

激光表面重熔等离子喷涂陶瓷涂层的研究与发展

Research and Development Trends of Plasma Sprayed Ceramic Coating by Laser Remelting

江志强 席守谋 李华伦 (西北工业大学凝固技术国家重点实验室)

Jiang Zhiqiang Xi Shoumou Li Hualun (Northwestern Polytechnical University,
State Key Laboratory of Solidification Processing)

[摘要] 总结了等离子喷涂陶瓷涂层的缺欠以及激光重熔等离子喷涂陶瓷涂层所存在的问题。在分析问题产生原因的基础上,提出了防止激光重熔等离子喷涂陶瓷涂层裂纹、气孔和剥落等问题的措施,同时指出了激光重熔等离子喷涂陶瓷涂层的发展趋势。

关键词 激光重熔 等离子喷涂 陶瓷涂层

[Abstract] The defaults of plasma sprayed ceramic coating and the disadvantages of plasma sprayed ceramic coating by laser remelting are concluded in this paper. After analyzing the course of those problems, the ways to prevent producing of cracks, porosities and breaking off of plasma ceramic coating are proposed.

Keywords laser remelting plasma sprayed ceramic coating

1 前言

陶瓷涂层具有化学稳定性好、硬度高、适应性强、制造成本较低等优点。将陶瓷涂层结合在基体材料之上而形成的涂覆零件,不但综合了整体陶瓷材料的优点,而且陶瓷涂层与基体金属材料的高韧性、高塑性和高导电率互为补充,因而受到了广泛的重视。等离子喷涂陶瓷涂层在航空航天和汽车工业中的应用很广泛,但是,等离子喷涂涂层具有典型的层状结构,喷涂材料在化学成分和晶体结构上常处于非平衡状态,即具有不均匀性。此外,在变形粒子依次堆积形成涂层的过程中,不可避免地会在陶瓷涂层中产生裂纹等缺陷,而且等离子喷涂陶瓷涂层的孔隙度较高,层状结构间经常被氧化物类物质隔开,界面结合的主要形式是机械结合,难以适应较恶劣的环境,因而限制了它的应用范围及使用寿命。

针对等离子喷涂陶瓷涂层的缺欠,对等离子喷涂涂层进行激光重熔,通过适当控制重熔工艺参数并采用合适的气体保护,从而消除大部分孔隙及氧化物类夹杂,使涂层致密,提高抗腐蚀及其它性能,改善陶瓷与金属的结合情况,实现涂层与基体材料间的冶金结合,大大

提高结合强度,保证涂层耐磨性不降低。

2 激光表面重熔处理存在的问题及原因分析

2.1 存在的问题

激光重熔法工艺简单、操作灵活,可以自由控制重熔层深度。合适的激光工艺参数可以避免涂层材料被过度熔化的基体所稀释,从而保证了涂层材料原有的性能,如高硬度、高耐磨性等^[1]。但是,激光表面重熔工艺由于所用陶瓷涂层材料熔点大大高于金属基体,且它们之间的热膨胀系数、弹性模量和导热系数相差极大,在激光辐照之后形成的熔池区域的温度梯度很大,由此所产生的热应力易导致裂纹和涂层剥落。而且,等离子喷涂时金属基体与陶瓷粉末之间的相容性较差,熔融金属不能很好地浸润固体陶瓷粉末也易出现裂纹和孔洞。因此,裂纹的产生、涂层的剥落和孔洞的出现是激光重熔陶瓷涂层过程中存在的主要问题。

2.2 裂纹、剥落和气孔的产生原因

等离子喷涂陶瓷涂层的激光重熔存在裂纹、剥落和气孔等问题,其产生原因大致在以下几个方面:

(1) 陶瓷耐热冲击性差、断裂韧性值低,在激光照射的急剧加热、冷却条件下易产生裂纹^[2]。

(2) 熔融陶瓷的粘度高, 膨胀的气体不易溢出^[2]。

(3) 等离子喷涂陶瓷层和金属基体之间只限于物理结合, 热传导率低的陶瓷因局部加热而容易剥离^[2]。

(4) 激光的急剧加热和冷却, 气孔中的气体膨胀溢出也是形成裂纹的一个原因^[2]。

(5) 热应力造成裂纹: 吴新伟等^[3]将决定激光熔覆层宏观、微观质量的因素综述为激光参数(激光功率、光束模式、光斑直径、激光波长)、材料特性(基体导热性、熔点、线膨胀系数; 过渡层材料导热性、线膨胀系数、涂层材料对激光束的吸收率)、加工工艺(等离子喷涂陶瓷的厚度、等离子喷涂工艺、激光光斑移动速度、多道搭接时的搭接率)、环境条件(保护气体、预热、缓冷条件), 然而重熔加热过程中实际可调的参数并不多, 因为母材及涂层材料是根据工况并考虑其工艺特点而选定的, 激光器一旦选定, 相应的光学条件也就给定了。实验表明^[4], 激光熔化层裂纹产生的原因主要与激光束的不均匀加热和熔化层的不均匀冷却有关。激光束扫过涂层表面时, 被照射区域融化成液态, 其它区域仍然处于室温。激光扫过后, 熔化区中心冷却较慢, 周边冷却较快, 从而在熔化层内产生很大的热应力, 热应力超过涂层断裂强度时, 便在熔化层产生裂纹。

陶瓷涂层的激光重熔过程中光斑移动速度对熔覆层裂纹率影响也很大^[5]。当输出功率及光斑直径不变时, 随扫描速度的增加, 裂纹从无到有。因为扫描速度增加, 被处理材料的表面温度下降速率加快, 温度梯度增加, 使热应力增加, 当热应力超过材料的强度极限时, 导致裂纹产生。

(6) 涂层材料相结构的变化引起涂层碎裂或脱层: 在等离子喷涂 Al_2O_3 过程中, 熔融颗粒飞溅到基体表面, 其凝固速度极快, 原来的稳定型 $\alpha-Al_2O_3$ 则以一个或多个亚稳定的多晶型形态 ($\eta-Al_2O_3$, $\delta-Al_2O_3$) 出现, 只有当颗粒由液态骤冷时才产生 $\gamma-Al_2O_3$ ^[6]。激光表面重熔等离子喷涂 Al_2O_3 陶瓷涂层时, 会促使涂层中的亚稳定相 $\gamma-Al_2O_3$ 向稳定相 $\alpha-Al_2O_3$ 转变^[7], 这种相结构的变化将导致热传导率下降, 因而引起的固化收缩和残余应力造成涂层碎裂和脱层等缺陷。

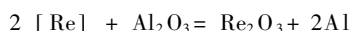
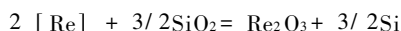
(7) 应力集中和“二次裂纹”出现形成宏观裂纹: 激光重熔的确改善了等离子陶瓷涂层与基体的结构性。但激光重熔却导致了陶瓷层明显的各向异性, 在基体一侧局部位置有裂纹形成^[8]。等离子喷涂时, 熔融粒子在基体上碰撞, 喷涂态陶瓷呈疏松的片状结构, 结合强度低。经激光处理后, 呈枝晶组织, 结构致密。由于涂层与基体界面处存在杂质和缺陷, 易于出现应力集中,

导致裂纹萌生区。另外, 涂层本身也存在杂质和缺陷, 裂纹首先在此薄弱地方扩展到涂层内^[9], 形成“二次裂纹”, 当裂纹发展到涂层表面时, 形成宏观裂纹。

3 激光重熔处理产生问题的防止措施

3.1 喷涂粉末中加入稀土元素

李淑华等^[10]通过在喷涂粉末中加入稀土, 采用激光表面重熔处理的方法, 使喷涂后的激光重熔层表面裂纹明显减少。并认为之所以如此, 是与稀土元素的作用密切相关。在等离子喷涂过程中, 稀土同氧有很强的亲和力, 即稀土在与氧化物接触时, 有可能与其中稳定性略差的氧化物起作用, 从而将部分氧化物还原。如稀土可以与涂层中的 Si 和 Al 氧化物发生下列反应:



这样, 激光表面重熔层中由于铝等元素的还原, 增加了涂层的韧性, 使一部分应力得到缓冲、释放, 所以减少了重熔层中的裂纹。

3.2 陶瓷粉末中加入低熔点陶瓷材料两者混合喷涂

国内外的研究者对 ZrO_2 涂层进行了激光表面再熔化处理^[11~16], 并使涂层性能得到了改善。激光熔化后的陶瓷涂层表面光滑、致密度增加, 但是熔化层不可避免产生裂纹。若采用适量的 SiO_2 与 ZrO_2 混合喷涂, 激光重熔后对裂纹率的减少有明显的作用^[4]。并认为, 一方面适量的 SiO_2 可降低涂层在熔化过程中产生的热应力, 因为 SiO_2 的热膨胀系数 ($5 \times 10^{-7}/^\circ C$) 比 ZrO_2 (部分稳定, $7.6 \times 10^{-6}/^\circ C$) 小得多, 在激光熔化时, 含有 SiO_2 的 ZrO_2 熔体的热膨胀系数将降低, 熔化层的热应力将减少; 另一方面, SiO_2 也提高了涂层的断裂强度。另外, 在喷涂时添加的 SiO_2 除部分蒸发(汽化)和固溶外, 大部分在冷却后以游离态塞积在涂层孔隙处^[17], 在热循环过程中, 孔隙中的 SiO_2 可阻碍裂纹扩展。

3.3 改变 CO_2 激光的输出方式

李言祥等^[18]用等离子喷涂加激光重熔方法在铝合金表面熔覆陶瓷, 认为在 CO_2 激光处理的条件下, 用连续输出或方波脉冲的输出方式处理, 涂层只要发生重熔, 裂纹几乎是不可避免的。在采用了在方波脉冲上叠加尖脉冲的输出方式后, 可以使裂纹问题得到很大的缓解, 而且提出作为背底的方波脉冲输出功率要小, 脉冲输出的频率要尽可能高。

3.4 控制激光重熔参数使陶瓷层中形成有序相

吴秋红等^[5]研究了在 $1Cr18Ni9Ti$ 基体上喷涂 $Al_2O_3-13wt\% TiO_2$ 陶瓷涂层, 进行激光重熔后对陶瓷层

微观结构的影响时发现,在激光重熔陶瓷层中,当有序相析出时陶瓷层表面无裂纹。并认为这是由于有序相的析出产生了有序畴,而且有序畴的存在阻碍了裂纹的扩展。因而必须适当控制激光工艺参数,希望在激光重熔层内形成有大量细小、弥散的有序相析出,以获得表面无裂纹的陶瓷层。影响有序相形成的因素很多,其中有异类原子的相互吸引、加热温度、冷却速度、塑性变形程度等,有序相一般只在立方相及六方相中形成。在同一材料、同一激光输出功率及光斑直径条件下,只有加热温度和冷却速度对有序相的形成有影响时,有序相才有可能形成。有序化转变是一个依赖于原子迁移而重新排列的过程,有序相的形成存在一个临界加热温度及临界冷却速度,在高于临界温度并以大于临界冷却速度冷却时,有序相则不能形成。

3.5 对涂层的质量与构成进行控制和改进

为了获得质量优异、无缺陷或少缺陷的涂层必须严格控制工艺,具体做法如下:

(1) 将陶瓷粉末与金属粉末混合等离子喷涂,构成金属陶瓷涂层。虽然减少了裂纹等倾向,但同时也牺牲了部分陶瓷的优异性能;

(2) 形成梯度陶瓷涂层。梯度涂层亦称成分渐变涂层,它克服了单一或复相涂层的缺点,如涂层与基体的不匹配性等,但实施起来比较麻烦,要设计同步等离子喷涂送粉器,否则需每次改变粉末比例,实行多次喷涂,比较费时费力。

(3) 进行工艺参数的匹配与优化,将计算机模拟技术引入,假定一些条件通过计算得出最佳工艺参数。

3.6 用各种有机、无机封孔剂预先浸含陶瓷涂层

Yoshihide ENAMI 等^[2]以硅树脂系封孔剂对等离子喷涂 TiO₂ 涂层进行浸含,干燥后用激光进行重熔处理,得到如下结果:当功率密度较低时,在熔融陶瓷凝固开始端部的熔融、未熔融边界处,残留有大的气孔并产生裂纹,但激光束的中心部位形成相当致密的组织层;当多道熔化时,光束两边缘部分的裂纹是严重的问题。若在硅树脂封孔剂浸含后,将金属基体冷却到-17℃、陶瓷表面加热到200℃进行激光照射,发现在熔融、未熔融边界几乎看不到气孔产生,但光束两边缘的裂纹依然存在。同时也试验了无机系封孔剂的效果,将耐热涂料(可以认为是磷酸水溶液中分散着 Al₂O₃ 和 SiO₂ 的悬浊液)以 35mg/cm² 的密度涂布于表面,干燥后将金属基材加热(200℃)同时用激光照射,可以看到熔融层内没有裂纹存在,但不久在未熔融层和熔融、未熔融边界也产生了新的裂纹。

4 结束语

激光表面重熔陶瓷涂层技术,由于对基体材料无限制、又可根据实用性能要求设计涂层的组成,在廉价的基体表面获得性能优异的表面涂层,且具有与基体结合强度较高等特性,是其它表面处理工艺无法比拟的,因而可以预料其应用必将愈来愈广泛。

参考文献

- 1 许伯藩,史华忠,张细菊.金属表面激光涂覆陶瓷技术.金属热处理,1995(9):37~38
- 2 Yoshihide ENAMI and Mikio TAKEMOTO.日本溶射协会志,1989,26(3):H1131~1139
- 3 吴新伟,曾晓雁,朱蓓蒂等.激光熔覆金属陶瓷技术研究概况.金属热处理,1996(4):40~44
- 4 陈汉存,刘正义,庄育智.等离子喷涂 ZrO₂ 层经激光再熔后的组织变化.金属学报,1993,29(8):B358~362
- 5 吴秋红,陶曾毅,崔昆等.激光重熔工艺对热喷涂陶瓷层微观结构的影响.金属热处理,1995(7):7~10
- 6 吴行义.TC4钛合金人工关节表面等离子喷涂陶瓷涂层的研究.材料工程,1988(5):12~14,38
- 7 李淑华,邵德春.材料科学与工艺,1994,2(2):91
- 8 马咸尧,陶曾毅,王爱华等.激光熔覆陶瓷层结合强度测量与裂纹形成分析.中国激光,1993,20(1):73
- 9 H. Cohlt. surface & coatings technology, 1987, 32: 339
- 10 李淑华,沈长林,邵德春.1994,2(3):72~76
- 11 Sivakumar R. and Mordike B. L. surface Eng., 1988(4):127
- 12 Galasso F. S. and Veltri R. ceramic bull, 1983, 62: 253
- 13 Zaplatynsky I. Performance of Laser-Glazed Zirconia Thermal Barrier Coatings in Cyclic Oxidation and corrosion Burner Rig Tests. thin solid films. 1982, 95: 275
- 14 Adamski A. and Mcpherson R. In: Welding Institute of Canada ed. Advances in Thermal Spraying Proc. 11th int. Thermal Spraying Conf. Montreal, Canada. 1986. Canada: Pergamon Press, 1986, 555
- 15 Iwamoto N., Umesaki N. and Endo S.. In: Welding Institute of Canada ed. Advances in Thermal Spraying Proc. 11th int. Thermal Spraying Conf. Montreal, Canada. 1986. Canada: Pergamon Press, 1986, 563
- 16 Havrda M., Volenik, Wagner J. and Mraz. P.. In: Welding Institute of Canada ed. Advances in Thermal Spraying Proc. 11th int. Thermal Spraying Conf. Montreal, Canada. 1986. Canada: Pergamon Press, 1986, 569
- 17 陈汉存,刘正义,庄育智等.材料科学进展,1992(6):146
- 18 李言祥,李炜.表面技术,1996,25(3):35~37

稿件收到日期:1998.2.5

江志强,男,1970年12月生,西北工业大学博士生.联系地址:西北工业大学572信箱(710072)。