

等离子喷涂 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层微观组织形貌分析

成志芳, 马壮, 卢林

(北京理工大学 材料学院, 北京 100081)

[摘要] 采用微米粉末和纳米粉末, 分别在 45 钢表面等离子喷涂 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层, 测定了涂层的显微硬度和孔隙率, 分析了涂层的显微组织。结果表明; 微米尺寸粉末制备的 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层具有明显的层状结构; 纳米尺寸粉末制备的 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层中有大量的未熔和半熔化粒子, 粒子间结合紧密, 涂层孔隙率小。

[关键词] 等离子喷涂; 涂层组织; 纳米结构; 双态结构

[中图分类号] TG174. 453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)03-0009-03

The Micrographs Analysis of Plasma Sprayed Al_2O_3 -13% TiO_2 Coatings

CHENG Zhi-fang, MA Zhuang, LU Lin

(School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

[Abstract] Al_2O_3 -13% TiO_2 coatings were prepared by plasma spraying with micron powder and nano powder on 45 steel. The microhardness and porosity of coating were tested and the microstructure was analyzed. The results show that: the nano- Al_2O_3 -13% TiO_2 coating has a large number of the integration semi-melted particles, while the micron coating has a significant layer structure. The nano- Al_2O_3 -13% TiO_2 coating has a higher vickers micro-hardness bonding strength and a lower porosity.

[Key words] plasma spray; coating structure; nano-structure; bimodal structure

陶瓷涂层具有良好的综合性能, 如低密度、高硬度和良好的化学稳定性, 故广泛用作耐磨零件表面涂层^[1]。氧化铝涂层就是一种很好的抗磨涂层, 但是其脆性较大, 为了提高涂层的韧性, 可加入熔点较低的氧化钛来提高氧化铝晶粒间的结合力^[2]。人们常采用等离子喷涂法制备氧化铝-氧化钛陶瓷涂层, 在高温的作用下, 涂层和基体具有较好的结合强度, 且涂层的孔隙率较低^[3]。

采用纳米氧化铝-氧化钛粉末, 可得到性能较好的涂层, 但是在制备时有两个难题: 如果在喷涂时不能很好地控制喷涂工艺, 由于纳米粉的粒子尺寸过小, 沉积率会受到影响; 另外, 由于等离子喷涂过程的高温 and 高压, 初始的纳米结构会被破坏^[4]。

一种新的用于制造纳米粉末团聚材料的工艺叫喷雾-干燥法^[5]。团聚粉末的平均尺寸与传统粉末相近 (大约为 20~50 μm), 这种粉末可以采用等离子喷涂设备进行喷涂, 如果喷涂温度控制在氧化铝和氧化钛的熔点之间, 纳米结构就可以在涂层中保留下来^[6]。

1 试验

1.1 试样制备

采用 Praxair TAFA 5500-2000 空气等离子喷涂设备制备涂层, 喷枪型号为 SG-100。基底材料为 45 钢, 粘结底层采用 Ni/Al 粉末, 涂层分别采用微米 Al_2O_3 -13% TiO_2 (13% 为质量分数, 全文同) 粉末和纳米结构 Al_2O_3 -13% TiO_2 团聚粉末, 微米粉末为不规则形状 (如图 1 所示), 纳米结构粉末呈球状 (如图 2a

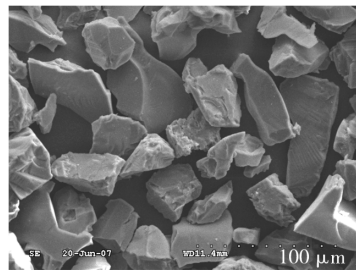


图 1 微米 Al_2O_3 -13% TiO_2 粉末形貌

Fig. 1 Micrographs of micron Al_2O_3 -13% TiO_2 powder

[收稿日期] 2012-02-10; **[修回日期]** 2012-03-01

[作者简介] 成志芳 (1971—), 女, 山西文水人, 博士生, 主要研究方向为表面工程。

所示),平均粒径大约为 $30\ \mu\text{m}$,构成团聚粉的纳米粒子平均粒径为 $200\ \text{nm}$ (如图 2b 所示)。两种粉末喷涂前均经过筛分处理,其粒度范围为 $20\sim 60\ \mu\text{m}$ 。粘结底层厚度为 $0.1\ \text{mm}$,耐磨涂层厚度在 $0.5\ \text{mm}$ 左右。具体喷涂工艺参数见表 1。

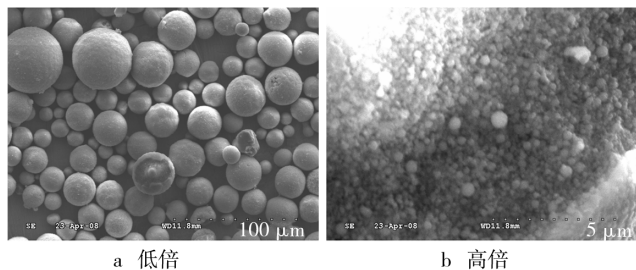


图 2 纳米结构 Al_2O_3 -13% TiO_2 粉末形貌

Fig. 2 Micrographs of nano-structured Al_2O_3 -13% TiO_2

表 1 等离子喷涂工艺参数

Tab. 1 Parameter of plasma spraying

涂层	喷涂距离 /mm	电流/A	送粉量 /($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	喷涂 次数
Ni/Al	75	700	3	2
Al_2O_3 - TiO_2	75	780	2	6

1.2 测试方法

在喷涂好的试样中取若干个,用金刚石砂轮沿纵截面切开制成金相试样。在 Olympus PME3 型显微镜下获取涂层的截面显微组织,并利用美国 LECO 公司的 IA32 定量分析软件进行孔隙率定量分析。采用 LECO 公司生产的 LM700 自动显微硬度测试仪对涂层截面金相试样进行硬度测量,压头为正棱锥形金刚石压头,载荷 $200\ \text{g}$,并保持 $15\ \text{s}$ 。在 WDW-100 电子万能试验机上进行拉伸试验。用日立 S-3500 扫描电镜观察涂层的组织结构及断口形貌。

2 结果与讨论

2.1 显微组织结构分析

图 3a 显示了涂层的层状结构:最上面是陶瓷层;中间是粘结层,粘结层可降低由于金属基体与陶瓷涂层热膨胀系数不匹配造成的残余应力;基体为 45 钢。图 3b 显示了微米粉末涂层的细节,可以看到板条构成的层状结构,板条则是由单个熔化的粒子沉积形成,还可以看到很多孔隙和一些裂纹。孔隙主要是粉末颗粒在堆垛过程中形成的,当其它粒子变形在它们上面而不能填充时,孔隙便保留在涂层中了。这主要是因为等离子喷涂焰流的温度不均匀,使得粒子不能完全熔化,部分未完全熔化的粒子撞击到基体时不能充分变形,从而使孔隙率提高;此外,由于微米粉的颗粒不规则,

在喷涂过程中的飞行轨迹不断产生变化,不能获得均匀的变形片,也会导致孔隙率增加。当涂层中有大量孔洞存在时,在应力的作用下,容易形成裂纹。

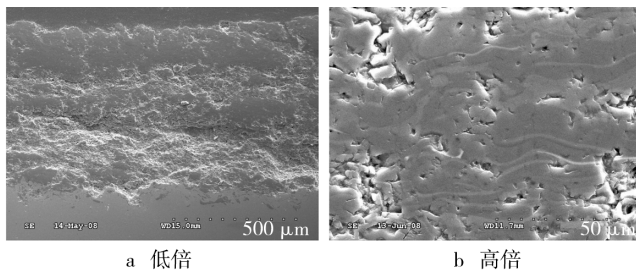


图 3 微米 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层截面显微组织

Fig. 3 Microstructure of cross section of micron Al_2O_3 -13% TiO_2 coating

使用微米级粉末材料时,为了减少涂层中的孔隙率,对喷涂工艺参数进行了多次调整,但收效甚微。图 4 为纳米结构涂层的显微组织。从图 4a 可见,涂层组织均一,无明显大的孔隙,孔隙率低,大多数纳米粉末颗粒在喷涂过程中得到充分的熔化、铺展。这是由于纳米粉末颗粒直径小,加热时,容易完全熔融而呈致密性堆垛,因而形成的涂层与微米粉涂层相比,孔隙率大为降低,孔径也大大减小,裂纹也大大减少。在图 4b 中仅能看到纵向微裂纹,这些纵向微裂纹的存在,一方面能够释放应力,另一方面能够阻止或者减小层间剥落的可能性。从图 4a 中还可看到,某些区域(箭头 1)像台阶一样,一层堆垛在另一层上面,而形成层状特点,与微米粉涂层相比,组织明显细化,但涂层中夹杂有部分未熔化的纳米粒子(如箭头 2 所指),箭头 3 所指是粉末颗粒在等离子体焰流中得不到充分加热而形成的半熔化粒子区^[7]。

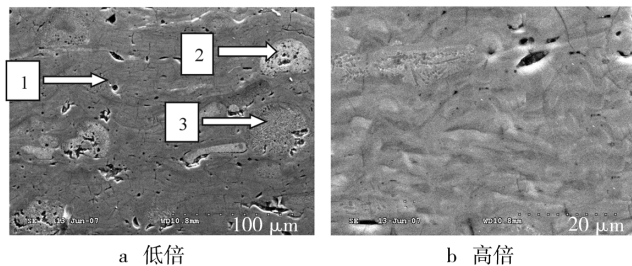


图 4 纳米 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层截面显微组织

Fig. 4 Microstructure of cross section of nano Al_2O_3 -13% TiO_2 coating

2.2 力学性能分析

由于工艺原因,等离子喷涂涂层一般都具有层状结构,变形颗粒层与层之间的结合较弱,层与层的结合面处存在层间孔隙,当涂层承受较大载荷时,层间结合力较弱处容易产生裂纹,裂纹扩展,进而发生断裂。涂层的抗拉强度取决于喷涂工艺和粉末本身的特性。笔者分别对微米和纳米 Al_2O_3 -13% TiO_2 试样进行了拉

伸测试,每种涂层取 5 个试样,测得纳米涂层的结合强度平均值为 22.3 MPa,微米涂层的结合强度平均值为 18 MPa,纳米涂层的结合强度较大。

微米涂层的断口形貌较为粗糙,如图 5a 所示,是典型的层状结构,即主要以柱状组织为主,大多数柱状组织为层状分布,各柱之间界限明显,不存在明显的间隙,而各层之间存在明显界面,结合面处存在细微裂纹,层与层之间存在较多微孔隙。纳米涂层的断口较为平坦,如图 5b 所示,是非典型的层状结构,即存在层状结构,但无明显的柱状组织,层片间的熔合状态较好,断口组织中还存在一定的呈较好相互熔合状态的等轴组织,结合面处存在一定的细微裂纹及微孔隙,涂层单层之间的结合面并不是单纯的层与层之间的机械搭接,而是呈现类似于相互熔合的状态,有一些未完全熔化的粒子分布于层与层之间,填充了部分层间裂纹。

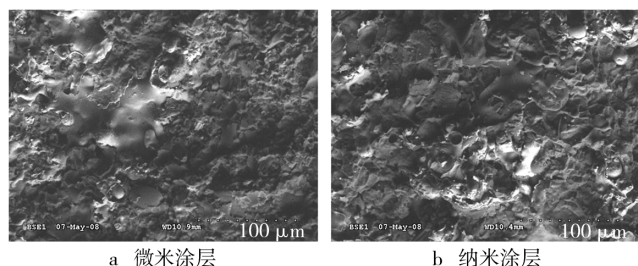


图 5 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层的拉伸断口形貌
Fig. 5 Micrographs of tensile fractographic
of Al_2O_3 -13% TiO_2 coating

在光学显微镜下取 10 个视场,测定微米涂层和纳米涂层的孔隙率,其平均值分别为 13.47% 和 9.62%,微米涂层的孔隙率高于纳米涂层,这从图 3 和图 4 中也可定性看出。原因是:微米粉末为不规则颗粒,在喷涂过程中,微米粉末熔滴间的搭结不够紧密;而纳米团聚粉在喷涂过程中能够充分熔化,熔滴间的结合较为紧密。

试验中测得纳米涂层和微米涂层的显微硬度分别为 1 046,892HV,纳米涂层的显微硬度值高于微米涂层。这是由于纳米涂层中部分熔化的纳米粒子区的硬度高于完全熔化区,完全熔化区的硬度与微米涂层的硬度相近,而且纳米涂层的孔隙率低于微米涂层。

3 结论

1) 微米 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层具有明显的层状结构;而纳米 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层,由于完全熔化的粒子冷却后堆积而形成扁平状颗粒,因此在层状基础上,有大量的半熔化或未熔化的纳米团聚颗粒。

2) 纳米 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层与微米涂层相比,粒子间结合紧密,孔隙率小,结合强度和显微硬度高。

[参 考 文 献]

- [1] 简中华,马壮,曹素红,等.超音速火焰喷涂 WC_2 -Co 与 $\text{NiCr}_2\text{Cr}_2\text{C}_3$ 涂层磨损性能研究[J].材料工程,2007(7):21-24.
- [2] 肖卫东,赵永武,尚勇军,等.等离子喷涂 Al_2O_3 - TiO_2 涂层的干摩擦磨损特性[J].江南大学学报,2009,12(2):76-80.
- [3] ZHANG Jian-xin, HE Ji-ning, DONG Yan-chun, et al. Microstructure Characteristics of Al_2O_3 -13wt% TiO_2 Coating Plasma Spray Deposited with Nanocrystalline Powders [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 197: 31-35.
- [4] LINA Xin-hua, ZENG Yi, LEE Soo Who, et al. Characterization of Alumina-3wt. % Titania Coating Prepared by Plasma Spraying of Nanostructured Powders [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(3): 627-643.
- [5] WANG Y, TIAN W, YANG Y. Thermal Shock Behavior of Nanostructured and Conventional Al_2O_3 -13wt. % TiO_2 Coatings Fabricated by Plasma Spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(18): 7746-7754.
- [6] Sofiane Guessasma, Ghislain Montavon, Christian Coddet. Velocity and Temperature Distributions of Alumina-titania-in-flight Particles in the Atmospheric Plasma Spray Process[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 192: 70-75.
- [7] 程旭东,邓世均,李志宏.团聚型 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 系列粉末涂层性能的研究[J].材料保护,1994,34(4):31-33.