

激光重熔纳米 Al_2O_3 -13% TiO_2 陶瓷涂层组织及性能

王东生, 田宗军, 沈理达, 刘志东, 黄因慧

(南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

摘 要: 为了进一步提高等离子喷涂纳米 Al_2O_3 -13% TiO_2 (质量分数, 下同)复合陶瓷涂层的性能, 在 γ -TiAl 基体材料表面采用激光重熔工艺对涂层进行处理, 研究了激光重熔对涂层微观组织和性能的影响。用扫描电镜(SEM)和显微硬度计分析了涂层形貌、微观结构和显微硬度, 同时对涂层的磨损特性进行了考察。结果表明, 等离子喷涂纳米陶瓷涂层由纳米颗粒完全熔化区和部分熔化区两部分组成, 仍然具有等离子喷涂态的典型层状结构。经过激光重熔后, 形成了致密细小的等轴晶重熔区、烧结区和残余等离子喷涂区, 由于激光快速加热和快速冷却加工特点, 在重熔区仍保留了部分来源于原等离子喷涂部分熔化区的残留纳米粒子。与常规等离子喷涂陶瓷涂层相比, 纳米结构涂层可在一定程度上提高其硬度和耐磨性, 经过激光重熔后其硬度和耐磨性进一步提高。

关键词: 激光重熔; 等离子喷涂; Al_2O_3 -13% TiO_2 陶瓷涂层; 微观组织; 显微硬度; 耐磨性能

中图分类号: TG 156.99

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1542-05

机械零件的失效多数发生在零件的表面或者是从表面开始的。各类磨损、腐蚀氧化所引起的失效都是发生在零件的表面; 扭转或弯曲疲劳断裂失效也是从零件表面开始, 逐渐向内部发展, 最后导致断裂。因此, 提高材料的表面性能对延长零件的使用寿命和发挥潜力起着重要作用。纳米材料由于其结构的特殊性, 具有一般材料难以获得的优异性能, 为涂层材料的性能提高提供了有利的条件, 在 2000 年徐滨士等^[1]就提出了“纳米表面工程”的概念, 现在纳米及纳米改性涂层的制备已成为当前国内外研究的热点^[2,3]。

由于其工艺简单、涂层和基体选择范围广、涂层厚度变化范围大、沉积效率高、以及容易形成复合涂层等众多优点使等离子喷涂技术成为最常用的纳米涂层技术之一。近年来的研究表明, 等离子喷涂纳米结构陶瓷涂层具有优异的性能, 有望替代现有的陶瓷涂层, 在需要提高耐磨蚀、耐腐蚀、抗氧化、抗热震等性能的零部件上获得广泛的应用^[4-6]。但等离子喷涂工艺特点决定了涂层具有典型的层状结构, 涂层中存在较高的非平衡相和孔隙率, 结合强度较差等, 这些因素使等离子喷涂纳米结构涂层难以适应恶劣环境, 因而限制了它的应用范围及使用寿命^[7]。等离子喷涂层的激光重熔为这一技术难题的解决提供了新的途径, 消除了喷涂层的层状结构、大部分孔隙和氧化物夹杂, 形成了均匀致密的陶瓷涂层, 保证了涂层的性能, 从

而提高了工件的使用寿命^[7,8]。

本研究采用等离子喷涂方法在 TiAl 合金表面制备纳米结构 Al_2O_3 -13% TiO_2 复合陶瓷涂层, 并用激光重熔工艺对涂层进行处理, 研究激光重熔对涂层微观组织结构、显微硬度和耐磨性能的影响。

1 实 验

所用基体材料为钢铁研究总院高温材料研究所熔炼的 γ -TiAl 基合金(TAC-2), 其名义化学成分为 Ti-46.5 Al-2.5V-1Cr(at%)。过渡层为北京矿冶研究总院金属材料所生产的粒度为 45~105 μm , 由 Y_2O_3 弥散的 NiCoCrAl 超合金粉末(KF-113A), 其名义成分为 Ni-20Co-18Cr-15Al-2 Y_2O_3 (质量分数, %下同)。陶瓷材料为美国 Inframat 公司采用喷雾干燥法制备的牌号为 Nanox S2613P 纳米团聚体粉末, 其名义成分为 Al_2O_3 -13% TiO_2 (以下简称为 n-AT13), 团聚体尺寸分布范围为 10~50 μm , 其原始纳米粒子为 30~80 nm, 图 1 为相应的粉末形貌。

采用等离子喷涂预制 KF-113A 过渡层及 n-AT13 陶瓷层, 喷涂设备为美国普莱克斯公司生产的 3710 型等离子喷涂系统。喷涂前试样经打磨、除油、喷砂等预处理。对纳米团聚体粉末, 在优化的等离子喷涂工艺下, 可以获得一定比例的纳米颗粒熔化后重结晶得到的基体相和未完全熔化的纳米颗粒嵌入相组成的特殊两相结构的纳米结构涂层。

收稿日期: 2008-09-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59975046); 江苏省自然科学基金重点招标项目(BK2004005)

作者简介: 王东生, 男, 1978 年生, 博士生, 南京航空航天大学机电学院, 江苏 南京 210016, 电话: 025-84982520, E-mail: wangds@nuaa.edu.cn

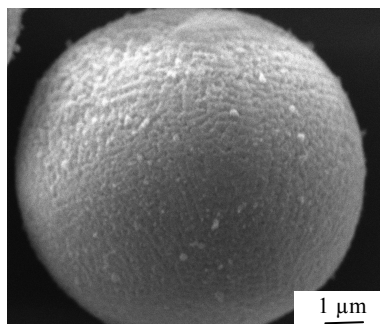


图1 陶瓷粉末的 SEM 形貌

Fig.1 SEM image of nanostructured agglomerated powder

激光重熔采用 SLCF-X12×25 型 CO_2 激光加工机,重熔时采用氩气保护。为了使重熔后的陶瓷涂层保留一定的纳米结构组织,同时减少重熔层裂纹等缺陷,采用了相对较低的激光功率和能量密度进行重熔,所用激光重熔工艺参数为:激光功率为 600 W,矩形光斑尺寸为 5 mm×3 mm,激光扫描方向沿光斑 3 mm 侧,扫描速度为 700 mm/min,搭接量为 20%。

采用 JSM-7100F 型(JEOL)场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察试样形貌。使用 HXD-1000TC 显微硬度计对涂层进行显微硬度测试,测量时加载载荷为 100 g,保载时间为 15 s。室温干滑动磨损试验在 MM200 环-块式摩擦磨损试验机上进行。试样尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm,对磨环为淬火-低温回火的 45 钢,尺寸为 d 40 mm(外圆)× d 16 mm(内孔)×10 mm(厚度),硬度为 (53 ± 3) HRC。试验条件为法向载荷 100 N,对磨环旋转速度为 100 r/min。测试中使用 B3200S 型超声波清洗机清洗试样,并用感量为 10^{-4} g 的 FA1004 型分析天平称取试样磨损失重(所有结果均为 3 个试样的平均值)。

2 结果及分析

2.1 等离子喷涂 n -AT13 涂层显微组织

图 2 为等离子喷涂 n -AT13 涂层横截面组织形貌。在图 2a 中从右至左依次为 n -AT13 复合陶瓷层、KF-113A 过渡层和 TiAl 合金基体。可以看出,喷涂后的纳米陶瓷涂层由纳米颗粒完全熔化区(fully melted region)和部分熔化区(partially melted region)两部分组成,这与很多学者在等离子喷涂纳米结构涂层中观察到的两相结构是一致的^[4-6]。同时可以看出, n -AT13 陶瓷层与 KF-113A 过渡层,以及 KF-113A 过渡层与基体之间形成了良好的机械结合界面,但结合状态不够紧密。从图 2b, 2c 陶瓷涂层局部放大图可以看出,

许多部分熔化区夹杂在呈典型片层状结构的完全熔化区之间,虽然与常规涂层相比,整个纳米结构陶瓷涂层的层状结构已不是很明显,变形粒子之间的结合得到较大提高^[9],但等离子喷涂工艺特点决定了涂层具有典型的层状结构,致密性不高,结合力不是很好。

2.2 激光重熔 n -AT13 涂层显微组织

图 3 为激光重熔后复合陶瓷涂层的横截面组织形貌。图 3a 从右至左依次 n -AT13 陶瓷层、KF-113A 过渡层及 TiAl 合金基体。由于受到激光功率、能量密度、激光作用区温度场分布、陶瓷材料导热系数和涂层厚度等因素的综合影响,重熔后的陶瓷涂层出现了明显的分层结构。依据组织形态的不同,可将其大致分为:重熔区、烧结区和残余等离子喷涂区^[10,11]。

在表面重熔区形成了晶粒细小且致密的等轴晶,如图 3b 所示,这与通常情况下形成的沿热流方向生长的柱状晶组织有一定区别^[11,12]。分析其原因主要有以

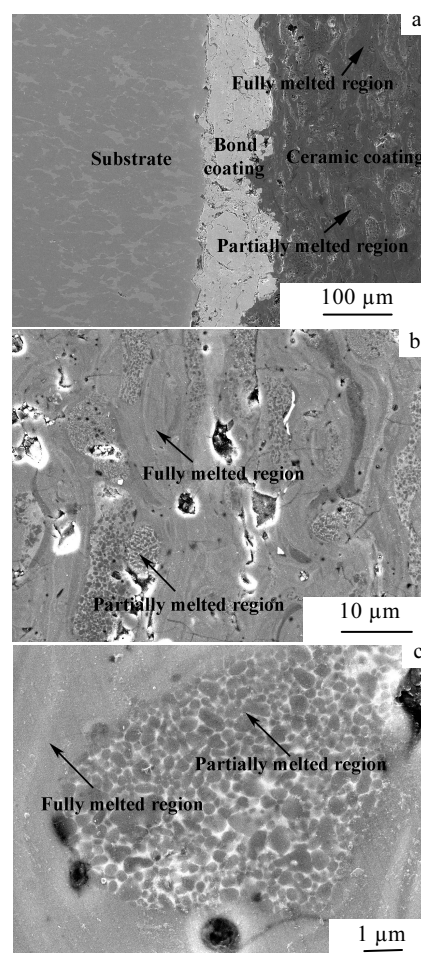
图2 等离子喷涂 n -AT13 涂层横截面形貌

Fig.2 Cross-sectional SEM images of plasma-sprayed n -AT13 coating: (a) in low magnification and (b, c) in high magnification

下两点: 首先, 在大多数情况下, 激光重熔等离子喷涂陶瓷涂层希望消除等离子喷涂的片层状结构并使界面由机械结合转变为冶金结合, 即使陶瓷涂层厚度较大, 激光重熔无法使整个陶瓷层实现重熔时, 也希望获得尽可能厚的重熔层。因此, 重熔时激光功率和能量密度较高, 熔池较深, 冷却速度较慢, 因此形成了沿热流方向生长的柱状晶组织; 而本研究中, 由于希望在重熔后的陶瓷层中保留一定比例的纳米组织, 重熔时采用了相对较低的激光功率和能量密度, 在激光重熔时, 瞬间产生的高温使表面相对较薄的陶瓷层发生熔化, 形成高温熔池, 在随后的凝固过程中, 由于熔池较小, 过冷度较大, 从而形成细小致密的等轴晶; 其次, 原等离子喷涂层中的部分熔化区(残留纳米粒子)对重熔后的陶瓷涂层组织也产生了重要影响, 在激光重熔过程中, 由于分散的纳米粒子抑制了

重熔区晶粒的生长并减缓了晶粒的异常长大, 因此形成晶粒均匀细小的显微结构, 同时也减少晶粒内部缺陷的数量。

从图 3c 可以看出, 虽然经过了激光重熔的高温作用, 但在重熔区仍保留了部分来源于原等离子喷涂部分熔化区的残留纳米粒子, 这是由于激光快速加热和快速冷却的加工特点所引起的^[10,13]。重熔后残留纳米粒子的存在对陶瓷涂层的性能有重要作用, 纳米粒子在涂层中起到钉扎位错作用, 从而有助于改善材料的断裂韧性^[5,6], 同时也使其强度、硬度和抗蠕变能力得到提高。位于重熔区之下的层区则因重熔区热传导使其温度达到陶瓷的烧结温度, 形成烧结区。而在靠近过渡层的陶瓷层区域, 由于陶瓷材料导热系数较低, 重熔区的热量难以传导。温度较低, 致使该层区仍保持原等离子喷涂态的结构特征。

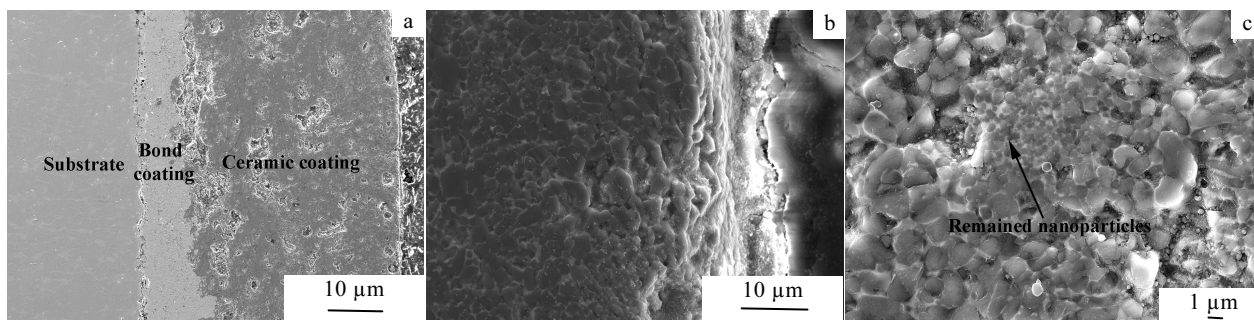


图 3 激光重熔 n -AT13 涂层横截面形貌

Fig.3 Cross-sectional SEM images of laser-remelted n -AT13 coating: (a) low magnification, (b) high magnification of surface remelted zone, and (c) remained nanoparticles in the remelted zone

2.3 显微硬度

在试样表面测量显微硬度时, 在表面随机取 5 点进行。等离子喷涂 AT13 陶瓷涂层的表面硬度较低, HV_{100} 硬度在 8 920~12 070 MPa 之间, 平均 HV_{100} 硬度为 10 450 MPa, 且硬度波动较大, 这与涂层组织的不均匀性、疏松、存在一定的孔隙缺陷有关, 这些缺陷的存在使涂层在加载过程中被压溃、压痕尺寸测量困难且不易测准; 等离子喷涂 n -AT13 陶瓷涂层具有较高的硬度, 其 HV_{100} 硬度平均值为 12 250 MPa, 比常规等离子喷涂涂层提高约 17%, 分布在 10 160~14 410 MPa 之间, 与常规涂层相比, 其硬度值的波动更大, 主要原因是等离子喷涂 n -AT13 陶瓷涂层是由完全熔化区、部分熔化区组成的多相结构, 不同相之间的硬度差别导致整个涂层硬度波动较大; 激光重熔 n -AT13 陶瓷涂层具有最高的硬度, 平均高达 20 342 MPa, 比重熔前提高了 66%, 其原因是表面重熔区形成了镶嵌

有纳米粒子的致密细小等轴晶组织。测试涂层横截面显微硬度的时候, 由表及里, 每隔纵向 50 μm, 再横向移动 50 μm 打一个点测试硬度, 图 4 为试样横截面的显微硬度分布曲线。可见, 与表面显微硬度一样, 等离子喷涂 n -AT13 陶瓷涂层横截面硬度较高且波动较大; 另外激光重熔 n -AT13 陶瓷涂层深度方向梯度降低, 这与激光重熔后陶瓷层由重熔区、烧结区和残余等离子喷涂区 3 层不同组织区域组成也是相符合的。

2.4 摩擦磨损性能

陶瓷涂层的磨损曲线示于图 5。可以看出, 不论是等离子喷涂陶瓷层还是激光重熔陶瓷层的磨损失重都随磨损时间的增加近似线性增加。但与等离子喷涂 AT13 涂层相比, 等离子喷涂 n -AT13 层的磨损量随磨损时间的增大而变化的速率较小, 磨损量是常规涂层的 2/3 左右, 其因为等离子喷涂 n -AT13 涂层具有较高的硬度、韧性和结合强度^[9]; 经过激光重熔后, 其

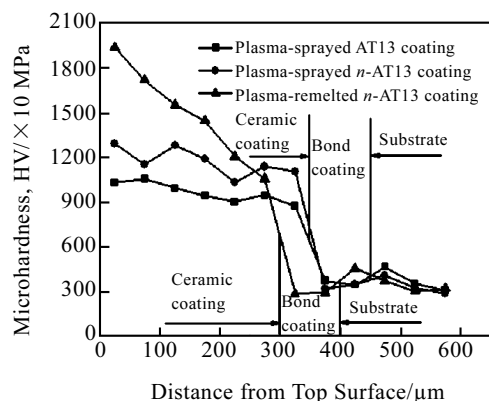


图 4 试样横截面显微硬度分布

Fig.4 Distribution of cross-section microhardness of specimens

耐磨性能进一步提高, 这是因为, 激光重熔消除了等离子喷涂层的组织不均匀、疏松及气孔等缺陷^[13], 得到了均匀致密的且细小的等轴晶, 涂层硬度显著提高, 所以耐磨性能有了显著的改善。

涂层磨损后的表面形貌如图 6 所示。可以看出, 等离子喷涂 AT13 层的磨损表面上有很多微裂纹和剥落坑。这是由于等离子喷涂陶瓷涂层中粒子间以机械结合为主, 结合强度较低且涂层不致密, 因而在交变应力作用下易在粒子间界面萌生裂纹, 且裂纹进而扩展、连通, 最终导致颗粒剥落, 使磨损表面局部区域出现剥落坑^[10]。因此, AT13 等离子喷涂层的主要磨损机制是由脆性疲劳所造成的微观剥落, 在磨损过程中还伴有一定程度的剥层磨损。

而等离子喷涂 n -AT13 涂层的磨损表面基本没有微裂纹, 只有少量的剥落坑。分析其原因是: n -AT13 涂层残留的纳颗粒能够起到钉扎作用, 使裂纹尖端的应力集中得到释放, 阻止了裂纹的进一步扩展。因此,

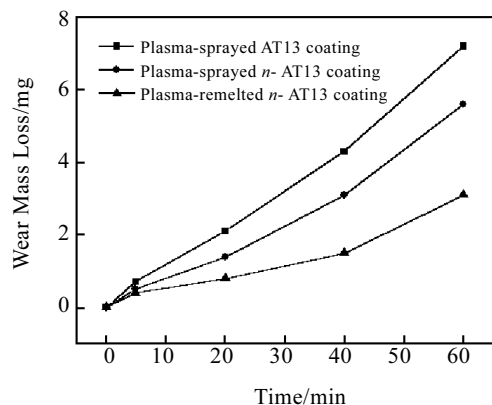


图 5 磨损质量损失随时间的变化曲线

Fig.5 Variation of wear mass with time

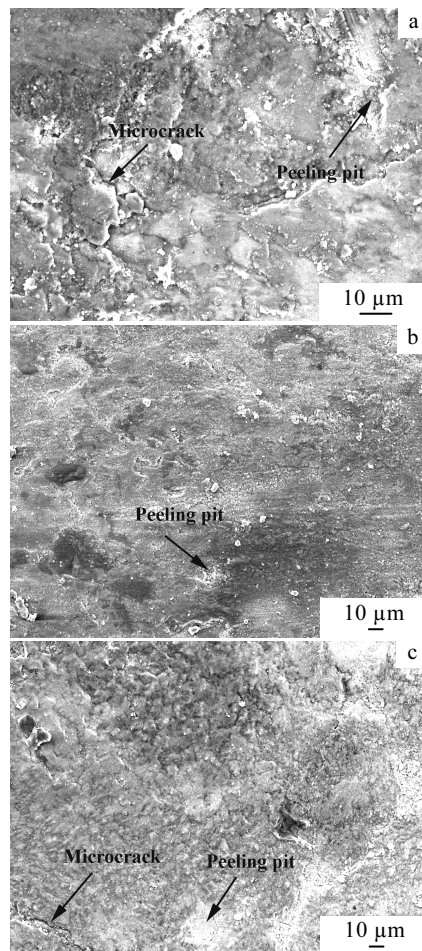


图 6 涂层磨损形貌

Fig.6 Worn morphologies of plasma-sprayed AT13 (a) n -AT13 coating (b) and laser-remelted n -AT13 coating (c)

纳米结构涂层的韧性要好于传统涂层, 在磨损过程中不易形成微裂纹^[14,15]。另外, 等离子喷涂 n -AT13 涂层的层状结构不明显, 变形粒子之间焊合点较多, 几乎呈连续分布, 呈现类似相互熔合的状态, 结合力得到较大提高^[9], 因此在磨损过程中不易剥落。

激光重熔层 n -AT13 涂层的磨损形貌示于图 6c。可见, 在磨损表面也形成了一些的微裂纹, n -AT13 激光重熔层的主要磨损机制也是由脆性疲劳所造成的微观剥落, 但程度较轻。其原因是镶嵌在细小等轴晶中纳米粒子的钉扎位错作用, 使其具有最高的硬度和结合强度, 同时有较高的韧性, 从而使涂层耐磨性能显著提高。

3 结 论

1) 采用等离子喷涂技术在 TiAl 表面所制成的纳米 Al_2O_3 -13% TiO_2 复合陶瓷涂层, 由纳米颗粒完全熔

化区和部分熔化区两部分组成, 仍然具有等离子喷涂态的典型层状结构。

2) 经过激光重熔后, 形成了致密细小的等轴晶重熔区、烧结区和残余等离子喷涂区, 由于激光快速加热和快速冷却加工特点, 在重熔区仍保留了部分来源于原等离子喷涂部分熔化区的残留纳米粒子。

3) 与常规等离子喷涂陶瓷涂层相, 纳米结构涂层可在一定程度上提高其硬度和耐磨性, 经过激光重熔后其硬度和耐磨性进一步提高。

参考文献 References

- [1] Xu Binshi(徐滨士), Ou Zhongwen(欧忠文), Ma Shining(马世宁) *et al.* *China Mechanical Engineering*(中国机械工程)[J], 2000, 11(6): 707
- [2] Zamulaeva E I, Levashov E A, Kudryashov A E *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(15): 3715
- [3] Hua Guoran(花国然), Luo Xinhua(罗新华), Huang Yinhui(黄因慧) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metal*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(6): 934
- [4] Zhang J X, He J G, Dong Y C *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2008, 197(1~3): 31
- [5] Gell M, Jordan E H, Sohn Y H *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2001(146~147): 48
- [6] Lima R S, Kucuk A, Berndt C C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 313(1~2): 75
- [7] Chen Chuanzhong(陈传忠), Lei Tingquan(雷延权), Bao Quanhe(包全合) *et al.* *Materials Science & Technology*(材料科学与工艺)[J], 2002, 10(4): 431
- [8] Yang Y Z, Zhu Y L, Liu Z Y *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 291(1~2): 168
- [9] Wang Quansheng(王全胜), Wang Fuchi(王富耻), Liu Yanbo(柳彦博) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S2): 530
- [10] Li Chonggui(李崇桂), Tian Wei(田伟), Yang Yong(杨勇) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2007, 28(S): 228
- [11] Chen Chuanzhong(陈传忠). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2000, 28(2): 133
- [12] Gao Y L, Wang C S, Yao M *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2007, 253(12): 5306
- [13] Hua Guoran(花国然), Huang Yinhui(黄因慧), Zhao Jianfeng(赵剑峰) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metal*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(2): 199
- [14] Di Yinghao(邸英浩), Zhang Jianxin(张建新), Yan Dianran(阎殿然) *et al.* *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2005, 30(5): 4
- [15] Wang Y, Jiang S, Wang M D *et al.* *Wear*[J], 2000, 237(2): 176

Microstructure and Properties of Laser-Remelted Nanostructured Al_2O_3 -13% TiO_2 Ceramic Coatings

Wang Dongsheng, Tian Zongjun, Shen Lida, Liu Zhidong, Huang Yinhui
(Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: In order to improve the properties of the nanostructured Al_2O_3 -13wt% TiO_2 composite ceramic coatings fabricated by plasma spraying, a laser remelting experiment was carried out and the effects of laser remelting on the microstructure and properties of coatings were studied. The morphology, microstructure and microhardness of the coatings were investigated by SEM and microhardness. Meanwhile, the wear behavior of the coatings was researched. The results show that the plasma-sprayed nanostructured ceramic coating consists of not only fully melted regions but also partially melted regions, and the total coating has a lamellar-like structure as conventional coating. According to the microstructural difference, the ceramic coating can be divided into the remelted zone (fine equiaxed grains), the sintered zone and remained plasma-sprayed zone after laser remelting. The surface ceramic coating has smaller grains and higher compactness, and the lamellar structure of plasma-sprayed coating is eliminated. Due to the rapid heating and cooling of laser remelting, there are still some nanoparticles coming from the remained nanoparticles of plasma spraying in the remelted zone. The nanostructured ceramic coating has higher hardness, better wear resistance than the conventional ceramic coatings, and the laser-remelted coating has the highest hardness and the best wear resistance.

Key words: laser remelting; plasma spraying; Al_2O_3 -13% TiO_2 ceramic coating; microstructure; microhardness; wear resistance

Biography: Wang Dongsheng, Candidate for Ph. D., College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, P. R. China, Tel: 0086-25-84892520, E-mail: wangds@nuaa.edu.cn