

爆炸喷涂 Al_2O_3 陶瓷 梯度涂层的组织与性能

Microstructure and Properties of Al_2O_3 Ceramic

Gradient Coating Deposited by Detonation Gun Spraying

卢国辉, 曾鹏, 黄惠平, 王桂棠, 谢光荣, 潘振鹏, 胡社军
(广东工业大学机械工程系, 广州 510643)

LU Guo-hui ZENG Peng HUANG Hui-ping WANG Gui-tang
PAN Zhen-peng HU She-jun (Guangdong University
of Technology, Guangzhou 510643, China)

摘要: 用爆炸喷涂法制备了 Al_2O_3 与自熔性合金的陶瓷梯度涂层。结果表明, 基体/ $\text{Ni}60/25\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 75\% \text{Ni}60/50\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 50\% \text{Ni}60/ \text{Al}_2\text{O}_3$ 的陶瓷梯度涂层具有较好的结合力, 较低的残余内应力及和缓的热应力。对粉末及涂层的 XRD 谱分析表明, 爆炸喷涂的 Al_2O_3 陶瓷涂层结构为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 而其粉末结构为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 这说明在爆炸喷涂中存在相变过程。爆炸喷涂 Al_2O_3 陶瓷梯度涂层适合于工作环境较恶劣的热障耐磨涂层。

关键词: 爆炸喷涂; Al_2O_3 陶瓷涂层; 梯度涂层; 显微结构; 性能

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2000) 04-0030-04

Abstract: The ceramic gradient coatings of Al_2O_3 and self-fluxing alloy were deposited by detonation gun spraying. Experimental results show that the ceramic gradient coating of matrix/ $\text{Ni}60/25\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 75\% \text{Ni}60/50\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 50\% \text{Ni}60/ \text{Al}_2\text{O}_3$ has good cohesion, low residual internal stress and mitigative thermal stress. It is also found that the ceramic coating of Al_2O_3 is $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, but the powder is $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ by XRD. There is a phase transition during the processing of spray. The ceramic gradient coatings can apply to thermal barrier and wear resistance coatings under bad working atmosphere.

Key words: detonation gun spraying; ceramic coating; gradient coating; microstructure; properties

爆炸喷涂涂层类型较多, 较成功的涂层主要有 WC-Co 硬质合金类涂层^[1,2]、陶瓷类涂层^[3]及其他功能性涂层^[4]。一般认为爆炸喷涂涂层与基体的结合力相当高, 但由于陶瓷涂层和金属基体的弹性模量与热膨胀系数相差极大, 容易造成热应力集中, 最终造成涂层结合强度降低, 从而导致涂层龟裂或剥落。如果将涂层设计成一种成分呈梯度变化的涂层, 则可以缓和陶瓷涂层与基体之间因热膨胀失配导致的热应力。如果爆炸喷涂涂层采用这种梯度成分设计, 可以使工件在高温工作时材料表面具有必需的高耐热性、高的硬度及高的耐磨性, 同时金属底层具有较高的强度与韧性配合。目前这种梯度涂层的设计思想已被广泛接受, 但是由于工艺的复杂性及设备的欠缺, 梯度涂层在热喷涂领域中应用受到制约。

本文研究了用爆炸喷涂技术制备 Al_2O_3 梯度陶瓷涂层的工艺特点, 研究了梯度陶瓷涂层的组织结构, 并对涂层的残余应力、显微硬度、涂层结合力等方面进行了测试分析。

1 试验方法

1.1 试验材料

基片材料为低碳钢冷轧薄板, 尺寸为 $300\text{mm} \times 25\text{mm} \times 1.2\text{mm}$ 。喷涂粉末的规格及成分如表 1。

1.2 陶瓷梯度涂层的设计

涂层的工作面为 Al_2O_3 陶瓷涂层, 它具有较高的耐磨性、耐热性、耐蚀性、抗氧化性、及电绝缘性。梯度陶瓷涂层的底层为自熔合金粉末 Ni60, 该粉熔点较低, 在熔融过程中能自行脱氧、造渣, 而且能与基体材料容易产生冶金结合层, 提高结合力。其中 Cr 不仅能溶于 Ni 中形成固溶体而增强涂层的强度, 提高涂层的抗氧化性和耐磨性, 而且还能和 B 与 C 形成 Cr_2C 、 CrB 和 Cr_7C_3 等硬度较高的金属间化合物, 从而提高涂层的硬度和耐磨性。底层中 B、Si 元素的加入除了能形成金属间化合物外, 还能降低合金的熔点, 脱氧造渣, 使合金在熔融过程中具有良好的流动性和对基体材料表面良好的润湿性。

表 1 喷涂粉末的规格及成分

Table 1 Specification and composition of spray powders

粉末	粒度/ μm	成分/wt%						
		Al ₂ O ₃	Ni	Cr	B	Si	Fe	C
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	45 ~ 76	99.98	-	-	-	-	-	-
Ni60	76 ~ 100	-	bal.	15 ~ 18	3 ~ 4.5	3.5 ~ 5.5	14	0.7 ~ 1.0

底层与工作面之间的梯度层为 Ni60 与 Al₂O₃ 混合粉, 为了研究不同涂层设计对涂层性能的影响, 采用优化涂层设计进行喷涂。先分别对 Ni60 和 Al₂O₃ 粉进行爆炸喷涂工艺优化, 再进行各种梯度成分涂层的工艺优化。涂层设计的示意图如图 1 所示。涂层 A 为纯 Al₂O₃ 的涂层; 涂层 B 为以 Ni60 打底的 Al₂O₃ 涂层; 涂层 C 和 D 分别为含有 25% 及 50% Al₂O₃ 过渡层的梯度涂层。在实施爆炸喷涂工艺时, 使涂层 B、C 和 D 的总厚度相当, 约为 0.8 ~ 0.9mm。

1.3 测试方法

用金相显微镜观测陶瓷涂层的梯度结构和形貌; 用 Y-4Q 型 X 射线衍射仪对粉末及涂层进行物相鉴定; 用 71 型显微硬度计对涂层进行显微硬度测量; 涂层结合力采用弯曲法和热震法测量; 通过测量爆喷试样的弯曲程度计算分析涂层的残余应力。

2 试验结果与分析

2.1 爆炸喷涂的梯度结构与相组织

图 2 是爆炸喷涂试样 A、B、C 和 D 的截面的局

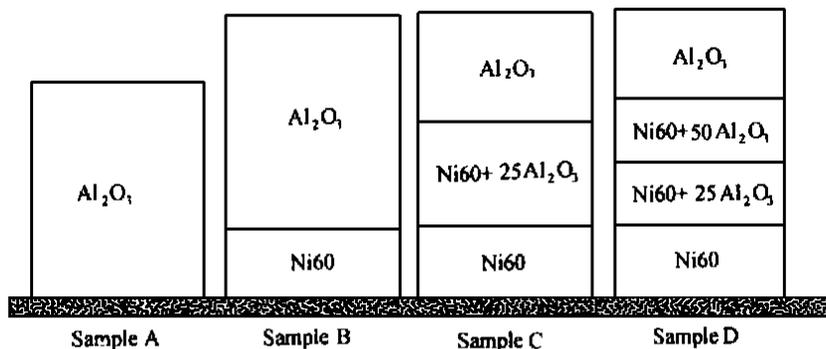


图 1 爆炸喷涂涂层设计示意图

Fig.1 Illustration of design of D-gun spraying coatings

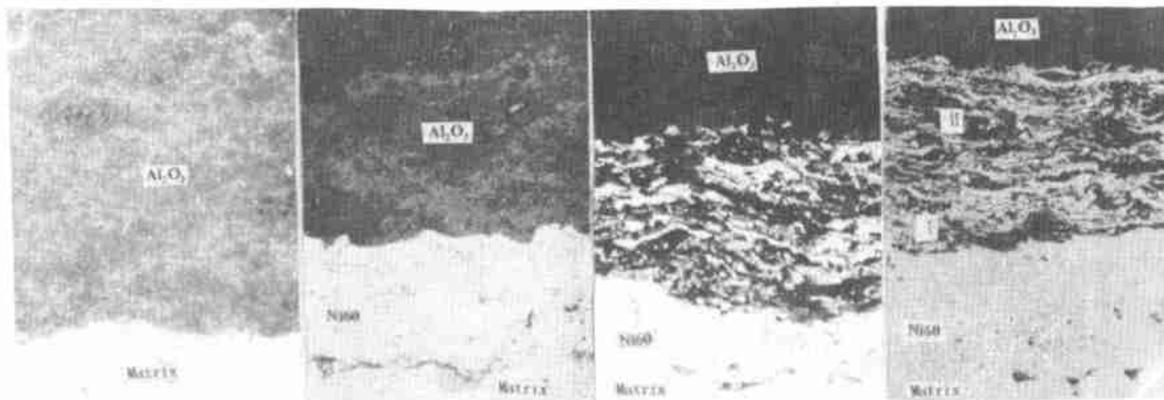
图 2 爆炸喷涂涂层截面形貌 64 \times

Fig.2 Partial section morphologies of D-gun spraying coatings

部金相照片, 从中可以看出 Ni60 底层与基体结合紧密, 具有较好的“抛锚效应”。由于自溶性合金的熔点较低约为 1020 ~ 1115 $^{\circ}\text{C}$, 在爆喷过程中粉末的熔化性

能好, 因此 Ni60 底层致密无孔隙, 此外底层中还分布着一些析出的硼化物和碳化物的颗粒。在试样 C 中, 过渡层是由 75% Ni60 与 25% Al₂O₃ 的混合粉末爆喷

而成, 涂层呈层状流线型分布。层状形态与在爆喷过程中的炮频、喷枪的行走速度和喷涂次数有关。在混合粉末中 Ni60 的量远多于 Al_2O_3 的量, 在高速的爆燃气体中, 熔融 Ni60 的流动性比熔点较高的 Al_2O_3 流动性好, 同时由于自熔性合金从气体爆燃到粘附在工件上的过程中所进行的放热反应, 有助于使 Al_2O_3 充分熔化, 并进一步提高流动性, 减少孔隙。由于 Al_2O_3 的流动性能有所提高, 在高速向工件表面撞击时产生的变形程度加剧, 因此形成河流状的流线物。在试样 D 中过渡层为两层, 即靠近底层的混合粉末为 75% Ni60 与 25% Al_2O_3 , 靠近外层的混合粉末为 50% Ni60 与 50% Al_2O_3 。从金相照片上来看, 这两种成分粉末爆喷的过渡层之间并没有明显的分界线, 只是随着 Al_2O_3 的成分增多, 白色河流状的流线物变细而且减少, Al_2O_3 的变形程度减弱。在外层 Al_2O_3 中层状流线物消失, 白色河流状物围绕在未熔或半熔融 Al_2O_3 的颗粒周围, 颗粒的变形程度减小, 并存在着少量的孔隙, 如试样 A。由于 Al_2O_3 层在光学显微镜下的反射能力较弱, 因此在同一视场下不能清楚地显示出试样 C、D 和 E 中 Al_2O_3 层中的微观形貌。在所有试样中 Al_2O_3 层的喷涂条件一致, 故试样 A 的纯 Al_2O_3 层的结构形貌与其它涂层中的层结构形貌相同。

对 Al_2O_3 粉末及涂层表面进行 X 射线衍射分析表明, 原始粉末主要是由 $\alpha-Al_2O_3$ 所构成, 而涂层表面主要有 $\gamma-Al_2O_3$ 和 $\alpha-Al_2O_3$ 所构成, 如图 3 所示。六方结构的 $\alpha-Al_2O_3$ 随温度的升高会出现多种晶体结构的同素异构体, 在 750~1000 温度范围内会出

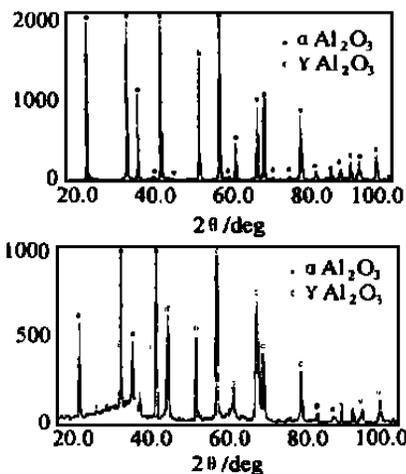


图 3 X 射线衍射图 (a) Al_2O_3 粉末; (b) 涂层表面

Fig. 3 XRD patterns of (a) Al_2O_3 powder; (b) surface of the coating

现 $\alpha-Al_2O_3$ 向 $\gamma-Al_2O_3$ 发生同素异构转变^[5]。当处于高温的熔融射流喷向冷态的试样时, 熔融的 Al_2O_3 迅

速被凝固, 不发生向 $\alpha-Al_2O_3$ 结构转变, 而是保持高温时的 $\gamma-Al_2O_3$ 结构。这种表面的结构变化在其它热喷涂中也见到类似现象^[6,7]。

2.2 涂层显微硬度分布

对各试样的截面进行显微硬度测量, 加载载荷为 200g, 测试结果如表 2。从中可以看出底层 Ni60 与 Al_2O_3 层的硬度相差两倍多, 如试样 C。但如果从中加入成分过渡层, 显微硬度则成梯度状分布, 如试样 C 和 D。但是在总厚度相差不大的情况下, 由于试样 D 只有一层过渡层, 其硬度梯度分布的平缓程度不如试样 C。从硬度梯度的分布情况来看, 试样 D 的梯度个数还可再增加一些, 这样所得到的梯度涂层的显微硬度分布更加平缓, 但其爆炸喷涂设备条件和工艺条件还有待进一步的研究和开发。

2.3 涂层中的残余应力

在爆炸喷涂过程中基片的温度相对于熔融射流来说较低, 由于它们的热膨胀系数相差很大, 在射流与基片碰撞后的急冷过程中涂层与基片的收缩量各不相同, 因而在涂层中会产生拉伸或压缩残余应力。在细长的薄板基片爆喷涂层后, 由于残余内应力的作用使基片发生弯曲现象, 形成一圆弧状。因此可以测量出弯曲基片的曲率半径, 根据 Stoney 公式^[8]:

$$\sigma = Eh^2/6\rho h_1$$

其中冷轧低碳钢板的纵弹性系数 $E = 210\text{GPa}$, h_1 和 h_2 分别为涂层与基片的厚度, ρ 为喷涂后试样弯曲的曲率半径, 由此可计算得到涂层的残余应力数值 σ , 其结果如表 3。

表 2 涂层截面的显微硬度分布

Table 2 Microhardness distribution of the coatings section

试样	涂层结构							
	Ni60		25% Al_2O_3 + 75% Ni60		50% Al_2O_3 + 50% Ni60		Al_2O_3	
	HV 200	厚度/ μm	HV 200	厚度/ μm	HV 200	厚度/ μm	HV 200	厚度/ μm
A	-	-	-	-	-	-	1245	293
B	552	67	-	-	-	-	1158	828
C	491	68	-	-	945	374	1156	495
D	581	67	740	168	864	164	1224	580

表 3 涂层的残余应力

Table 3 Residual stress of the coatings

试样	A	B	C	D
残余应力/MPa	125.40	91.40	16.99	12.20

一般认为基体材料的热膨胀系数若比涂层的膨胀系数大, 残余应力往往表现为压应力属性。由于 Al_2O_3 陶瓷涂层的热膨胀系数较冷轧低碳钢低 ($\Delta_{Al_2O_3} = 7.4 \times 10^{-6}/$, $\Delta_{\text{低碳钢}} = 11.7 \times 10^{-6}/$), 因此试样

A 表现为较大的残余压应力。涂层的残余应力不仅与热膨胀系数有关而且还与涂层的结构形式有密切的关系, 随涂层的梯度数目增加残余应力逐步减小。在梯度过渡层中, 成分耦合的 Ni60 与 Al₂O₃ 过渡层的热膨胀系数介乎于基体与外层之间, 因此这种涂层结构减少了陶瓷涂层与基体之间不均匀的热膨胀, 从而表现为较低的残余应力。此外涂层的整体厚度亦对残余应力的大小和属性有重要影响, 我们曾将试样 D 的涂层结构按比例缩小一倍进行爆炸喷涂, 结果发现试样的弯曲方向发生改变, 表现为拉伸残余应力。因此控制涂层的梯度个数及厚度对减少涂层的残余应力非常重要。

2.4 梯度涂层的结合力

采用弯曲法定性说明各种涂层与基体的结合强度。由于 Al₂O₃ 陶瓷的弹性模量较高, 而塑性与韧性较差, 当试样弯曲到一定角度时陶瓷涂层发生断裂或剥落, 因此可以用三点弯曲法测量出涂层发生断裂或剥落时的弯曲角度及裂纹情况来说明各种涂层的结合强度。此外用热震试验法测试涂层在循环热应力条件下的结合情况。陶瓷涂层与基体的热膨胀系数相差很大, 温度的任何变化都将会在金属和陶瓷界面上产生应力。通过多次冷热循环试验, 涂层的内应力越来越大, 当达到一定循环次数时, 涂层会产生裂纹或剥落等现象, 以此来定性评价各种涂层的结合力。本试验条件为将试样加热到 400℃, 保温 1h 后迅速放入冷水中骤冷, 共循环 4 次, 由于试样表面无任何变化, 故将加热温度升高到 600℃, 保温 1h 后放入冷水中骤冷, 共循环 7 次。弯曲试验法及热震法的试验结果如表 4 所示。从中可以看出随涂层梯度结构变化, 弯曲角逐渐减小, 涂层在反复加热-冷却状态下, 涂层抗热应力剥落的能力增强。因此 Al₂O₃ 梯度陶瓷涂层适合做热障涂层。

表 4 各种涂层的结合力

Table 4 Cohesion of the coatings

试样	弯曲试验法	热震试验法
A	弯曲角 150°; 试样中部涂层表面断裂	试样中部表面与边缘有剥落
B	弯曲角 135°; 试样中部有少许剥落及裂纹	边缘少许剥落
C	弯曲角 122°; 有少许裂纹	边缘有少许剥落
D	弯曲角 110°; 有少许裂纹	无变化

4 结论

(1) 利用爆炸喷涂方法制备的 Al₂O₃ 陶瓷梯度涂层具有较好的结合力及较低的残余应力, 使热应力变得缓和。

(2) Al₂O₃ 陶瓷梯度涂层表面主要由 γ -Al₂O₃ 和

α -Al₂O₃ 所组成, 而粉末为 α -Al₂O₃, 这是因为在爆炸喷涂过程中存在着高温相变。

(3) 爆炸喷涂 Al₂O₃ 陶瓷梯度涂层适合做工作环境较恶劣的热障涂层。

参考文献

- [1] Smith R W. Powder Metallurgy International, 1991, 23(3): 147 ~ 155
- [2] Parker D W. Advanced Materials and Processes, 1991, 139 (4): 68 ~ 74
- [3] 陈文威. 金属表面涂层技术及应用 [M]. 北京: 人民交通出版社, 1996. 155
- [4] 黄宁康, 张效忠. 机械工程材料, 1990, 805: 36 ~ 39
- [5] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料 [M], 北京: 冶金工业出版社, 1995. 42
- [6] PcPherson R. J. Mater. Sci., 1980 (15): 3141 ~ 3149
- [7] Wilms V. Herman H. Thin Solid Films, 1976 (39): 251
- [8] 莲井淳 [日]. 喷镀技术 (中译本) [M]. 北京: 国防工业出版社, 1978. 174 ~ 177

基金项目: 广东省高教厅科学基金的资助

收稿日期: 1999-08-22; 修订日期: 2000-02-21

作者简介: 卢国辉 (1958-), 男, 工程师。主要从事爆炸喷涂、离子注入和离子镀膜等材料表面强化新技术以及机械零件和模具材料的强化与失效分析的教学与研究工作。联系地址: 广州五山广东工业大学 (510643)

本文编辑: 解 宏

(上接第 29 页)

参考文献

- [1] Hitchen S A, Ogin S L, Smich P A. Composition, 1995, 26: 303 ~ 308
- [2] Wu G M, Schultz J M, et al. Polymer Composites, 1995, 16 (4): 284 ~ 287
- [3] Lu Y, Xue G, Wu F, et al. J Adhesion Sci Tech., 1996, 10 (1): 47 ~ 60
- [4] 郑安响, 卢红等. 特种纤维的表面处理及发展趋势 [J]. 合成纤维工业, 1992, (6): 30 ~ 3
- [5] Kim J. K., Mai Y. W. Comp. Sci. and Tech. 1991, 41 (4): 333 ~ 351
- [6] Eeih D. Schwartz P. J. Adhe. Sci. Tech. 1998, 12 (5): 523 ~ 539
- [7] 陈文秀, 贾丰, 包华影. 辐射研究与辐射工艺学报. 1995, 13 (1): 42 ~ 46
- [8] 孙慕瑾. 第三届全国高聚物表面与界面科学研讨会论文集. 南京, 1990. 1 ~ 4

收稿日期: 1999-08-13; 修订日期: 2000-02-01

作者简介: 马恒怡 (1974-), 女, 博士, 研究方向: 纤维增强树脂基复合材料界面改性。联系地址: 哈尔滨工业大学 410# (邮编 150001)

本文编辑: 解 宏