

氧化锆增韧机制在激光熔覆技术中的应用

张维平 路董华 余娟娟 张 珊 刘莎莎

(大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘要 陶瓷粉末氧化锆在激光熔覆技术中的主要增韧机制有相变增韧和弥散增韧, 将其作为增韧相以适当的比例添加到钴基合金粉末(Stellite-6)中, 选择合适的工艺参数, 在钛合金 TA15 表面制备出了掺杂 5%(质量分数)氧化锆的钴基合金涂层。实验结果表明: 含有氧化锆的钴基合金涂层的晶粒得到细化, 组织均匀分布, 涂层的致密度得到提高; 含有氧化锆熔覆层中的裂纹得到了修复, 熔覆层的组织性能得到改善, X 射线衍射的分析也证实了熔覆层中存在单斜相的氧化锆, 即发生了相变增韧; 同时氧化锆的加入提高了熔覆层的显微硬度和耐磨性, 从而为改善激光熔覆层的性能提供了一定的参考。

关键词 激光光学; 激光熔覆; 增韧机制; 氧化锆; 显微硬度; 耐磨性

中图分类号 TG174.44 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.1103008

Application of Zirconia Toughening Mechanism on Laser Cladding

Zhang Weiping Lu Donghua Yu Juanjuan Zhang Shan Liu Shasha

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

Abstract Transformation toughening and dispersion toughening are the main toughening mechanisms on zirconia. Zirconia is used as the toughening phase of laser cladding layer, and the TA15 titanium alloy is selected as substrate on which the cobalt-based composite powder (Stellite-6) with 5% (mass fraction) of ZrO_2 is cladded. The results indicate that zirconia can refine and purify the microstructure of the coating and improve compactness of the coating to some extent. Moreover, the cracks which appear in the coating have been repaired, the microstructure of the coating has been improved. The X-ray diffraction spectrum has proved phase structure of zirconia ceramic in the coating is monoclinic, which has indicated the appearance of transformation toughening. The microhardness and wear resistance of the coating have been improved with the addition of zirconia. This study offers some references for improving the quality of laser cladding layer.

Key words laser optics; laser cladding; toughening mechanism; zirconia; microhardness; wear resistance

OCIS codes 160.3900; 140.3390; 350.3390; 350.3850

1 引言

钛合金因其高强度、低密度以及优异的高温性能和耐腐蚀性能, 被广泛应用于航空航天、石油化工、机械制造等领域。但钛合金硬度低、耐磨性能差等缺点阻碍了它在摩擦构件领域中的应用。激光熔覆技术是利用高能激光束在金属表面形成一层硬度高、热稳定性好、耐磨性优异且可与基体形成良好冶金涂层的一项技术^[1-2]。具有良好耐磨性和耐高温

性能的钴基合金粉末被选为涂层材料, 用来改善钛合金表面的耐磨性及显微硬度^[3-4]。

激光熔覆是一种新型金属表面改性技术, 它具有快速产生凝固组织、工件畸变小、熔覆材料范围广、便于自动化控制等特点, 因此具有广泛的应用前景^[5-7]。然而由于激光熔覆层的快速凝固、基体与涂层物理性能(热膨胀系数)的不同, 导致残余热应力裂纹的产生及扩展, 同时伴随气孔的出现^[8-9]。

收稿日期: 2014-04-12; **收到修改稿日期**: 2014-05-14

基金项目: 大连市科技计划(2006A10GX063)

作者简介: 路董华(1987—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光表面改性及金属基复合材料制备等方面的研究。

E-mail: ludonghua1@126.com

导师简介: 张维平(1964—), 男, 博士, 教授, 主要从事金属基复合材料、金属材料表面激光改性、电火花材料表面加工等方面的研究。E-mail: zhangwp@dlut.edu.cn(通信联系人)

这样就严重影响了涂层的性能,限制了激光熔覆技术的进一步应用。

氧化锆在不同的凝固成形条件下具有不同的相结构:立方相存在于 2000 ℃ 以上,四方相存在于 1100 ℃ 以上,1100 ℃ 以下则转变为单斜相,同时伴有 5% 左右的体积膨胀,因此可以利用氧化锆在激光熔覆技术中的增韧机制(相变增韧和弥散增韧),以消除激光熔覆过程中的热应力裂纹,提高涂层的致密度,进而提高耐磨性和显微硬度^[8,10-12]。

2 实验部分

2.1 实验材料和激光熔覆工艺

熔覆基体材料为钛合金 TA15(Ti-6.5Al-1Mo-1V-2Zr),线切割为几何尺寸 30 mm × 15 mm × 8 mm 的长方体,用砂纸打磨表面以除去基体表面氧化层,熔覆前用无水乙醇和丙酮清洗除去油污等杂质,然后烘干待用;熔覆材料为钴基合金自溶性粉末(Stellite-6),粒度为 200 目,实验组为掺杂了 5%(质量分数)Y₂O₃ 的稳定 ZrO₂ 的钴基合金粉末,对照组为不添加任何物质的钴基合金粉末,对应的试样分别标记为 A1 与 A2。将粉末用研钵混合均匀,在真空干燥箱烘干 8 h,采用预置法将干燥后的粉末在不添加任何粘结剂的条件下均匀涂覆在基材试样表面,涂层厚度约为 1 mm,进行单道激光熔覆。钴基合金粉末成分如表 1 所示。

表 1 钴基合金成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of Co-based alloy (mass fraction, %)

Cr	W	Si	Ni	C	Co
30	4.5	1.4	3.0	1.0	Bal.

采用 DL-HL-T5000B 型横流 CO₂ 激光器,保护气体为氩气。工艺参数:输出功率为 2.4 kW,光斑直径为 4 mm,扫描速度为 6 mm/s。

2.2 性能测试

经过高能激光器扫描后,钴基自溶性合金粉末与基体形成良好的冶金结合。将制备好的试样垂直于激光扫描方向从中间切成两份,切割后的几何尺寸为 15 mm × 15 mm × 8 mm,将合金涂层表面及垂直于激光扫描方向的涂层横截面进行抛光处理,制成金相试样。涂层横截面用腐蚀液(30 mL HF, 20 mL HNO₃, 50 mL H₂O)进行腐蚀,用于组织分析和显微硬度测试;涂层上表面用于耐磨性测试以及金相分析。

用金相显微镜(LEICA MEF4A)和扫描电子显

微镜(SEM)(Zeiss Supra 55)进行组织形貌观察分析;用 X 射线衍射仪(XRD-6000)分析氧化锆相结构;用维氏硬度计(DHV-1000)测量涂层和基体的显微硬度,从涂层到基体每隔 0.1 mm 取值,载荷为 9.8 N,时间为 15 s;磨损实验在 UMT-2 多功能磨损试验仪上进行测试,磨球为氮化硅材质,直径为 3.969 mm,载荷为 15 N,滑行速度为 1 mm/s,滑行距离为 3 mm,持续时间为 30 min。

3 结果与讨论

3.1 激光熔覆合金层的显微组织

图 1(a)、(c)分别显示了试样 A1 与 A2 的熔覆层与基体的结合区,可以看出两者基体与涂层都具有良好的冶金结合。结合区的下面是基体的热影响区,主要由马氏体组成。当高能量的激光束扫描试样时,基体表面上的粉末吸收大部分热量并迅速熔化,同时部分热量传递到基体表面使基体也开始熔化。此时熔池底部基体温度高于临界点 A_{c3},然后随着基体向外界传热发生淬火效应,快速冷却到 Ms 点以下,为此处组织进行马氏体转变提供了条件;随着固液界面温度的降低,过冷度逐渐增加,越来越多的树枝晶开始出现在熔池里,由于粉末成分的多样性,在树枝晶之间存在大量的细小共晶组织,这些共晶组织是由更细小的枝晶固溶体和共晶化合物组成,构成了熔覆层的典型形貌,如图 1(b)、(d)所示。

从图 1(b)、(d)可以看出,试样 A1 熔覆层中的组织较试样 A2 更加均匀,晶粒得到了细化,涂层的致密性增强。这是由于试样 A1 中的钴基粉末添加

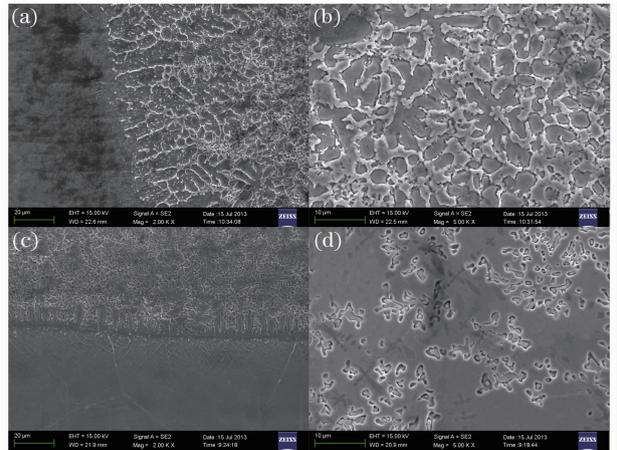


图 1 激光熔覆层典型 SEM 形貌。

(a)、(b) 试样 A1; (c)、(d) 试样 A2

Fig. 1 SEM images of typical morphology in clad coatings. (a), (b) Sample A1; (c), (d) sample A2

了一定的陶瓷粉末 ZrO_2 ，其熔点高于钴基合金粉末的熔点，当高能量的激光束扫描试样时，基体表面上的钴基合金粉先于 ZrO_2 熔化，激光熔覆技术本身具有快速加热快速冷却，故陶瓷粉末 ZrO_2 未熔化处合金成分浓度相对较高，温度却相对较低，成分起伏、温度起伏为结晶提供了所需的条件，结晶核心的增多细化了枝晶组织，使组织分布更加均匀、涂层更加致密。

如图 2 所示，通过扫描电子显微镜发现试样 A1 涂层中裂纹被“自动修复”。 ZrO_2 在激光熔覆技术中的主要增韧机制有相变增韧和弥散增韧，在没有外界应力的常温条件下， ZrO_2 以单斜相存在。当温度达到 $1170\text{ }^\circ\text{C}$ 时，由于热应力的诱导， ZrO_2 由单斜相转变为亚稳态的四方晶型。因此，在掺杂 ZrO_2 的钴基涂层粉末受到高能量激光束的照射时，在熔覆层里存在大量处于亚稳态的四方晶型 ZrO_2 。此时四方相 ZrO_2 颗粒处于压应力状态，它有一种试图膨胀自主转化为单斜相的倾向，在外应力作用下亚稳态的四方晶型 ZrO_2 将重新转化为单斜相。在激光熔覆过程中，由于基体金属与涂层材料热膨胀系

数等物理性能的差异，会在涂层中产生相应的热应力，热应力的集中是涂层产生裂纹的主要原因，此应力将诱导四方相 ZrO_2 颗粒解除约束转变为单斜相，引起体积膨胀。相变颗粒的剪切应力和体积膨胀对涂层合金主相产生压应力，使裂纹停止延伸。

同时，在亚稳态的四方晶型 ZrO_2 重新转化为单斜相的过程中，应力诱发相变导致的微裂纹都将起到分散主裂纹能量的作用，可造成主裂纹扩展途径弯曲、偏析和分支，从而提高断裂能，即微裂纹增韧，如图 2(a) 所示。

激光熔覆层中掺杂的 ZrO_2 颗粒还具有弥散增韧的作用。在钴基合金粉末中掺杂第二相的 ZrO_2 颗粒，这种颗粒在主相合金材料受热应力拉伸时阻止横向截面收缩，要达到同基体同样的横向收缩，就必须增加纵向拉应力，需要吸收更多的能量，起到增韧作用。同时高弹性模量的颗粒对裂纹具有钉扎作用，使裂纹发生偏转、扭曲和分叉，耗散裂纹前进的动力，以致需要更多能量使主裂纹扩展，起到增韧作用，如图 2(b) 所示。

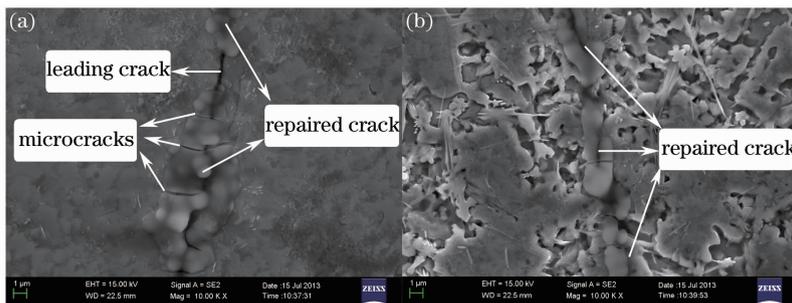


图 2 激光熔覆层中的裂纹形貌

Fig. 2 SEM photograph of crack morphology in clad coatings

3.2 激光熔覆层的 X 射线分析

图 3 是掺杂 ZrO_2 钴基合金粉末激光熔覆涂层的 X 射线衍射图谱。通过分析可看出激光熔覆层中确实含有单斜相的 ZrO_2 ，从而证实了激光熔覆过

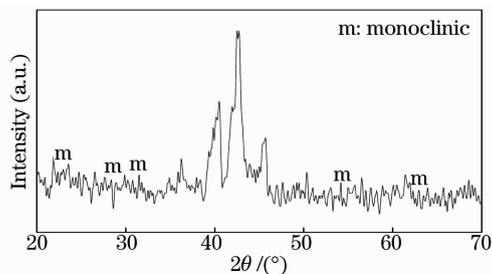


图 3 激光熔覆层的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction spectra of the laser cladding coating

程中在热应力的诱导下，四方相 ZrO_2 向单斜相转变，引起体积膨胀。 ZrO_2 的应力诱导相变增韧对熔覆层中裂纹扩展起到抑制作用，实现了激光熔覆层增韧的目的。

3.3 激光熔覆层的显微硬度

图 4 显示了激光熔覆层显微硬度的分布情况。从图中可以看出涂层的显微硬度呈阶梯式递减分布，分别表征了涂层区、过度区和基体。从图中可以看出涂层的显微硬度值明显高于基体，这是由于钴基合金粉含有大量的 Cr、W、Ni、Si 及 C 等合金元素，在激光熔覆的工艺下形成大量硬质化合物；同时 Si、C 等原子夹杂在枝晶之间起到了固溶强化作用；激光熔覆快速冷却的特点可以使晶粒细化、涂层致密，起到细晶强化的作用。通过比较试样 A1 与

A2,可以看出试样 A1 涂层区的显微硬度值约为 1000 HV,高于试样 A2 在该区域的显微硬度(约为 900 HV),同时不难发现试样 A1 涂层区域显微硬度值的变化趋势较试样 A2 更为平缓,没有大的波动,说明试样 A1 的熔覆层组织相对比较均匀。这说明陶瓷粉末氧化锆的加入,使得枝晶更加细小,修复了涂层中一些裂纹缺陷,增加了涂层的致密度,从而提高了涂层的显微硬度。

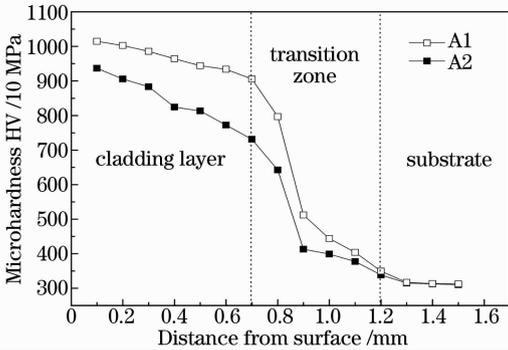


图 4 激光熔覆层的显微硬度分布

Fig. 4 Microhardness distribution curve of the cladding layer

3.4 激光熔覆层的耐磨性分析

在此实验条件下,对激光熔覆层进行了磨损实验。图 5 分别显示了试样 A1 [图 5 (a)]、试样 A2

[图 5(b)]的磨损形貌。可以看出掺杂了 ZrO_2 的涂层的磨损形貌与未添加 ZrO_2 的磨损形貌明显不同;图 5(a)所示为试样 A1 的磨损形貌,从中可以看出一些轻微整齐的划痕,仅在划痕的边缘看到一些零散分布的磨损颗粒,涂层近乎磨损前的形貌,没有大的塑性变形;图 5(b)所示为试样 A2 的磨损形貌,从图中可以看出一些较深且不规则的划痕,在划痕之间分布着一些磨损的颗粒和碎片,涂层表面发生了较严重的塑性变形。这是由于试样 A1 中 ZrO_2 的加入,对涂层起到了增韧作用,修复了涂层中出现的裂纹;同时细化了枝晶,改善了涂层的致密度,使得试样具有较好的耐磨性能。通过测量磨痕的宽度,进一步计算出熔覆层其他一些磨损数据,如表 2 所示。

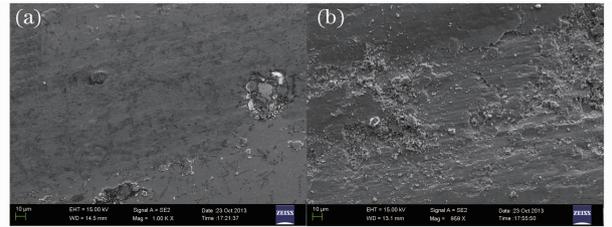


图 5 激光熔覆层的磨损形貌。

(a) 试样 A1; (b) 试样 A2

Fig. 5 Wear morphologies of the laser cladding coatings. (a) Sample A1; (b) sample A2

表 2 激光熔覆层的磨损数据

Table 2 Wear data of the cladding layer

Samples	Wear scar width	Abrasive area	Wear loss	Wear rate	Wear resistance
	$L_c / \mu m$	S / mm^2	V / mm^3	$L / (mm^3 \cdot h^{-1})$	$\epsilon / (h \cdot mm^{-3})$
A1	244.725	0.000616	0.001849	0.003697	270.4893
A2	337.55	0.001619	0.004856	0.009711	102.9726

从表 2 可以看出试样 A1 的的磨痕宽度比试样 A2 小 100 μm ,其耐磨性大约是 A2 的 3 倍。通过上述耐磨性测试,可见掺杂 ZrO_2 确实可以起到对熔覆层的增韧作用,进而改善激光熔覆层的耐磨性能。

4 结 论

ZrO_2 作为掺杂相在激光熔覆层中起到了相变增韧和弥散增韧的效果,对于改善激光熔覆层的显微组织、修复裂纹、细化晶粒、提高熔覆层的致密性,起到了显著作用。同时在一定程度上提高了激光熔覆层的显微硬度和耐磨性,即含有 ZrO_2 的钴基熔覆层的显微硬度和耐磨性强于不含 ZrO_2 的钴基熔覆层。

参 考 文 献

- Si Songhua, Yuan Xiaomin, He Yizhu, *et al.*. Microstructures and properties of laser clad Ni-based metal-ceramics layers[J]. Chinese J Lasers, 2002, 29(8): 759-762.
斯松华,袁晓敏,何宜柱,等. 激光熔覆镍基金属陶瓷涂层的组织性能研究[J]. 中国激光, 2002, 29(8): 759-762.
- Zhang Song, Zhang Chunhua, Kang Yuping, *et al.*. Mechanism of *in situ* formation of TiC particle reinforced Ti-based composite coating induced by laser melting [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001,11(6): 1026-1030.
张松,张春华,康煜平,等. 钛合金表面激光熔覆原位生成 TiC 增强复合涂层[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(6): 1026-1030.
- Zhang Song, Zhang Chunhua, Sun Taili, *et al.*. Study on microstructure and corrosion resistance of laser cladding Co-based alloy[J]. Chinese J Lasers, 2001, 28(9): 860-864.
张松,张春华,孙泰礼,等. 激光熔覆钴基合金组织及其抗腐蚀性能[J]. 中国激光, 2001, 28(9): 860-864.
- Zeng Dawen, Wang Maoqiu, Xie Changsheng. Microstructural characteristics of a laser clad Co-based alloy [J]. Rare Metal

- Materials and Engineering, 1998, 27(2): 87-91.
- 曾大文, 王毛球, 谢长生. Co 基合金激光熔覆层的局部组织特征[J]. 稀有金属材料与工程, 1998, 27(2): 87-91.
- 5 Gao Xuesong, Tian Zongjun, Shen Lida, *et al.*. Study on Al₂O₃-13% TiO₂ coatings prepared by laser cladding and thermal shock resistance[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(2): 0203006.
- 高雪松, 田宗军, 沈理达, 等. 激光熔覆 Al₂O₃-13% TiO₂ 陶瓷层制备及其抗热震性能[J]. 中国激光, 2012, 39(2): 0203006.
- 6 Feng Shurong, Zhang Shuquan, Wang Huaming. Wear resistance of laser clad hard particles reinforced intermetallic composite coating on TA15 alloy[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(2): 0203002.
- 冯淑容, 张述泉, 王华明. 钛合金激光熔覆硬质颗粒增强金属间化合物复合涂层耐磨性[J]. 中国激光, 2012, 39(2): 0203002.
- 7 Li Jianing, Gong Shuili, Wang Xichang, *et al.*. Physical and surface performance of laser clad Ni based coating on a TA15-2 alloy[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(11): 1103008.
- 李嘉宁, 巩水利, 王西昌, 等. TA15-2 合金表面激光熔覆 Ni 基涂层物理与表面性能[J]. 中国激光, 2013, 40(11): 1103008.
- 8 Zhang Sanchuan, Yao Jianquan. Study on the forming, structure and toughening mechanism of coating intermingled with ZrO₂ by laser cladding[J]. Laser Journal, 2007, 28(2): 73-74.
- 张三川, 姚建铨. 氧化锆掺杂激光熔覆涂层成形、结构与增韧机制[J]. 激光杂志, 2007, 28(2): 73-74.
- 9 Wang Wei, Guo Pengfei, Zhang Jianzhong, *et al.*. Ultrasonic effect on laser cladding BT20 titanium alloy process[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(8): 0803004.
- 王 维, 郭鹏飞, 张建中, 等. 超声波对 BT20 钛合金激光熔覆过程的作用[J]. 中国激光, 2013, 40(8): 0803004.
- 10 Mou Jun, Li Jian, Guo Shaoyi, *et al.*. Transformation and toughening in zirconia toughened ceramics[J]. Materials Science & Engineering, 1994, 12(3): 6-11.
- 牟 军, 酆 剑, 郭绍义, 等. 氧化锆增韧陶瓷的相变及相变增韧[J]. 材料科学与工程, 1994, 12(3): 6-11.
- 11 Yan Hong, Dou Mingmin, Li Heping. Transformation toughening mechanisms and application of ZrO₂ ceramics [J]. Journal of Ceramics, 2000, 21(1): 46-50.
- 闫 洪, 窦明民, 李和平. 二氧化锆陶瓷的相变增韧机理和应用[J]. 陶瓷学报, 2000, 21(1): 46-50.
- 12 Feng Tiecheng. Macroscopic Crack Repairing of Oxide Ceramics [D]. Tianjin: Tianjin University, 2005. 3-6.
- 冯铁程. 氧化物陶瓷宏观裂纹的修复[D]. 天津: 天津大学, 2005. 3-6.

栏目编辑:张浩佳