

等离子喷涂 Al_2O_3 陶瓷涂层激光熔化深度的研究*

杨元政 刘志国

刘正义 庄育智

(广东工业大学材料科学与工程系,广州,510070) (华南理工大学机械电子工程系,广州,510641)

摘要: 采用一维半无限模型和双层板理想接触模型对等离子喷涂 Al_2O_3 陶瓷涂层激光重熔的熔化层厚度进行了计算,并与实验结果进行了比较。激光加热速度和熔区自冷却速度达 10^5 /s 以上,温度梯度达 10^5 /mm 以上;双层板理想接触模型的计算结果比一维半无限模型的结果更接近实验值。涂层设计对熔化层厚度有显著影响,喷有单一陶瓷层的熔化厚度最大,粘结层和过渡层引入之后,熔化层厚度下降,且还随 SiO_2 的含量增加而进一步下降。在具有相同涂层设计时,熔化层厚度随激光能量密度的增大而增大。

关键词: 等离子喷涂 激光重熔 涂层设计 熔化层厚度

The depth of laser remelting layer of the plasma sprayed Al_2O_3 ceramic coatings

Yang Yuanzheng, Liu Zhiguo

(Department of Materials Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510070)

Liu Zhengyi, Zhuang Yuzhi

(Department of Mechanical & Electronic Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510641)

Abstract: This paper deals with the calculating of depth of laser-remelting layers in the plasma sprayed Al_2O_3 ceramic coatings using infinite-half-space model and ideal-contact-double slabs model and the comparing with the experimental results. The heating and cooling rates can reach 10^5 /s and the temperature gradient is about 10^5 /mm. The values calculated with the latter model are more approximate to the experimental results than those with the infinite-half-space model. The coating design has a strong effect on the remelting depth of ceramic coatings. The remelting depth of single ceramic coating reaches to the maximum value. The introduction of bond layer and transition layer will reduce the remelting depth. Furthermore, the depth will decrease as the content of doped SiO_2 in the coating goes up. For the ceramic coatings with the same design, the depth of laser remelting layer increases with the output energy density of laser.

Key words: plasma spraying laser remelting coating design remelting depth

引 言

等离子喷涂工艺特征决定了涂层有一定的孔隙率并呈层状结构,涂层内存在亚稳相,层内粘结强度较低,与金属基材的结合强度不高,界面上存在较大的残余应力等,这些因素都可能使涂层在使用过程中容易脱落失效^[1,2]。因此,人们采用了一些后续处理方法来提高涂层的

* 国家教委博士点基金和广东省自然科学基金资助。

使用寿命。激光重熔可减少孔隙率、降低裂纹数、使陶瓷涂层中的亚稳相向稳定相转变、提高了陶瓷涂层的表面硬度和耐磨等性能,然而陶瓷涂层的激光重熔处理主要集中在热障涂层 ZrO₂ 上^[3~6]。对 Al₂O₃ 涂层的激光处理相对较少^[7,8]。我们从理论上用一维半无限模型和双层板模型对 Al₂O₃ 系列陶瓷涂层激光重熔处理熔化层厚度作了计算,并与实验结果作了比较。同时报道涂层设计对熔化层厚度的影响。

1 实验方法

按图 1 所示的涂层设计进行等离子喷涂^[9]。A 系列为 Al₂O₃ 陶瓷涂层,C 系列为 Al₂O₃ + 13wt % TiO₂ (简称为 AT) 陶瓷涂层。首先对基材表面清洗、喷砂,然后在相应样品的基材表面(即 A2-A5,C2-C5)喷约 50μm 的 NiCrAl 粘结层,喷涂电流为 450A;接着在相应样品(A3-A5,C3-C5)上喷约 25μm 过渡层(相应陶瓷粉 + 50 % NiCrAl 粉),喷涂电流为 530A;最后分别喷涂相应的陶瓷层 A 系列约 200μm,C 系列约 250μm,喷涂电流均为 530A。激光重熔是在多模、横流、连续 CO₂ 激光器上进行的,激光波长 10.6μm,最大输出功率为 5kW。激光束斑大小可调,工作台 x-y 二维方向的速度在 0~10cm/s 连续可调。激光处理的控制参数主要有:激光功率、光斑大小、光斑能量分布、扫描速率等。本实验激光光斑能量近似取均匀分布。

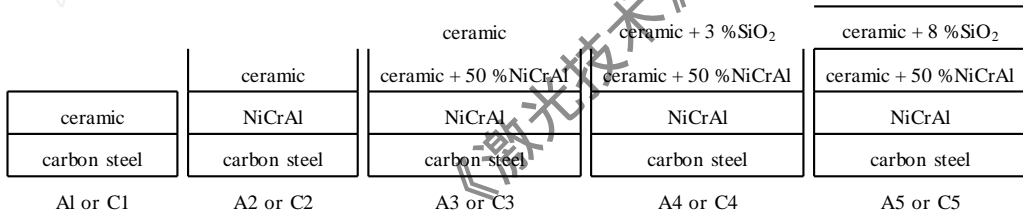


Fig. 1 Schematic diagram of coating design and numbers of specimens, A_i and C_i (i = 1, 2, 3, 4, 5) represent Al₂O₃ and Al₂O₃ + 13wt % TiO₂ ceramic coatings, respectively

Table 1 The parameters of laser melting of plasma sprayed AT and Al₂O₃ ceramic coatings

	No.	P(W)	D(cm)	v _s (cm/s)	E(kW/cm ²)	J(J/cm ²)
AT coating	1 #	400	0.2	5	12.732	400
Al ₂ O ₃ coating	2 #	500	0.2	5	15.915	500
	5 #	800	0.25	6	16.297	533.3
	6 #	1000	0.25	6	20.372	666.7

通过从 2kW 的高功率开始进行处理,并采用多种扫描速度,样品质量的检查采用肉眼观察、金相等手段。主要检查表面光滑程度以及裂纹数量,经过多次实验最终得到比较适宜的激光处理条件。最终对 AT 陶瓷采用了两种较低功率处理,对 Al₂O₃ 陶瓷涂层采用了两种较高的功率密度进行处理。激光重熔工艺参数见表 1。

表中 E 为功率密度,即材料表面单位面积上的激光功率,由激光输出功率 P 和激光直径 D 确定: $E = 4 \times P / (D^2)$,单位是 kW/cm²。而 J 为能量密度,定义为激光作用于材料表面单位面积的激光能量,由激光输出功率 P、光斑直径 D 和扫描速度 v_s 确定: $J = P / (v_s \cdot D)$,单位为 J/cm²。激光处理后的样品,用金刚石砂轮切好、制成金相样品,用金相显微镜测量熔化层厚度。

2 Al₂O₃ 系列陶瓷涂层激光重熔处理熔化层厚度的计算

激光与材料相互作用是非常复杂的,不仅涉及到激光本身的性能,而且涉及到材料不同状态下的热学以及光学等基本性能参数。材料在加热过程中由于温度升高使其对激光能量的吸收系数发生变化,这表现在不仅固态与液态对激光能量吸收明显不同,就是固态或液态在不同温度下也是不同的。同样,不仅固态与液态存在比热、热传导系数、热扩散系数的不同,而且固态或液态在不同温度下这些值也不同。在激光辐射时,材料表面存在热辐射,熔化区存在热对流,固态区存在热传导。表面热辐射与表面温度大小相关,还可能存在材料的汽化和沸腾,熔化区液态与固态界面存在潜热变化,受热固相区也可能存在相变,同样存在有潜热变化。激光扫描过后,熔化区表面辐射及与空气热对流的冷却,液相与固相的热对流与热传导,固液界面的移动,各种潜热变化等因素都影响冷却速度。总之,在激光加热和冷却时材料的性能参数随温度的变化是非线性,且不连续的。为了简化问题,作如下假设:(1)加热材料为均匀且各向同性物质;(2)材料的光学和热学等参数与温度无关或取平均值材料,如对激光吸收随温度升高而变化用材料平均吸热系数来表征;(3)材料表面激光加热产生的热对流而引起的热损失以及辐射引起的热损失忽略不计,只考虑材料表面向内部的热传导;(4)不考虑物质状态变化(熔化、汽化、凝固、固态相变)的相变潜热,使激光加热为无相变加热过程。

2.1 一维半无限模型

在加热区横向尺寸 \gg 加热的厚度时,得到一维半无限情形的热传导方程^[10,11]:

$$\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} + g(x, t)/K = (1/k) \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} \quad (1)$$

式中, K 为热传导系数, k 为热扩散系数。 $g(x, t)$ 为:

$$g(x, t) = P_0 \delta(x) H(t) / (D^2) \quad (2)$$

式中, δ 为 delta 函数, H 为 heavisid 函数, t 为持续加热时间, P_0 为激光输出功率, D 为光斑直径, α 为材料对激光的吸收率。

$$\text{边界条件: } x=0, t>0, \quad \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (3)$$

初始条件: $x < \infty, t=0, T(x, 0) = T_0$ 。求解方程得:

$$(1) \text{ 在 } 0 < t < \infty \text{ 时, 升温时的温度 } T(x, t): \quad T(x, t) = \frac{8 P_0 k^{1/2}}{D^2 K} (t)^{1/2} \text{ierfc} \left[\frac{x}{\sqrt{4kt}} \right] \quad (4)$$

$T(x, t)$ 对 x 求导可得加热时的温度梯度, $T(x, t)$ 对 t 求导得升温速度。

(2) 在 $t > \infty$ 时, 即冷却时的温度:

$$T(x, t) = \frac{8 P_0 k^{1/2}}{D^2 K} \left\{ t^{1/2} \text{ierfc} \left[\frac{x}{\sqrt{4kt}} \right] - (t - \infty)^{1/2} \text{ierfc} \left[\frac{x}{\sqrt{4k(t - \infty)}} \right] \right\} \quad (5)$$

同样可求出冷却时的温度梯度与冷却速度。 $\text{ierfc}(x)$ 为互补误差函数:

$$\text{ierfc}(x) = 1/\sqrt{\pi} \int_x^\infty e^{-x^2} dx - \text{erfc}(x)$$

$$\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x)$$

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$$

2.2 双层板模型

用双层板处理加热问题,当加热区的宽度远大于熔化厚度时,用一维模型处理,且热源为均匀分布、强度恒定,热传导方程同(1)式和(2)式。双层板界面为理想接触时,边界条件可写

成^[10,11]:

$$\text{在表面处,即 } x = 0, \quad -K_1(\partial T_1/\partial x) = 4 P_0/(D^2) \tag{6}$$

$$\text{在双层界面处,即 } x = h, \quad K_1(\partial T_1/\partial x) = K_2(\partial T_2/\partial x) \tag{7}$$

$$T_1 = T_2 \tag{8}$$

初始条件同前。求解微分方程得到:

(1)在 $0 < t < \tau$ 时,即升温过程:

$$\begin{aligned} \text{当 } x < h \text{ 时, } T_1(x, t) &= \frac{8 P_0 k_1^{1/2}}{D^2 K_1} (t)^{1/2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \text{ierfc} \left[\frac{|x - 2nh|}{4k_1 t} \right] \\ &= [K_1(k_2)^{1/2} - K_2(k_1)^{1/2}] / [K_1(k_2)^{1/2} + K_2(k_1)^{1/2}] \end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned} \text{当 } x > h \text{ 时, } T_2(x, t) &= \frac{8 P_0 k_2^{1/2}}{D^2 K_2} (t)^{1/2} \sum_{n=0}^{\infty} \text{ierfc} \left[\frac{|x + 2nh|}{4k_2 t} \right] \\ &= 2 K_2(k_1)^{1/2} / [K_1(k_2)^{1/2} + K_2(k_1)^{1/2}] \end{aligned} \tag{10}$$

(2)在 $t > \tau$ 时,降温过程:

$$\begin{aligned} \text{当 } x < h, \quad T_1(x, t) &= \frac{8 P_0 k_1^{1/2}}{D^2 K_1} (t)^{1/2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \text{ierfc} \left[\frac{|x - 2nh|}{4k_1 t} \right] \\ &\quad - (t - \tau)^{1/2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \text{ierfc} \left[\frac{|x - 2nh|}{\sqrt{4k_1(t - \tau)}} \right] \end{aligned} \tag{11}$$

$$\begin{aligned} \text{当 } x > h, \quad T_2(x, t) &= \frac{8 P_0 k_2^{1/2}}{D^2 K_2} \left\{ (t)^{1/2} \sum_{n=0}^{\infty} \text{ierfc} \left[\frac{|x + 2nh|}{\sqrt{4k_2 t}} \right] \right. \\ &\quad \left. - (t - \tau)^{1/2} \sum_{n=0}^{\infty} \text{ierfc} \left[\frac{|x + 2nh|}{\sqrt{4k_2(t - \tau)}} \right] \right\} \end{aligned} \tag{12}$$

计算时采用材料性能参数的平均值,与温度无关。AT 涂层的参数由 Al₂O₃ 和 TiO₂ 参数值按重量权重求得。求其熔化层厚度时,熔化温度取 TiAl₂O₅ 的熔点,由于不同资料通常给出一个温度范围^[12],这里结合等离子喷涂涂层特点,取低限值 1800。具体的参数如表 2 所示^[10~12]。

Table 2 The thermal parameters used in present calculation

coating type	melting point	K	k	
	T _m ()			
Al ₂ O ₃ coating	2050	0.10	0.023	82
TiO ₂ coating	1850	0.03	0.008	89
AT coating	1800	0.091	0.021	83
45 [#] carbon steel		0.256	0.036	

Note: K - thermal conductivity; k - thermal diffusivity; - specific absorption

3 计算结果与实验结果的比较

由计算可知,激光加热速度和自冷却速度达 10⁵ /s,温度梯度达 10⁵ /mm。计算结果如表 3 所示,所有的计算是针对仅有单陶瓷层的 A1 和 C1 样品进行。为便于比较,列出了实验结果。由表 3 可见,不管 AT 涂层或 Al₂O₃ 涂层,激光处理陶瓷熔化层厚度随激光能量密度的增大而增大。不同的激光处理参数,如功率大小、扫描速度、光斑直径可以用激光比能量来综合描述。

对 AT 涂层来说,实验结果比上述两模型的计算结果偏小,相比之下,实验值与双层模型

Table 3 By comparison of the maximum values of thickness of laser melted layers calculated from the above two models with the corresponding experimental values in AT and Al_2O_3 ceramic coatings

coating type		AT coating		Al_2O_3 coating	
condition number of laser melting		1 #	2 #	5 #	6 #
energy density $J(\text{J}/\text{cm}^2)$		400	500	533.3	666.7
thickness of melting layers (μm)	half-infinite	224	310	291	379
	double slabs	157	197	187	225
	experimental values	128	162	240	263

计算值较接近。对 Al_2O_3 涂层来说,实验值同样与双层模型计算结果相近,但与 AT 陶瓷涂层的实验结果不同的是实验值处于两种计算值之间。

4 不同涂层设计对熔化层厚度的影响

由表 4 知,不同涂层设计对熔化层厚度有显著影响。对 AT 涂层,在 1# 条件下(能量密度为 $400\text{J}/\text{cm}^2$),仅喷有陶瓷层的熔化厚度最大达到 $128\mu\text{m}$,粘结层和过渡层引入之后,熔化层的厚度下降,且还随 SiO_2 的含量增加,熔化层厚度进一步下降,最小熔化层仅 $61\mu\text{m}$ 。另外,在具有相同的涂层设计时,随比能量的增大,熔化层厚度增加,如在 2# 条件下(能量密度为 $500\text{J}/\text{cm}^2$)的最大熔化厚度达到 $162\mu\text{m}$ 。对 Al_2O_3 陶瓷涂层来说是类似的,可见,仅喷有

Table 4 The thickness of melting layers against the coating design

condition number	energy density (J/cm^2)	thickness of melting layers of AT coating (μm)				
		C1	C2	C3	C4	C5
1 #	400	128	/	115	80	61
2 #	500	162	/	136	88	64
/	/	thickness of melting layers of Al_2O_3 coating (μm)				
/	/	A1	A2	A3	A4	A5
5 #	533.3	240	210	196	172	/
6 #	666.7	263	/	223	210	209

单层陶瓷的涂层具有最大的熔化厚度,然后逐渐下降。在 6# 条件下,激光处理的最大熔化厚度为 $240\mu\text{m}$,A4 涂层的熔化厚度仅 $172\mu\text{m}$,当能量密度增大到 $666.7\text{J}/\text{cm}^2$ 时,最大熔化层厚度为 $263\mu\text{m}$,A4 涂层的熔化厚度为 $210\mu\text{m}$ 。可见涂层设计对熔化层厚度影响相当大,且还随 SiO_2 的含量增加,熔化层厚度进一步下降。

5 涂层结构设计及激光能量密度对涂层激光熔化层厚度影响的讨论

这里结合等离子喷涂涂层特点,简单讨论涂层结构设计及激光能量密度对涂层熔化层厚度的影响。首先,考虑到涂层呈层状结构及实际表面散热,故双层模型比半无限模型更接近实际情形,这与实验结果一致。此外,尽管 AT 涂层与 Al_2O_3 涂层的热传导与热扩散系数相近,但在计算时,AT 涂层熔点的取值已考虑到等离子喷涂涂层特点而取低限值 1800°C ,而 Al_2O_3 涂层的熔点依然取块体材料的 2050°C 。这样,计算结果就出现了:2# 激光处理条件下的 AT 涂层熔化层厚度比激光能量密度稍大的 5# 激光处理条件下的 Al_2O_3 涂层熔化层厚度大的现象。我们认为,应考虑等离子喷涂涂层的特点, Al_2O_3 涂层熔点的取值应稍低于块体材料的 2050°C ,如果这样,不仅不会出现上述现象,也不会出现在 5# 激光处理条件下, Al_2O_3 涂层熔化层厚度双层板模型的计算值比实验值小的现象。因为在吸收相同的能量时,熔点愈低,熔化层厚度就愈大。可见,对熔点的选择特别重要。所以,AT 涂层的熔点取其低限 1800°C 值得推

荐,而 Al_2O_3 涂层的熔点应稍低于其块体材料的值。

此外,由于 AT 涂层是由众多富 Al_2O_3 小片层与富 TiO_2 小片层相互间隔而构成^[9], TiO_2 的热传导系数与热扩散系数比 Al_2O_3 的相应值小 3 倍左右,如热传导系数之比为 0.03~0.1,热扩散系数之比为 0.008~0.023。可见 TiO_2 片层是热障层,不利于热扩散,必然引起表面散热大。我们在计算时采用均匀涂层,即涂层的热传导系数与热扩散系数取 Al_2O_3 与 TiO_2 的重量比权重的平均值。这样,由于 TiO_2 的热障作用,则实验值比双层模型计算值要小。也正是 TiO_2 的热障作用明显,2# 激光处理条件下的 AT 涂层熔化层厚度比激光能量密度稍大的 5# 激光处理条件下无 TiO_2 的纯 Al_2O_3 涂层熔化层厚度明显减小。涂层中粘结层及过渡层的引入,由于其同样呈层状结构,会降低整个涂层体系的热传导系数,从而使陶瓷涂层熔化层厚度有降低的趋势。如果依然用上述模型来处理,对半无限模型,应考虑修正涂层的平均热传导系数与热扩散系数,否则计算值比实验值要更明显偏大;对双层板模型,应考虑将双层板接触面取在陶瓷层/过渡层界面处,计算时取陶瓷层与过渡层的热学参数,否则计算值比实验值也要偏大。当然,有陶瓷层、过渡层、粘结层及基材构成的体系,较佳的办法是采用四层板模型,但要获得它们的热学参数依然是不容易的。最后,添加剂 SiO_2 对涂层熔化区熔体的粘度等物性有显著影响,进而影响熔化层厚度,关于 SiO_2 的作用将另文讨论。

总之,结合等离子喷涂涂层呈层状结构的特征,涂层熔点比相应块体材料的低,选择准确的涂层熔点对获得准确的熔化层厚度计算值至关重要。另外,涂层的平均热传导系数与热扩散系数的选择对获得较准确的熔化层厚度值也相当重要,然而在如此大的温度范围内,要获得最佳的涂层平均热传导系数与热扩散系数有相当困难。值得指出的是,激光材料表面处理本身就是一个相当复杂的问题,加上等离子喷涂涂层的层状结构等非连续性以及涂层与普通块体材料在热学等性能上的差异,所以,激光重熔等离子喷涂涂层是一个十分复杂的问题。上述讨论并不面面俱到,也不很深入,还有许多可切磋之处。

6 结 论

激光加热和冷却在 10^5 /mm 以上,实验中冷却速度将更大,因为在冷却时有空气冷却、热辐射等散热作用。一维半无限模型与双层板理想接触模型对激光处理实验参数选取有参考价值,但由于求解的边界条件过于简单,与实际激光处理过程有一定差距。目前,大多数激光处理参数是以理论计算为参考值,再根据大量实验确定经验参数。依照上述实验结果可以得出几点结论:(1) 激光重熔热处理是一种快速加热和急剧冷凝的过程,加热速度和冷却速度可达 10^5 /s,温度梯度高达 10^5 /mm。(2) 尽管进行了多种假设,特别是假定激光加热是一种无相变加热来求解热传导方程,对熔化层厚度的计算值依然是可参考的,对实际激光表面热处理能提供可供参考的激光处理参数。(3) 由于等离子喷涂涂层是一种多层结构的材料,所以,利用一维半无限固体假设求解热方程得到的解比实际的结果偏大,用理想双层模型求解得到的结果与实际的更为接近。(4) 涂层设计对熔化层的厚度有显著影响,喷有陶瓷层的熔化厚度最大,粘结层和过渡层引入之后,熔化层厚度下降,且还随 SiO_2 的含量增加而进一步下降。在具有相同涂层设计时,熔化层厚度随比能量增大而增大。

参 考 文 献

- 1 Miller R A, Lowell C E. Thin Solid Films, 1982; 95: 265
- 2 Knotte O, Eling R, Strompen N. Thin Solid Films, 1984; 118: 457

原子共振滤波器研究的发展

张华 丁迎春 于俊华

(哈尔滨工业大学光电子技术研究所, 哈尔滨, 150001)

摘要: 介绍了原子共振滤波器的发展历史及研究进展情况, 并指出了原子共振滤波器的未来发展前景。

关键词: 原子共振滤波器 工作波长 通频带 内部光子转换效率 响应时间

Development for the atomic resonance filter

Zhang Hua, Ding Yingchun, Yu Junhua

(Institute of Opto-Electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150001)

Abstract: In this paper, we introduce the history and research state of atomic resonance filter and point out its developing future.

Key words: atomic resonance filter operating wavelength filter passband internal photon conversion efficiency response time

引言

在开放通道传送光信号的光传输与光接收系统中, 不可避免地面临在太阳的强宽带连续背景光下接收微弱窄带光信号问题。背景光的干扰给接收光信号带来很大的困难。滤除背景光的影响, 改善接收系统的信噪比, 对提高灵敏度, 降低发射激光的峰值功率要求, 扩大使用范围, 甚至对整个系统能否实现应用都是至关重要的。通常使用的薄膜干涉滤光片, 其带宽还难以做得很窄, 且随着带宽的变窄, 透过率和接收视角都明显变小, 还存在中心波长随温度漂移问题。因而, 对传输来的线宽非常窄的激光信号来说, 干涉滤光片已不能胜任。

- 3 Petitbon A, Boquet L, Desart D. Surface Coating and Technology, 1991; 49: 57
- 4 Zaplatynsky I. Thin Solid Films, 1982; 95: 275
- 5 Tsai P C, Tsai H L, Tu D C. Materials Science and Engineering, 1993; 165A: 167
- 6 Sivakumar R, Mordike B L. Surface Engineering, 1988; 4: 127
- 7 Lopez V, Escudero M L, Bello J M. Materials Science and Engineering, 1993; 172A: 189
- 8 Gravanis G, Tsetsekou A, Zambetakis Th *et al.* Surface Coating and Technology, 1991; 45: 245
- 9 Yang Y Zh, Liu Zh Y, Zhuang Y Zh. Surface Coating and Technology, 1997; 89: 97
- 10 Duley W W. Laser processing and analysis of materials. New York: Pleum Press, 1983: 130
- 11 Bass M. Laser materials processing. Amsterdam: North Holland, 1983: 83
- 12 捷米金科[苏], 马志春译. 高级耐火复合涂层. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 36~38

作者简介: 杨元政, 男, 1966年10月出生。博士, 副教授。目前主要从事等离子喷涂、激光强化等表面处理技术及纳米材料的制备与开发等科研工作。