

激光熔覆 Al_2O_3 -13% TiO_2 陶瓷层制备及其 抗热震性能

高雪松^{1,2} 田宗军^{2*} 沈理达² 刘志东² 黄因慧²

(¹东南大学机械工程学院, 江苏 南京 210018
²南京航空航天大学机电学院, 江苏 南京 210016)

摘要 利用高频感应辅助激光熔覆技术在镍基高温合金基体上制备了 $\text{NiCoCrAl-Y}_2\text{O}_3$ 黏结层及 Al_2O_3 -13% TiO_2 (质量分数)陶瓷层。通过扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射仪分析了涂层的微观结构。实验结果表明,在高频感应辅助激光的作用下,基体与黏结层、黏结层与陶瓷层之间的界面均展现了良好的结合特性,具有明显的界面扩散现象。陶瓷层在激光的作用下形成了三维网状结构,该结构使得陶瓷材料中的 TiO_2 材料与 Al_2O_3 材料均匀分布,减少了因不同材料聚集所产生的内应力。同时对涂层进行了热震实验,结果证明了利用高频感应辅助激光熔覆技术制备的 Al_2O_3 -13% TiO_2 陶瓷层具有良好的抗热震性能,适合工作于高温环境。

关键词 激光技术; Al_2O_3 -13% TiO_2 ; 激光熔覆; 高频感应; 微观结构; 热震性能

中图分类号 TQ153.12 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.0203006

Study on Al_2O_3 -13% TiO_2 Coatings Prepared by Laser Cladding and Thermal Shock Resistance

Gao Xuesong^{1,2} Tian Zongjun² Shen Lida² Liu Zhidong² Huang Yinhui²

¹School of Mechanical Engineering, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210018, China

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

Abstract $\text{NiCoCrAl-Y}_2\text{O}_3$ and Al_2O_3 -13% TiO_2 (mass fraction) coatings, formed with means of laser cladding on nickel-based alloy, are heated using high frequency induction sources. The coating and the cross-section are analysed by SEM, XRD, and EDS respectively. The results show that, $\text{MCrAlY/Al}_2\text{O}_3$ -13% TiO_2 ceramic coating has an excellent chemical combination due to elements obvious diffused in the interface. It is found that Al_2O_3 -rich submicron particles embedded in the TiO_2 -rich matrix, three-dimensional net structure formed in ceramic coating, which could decrease inner stress between different materials. Meanwhile, thermal shock experiment of samples is tested which shows that Al_2O_3 -13% TiO_2 ceramic coating have excellent high temperature property.

Key words laser technique; Al_2O_3 -13% TiO_2 ; laser cladding; high frequency induction; thermal shock resistance

OCIS codes 350.3390; 160.4330; 310.3840

1 引 言

Al_2O_3 -13% TiO_2 (13%为质量分数,下同)陶瓷

材料由于具有优异的耐磨、耐蚀、耐热、抗高温氧化性能及较低的价格,已成为金属防护涂层的首选^[1]。

收稿日期: 2011-09-05; **收到修改稿日期**: 2011-11-09

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: gaouxuesong_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

* **通信联系人**。E-mail: tianzj2nuaa.edu.cn

但 Al_2O_3 -13% TiO_2 陶瓷涂层材料热膨胀系数较低,与金属基体材料在物理性能方面存在较大差异,使得现有表面技术在基体表面制备的陶瓷涂层结合力较低。在高温环境中,涂层在温度变化中会产生较大内应力,容易剥落。

激光熔覆技术具有能量高、时间短、效率高等特性,并且其烧结制品结构致密、晶粒细小^[2,3],而晶粒的大小是影响陶瓷材料性能最重要的因素之一^[4,5]。所以激光烧结陶瓷材料一直被认为是控制陶瓷晶粒一种有潜质的方法。因此,如何利用激光熔覆技术制备高性能 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层成为需要解决的问题^[6]。

针对上述问题,本文利用高频辅助激光熔覆的方法在镍基高温合金表面制备了 Al_2O_3 -13% TiO_2

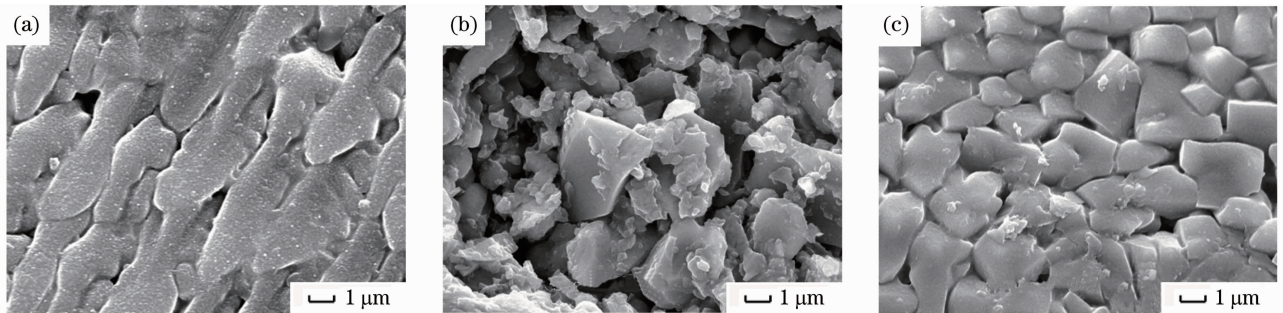


图1 不同种类 Al_2O_3 -13% TiO_2 激光烧结试样。(a) 10~45 μm 常规粉末;(b) 80~110 μm 常规粉末;
(c) 10~50 μm 的纳米团聚体粉末

Fig.1 Microstructures of the laser sintered samples with different sizes. (a) 10~45 μm conventional powder;
(b) 80~110 μm conventional powder; (c) 10~50 μm nano-agglomerates

图1(a)为 10~45 μm 常规陶瓷粉烧结试样微观形貌图,从图中可以看出,晶粒之间界面不明显,其生长方向受到激光温度场的影响,与温度梯度变化方向相一致;图1(b)为 80~110 μm 常规陶瓷粉烧结试样的微观形貌图,图中烧结组织结构疏松,不够致密,颗粒形状在激光作用下大小不一,存在大面积的晶界缺陷。这说明此颗粒尺寸下,陶瓷块体成型困难,陶瓷颗粒间很难形成有效的烧结区;图1(c)为 10~50 μm 的纳米团聚体粉末烧结试样的微观形貌图,图中结构致密,颗粒细小,排列规则,具有很好的成型性能。通过对上述陶瓷粉末的烧结结果的分析可知,纳米团聚体粉末虽然晶粒长大,但其体现出了良好的成型性能,所以选用 10~50 μm 的纳米团聚体粉末(纳米颗粒尺寸为 30~80 nm)作为陶瓷涂层材料。

2.2 工艺参数

激光熔覆陶瓷涂层关键问题在于涂层的裂纹和结合力。一方面,由于陶瓷材料的热物理参数与金

陶瓷涂层,并对其微观结构及抗热震性能进行分析,讨论了激光熔覆方法在制备 Al_2O_3 -13% TiO_2 陶瓷涂层过程中的优势。

2 实验材料及成型过程工艺

2.1 实验材料选择

选用 GH4169 高温合金为基体材料,将其切割为 $\phi 2.5 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 圆形试样,并对其表面进行打磨、去油处理;选用 Al_2O_3 -13% TiO_2 粉体作为陶瓷涂层材料。为使陶瓷材料具有最好的烧结性能,选用了尺寸为 10~45 μm 、80~110 μm 的常规 Al_2O_3 -13% TiO_2 粉末和 10~50 μm 的纳米团聚体粉末(纳米颗粒尺寸为 30~80 nm)进行激光预烧结合实验,其结果如图1所示。

属基体相差较大,在凝固收缩时会产生拉应力,当拉应力大于材料的抗拉极限时,就会在涂层中产生裂纹,而高温陶瓷涂层要对陶瓷层厚度更加严格,随着厚度的增加,产生的应力裂纹就更多;另一方面,由于陶瓷材料与基体金属在结构上差异较大,两者的润湿性不好,当进行激光熔覆时,二者之间很难形成冶金结合,并且残余应力较大,严重地影响了涂层和基体的结合强度。在高温多次热震环境中,容易剥落^[7]。

针对上述问题,本文展开了如下研究。首先,在实验的过程中,为改善陶瓷材料的烧结性能,增加陶瓷材料内部的烧结活性,利用冷等静压的方法提高陶瓷层的致密度,以使在激光熔覆的过程中,可以有效提高陶瓷材料之间的烧结速率;同时,利用高频辅助加热辅助工艺,如图2所示,降低了反应区的温度梯度,从而减少了激光熔覆过程中由温度产生的热应力,提高了陶瓷材料的烧结质量。

其次,由于陶瓷材料与基体金属之间的润湿性

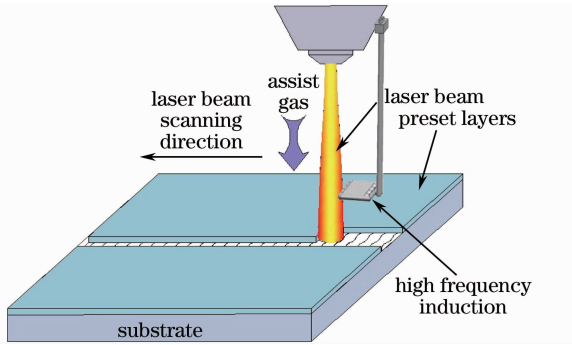


图2 高频感应辅助激光熔覆示意图

Fig. 2 Schematic of laser cladding process

较差,所以选用 $\text{MCoCrAl-Y}_2\text{O}_3$ 材料作为黏结层, $\text{MCoCrAl-Y}_2\text{O}_3$ 材料的物理性能介于陶瓷材料与基体金属之间,可以有效地减少二者之间的物理性能差异,提高材料之间的润湿性及匹配程度。黏结层材

料为北京矿冶研究总院金属材料所生产的由 Y_2O_3 弥散的 NiCoCrAl 超合金粉末,其尺寸分布范围为 $45\sim 105\ \mu\text{m}$ 。表1所示为陶瓷涂层制备的工艺参数,利用上述工艺参数逐一制备黏结层[图3(a)]和陶瓷层[图3(b)]。

表1 高频感应辅助激光重熔工艺参数

Table 1 Parameters of laser cladding heated by using high frequency induction sources

Coating	Bond coating	Ceramic coating
Laser power /W	1000	800
Beam radius /mm	1	3
Scanning speed /(mm/min)	900	1200
Scanning interval /mm	0.8	2.5
High frequency heat power /W	20	35
Coil diameter /mm	40	40

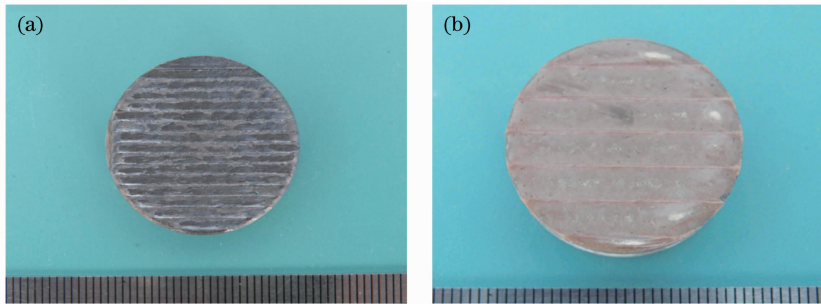
图3 高频感应辅助激光熔技术制备的试样。(a) $\text{NiCoCrAl-Y}_2\text{O}_3$ 黏结层;(b) Al_2O_3 -13% TiO_2 陶瓷层

Fig. 3 Specimen prepared through laser cladding heated by using high frequency induction sources.

(a) $\text{NiCoCrAl-Y}_2\text{O}_3$ bond coating; (a) Al_2O_3 -13% TiO_2 ceramic coating

涂层的热震实验按照航空工业标准 HB7269-96 进行测试。热震试样尺寸为 $\phi 25\ \text{mm} \times 8\ \text{mm}$ 的圆型试样,将两组试样在 SX2-10-12 箱式电阻炉中加热至 $1100\ \text{C}$,在炉中保温时间为 $15\ \text{min}$,迅速从炉中取出水淬冷却,同时对试样表面情况进行观察,重复这一过程直至试样失效。实验的失效判据为,1) 涂层表面开始出现明显的裂纹或局部剥落;2) 涂层表面 10% 以上面积剥落。

3 涂层界面的微观结构

图4为激光熔覆试样的横截面显微形貌。图4(a)从左至右分别为 Al_2O_3 -13% TiO_2 陶瓷层, MCoCrAlY 黏结层及镍基高温合金基体。在高频感应辅助激光熔覆的作用下,陶瓷层、黏结层及基体间结合紧密,没有明显的微裂纹。图4(b)为横截面的背散射图像。利用背散射可以对涂层进行形貌衬度分析,进而可以清晰地看出陶瓷层与黏结层、黏结层与

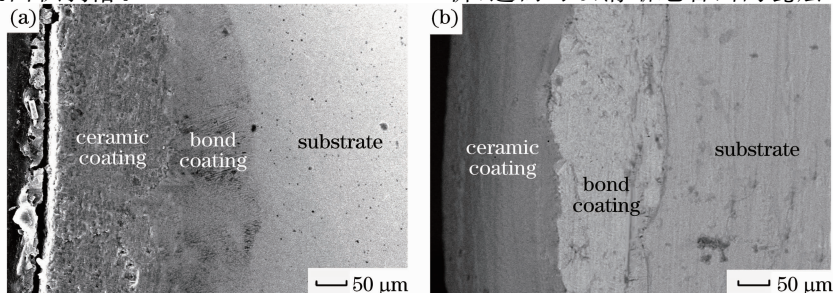


图4 熔覆试样的横截面显微形貌图。(a)二次电子成像图;(b)背散射成像图

Fig. 4 Cross-sectional morphology of the coating. (a) Secondary electron image; (b) back scatter image

基体之间的结合界面,陶瓷层的厚度达到 150 μm 左右,黏结层的厚度约为 120 μm ,层与层之间的界面过渡良好。

黏结层与基体界面的高倍形貌图如图 5(a) 所示。试样从左至右分别为黏结层、热影响区、基体三部分。由图 5(a) 可知热影响区明显,说明在激光高

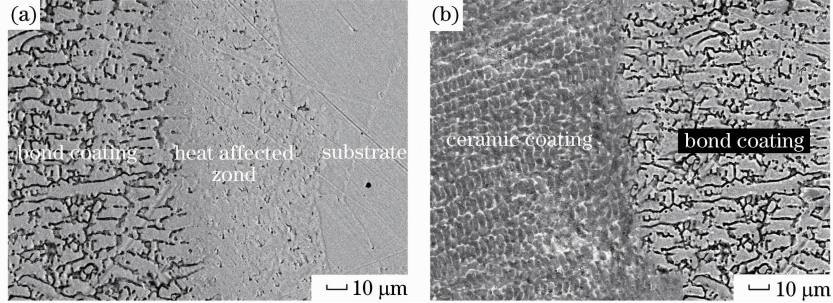


图 5 涂层界面的高倍形貌图。(a)黏结层/基体;(b)陶瓷层/黏结层

Fig. 5 High magnification of cross-sectional of the coating. (a) Bond coating/substrate; (b) ceramic coating/bond coating

图 5(b) 为陶瓷层与黏结层界面的高倍放大图。由图 5(b) 可知,陶瓷层与黏结层界面结合非常紧密,并且图中陶瓷层相邻的晶粒粘连在一起,成三维网状或骨骼状结构,点能谱分析结果表明图中黑色颗粒部分(为 Al 元素)质量分数高达 68.3%,而周边的三维白色部分(为 Ti 元素)质量分数达 36.52%。这主要是在激光高能作用下,产生的颗粒重排现象。其过程如图 6 所示。

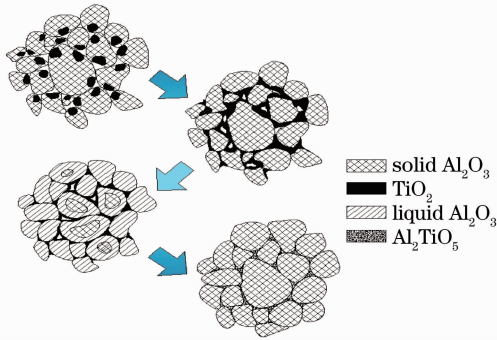


图 6 陶瓷材料熔覆过程原理图

Fig. 6 Schematic of the microstructural evolution model indicating the evolution of the ceramic powders

陶瓷粉末体系由于瞬时高温的作用,由固相转变为液相。由于 TiO_2 熔点较 Al_2O_3 陶瓷低 300 $^\circ\text{C}$ 左右^[8,9],由液相烧结理论可知,团聚体颗粒中 TiO_2 相由于熔点较低首先由固相转变为液相而打破原有团聚体材料的分布格局, TiO_2 液相的流动促使团聚体中的颗粒滑动、旋转,并进行重新排布。而伴随着温度的升高, Al_2O_3 颗粒也将发生局部熔化,这样团聚体颗粒将在周边液相的冲击下打碎,进行二次重排,致密度升高^[10]。但由于温度的突然降低,晶体开始

能作用下,黏结层材料与基体金属之间发生元素扩散并形成冶金结合。而黏结层在高频感应辅助的作用下,并没有呈现出激光熔覆作用下特有的定向枝晶结构,说明在熔覆过程中,温度场发生了改变,使得涂层的温度梯度降低,有利于黏结层材料成型过程中的应力释放,改善黏结层的连接性能。

由液相转变为固相,周边较大的 Al_2O_3 颗粒将作为核长大,而 Al_2O_3 与 TiO_2 液相将转变为固相组织而包围在已长大的 Al_2O_3 颗粒周围,从而使整个陶瓷相组织达到致密,形成最终如图 5(b) 所示的三维网状结构。三维网状结构使得涂层中的 Al_2O_3 与 TiO_2 成分可以均匀分布,减少了因不同材料聚集所产生的内应力,同时三维网状结构可以均匀地承受涂层的应力变化,能够有效提高陶瓷层的热震性能^[11,12]。

图 7 为激光熔覆 Al_2O_3 -13% TiO_2 陶瓷层/ $\text{NiCoCrAl-Y}_2\text{O}_3$ 黏结层界面元素分布情况。

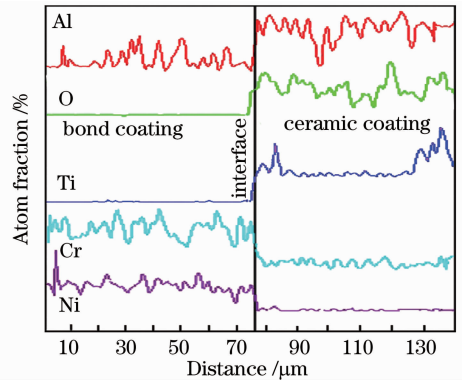


图 7 陶瓷层与黏结层界面结合处的线扫描结果

Fig. 7 Line-scan result at the interface between the ceramic coating and the bond coating

黏结层中主要为 Ni、Cr 元素,陶瓷层中主要为 Al、O、Ti 三种元素。由线扫描情况可知,图中各元素的分布波动较大,主要是由于在激光作用过程中,元素容易偏析所产生,同时各元素在界面结合处均存在明显的梯度过渡。分析图中的各元素面扫描情况可知,陶瓷层中的 Al 元素在界面结合处浓度较

高,发生了明显的偏聚现象,说明陶瓷层中的 Al 元素在界面形成过程中起到了一定的作用;而在界面结合处的黏结层中发现了一定量的 O 元素和 Ti 元素,其中 O 元素含量较多,相对的 Ti 元素只有少量;而对于黏结层中的 Ni、Cr 两种元素,存在着明显的向陶瓷层的扩散现象。总体来说,在高频感应辅助激光熔覆的作用下,黏结层与陶瓷层之间的扩散现象明显,成分过渡区较宽,可以显著提高陶瓷层与黏结层的结合强度。

4 涂层的抗热震性能

图 8 为熔覆试样在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下热震后表面宏观

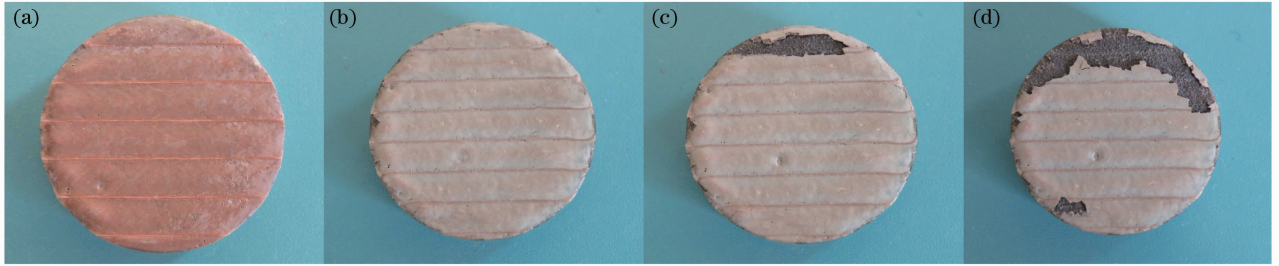


图 8 涂层试样 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 热震后表面宏观形貌。(a)热震 10 次;(b)热震 42 次;(c)热震 53 次;(d)热震 68 次

Fig. 8 Photograph of the coating after thermal shock experiment at $1100\text{ }^\circ\text{C}$. (a) 10 thermal cycling;

(b) 42 thermal cycling; (c) 53 thermal cycling; (d) 68 thermal cycling

图 9 为试样热震失效后的表面微观形貌图。在未剥落区域的表面[图 9(a)],并没有形成陶瓷相特有的表面“龟”裂纹,即网状裂纹,而是仅有少量分布着的交叉微细裂纹。这些微裂纹已经被证实为应力释放源^[13],可以提高涂层的抗热震性能,其主要是由于在激光作用下陶瓷材料形成致密的柱状晶组织,晶粒细小,使得陶瓷的韧性增加,裂纹不易沿着

形貌。图 8(a)为热震试样在经历 10 次热震后的表面形貌,可以看出其表面基本没有变化;而在经历了 42 次热震实验后,涂层表面出现如图 8(b)所示的边角剥落,随着热震次数的增加,涂层表面仍然没有出现明显的宏观裂纹,而是仍然以边角开裂的形式剥落[图 8(c)];在热震 68 次后剥落面积超过了涂层表面 10% 的面积,从而认为涂层热震失效,如图 8(d)所示。失效试样没有出现一次性的整体脱落,而是小面积最终叠加产生的失效,说明该陶瓷层附着力较高,涂层在热震过程中是在纵向裂纹与横向裂纹共同作用导致涂层的剥落。

同一方向断裂,所以试样的抗热震性能较优越,在经过 68 次热震后才失效。图 9(b)为剥落区域的表面微观形貌图。从图中可以看出其断面呈锯齿状,在每个“齿根”都连接着一条微裂纹,这说明该断裂是由纵向裂纹的扩展所引起的,并不是由于陶瓷层的水平开裂引起的。

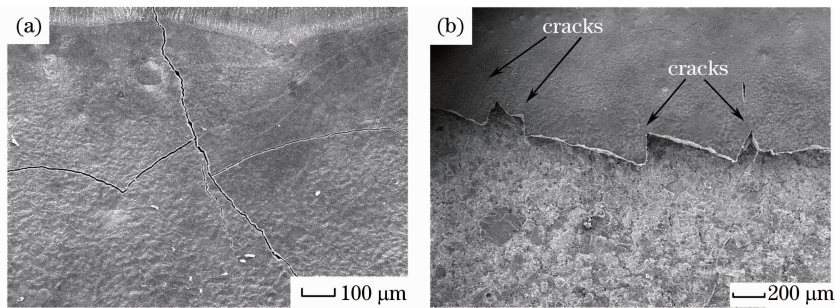


图 9 热震失效样件表面微观形貌图。(a)未剥落区域;(b)局部大面积剥落区域

Fig. 9 SEM image of failed coating surface after thermal shock. (a) Retained on the bond coating; (b) spalling zone

从热震实验结果可以看出,高频感应辅助激光熔覆技术所制备 Al_2O_3 -13% TiO_2 的陶瓷涂层显示出了良好的抗热震性能,适于在高温复杂环境下工作。

5 结 论

1) 利用高频感应辅助激光熔覆的方法,在镍基高温合金表面成功制备 Al_2O_3 -13% TiO_2 的陶瓷涂层,涂层中各层结合紧密,熔覆效果较好,陶瓷层/黏

结层/基体之间发生了有效的元素扩散,可有效地增加涂层之间结合强度;

2) 在激光高能的作用下, TiO_2 作为陶瓷材料增韧介质和导热介质,与 Al_2O_3 共同作用形成了三维网状结构,在提高了陶瓷涂层的韧性与致密度的同时,降低了不同材料聚集的内应力,减少了微裂纹的产生;

3) 热震实验结果表明,所制备的 Al_2O_3 -13% TiO_2 的陶瓷涂层显示出了良好的抗热震性能和结合强度,其热震机理与普通陶瓷涂层不同,体现出了再激光熔覆条件下形成的结构对热震性能的影响。

参 考 文 献

- 1 M. Harju, M. Järn, P. Dahlsten *et al.*. Influence of long-term aqueous exposure on surface properties of plasma sprayed oxides Al_2O_3 , TiO_2 and their mixture Al_2O_3 -13 TiO_2 [J]. *Applied Surface Science*, 2008, **254**(22): 7272~7279
- 2 Yanlu Huang, Yongqiang Yang, Guoqiang Wei *et al.*. Boundary coupled dual-equation numerical simulation on mass transfer in the process of laser cladding[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(5): 356~360
- 3 Wang Zhen, Liu Qibin, Xiao Ming *et al.*. Effect of different Nd_2O_3 contents on performances of rare earth active bioceramic gradient coating produced by wide-band laser cladding[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(5): 186~191
汪震, 刘其斌, 肖明等. Nd_2O_3 含量对宽带激光熔覆生物活性稀土梯度涂层性能的影响[J]. *中国激光*, 2011, **38**(5): 186~191
- 4 M. B. Park, S. J. Hwang, N. H. Cho. Effect of the grain size and chemical features on the phase transition and physical characteristics of nano-grained BaTiO_3 ceramics[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2003, **99**(1-3): 155~158
- 5 Zeng Tao, Dong Xianlin, Mao Chaoliang. Effects of porosity and grain size s on the dielectric and piezoelectric properties of porous PZT ceramic sand their mechanism [J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(6): 3073~3078
- 6 Wang Dongsheng, Tian Zongjun, Shen Lida *et al.*. Numerical simulation on the temperature field and microstructure analysis of laser remelting composite ceramic coating on TiAl alloy surface [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(1): 224~230
王东生, 田宗军, 沈理达等. TiAl 合金表面激光重熔复合陶瓷涂层温度场数值模拟及组织分析[J]. *中国激光*, 2009, **36**(1): 224~230
- 7 J. G. David. An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics [M]. London: Cambridge University Press, 1998, 210~231
- 8 V. Sabari, R. Sarathi, S. R. Chakravarthy *et al.*. Studies on production and characterization of nano- Al_2O_3 powder using wire explosion technique[J]. *Mater. Lett.*, 2004, **58**(6): 1047~1050
- 9 Y. H. Zhang, A. Weidenkaff, R. A. Relle. Mesoporous structure and phase transition of nanocrystalline TiO_2 [J]. *Materials Letters*, 2002, **54**(5-6): 375~381
- 10 D. D. Gu, Y. F. Shen, J. Xiao. Influence of processing parameters on particulate dispersion in direct laser sintered WC-Cop/Cu MMCs[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2008, **26**(5): 411~422
- 11 Y. Wang, W. Tian, Y. Yang. Thermal shock behavior of nanostructured and conventional Al_2O_3 /13% TiO_2 coatings fabricated by plasma spraying [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, **201**(8): 7746~7753
- 12 Wang Dongsheng, Tian Zongjun, Shen Lida *et al.*. Microstructural characteristics and formation mechanism of Al_2O_3 -13% TiO_2 coatings plasma-sprayed with nanostructured agglomerated powders[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, **203**(10-11): 1298~1303
- 13 I. Levin, W. D. Kaplan, D. G. Brandon *et al.*. Effect of SiC submicrometer particle size and content on fracture toughness of Al_2O_3 -SiC " nano composite" [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, **78**(1): 254~256

栏目编辑:宋梅梅