文章编号: 1004－0609(2004)02－0199－05

激光熔覆纳米 Al_2O_3 等离子喷涂陶瓷涂层①

花国然[1, 2], 黄因慧[1], 赵剑峰[1], 王 蕾[1], 田宗军[1], 张建华[1], 张永康[3]
(1. 南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016; 2. 南通工学院 机械工程系, 南通 226007;
3. 江苏大学 机械工程学院, 镇江 210013)

摘 要: 采用 X 射线衍射仪、扫描电镜和显微硬度计研究了 45# 钢表面激光熔覆纳米 Al_2O_3 改性 Al_2O_3+ 13% TiO_2(质量分数)陶瓷涂层的相组成、微观结构和显微硬度, 同时对涂层的磨损特性进行了考察。结果表明, 激光重熔区亚稳相 γ-Al_2O_3 转变成稳定相 α-Al_2O_3, 熔覆层由粗颗粒 α-Al_2O_3 和 TiO_2 以及纳米 α-Al_2O 颗粒组成, 在激光的作用下, 等离子喷涂层的片层状结构得以消除; 纳米 Al_2O_3 颗粒仍然保持在纳米尺度, 填充在涂层的大颗粒之间, 使涂层致密化程度得以提高, 因此纳米 Al_2O_3 改性涂层的显微硬度较高, 且其耐磨性能明显优于等离子喷涂层。

关键词: 纳米 Al_2O_3 颗粒; Al_2O_3; TiO_2; 等离子喷涂; 复合陶瓷涂层; 激光熔覆
中图分类号: TQ 174.75 文献标识码: A

Plasma-sprayed ceramic coating by laser cladding of Al_2O_3 nano-particles

HUA Guo-ran[1, 2], HUANG Yin-hui[1], ZHAO Jian-feng[1], WANG Lei[1],
TIAN Zong-jun[1], ZHANG Jian-hua[1], ZHANG Yong-kang[3]
(1. College of Mechanical and Electrical Engineering,
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;
2. Department of Mechanical Engineering, Nantong Institute of Technology, Nantong 226007, China;
3. College of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The phase constitution, microstructure and microhardness of Al_2O_3+ 13% TiO_2(mass fraction) composite ceramic coatings laser-cladded by Al_2O_3 nano-particles on 45# steel were investigated using X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and microhardness measurement. Also, wear behavior of the coatings was studied. The results show that the metastable γ-Al_2O_3 phases in the cladding area transfer into stable phase of α-Al_2O_3, composite ceramic coating consists of α-Al_2O_3 and TiO_2, and lamellar structure of plasma-sprayed coatings is eliminated after the laser-cladding. A large number of Al_2O_3 nano-particles are found among the large particles of the ceramic coating and play an important role in improving the density of the ceramic coating. So laser-cladded nano-Al_2O_3 ceramic coating has higher hardness and better wear resistance than plasma sprayed Al_2O_3+ 13% TiO_2 coating does.

Key words: Al_2O_3 nano-particle; alumina; titania; plasma spraying; composite ceramic coating; laser cladding

涂层技术与材料表面改性技术已成为材料科学的一个重要分支。纳米材料由于其结构的特殊性, 具有一般材料难以获得的优异性能, 为涂层材料性能的提高提供了有利的条件。将纳米粉体与表面涂层技术相结合, 制备含有纳米粉体的表面复合涂层, 可使基体表面的力学、物理和化学性能得到改变, 赋予基体表面新的力学、热学、光学、电磁学和催化敏感等功能, 达到材料表面改性与功能化相

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59975046, 50305010); 江苏省教委基金资助项目(03KJD460165)
收稿日期: 2003－04－14; 修订日期: 2003－08－27 作者简介: 花国然(1964－), 男, 副教授, 博士研究生.
通讯作者: 花国然, 副教授, 博士; 电话: 0513－5239380; E-mail: guoranhua@yahoo.com.cn

结合的目的[1, 2]。一般来说，凡是传统的表面涂层技术，都可以用于(或者稍加改造)实现纳米材料复合涂层。所以，制造纳米涂层的方法很多，主要包括各类沉积(含气相沉积和液相沉积)、喷涂(含常温喷涂、火焰喷涂、等离子喷涂等)和镀覆等多种方法[3-8]。利用这些涂层技术，针对涂层的性能，添加纳米材料，都可以获得纳米复合体系涂层。其中激光熔覆技术属于近年来发展起来的的第二代表面技术，其将激光技术和热喷涂技术进行复合，使本体材料的表面具有更加卓越的性能，为陶瓷材料的应用开辟了一条新的途径[9]。而纳米材料的激光熔覆则又体现了纳米材料与激光熔覆技术的进一步复合，该技术的成功使用无疑可将金属材料的高强韧性、良好的工艺加工性与纳米陶瓷材料的优异性能有机地结合起来，从而达到显著改善工件表面耐磨、耐蚀、耐热等性能的目的。

本项目的前期研究表明，激光加工过程中加热和冷却速度极快，在一定的工艺参数范围内，纳米陶瓷颗粒来不及长大，仍然保持在纳米尺度，可得到高性能的纳米改性陶瓷涂层。基于此，作者首先利用等离子喷涂方法获得 Al_2O_3+ 13% TiO_2(质量分数)复合陶瓷涂层，待铺上纳米 Al_2O_3 后，再进行激光熔覆，使纳米 Al_2O_3 渗入原复合陶瓷涂层。对原等离子喷涂层，纳米改性涂层两种涂层的微观组织、硬度和耐磨性进行了比较分析。

1 实验

1.1 实验材料

采用 45# 钢为基体材料，试样尺寸为 30 mm × 20 mm × 10 mm，粗颗粒粉末材料 Al_2O_3+ 13% TiO_2(质量分数)粒度均为 40~ 100 μm，NiCrAl 粉末材料粒度为 35~ 105 μm；纳米 Al_2O_3 材料粒度为 50 nm 左右。

1.2 涂层制备工艺和设备

采用等离子喷涂预制 NiCrAl 及 Al_2O_3+ TiO_2 涂层。喷涂前试件经除油、喷砂和预热处理。等离子喷涂工艺参数见表 1，其中 NiCrAl 涂层厚度控制在 100 μm 以下，Al_2O_3/TiO_2 陶瓷涂层厚度为 100 ~ 800 μm，一次喷涂厚度不超过 200 μm。借助专门设计的铺粉装置，将纳米 Al_2O_3 粉末铺设在已形成的 Al_2O_3/TiO_2 陶瓷层上，利用 NEL2.5 kW 快速轴流 CO_2 激光器进行烧结，烧结功率为 100~ 200 W，扫描速度 1~ 1.8 m/min，光斑直径 1 mm，氩气保护。

1.3 分析及测试手段

采用 JSM6300、LEO1530VP 等型号扫描电镜，D/MAX-RA 型 X 转靶射线衍射仪进行涂层结构及相分析；磨损性能测试在 MM200 摩擦磨损试验机上进行，对磨轮材料为 GCr15，尺寸为 d 40 mm(外园) × d 16 mm(内孔) × 10 mm(厚度)，转速 400 r/min，外加载荷 100 N，干摩擦。测试中使用 B3200S 型超声波清洗机清洗试样，并用精度为 0.1 mg 的电子天平测量质量。另外测量试样的显微硬度，载荷为 1 N。

2 实验结果及分析

2.1 等离子喷涂层显微组织

图 1 所示是等离子喷涂陶瓷涂层(TC-1)的剖面组织形貌，从上至下依次为 Al_2O_3+ 13% TiO_2 陶瓷层，NiCrAl 中间粘结层及金属基体。Al_2O_3+ TiO_2 陶瓷层形貌呈层状堆积，由能谱分析可知，其中白色的组织是 Al_2O_3，灰黑色组织是 Al_2O_3 和 TiO_2 的互熔组织。这是由于 TiO_2 的熔点(1 845 ℃)较 Al_2O_3 的熔点(2 015 ℃)低，在喷涂过程中 TiO_2 粉末的熔化程度比 Al_2O_3 的大，熔化的 TiO_2 和 Al_2O_3 形成了一定程度的互溶。互溶现象的产生将有助于涂层中各片层间结合强度和涂层致密度的提高，并将进一步提高涂层的硬度和耐磨性能。同时可以看出，Al_2O_3/TiO_2 陶瓷层与 NiCrAl 粘结底层，以及NiCrAl粘结底层与基体形成了良好的机

表 1 等离子喷涂工艺参数

Table 1 Technological parameters of plasma spraying

Coating	Flow rate of Ar/(L·h^{-1})	Flow rate of H_2/(L·h^{-1})	Arc voltage/V	Arc current/A	Nozzle type	Spraying distance/mm
NiCrAl	2400	50	55	500	G	110~ 130
Al_2O_3+ TiO_2	2400	70	70	600	700	110~ 130

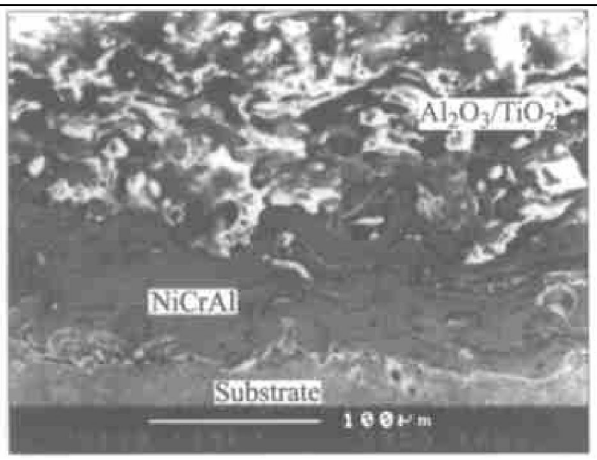

图 1　等离子喷涂 Al_2O_3/TiO_2 陶瓷涂层剖面 SEM 形貌

Fig. 1　SEM morphology of cross section of plasma-sprayed Al_2O_3/TiO_2 ceramic coating

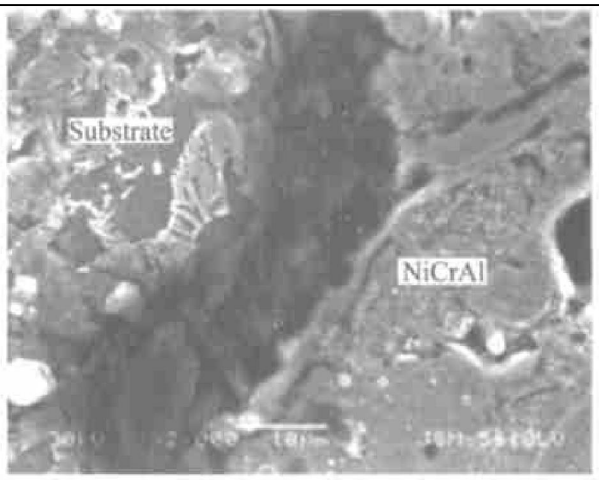

图 3　等离子喷涂涂层中基体/NiCrAl 界面形貌

Fig. 3　SEM morphology of interface between NiCrAl layer and matrix of plasma-sprayed coating

械结合界面，可有效缓解 Al_2O_3/TiO_2 复合陶瓷涂层与基材间因线膨胀系数的差异所产生的应力，解决陶瓷材料喷涂层的应力剥落现象。

图 2 所示是陶瓷涂层表面 X 射线衍射谱，表明 TC-1 陶瓷层由 α-Al_2O_3，TiO_2，Al_2TiO_5 及少量的 γ-Al_2O_3 组成。由于 Al_2O_3 颗粒的熔点较高，在喷涂时除大部分熔化呈扁平状外，涂层中尚存在较多未融化的颗粒状 Al_2O_3，造成涂层密度低，存在一些孔隙。由于 NiCrAl 的熔点较低，在喷涂的过程中基本上全部熔化，熔融的粒子撞击基体表面后展平成薄片并瞬间冷却凝固，在冲击力作用下呈扁平状逐层叠加在一起，从而形成图 1 所示的片层状组织，在 NiCrAl 层与金属基体之间存在一层黑色片状及颗粒组织(见图 3)，经过能谱分析可知是 NiCrAl 在等离子喷涂过程中熔融粒子形成的氧化膜，

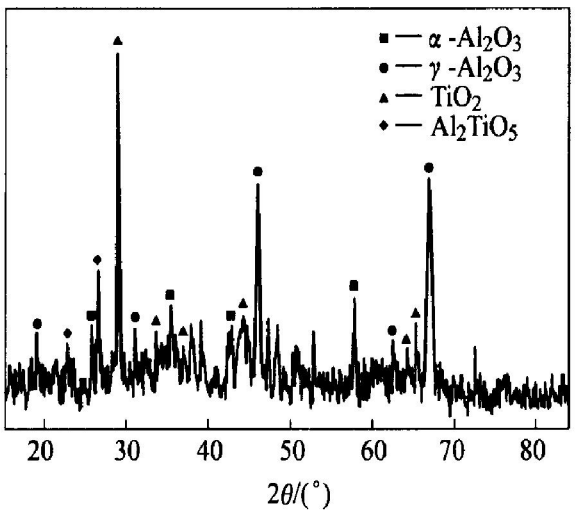

图 2　等离子喷涂 Al_2O_3/TiO_2 陶瓷涂层的 X 射线衍射谱

Fig. 2　XRD pattern of plasma-sprayed Al_2O_3/TiO_2 ceramic coating

主要是 Fe 和 Ni 的氧化物[10, 11]。

2.2　纳米 Al_2O_3 改性涂层的组织形貌

铺设纳米 Al_2O_3 粉末并经激光熔覆处理后的陶瓷层(TC-2)的低倍 SEM 形貌如图 4 所示。从上至下依次为陶瓷层、NiCrAl 层和金属基体。伴随着激光作用及纳米 Al_2O_3 的渗入，激光作用区的组织与原等离子喷涂层相比，晶粒更细化，涂层组织更加致密，疏松孔洞明显减少，层状堆集特征得以消除，颗粒以球状、片状、多边形为主。这是激光重熔和纳米陶瓷材料双重作用的效果。涂层表面 XRD 分析结果(见图 5)表明，激光熔覆层由 α-Al_2O_3 和 TiO_2 组成。这说明所形成的纯纳米涂层厚度较薄，没有足够的厚度，所以内层出现 TiO_2 相，但在激光作用下处于亚稳定状态的 γ-Al_2O_3 已

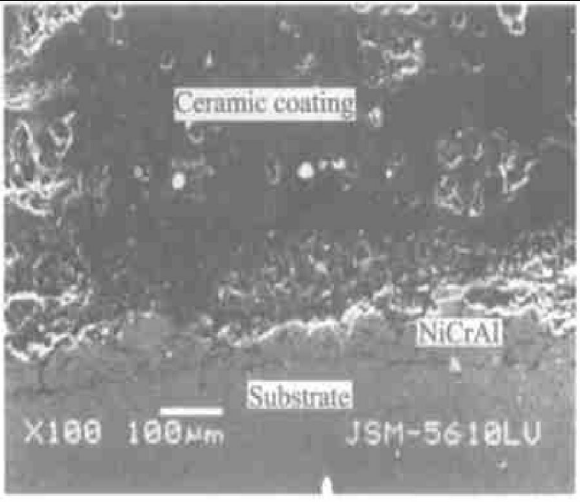

图 4　激光熔覆涂层的 SEM 形貌

Fig. 4　SEM morphology of cross section of laser-cladded coating

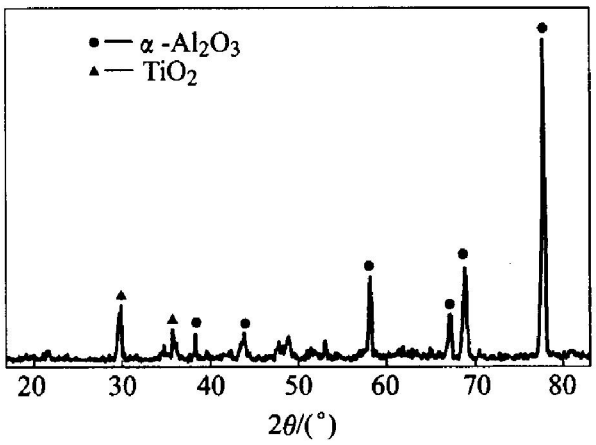

图 5 激光熔覆涂层的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD pattern of laser-cladded coating

经全部转化为稳定状态的 α-Al_2O_3。

图 6(a) 所示为 TC-2 表面的高倍 SEM 形貌像，反映了纳米颗粒在多个粗颗粒表面的分布情况。从图中明显可见，每个粗颗粒表面布满了纳米颗粒，由于激光快速加热、快速冷却的加工特点，使得涂层表面仍具有纳米结构特征，同时颗粒分界处也布满了纳米颗粒，但粗颗粒的分界尚明显可见，进一步说明了纯纳米涂层厚度较薄，大约在5~ 10 μm左右。图 6(b) 所示为纳米颗粒在单个粗颗粒表面分布情况的高倍SEM 像。同时，试样纵截面的

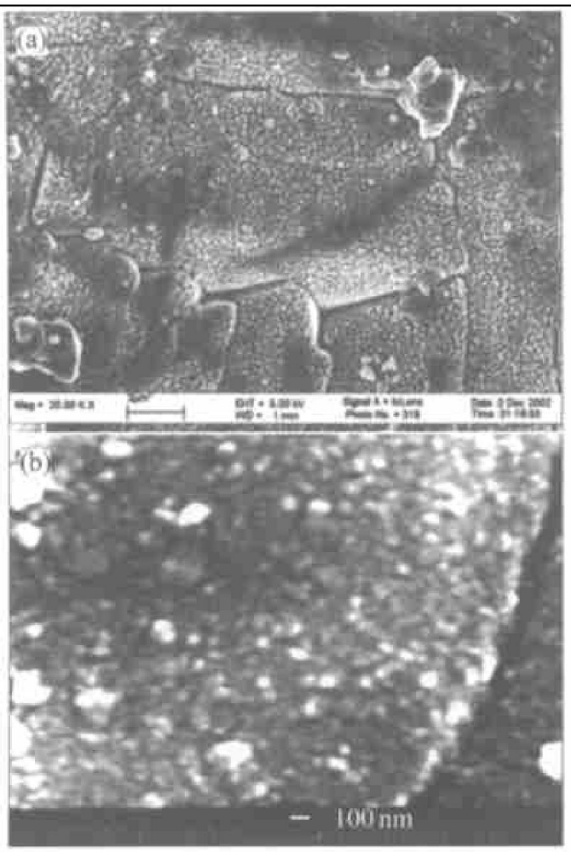

图 6 激光熔覆涂层表面纳米颗粒分布

Fig. 6 Distribution of Al_2O_3 nano-particles at laser-cladded coating surface

SEM 形貌表明，纳米 Al_2O_3 颗粒主要分布在粗颗粒表面以及填充在粗颗粒间。图 7 所示为涂层纵截面上发生了断裂的一个粗颗粒的形貌，同时也显示了纳米粒子在其表面分布的情况。

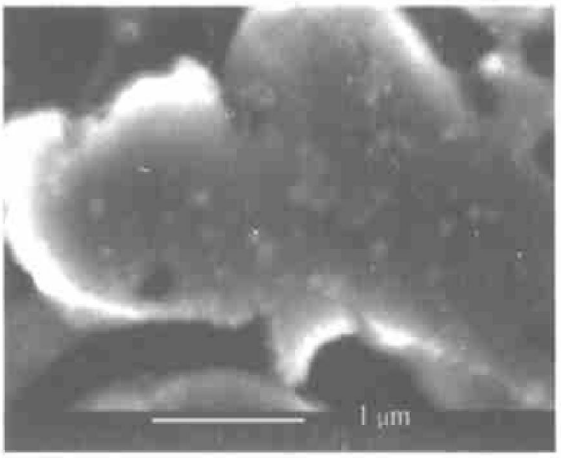

图 7 单个粗颗粒表面的纳米颗粒分布

Fig. 7 Distribution of Al_2O_3 nano-particles on single large particle

由于试样制备中经过一系列粗、细磨及抛光过程，伴随着纵截面的磨光，陶瓷粗颗粒必然存在或被磨平或脱落两种状态。一方面，表面的纳米粒子随着粗、细陶瓷颗粒的磨平而部分脱落；另一方面，粗颗粒间的纳米粒子随着相邻粗颗粒的整体脱落，部分纳米颗粒被带走，未被带走的纳米颗粒仍停留在粗颗粒表面。很明显，这些处于粗颗粒表面和粗颗粒之间的纳米颗粒将降低孔隙率，增强粗颗粒之间的结合，在磨损过程中起阻止粗颗粒脱落的作用。

2.3 陶瓷涂层的显微硬度和耐磨性

Al_2O_3+ TiO_2 陶瓷等离子喷涂层的硬度较低，为 HV400~ 600，与单纯 Al_2O_3 等离子喷涂层的硬度相比下降了许多。然而 TiO_2 的加入虽造成了涂层硬度的下降，但使涂层密度得以提高，可改善涂层的脆性，提高其耐磨性。激光熔覆纳米改性陶瓷层的硬度平均为 HV1600，与 TC-1 等离子涂层相比有了很大提高。由于其硬度和致密度的提高，耐磨性将得到提高。

研究纳米 Al_2O_3 渗入后的磨损状态，分别取等离子喷涂陶瓷层(未经激光重熔)、激光重熔等离子喷涂陶瓷层(不铺纳米粉末)、激光烧结 Al_2O_3 纳米的等离子喷涂陶瓷层进行对比，磨损曲线如图 8 所示。可见，其磨损质量损失均随着磨损时间的增加呈近似线性增加，但由于等离子喷涂层本身组织的

不均匀、疏松及气孔诸多缺陷存在，其磨损量最大，且随时间的增加磨损量增加明显；而渗入纳米 Al_2O_3 后的涂层磨损量小，且趋势比较平稳。由于兼顾到纳米颗粒的长大和对飞溅的控制，采用的激光功率小，单纯激光重熔 Al_2O_3 的效果并不十分明显，其耐磨性是原等离子喷涂层的 1.3 倍。然而，纳米 Al_2O_3 渗入后的陶瓷层是等离子陶瓷层(Al_2O_3/TiO_2)耐磨性的 2.3 倍。主要原因是等离子喷涂层在激光作用下晶粒得到细化，原有孔隙封闭，同时分散在粗大颗粒之间的纳米颗粒起到填充、提高致密化程度的作用，降低了涂层剥落的倾向，对耐磨性能的提高起到积极作用[12-14]。

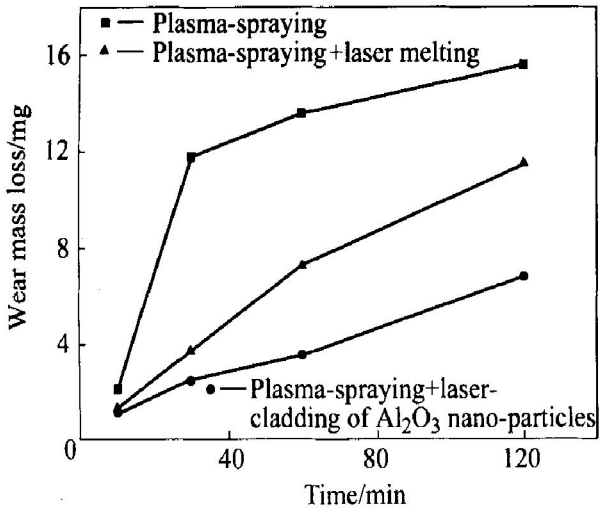

图 8　磨损质量损失随时间的变化曲线

Fig. 8　Variation of wear mass loss with time

REFERENCES

[1] 朱　屯，王福明，王习东，等. 国外纳米材料技术进展与应用[M]. 北京：化学工业出版社，2002.
ZHU Tun, WANG Fu-ming, WANG Xi-dong, et al. Progress and Application of Nanostructured Materials Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.

[2] 张立德，牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京：科学出版社，2001.
ZHANG Li-de, MOU Ji-mei. Nanostructured Materials and Nanostructure[M]. Beijing: Science Press, 2001.

[3] 孔晓丽，刘勇兵，曹占义，等. 表面覆纳米 Cu-Zn 层的铜基复合材料[J]. 中国有色金属学报，2002，12(4)：687－692.
KONG Xiao-li, LIU Yong-bing, CAO Zhan-yi, et al. Copper matrix composites with nanocrystalline Cu-Zn surface[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(4): 687－692.

[4] Wolf H, Guan Z, Natter H, et al. Investigation of grain growth and stabilization of nanocrystalline Ni[J]. Material Science Forum, 2001, 360－362: 247－252.

[5] Thuvander M, Abraham M, Cerezo A, et al. Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline nickel and iron-nickel alloys[J]. Material Science and Technology, 2001, 17: 961－970.

[6] Zeng Yi, Lee S W, Gao L, et al. Atmospheric plasma sprayed coatings of nanostructured zirconia[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22: 347－351.

[7] ZHU Ying-chun, DING Chuan-xian. Characterization of plasma sprayed nano-titania coatings by impedance spectroscopy[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 20: 127－132.

[8] Rodriguez R, He J, Ice M, et al. Thermal spraying of nano-composite coatings[J]. The Minerals, Metal and Materials Society, 2000. 73－87.

[9] 李金贵，肖定全. 现代表面工程设计手册[M]. 北京：国防工业出版社，2000，9.
LI Jin-gui, XIAO Ding-quan. The Handbook of Design on Modern Surface Engineering[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2000. 9.

[10] 陈传忠. 激光熔覆 Al_2O_3+ TiO_2 复合陶瓷涂层的微观结构[J]. 硅酸盐学报，2000，28(2)：134－138.
CHEN Chuan-zhong. Microstructure of laser cladded Al_2O_3+ TiO_2 composite ceramic coating[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2000, 28(2): 134－138.

[11] 陈传忠，王文中，张建新，等. 45# 钢表面熔覆 Al_2O_3 陶瓷涂层的研究[J]. 金属学报，1999，35(9)：989－994.
CHEN Chuan-zhong, WANG Wen-zhong, ZHANG Jian-xin, et al. Study on laser cladding Al_2O_3 ceramic coating on 45# steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(9): 989－994.

[12] Groza J R. Sintering of nanocrystalline powders[J]. The international Journal of Powder Metallurgy, 1999, 35(7): 59－66.

[13] Averback S, H ǒfler H J, Tao R. Processing of nano-grained materials[J]. Material Science and Engineering, 1993, A166: 126－134.

[14] De Hosson J T M, Teeuw D H J. Nanoceramic coatings produced by laser[J]. Surface Engineering, 1999, 15(3): 235－241.

(编辑　杨　兵)