

激光技术改善等离子喷涂陶瓷层 性质的研究与进展

王爱华 谢长生 朱蓓蒂 陶曾毅

(华中理工大学材料科学与工程系, 武汉, 430074)

摘要: 利用激光技术改善等离子喷涂陶瓷层性质的研究近年来在国内外得到了广泛的关注并取得了一定的进展, 将有利于拓宽等离子喷涂陶瓷层在汽车发动机、化学工业等领域的应用范围。本文从采用激光技术增加等离子喷涂陶瓷层的致密度, 改善组织均匀性和相结构, 提高陶瓷层的硬度、耐磨、抗蚀和抗热震等性能方面, 对国内外最新研究成果进行了综述, 并指出了存在的问题和发展趋势。

关键词: 激光 等离子喷涂陶瓷层 改性

Research and progress in the modification of plasma-sprayed ceramic coating by laser technique

Wang Aihua, Xie Changsheng, Zhu Beidi, Tao Zengyi

(Department of Materials Science & Engineering, HUST)

Abstract: In recent years, the modification of plasma-sprayed ceramic coatings by laser technique has been widely investigated and made a great progress at home and abroad. It will broaden the application fields of plasma-sprayed ceramic coatings such as in automobile engines and chemical industry to an extreme extent. This paper summarizes the latest research achievements at home and abroad from following aspects: laser treatment of plasma-sprayed ceramic coatings to densify the ceramic coatings, to enhance the homogeneity of microstructure and phase structures, to increase the hardness, wear/corrosion/thermal-shock resistance. Finally, the problems remained and the developing trends have been pointed out in this field.

Key words: laser plasma-sprayed ceramic coatings modification

一、引言

陶瓷除了具有良好的电绝缘性、光学和电性能之外, 还具备熔点和硬度高、耐热、耐磨、抗

蚀及高强度等优异性能,是很好的结构材料,在电子、航天、汽车、机械和原子能等工业领域中正迅速地得到应用。但陶瓷材料存在脆性大、没有塑性变形、对应力和裂纹敏感、耐疲劳性能差等缺陷,因而不宜于在重负荷、高应力和冲击应力等场合下使用。为此,人们探索出一些工艺方法,在金属表面复合陶瓷涂层,从而实现金属的强韧性及良好的工艺性和陶瓷材料优异性能的有机结合,极大地扩展了这两类工程材料的功能和用途。常用的复合方法有PVD,CVD,等离子喷涂等。其中等离子喷涂法具有沉积速度快、生产率高、适应范围广等优势,是目前国内外采用最多的工艺方法^[1]。然而等离子喷涂陶瓷层具有三种固有缺陷:(1)陶瓷层与基体是机械结合,抗冲击性能差;(2)陶瓷层孔隙度高,耐磨性与抗氧化性得不到保证;(3)涂层组织不均匀,性能不稳定。这些缺陷的存在,在很大程度上限制了其应用范围^[2]。

激光可得到极高的能量密度($10^4 \sim 10^8 \text{ W/cm}^2$),且陶瓷对激光能量的吸收率高(大于90%),激光能量能对高熔点的陶瓷有效加热,达到快速熔化的效果^[3]。因此,近十年来国内外学者利用激光作为二次加热源,对等离子喷涂陶瓷层的改性进行了大量的研究。结果表明,采用激光技术可显著地提高陶瓷层的致密度、硬度、耐磨性、抗蚀性等,尤其能获得均匀的组织和非平衡相结构,是改善等离子喷涂陶瓷层的最有效方法,已显示出良好的应用前景。本文介绍了三种主要的工艺方法及得到的基本结果。

二、激光直接重熔法

1. 方法和基本原理

聚焦激光束($10^2 \sim 10^3 \text{ W/mm}^2$)辐照并扫过等离子喷涂陶瓷层,快速加热涂层的表面至熔化状态,随后的冷却过程中向基材金属快速传热,在大的冷速下快速凝固,在喷涂陶瓷层表面获得结构均匀致密、晶粒细化的陶瓷层,从而提高陶瓷层的硬度、耐磨(蚀)性和强度等^[4~6]。

常用的激光器有连续波 CO_2 激光器和脉冲 CO_2 激光器两种。June-Hua Shieh^[7]等人采用一维传热方程,对连续波 CO_2 激光重熔过程中的冷却和凝固方式进行了计算和分析,表明凝固结晶方向(即液/固界面的推进方式)有两种可能,一种为在未熔陶瓷层上形核长大,液/固界面向表面推移,另一种为表面形核并向涂层内部推进。其凝固方式由激光功率、扫描速度和光斑大小决定,在功率密度大时以前种方式出现,反之以后者形式出现。另外,R. Sivakumar等^[8]曾建立了脉冲激光重熔等离子陶瓷层的传热模型,得出了激光熔池在深度方向温度的表达式如下:

$$T = \frac{q}{k} \left[\left(\frac{4Dt}{\pi} \right)^{1/2} e^{-Z^2/4\pi t} - Z \operatorname{erfc} \left(\frac{Z}{2(Dt)^{1/2}} \right) \right] + T_0$$

式中, q 为吸收的激光能量密度, k 为热导率, T_0 为原始试样温度, t 为激光脉宽, D 为热扩散系数。采用此模型可计算重熔陶瓷层的深度,进而合理地确定工艺参数。

相比之下,采用连续波 CO_2 激光器因功率高和作用时间长可获得较高的处理效率,但熔凝层深度浅,涂层表面裂纹明显;采用脉冲 CO_2 激光,脉冲能量密度高,作用时间短,可增加熔凝层深度,减少裂纹数量,并得到表面光滑的熔凝层^[9]。

2. 重熔层的组织和相结构变化

喷涂陶瓷层经激光重熔后,组织形态由层片状组织转变为枝晶组织,根据激光作用的不同条件,枝晶组织呈现出不同的差异。常见的枝晶组织有两种,即胞状枝晶和柱状枝晶,这种情

形在激光重熔等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 13\text{wt}\% \text{TiO}_2$ ^[6] 和 YPZ^[5,7] 陶瓷层时均有出现。在低的激光比能(E)作用下,重熔陶瓷在表面和熔体与未熔陶瓷层界面上同时形核。表面形核长大呈胞状枝晶,其尺寸大小 $C = 0.34E^{0.4}$ ^[9];界面形核长大的枝晶呈柱状。当激光比能较高时,仅在熔体/未熔陶瓷层界面形核长大,出现柱状晶。

表1列出了几种等离子喷涂陶瓷层经激光重熔处理后的相结构变化。从表中可知,由于激光重熔后熔体的冷速极快,非平衡相的比例相对增加,甚至出现一些新的相结构,如非晶态的形成,反相晶界的形成等。通过控制激光处理工艺参数,可获得有益相并控制有害相的出现,从而达到改性的目的。如激光重熔 $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 13\text{wt}\%$ 喷涂层消除了化学稳定性极差的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,提高了涂层的性能。

Table 1 Phase changes of plasma-sprayed ceramic coatings before and after laser remelting

type of coating	condition	as-sprayed	as-remelted
$\text{ZrO}_2\text{-}20\text{wt.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ^[5]	CW CO_2 laser $E > 1\text{J}$	90% c + 10% t	97% c + 2.8% t
$\text{ZrO}_2\text{-}8\text{wt.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ^[11]	CW CO_2 laser	$c + t'$	decreasing c and increasing t' , r
$\text{ZrO}_2\text{-}8\text{wt.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ^[10,12]	pulsed CO_2 laser	2% m + 98% t'	100% t' (presence of antiphase boundaries inside the t' and some amorphous)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\text{wt.}\% \text{TiO}_2$ ^[6]	CW CO_2 laser	$r\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{TiO}_5$

3. 等离子喷涂陶瓷层性能的改善

激光重熔处理显著地提高了陶瓷层的致密度,形成的枝晶组织硬度值极高,耐磨性明显提高,见表2所示。文献[6]报道了激光重熔前后等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\text{wt}\% \text{TiO}_2$ 层不同的磨损机制。等离子喷涂层因结构疏松,致密度低,整个磨损接触面上为均匀磨损,且磨损速率快,而经激光重熔后,陶瓷层自身的结合强度提高,仅在局部出现沿陶瓷层/基体界面陶瓷层“拔出”的磨损机制,磨损失重量极小。

Table 2 Microhardness and wear resistance of plasma-sprayed ceramic coatings before and after laser remelting

type of coating	microhardness		wear resistance
	as-sprayed	as-remelted	
ZrO_2 ^[4]	about 600HV	1200 ~ 1300HV	/
$\text{ZrO}_2\text{-}8\text{wt.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ^[5]	850 ~ 920HV	about 1500HV	/
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\text{wt.}\% \text{TiO}_2$ ^[6]	about 946HV	1486 ~ 2000HV	increased by 4 to 20 times

等离子喷涂 $\text{ZrO}_2\text{-}y\% \text{Y}_2\text{O}_3$ (y 从 6 到 20 变化)层是典型的热障涂层,被广泛地用于陶瓷发动机和透平机叶片上,但因等离子喷涂层气孔率高,腐蚀介质易浸入到陶瓷层与过渡层界面上,引起陶瓷层剥落和开裂,工件过早失效。采用激光重熔处理可提高陶瓷层的致密度,起到了封孔的作用。如:等离子喷涂 $\text{ZrO}_2\text{-}20\text{wt.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 涂层在 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 盐中加热到 1200°C ,涂层腐蚀严重,而经激光重熔后,陶瓷层基本上无腐蚀^[5];在等离子喷涂 ZrO_2 涂层中因存在 m 相,极易被钒和硫的化合物腐蚀,而经激光重熔后,消除了 m 相,提高了陶瓷层的化学稳定性^[4]。

热疲劳抗力是等离子喷涂陶瓷层的又一重要性能指标。A. Petitbon 等^[4]曾研究了以 NiCrAlY 为底层, Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 为陶瓷层,在铸铁和 Inconel 合金上等离子喷涂陶瓷层激

光重熔前后的热疲劳性能。其结果见表 3。激光重熔后,陶瓷涂层热疲劳抗力的提高原因尚未明朗,可能与重熔后柱状晶的形成对热应力起到一定的协调作用有关^[13,14]。另外,Aihua Wang^[15]等人也研究了 Al-Si 合金表面等离子喷涂 Al₂O₃-13wt. % TiO₂ 层经激光重熔前后的热疲劳行为,并指出等离子喷涂层的热疲劳形式为陶瓷层不同深度处出现大量剥落和宏观裂纹的形成,而经激光重熔后则表现为陶瓷层网状裂纹的形成和沿陶瓷层/过渡层界面极少量剥落坑的出现。

Table 3 Thermal shock resistance of plasma-sprayed coating before and after laser remelting

thickness of ceramic coating (mm)	temperature range	cycles to failure	
		as-sprayed	as-remelted
1.0	400℃	2000	2000
1.5	400℃	550	2000
2.0	400℃	250	1300
2.5	400℃	50	500

三、填料激光重熔法

等离子喷涂陶瓷层经激光直接重熔处理固然可以在很大程度上改善其组织,提高性能,但由于重熔处理时,熔体凝固收缩导致重熔层应力集中,出现明显的开裂现象。为此,法国的 A. Petitbon 等人发明了填料激光重熔法^[16]。其装置如图 1。利用此套装置,在激光重熔处理时,将陶瓷粉末与激光束同轴加入激光熔池内,添加的粉末与等离子喷涂层表面同时被高功率 CO₂ 激光能量熔化,并有可能伴随陶瓷相间的相互反应。添加的陶瓷粉末补充到熔池内,减轻了凝固收缩的程度,起到了减小收缩应力的作用,激光处理后的陶瓷表面裂纹减少甚至消失。同时,形成的复合重熔层致密度极高,硬度和耐磨性比直接重熔后的陶瓷层高。如处理等离子喷涂 YSZ 陶瓷层时,加入 Al₂O₃ 填料,熔凝后的组织为致密度和硬度极高的 Al₂O₃-ZrO₂ 共晶组织,耐磨性提高了三倍以上,抗热疲劳性能也显著改善^[17]。这是一种极有发展前途的技术。

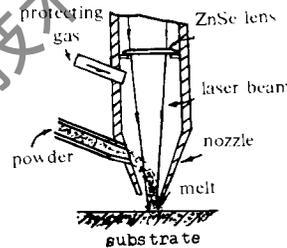


Fig. 1 Laser nozzle with facilities for powder projection in laser beam to achieve remelting

四、激光-等离子喷涂同步法

日本的 A. OHMORI 和 K. KAMADA 最近报导了这种研究方法^[18],其目的与上述方法相同。基本装置如图 2 所示。等离子喷枪和工作台装在一真空室内,1kW CO₂ 激光器输出一定的功率由真空装置的窗口引入真空室,喷枪与试样

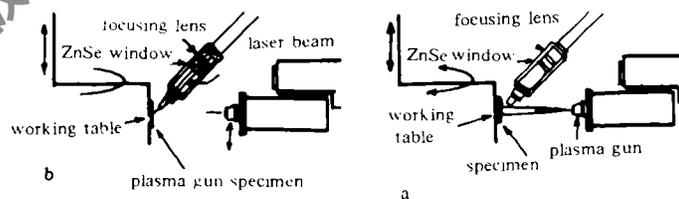


Fig. 2 Schematic illustrations of the process of laser irradiation immediately after plasma spraying a - first step (plasma spraying) b - second step (laser treatment with plasma heating)

版权所有 © 《激光技术》编辑部