

添加剂 SiO_2 在等离子喷涂陶瓷涂层及其激光重熔中的作用研究*

杨元政

刘正义 庄育智

(广东工业大学材料与能源学院 广州 510090) (华南理工大学机械电子工程系 广州 510641)

摘要 系统研究了添加剂 SiO_2 在等离子喷涂陶瓷涂层及其激光重熔中的作用. 添加剂 SiO_2 的“液相烧结”作用在高熔点 ZrO_2 陶瓷涂层中比较明显, 而在较低熔点 Al_2O_3 陶瓷中不明显. 在激光重熔中, SiO_2 能降低 ZrO_2 熔化层应力并阻碍裂纹扩展; 在 Al_2O_3 陶瓷涂层中, SiO_2 还能使熔化层晶粒均匀化, 并在晶粒间形成连续玻璃质抑制裂纹形成、阻碍裂纹扩展. 而 Al_2O_3 陶瓷涂层中的 TiO_2 , 激光处理时生成 TiAl_2O_5 , 此相导致熔化层产生巨大的不对称应力使之易出现裂纹, 但其能提高涂层的致密度和耐磨性.

关键词 等离子喷涂, 激光重熔, 添加剂 SiO_2 , 液相烧结, 应力与裂纹

1 引言

等离子喷涂陶瓷涂层本身是多孔的, 并存在亚稳相, 与基材金属结合强度不高以及界面上较大的残余应力等因素都可能使涂层在使用过程中脱落失效^[1,2]. 因此人们用一些方法来改善陶瓷涂层的结合与性能, 如增加粘结层和过渡层来改善金属与陶瓷间力学的以及热的不匹配性, 提高结合强度^[3]. 又如用激光重熔处理可减少陶瓷涂层的孔隙率, 提高其致密度, 使涂层中的亚稳相向稳定相转变, 提高其表面硬度及耐磨等性能^[4,5]. 我们过去的研究表明在高熔点 ZrO_2 陶瓷涂层中引入适量的低熔点陶瓷 SiO_2 作为添加剂, SiO_2 产生的“液相烧结”作用可以较大程度地提高涂层的结合强度^[6], 在激光重熔时 SiO_2 不仅能降低涂层熔化区冷却时的热应力, 还能阻碍裂纹扩展, 从而得到少裂纹甚至无裂纹的致密熔化层^[7]. 本文把涂层结构设计与成分设计结合起来, 即采用阶梯涂层以减小涂层应力, 增加与基体的结合, 同时引入 SiO_2 , 研究添加剂 SiO_2 在 Al_2O_3 陶瓷涂层及其激光重熔中的作用. 并与其在 ZrO_2 中作用的研究结果进行分析比较. 从而提示添加剂 SiO_2 在等离子喷涂陶瓷涂层及其激光重熔中作用的本质, 为等离子喷涂是否需要引入添加剂提供指导.

2 实验方法

等离子喷涂 Al_2O_3 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\text{wt}\% \text{TiO}_2$ (以下简称 AT) 陶瓷涂层的制备请参看文献

* 国家教委博士点基金(项目号 D1-102-072)和广东省自然科学基金(顺序号 970256)资助项目.

收稿日期: 1999-05-17; 收到修改稿日期: 1999-07-26

[3]. 这里采用的样品为有粘结层(喷 NiCrAl 粉)、过渡层(喷陶瓷粉+ 50% NiCrAl 粉)和陶瓷层(喷 Al₂O₃ 或 AT 陶瓷粉)三层结构的涂层, 粘结层约 100 μm, 过渡层约 50 μm, 陶瓷层约 200 μm. C 系列为 AT 陶瓷, A 系列为 Al₂O₃ 陶瓷, C3 与 A3 陶瓷层中无 SiO₂, C4 和 A4 陶瓷层中含 3wt-% SiO₂ 添加剂, A5 和 C5 中 SiO₂ 的含量为 8wt-%.

陶瓷涂层激光重熔处理的工艺参数主要有: 激光功率、激光光斑大小、扫描速率等. 经过多次实验, 并检查表面熔化层的光滑程度及裂纹数量等, 最终得到比较适宜的激光处理条件, 对 AT 和 Al₂O₃ 陶瓷涂层分别采用两种不同激光能量密度进行处理. 激光重熔工艺参数见表 1.

表 1 激光重熔金属表面等离子喷涂 AT 与 Al₂O₃ 陶瓷涂层的工艺参数

Table 1 Parameters of the laser melting for plasma sprayed Al₂O₃ and AT coatings

No.	AT ceramic coatings				
	<i>P</i> /W	<i>D</i> /cm	<i>V_s</i> /cm/s	<i>E</i> /kW/cm ²	<i>J</i> /J/cm ²
1#	400	0.2	5	12.732	400
2#	500	0.2	5	15.915	500
	Al ₂ O ₃ ceramic coatings				
	<i>P</i> /W	<i>D</i> /cm	<i>V_s</i> /cm/s	<i>E</i> /kW/cm ²	<i>J</i> /J/cm ²
5#	800	0.25	6	16.297	533.3
6#	1000	0.25	6	20.372	666.7

E 为功率密度, 即材料表面单位面积上的激光功率, 由激光输出功率和激光束直径确定: $E = 4 \times P / \pi D^2$, 单位(kW/cm²), 而 *J* 为能量密度, 定义为材料表面单位面积上的激光能量, 由激光输出功率、光斑直径及扫描速度确定: $J = P / V_s \cdot D$, 单位为(J/cm²). 用 Y-4Q X 射线衍射仪进行 X 射线衍射实验分析熔化层的相结构与相组成, 实验采用 Cu K_α 辐射(波长 λ = 0.154 nm). 熔化层表面形貌观察采用喷涂后不作打磨处理的试样; 熔化层组织观察采用截面样品, 即垂直于涂层表面将试样剖开、粗磨、细磨、抛光, 制成金相样品, 均在 S-505AMRAY 扫描电镜上进行.

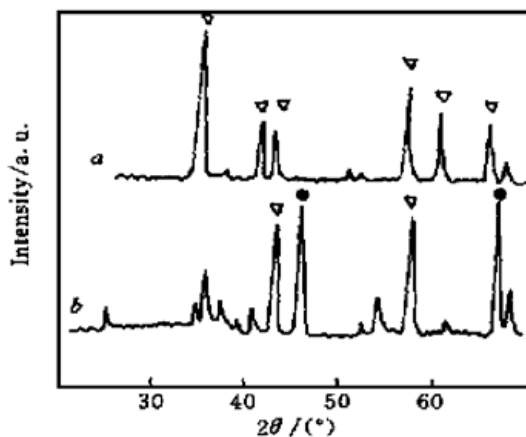


图 1 Al₂O₃ 陶瓷涂层 A3 样品激光重熔前后的 X 射线衍谱
a: 重熔后; b: 重熔前

Fig. 1 X-ray diffraction patterns for A3 specimen of Al₂O₃ ceramic coating before and after laser melting
a: after melting; b: before melting

▽ : α-Al₂O₃, ● : γ-Al₂O₃

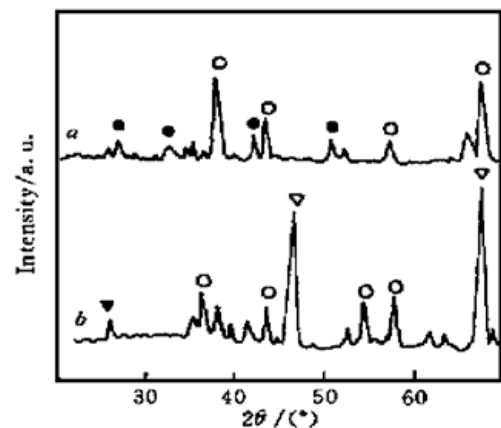


图 2 AT 陶瓷涂层 C3 样品激光重熔前后的 X 射线衍谱
a: 重熔后; b: 重熔前

Fig. 2 X-ray diffraction patterns for C3 specimen of AT ceramic coating before and after laser melting
a: after melting; b: before melting

▽ : γ-Al₂O₃, ○ : α-Al₂O₃, ▼ : TiO₂, ● : TiAl₂O₅

3 实验结果

图 1(a, b) 和图 2(a, b) 的 XRD 实验表明: 激光重熔处理后, Al_2O_3 涂层的熔化层中亚稳相 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向稳定相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变; 在 AT 涂层中同时还有 TiAl_2O_5 相生成. 样品 C3 在 2# 条件下激光处理后的表面和截面形貌(图 3(a), (b)) 显示出: 表面除存在较多类“气泡”状物质(小的凸起或下凹)外, 还存在裂纹, 根据激光扫描方向, 大多数裂纹垂直于激光扫描方向; 横截面形貌显示出熔化层变得很致密, 无明显的层状结构, 涂层内成分分布已变得均匀, 除存在垂直于涂层表面的裂纹外, 不存在平行于涂层表面的裂纹. 从图 4(a), (b) 可见, 在 AT 粉末中加 3.0 wt-% SiO_2 , 在相同激光处理工艺条件下熔化层裂纹能得到较大的改善. 它们的高倍形貌则显示出熔化层表面存在大量的等轴晶粒, 在较大的晶粒内及晶粒间出现气孔和微裂纹. 而在 AT 粉末中加过量的 8.0 wt-% SiO_2 , 熔化层的裂纹又会增多.

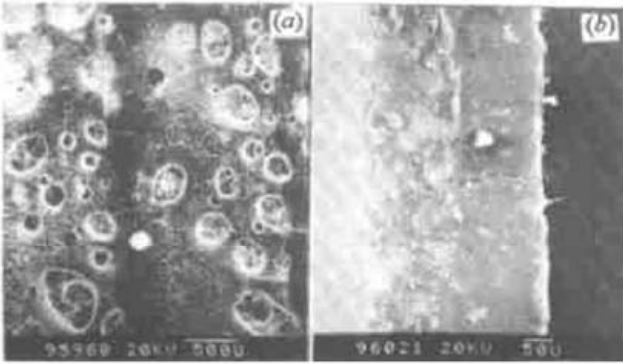


图 3 样品 C3 在 2# 激光处理工艺下的熔化层表面及截面 SEM 形貌

(a) 表面形貌(18×); (b) 截面形貌(90×)

Fig. 3 SEM morphology of C3 coating remelted under 2# condition

(a) surface (18×); (b) cross-section (90×)

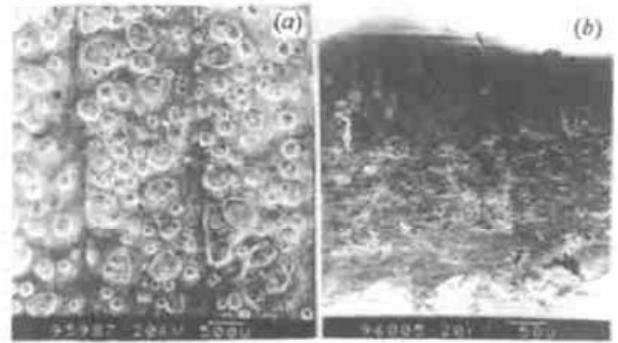


图 4 样品 C4 在 2# 激光处理工艺下的熔化层表面及截面 SEM 形貌

(a) 表面形貌(12×); (b) 截面形貌(200×)

Fig. 4 SEM morphology of C4 coating remelted under 2# condition

(a) surface (12×); (b) cross-section (200×)

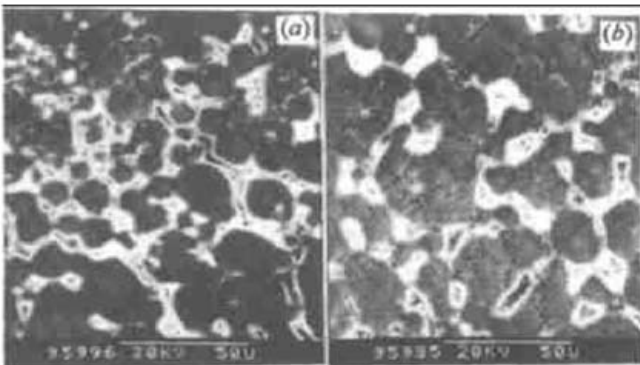


图 5 样品 C3 和 C4 在 1# 激光处理条件下表面形貌比较

(a) C3 样品(400×); (b) C4 样品(400×)

Fig. 5 Surface morphology of C3 and C4 coatings remelted under 1# condition

(a) C3 coating (400×); (b) C4 coating (400×)

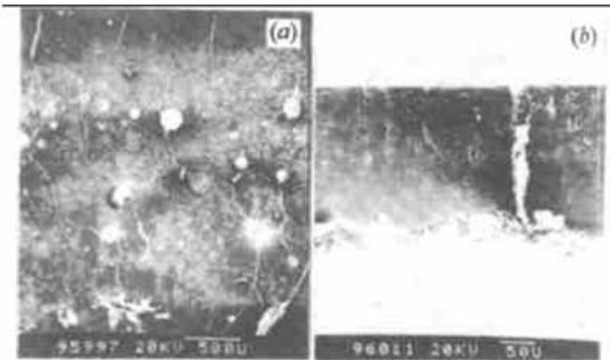


图 6 A3 样品在 5# 激光处理工艺参数下表面和截面形貌

(a) 表面形貌(20×); (b) 截面形貌(45×)

Fig. 6 SEM morphology of A3 coating remelted under 5# condition

(a) surface (20×); (b) cross-section (45×)

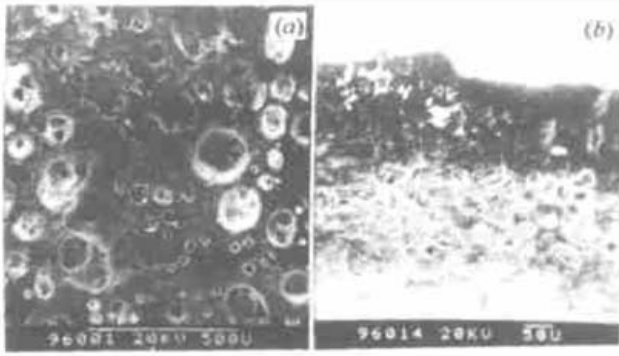


图7 A4样品在5#激光处理工艺参数下表面和截面形貌

(a) 表面形貌(50×); (b) 截面形貌(100×)

Fig. 7 SEM morphology of A4 coating remelted under 5# condition

(a) surface (50×); (b) cross-section (100×)

图5为C3和C4样品在1#激光处理条件下的表面形貌,可见激光能量密度下降,熔化层表面的等轴晶粒间的玻璃质增多,且样品C4比C3的玻璃质多,熔化层表面致密、无裂纹,但熔化层的深度将下降。

对 Al_2O_3 陶瓷涂层来说,比较图6((a),(b))和图7((a),(b))的A3和A4样品在5#激光处理工艺参数下熔化层表面和截面形貌相。可见样品A4由于 SiO_2 的引入,涂层的裂纹数量减少,这与上述AT涂层的结论类似。 Al_2O_3 陶瓷涂层在6#激光条件下处理,由于激光能量密度过高,陶瓷熔化层宏观裂纹较多。

4 分析与讨论

4.1 SiO_2 在等离子喷涂陶瓷涂层中的作用

在等离子火焰温度相同的情况下,对于 Al_2O_3 陶瓷(熔点约 2050°C)来说,相对于 ZrO_2 (熔点 2700°C),其熔点较低,凝固速度减慢,熔滴沉积到基材上后可以在比较充分的展开和铺平之后再凝固,从而颗粒之间的空隙相对较少,如有研究表明AT与 Al_2O_3 陶瓷涂层的连通孔隙率比 ZrO_2 陶瓷涂层的低3倍左右^[8];此外, Al_2O_3 、 TiO_2 与 SiO_2 熔点相近,三者几乎同时凝固。故 SiO_2 的“液相烧结”作用不明显。另外,由于同一原因, SiO_2 难以从陶瓷颗粒缝隙间气化,不会形成特别细微的空隙,从而应力也难以得到进一步松弛。即 SiO_2 的“气化”作用不明显。另一方面,能谱分析表明,在AT与 Al_2O_3 涂层中 SiO_2 与 Al_2O_3 颗粒间几乎不发生反应,这也是 SiO_2 的存在对改善涂层结合程度不明显的另一原因。

在 Al_2O_3 陶瓷中添加 TiO_2 (熔点 1870°C)时,虽然其“液相烧结”作用也不明显,但由于在喷涂时熔态 TiO_2 与 Al_2O_3 可以发生部分固溶,即有一部分 Ti^{4+} 可浸入到 Al_2O_3 的晶格间隙中形成固溶体,同时 TiO_2 还能提高 Al_2O_3 涂层致密度,如加3wt-% SiO_2 的 Al_2O_3 陶瓷涂层即A4样品的孔隙率比加同量 SiO_2 的AT涂层即C4样品的孔隙率明显高,所以 TiO_2 的引入能明显改善涂层的结合程度。另外,在AT涂层中再引入 SiO_2 ,对结合强度的提高作用也不明显。这里仅从成分扩散固溶与“液相烧结”两方面因素解释了添加剂对涂层的增强作用,而事实上影响涂层结合强度还涉及到涂层与添加剂热膨胀系数、弹性模量等性能是否匹配有关,而且情况比较复杂^[9]。

简言之,在喷涂高熔点陶瓷时,如 ZrO_2 ,添加适量低熔点陶瓷 SiO_2 作为添加剂,可以产生明显的“液相烧结”作用;而在低熔点陶瓷中,如 Al_2O_3 ,添加剂“液相烧结”作用不明显;但引入其他能与之反应且能提高涂层致密程度的陶瓷如 TiO_2 是有利的,可提高涂层致密度和结合强度。

4.2 SiO_2 在陶瓷涂层激光重熔中的作用

激光重熔后熔化层常存在裂纹,这是由于激光加热及熔化区冷却不均匀导致的巨大且分布不均匀的应力所引起的。首先激光加热是不均匀的,如在激光光斑中心位置温度最高,且随

激光能量密度的增大而升高, 但激光光斑边缘处的温度总是比较低的. 其次在冷却过程中, 熔化区的凝固首先自固/液界面处开始, 并不断向中心推进, 直到熔化区完全凝固. 这种不均匀冷却产生的应力主要有两个方面的原因: 即 (1) 不均匀加热和不均匀冷却引起的热应力; (2) 局域相变引起的体积变化及涂层熔化后致密化引起的体积变化产生的体积收缩应力. 当应力大到一定的程度必然出现裂纹. 要得到优质的熔化层, 必须对激光光斑直径 (D)、输出功率 (P) 及扫描速率 (V) 三个参数进行优化, 能量密度 $J = P/(V_s \cdot D)$ 把这三个参数联系起来, 是激光材料强化中最重要的参数. 此外引入添加剂也是改善熔化层质量的有效措施.

添加剂 SiO₂ 在 Al₂O₃ 和 AT 陶瓷涂层激光重熔中的作用可以从以下几个方面进行讨论: (1) 因 SiO₂ 玻璃体热膨胀系数为 $5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, 比 AT 陶瓷 $6.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 小得多, 在激光熔化时, 含有 SiO₂ 的 AT 熔体热膨胀系数将降低, 熔化层冷却时的热应力将减小, 这与添加剂 SiO₂ 在 ZrO₂ 涂层激光重熔处理中的作用是相同的^[7]; (2) SiO₂ 的加入, 改变了熔体的粘度等性质, 有细化晶粒的作用^[10]. 比较发现: 加 SiO₂ 的样品其熔化层表面等轴晶粒尺寸较小且分布更均匀, 从而应力较小; (3) 在激光能量密度适宜时 SiO₂ 能形成连续玻璃质塞积在熔化层晶粒间的孔隙处, 可以抑制晶粒长大并松弛应力, 从而抑制裂纹形成并阻碍裂纹扩展. 可见 (2) 与 (3) 是 SiO₂ 添加剂在 AT 和 Al₂O₃ 涂层重熔中的特别作用. 所以选用适当的激光处理工艺和适量的 SiO₂ 添加剂是获得优质熔化层的关键. 但是 SiO₂ 添加量也不宜太多, SiO₂ 易气化, 涂层中较多的孔隙在激光处理时难以消除. 此外, 激光处理时 SiO₂ 会大量气化而留下众多孔隙, 过多的孔隙又会形成相通的裂纹. 由此可见, 激光重熔时, 添加剂 SiO₂ 可以降低 ZrO₂, Al₂O₃ 及 AT 涂层熔化层应力; 对 AT 与 Al₂O₃ 陶瓷涂层, 添加剂 SiO₂ 还能细化晶粒, 形成连续玻璃质抑制晶粒长大, 阻碍裂纹形成与扩展. 所以激光重熔强化处理中添加剂 SiO₂ 的引入是必要的.

另外, 在激光处理时 TiO₂ 与 Al₂O₃ 发生反应生成 TiAl₂O₅, 该物相具有特别大的各向异性线热膨胀系数^[11]. 其垂直于 C 轴的热膨胀系数为 $-2.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 平行于 C 轴的为 $+11.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. 即冷却时垂直 C 轴方向膨胀, 平行于 C 轴方向收缩. 因此在熔化层冷却过程中, 会产生巨大的不对称收缩热应力, 使熔化层易出现裂纹. 所以在 Al₂O₃ 中加入 TiO₂ 对获得无裂纹的熔化层不利. 虽然熔化层中存在少量裂纹, 由于其硬度和致密度的提高, 耐磨性得到极大提高. 其他如 Al₂O₃, TiO₂ 的不同方向的热膨胀系数差别比较小^[11], 冷却时产生的不对称收缩热应力将较小.

5 结 论

(1) 在高熔点 ZrO₂ 陶瓷中引入 SiO₂ 添加剂, 可以产生明显的“液相烧结”作用, 能提高涂层的结合强度, 引入添加剂是必要的; 而在低熔点 Al₂O₃ 陶瓷中添加 SiO₂ 添加剂, 其“液相烧结”作用不明显; 但引入与其有反应的且能提高其致密程度的陶瓷 TiO₂ 是有益的.

(2) 激光重熔时, 在 ZrO₂ 涂层中添加剂 SiO₂ 不仅能降低熔化层的热应力还能阻碍裂纹扩展. 对 Al₂O₃ 陶瓷涂层, 添加剂 SiO₂ 除了上述作用外, 还能细化晶粒, 并在晶粒间的孔隙处形成连续玻璃质, 抑制裂纹形成并阻碍裂纹扩展.

(3) 激光处理时, Al₂O₃ 陶瓷中的 TiO₂ 与其反应生成 TiAl₂O₅, 从而导致熔化层产生巨大的收缩不对称热应力, 使熔化层易出现裂纹. 在 Al₂O₃ 中加入 TiO₂ 对获得无裂纹的熔化层不利.

参 考 文 献

- 1 R. T. R. McGrann, D. J. Greving, J. R. Shadley *et al.*. The effect of coating residual stress on the fatigue life of thermal spray-coated steel and aluminum. *Surface and Coatings Technology*, 1998, **108/109**: 59~ 64
- 2 J. A. Haynes, E. D. Rigney, M. K. Ferber *et al.*. Oxidation and degradation of a plasma-sprayed thermal barrier coating system. *Surface and Coatings Technology*, 1996, **86/87**: 102~ 108
- 3 Yang Yuanzheng, Liu Zhengyi, Luo Chengping *et al.*. Measurements of residual stress and bond strength of plasma sprayed laminated coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1997, **89**: 97~ 100
- 4 Li Yanxiang, Ma Jian. Laser cladding of ceramic coatings on the plasma sprayed aluminum substrate. *Appl. Laser (应用激光)*, 1998, **18**(6): 245~ 248 (in Chinese)
- 5 Liang Gongying, He Belin, Su Junyi *et al.*. Microstructure and wear resistance of laser cladding Ni-WC coating on aluminum alloy. *Chinese J. Lasers (中国激光)*, 1998, **A25**(10): 950~ 954 (in Chinese)
- 6 Chen Hancun, Liu Zhengyi, Zhuang Yuzhi *et al.*. Influence of SiO₂ addition on structures and properties of plasma-sprayed ZrO₂ coating. *Materials Science Progress (材料科学进展)*, 1992, **6**(2): 146~ 151 (in Chinese)
- 7 Chen Hancun, Liu Zhengyi, Chuang Yuzhi. Structure change of plasma sprayed ZrO₂ coating after laser remelting. *Acta Metall. Sinica (金属学报)*, 1993, **29**(8): B358~ 362 (in Chinese)
- 8 Y. Arata, A. Ohmori, Li Changjiu. Electrochemical method to evaluate the connected porosity in ceramic coatings. *Thin Solid Films*, 1988, **156**(2): 315~ 325
- 9 S. Takeuchi, M. Ito, K. Takeda. Modelling of residual stress in plasma-sprayed coatings: effect of substrate temperature. *Surface and Coatings Technology*, 1990, **43/44**: 426~ 435
- 10 W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann. Introduction to Ceramics. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1976. 448~ 515
- 11 W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann. Introduction to Ceramics. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1976. 594

Influences of Additive SiO₂ in Plasma Sprayed Ceramic Coatings and Subsequent Laser Remelting

Yang Yuanzheng

(Materials and Energy College, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090)

Liu Zhengyi Chuang Yuzhi

(Department of Mechanical and Electronic Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The influences of additive SiO₂ in the plasma sprayed ceramic coatings and subsequent laser remelting have been investigated in this paper. The liquid-sintering effect of SiO₂ is considerably obvious in the ceramic coating ZrO₂ of a high melting point, while this effect is not apparent in Al₂O₃ coating possessing a relatively low melting point. During laser remelting, the additive SiO₂ can not only reduce the cooling stress of the remelted layer in ZrO₂ coating, but also hinder the spreading of cracks. While in Al₂O₃ coating, in addition to the above effects, SiO₂ can further make the grain-size distribution more uniform and form a continuous glass-like matter around the grain boundaries, thus the formation and spreading of cracks will be suppressed. As to TiO₂, during laser remelting, it will react with Al₂O₃ transforming into TiAl₂O₅ that possesses a large anisotropic coefficient of expansion, thus it will lead to a big and asymmetrical stress and finally some cracks occur in the remelted layer.

Key words plasma spraying, laser remelting, additive SiO₂, liquid sintering, stress and crack