

激光熔覆 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiCrAl}$ 层的脆性及摩擦磨损特性*

陈传忠 王文中** 曹怀华 孙毅 于家洪

(山东工业大学材料科学与工程学院 济南 250061)

雷廷权

(哈尔滨工业大学 哈尔滨 150001)

摘要 利用 SEM, TEM, EDAX, 声发射及磨损试验等方法研究了激光熔覆 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiCrAl}$ 复合陶瓷层的组织结构、脆性及其干滑动摩擦磨损特性。结果表明: Al_2O_3 激光熔覆层由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 柱状晶及柱晶间少量的 $\text{Ni}_2\text{Al}_{18}\text{O}_{29}$ 相组成, 熔覆层硬度达 2351~2667Hv_{0.2}, 熔覆层的脆性与等离子喷涂层相比有所增大; 其耐磨性能为等离子喷涂层的 2 倍左右, 在滑动摩擦条件下熔覆层的磨损机制是脆性剥落和磨料磨损。

关键词 Al_2O_3 陶瓷, 激光熔覆, 组织结构, 摩擦磨损特性, 脆性

1 引言

与金属材料相比, 陶瓷材料具有高的硬度、高的耐磨、耐蚀、耐热和抗高温氧化性能^[1], 然而陶瓷材料的脆性较大, 且难以加工, 故其应用受到了限制。金属表面陶瓷涂层技术的研究拓宽了陶瓷材料的应用范围^[2]。目前最常用的涂层技术是等离子喷涂和火焰喷涂, 但喷涂层与基体的粘结不牢固, 且存在大量的孔隙, 尚未使陶瓷材料的优良性能充分发挥出来^[3]。热喷涂层的激光重熔处理为这一技术难题的解决提供了新的途径^[4], 为改善 Al_2O_3 陶瓷涂层与高速钢基体之间的结合状态, 采用 NiCrAl 合金为过渡层, 降低涂层的开裂倾向, 获得了均匀、连续的激光熔覆层, 其组织结构已由文献^[5]报道, 本文旨在讨论熔覆层的脆性及其摩擦磨损特性。

2 实验过程

以 W18Cr4V 高速钢为基材, 试样尺寸为 18 mm × 10 mm × 40 mm, 原始热处理状态: 1280℃ 油淬, 560℃ × 1 h 回火三次。将粒度分别为 -160~+320 目和 -140~+320 目的 Al_2O_3 和 NiCrAl 粉末[成分(wt-%): 15.87Al, 16.66Cr, 1.05Fe, 余为 Ni]采用等离子喷涂的方法(工艺参数见表 1)预置于高速钢基体上, 厚度分别为 0.26~0.35 mm 和 0.08~0.14 mm。激光重熔工艺为: 光斑直径 d : 3 mm; 功率 P : 0.5~1 kW; 扫描速度 v : 3.5~23.2 mm/s; 氩气保护。

采用 JXA-840 型扫描电镜, H-800 型透射电镜及 D/max-rc 型阳极转靶 X 射线衍射仪进

* 山东省教委资助项目。

** 青岛市职工大学, 青岛 266021。

收稿日期: 1999-02-21; 收到修改稿日期: 1999-06-15

行熔覆层的组织结构及相分析,用 PV9100 和 PV9900 型能谱仪(EDAX)分析涂层成分。用 Shimadzu 显微硬度计测量涂层硬度。磨损试验在 MK-20 型快速磨损试验机上进行,磨轮材料为 YG6 硬质合金,磨轮尺寸为 $\phi 30 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$,采用 0.5% 的铬酸钾蒸馏水溶液冷却,用 JC-10 型读数显微镜测量磨痕宽度 b (mm),用下式^[6]计算磨痕的体积 V (mm^3)

$$V = B\{r^2 \arcsin[b/(2r)] - (b/2)(r^2 - b^2/4)^{0.5}\} \approx Bb^3/(12r)$$

式中, B 为磨轮宽度, 2.5 mm; r 为磨轮半径(mm)。

表 1 等离子喷涂工艺参数

Table 1 Technological parameters of plasma spraying

Coating	Working gas /m ³ /h	Powder carrier gas/m ³ /h	Arc voltage /V	Arc current /A	Powder nozzle	Wheel type	Wheel speed r/min
NiCrAl	N ₂ /2.832	H ₂ /0.283	55~65	500	GP2	P	35
Al ₂ O ₃	N ₂ /2.214	H ₂ /0.425	74~80	500	GE	L	30

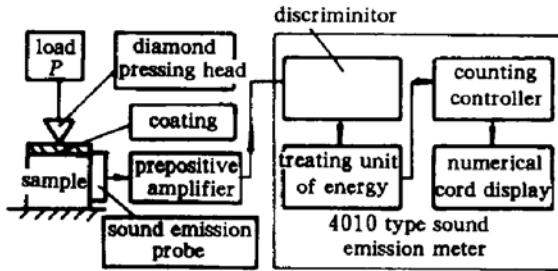


图 1 脆性测试原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram shows the brittleness testing principle

韧性测试采用显微硬度压痕结合声发射的方法(如图 1 所示),将试样放在 Shimadzu 显微硬度计上,对涂层依次施加 0.49N, 0.98N, 1.96N, 2.94N 和 4.9N 的载荷,保荷时间 10 s,用耦合于试样侧面的声发射探头接收压头压入过程中因塑性变形或裂纹的产生和扩展时以弹性波形式释放出的能量,通过前置放大器输入到 4010 型声发射仪进行信号处理,总增益为 85 dB (其中前放增益 40 dB,主放增益 45 dB),固定电压阈值 1 V,记录声发射能量累积计数 E_n 。同一载荷下测量 10 次,求出 E_n 的平均值 \bar{E}_n 及回归直线 E_n-P 的斜率 K 。根据断裂力学可以得出 K 与 G_{IC} 之间存在如下的关系^[7]: $K = \beta(G_I - G_{IC})$,式中: G_I 为能量释放率; G_{IC} 为临界能量释放率,就其物理本质而言,实验确定的 K 值反映了材料的断裂韧性,可作为评价涂层本征脆性的力学参量。

电压阈值 1 V,记录声发射能量累积计数 E_n 。同一载荷下测量 10 次,求出 E_n 的平均值 \bar{E}_n 及回归直线 E_n-P 的斜率 K 。根据断裂力学可以得出 K 与 G_{IC} 之间存在如下的关系^[7]: $K = \beta(G_I - G_{IC})$,式中: G_I 为能量释放率; G_{IC} 为临界能量释放率,就其物理本质而言,实验确定的 K 值反映了材料的断裂韧性,可作为评价涂层本征脆性的力学参量。

3 实验结果与讨论

3.1 组织特征

Al₂O₃ 陶瓷等离子喷涂层呈片层堆积状的组织形貌,由密排六方结构的 α -Al₂O₃ 及少量面心立方结构的 γ -Al₂O₃ 组成^[5]。经激光重熔后消除了等离子喷涂层中的孔隙及其层状组织特征,形成了大致沿热流方向的柱状晶,组织形貌如图 2 所示。邻近过渡合金处 Al₂O₃ 激光熔覆层的 X 射线衍射相分析结果表明,激光熔覆层由 α -Al₂O₃ 及少量的 Ni₂Al₁₈O₂₉ 组成,其 TEM 形貌如图 3(a) 所示,图 3(b) 为图 3(a) 中 Al₂O₃ 颗粒 A [50 $\bar{2}$] 晶带轴的衍射斑点,经标定为 α -Al₂O₃。由于过渡合金 NiCrAl 在等离子喷涂过程中于其片层间形成了少量的由 Al₂O₃, Cr₂O₃ 和 NiO 组成的氧化物膜^[8],在激光熔覆过程中这些氧化物膜熔体的比重较小,且与 NiCrAl 熔体的相容性很差,在界面张力和比重差导致的浮力作用下,混在一起的氧化膜和 NiCrAl 熔体发生重排^[9]。氧化膜熔体浮在 NiCrAl 熔体的上方并与面层 Al₂O₃ 熔体发生交互作用,其中的 NiO

与氧化物膜或面层中的 Al_2O_3 结合生成了 $\text{Ni}_2\text{Al}_{18}\text{O}_{29}$, 在光束移去的冷却过程中, 与 Cr_2O_3 熔体一起于 NiCrAl 熔体的上方及面层 Al_2O_3 柱状晶间的晶界处凝固, 形成了由 Al_2O_3 , $\text{Ni}_2\text{Al}_{18}\text{O}_{29}$ 及少量 Cr_2O_3 组成的晶间组织, 图 3 (a) 中 B 区域的 TEM 能谱成分分析结果 (wt-%) 为: 78.84Al, 14.36Cr, 1.41Fe, 5.39Ni。更高倍数下的 TEM 观察还发现在 Al_2O_3 晶间组织中还有片状的 Al_2O_3 , 如图 3 (c) 所示, 图 3 (d) 为片状 Al_2O_3 的电子衍射花样, 与初生的 Al_2O_3 具有相同的晶体结构, 仅形貌不同而已; Al_2O_3 片间的黑色组织可能为 $\text{Ni}_2\text{Al}_{18}\text{O}_{29}$ 和少量的 Cr_2O_3 , 但由于这些颗粒相的尺寸很小, 未能作出它们的选区电子衍射斑点, 其结构尚待进一步证实。由图 2 (a) 可以看出 NiCrAl 与基体间为冶金结合界面, Al_2O_3 与 NiCrAl 间的界面结合较喷涂层也得到了明显的改善, 过渡合金起到了缓解应力、避免涂层开裂的作用。

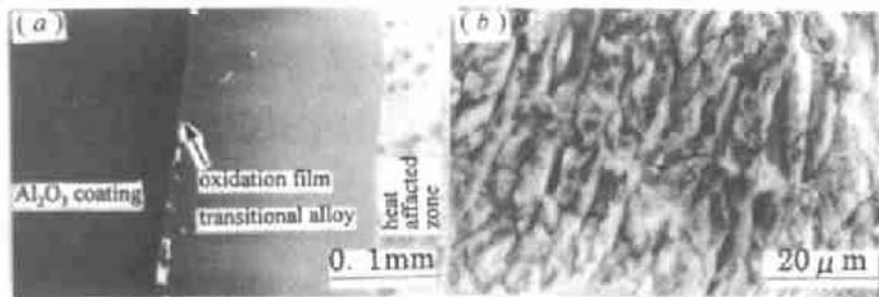


图 2 激光熔覆层的 SEM 形貌

(a) 断面形貌 (1 kW, 8.7 mm/s); (b) Al_2O_3 层 (600 W, 8.7 mm/s)

Fig. 2 SEM morphology of laser-cladded coating

(a) cross-section; (b) Al_2O_3 coating

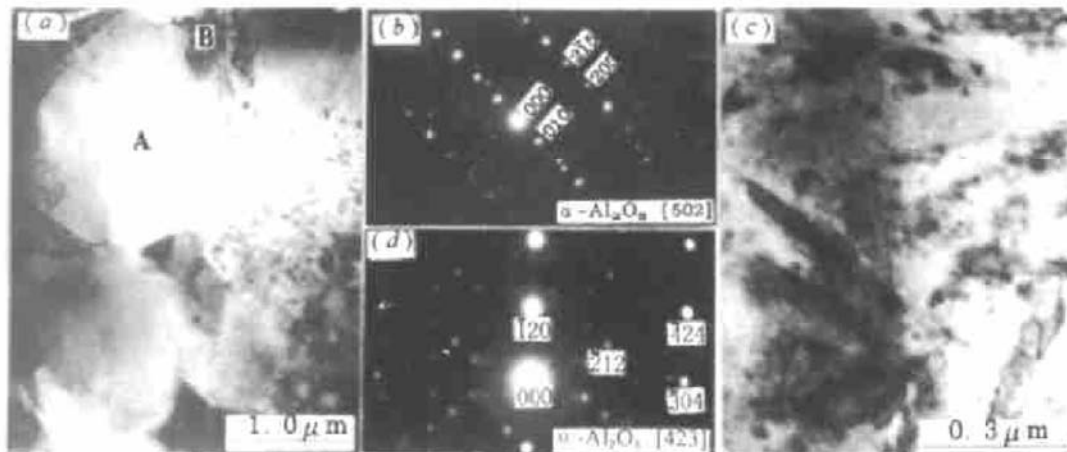


图 3 Al_2O_3 激光熔覆层的透射电镜照片 (a, c) 及 α - Al_2O_3 的选区电子衍射花样 (b, d) (600 W, 8.7 mm/s)

Fig. 3 TEM image of laser-cladded Al_2O_3 coating (a, c) and SAED patterns of α - Al_2O_3 (b, d)

3.2 涂层的硬度

等离子喷涂的 Al_2O_3 陶瓷涂层的硬度较低, 硬度值波动较大 (压头压入时涂层容易塌陷), 大致在 794.9~955.7 $\text{Hv}_{0.2}$ 的范围内, 其平均硬度约 865 $\text{Hv}_{0.2}$, 这与其组织的不均匀性、疏松以及孔洞等缺陷有关; 过渡合金的平均硬度为 280 $\text{Hv}_{0.2}$ 。 Al_2O_3 -NiCrAl 复合陶瓷激光熔覆层的硬度分布曲线如图 4 所示, 激光重熔后 Al_2O_3 陶瓷涂层为均匀、致密、细小的柱状晶组织, 故其硬度有了显著的提高, 达 2351~2667 $\text{Hv}_{0.2}$ 。硬度曲线上的第一个波谷对应于复合涂层中 NiCrAl 过渡合金层; 再沿层深的硬度回升 (约 1000 $\text{Hv}_{0.2}$ 左右) 对应于热影响区, 在冷却过程中发生了

马氏体相变;而第二个波谷对应于回火带,这是由于该区域处于低于 A_c1 且高于高速钢回火温度的温度范围内,发生了高温回火,其组织转变成了回火索氏体或回火屈氏体,故其硬度降低。

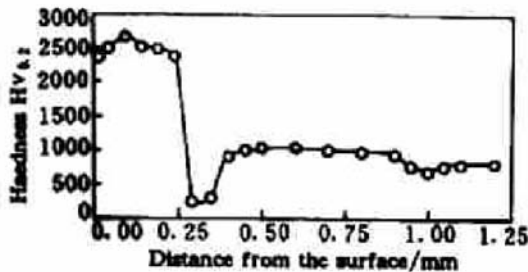


图4 涂层的显微硬度曲线(600 W, 8.7 mm/s)

Fig. 4 Microhardness curve of the coating

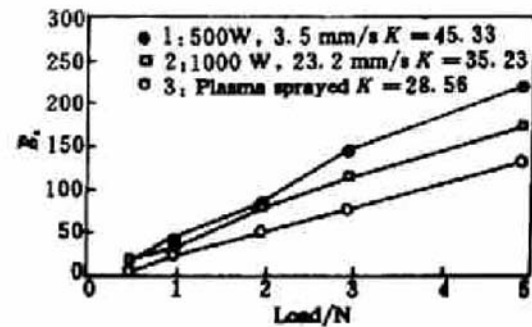


图5 Al_2O_3 陶瓷涂层脆性测试结果

Fig. 5 Brittleness testing results of the Al_2O_3 coating

3.3 涂层的脆性



图6 Al_2O_3 层中的晶间裂纹

(500 W, 3.5 mm/s)

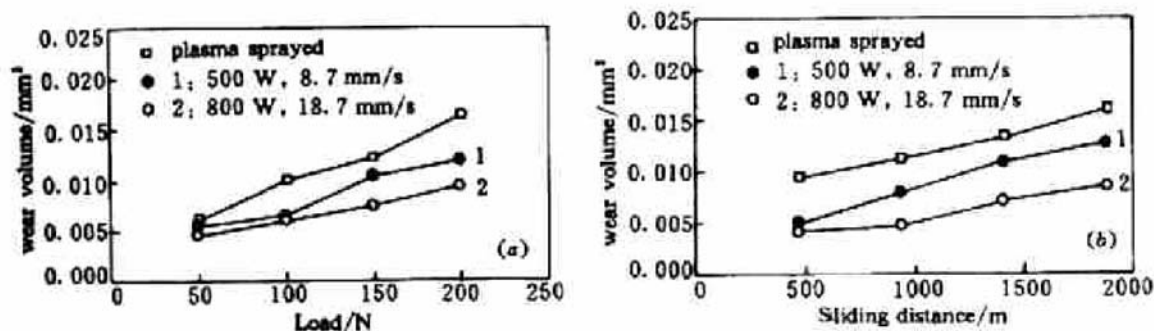
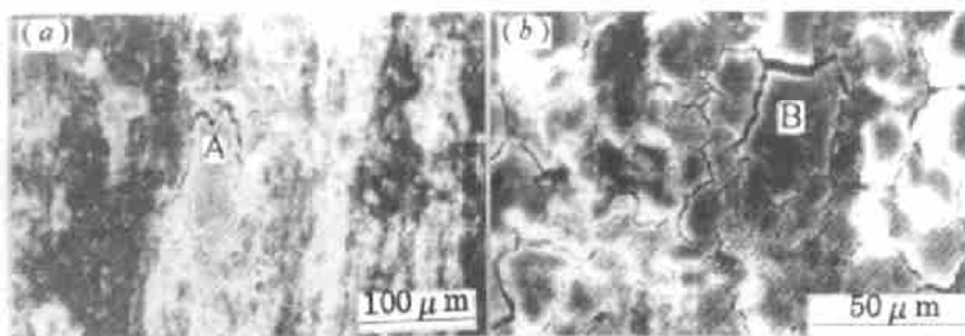
Fig. 6 Intercrystalline cracks in Al_2O_3 coating

图5为 Al_2O_3 陶瓷涂层激光熔覆前后脆性测试结果,由此可知激光熔覆层的脆性高于等离子喷涂层的脆性,这是由于激光熔覆层组织为垂直于表面的、大致平行的柱状晶,在压头压入时较易在柱状晶间的晶界形成裂纹,且扩展速率较大,使其脆性增大;另外喷涂层中存在一定的孔隙,可使裂纹扩展时分叉,降低裂纹的扩展速率,故喷涂层的脆性较小。在保证涂层熔透的前提下,采用较小比能的激光熔覆工艺(图5工艺1)重熔涂层的脆性要比采用较大比能重熔涂层(图5工艺2)的脆性小[比能 $E = P/(v \cdot d)$, J/mm^2 ; 工艺1和2的比能分别为 47.60 和

14.37 J/mm^2]。这是由于比能越大,涂层吸收的热量越多,熔体的温度越高,基体的温度也越高,主要依靠基体热传导来散热的冷却过程的冷却速度下降,形核率减小,晶粒生长时间较长,则涂层的组织越粗大,越容易产生晶间裂纹,如图6中箭头所指,另外比能越大, Al_2O_3 的气化现象越严重,涂层的均匀程度越差,脆性越大。

3.4 涂层的摩擦磨损特性

图7为 Al_2O_3 陶瓷涂层的磨损曲线,由此可知,不论是等离子喷涂层还是激光熔覆层的磨损体积都随法向载荷及摩擦距离的增加而增加,大致呈线性规律;激光熔覆层的磨损量随载荷和摩擦距离的增加而增加的速率变小,耐磨性能得到了明显的改善。这是由于 Al_2O_3 陶瓷喷涂层经激光重熔后得到了均匀、致密、细小的柱晶组织,虽其脆性有所增加,但其硬度显著提高,所以耐磨性能有了明显的提高。另外,过渡合金与基体间冶金结合界面的形成和 Al_2O_3 面层与过渡合金间结合界面的改善,使涂层的结合力增大,这不仅降低了涂层的剥落倾向,而且对涂层耐磨性的提高也有一定的促进作用。如前所述,在涂层熔透的前提下,熔覆工艺的比能越小,熔覆层的脆性越小,故其耐磨性能越高^[10],如图7工艺1,2所示(比能分别为 14.37 和 13.07 J/mm^2)。

图7 Al_2O_3 陶瓷涂层的磨损曲线Fig. 7 Wear curves of Al_2O_3 ceramic coating(a) $V-P$ ($L = 1414 \text{ m}$); (b) $V-L$ ($P = 150 \text{ N}$)图8 磨面形貌 ($P = 150 \text{ N}$, $L = 1884 \text{ m}$) (800 W , 18.7 mm/s)Fig. 8 Wearing surface morphology ($P = 150 \text{ N}$, $L = 1884 \text{ m}$)

由于 Al_2O_3 激光熔覆层的硬度较高且脆性较大,在正向压力和切向运动的作用下,在涂层表面一定深度处的浅层内产生较大的应力集中,且表面最大^[1],因此往往在涂层表面形成裂纹源;在不断的碾压过程中,裂纹不断扩展,发生涂层的片状或块状脆性剥落,形成磨屑,在表面形成剥落坑;而这些磨屑在磨损过程中,夹带于磨轮和涂层之间对涂层有一定的磨削作用,在涂层表面发生较轻的犁沟磨损,形成了如图 8 (a) 所示的磨面形貌,图 8 (b) 为一较小局部区域的磨面形貌,图 8 中 A, B 处为即将剥落的磨屑。因此在滑动接触摩擦条件下 Al_2O_3 激光熔覆层的磨损是脆性剥落磨损和磨料磨损两种方式共同作用的结果。

4 结 论

(1) 激光熔覆 Al_2O_3 陶瓷涂层组织由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 柱状晶及其晶间少量的 $\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{O}_9$ 组成;柱状晶的形成,使涂层在压头压入时较易在柱晶间晶界处形成裂纹,且扩展速率较大,脆性增大。

(2) Al_2O_3 陶瓷激光熔覆层硬度高达 $2351 \sim 2667 \text{ HV}_{0.2}$,且其均匀性也明显提高;熔覆层的耐磨性能是等离子喷涂层的 2 倍左右,在滑动摩擦条件下的磨损方式是脆性剥落磨损和磨料磨损;在保证涂层熔透的前提下,熔覆工艺的比能越小,熔覆层的脆性较小,耐磨性能越高。

参 考 文 献

- 1 J. J. Liu. Wear Principle of Materials and Their Wear Resistance. Beijing: Tsinghua University Publishing

- House, 1993. 270, 174 (in Chinese)
- 2 Ouyang Jiahu, Pei Yutao, Lei Tingquan *et al.*. Laser cladding of a wear-resistant TiNp/Ni-base alloy composite coating. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1995, A22(2):144~150 (in Chinese)
 - 3 H. C. Chen, Z. Y. Liu, Y. C. Chuang. Degradation of plasma-sprayed alumina and zirconia coatings on stainless steel during thermal cycling and hot corrosion. *Thin Solid Films*, 1992, 223:54~56
 - 4 K. M. Jasim, R. D. Rawling, D. R. F. West. Pulsed laser sealing of plasma-sprayed layers of 8 wt-% yttria stabilized zirconia. *J. Mater. Sci.*, 1992, 27:3903~3910
 - 5 C. Z. Chen, H. J. Yu, Y. Hou. Structure of laser cladding Al₂O₃ ceramic coating on W18Cr4V steel. *Journal of Ceramics* (陶瓷学报), 1998, 19(1): 12~16 (in Chinese)
 - 6 C. Z. Chen, H. H. Cao, C. R. Kong. Research on the wear resisting property of laser strengthened layer of W18Cr4V steel. *Heat Treatment of Metals* (金属热处理学报), 1997, 18(5): 23~25 (in Chinese)
 - 7 M. S. Li, X. R. Hou, J. J. Cui. Physical essence of brittleness criterion K for borided layer. *Transaction of Metal Heat Treatment* (金属热处理学报), 1995, 16(1):43~47 (in Chinese)
 - 8 P. T. Kolomchev, translated by Z. C. Ma. Heat-resistant diffusion coatings. Beijing: National Defence Industry Publishing House, 1988. 30~31 (in Chinese)
 - 9 Pei Yutao, Lei Tingquan, Ouyang Jiahu. Solidification microstructure and stratification mechanism of a laser clad ZrO₂/Ni-alloy composite coating. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1996, A23(3):265~268 (in Chinese)
 - 10 N. Liu, J. S. Shi, Z. G. Deng. Investigation on the tribology and wear characteristics of laser transformation hardened high speed steel M2. *Transaction of Metal Heat Treatment* (金属热处理学报), 1992, 13(3):11~15 (in Chinese)

Brittleness and Tribological Characteristics of Al₂O₃ Ceramic Coatings Cladded by Laser on W18Cr4V Steel

Chen Chuanzhong¹ Wang Wenzhong² Cao Huaihua¹ Sun Yi¹ Yu Jiahong¹

(¹College of Mater. Sci. and Eng., Shandong University of Technology, Jinan 250061)
²Qingdao Workers University, Qingdao 266021)

Lei Tingquan

(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract The structure, brittleness and dry sliding tribological characteristics of laser-cladded Al₂O₃ ceramic coatings on W18Cr4V steel have been studied by means of SEM, TEM, EDAX, sound emission and wear tests techniques etc. The results show that the Al₂O₃ coating cladded by laser consists of columnar grains of α -Al₂O₃ and a small amount of Ni₂Al₁₈O₂₉ among Al₂O₃ grains. The hardness value of Al₂O₃ coatings cladded by laser is about 2351~2667Hv_{0.2}. The brittleness of the laser-cladded Al₂O₃ coatings is increased to some extent than that of a plasma-sprayed Al₂O₃ coating. In dry sliding wear condition the wear resistance of the Al₂O₃ coatings is about 2 times that of the plasma-sprayed Al₂O₃ coating, and the laser-cladded Al₂O₃ coatings are worn by brittle peeling and abrasive wear.

Key words Al₂O₃ ceramic, laser cladding, structure, tribological characteristics, brittleness