

文章编号: 0258-7025(2010)03-0858-05

钛合金表面激光熔覆等离子体喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$ 涂层冲蚀磨损性能

高雪松^{1,2} 黄因慧^{1,2} 田宗军^{1,2} 刘志东^{1,2} 沈理达² 王东生²

(¹ 南京航空航天大学江苏省精密与微细制造技术重点实验室, 江苏 南京 210016)
² 南京航空航天大学机电学院, 江苏 南京 210016)

摘要 以钛合金为基体, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$ (质量分数) 为喷涂粉末, 运用激光熔覆等离子体喷涂工艺制备陶瓷涂层。采用喷砂式冲蚀试验机进行冲蚀磨损实验。采用三维视屏显微镜研究涂层磨损表面形貌。并利用 X 射线衍射仪(XRD)对激光熔覆前后涂层的成分进行了分析。结果表明, 激光熔覆过程中, 陶瓷涂层成分均一致密化, 使涂层的抗冲蚀性能提高; 结果也同时阐述了随着冲蚀角的增加, 激光熔覆陶瓷涂层冲蚀量超过等离子体涂层的原因, 提出了陶瓷涂层冲蚀涂层的经验关联式。

关键词 激光技术; 钛合金; 激光熔覆; 等离子体喷涂; $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$; 冲蚀磨损

中图分类号 TG156.99 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103703.0858

Erosive Wear Resistance Behavior of Laser Cladding $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$ Coating Prepared by Plasma Spraying on Titanium Alloy Surface

Gao Xuesong^{1,2} Huang Yinhui^{1,2} Tian Zongjun^{1,2} Liu Zhidong^{1,2}
Shen Lida² Wang Dongsheng²

¹ Jiangsu Key Laboratory of Precision and Micro-Manufacturing Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, Jiangsu 210016, China

² College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, Jiangsu 210016, China

Abstract A ceramic coating on a matrix of titanium alloy was prepared with powdered $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$ (mass fraction) by using laser cladding of plasma-sprayed process. Erosive wear resistance of the ceramic coating was tested with an erosion-blasting machine. The worn surface of coating was observed through a three-dimensional video microscope. The coating's composition before and after laser cladding was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The results show that during the course of laser cladding, the composition of ceramic coating is distributed uniformly and densely, therefore enhancing the coating's anti-erosion performance. The experimental findings explain why with erosion angle increasing, there is more weight-loss in laser cladding coating than in plasma-sprayed coating. The empirical equations of the erosion weight-loss were also obtained.

Key words laser technique; titanium alloy; laser cladding; plasma spray; $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$; erosive wear

1 引 言

钛合金由于具有比强度和刚度高、耐腐蚀性能优异、高温力学性能好的综合性能, 已被广泛应用于

制造先进飞机的发动机风扇、压气机盘及叶片等。然而由于钛合金硬度低、耐磨性能差, 抗固体粒子的冲蚀性能较低, 影响了航空发动机的安全可靠性能。

收稿日期: 2009-03-19; 收到修改稿日期: 2009-05-20

基金项目: 国家自然科学基金(50305010)和江苏省自然科学基金重点项目(BK2004005)资助课题。

作者简介: 高雪松(1983—), 男, 博士研究生, 主要从事特种加工、激光加工技术、纳米材料加工技术以及表面改性技术等方面的研究。E-mail: gaOXuesong_2001@163.com

导师简介: 黄因慧(1945—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事特种加工技术、激光快速成型技术、纳米材料在机械工程的应用等方面的研究。E-mail: hyhlib@nuaa.edu.cn

为提高钛合金的抗冲蚀性能,在其表面涂覆耐冲蚀性能优异的陶瓷涂层,延长发动机的使用寿命,提高工作可靠性,已经成为行业的研究重点^[1,2]。

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$ (质量分数)陶瓷具有硬度高、摩擦系数低、化学稳定性好及优良的耐蚀性,已经成功应用为等离子体喷涂涂层材料^[3]。但是等离子体喷涂涂层的形成过程中,不可避免地存在一些缺点,如喷涂层的层状结构抗热冲击能力差;喷涂材料在化学成分和晶体结构上常处于非平衡状态;界面为机械结合,耐应变性较低;涂层内存在孔隙和空洞,并有氧化物和夹杂等^[4],从而限制了涂层性能的提高。而激光熔覆由于具有能量密度高、材料逐点熔凝、凝固速度快等特点,有利于控制涂层材料晶粒的过度生长、消除涂层内部缺陷,获得良好结构陶瓷涂层^[5]。本文采用激光熔覆等离子体喷涂方法在 TC4 钛合金表面制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$ 陶瓷涂层,研究固体颗粒冲击对钛合金 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$ 涂层抗冲蚀性能的影响,对涂层的抗冲蚀性能做出评价。

2 实 验

2.1 实验材料

实验采用的基体材料为 TC4(Ti-6%Al-4%V)钛合金,其规格为 $\phi 25 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的试件。等离子体喷涂金属粘结层材料为北京矿冶研究总院生产的 NiCoCrAl+2% Y_2O_3 ,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(质量分数)为 Ni-20%Co-18%Cr-15%Al-2% Y_2O_3 。陶瓷材料为 Inframat 公司生产的 Nanox S2613P 型 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$ 纳米结构团聚颗粒,采用料浆喷雾干燥法制备的球状纳米团聚粉末,其形貌如图 1 所示。

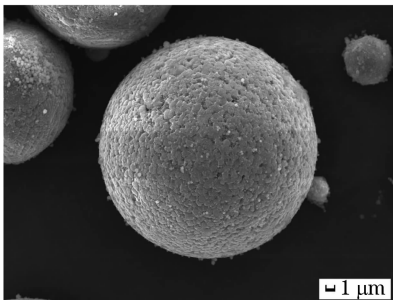


图 1 陶瓷粉末扫描电镜(SEM)形貌

Fig. 1 Scanning-electron microscope (SEM) of ceramic powers

2.2 喷涂及激光熔覆工艺

试验选用美国普莱克斯公司的 3710 型等离子体喷涂系统,SG-100 型等离子体喷枪,原料载气为氩气,辅助气体为氦气,喷涂前对试样表面预先喷砂处理,然后预热至 100 $^{\circ}\text{C}$ 左右,喷涂距离 110 mm,采用亚音速喷涂,枪内送粉;激光熔覆设备为上海团结普瑞玛激光设备有限公司的 SLCF-X12 \times 25 型多功能 CO_2 激光加工机床。采用矩形光斑 5 mm \times 3 mm,加工功率为 500 W,扫描速度为 0.7 m/min。

2.3 冲蚀性能测试方法

用喷砂式冲蚀试验机对涂层进行冲蚀实验。试件由专有夹具固定,该夹具可以直接调节角度 30 $^{\circ}$, 60 $^{\circ}$, 90 $^{\circ}$,并分别以各个角度作为冲蚀角。样品表面与喷嘴的距离为 150 \pm 1 mm。

实验中使用的冲蚀材料为 250 μm 的多角型商用刚玉砂。喷砂速度为 50 m/s,在冲蚀角为 30 $^{\circ}$, 60 $^{\circ}$ 和 90 $^{\circ}$ 下进行冲蚀,采用称重法测定试样的冲蚀失重量。利用灵敏度为 0.01 mg 的分析天平测量失重量。采用三维视屏显微镜观察陶瓷涂层冲蚀后的形貌,利用 X 射线衍射仪(XRD)对激光熔覆前后涂层的成分进行分析。

3 结果及分析

3.1 冲蚀显微形貌

图 2 为不同冲蚀角冲蚀等离子体喷涂层的显微形貌图。从(a)~(c)可以看出,等离子体涂层冲蚀后的涂层留下深浅不一的凹坑,这主要是由于等离子体喷涂工艺自身的特点决定的。等离子体喷涂涂层成疏松多孔状,等离子体喷涂过程中熔融或半熔融状态的粒子在撞击已形成的涂层表面展平成薄片状后,瞬间凝固形成的,片层之间为小面积粘合,在此过程中,由于喷涂粒子的相互搭接堆积、熔融粒子的体积收缩及喷涂时熔融粒子中的气体在涂层冷却至室温后的析出所致^[6]。图中等离子体喷涂形成的涂层组织疏松多孔,涂层致密度差。当砂粒以高速冲击涂层表面时,由于冲击力的作用,涂层上的陶瓷颗粒开始脱落,而使颗粒下方的空隙裸露,随着冲击时间逐渐加长,涂层表面的粗糙度也逐渐增加,最终形成如图所示的凹凸状表面。从图中可以看出,随着冲蚀角的增大,涂层的表面凹坑深度增加,粗糙度变大。

等离子体喷涂层经激光熔覆后的冲蚀形貌如图 3 所示,(a)~(c)分别为冲蚀角在 30 $^{\circ}$, 60 $^{\circ}$ 和 90 $^{\circ}$ 激

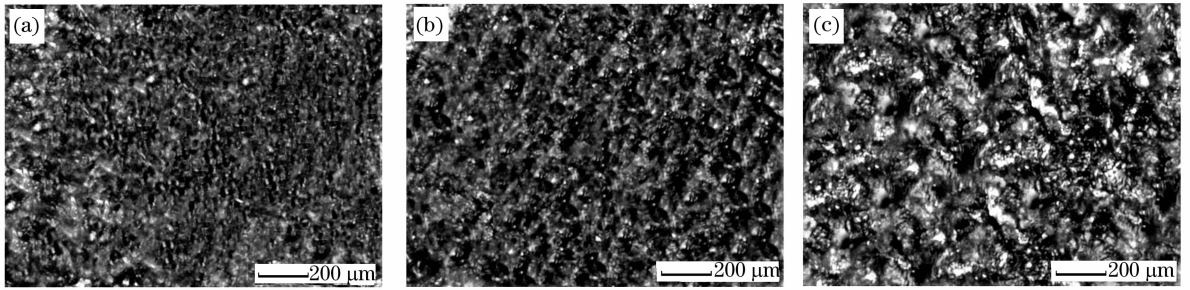


图 2 不同角度冲蚀等离子体喷涂层的显微形貌图

Fig. 2 Surface of erosion-wear micrograph of plasma sprayed layer at impingement angle. (a) 30°; (b) 60°; (c) 90°

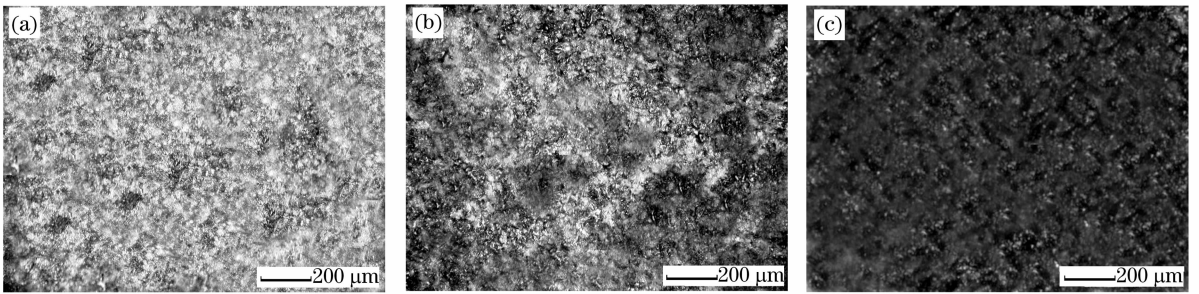


图 3 不同角度冲蚀激光熔覆层的显微形貌图

Fig. 3 Surface of erosion-wear micrograph of laser remelted layer at impingement angle. (a) 30°; (b) 60°; (c) 90°

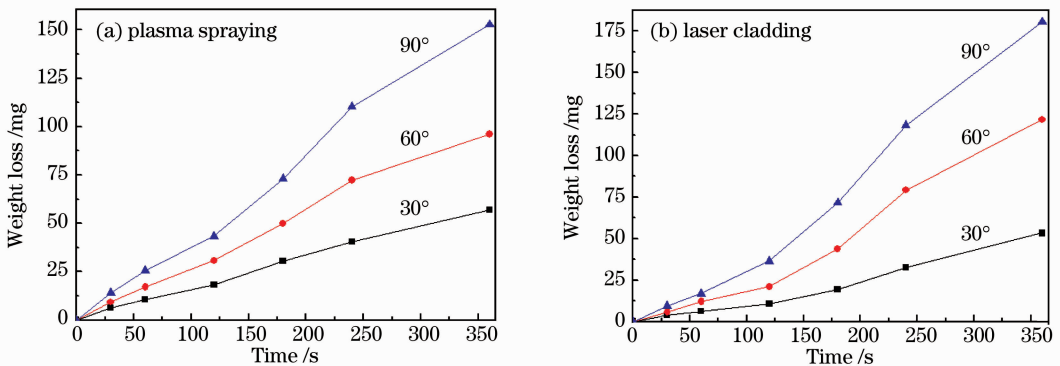


图 4 不同工艺下冲蚀磨损量随冲蚀角的变化

Fig. 4 Erosion weight loss with impingement angle at different processes

光熔覆陶瓷涂层冲蚀后的形貌图。与图 1 相比较, 相同的冲蚀角条件下, 激光熔覆陶瓷涂层表面冲蚀后的表面明显较等离子体喷涂层光滑致密, 表现出良好的表面抗冲蚀能力。随着冲蚀角的增大, 激光熔覆涂层的表面粗糙度也在增大, 但表面出现的凹坑很均匀, 这说明经过激光熔覆后涂层表面的成分分布很均匀, 表面性能得到了明显的提高。

3.2 不同工艺下的冲蚀性能

图 4 为两种不同工艺下陶瓷涂层冲蚀量变化的曲线图。等离子体喷涂涂层冲蚀量随冲蚀角变化如图 4(a) 所示, 随着冲蚀角的增大, 涂层的冲蚀重量明显增加, 呈现出脆性材料的冲蚀特性。根据 I. Finnie 等^[7] 描述的冲蚀角 α 与冲蚀率 W 的数学模

$$W = A \cos 2\alpha \cdot \sin(n\alpha) + B \sin^2 \alpha, \quad (1)$$

式中 n, A, B 为常数, 第一部分为塑性项, 第二部分为脆性项, 本涂层材料为典型的脆性陶瓷材料, 所以 $A = 0$, 在冲蚀条件不变的情况下, 即 B 不变, 材料的冲蚀率取决于 α 。

结合图 4(b) 激光熔覆涂层的冲蚀重量随冲蚀角的变化, 激光熔覆并没有改变脆性材料的冲蚀特性, 涂层冲蚀重量仍然随着冲蚀角的增大而增大, 对冲蚀角的变化没有影响。

对比图 4(a) 与图 4(b) 的冲蚀重量, 在冲蚀的开始阶段, 激光熔覆涂层的冲蚀特性明显好于等离子体喷涂的涂层。随着时间的增加, 材料的冲蚀重量也不断增加, 但在冲蚀角为 90°, 时间在 180 s 以后,

激光熔覆的冲蚀重量超过了等离子体喷涂涂层, 呈现出快速增加状态; 在冲蚀角为 60° , 时间在大约 220 s 以后, 也出现了上述相同状况, 而冲蚀角为 30° 的条件下, 激光熔覆涂层一直保持良好的抗冲蚀特性。

4 讨 论

由测试结果得出, 在冲蚀角为 30° 时, 激光熔覆对涂层的作用很明显, 等离子体涂层在经过激光作用后, 由于激光加热和冷却速度梯度大, 在激光急热急冷的作用下, 消除了等离子体喷涂涂层的层状组织特征, 使晶粒细化, 陶瓷涂层在高温下熔化, 重新

排布, 表面变得光滑。另外, 经过激光熔覆后, 涂层的组分也发生了相应的变化, 对等离子体喷涂试样和激光熔覆试样分别进行 X 射线衍射分析, 结果如图 5 所示。可以看出, 在等离子体涂层中, Al_2O_3 主要以 α 相和 γ 相存在, 与 Al_2TiO_5 相复合成为陶瓷涂层的主要组成成分, 另外掺杂微量的 TiO , 使得涂层的性能不稳定。激光熔覆后涂层的成分如图 5 (b) 所示, 非稳态相的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为了 α 相, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不仅性能稳定, 而且硬度比 γ 相高^[8], 杂质 TiO 熔覆后形成了 Al_2TiO_5 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 Al_2TiO_5 相互交错, 涂层的组织结构更加均匀, 使得涂层的抗冲蚀性能得到了提高。

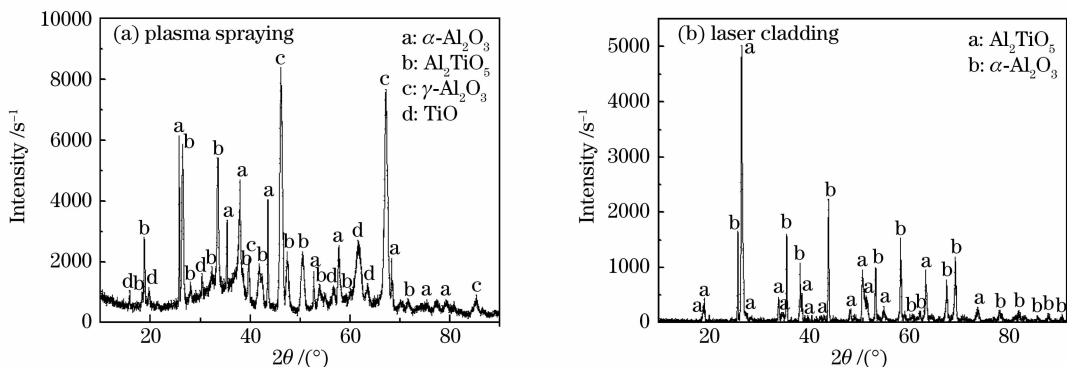


图 5 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\% \text{TiO}_2$ 表面 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD pattern of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\% \text{TiO}_2$ surface

激光熔覆涂层在冲蚀角为 30° 时冲蚀性能得到了提高, 但是同时发现, 随着冲蚀角的增大, 激光熔覆涂层在冲蚀到达一定时间后, 其抗冲蚀性能低于等离子体涂层的抗冲蚀性能, 主要是由于激光熔覆涂层在经过一定时间的冲击后, 产生了剥落, 使其失重量明显增加。

由于陶瓷涂层无论是等离子体喷涂或激光熔覆都存在一定的裂纹, 所以符合陶瓷 Griffith 能量平衡理论^[9], 陶瓷材料断裂的临界应力为

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{(1-\nu^2)\pi c}}, \quad (2)$$

式中 E 为涂层内储存的弹性应变能, γ_s 为陶瓷材料单位面积的断裂表面能, c 为裂纹的半长, ν 为材料系数。

从(2)式中可知陶瓷材料在断裂时的临界应力主要取决于 E, γ_s, c 3 个参数, 等离子体涂层组织虽然疏松多孔, 但孔道细小的弥散分布在涂层内部的空隙, 可以释放一定的应力空间, 缓解涂层的冲蚀力, 而且可以阻止裂纹的扩散^[10]; 相对于激光熔覆涂层, 当涂层在高温熔化时, 由于涂层原有的孔洞结

构致密化, 就会产生一定的收缩应力, 使涂层的内应力加大, 涂层在经过高温骤冷的步骤后, 涂层的内应力进一步加大, 激光熔覆涂层的内应力大, 所以激光熔覆涂层内储存的弹性应变能与单位面积的断裂表面能都将小于等离子体喷涂涂层, 而相反裂纹的半长 c 大于等离子体涂层, 所以在理想状态下, 可以转化为等离子体涂层的剥落临界应力将大于激光熔覆涂层。

在冲蚀磨粒不变的条件下涂层所受的冲蚀力为

$$F = ma \sin \alpha, \quad (3)$$

式中 m 为冲蚀磨粒质量, a 为磨粒冲蚀加速度, α 为冲蚀角。

由(3)式可知, 在大量粒子冲蚀的条件下, 冲蚀磨粒质量 m 可以认为恒定, 所以冲蚀力 F 随着冲蚀角的增大而增大, 当冲蚀角为 30° 时, 涂层所受的冲蚀力较小, 涂层只是受疲劳应力产生剥落, 这时激光熔覆涂层显示出了良好的抗疲劳冲蚀能力; 而当冲蚀角增大时 ($60^\circ, 90^\circ$), 涂层所受的冲蚀力 F 也相应地增大, 达到了激光熔覆涂层的断裂临界应力, 一定时间后, 涂层率先产生断裂剥落, 冲蚀率明显增大,

抗冲蚀性能低于等离子体喷涂涂层。

综上所述,由于实验所选用的冲蚀速度及冲蚀颗粒大,所以冲蚀力较高,在随着冲蚀角增大的过程中,冲蚀应力超过了涂层的内应力的临界值,使涂层剥落严重。但是在实际应用中,钛合金涂层表面在工作环境中所受的冲蚀颗粒粒径较小,冲蚀角及速度都在激光熔覆涂层的控制范围内^[11],所以激光熔覆可使等离子体喷涂涂层抗冲蚀性能显著提高。

5 结 论

1) 在冲蚀试验中,随着冲蚀角的增加,两种陶瓷涂层的冲蚀率增加,最大冲蚀角为 90°。

2) 激光熔覆工艺使得等离子体喷涂层的材料成分均一化,消除了涂层的孔洞特性,使涂层组织致密化,涂层表面展现出了极好的抗冲蚀性能。

3) 提出了陶瓷涂层冲蚀的经验关联式,只要根据工作环境,冲蚀应力不超过激光熔覆涂层最大内应力的极限值,激光熔覆涂层的抗冲蚀性能能够显著提高。

参 考 文 献

- Muthukannan Duraiselvam, Rolf Galun, Volker Wesling. Cavitation erosion resistance of Ti6Al4V laser alloyed with TiC-reinforced dual phase intermetallic matrix composites [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, **454-455**:63~68
- Sun Ronglu, Liu Yong, Yang Dezhuan. Microstructure and tribological properties of NiCrBSi-TiC laser clad layer on titanium alloy substrate [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(7): 659~662
孙荣禄,刘勇,杨德庄. 钛合金表面激光熔覆 NiCrBSi-TiC 复合涂层的组织和摩擦磨损性能[J]. *中国激光*, 2003, **30**(7): 659~662

- M. Harju, M. Järn, P. Dahlsten *et al.*. Influence of long-term aqueous exposure on surface properties of plasma sprayed oxides Al₂O₃, TiO₂ and their mixture Al₂O₃-13TiO₂ [J]. *Applied Surface Science*, 2008, **254**(22):7272~7279
- Yang Yunzheng, Liu Zhengyi, Zhuang Yuzhi. Influences of additive SiO₂ in plasma sprayed ceramic coatings and subsequent laser remelting [J]. *Chinese J. Lasers*, 2000, **A27**(10):947~952
杨元政,刘正义,庄育志. 添加剂 SiO₂ 在等离子喷涂陶瓷涂层及其激光重熔中的作用研究[J]. *中国激光*, 2000, **A27**(10): 947~952
- Wang Dongsheng, Tian Zongjun, Shen Lida *et al.*. Research development of nanostructured coatings prepared by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(11):1698~1709
王东生,田宗军,沈理达等. 激光表面熔覆制备纳米结构涂层的研究进展[J]. *中国激光*, 2008, **35**(11):1698~1709
- Z. M. Qi, A. Amadas, S. Kiyama. Evaluation of thermal shock strength of thermal sprayed coatings by laser irradiation technique [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 1998, **110**(1):73~80
- Liu Yang, Liu Ronghua, Li Shu *et al.*. Erosion resistant behavior of new SiC reinforced ceramic [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2006, **20**(6):657~664
刘阳,刘荣华,李曙等. 新型 SiC 复合陶瓷的耐冲蚀性能[J]. *材料研究学报*, 2006, **20**(6):657~664
- J. Wood, M. J. Alldrick, J. M. Winterbottom. Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) study of ethyne hydrogenation on Pd/Al₂O₃ [J]. *Catalysis Today*, 2007, **128**(1-2):52~62
- Tian Xinli, Wang Aibing. Theory and Technology of Engineering Ceramic Machining [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2006
田欣利,王爱兵. 工程陶瓷加工的理论与技术[M]. 北京:国防工业出版社, 2006
- Chen Zhiyong. Experimental research on the preparation technology of high-temperature oxidation resistance coating on TiAl alloy surface [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2008
陈志勇. 钛铝合金表面涂层工艺与高温抗氧化性能的试验研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2008
- Pan Mu, Luo Zhiping. Erosion of materials [J]. *Materials Science & Engineering*, 1999, **17**(3):92~96
潘牧,罗志平. 材料的冲蚀问题[J]. *材料科学与工程*, 1999, **17**(3):92~96