度 $^{\circ}C$		25	200	400	600	800	900	1000
无涂层	热扩散 ( $10^3 m^2/s$ )	1.8550	1.3210	1.5100	1.9580	1.2290	0.813	1.762
	比热 ( $J/g \cdot ^{\circ}C$ )	0.7606	0.5496	0.4968	0.492	0.54930	0.6110	0.6586
	导热率 ( $W/m \cdot ^{\circ}C$ )	105.97	54.42	56.21	72.48	50.59	37.23	86.94
有涂层	热扩散 ( $10^3 m^2/s$ )	0.6170	0.3230	0.6730	0.8230	0.8740	0.8230	0.5290
	比热 ( $J/g \cdot ^{\circ}C$ )	0.5567	0.4706	0.4693	0.4233	0.4612	0.3582	0.4940
	导热率 ( $W/m \cdot ^{\circ}C$ )	48.10	21.23	44.24	48.77	56.66	41.27	36.59

表2指出,具有金属陶瓷涂层试样,除个别温度外,热扩散系数与导热率有明显降低。显然,该梯度涂层不仅能有效地限制热流通过,且试验达1100 $^{\circ}C$ 时,基材紫铜因超过其熔点而被熔化,但涂层仍完好无损。足见,涂层热裂倾向亦小。

比较各试样热冲击寿命试验结果,无涂层试样小于10 s 即熔穿,无梯度  $Al_2O_3$  涂层35 s 熔穿,金属陶瓷梯度涂层经276 s 后,涂层仅局部减薄而未熔穿(注:试验中因送气管故障,未至熔穿就停止),而  $Al_2O_3$  加金属氧化物等离子涂层最长熔穿时间亦仅87 s<sup>[6]</sup>。这说明,本试验条件下,金属陶瓷梯度涂层具有良好的抗热冲蚀性能。

将五面均具有梯度陶瓷涂层试样,吊挂置于1450 $\pm$ 20 $^{\circ}C$ 的熔融铁水中,先后间隔1 min, 30 s, 10 s 频繁地让试样迅速露出液面,观察涂层有无剥落,熔烧等现象。结果表明,高温铁水与涂层间无润湿,10 min 后,因基材铜板熔化而下落,四面涂层仍完好而成为空壳。无涂层基材瞬间即熔。图2为抗高温铁水烧蚀前后梯度涂层断面的扫描电镜形貌。

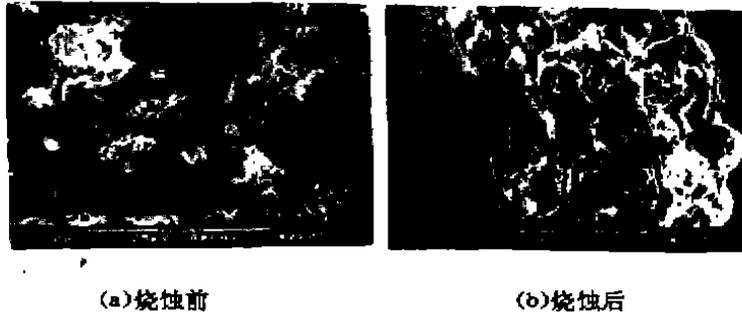


图2 抗熔融铁水烧蚀前后 SEM 形貌

图2(a)指出,抗高温铁水烧蚀前,金属陶瓷面层  $Al_2O_3$  晶粒在喷涂与重熔过程中的塑变而呈现不规则条状或粒状,并具有一定孔隙度。X 射线衍射分析表明,除  $\alpha-Al_2O_3$  外,存在  $Cu_3Al$ 、 $NiAl_2$ 、 $NiAl$ 、 $Cu_2O$  及  $r-Ni$  等相。在高温熔融铁水浸蚀下,由于梯度陶瓷涂层热传导小,基材温度上升速率缓慢。同时,在高温下  $Al_2O_3$  等各相的形变(见图2(b))以及适当孔隙的存在,均导致涂层内应力的释放而不致热裂失效。加之作为粘结剂加入的  $Cu$  等金属在高温下的“发汗”及扩散反应,不仅充填了涂层内的部份缺陷,使孔隙尺寸减小,且在有高温内部损伤时,亦有“自愈合”效应。这种高温下的液相烧结和扩散反应,使涂层内各相间更加弥散均匀。值得指出的是涂层为多组元体系,相组成较复杂,界面反应是一个仅取决于动力学的不确定过程<sup>[6]</sup>,即使在高温下,梯度涂层中  $Cu$  或  $Ni/Al$  合金与  $Al_2O_3$  反应的动力学阻力仍较大,故  $Al_2O_3$  必然较多地被保留下来,从而保证其较高的热障作用。但  $Cu$ (梯度涂层中的  $Cu$  以  $Cu_2O$  形式存在)或  $Ni$  亦可能在高温下与  $Al_2O_3$  间有少量轻微反应,这将促进两者的润湿。孔隙尺寸的细化,涂层内复合相的弥散均匀化,提高了涂层的内聚强度,保证了涂层的热障作用,且对涂层自身的高温热强性能亦有积极作用。

### 3 结 论

1)  $Cu$ 、 $Ni/Al$  金属的加入及梯度成分设计,改善了  $Al_2O_3$  基涂层与基体之间的物理相容性和化学相容性,使热应力、介面应力弛豫,附着性明显提高。

2)  $Al_2O_3$  基金属陶瓷梯度涂层具有良好的抗热震、抗热冲蚀及高温铁水烧蚀等性能,热障作用显著。

### 参 考 文 献

- 1 Drzenien H. et al., in D. I. Houolk (ed.), Thermal spraying Advanced in Coating Technology, Session I, ASM International, 1988, 33
- 2 Nerz J, Banuce G, Herman H. and D. S. Englegly, in D. I. Houolk (ed.), Thermal Spraying Advanced in Coating Technology, Session VI, ASM International, 1988, 253
- 3 Pask J A. Am Ceram Soc Bull, 1987, 66, 1587
- 4 Kingery W D. et al. Introduction to Ceramics New York 1976, 604
- 5 Хасуѳ А. Техника Налылення. М. Машиностроение, 1975, 288
- 6 Rühle M, Evans A G. Mater Sci Eng, 1989, A107, 187