

激光与光电子学进展

稀土氧化物对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 激光熔覆层组织与性能影响研究王冉¹, 王玉玲^{1*}, 姜芙林¹, 杨发展¹, 张金莹²¹青岛理工大学机械与汽车工程学院, 山东 青岛 266520;²青岛海西重机有限责任公司技术中心, 山东 青岛 266520

摘要 为了解决在钛合金表面通过激光熔覆技术制备得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 陶瓷涂层脆性大、易开裂的问题, 有效提升钛合金性能, 扩大其使用范围, 采取在熔覆层材料中添加稀土氧化物 CeO_2 的方法, 对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 陶瓷熔覆层的裂纹敏感性进行了改善。通过分析熔覆层宏观、微观组织, 测试熔覆层性能, 研究 CeO_2 含量对熔覆层裂纹敏感性的影响规律, 探究 CeO_2 调控辅助激光熔覆制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 陶瓷涂层最佳含量, 揭示稀土氧化物对熔覆层裂纹敏感性影响的作用机理。结果表明: 通过添加稀土氧化物调控, 熔覆层裂纹数量明显减少, 熔覆层裂纹控制主要归功于稀土元素对熔覆层组织的细晶强化效应; 当 CeO_2 质量分数为 0.8% 时, 熔覆层微观组织最为致密, 对裂纹抑制作用最为明显; 熔覆层断裂韧性相较未添加稀土调控辅助时有明显提高, 从 $4.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提高至 $7.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

关键词 激光技术; 稀土元素; 激光熔覆; 裂纹控制; 陶瓷涂层; 钛合金

中图分类号 TG174.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1914004

Effect of Rare Earth Oxides on the Microstructure and Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Laser Cladding LayerWang Ran¹, Wang Yuling^{1*}, Jiang Fulin¹, Yang Fazhan¹, Zhang Jinying²¹School of Mechanical & Automotive Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, Shandong, China;²Qingdao Haixi Heavy-Duty Machinery Co., Ltd., Qingdao 266520, Shandong, China

Abstract In order to solve the problem of high brittleness and easy cracking of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramic coating prepared by laser cladding technology on the surface of titanium alloy, effectively enhance the properties of titanium alloy and expand its application range, we improved the crack sensitivity of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramic cladding layer by adding rare earth oxide CeO_2 to the cladding layer material. By analyzing the macro and microstructure of the cladding layer, testing its properties, the influence law of CeO_2 content on the crack sensitivity of the cladding layer was studied, the optimal content of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramic coating prepared using CeO_2 regulation-assisted laser cladding was explored, and the action mechanism of rare earth oxide on the crack sensitivity of the cladding layer was revealed. Experimental results show that the number of cracks in the cladding layer is significantly reduced by adding rare earth oxides. When the CeO_2 mass fraction is 0.8%, the cladding layer's microstructure is the densest and the fracture prevention effect is the most visible. The fracture toughness of the cladding layer is significantly improved compared with that without the addition of rare earth control assistance, from $4.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ to $7.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Key words laser technique; rare earth element; laser cladding; crack control; ceramic coating; titanium alloy

1 引言

钛合金因其具有高比强度、抗疲劳、耐腐蚀等优异

的性能, 被广泛地应用于航空航天、冶金、机械、石油、化工等领域^[1-3]。但是, 钛合金耐磨损性能、抗高温氧化性能较差, 在高温、重载等条件较为苛刻的工况下难

收稿日期: 2021-08-30; 修回日期: 2021-09-30; 录用日期: 2021-10-12

基金项目: 山东省重点研发计划项目(2019GNC106102)、山东省自然科学基金(ZR2018PEE011, ZR2019MEE059, ZR2019PEE041)、高等学校学科创新引智计划(D21017)

通信作者: *314531886@qq.com

以广泛使用。因此,激光熔覆、气相沉积、电镀等多种表面技术制备陶瓷涂层成为改善钛合金性能、拓宽其服役范围的重要手段。在钛合金表面制备陶瓷涂层,使其不仅能够具有金属基体韧性高、导热导电性能良好、可机械加工等优异的性能,还兼顾陶瓷材料优异的耐磨损、耐腐蚀、抗高温氧化等性能,有望在航空航天、海工装备、燃气轮机等极端工况下使用,从而具有广阔的发展前景^[4-5]。

激光熔覆技术具有操作简便、基体与涂层之间冶金结合强度高的优点,因而得到了快速的发展和应用。但是,激光熔覆技术快热速冷的特点,使基体和熔覆层之间易产生较大的温度梯度,导致热应力的发生,再加上金属基体与陶瓷涂层之间材料物性存在着较大的差异,导致涂层中易出现裂纹、气孔等缺陷,严重阻碍了熔覆层对钛合金基体性能的提升^[6-7]。目前,抑制钛合金表面陶瓷熔覆层开裂的方式主要有:基体预热^[8]、调控熔覆层体系^[9]、施加电磁等^[10]。在熔覆层粉末体系中直接引入其他元素的方式具有操作简便、作用效果明显等优点,其中稀土元素被称为工业维生素,具有原子半径大、化学活性强、电负性低的特点,能够提升材料抵抗裂纹形成与拓展的能力^[11-12],因此,国内外学者开展了大量的通过稀土元素对材料进行性能强化的研究。Sharma 等^[13]在制备稀土颗粒增强铝基复合材料的研究中发现,随着稀土氧化物 CeO₂ 质量分数的增大,材料孔隙率不断降低,力学性能得到了提升,当 CeO₂ 质量分数为 2.5% 时,材料的抗拉强度从 30 MPa 提高至 123 MPa。Wang 等^[14]在 6063 铝合金表面通过激光熔覆成功制备了不同稀土氧化物含量的 Ni60 涂层,结果发现,通过在熔覆粉末体系中加入不同含量 CeO₂、Y₂O₃、La₂O₃ 可以明显提高熔覆层显微硬度,细

化晶粒组织,减少裂纹、气孔等缺陷。Liu 等^[15]研究了 CeO₂ 质量分数对 Ti811 钛合金表面制备 TiC/Ti₂Ni 增强钛基熔覆层裂纹敏感性影响规律,结果发现,当 CeO₂ 质量分数为 2% 时,能显著抑制熔覆层的开裂。

但是,关于稀土氧化物对钛合金表面激光熔覆制备 Al₂O₃-ZrO₂ 陶瓷熔覆层裂纹敏感性的研究尚少,并且没有系统地提出稀土元素抑制陶瓷熔覆层开裂的作用机理。因此,本文重点关注稀土元素对于激光熔覆技术制备陶瓷熔覆层裂纹敏感性的影响,从调控粉末体系的角度出发,在钛合金表面制备了不同 CeO₂ 质量分数的 Al₂O₃-ZrO₂ 陶瓷涂层。并通过扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、X 射线衍射仪 (XRD) 等设备来探究稀土氧化物对熔覆层裂纹的作用效果与机理,并结合熔覆层质量,提出 CeO₂ 调控改性优化钛合金表面激光熔覆 Al₂O₃-ZrO₂ 陶瓷涂层的最佳改善方案。

2 试 验

2.1 试验材料及方法

选用钛合金 (Ti-6Al-4V) 作为基体材料, Ti-6Al-4V 的成分组成如表 1 所示,使用电火花切割机将其切割成尺寸为 70 mm×15 mm×6 mm 的试样。进行试验前,使用磨抛机将基体依次用 150#、400# 和 600# 的砂纸对表面进行打磨,再用超声波清洗机进行清洗,以保证钛合金试样表面光洁平整。由于试验采取预置粉末方式进行,为便于铺设以及提高粉末对激光能力的吸收率,熔覆层粉末均选用球形粉末,氧化铝的粒度为 40~70 μm,氧化锆的粒度为 1~5 μm,氧化铈的粒度为 1~3 μm。激光熔覆试验前将待熔覆粉末和钛合金试样进行烘烤干燥处理,烘干温度设置为 100 °C,烘干时间设定为 2 h。

表 1 Ti-6Al-4V 的组成成分
Table 1 Composition of Ti-6Al-4V

Element	Al	V	Fe	O	Si	C	N	H	Other	Ti
Mass fraction / %	5.5-6.75	3.5-4.5	≤0.3	≤0.2	≤0.15	≤0.1	≤0.05	≤0.015	≤0.4	Bal.

激光熔覆试验采用 ROFIN 公司生产的 FL020 型激光器,最大输出功率为 2 kW,波长为 (1070±10) nm,可调光斑直径范围为 3~7 mm,激光器配有冷水机以实现激光内腔温度恒定,保证激光器的输出功率稳定和光束质量一致。机械手采用 KUKA 公司生产的 KR30-3 型 6 轴机器人,用来实现对激光熔覆头的精准控制,试验过程中采用高纯氩气作为保护气体,防止熔覆层发生氧化。上述激光熔覆试验设备均通过数控集成柜统一控制,实现激光熔覆过程高度自动化,试验装置如图 1 所示。选用正交优化获得的工艺参数:激光功率为 1800 W,能量呈高斯分布的圆形光斑(直径为 4 mm),扫描速度为 3 mm/s,采取预置粉末单道熔覆形式,预置粉末的宽度和厚度分别设置为 12 mm 和 1 mm。

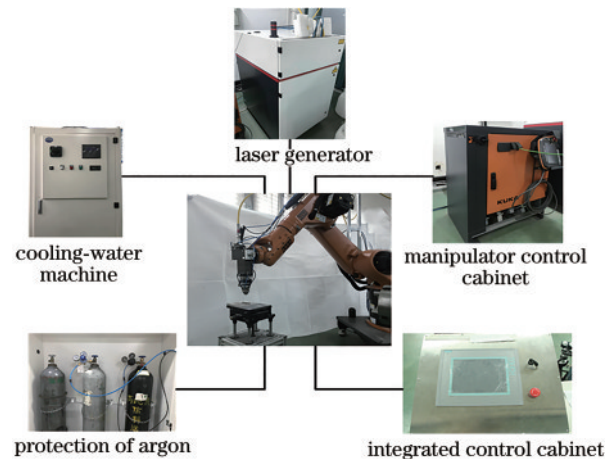


图 1 激光熔覆试验装置

Fig. 1 Laser cladding experimental device

2.2 试验方案

为研究不同稀土氧化物含量对 Al₂O₃-ZrO₂陶瓷涂层开裂敏感性的影响,本文采用单因素试验探究法进行试验,结合课题组前期工作,确定 Al₂O₃-ZrO₂粉末体系混合比例为 3:2,然后在混合粉末体系中分别加入质量分数为 0%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、2.0%、3.0%的 CeO₂进行研究。使用球磨机将 Al₂O₃-ZrO₂粉末与不同质量分数的 CeO₂粉末进行均匀混合,再利用自制铺粉模具手工预涂覆在基体表面,8组试验均采用上述最优工艺参数进行激光熔覆试验。熔覆试验后,首先观察表面宏观形貌,初步判断熔覆质量,再使用金刚石线切割机沿垂直于激光扫描方向进行试样切割。依次用 600#、800#、1000#、1200#、1500#、2000#的砂纸打磨、抛光后,使用硝酸、氢氟酸和水的混合溶液腐蚀试样制成金相试样,进一步利用扫描电子显微镜观察熔覆层的微观组织形貌,测试熔覆层性能。

3 分析与讨论

3.1 熔覆层宏观形貌

图 2 是不同稀土元素质量分数下制备得到的熔覆层宏观形貌,观察发现,当 CeO₂质量分数为 0% 和 0.2% 时,熔覆层表面轮廓不平整、均匀性较差,且在激光光斑的两侧有较多瘤状物的堆聚,导致表层熔覆层裂纹难以观测。随着稀土元素质量分数的增加,熔覆层表面平整度有所改善,但仍有少量微观裂纹的存在。为进一步探究熔覆层裂纹发生与拓展规律,使用金刚石线切割机沿垂直于激光扫描方向对试样进行切割,所得熔覆层横截面宏观形貌如图 3 所示。可以看出,熔覆层表面轮廓整体均呈现上凸圆弧状,这是因为当激光辐照时,预置的粉末熔化形成熔池,激光光斑的能量呈高斯分布,使得激光光斑中心与周边存在较大的温度梯度,根据表面张力的计算公式^[16]

$$\sigma = \sigma_0 - ST, \quad (1)$$

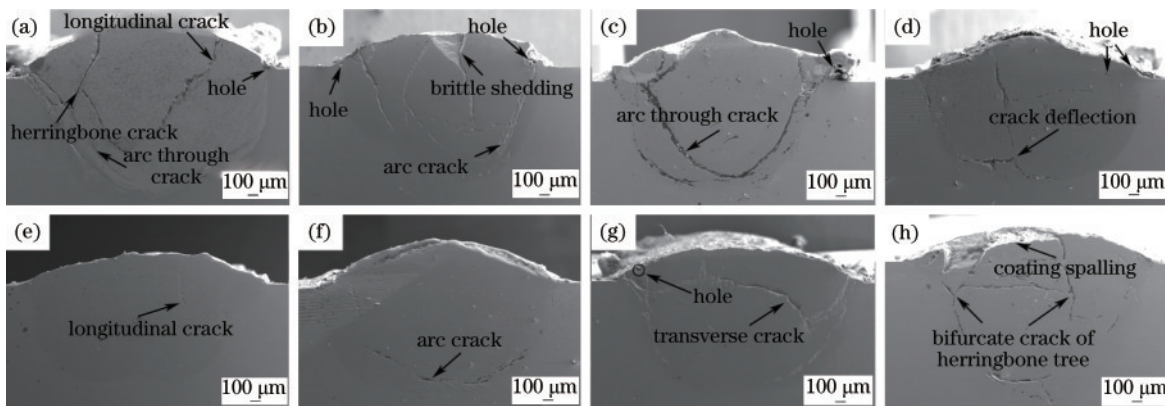


图 3 不同稀土元素质量分数下的 Al₂O₃-ZrO₂陶瓷涂层截面形貌。(a) 0%;(b) 0.2%;(c) 0.4%;(d) 0.6%;(e) 0.8%;(f) 1.0%;(g) 2.0%;(h) 3.0%

Fig. 3 Cross section morphologies of Al₂O₃-ZrO₂ ceramic coatings under different mass fractions of rare earth elements. (a) 0%; (b) 0.2%; (c) 0.4%; (d) 0.6%; (e) 0.8%; (f) 1.0%; (g) 2.0%; (h) 3.0%

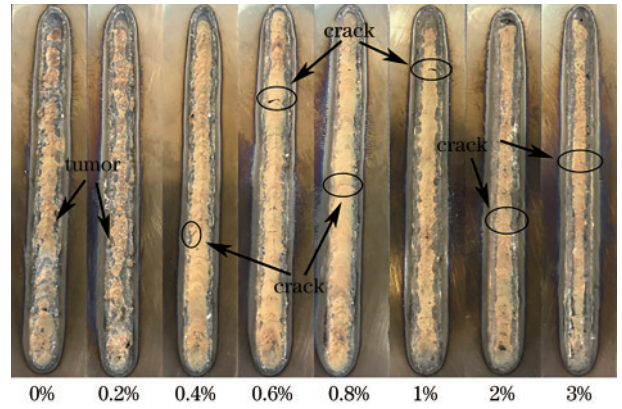


图 2 不同稀土元素质量分数下的熔覆层宏观形貌
Fig. 2 Macromorphology of cladding layer under different mass fractions of rare earth elements

式中:σ为表面张力;σ₀为表面焓;S为表面熵;T为体系的温度。在恒压的状态下又有:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p = -S - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, \quad (2)$$

从式(2)可以看出,随着温度的升高,表面张力下降,而熔池中心位置的温度较高,周围温度较低,导致边缘部分的表面张力大于熔池中心处的表面张力,熔体易被挤往中部区域,形成上凸圆弧状外轮廓。

此外从图 3 还可以发现,熔覆层缺陷主要是以裂纹、气孔的形式存在,由于陶瓷熔覆层脆性大的特点,裂纹的拓展还易引起如图 3(b)所示熔覆层部分脱落。熔覆层裂纹多集中分布在熔覆层顶部、熔覆层与基体结合处,这是由于激光熔覆具有快冷速凝的特点,所以熔池保留的时间较短,部分气泡来不及逸出而保留在上部的熔体中,从而形成气孔缺陷,这些气孔易作为裂纹源引起裂纹的发生^[17]。同时,基体材料 Ti-6Al-4V 和熔覆层材料 Al₂O₃-ZrO₂之间材料热物性参数差异大,导致结合区域易发生残余应力的集中,进而引发裂纹。裂纹类型主要包括弧形贯穿裂纹[图 3(a)、(c)]、

人字形裂纹[图 3(a)]、弧形裂纹[图 3(b)、(f)]、纵向裂纹[图 3(e)]、横向裂纹[图 3(g)]、人字树杈状裂纹[图 3(h)]等。随着稀土元素质量分数的增大,熔覆层横截面裂纹数量整体呈现先减少后增多的趋势,当稀土质量分数为 0.8% 时,熔覆层裂纹和气孔的数量最少,只有少量纵向微裂纹的存在。

3.2 熔覆层微观组织形貌

由 Hall-Petch 关系^[18]可知,晶粒的尺寸与材料的塑性、韧性有着密切的关系。为进一步探究稀土元素作用于熔覆层的增韧机理,对图 4 所示不同稀土质量分数的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 熔覆层微观组织形貌进行研究。

1) 在熔覆层材料中,当未添加稀土氧化物时,熔覆层晶粒形态主要以大粒胞状晶、柱状晶为主。添加稀土氧化物后,当 CeO_2 质量分数在 0%~0.8% 范围内时熔覆层晶粒尺寸减小。当 CeO_2 质量分数为 0.8% 时,其对熔覆层组织的细化作用最为明显,晶粒形态发生向等轴晶、枝状晶的转变。这是由于在凝固过程中,一方面稀土元素会大量地富集于固液界面的液相侧,增大了成分过冷倾向,促进了枝晶、等轴晶的形成,晶粒间距减小^[19],另一方面稀土元素易与其他元素结合形成稀土化合物,成为熔覆层微观组织非自发形核的异质形核点,增加了晶核的数目。同时晶体的长大是

一个伴随着晶粒晶界的移动与晶粒相互吞并的过程,在结晶完成后,固溶的稀土元素在晶界的偏聚对晶粒的晶界起到了“钉扎效应”,阻碍了晶粒的进一步长大,因此熔覆层晶粒组织得到了细化。

2) 当稀土元素质量分数达到 1.0% 时,晶粒尺寸再次增加,熔覆层组织发生由等轴晶向条状枝晶的转变。这是由于稀土细化晶粒存在最佳阈值,在本试验中阈值为 0.8%,当元素质量分数超过 0.8% 时,熔覆层单位体积内晶粒形核的数目已经趋近于饱和状态,因此继续添加稀土元素不能进一步提高形核率。同时稀土元素提高了材料的激光吸收率,熔覆层的温度随之升高,晶体形核、长大的过程进一步拉长,因此晶粒再次呈现粗大趋势^[20]。

3) 熔覆层中裂纹的拓展类型包括图 5(a)穿晶断裂和图 5(b)潜藏断裂两种方式,且以穿晶断裂方式为主。当熔覆层组织较为粗大时,晶粒晶界数目较少,对裂纹的阻碍作用较弱,裂纹易直接穿过晶粒继续传播,如图 5(a)所示;当熔覆层组织较为致密时,晶粒晶界数目较多,对裂纹阻碍作用较强,裂纹难以穿透多数晶粒晶界进行拓展,因此改为裂纹桥接的方式向前传播,并且这一过程会消耗较多的裂纹能量,起到止裂的效果,如图 5(b)所示。此外,在试验过程中还发现,熔

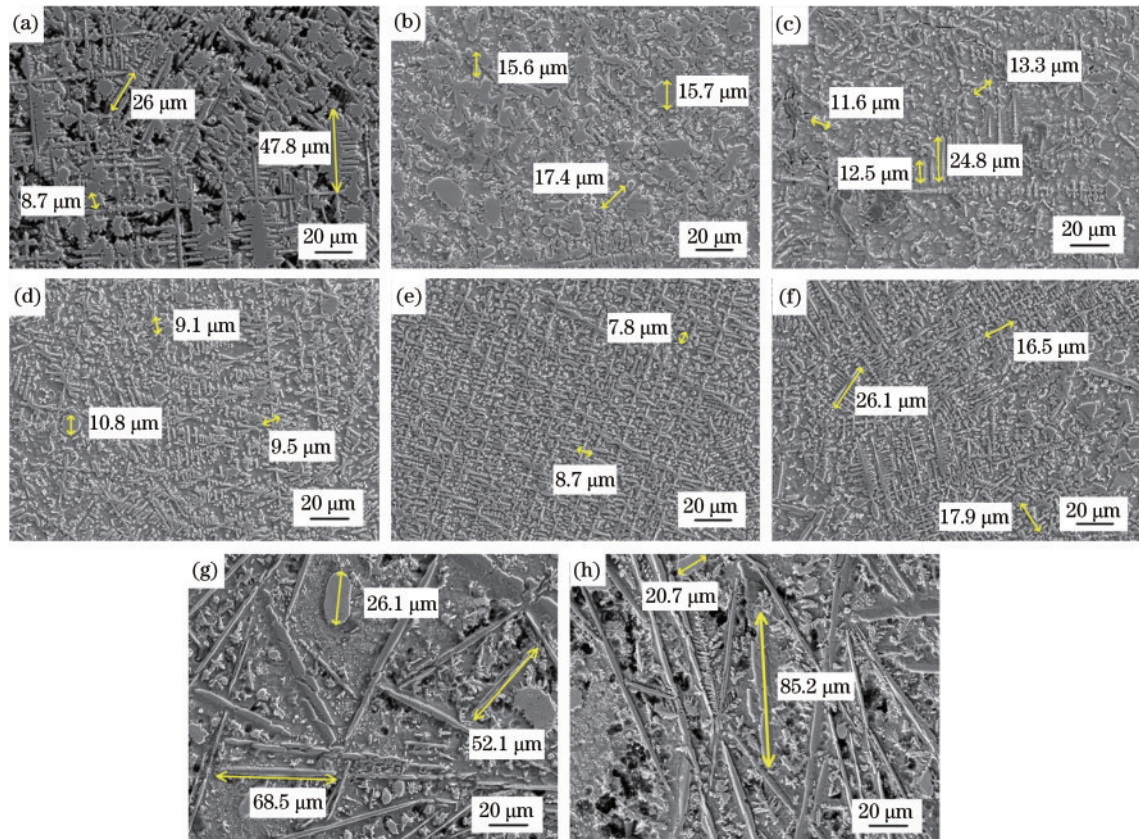


图 4 不同稀土元素质量分数下的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 熔覆层微观组织形貌。(a) 0%; (b) 0.2%; (c) 0.4%; (d) 0.6%; (e) 0.8%; (f) 1.0%; (g) 2.0%; (h) 3.0%

Fig. 4 Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ cladding layer under different mass fractions of rare earth elements. (a) 0%; (b) 0.2%; (c) 0.4%; (d) 0.6%; (e) 0.8%; (f) 1.0%; (g) 2.0%; (h) 3.0%

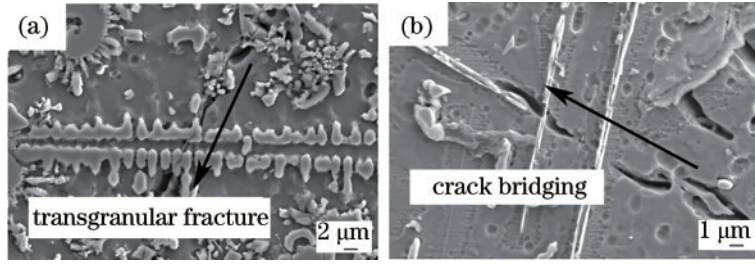


图 5 熔覆层裂纹拓展方式。(a)穿晶断裂;(b)潜藏断裂

Fig. 5 Crack propagation mode of cladding layer. (a) Transgranular fracture; (b) latent fracture

覆过后,冷却过程中伴随着清脆的响声,裂纹存在延迟现象,可以推测熔覆层中存在着较大的残余应力。结合图 5 熔覆层裂纹拓展特征可以推断,激光熔覆制备 Al₂O₃-ZrO₂ 陶瓷涂层开裂机制属于冷裂纹范畴。

3.3 熔覆层物相组成检测

对不同稀土元素质量分数调控辅助条件下制备得到的熔覆层进行物相检测,XRD 检测结果如图 6 所示。可以看出,当 CeO₂ 质量分数为 0% 时,熔覆层主要以 Al₂O₃、ZrO₂、Ti_xO_y 等金属氧化物,以及 Al-Zr、Ti-Al 等金属间化合物为主,推知熔池中可能主要发生如下反应:

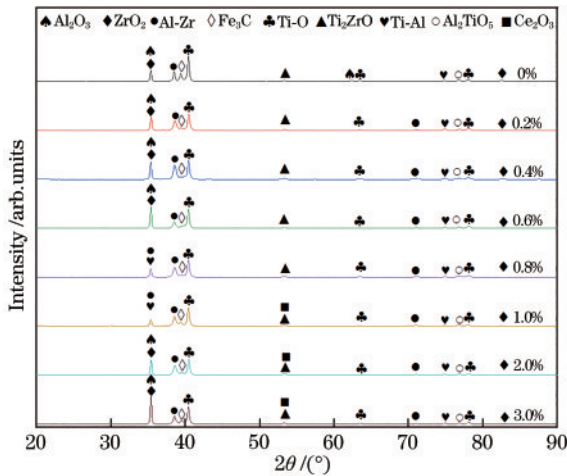
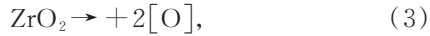
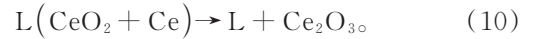
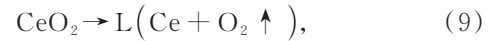


图 6 不同稀土元素质量分数下的 Al₂O₃-ZrO₂ 熔覆层 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of Al₂O₃-ZrO₂ cladding layers under different mass fractions of rare earth elements

从图 6 还可以发现,当 CeO₂ 质量分数在 0%~0.6% 范围内时,由于含量较少,并未对熔覆层的物相产生显著影响。随着 CeO₂ 质量分数的继续增加,Al₂O₃ 和 ZrO₂ 衍射峰强度明显减弱,并发生向 Al-Zr

相、Ti-Al 相的转变,这是由于 CeO₂ 质量分数的增大,增强了熔池的流动性,减弱了 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 的团聚,加剧了上述反应[式(6)~(8)]的进行。但当 CeO₂ 质量分数超过 1% 时,Al₂O₃ 和 ZrO₂ 衍射峰强度又明显增强,并且熔覆层中出现 Ce₂O₃ 新相,这说明此时 CeO₂ 已经过量,熔覆层中过量的 CeO₂ 与 Ce 原子发生如下反应^[21]:



同时,熔覆层中还存在 FeC₃ 杂质相,FeC₃ 是熔覆过程中形成的间隙化合物,具有熔点相对较低、脆性较大的特点,与周围材料凝固收缩不一致,易在该处萌生裂纹。添加稀土元素后,FeC₃ 相衍射强度明显减弱,说明 CeO₂ 在熔覆过程中起到了一定的除渣效果。

3.4 熔覆层元素分布测试

对熔覆层横断面自顶部至底部进行 EDS 线扫描,不同稀土质量分数调控下的熔覆层主要元素分布如图 7 所示。可以看出,当 CeO₂ 质量分数为 0% 时,元素分布曲线波动剧烈,且伴随着两种类型尖点的出现。尖点 1 的附近只伴随着铝元素和锆元素的集中,而钛元素无明显变化,结合对图 8 熔覆层面扫描结果分析可知:尖点类型 1 是由于熔池的流动性较差,Al₂O₃-ZrO₂ 粉末团聚。尖点 2 附近,铝元素、锆元素、钛元素三者变化规律一致,元素含量近乎为 0,这是由于熔覆层中存在裂纹与气孔,EDS 线扫描结果发生突变。

随着稀土元素质量分数的增大,熔池内部熔体流动性增强,元素分布逐渐变得平缓。当 CeO₂ 质量分数为 0.8% 时,元素分布最为均匀,成分偏析现象较少,避免了各部分组织由于凝固收缩不同引起较大的组织应力而引发裂纹缺陷。但当 CeO₂ 质量分数超过 1% 时,过量的稀土氧化物会作为熔渣存在,分散在熔覆层中,导致涂层脆性增大,裂纹和气孔再次出现,元素分布曲线也出现较大波动,这说明 CeO₂ 质量分数已经超过最佳阈值。

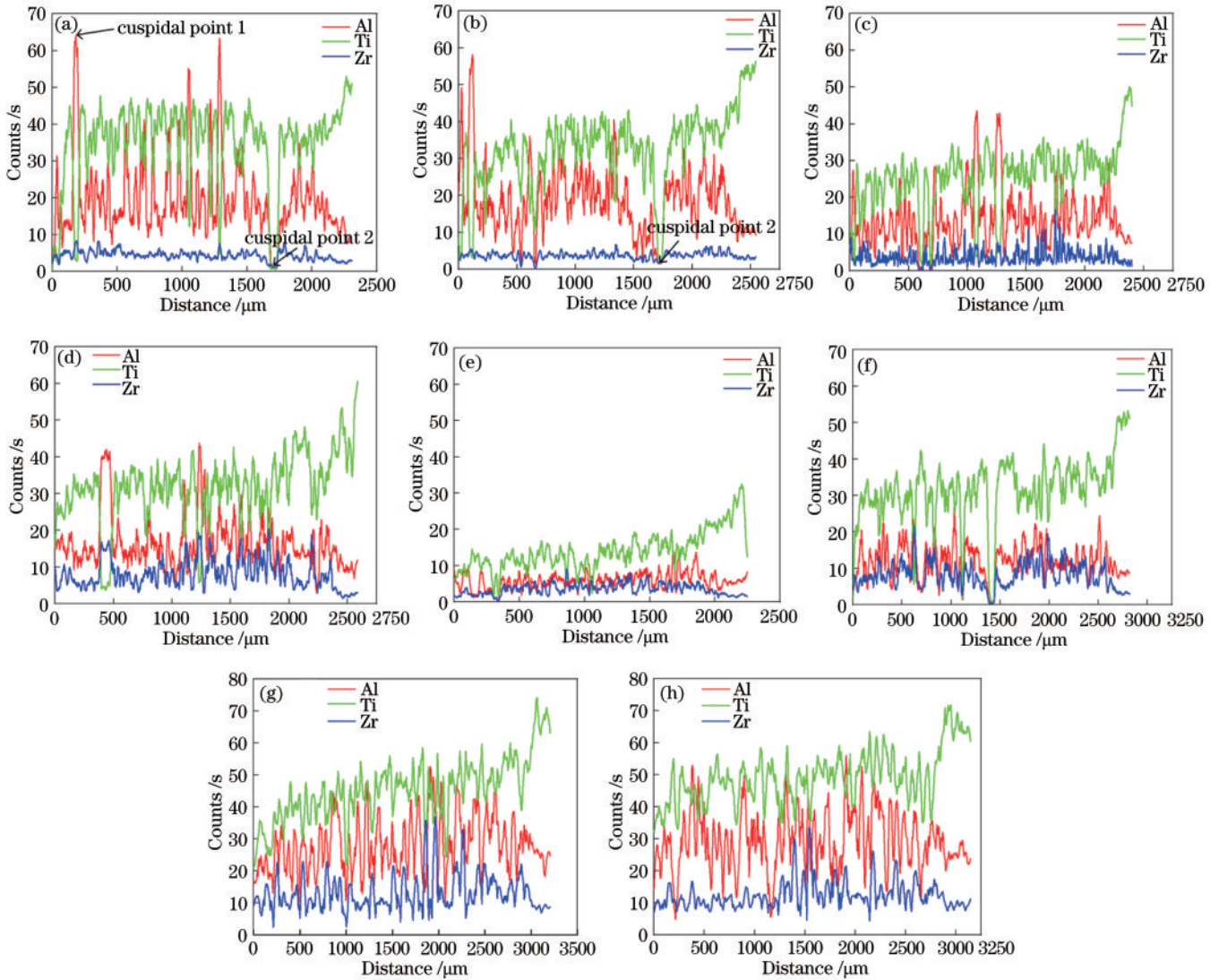


图 7 不同稀土质量分数下的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 熔覆层元素分布。(a) 0%; (b) 0.2%; (c) 0.4%; (d) 0.6%; (e) 0.8%; (f) 1.0%; (g) 2.0%; (h) 3.0%

Fig. 7 Element distributions of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ cladding layer under different mass fractions of rare earth elements. (a) 0%; (b) 0.2%; (c) 0.4%; (d) 0.6%; (e) 0.8%; (f) 1.0%; (g) 2.0%; (h) 3.0%

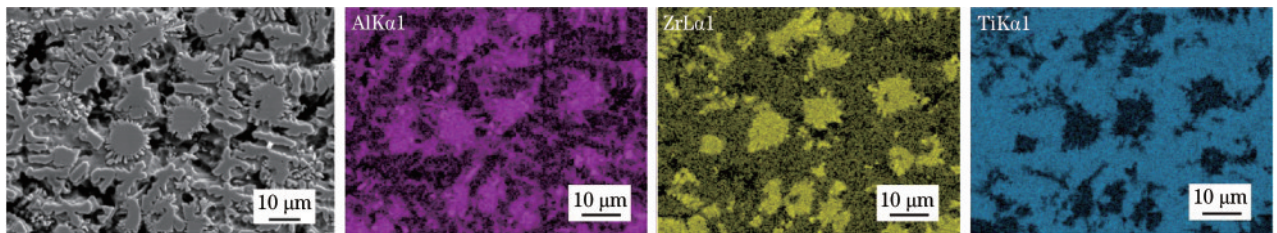


图 8 当 CeO_2 质量分数为 0% 时熔覆层 EDS 面扫描结果

Fig. 8 Scanning results of EDS surface of cladding layer when the mass fraction of CeO_2 is 0%

3.5 熔覆层断裂韧性测试

陶瓷材料的断裂韧性是反映抵抗裂纹失稳扩张能力的性能指标,将测得的 K_{IC} 值进行排列,能很好地反映不同稀土元素质量分数下熔覆层的韧性,进而表征 CeO_2 对熔覆层的增韧效果。陶瓷材料断裂韧性的测定主要有压痕(IM)法、单边切口梁(SENB)法、单边梁预断裂(SEPB)法、双扭(DT)法等^[22-25],其中压痕法操作

简便,所需试样制备容易,便于对熔覆层进行测试,所以本文选择采用IM法,利用所测得的压痕尺寸和裂纹长度,并结合经验公式^[26]进行熔覆层断裂韧性的测算。

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} = 0.023 (EP)^{1/2} \frac{a}{c^{3/2}}, \quad (11)$$

式中: P 为载荷(单位: N); E 为弹性模量(氧化铝和氧化锆综合弹性模量)(单位: N/m^2); H_v 为维氏硬度(单

位:MPa); c 为裂纹半长(单位:mm); a 为压痕半长(单位:mm)。图9是不同稀土元素质量分数下的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 涂层压痕形貌,将测定得到的压痕尺寸与裂纹长度代入公式,计算得到涂层断裂韧性变化如图10所示,随着稀土元素质量分数的增大,涂层断裂韧性呈现先增大后减小的趋势,当稀土元素质量分数在0.8%附近时,熔覆层表现出较高的断裂韧性,为 $7.3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,约是 CeO_2 质量分数为0%时的1.8倍。这与2.2节中所述熔覆层微观组织晶粒细化结果一致,熔覆层中适量

CeO_2 的添加能起到细晶强化的作用,可以对晶界位错滑移起到阻碍效应,熔覆层材料的晶粒组织越细小,单位体积内晶粒数目越多,当发生变形时,参与变形的晶粒数目会随之增多,变形也更加均匀。并且每个晶粒塞积的位错数目较少,能够避免因应力集中而引起开裂,能在断裂前发生较大的塑性变形,从而提高熔覆层的韧性。此外,结合图4熔覆层微观组织形貌可知,当稀土元素质量分数超过最佳阈值0.8%时,晶粒尺寸进一步增大,熔覆层的断裂韧性也随之减小。

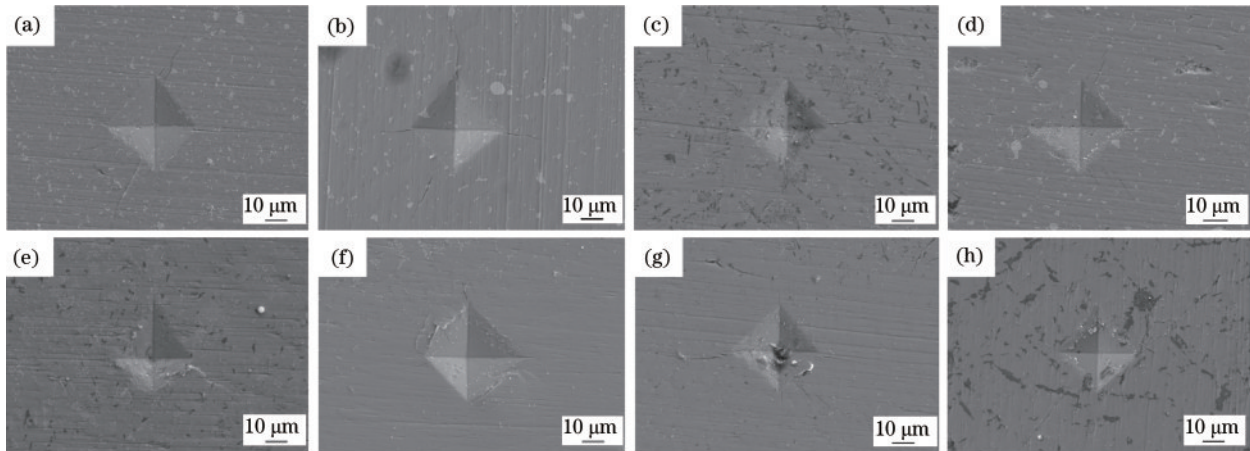


图9 不同稀土元素质量分数下的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 涂层压痕形貌。(a) 0%;(b) 0.2%;(c) 0.4%;(d) 0.6%;(e) 0.8%;(f) 1.0%;(g) 2.0%;(h) 3.0%

Fig. 9 Indentation morphology of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ coatings under different mass fractions of rare earth elements. (a) 0%; (b) 0.2%; (c) 0.4%; (d) 0.6%; (e) 0.8%; (f) 1.0%; (g) 2.0%; (h) 3.0%

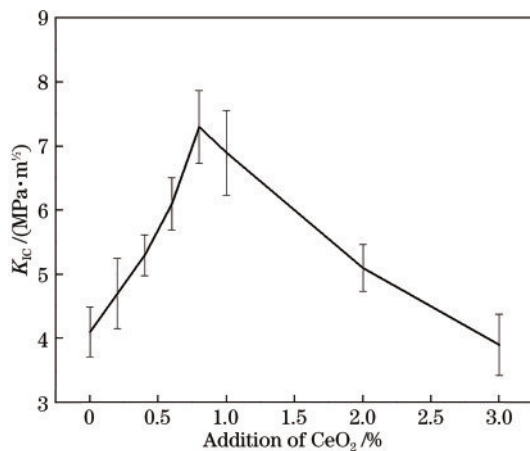


图10 不同稀土元素质量分数下的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 涂层断裂韧性变化

Fig. 10 Change of fracture toughness of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ coating under different mass fractions of rare earth elements

3.6 稀土氧化物对熔覆层裂纹抑制机理

综合上述研究结果可知,钛合金表面制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 熔覆层的缺陷主要为裂纹、气孔等,并且裂纹易引发熔覆层的脆性脱落。通过添加 CeO_2 调控辅助激光熔覆,熔覆层裂纹呈现先减少后增多的趋势,当 CeO_2 质量分数为0.8%时,熔覆层裂纹数量最少,并且熔覆层断裂韧性明显得到提高。

1) 气孔在熔覆过程中易作为裂纹发生点,通过稀土元素调控辅助激光熔覆可以降低孔隙率。稀土氧化物的添加增强了熔池的流动性,促进了熔池内部气体的逸出,起到了除气的作用,由图3(e)可知,熔覆层气孔数量明显减少。此外,稀土元素对氧元素有着极强的亲和力,易与O、Ti结合,生成 Al_2TiO_5 等化合物(图6),起到了脱氧的作用,从而也能降低熔覆层气孔的发生率。

2) 由于钛合金和熔覆粉末中含有少量杂质,熔覆层中存在 Fe_3C 等夹杂物(图6),受热应力的影响,这些脆性夹杂物处易萌生裂纹。而稀土元素因其原子半径较大(Ce为0.182 nm,Fe为0.126 nm,Si为0.146 nm,C为0.091 nm),一方面与杂质元素产生强烈的位置竞争,使自身富集在适合大原子占据的晶界处,降低了畸变能,另一方面稀土元素化学活性大,可与熔池中的C、Fe等有害元素形成低熔点稳定的稀土化合物,这些化合物会在熔池凝固前上浮,在熔覆层表面形成熔渣,起到了除渣、净化熔覆层组织的作用^[16]。

3) 由上文可知,裂纹多由气孔、夹杂物处、基体与熔覆层结合处萌生,并主要以穿晶断裂和潜藏断裂的方式进行,当 CeO_2 质量分数为0%时,熔覆层组织粗大且致密度较差,裂纹很容易穿过晶界进行拓展,如图11(a)所示。而添加稀土氧化物后,稀土元素通过

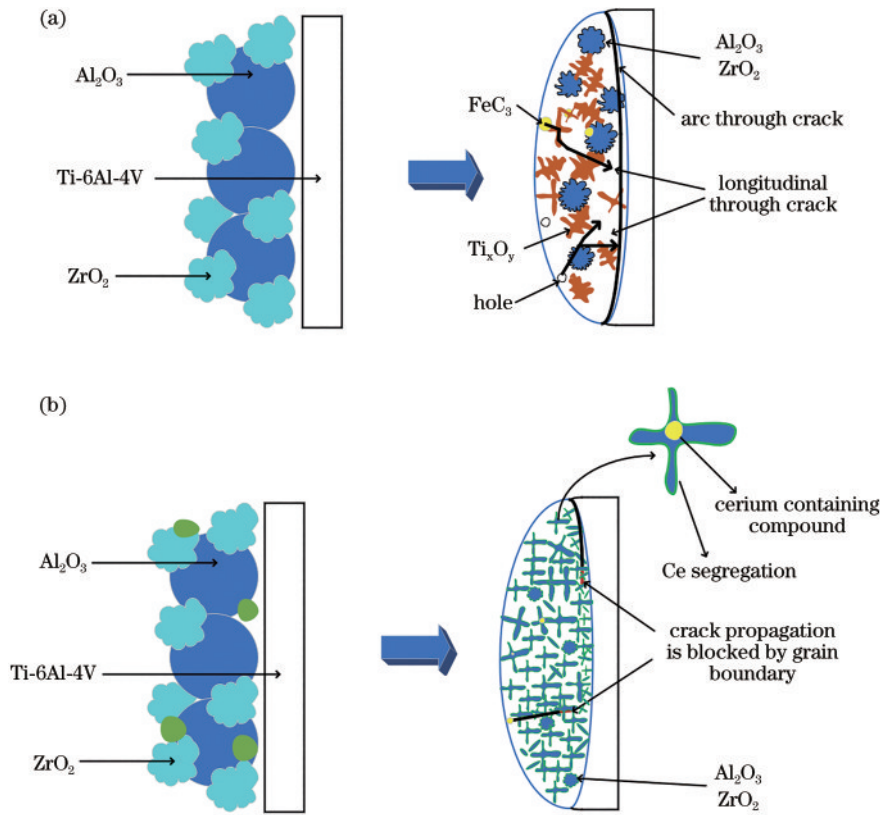


图 11 不同 CeO₂ 质量分数下的熔覆层裂纹拓展示意图。(a) CeO₂ 质量分数 0% ; (b) CeO₂ 质量分数 0.8%

Fig. 11 Schematic diagram of crack propagation of cladding layer under different CeO₂ mass fractions. (a) CeO₂ mass fraction is 0% ; (b) CeO₂ mass fraction is 0.8%

提高熔覆层组织形核率和对晶粒晶界的“钉扎效应”，对晶粒起到细化作用，结合图 4 可以看出，晶粒细化使得单位面积内晶界数目增多，图 11(a) 中的穿晶断裂便易受到多晶界的阻隔，从而起到止裂的作用，如图 11(b) 所示。

4) 由于 CeO₂ 质量分数为 0.8% 就已达到本试验中稀土元素对晶粒组织的细化临界值，当稀土质量分数为 1% 时，晶粒又呈现粗大趋势，因此上述晶粒抵抗裂纹拓展的能力也随之减弱，熔覆层裂纹敏感性会再次升高。

3.7 熔覆层耐磨性测试

陶瓷材料的耐磨性与其裂纹敏感性密切相关，通过图 10 对熔覆层断裂韧性的测试结果发现，当 CeO₂ 质量分数为 0.6%、0.8%、1.0% 时，其对 Al₂O₃-ZrO₂ 熔覆层增韧效果较明显，本文对三种 CeO₂ 质量分数下的熔覆层与未添加 CeO₂ 的熔覆层进行了干摩擦试验。摩擦磨损试验主要参数如下：试验采用球盘接触形式，对偶件选用高精度、高硬度的氧化锆陶瓷球（直径为 9.525 mm），熔覆层表面法向载荷为 10 N，工作平台前后摩擦行程为 6 mm，往复频率为 2 Hz，试验时长为 1800 s。图 12 是不同 CeO₂ 质量分数下涂层的摩擦系数变化曲线，可以看出，滑动摩擦主要分为初始磨损阶段和稳定磨损阶段两个阶段。在初始磨损阶段，各试样摩擦系数曲线都出现剧烈的波动，这说明此时各个

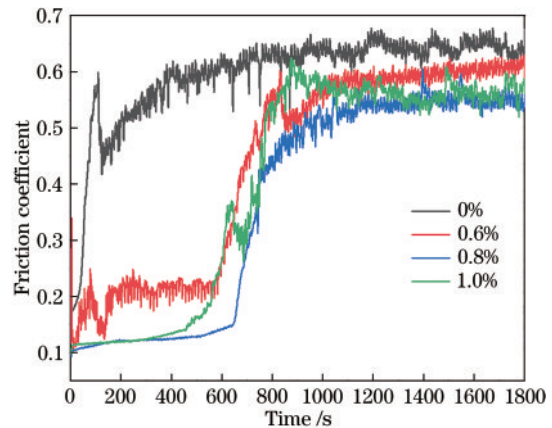


图 12 不同稀土元素质量分数下的熔覆层摩擦系数曲线
Fig. 12 Friction coefficient curves of cladding layer under different mass fractions of rare earth elements

试样都处在剧烈磨损阶段。当 CeO₂ 质量分数为 0% 时，熔覆层摩擦系数波动最为剧烈，在 0~400 s 范围内呈现先急剧上升，然后急剧下降，最后再次上升的趋势。而添加了 CeO₂ 的试样摩擦系数则是在 0~600 s 范围内稳定在 0.1~0.2 左右，在 600~800 s 内摩擦系数呈现逐步上升趋势。随着摩擦时间的继续增加，各试样进入稳定磨损阶段。通过对 1800 s 内摩擦系数的整体测算得出，CeO₂ 质量分数为 0% 的熔覆层平均摩擦系数为 0.59，CeO₂ 质量分数为 0.6%、0.8%、1.0% 的熔覆

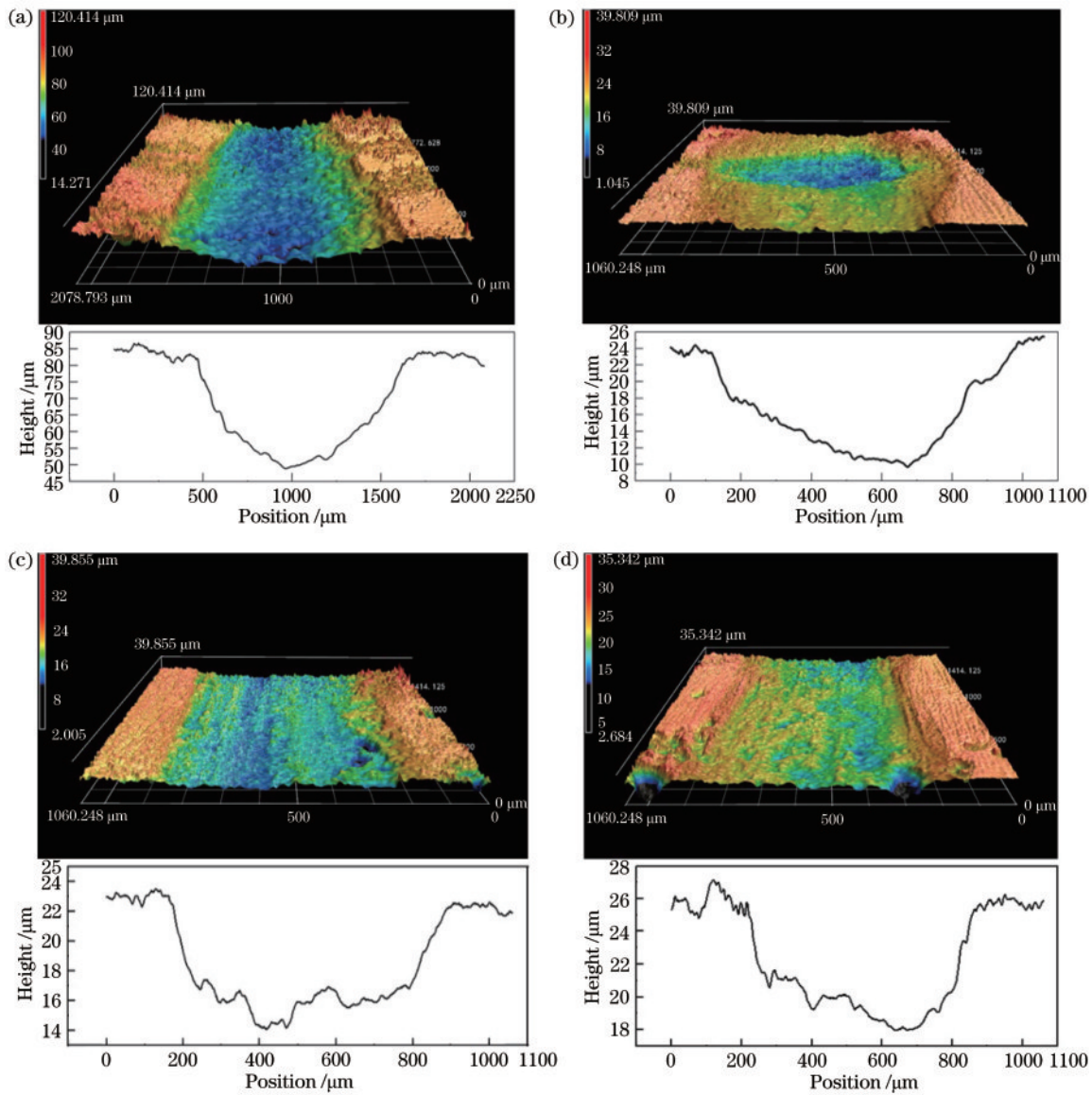


图 13 不同稀土元素质量分数下的熔覆层磨损轮廓。(a) 0% ; (b) 0.6% ; (c) 0.8% ; (d) 1.0%

Fig. 13 Wear profile of cladding layer under different mass fractions of rare earth elements. (a) 0% ; (b) 0.6% ; (c) 0.8% ; (d) 1.0%

层平均摩擦系数分别为 0.44、0.37、0.40, 由此可知, 添加稀土氧化物 CeO_2 的熔覆层摩擦系数有所降低。

图 13 是不同稀土质量分数下试样的磨损轮廓, 依据磨损轮廓同时对不同稀土元素质量分数下试样磨损体积进行了测算, 如图 14 所示。相较于未添加 CeO_2 的熔覆层, CeO_2 质量分数为 0.6%、0.8%、1.0% 的熔覆层磨损宽度和磨损深度均有所降低, 并且磨损体积也显著减少。为进一步探究 CeO_2 对熔覆层耐磨性的影响, 使用扫描电子显微镜观察不同稀土质量分数下的熔覆层摩擦磨损形貌, 如图 15 所示, 可以看出, 钛合金表面激光熔覆 $Al_2O_3-ZrO_2$ 陶瓷涂层磨损机制主要是脆性断裂、磨粒磨损、黏着磨损混合磨损机制。其中, CeO_2 质量分数为 0% 的试样磨损机制主要以脆性断裂为主, 熔覆层表面脱落较严重, 这是由于陶瓷熔覆层具有脆性大的特点, 加之熔覆层自身存在裂纹缺陷, 经过

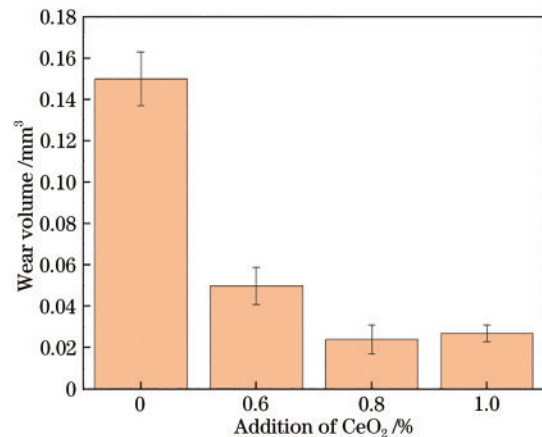


图 14 不同稀土元素质量分数下的熔覆层磨损体积

Fig. 14 Wear volume of cladding layer under different mass fractions of rare earth elements

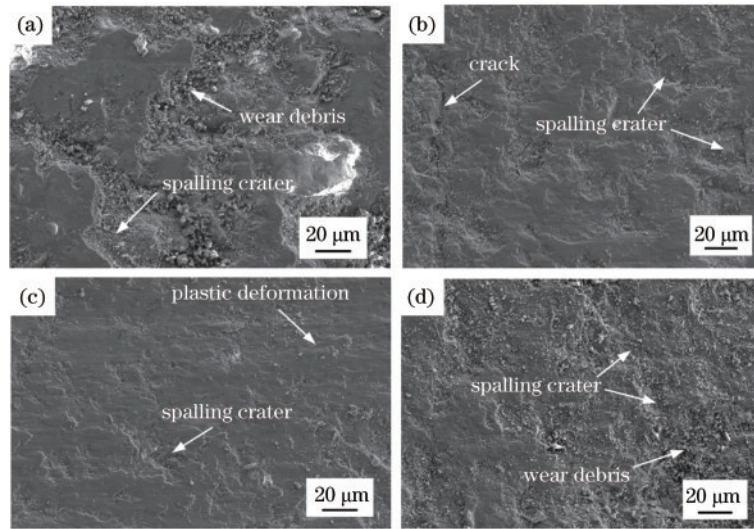


图 15 不同稀土元素质量分数下的熔覆层磨损表面 SEM 图。(a) 0%;(b) 0.6%;(c) 0.8%;(d) 1.0%

Fig. 15 SEM images of wear surface of cladding layer under different mass fractions of rare earth elements. (a) 0%; (b) 0.6%; (c) 0.8%; (d) 1.0%

一定次数的磨损循环后,极易在裂纹处和残余应力集中处引起脆性断裂,进而引起熔覆层的断裂、剥落。而加入 CeO_2 的熔覆层后,磨损机制则主要以轻微的黏着磨损和磨粒磨损为主,由图 9 可知,在熔覆层中添加 CeO_2 增强了熔覆层的韧性,减小了熔覆层的开裂敏感性。此外 CeO_2 的添加显著减小了熔覆层组织晶粒尺寸,增强了组织致密度,在磨损过程中会减少熔覆层的脆性脱落,进而降低了磨损程度。

4 结 论

通过添加 CeO_2 调控辅助激光熔覆 Al_2O_3 - ZrO_2 涂层可以显著提升熔覆层性能、抑制开裂,但 CeO_2 质量分数存在最佳阈值,当其质量分数为 0.8% 时,对裂纹抑制作用最为明显,熔覆层断裂韧性从 $4.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提高至 $7.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

通过稀土元素调控辅助激光熔覆降低熔覆层裂纹敏感性主要有两方面原因:1)抑制裂纹的萌生。稀土元素的添加增强了熔池的流动性,促进了熔覆层元素的均布,减小了组织应力。此外稀土氧化物易与 Fe、O 等杂质元素结合,避免了气孔、夹杂物等易萌生裂纹位置出现。2)阻碍裂纹的拓展。稀土元素对晶粒晶界起到“钉扎效应”,限制了晶粒长大,使裂纹拓展易受到多晶界的阻隔,从而提高了材料断裂韧性。

熔覆层的裂纹敏感性与其耐磨性密切相关。 CeO_2 的添加增强了熔覆层的韧性,减少了在摩擦磨损过程的脆性脱落,同时熔覆层磨损机制发生由脆性断裂向磨粒磨损、黏着磨损的转变,使得熔覆层的耐磨性得到显著提升。

参 考 文 献

[1] Liu Y F, Zhou Y L, Zhang Q, et al. Microstructure and

dry sliding wear behavior of plasma transferred arc clad Ti_5Si_3 reinforced intermetallic composite coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 591: 251-258.

[2] Banerjee D, Williams J C. Perspectives on titanium science and technology[J]. Acta Materialia, 2013, 61(3): 844-879.

[3] Zhou Y, Wen S F, Song B, et al. A novel titanium alloy manufactured by selective laser melting: microstructure, high temperature oxidation resistance[J]. Materials & Design, 2016, 89: 1199-1204.

[4] Zhang H X, Yu H J, Chen C Z. *In-situ* forming composite coating by laser cladding C/ B_4C [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2015, 30(6): 743-747.

[5] 刘亚楠, 谷米, 孙荣禄, 等. 钛合金表面激光熔覆原位制备 $\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{Ni}$ 复合涂层微观组织及性能研究[J]. 中国激光, 2021, 48(14): 1402011.

Liu Y N, Gu M, Sun R L, et al. Microstructure and properties of *in-situ* $\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{Ni}$ composite coating prepared via laser cladding on titanium alloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(14): 1402011.

[6] Zhao G L, Zou Y, Zou Z D, et al. Research on *in situ* synthesised (Ti, V)C/Fe composite coating by laser cladding[J]. Materials Science and Technology, 2015, 31(11): 1329-1334.

[7] Yang C Y, Cheng X, Tang H B, et al. Influence of microstructures and wear behaviors of the microalloyed coatings on TC11 alloy surface using laser cladding technique[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 337: 97-103.

[8] 崔宸, 武美萍, 夏思海. 热处理对 42CrMo 钢表面激光熔覆钴基涂层性能的影响[J]. 中国激光, 2020, 47(6): 0602011.

Cui C, Wu M P, Xia S H. Effect of heat treatment on properties of laser cladding cobalt-based coating on 42CrMo steel surface[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(6): 0602011.

[9] Wu D J, Lu F, Zhao D K, et al. Effect of doping SiC

- particles on cracks and pores of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ eutectic ceramics fabricated by directed laser deposition[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(13): 9321-9330.
- [10] 宋诗英, 王梁, 胡勇, 等. 稳态磁场辅助激光熔注制备梯度涂层[J]. *中国激光*, 2016, 43(5): 0503005.
Song S Y, Wang L, Hu Y, et al. Graded coating produced by laser melt injection under steady magnetic field[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(5): 0503005.
- [11] 刘德福. 稀土 Y 微合金化 6.5%Si 高硅钢增韧增塑机理及热轧温轧组织与织构演变研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2020.
Liu D F. Study on ductility-enhancing and strengthening mechanism of Y micro-alloyed 6.5% Si high-silicon steel and evolution of microstructure and texture in hot and warm rolling[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2020.
- [12] 杜挺. 稀土元素在金属材料中的作用与机理[J]. *中国有色金属学报*, 1996, 6(2): 13-18.
Du T. The effect and mechanism of rare earth elements in metals[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 1996, 6(2): 13-18.
- [13] Sharma V K, Kumar V, Joshi R S. Investigation of rare earth particulate on tribological and mechanical properties of Al-6061 alloy composites for aerospace application[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(4): 3504-3516.
- [14] Wang C L, Gao Y, Wang R, et al. Microstructure of laser-clad Ni60 cladding layers added with different amounts of rare-earth oxides on 6063 Al alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 740: 1099-1107.
- [15] Liu Y N, Sun R L, Niu W, et al. Effects of CeO_2 on microstructure and properties of $\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{Ni}$ reinforced Ti-based laser cladding composite coatings[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2019, 120: 84-94.
- [16] 李安敏. 稀土在激光熔覆 TiC_p/Ni 基复合涂层中的作用[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2001.
Li A M. Effect of rare-earth on the laser clad TiC_p/Ni -based composite coating[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2001.
- [17] 杨凡, 张志强, 张宏伟, 等. CeO_2 对 TiC_x 增强钛基激光熔覆层成形质量和组织的影响[J]. *中国表面工程*, 2020, 33(3): 137-151.
Yang F, Zhang Z Q, Zhang H W, et al. Effects of CeO_2 on forming quality and microstructure of TiC_x -reinforced Ti-based laser cladding coating[J]. *China Surface Engineering*, 2020, 33(3): 137-151.
- [18] Nieh T G, Wadsworth J. Hall-petch relation in nanocrystalline solids[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1991, 25(4): 955-958.
- [19] 王武, 舒光冀, 何德坪. 稀土元素在 Al-Mg 合金中的分布及对结晶组织的影响[J]. *中国稀土学报*, 1990, 8(3): 252-256.
Wang W, Shu G J, He D P. Distribution of rare earth elements in Al Mg alloy and its effect on crystalline structure[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 1990, 8(3): 252-256.
- [20] 刘文今, 曾大本, 黄惠松. 稀土金属氧化物涂层对铸铁激光强化区组织和性能的影响[J]. *中国激光*, 1992, 19(8): 613-617.
Liu W J, Zeng D B, Huang H S. Influence of rare-earth metal oxide coating on the structure and properties of laser strengthened area of cast iron[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 1992, 19(8): 613-617.
- [21] Stetsovych V, Pagliuca F, Dvorak F, et al. Epitaxial Cubic Ce_2O_3 Films via Ce- CeO_2 Interfacial Reaction[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(6): 866.
- [22] 舒庆琰, 王继辉, 吴代华. 引发陶瓷裂纹测量断裂韧度的新方法[J]. *山东建材学院学报*, 1998, 12(3): 246-250.
Shu Q L, Wang J H, Wu D H. A new method for testing fracture toughness by introducing ceramic natural cracks[J]. *Journal of Shandong Institute of Building Materials*, 1998, 12(3): 246-250.
- [23] 万德田, 魏永金, 包亦望, 等. 陶瓷断裂韧性测试方法准确性和简便性比较分析[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(8): 1080-1088.
Wan D T, Wei Y J, Bao Y W, et al. Accuracy and simplicity of ceramic fracture toughness testing methods [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 47(8): 1080-1088.
- [24] 胡一文. S E V N B 法测试陶瓷材料断裂韧性研究[D]. 北京: 清华大学, 2011.
Hu Y W. Fracture toughness measuring of ceramics by SEVNB method[D]. Beijing: Tsinghua University, 2011.
- [25] 关振铎, 杜新民. 陶瓷材料断裂韧性 K_{IC} 测试方法的对比及其影响因素的分析[J]. *硅酸盐学报*, 1982, 10(3): 262-271.
Guan Z D, Du X M. Comparison of methods of determining fracture toughness K_{IC} of ceramic materials [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1982, 10(3): 262-271.
- [26] 丘泰. 用压痕法测定几种高温结构陶瓷 K_{IC} 值的研究[J]. *硅酸盐通报*, 1990, 9(3): 44-50.
Qiu T. Determination of K_{IC} values of several high temperature structural ceramics by indentation method[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 1990, 9(3): 44-50.