

热喷涂与冷喷涂技术

等离子喷涂热障陶瓷涂层冷却累计残余应力的有限元模拟与验证

李建坤¹, 罗军明¹, 苏宇航¹, 高玉魁², 陈同彩¹, 崔世宇¹

(1.南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063;

2.同济大学 材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 目的 为有效预测等离子喷涂热障涂层冷却过程中累积的残余应力, 降低残余应力对涂层稳定性的影响, 需寻求可靠的热障涂层应力检测方法。方法 利用有限元分析软件, 采用生死单元法建立了等离子喷涂 ZrO_2 涂层的有限元模型, 高斯热源模拟等离子喷涂热源工况, 研究涂层冷却至室温的残余应力及其分布。使用 X 射线衍射法、拉曼光谱法对等离子喷涂制备的 ZrO_2 涂层进行残余应力检测。结果 通过有限元模拟结果可以看出, 喷涂涂层冷却到室温后其中心区域的残余应力与边缘位置相比较, 主要集中在热流中心区域; 每层涂层结合界面处会产生较大应力, 致使应力沿涂层厚度方向变化明显。涂层的等效应力为 160~220 MPa。采用 X 射线衍射法检测涂层存在 180~185 MPa 残余应力。标定 ZrO_2 涂层的拉曼-应力因子为 $8.33 (\text{cm} \cdot \text{GPa})^{-1}$, 计算得到涂层存在残余应力为 174~180 MPa。对喷涂试样进行拉伸试验后, 其残余应力有一定程度的释放。结论 使用有限元能有效模拟等离子喷涂至室温时涂层内部残余应力, 与 XRD、拉曼光谱检测结果具有良好的匹配性, 涂层冷却至室温存在 180 MPa 左右的残余应力, 严重影响涂层的稳定性。

关键词: 残余应力; 有限元模拟; 热障涂层; 生死单元法; 高斯热源; X 射线衍射; 拉曼光谱

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)02-0385-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.02.037

Finite Element Simulation and Verification of Accumulated Cooling Residual Stress in Plasma-sprayed Thermal Barrier Ceramic Coatings

LI Jian-kun¹, LUO Jun-ming¹, SU Yu-hang¹, GAO Yu-kui², CHEN Tong-cai¹, CUI Shi-yu¹

(1. School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;

2. School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

ABSTRACT: Plasma sprayed ZrO_2 ceramic coating has been widely used in many industrial fields due to its simple manufacturing process, low cost, and good heat insulation effect. However, the structure and service conditions of thermal

收稿日期: 2021-12-20; 修订日期: 2022-04-22

Received: 2021-12-20; Revised: 2022-04-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52104361)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52104361)

作者简介: 李建坤 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: LI Jian-kun (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 罗军明 (1968—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属基复合材料、粉末冶金材料、稀土材料、材料热处理及表面处理等。

Corresponding author: LUO Jun-ming (1968-), Male, Doctor, Professor, Research focus: metal matrix composites, powder metallurgy materials, rare earth materials, material heat treatment and surface treatment.

引文格式: 李建坤, 罗军明, 苏宇航, 等. 等离子喷涂热障陶瓷涂层冷却累计残余应力的有限元模拟与验证[J]. 表面技术, 2023, 52(2): 385-394.

LI Jian-kun, LUO Jun-ming, SU Yu-hang, et al. Finite Element Simulation and Verification of Accumulated Cooling Residual Stress in Plasma-sprayed Thermal Barrier Ceramic Coatings[J]. Surface Technology, 2023, 52(2): 385-394.

barrier coatings are complex, and residual stresses will inevitably occur during the preparation process as well as application. Residual stress has the most obvious influence on the life of thermal barrier coatings, seriously reducing the bonding strength between the coating and the substrate, and ultimately showing the cracking and spalling of the coating, greatly reducing the service time and stability of the coating during service. To realize the prediction and detection of the residual stress, it is necessary to seek a reliable detection method for thermal barrier coating to effectively predict the accumulated residual stress in the cooling process of coating and reduce the influence of residual stress on the stability of the coating. In this paper, the finite element model of plasma-sprayed ZrO_2 coating was established by using the birth and death element method. Gauss heat source was used to simulate the heat source condition of plasma spraying, and the residual stress and its distribution of the coating cooling to room temperature were studied. The residual stress of ZrO_2 coating prepared by plasma spraying was detected by X-ray diffraction and Raman spectroscopy to explore the accurate detection method of residual stress in ceramic coating.

Through the analysis of the finite element results, it is found that the number of elements is reasonable and the calculation time is short when the mesh unit size of the model is 1.75 mm. The maximum temperature of the coating temperature field obtained by simulation is consistent with the test temperature in the experiment, and the simulation results are accurate. It can be concluded that the residual stresses in the central region of the plasma spraying coating after cooling to room temperature are larger than those in the edge region, which are mainly concentrated in the central region of heat flow. There is large stress at the bonding interface of each layer, which causes the stress to change significantly along the thickness direction of the coating. The equivalent stress of the coating is 160-220 MPa. The X-ray method was used to detect the residual stress of plasma sprayed coating. To obtain an isolated, complete, high peak position and high peak intensity with enough diffraction peaks to avoid the influence of texture, (331) crystal plane with a high multiplicity factor was selected as the characteristic peak. The test results show that the residual stress in the coating will make the position of the characteristic diffraction peak shift to a high angle at $2\theta=153^\circ$. The residual stresses of 180-185 MPa were detected by X-ray diffraction. The I6 peak in the Raman spectrum of the coating was used as the characteristic peak of the spectrum to represent the frequency shift of the Raman spectrum band. Compared with the original spraying powder, the position of the Raman characteristic peak of the ceramic coating shifted to the low-frequency direction, indicating that there was residual tensile stress after the coating was cooled. The Raman-stress factor of the ZrO_2 coating was calibrated to be $8.33 \text{ (cm} \cdot \text{GPa)}^{-1}$, and the residual stress of the coating was calculated to be 174-180 MPa.

In this paper, the finite element method can effectively simulate the residual stress inside the coating when the plasma spraying reaches room temperature. It has good matching with the XRD and Raman spectrum detection results. There is about 180 MPa residual stress inside the coating when the coating is cooled to room temperature, seriously affecting the stability of the coating.

KEY WORDS: residual stress; finite element simulation; thermal barrier coating; life-and-death element method; Gauss heat source; X-ray diffraction; Raman spectroscopy

热喷涂防护涂层因其具有制备成本低、工艺简单以及可以获得高附加值等众多优点,在诸多工业领域该方法都有大量应用^[1]。但热障涂层本身结构复杂,服役环境恶劣,造成热障涂层失效的因素多种多样,最终导致涂层剥落失效的原因是热循环下涂层的应力场和 TGO 的形成及增厚^[2],高温循环产生的内应力以及服役环境下产生的残余应力对热障涂层寿命的影响最为显著^[3],会降低涂层与基体的结合强度,最终表现为涂层的开裂、剥落^[4]。

目前,涂层残余应力的相关研究主要集中在计算机模拟等方面,利用有限元分析软件计算喷涂涂层残余应力的分布趋势。黄贞益等^[5]针对这一问题,采用有限元法模拟等离子喷涂沉积过程。张明海等^[6]

采用有限元分析了梯度材料的层数对残余应力的影响,发现当层数大于等于 6 层时,应力的变化趋于平缓。谢玲玲等^[7]采用逐道累积模拟真实喷涂过程,发现喷涂涂层内部以拉应力为主,基体主要为压应力。Abdelgawad 等^[8]则针对微观模型研究,建立了基于 SEM 图像的有限元模型,研究热障涂层在循环加载过程中残余应力的发展规律,结果表明,涂层粗糙度会引起喷涂过程中的应力集中。Cui 等^[9]则建立了不同孔隙率的二维涂层有限元模型,研究发现在 1 473 K 时微孔引起的拉伸应力可达周围区域的 3 倍。此外,还有一些研究人员采用无损检测方法对此展开研究,对于空隙率小的激光熔覆涂层,朱丽娜等^[10]采用纳米压痕法精确测量涂层表面及截面上的残余应力。迟光

芳等^[11]基于盲孔法检测了涂层的残余应力,发现涂层的平均应力随着热处理时间的增加,先增加后减小。现有大多研究人员主要采用有限元法、有损检测方式等来分析涂层应力分布情况,像常规无损检测方法,如激光干涉、云纹分析、X 射线衍射等方法^[12],在涂层应力方面鲜有涉及。

为实现涂层残余应力的预估与检测,使用有限元分析模拟预测喷涂结束后涂层内部应力大小及其分布,并采用试验手段加以验证,对指导涂层的制备尤为重要。本文使用 Ansys 软件建立热喷涂模型模拟喷涂工况,研究 ZrO₂ 涂层冷却至室温时的残余应力;在 304 不锈钢表面制备 ZrO₂ 涂层,采用 X 射线衍射法、拉曼光谱法分析陶瓷涂层的残余应力,以探寻准确检测陶瓷涂层内部残余应力的方法。

1 有限元模拟

1.1 有限元模型与材料性能

根据实际工况建立有限元模型,本模型主要有两部分构成,下方为 304 不锈钢基体,上面则为喷涂涂层。涂层喷涂过程中温度场的变化由软件传热模块计算,再将喷涂结束时温度场传递给结构力学场进行热力学耦合得到应力^[13]。不锈钢基体的弹性模量为 1.9×10¹¹ Pa,泊松比为 0.29,膨胀系数为 1.8×10⁻⁵ °C⁻¹,涂层的物性参数如表 1 所示。

图 1 为建立的等离子喷涂有限元模型,涂层的沉

积厚度为 150 μm,沉积层数为 6 层。本文选用 SOLID70 3D 实体热单元,利用 ANSYS 生死单元方法,在喷涂开始前将涂层单元全部杀死,随着喷涂的进行依次激活单元,完成喷涂过程。

1.2 模型边界条件与热源处理

试样模型与空气进行对流换热,喷涂时与冷却时的对流换热系数分别为 30 W/(m²·°C)和 10 W/(m²·°C),模型左端面做绝热处理,仿真过程中涂层逐层叠加,叠加到 6 层厚结束,然后冷却至室温。由于模拟计算中的有限元模型为轴对称模型,因此模型左端和底部节点的位移固定,以保证边界节点轴向位移协调变形。

分析中假设涂层整个均匀,与基体结合良好;在忽略基体与涂层之间界面粗糙度的情况下,认为二者之间为光滑界面,且在界面处不产生相对滑动^[15];涂层与基体、涂层与涂层界面的接触方式为 Bonded 接触类型;ZrO₂ 陶瓷涂层与不锈钢基体皆为各向同性材料;热分析过程中,忽略 ZrO₂ 相变,不考虑热辐射以及热传导的影响^[16];在等离子喷涂之前,试样模型无应力。由于等离子喷涂过程中热源的温度分布近似高斯热源分布,且等离子弧对基体的冲击力较小,故采用高斯分布函数热源^[17],见式(1)。

$$q(r)=q_m \exp \left[-\frac{3r^2}{R^2} \right]$$

(1)

式中: $q(r)$ 为热源热流密度; q_m 为最大热流密度; R 为热源作用半径; r 为任意点到高温光斑圆心的距

表 1 涂层的物性参数^[14]
Tab.1 Physical properties of coating^[14]

Temperature/°C	Thermal conductivity/ (W·m ⁻¹ ·°C ⁻¹)	Specific heat capacity/ (J·kg ⁻¹ ·°C ⁻¹)	Density/ (kg·m ⁻³)	Elasticity modulus/GPa	Poisson ratio	Thermal coefficient of expansion/(10 ⁻⁶ °C ⁻¹)
20	1.8	640	5 280	48	0.1	10.4
200	1.76	640	5 280	47	0.1	10.5
500	1.75	640	5 280	43	0.1	10.7
700	1.72	640	5 280	39	0.11	10.8
1 100	1.69	640	5 280	25	0.12	10.9
1 200	1.67	640	5 280	22	0.12	11
1 400	1.62	640	5 280	15	0.12	11.3

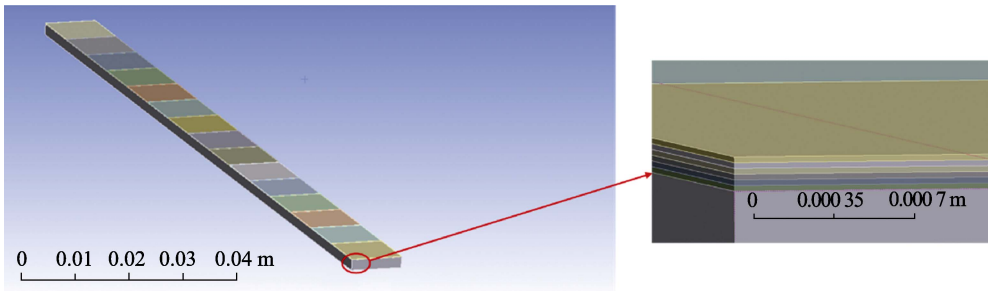


图 1 等离子喷涂有限元模型
Fig.1 Finite element model of plasma spraying

离^[18]。喷涂过程中热源中心处最大热流密度计算公式为:

$$q_m = \frac{3Q}{\pi R^2} \quad (2)$$

$$Q = \lambda IU \quad (3)$$

式中: λ 为高斯热源有效热功率; I 为高斯热源电流值; U 为高斯热源电压值^[19]。

1.3 网格参数分析

确定喷涂模型的尺寸后,对模型的网格尺寸进行分析,表2为5组不同网格单元尺寸参数对比,分别设置网格单元尺寸为2、1.75、1.5、1.25、1 mm,对其进行计算时间和计算结果的比较。结果表明:当网格单元尺寸为2 mm时,计算时间最少,但模拟得到的最大温度偏大,随着网格的细分,模拟得到的最大温度逐渐降低并趋于平稳;当网格尺寸低于2 mm时,温度结果已无明显变化。通过比较5组参数,由此确定当网格尺寸为1.75 mm时单元数量合理且能获得较短的计算时间,且模拟结果准确。

表2 网格参数对比

Tab.2 Comparison of mesh parameter

Element-mesh scale/mm	Number of element	Time/s	Max temperature/℃
2	2 530	2 348	1 181.4
1.75	3 494	3 681	1 177.2
1.5	4 600	4 532	1 176.8
1.25	6 040	5 008	1 176.4
1	9 280	7 842	1 173.9

1.4 模拟结果与分析

图2为等离子喷涂过程的温度场,可从图中可以看出在喷涂过程中,热流温度最高处在喷涂中心位置附近,随着喷涂行进方向前进。随着喷涂过程的进行,

高温 ZrO_2 喷涂粉末撞击到不锈钢基体后与基体结合在一起并迅速降温冷凝。图3为喷涂过程的最大温度曲线,随着喷涂的进行,涂层最大温度不断累积,到第6层时涂层的温度已经累积到1 200 ℃,模拟温度场最高温度与试验时所检测温度一致,且与文献[20]中的温度场分布一致;与文献[20]相比,温度略高则是由于本模拟喷涂速度较慢,导致热量累计而最大温度有所升高。综上,本模拟得到的温度场、最大温度与实际工况吻合良好,具有良好的匹配度。

喷涂涂层冷却至室温时截面的应力场云图如图4所示。从图4a可看到,冷却结束后,涂层的等效应力

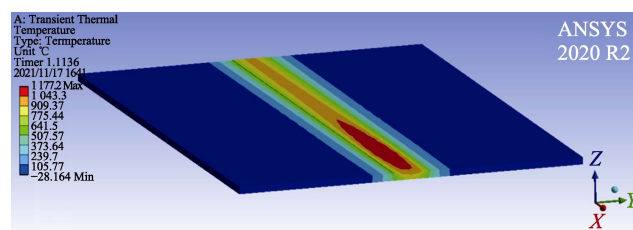


图2 喷涂温度场云图

Fig.2 Cloud image of spraying temperature field

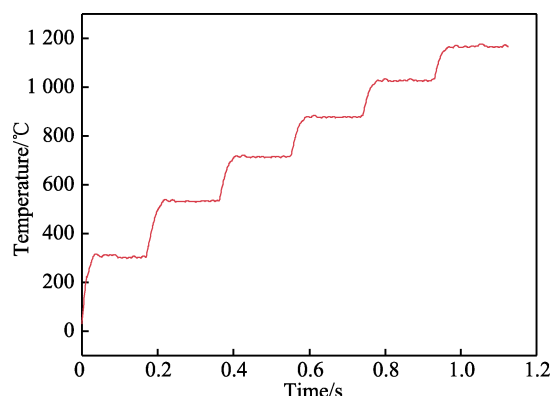


图3 喷涂过程中的最大温度曲线

Fig.3 Maximum temperature curve of coating

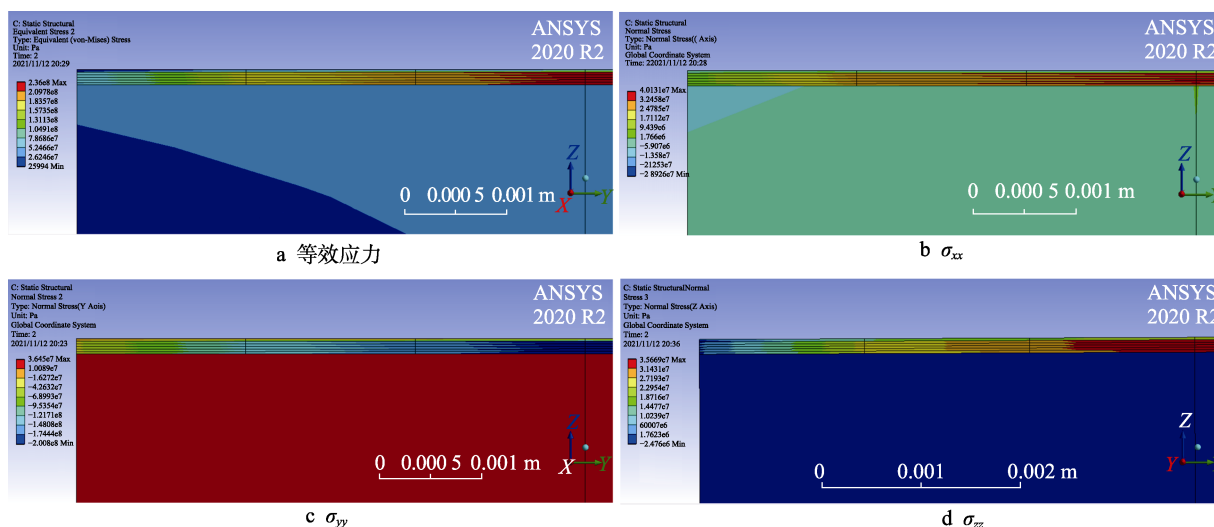


图4 涂层截面应力场云图

Fig.4 Stress cloud chart: a) equivalent stress; b) σ_{xx} ; c) σ_{yy} ; d) σ_{zz}

力为 160~220 MPa。从图 4c 得到涂层 Y 轴方向为压应力, 这是因为随着基体与涂层温度的降低, 基体的收缩大于涂层的收缩, 在 Y 轴方向上对陶瓷层产生了较大的压应力。

图 5 为冷却至室温时涂层截面应力。图 6 为图 5 中涂层水平方向与厚度方向的应力分布曲线。由图 5—6 可知, 喷涂中心区域应力与边缘位置相比较, 一方面是因为边缘位置处为自由边界条件, 会造成一定的应力释放; 另一方面是中心焰流区域温度高, 导致其与基体的不匹配更加严重。另外, 从图 6b 可以看到, 每层涂层结合界面处会产生较大的应力, 致使

应力涂层厚度方向的变化。

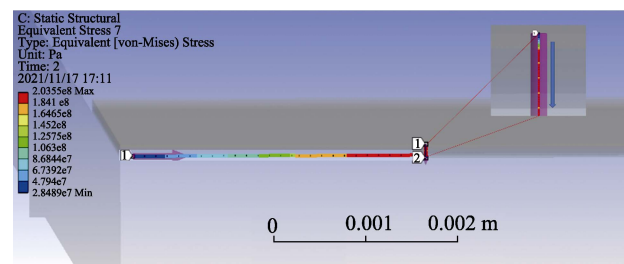
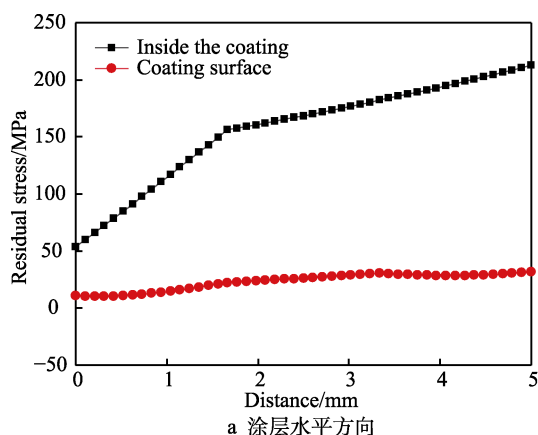
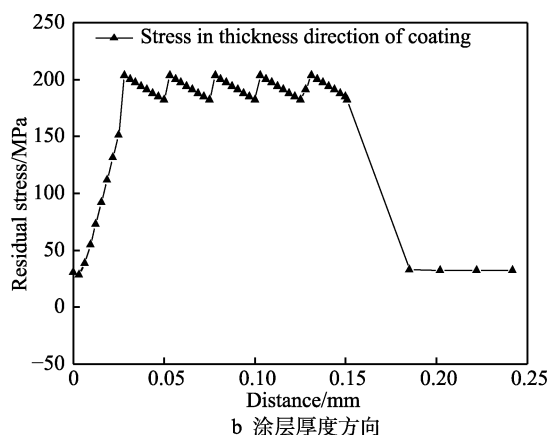


图 5 涂层截面应力

Fig.5 Crosssection stress chart of coating



a 涂层水平方向



b 涂层厚度方向

图 6 涂层截面应力分布曲线

Fig.6 Stress distribution curve of coating section: a) horizontal direction of coating; b) thickness direction of coating

2 试验

2.1 材料

本文选用 ZrO_2 陶瓷涂层作为研究对象, 在纯 ZrO_2 中加入 8% 的 Y_2O_3 作为稳定剂来抑制 ZrO_2 在高温下相变, 基体材料为 304 不锈钢, 本次试验采用大气等离子喷涂方法制备的涂层厚度为 120 μm 。使用线切割将不锈钢基体切割为长 150 mm、宽 5 mm、厚 2 mm 的拉伸试样, 制备的 ZrO_2 陶瓷涂层如图 7 所示。



图 7 ZrO_2 陶瓷涂层

Fig.7 ZrO_2 ceramic coating

2.2 仪器

XStress3000 X 射线应力分析仪可将 X 射线转化为电信号, 辐射靶材为 Cr 靶。采用对称侧倾法在衍射角 2θ 为 $146^\circ\sim 160^\circ$ 内打点测试每个侧倾角的衍射角 2θ 以及晶面间距 d 值。使用 $\sin^2\varphi$ 法计算残余应力。

LabRAM HR 激光拉曼光谱仪焦长为 800 mm,

配备的激光器激发波长为 632.8 nm, 检测试样时选取的拉曼频移范围为 $100\sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ 。

2.3 方法

使用电伺服万能试验机对在表面制备有陶瓷涂层的拉伸试样进行拉伸试验, 直至陶瓷涂层出现裂纹。使用 X 射线衍射仪以及拉曼光谱仪对涂层中间位置进行检测分析, 以避免边缘区域带来误差。重复拉伸试验, 直至陶瓷涂层完全从不锈钢基体剥落, 重复测试, 检测其应力改变。试验后剥落试样如图 8 所示。

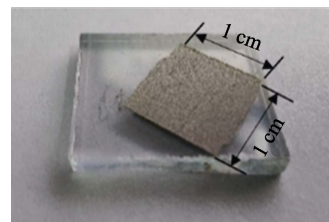


图 8 剥落涂层

Fig.8 Stripping coating

2.4 X 射线法

2.4.1 X 射线衍射法原理

当 X 射线照射的晶体材料中存在应力时, 被检

测材料的晶面间距 d 会相应地发生改变, 根据布拉格定律, 见式 (4), 被检测材料的衍射角 2θ 也会相应地改变, 在衍射图中表现为衍射峰会出现向高角度或低角度发生位移。X 射线衍射法即通过测量衍射角 2θ 随晶面取向不同而发生的变化来求得应力^[21]。在平面应力状况下, 对于各向同性的多晶材料, 依据布拉格定律和弹性理论可以推导出应力值正比于 2θ 随 $\sin^2\varphi$ 变化的斜率 M ^[22], 见式 (5)。

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad n=1, 2, 3, \quad (4)$$

$$\sigma = KM \quad (5)$$

$$\text{式中: } K \text{ 为应力常数, } K = \frac{E}{2(1+u)} \times \cot\theta_0 \times \frac{\pi}{180};$$

$$M \text{ 为应力因子, } M = \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2\psi)} \quad [23]。$$

2.4.2 X 射线检测结果

图 9 为使用 Cu 靶 X 射线衍射仪对喷涂粉末与在 304 不锈钢上制备的陶瓷涂层的 XRD 表征图。为得到孤立、完整、峰位较高、峰强足够高的衍射峰来避免织构的影响^[24], 选取多重性因子较高的 (331) 晶面作为特征峰。

试验装配 Cr 靶材的 X 射线应力分析仪, 由布拉格公式与已知 Cu 靶材的波长计算得到 Cr 靶材特征峰

的位置为 $2\theta=153.2^\circ$ 。经过 3 次零应力标定得到涂层零应力时的半高宽为 3.48 ± 0.12 , 特征峰位置 $2\theta=153.2^\circ$, 峰强 $I_{\max}=26.7$ 。

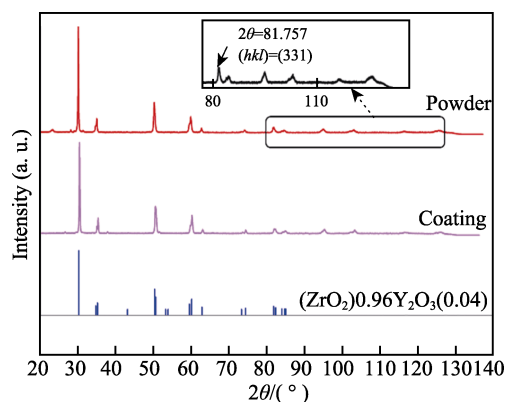


图 9 涂层 XRD 衍射图
Fig.9 X-ray diagram of coating

图 10 为在侧倾角为 0° 时特征峰衍射图。从图 10a 和图 10b 中可以看出, A、B 两个探测器皆检测到涂层衍射峰的位置为 $2\theta=154^\circ$, 图 10c 和图 10d 则表明零应力标样衍射峰位置在 $2\theta=153^\circ$ 附近。所有检测结果皆与上述计算结果相同, 说明涂层内部的残余应力导致喷涂后涂层的特征衍射峰位置向高角度漂移。

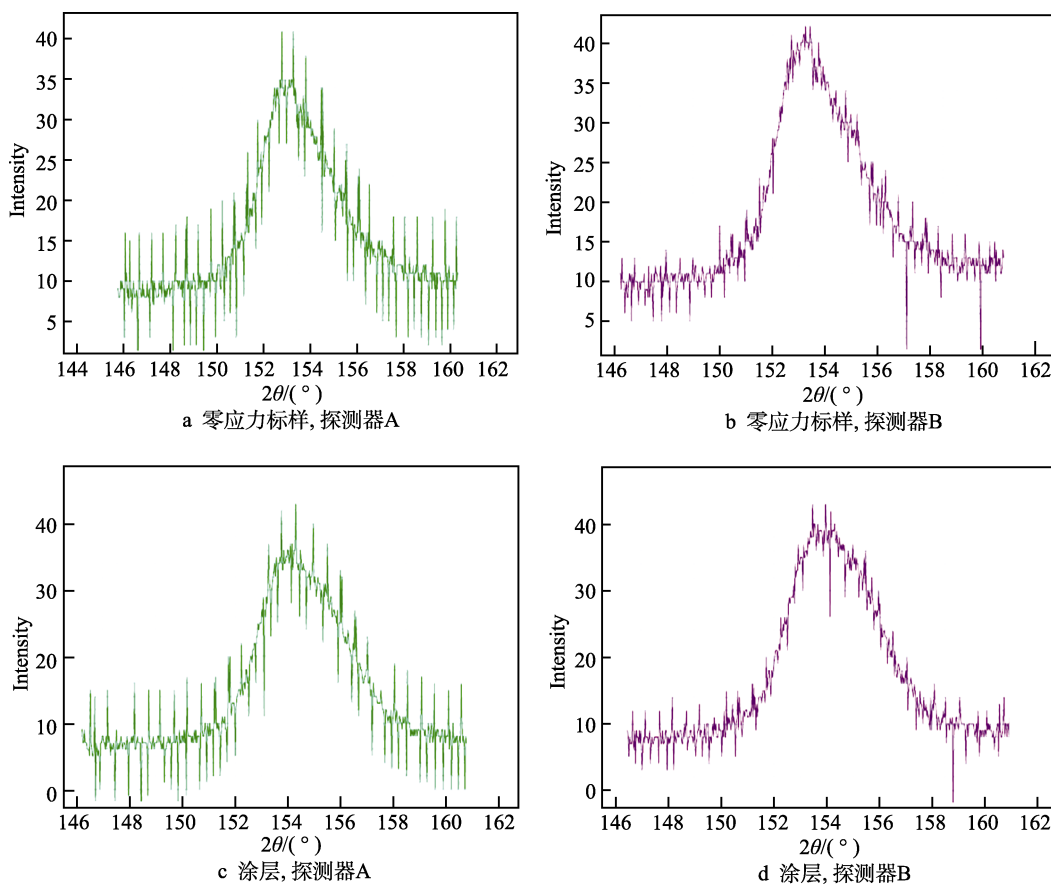


图 10 衍射峰曲线

Fig.10 The diffraction peak curve: a, b) zero stress reference sample; c, d) coating

图 11 为在涂层上取倾角 φ 为 0° 、 $\pm 20.7^\circ$ 、 $\pm 30^\circ$ 、 $\pm 37.8^\circ$ 、 $\pm 45^\circ$ 时, 各个 φ 角所对应的 2θ 角、 d 值根据公式 (6), 运用最小二乘法原理, 将各点的数据回归成直线方程所做的拟合图。从图 11 可以看出, 该组的晶面间距依次增大, 而 2θ 角依次递减, 表明其存在着残余拉应力^[25]。

$$M = \frac{\sum 2\theta_\varphi \sum \sin^2 \varphi - n \sum 2\theta_\varphi \cdot \sum \sin^2 \varphi}{(\sum \sin^2 \varphi)^2 - n \sum \sin^4 \varphi} \quad (6)$$

对喷涂后的涂层、试样拉伸试验后未剥落黏附在基体上的涂层以及剥落下来的涂层的残余应力

进行检测, 结果如图 12 所示。计算结果表明, 喷后的涂层的残余拉应力为 180~185 MPa; 使用此方法计算得到的 ZrO_2 陶瓷涂层的残余应力与文献 [26] 中使用压痕法检测的残余应力略大, 这是由于在不锈钢基体上制备陶瓷涂层时没有基体与涂层之间加入黏结层, 导致基体与陶瓷涂层直接接触, 而二者热膨胀系数差距悬殊, 其应力相较于存在黏结层的涂层有较大提升。将喷涂试样进行拉伸试验后, 没有从基体上剥落的涂层残余应力仍为拉应力, 为 112~121 MPa; 剥落涂层仍存在 52~62 MPa 的残余拉应力。

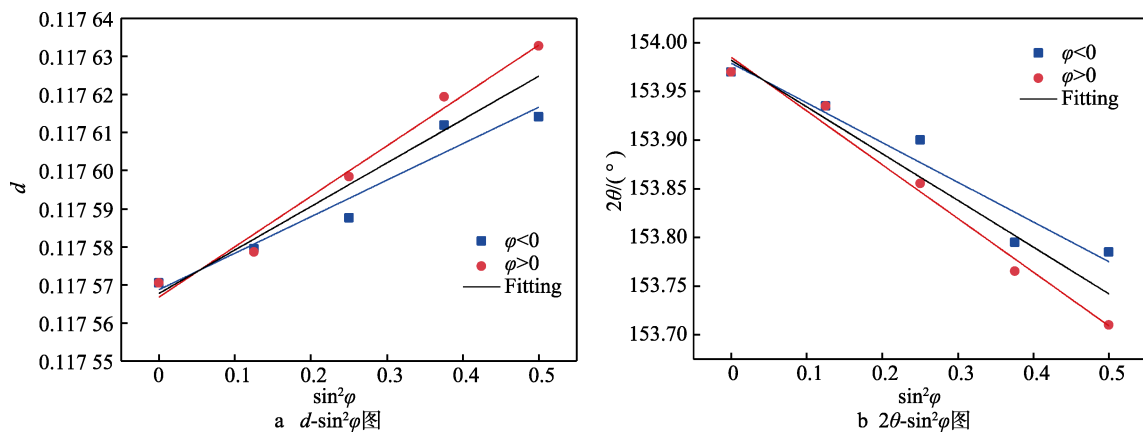


图 11 涂层 XRD 数据拟合图

Fig.11 Data fitting diagram of X-ray: a) diagram of d - $\sin^2\varphi$; b) diagram of 2θ - $\sin^2\varphi$

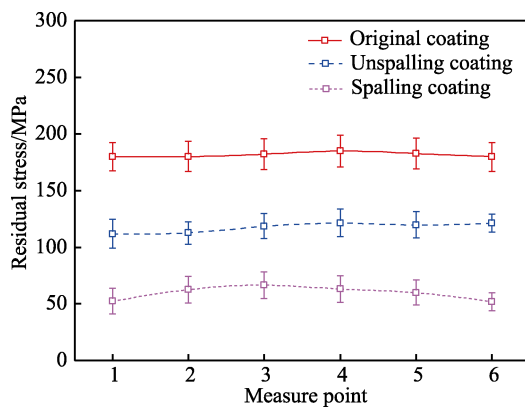


图 12 涂层残余应力值

Fig.12 Measurement result of residual stress for coating

2.5 拉曼光谱法

2.5.1 拉曼光谱法原理

拉曼光谱实质反映了材料晶格振动信息, 体现了被检测材料晶格振动的特征。若材料中存在应力, 反映到光谱则表现为某些对应力敏感的谱带发生漂移, 通过测量应力应变与拉曼峰频移距离之间的关系, 可以得到拉曼频移-应力系数 Πu ^[27]。涂层的残余应力 σ 与涂层应力状态下的拉曼频移 ν 、零应力的基准拉曼频移 ν_0 之间的关系为:

$$\sigma = (\nu - \nu_0) / (2\Pi u) \quad [28] \quad (7)$$

2.5.2 拉曼光谱检测结果

图 13 为相同参数下使用激光拉曼对原始喷涂粉末以及拉伸试验前后剥落与未剥落涂层的拉曼光谱图。其中, A 为原始喷涂粉末的拉曼光谱图, B、C、D 为拉伸试验后未剥落涂层不同位置处的拉曼光谱图, E、F、G、H 则为拉伸试验前原始涂层不同位置处的拉曼光谱图。如图 13a 所示, ZrO_2 陶瓷涂层在 $100 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 拉曼频移范围内存在多个特征峰, 其中, 位于 $600 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 内的 I6 峰强度高, 且为孤立峰,

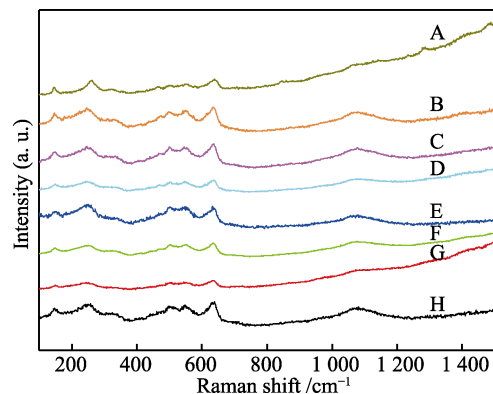


图 13 涂层拉曼光谱图

Fig.13 Raman spectrogram of coating

受其余拉曼峰的影响小,故选取该位置处的 I6 峰为该光谱图的特征峰,代表拉曼光谱谱带的频移位置。

图 14 为图 9 中拉曼光谱使用 Gaussian 函数的拟合图。通过对其进行拟合,确定了特征峰的光谱波数。

比较图 14a 和图 14b 中 I6 峰的位置可以看出:陶瓷涂层相较于原始喷涂粉末,其 I6 峰的位置发生了向低频方向的频移(红移),表明涂层冷却后存在残余拉应力。

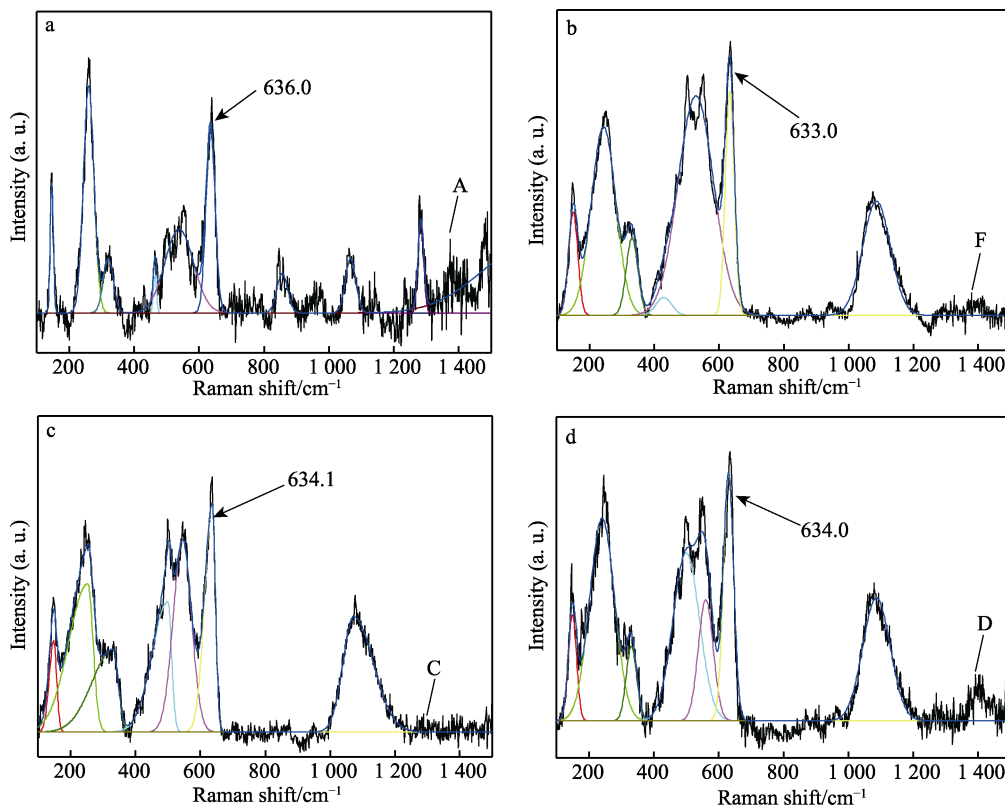


图 14 拉曼光谱拟合图
Fig.14 Raman peak fitting chart

将图 14a 中原始喷涂粉末拉曼光谱拟合图 I6 峰的拉曼波数作为零应力标样 I6 峰的拉曼频移,即认为无应力状态时 ZrO_2 的 I6 峰的拉曼频移为 636.0 cm^{-1} 。图 14b 为喷涂后涂层的拉曼光谱拟合图,其 I6 峰的拉曼频移为 636 cm^{-1} 。将 2.3.2 节中 X 射线衍射法测得的涂层残余应力代入公式(7)可得 $\Pi u = 8.33 (\text{cm} \cdot \text{GPa})^{-1}$,由此可以确定该 ZrO_2 涂层的拉曼-应力因子为 $8.33 (\text{cm} \cdot \text{GPa})^{-1}$ 。

从图 14 可以看到,拉伸试验后涂层的拉曼光谱图(图 14c、图 14d)的 I6 峰与原始喷涂粉末的拉曼光谱图(图 14a)比较,其特征峰的位置皆向高频方向发生漂移,但与图 14b 相比,其 I6 峰仍表现为红移,表明拉伸试验后,部分涂层剥落导致仍然黏附在基体上的未剥落涂层内部拉应力得到释放,即发生了应力松弛,故其光谱谱带表现为红移漂移量减小。计算结果表明,原始涂层的残余应力为 $174 \sim 180 \text{ MPa}$,拉伸试验后未剥落涂层的残余应力为 $110 \sim 120 \text{ MPa}$ 。

等离子喷涂陶瓷涂层中的残余应力按照形成原因主要有相变应力、热喷涂过程中熔融和半熔融颗粒快速冷却的淬火应力、涂层与基体之间热膨胀系数不匹配引起的热失配应力^[29]。在添加 Y_2O_3 抑制热喷涂

过程及冷却过程中 ZrO_2 中的相变后,考虑涂层的残余应力时,相变应力可忽略不计^[30]。

热失配应力可表示为 $\sigma_{\text{tm}} = \frac{E_c}{1-\nu} \Delta a \Delta T$ (σ_{tm} 表示

热失配应力, E_c 表示涂层的弹性模量, ν 为涂层泊松比, Δa 为基体与涂层的热膨胀系数之差, ΔT 为温度差)。淬火应力可表示为 $\sigma_q = a_c (T_m - T_s) E_c$ (σ_q 为淬火应力, a_c 为涂层的热膨胀系数, T_m 为高温熔滴温度, T_s 为基体温度)。本文主要考量由于陶瓷涂层与不锈钢基体的热膨胀系数、弹性模量等热物理特性不匹配带来的热失配应力与淬火应力,这两者之和即文中陶瓷涂层系统的残余应力,因此本涂层的总残余应力可以表示为 $\sigma = \sigma_q + \sigma_{\text{tm}}$ 。由于 304 不锈钢基体与 ZrO_2 涂层热膨胀系数不匹配,且相较于基体,熔融颗粒冷却速度更快,从而导致涂层内应力发生变化,产生了残余拉应力。

3 结论

1) 计算机模拟单层通道等离子喷涂 ZrO_2 涂层,冷却后其内部的残余应力主要集中在热流中心区域,

涂层内部最大的内应力为径向拉应力, 涂层的等效应力为 160~220 MPa 的残余拉应力。

2) 使用 X 射线衍射仪检测喷涂冷却后的涂层, 试验表明, 喷涂涂层残余应力为 180~185 MPa 拉应力, 在计算机模拟结果范围之内, 且试样在拉伸试验后涂层应力得到一定程度的释放。

3) 通过拉曼光谱法标定该涂层的拉曼-应力因子 $\Pi_u=8.33 \text{ (cm} \cdot \text{GPa)}^{-1}$, 涂层应力为 174~180 MPa 拉应力, 与计算机模拟结果以及 XRD 检测结果具有良好的匹配性。

参考文献:

- [1] 李红英. 汽车用 316L 不锈钢表面激光/等离子喷涂 Co-Cr₃C₂ 涂层性能分析[J]. 应用激光, 2020, 40(4): 631-635.
LI Hong-ying. Performance Analysis of Laser/Plasma Spraying Co-Cr₃C₂ Coating on Automobile 316L Stainless Steel[J]. Applied Laser, 2020, 40(4): 631-635.
- [2] 田永生, 陈传忠, 刘军红, 等. ZrO₂ 热障涂层研究进展[J]. 中国机械工程, 2005, 16(16): 1499-1503.
TIAN Yong-sheng, CHEN Chuan-zhong, LIU Jun-hong, et al. Research and Development of ZrO₂ Thermal Barrier Coatings[J]. China Mechanical Engineering, 2005, 16(16): 1499-1503.
- [3] 张盼盼. 激光仿生耦合改性热障涂层的组织与性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2019.
ZHANG Pan-pan. Research on Microstructure and Performance of Thermal Barrier Coatings Modified by Laser Biomimetic Coupling Technology[D]. Changchun: Jilin University, 2019.
- [4] 董志军, 李轩科, 从野, 等. 碳纤维表面熔盐反应制备 TiC 涂层[J]. 表面技术, 2011, 40(1): 1-4.
DONG Zhi-jun, LI Xuan-ke, CONG Ye, et al. Preparation of TiC Coating on the Surfaces of Carbon Fibers by Molten Salts Reaction[J]. Surface Technology, 2011, 40(1): 1-4.
- [5] KNUTSSON A, JOHANSSON M P, KARLSSON L, et al. Machining Performance and Decomposition of TiAlN/TiN Multilayer Coated Metal Cutting Inserts[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(16): 4005-4010.
- [6] 张明海, 张荣发, 战宇. 铜基体表面钨功能梯度涂层残余应力有限元分析[J]. 中国高新科技, 2019(4): 28-31.
ZHANG Ming-hai, ZHANG Rong-fa, ZHAN Yu. Finite Element Analysis of Residual Stress of Tungsten Functionally Graded Coating on Copper Substrate Surface[J]. China High-Tech, 2019(4): 28-31.
- [7] 谢玲玲, 牛亚然, 王亮, 等. 等离子喷涂 ZrC 基涂层逐道逐层沉积残余应力模拟与实验验证[J]. 无机材料学报, 2019, 34(7): 768-774.
XIE Ling-ling, NIU Ya-ran, WANG Liang, et al. Residual Stresses of Plasma Sprayed ZrC-Based Coatings during Path-by-Path and Layer-by-Layer Deposition: Simulation and Experimental Verification[J]. Journal of Inorganic Materials, 2019, 34(7): 768-774.
- [8] ABDELGAWAD A, AL-ATHEL K. Effect of TGO Thickness, Pores, and Creep on the Developed Residual Stresses in Thermal Barrier Coatings under Cyclic Loading Using SEM Image-Based Finite Element Model[J]. Ceramics International, 2021, 47(14): 20064-20076.
- [9] CUI Shi-yu, LIANG Wen-ping, MORA L S, et al. Mechanical Analysis and Modeling of Porous Thermal Barrier Coatings[J]. Applied Surface Science, 2020, 512: 145706.
- [10] 朱丽娜. 基于纳米压痕技术的涂层残余应力研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.
ZHU Li-na. Research on Residual Stresses of Coatings by Nanoindentation Technology[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2013.
- [11] 迟光芳. 基于钻孔法和数字图像相关法热障涂层材料残余应力测试[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2015.
CHI Guang-fang. Residual Stress Measurements of Thermal Barrier Coating Systems by Hole-Drilling Method with Digital Image Correlation Technique[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2015.
- [12] 高玉魁, 张志刚. 残余应力的测量与模拟分析方法[J]. 失效分析与预防, 2009, 4(4): 251-254.
GAO Yu-kui, ZHANG Zhi-gang. Measurement and Simulation Methods of Residual Stresses[J]. Failure Analysis and Prevention, 2009, 4(4): 251-254.
- [13] 董健, 窦炳胜, 贺飞羽, 等. 不锈钢表面渗铝层/ZrO₂ 复合涂层残余应力模拟[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 221-228.
DONG Jian, DOU Bing-sheng, HE Fei-yu, et al. Residual Stress Simulation of Aluminized Layer/ZrO₂ Composite Coating on Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2019, 48(6): 221-228.
- [14] 庞铭, 张啸寒, 刘光. 铝合金表面等离子喷涂 Mo/8YSZ 复合涂层残余应力的数值模拟[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(10): 124-134.
PANG Ming, ZHANG Xiao-han, LIU Guang. Numerical Simulation of Residual Stress of Plasma Sprayed Mo/8YSZ Composite Coatings on Aluminum Alloy Surface[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2019, 40(10): 124-134.
- [15] 朱晨, 刘杨, 陈亚军, 等. 界面形貌对热障涂层残余应力影响的数值模拟[J]. 焊接技术, 2010, 39(3): 10-13, 5.
ZHU Chen, LIU Yang, CHEN Ya-jun, et al. Numerical Simulation for Effect of Interface Topography Dimension on Residual Stress in Thermal Barrier Coatings[J]. Welding Technology, 2010, 39(3): 10-13, 5.
- [16] YANG Jia-sheng, WANG Liang, LI Da-chuan, et al. Stress Analysis and Failure Mechanisms of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2017, 26(5): 890-901.
- [17] 尹瀛月. 平面等离子喷涂 TiO₂ 涂层数值模拟基础研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2017.

- YIN Ying-yue. Basic Research on Numerical Simulation of Planar Plasmasprayed TiO₂ Coating[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2017.
- [18] 赵运才, 张佳茹, 何文. 基于 ANSYS 生死单元法的多层等离子喷涂体系仿真[J]. 金属热处理, 2017, 42(12): 225-231.
- ZHAO Yun-cai, ZHANG Jia-ru, HE Wen. Simulation of Multi-Layer Plasma Spraying System Based on ANSYS Element Death and Birth Method[J]. Heat Treatment of Metals, 2017, 42(12): 225-231.
- [19] 鲍万辉. 等离子喷涂热喷涂层残余应力模拟分析研究[D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2019.
- BAO Wan-hui. Simulation Analysis of Residual Stress in Plasma Sprayed Thermal Spraying Layer[D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2019.
- [20] 宋洪源. 等离子喷涂 Al₂O₃ 成型层温度场及应力场的数值模拟[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2017.
- SONG Hong-yuan. Numerical Simulation of Temperature and Stress Field about Al₂O₃ Forming Layer by Plasma Spraying[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2017.
- [21] 巴发海, 刘宇希. 残余应力的表征[J]. 无损检测, 2020, 42(10): 1-3, 58.
- BA Fa-hai, LIU Yu-xi. Characterization of Residual Stress[J]. Nondestructive Testing Technology, 2020, 42(10): 1-3, 58.
- [22] 薛进学, 赵波, 焦锋. 超声高速研磨陶瓷表面残余应力特性研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2009, 29(4): 56-61.
- XUE Jin-xue, ZHAO Bo, JIAO Feng. Experimental Research on the Surface Residual Stress in Ultrasonic Lapped Surface of Engineering Ceramics[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2009, 29(4): 56-61.
- [23] 张杰, 付雪松, 刘崇远. X 射线衍射法测量残余应力的相对误差及不确定度评定[J]. 宇航材料工艺, 2018, 48(4): 71-74.
- ZHANG Jie, FU Xue-song, LIU Chong-yuan. Analysis on Relative Error and Uncertainty of Measurement of Residual Stress with X-Ray Diffraction Method[J]. Aerospace Materials & Technology, 2018, 48(4): 71-74.
- [24] 祝鹏飞. X 射线检测 7N01 铝合金残余应力参数优化[D]. 成都: 西南交通大学, 2018.
- ZHU Peng-fei. Optimization of the X-Ray Method Parameters Measuring Residual Stress in A7N01 Aluminum Alloy[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2018.
- [25] BOUMERZOU Z, DIGHECHE K, JI V. X-Ray Analysis of Residual Stress in Weld Region of X70 Pipeline Steel[J]. Advanced Materials Research, 2014, 936: 2011-2016.
- [26] 毛卫国, 杨鹏, 戴翠英, 等. 脆性涂层材料断裂韧性和残余应力压痕表征技术综述[J]. 材料导报, 2017, 31(13): 1-11.
- MAO Wei-guo, YANG Peng, DAI Cui-ying, et al. A Review of Vickers Indentation Measurements for Fracture Toughness and Residual Stress of Brittle Coating Systems[J]. Materials Review, 2017, 31(13): 1-11.
- [27] 冯炎青, 沈洋, 游泳. 碳纤维材料残余应力的拉曼光谱试验[J]. 无损检测, 2019, 41(8): 20-23.
- FENG Yan-qing, SHEN Yang, YOU Yong. Raman Spectra Testing of Residual Stress in the Carbon Fiber Reinforced Composites[J]. Nondestructive Testing Technology, 2019, 41(8): 20-23.
- [28] 李秋, 薛凯, 王丽捷, 等. 涂层结构残余应力拉曼光谱测量方法探讨[J]. 天津职业技术师范大学学报, 2019, 29(2): 7-12.
- LI Qiu, XUE Kai, WANG Li-jie, et al. Raman Spectroscopy for Measuring Residual Stress in Coatings[J]. Journal of Tianjin University of Technology and Education, 2019, 29(2): 7-12.
- [29] ZHU W, ZHANG Z B, YANG L, et al. Spallation of Thermal Barrier Coatings with Real Thermally Grown Oxide Morphology under Thermal Stress[J]. Materials & Design, 2018, 146: 180-193.
- [30] WIDJAJA S, LIMARGA A M, YIP T H. Modeling of Residual Stresses in a Plasma-Sprayed Zirconia/Alumina Functionally Graded-Thermal Barrier Coating[J]. Thin Solid Films, 2003, 434(1-2): 216-227.

责任编辑: 万长清