

版权所有 © 《激光技术》编辑部

机气缸和其它热部件;因具有好的防气蚀性能而可应用于蒸汽轮机的末级叶片;因具有高的电阻率可应用于电路基材;因具有耐高温和防腐蚀特性而可用作核工业元件。目前有许多生成陶瓷涂层技术:热喷涂,电子束发射,化学真空沉积(CVD)和 sol-gel 法等。

由于喷涂粒子的高速度和惰性气体的作用,相对而言等离子喷涂可获得较小气孔率、较好均匀性和与基材有较高结合强度的陶瓷涂层。几乎所有陶瓷都可用作表面喷涂料,其中包括熔点非常高的  $ZrO_2$ 。然而包括等离子喷涂在内的各种表面喷涂技术目前还有很多缺点:在喷涂过程中存在有热应力产生以及随后的表面层剥落的现象,涂层和基材的结合强度不够,不够均匀和较高的气孔率(5%~20%)。

一种新的方法是采用激光重熔陶瓷涂层。它能够降低气孔率和应力,获得较好的微观结构和均匀性以及利用涂层材料对金属的渗透得到高的粘结强度。

本文探讨了  $CO_2$  激光重熔过程中金属-陶瓷相结合机理和重熔工艺参量以及带来宏观和微观结构上的变化。

## 二、实验装置及试样制备

实验采用了华中理工大学研制的 5kW 连续波  $CO_2$  激光器,激光功率 0~5kW 可调,聚焦镜头采用 Ar 气保护,试样放在数控工作台上,运动速度从 5mm/s~100mm/s 可调。

利用等离子体喷涂法首先在 100mm×30mm×40mm  $A_3$  钢上喷涂一层 5 $\mu$ m 厚 Ni-Cr 合金粉作为中间过渡层,然后在其上喷涂一层 10 $\mu$ m 厚的  $ZrO_2+10\%$ wt  $SiO_2$  或  $Al_2O_3+10\%$ wt  $ZrO_2$  粉;其后在激光光束的扫描下,实现等离子体喷涂层的重熔。试样经磨制抛光腐蚀,进行电镜微观分析。

## 三、分析与讨论

固液两相的润湿性和相互的结合强度主要决定于两种因素:物理特性(极化和弥散等)和

Table Summary of wet-angles of molten metals on different oxides

metal	oxide	$\varphi$ (°)	T (°C)
Ag	$Al_2O_3$	144	1000
Al	$Al_2O_3$	102	1000
Au	$Al_2O_3$	140	1100
Cu	$Al_2O_3$	130	1150
Ga	$Al_2O_3$	130	29.8
In	$Al_2O_3$	124	157
Pb	$Al_2O_3$	60	1600
Sn	$Al_2O_3$	123	232
Ag	$SiO_2$	142	1100
Pb	$SiO_2$	112	800
Si	$SiO_2$	90	1480
Pt	$ZrO_2$	70	1800
Rh	$ZrO_2$	45	2100

化学作用。两者强度时常相差很大,各自变化范围从每摩尔千分之几焦耳到千分之几百焦耳,润湿中弥散作用主要起作用于低温低表面能的液体(如水、有机溶剂、油等),在这种情况下可以建立润湿性和材料特性(象电离能、偶极性、介电常数、块电阻率等)的关系。

而在润湿时的化学作用方面,必须考虑不同相成分的化学势,化合物的形成自由能,固态中的扩散系数等。

一般而言,高熔点的氧化物难以被液相金属润湿,附表给出了不同体系在不同物理化学条件下的润湿角<sup>13</sup>。十分清楚它们的润湿角都很高(约 140°),然而对于一些活泼金属,它的润湿性就比较好。实验中我们采用 Ni-Cr 合金粉作过渡层。Ni 在高温下与  $O_2$  形成 NiO,而  $Al_2O_3$  与 NiO 可形成为金属和  $Al_2O_3$  所饱和的

中间相  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , 对于  $\text{ZrO}_2$  而言可作同样的分析。

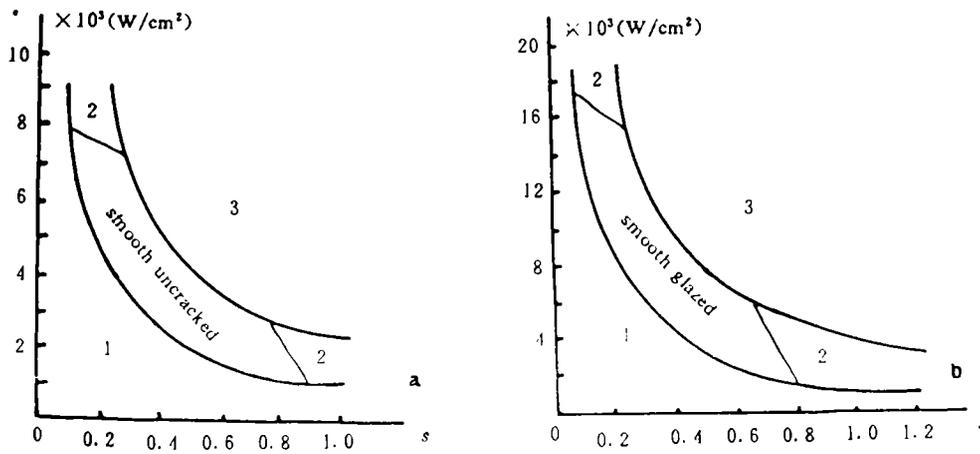


Fig. 1 Laser surface remelting of ceramic coating a- $\text{ZrO}_2+10\text{wt}\%$  b- $\text{Al}_2\text{O}_3+10\text{wt}\%\text{ZrO}_2$  coating  
1-unfused area 2-crack area 3-bloated rough area

对两种试样的激光参数进行了优化(见图 1), 调整一定的激光功率密度和相互作用时间, 通过激光的快速熔凝可得到光滑的陶瓷表面(见图 2a)。



Fig. 2 The microstructures of surface (a) and cross-section (b) of remelted  $\text{ZrO}_2+10\text{wt}\%\text{SiO}_2$

其致密度高, 表面微观结构细致均匀, 较等离子喷涂陶瓷层裂纹及气孔数大量减少。当单位面积注入能量较少时, 陶瓷表面部分融化, 陶瓷内部出现大量平行于表面的裂纹层, 陶瓷分层, 极易起皮; 而单位面积注入能量过大时, 基体材料部分溶化, 金属泛起, 陶瓷层内出现陶瓷金属复合相, 陶瓷表面发黑。

可以看到因  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的熔点高于  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3+15\text{wt}\%\text{ZrO}_2$  陶瓷层的最佳激光单位面积注入能量较  $\text{ZrO}_2+10\text{wt}\%\text{SiO}_2$  要相应高些。

激光重熔后陶瓷层断面见图 2b, 陶瓷及过渡层缺陷比热喷涂的大大降低, 陶瓷层中没有明显的柱状晶及生长方向, 究其原因: (1) 样品较小, 底座和保护聚焦透镜所吹的保护气带走了大量的热; (2) 激光光斑作用区域较小, 并且是沿扫描方向运动。以上两点使传热方向不是仅垂直于基体表面, 其方向性较为复杂, 所以陶瓷相表现出混乱的晶体生长, 陶瓷中的气孔主要是产生于原来喷涂的试样中存在有大量的气孔, 在重熔过程中大部分气孔跑出表层而残余有少量的气孔, 此外, 某些可蒸发的化学杂质在高温下产生气孔而未及时排出。同时我们看到由于氧化铝、氧化锆和 Ni-Cr 合金、Ni-Cr 合金和基体的传热系数热膨胀系数相差较大, 在冷却过程中产生剪切力, 造成界面处的裂纹甚至发展到表面形成龟裂, 这是需要进一步克服的。

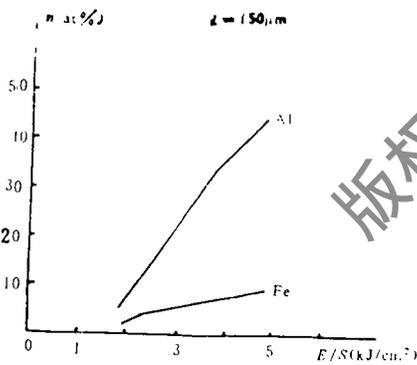


Fig. 3 The elements content vs. various injecting energy density in bond layer of  $\text{Al}_2\text{O}_3+15\text{wt}\%\text{ZrO}_2$  sample

版权所有 © 《激光技术》编辑部