

工艺条件对爆炸喷涂 Al_2O_3 陶瓷涂层组织与性能的影响^{*}

曾 鹏 卢国辉 潘振鹏 谢光荣 胡社军

(广东工业大学材料能源学院 广州 510643)

文 摘 研究了工艺条件对爆炸喷涂 Al_2O_3 陶瓷涂层的组织与性能的影响。结果表明大热焓制度下制备的涂层组织致密均匀,具有较好的结合力、高的显微硬度及低的残余应力,是良好的耐磨耐热陶瓷涂层。经工艺优化选择出爆炸喷涂工艺的最佳气体流量参数。

关键词 爆炸喷涂, Al_2O_3 陶瓷涂层, 工艺, 组织, 性能

Effects of Detonation Gun Spraying Process on Microstructure and Properties of Al_2O_3 Ceramic Coating

Zeng Peng Lu Guohui Pan Zhenpeng Xie Guangrong Hu Shejun

(College of Materials and Energy Sources, Guangdong University of Technology Guangzhou 510643)

Abstract Effects of detonation gun spraying process on microstructure and properties of Al_2O_3 ceramic coating are investigated. Experimental results show that the ceramic coatings are characterized by condensed microstructure, good cohesion, low residual internal stress and high microhardness under high enthalpy condition, which is an excellent ceramic coating to resist wear and heat. A series of processing parameters for the ceramic coatings is optimized.

Key words Detonation gun spraying, Al_2O_3 ceramic coating, Process, Microstructure, Properties

1 引言

爆炸喷涂是将一定比例的可燃性气体与氧气及喷涂粉末同时送入爆炸喷枪,点燃混合气体后发生爆炸,所产生的热能将粉末加热熔化,并在强烈的冲击波下喷射到工件表面形成涂层的一种高能热喷涂方法。爆炸冲击波的气流速度可达 $1\ 020\ \text{m/s}$,因此形成的涂层结合强度与硬度很高,而孔隙率及氧含量很低^[1]。用爆炸喷涂技术可以制备多种高性能涂层,如具有高耐磨性、高硬度、高结合力及高耐热腐蚀性的 WC - Co 涂层、 Al_2O_3 涂层及 Cr_2C_3 涂层等,因此该技术在航天航空、机动车辆、化工、电子电工、医

学及防腐等领域均有广泛的应用^[2~5]。但是,爆炸喷涂技术系美国联合碳化物公司林德分公司的专利,至今该公司从未出售过该项技术和设备。乌克兰国家科学院为了打破这种技术垄断,相继开发了系列爆炸喷涂设备,拥有多项相关专利技术,目前国内仅有少数几家单位自行开发了爆炸喷涂设备及技术,并在一些领域中已得到应用。

本文利用爆炸喷涂设备,研究了爆炸喷涂的工艺因素对 Al_2O_3 陶瓷涂层的组织结构与硬度、涂层结合力、表面残余应力、抗热震性等性能的影响。

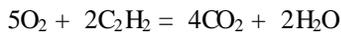
2 试验方法

收稿日期:2001 - 01 - 02

* 广东省高教厅科学基金资助项目:970 032

曾鹏,1964 年出生,硕士,主要从事高能粒子喷涂及等离子薄膜技术的研究工作

爆炸喷涂设备采用第聂泊—型爆炸喷涂机,结构与原理见文献[6]。爆喷试样为低碳冷轧薄板,尺寸为300 mm × 25 mm × 1.2 mm。喷涂粉末为 Al₂O₃ 粉,其平均粒度为200目。试样经清洗后进行喷砂处理,使试样表面产生所谓的“抛锚效应”。爆炸喷涂工艺的燃气为乙炔,送粉气体为氮气。燃气在爆炸室中的爆燃过程是按照乙炔与氧气的爆燃反应进行的,由反应式:



可知,当体积比 O₂ : C₂H₂ = 2.5 : 1 时,爆炸气氛为中性状态,但实际上由于有空气的存在,爆炸室中这个比例约为 1.5 ~ 1.8 : 1。高于这个比例爆炸气氛为氧化态,反之则为还原态。在爆喷 Al₂O₃ 陶瓷涂层时,由于粉末的熔点较高(为 1970 ~ 2030 °C),为了使其尽可能熔化,宜用较强的氧化性气氛进行爆喷,在本试验过程中,氧气与乙炔气流量之比为 2.00 ~ 2.35。若用金属粉末打底,宜用在还原性爆炸气氛中进行爆喷,其比例为 1.00 ~ 1.50。根据爆炸室体积及送粉速率极限,选定较高气流量的大热焓制度及具有较低气流量的小热焓制度进行爆喷,气流量参数见表1。炮频为4次/s,炮距为170 mm,水平行走速度为500 mm/min,根据工艺制度A~G制作相应试样A~G。

表1 爆炸喷涂气流量参数

Tab.1 Gas flow parameters of detonation gun spraying

气体	L/min						
	大热焓工艺制度					小热焓工艺制度	
	A	B	C	D	E	F	G
C ₂ H ₂	56	43	43	43	43	34	34
O ₂	117	93	100	93	100	75	75
N ₂	15	13	13	21	21	10	17

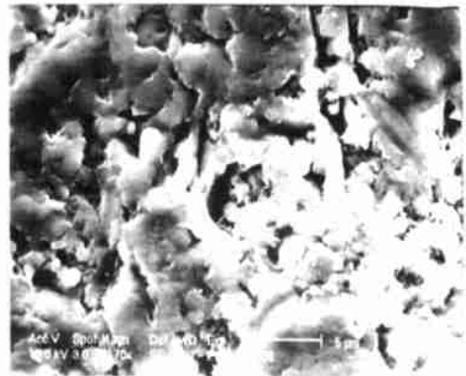
用 Philips XL30FEG 型扫描电镜和金相显微镜观测 Al₂O₃ 陶瓷涂层的结构和形貌;用 Y-4Q 型 X 射线衍射仪对粉末及陶瓷涂层进行物相鉴定;用 71 型显微硬度对涂层进行显微硬度测量;涂层结合力采用弯曲法和热震法测量;通过测量爆喷试样的弯曲程度计算分析涂层的残余应力。

3 试验结果与分析

3.1 各气流量参数的影响

在大热焓工艺制度条件下,当其它气流量参数

一定时(如工艺 B 和 C),氧气流量增加有助于提高涂层的爆喷质量,C 试样表面颜色呈均匀的乳白色,在扫描电镜下观察,Al₂O₃ 颗粒的形状呈流态不规则形状,颗粒之间有粘着现象,未熔颗粒少,这说明 Al₂O₃ 颗粒在此爆喷气氛中具有较好的熔化效果。从 C 试样断面形貌观察来看,涂层具有较好的流线型态,这是由于熔融的 Al₂O₃ 在周期性高速射流下对试样表面撞击的结果。浪花状的白色物为熔融 Al₂O₃ 冷却后重新凝固的相,其间有些未熔细小的 Al₂O₃ 颗粒,如图 1 所示。



(a) 表面



(b) 截面

图1 试样 C 表面及截面的扫描电镜形貌

Fig.1 SEM microphotograph of surface and section of sample C

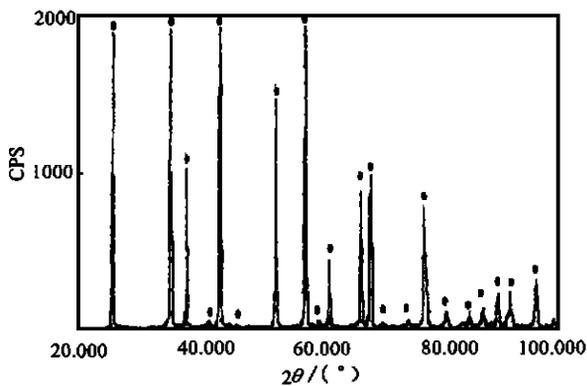
当氧流量达 117 L/min 并相应增加其它气体流量时,陶瓷涂层表面粗糙程度增大。在较低氧流量的小热焓制度工艺条件下,试样表面平整,颗粒略显粗大,白度有所下降且色泽不太均匀,粉末沉积效率低。在爆喷过程中,氧气的来源除供气外还有空气对爆炸腔室氧气的补充。如果氧流量过高,一方面

使熔融 Al_2O_3 粘度下降,造成上粉率降低,表面粗糙程度增大,另一方面使爆炸腔室及炮管内滞留过多的氧气,有可能造成非腔室爆炸及回火的危险。在较小氧气流量的工艺条件下,如果要想获得较理想的涂层,必须与其它工艺参数相配合,如炮频、行走速率等工艺条件。作为燃气乙炔在爆喷过程中起着重要作用,如果流量过大,爆喷火焰呈暗红色,可能还会有黑色烟雾出现,涂层表面变得粗糙,颜色变暗甚至发黑。这主要是由于过量的乙炔不能充分燃烧,产生大量的烟灰,并有可能夹杂在涂层中严重影响涂层质量。在爆喷 Al_2O_3 陶瓷粉时,一般选择氧化性气氛。在本试验条件下,选择大热焓制度工艺条件下爆喷的涂层质量比小热焓工艺制度下的涂层质量要好。最佳氧流量为 100 L/min ,乙炔流量为 43 L/min 。

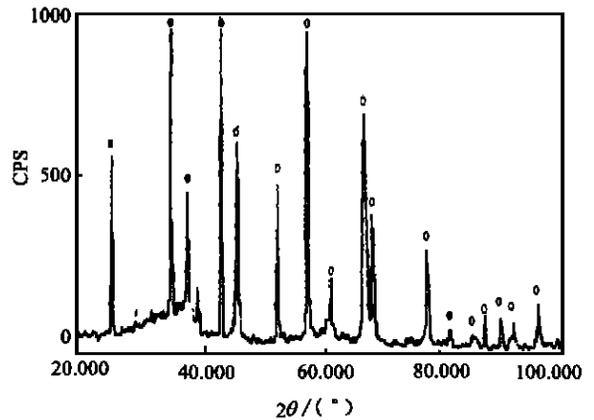
氮气在爆喷过程中主要起送粉作用。调节氮气流量,可以控制粉末从料仓输送到爆炸腔室内的量。在气体爆炸条件一定的情况下,过量的氮气流量容易使爆炸腔室内的粉粒量过多,雾化效果变差,涂层会变得粗糙,并出现“夹生”和颗粒聚集等不良现象,如试样 D、E 和 G。如果减少氮气流量,熔融粉粒因过热导致粘度下降,涂层上粉率降低。在本试验条件下,选择氮气流量为 13 L/min 的工艺参数较为适当。

3.2 爆喷对 Al_2O_3 物相结构的影响

对 Al_2O_3 粉末及试样 C 的表面进行 X 射线衍射分析表明,原始粉末主要是由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所构成,而经爆喷的涂层表面主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所构成,如图 2 所示。



(a) Al_2O_3 粉末



(b) 涂层表面

图 2 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD spectra

- Al_2O_3 ; - Al_2O_3 .

在爆喷过程中,六方结构的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 瞬间得到加热融化,当处于高温的熔融射流喷向冷态的试样时,温度急速下降并出现多种同素异构体,发生 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向亚稳态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变^[7]。这种表面的结构变化在其它的热喷涂中也见到类似现象^[8,9]。一般认为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的性能比 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 要好,为了使涂层中更多的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变,一般可采取将基体加热或爆喷后进行二次表面高能加热的方法,如激光、电子束等。

3.3 对涂层显微硬度的影响

以 200 g 维氏显微硬度压头对各工艺条件下试样截面的硬度测试表明,大热焓工艺制度条件下涂层具有较高的显微硬度,其中以工艺 C 的试样硬度最高,达 1245 HV_{200} ,如图 3 所示。

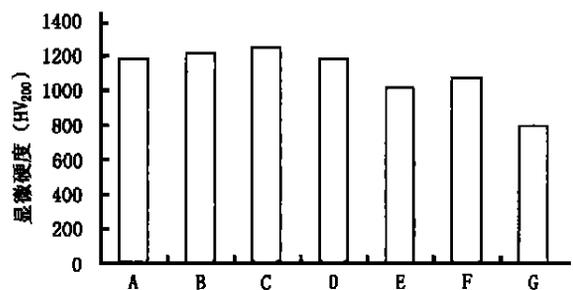


图 3 各工艺条件下涂层的显微硬度

Fig. 3 Microhardness of coatings under different processing conditions

在其它工艺参数相同的情况下,增大氮气量涂层的显微硬度下降。这正如前面所分析的那样,随

氮气流量增加, Al_2O_3 颗粒熔化效果变差, 涂层中未熔组织增多, 出现了颗粒聚集和“夹生”现象, 因而降低了涂层的显微硬度。

3.4 对涂层结合力的影响

采用弯曲法及热震试验法对各种工艺条件下的试样进行涂层结合强度的定性测试。弯曲试验法采用 90° 弯曲, 然后观察弯曲部位涂层的表面状况, 从而定性评估各种涂层结合强度。用热震试验法测试涂层在循环热应力条件下的结合情况。陶瓷涂层与基体的热膨胀系数相差很大, 温度的任何变化都将会在金属和陶瓷界面上产生应力。通过多次冷热循环试验, 涂层的内应力越来越大, 当达到一定循环次数时, 涂层会产生裂纹或剥落等现象, 以此来定性评价各种涂层的结合力。本试验条件为将试样加热到 850℃, 保温 1 h 后迅速放入冷水中骤冷, 共循环 10 次, 弯曲试验法及热震法的试验结果如表 2 所示。

表 2 各种涂层结合力试验结果

Tab.2 Adhesion test results of coatings

试样	弯曲试验法	热震试验法
A	边缘有小块剥落, 弯曲处有横向桔皮状细小裂纹	中心有剥落, 边缘有微裂纹
B	边缘有小块剥落, 弯曲处有横向桔皮状细小裂纹	无变化
C	弯曲处有轻微的横向桔皮状细小裂纹	无变化
D	边缘及中部有小块剥落, 弯曲处桔皮状裂纹较粗	边缘有少许剥落
E	边缘有少许剥落, 弯曲处有明显的桔皮状裂纹	边缘及中部有少许剥落
F	只有边缘少许剥落	无变化
G	只有边缘少许剥落, 弯曲处有轻微的横向桔皮状细小裂纹	无变化

从表 2 中可以看出小热焠制度工艺条件下的涂层结合力较好, 这是由于在炮频、炮速、周期数相同的条件下, 小热焠工艺制度条件下上粉率低, 附着在试样上的涂层厚度较薄, 在弯曲力的作用下, 承受范性塑性变形的程度要比厚涂层的大, 但这并不表明较薄的涂层具有较高的结合力, 实际上大热焠工艺制度条件下, C 试样的较厚涂层也具有较好的结合

力。弯曲部位表层的桔皮状裂纹对于高弹性模量的 Al_2O_3 陶瓷涂层来说是正常的, 其粗细、深浅及走向是涂层爆喷烧结质量好坏的表象, 当然涂层与基体结合力的好坏也可影响它的表面特征。用机械的办法将弯曲部位陶瓷涂层敲落, 发现涂层并没有整体与基体剥离, 仍有一乳白色薄层附着在基体上, 这说明爆喷的 Al_2O_3 陶瓷涂层与基体结合良好, 有可能形成冶金过渡层, 关于这一点还有待进一步证实。与热震试验法结果进行综合对比表明, C 试样具有较好的涂层结合力, 这说明只要爆喷工艺参数调配适当, Al_2O_3 颗粒可以获得较佳的爆喷射流, 涂层结合力良好, 且可得到较厚的涂层, 这有利于用爆炸喷涂工艺制备高质量的耐磨耐热陶瓷涂层。

3.5 对涂层残余应力的影响

在爆炸喷涂过程中基片的温度相对于熔融射流来说较低, 由于它们的热膨胀系数相差很大, 在射流与基片碰撞后的急冷过程中涂层与基片的收缩量各不相同, 因而在涂层中会产生拉伸或压缩残余应力。在细长的薄板基片爆喷涂层后, 由于残余内应力的作用使基片发生弯曲现象, 形成一圆弧状, 可以测量出弯曲基片的曲率半径, 根据 Stoney 公式^[10]:

$$= Eh_2^2/6 h_1$$

其中冷轧低碳钢板的纵向弹性模量 $E = 210 \text{ GPa}$, h_1 和 h_2 分别为涂层与基片的厚度, 为喷涂后试样弯曲的曲率半径, 由此可计算得到涂层的残余应力数值, 其结果见图 4。从中可以看出小热焠工艺制度下的涂层残余应力较低, 大热焠工艺制度下的涂层残余应力较高, 但工艺 C 和 D 具有较低的残余应力。

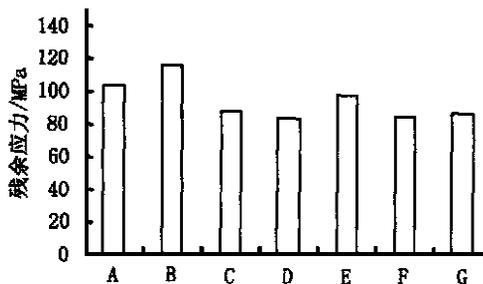


图 4 各工艺条件下涂层的残余应力

Fig. 4 Residual stress of coating under different processing conditions

4 结论

(1)用乙炔气作为燃气的爆炸喷涂工艺采用大气体流量工艺制度可以制备致密均匀、高结合力、高硬度及低残余应力的 Al_2O_3 陶瓷涂层,最佳气体流量参数为:氧气 100 L/min,乙炔 43 L/min,氮气 13 L/min。

(2) Al_2O_3 陶瓷涂层表面主要由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所组成,而原料粉末为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,这是因为在爆炸喷涂过程中存在着高温相变。

(3)爆炸喷涂 Al_2O_3 陶瓷涂层可用于耐磨耐热涂层。

参考文献

- 1 杨遇春.热喷涂工艺的现状和发展趋向.材料导报,1992;25(2):6~14
- 2 陈文威.金属表面涂层技术及应用,北京:人民交通出版社,1996:155
- 3 Smith R W,Novak R. Advances and applications in U. S.

thermal spray technology I. technology and materials. Powder Metallurgy International,1991;23(3):147

4 Parker D W, Kutner G L. HVOF spray technology-poised for growth[J]. Advanced Materials and Processes, 1991;139(4):68~70

5 黄宁康,张效忠.爆炸喷涂 Co-Cr-W 合金层经电子束熔化基体自冷凝后的微观分析.机械工程材料,1990;80(5):36~39

6 谢光荣,潘振鹏,卢国辉.第聂泊—型爆炸喷涂设备技术与性能的研究.机械开发,1997;107(3):47~49

7 韦富水,蒋伯平,汪行刚,李俊岳.粉热喷涂技术,北京:机械工业出版社,1986:27

8 McPherson R. On the formation of thermally sprayed alumina coatings[J]. J. Mater. Sci.,1980;(15):3141~3149

9 Wilms V, Herman H. Plasma spraying of Al_2O_3 and Y_2O_3 [J]. Thin Solid Films,1976;(39):251

10 蓬井淳[日].喷镀技术(中译本)[M],北京:国防工业出版社,1978:174

(上接第4页)

6 魏柯 B, 麦捷夫 C M 著,吴国安,邓存熙译.激光工艺与微电子技术.长沙:国防工业出版社,1997:368~372

7 陈学康.大功率脉冲激光纳米薄膜制备技术.真空科学与技术(Vacuum Science and Technology),1995;15(2):86

8 Shibata Yoshihiko, Kaya Kiyoshi, Akashi Kageyasu et al. Epitaxial growth and surface acoustic wave properties of lithium niobate films growth by pulsed laser deposition. J. Appl. Phys., 1995;77(4):1498

9 Tantigate C, Lee T, Safari A. Processing and properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ thin films by pulsed laser deposition. Appl. Phys. Lett., 1995;66(13):1611

10 Hontsu S, Ishii J, Tabata H et al. Formation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{BaTiO}_3$ multistructures by pulsed laser deposition for high-temperature superconducting device applications. Appl. Phys. Lett., 1995;67(4):554

11 Aruta C, Balestrino G, Desfeux R et al. Pulsed laser deposition of $\text{SrCuO}_2/\text{CaCuO}_2$ superlattices. Appl. Phys. Lett., 1996;68(7):926

12 Dai Fu Cui, Hui Sheng Wang, Zheng Hao Chen et al. Crystallographic and microstructural studies of BaTiO_3 thin films grown on SrTiO_3 by laser molecular beam epitaxy. J. Vac. Sci. Technol., 1997;A15(2):275

13 李美成,杨建平,王菁等.脉冲激光薄膜制备技术.真空与低温(Vacuum and Cryogenics),2000;6(2):63~70

14 杨国桢,吕惠宾,陈正豪等.激光分子束外延和关键技术研究.中国科学(A辑),1998;28(3):261

15 陈正豪.激光分子束外延——一种研制薄膜的先进方法.物理,1995;24(12):720

16 Kavanagh KL, Reuter M C, Tromp R M. High-temperature epitaxy of PtSi/Si(001). Journal of Crystal Growth, 1997;173:393

17 Domashevskaya E P, Yurakov Yu A, Kashkarov V M. Silicide formation in thin film Pt-Si(111) structure by USXES data. Thin Solid Films, 1997;298:135

18 Lin T L, Park J S, Gunapala S D et al. 7- μm -cutoff PtSi infrared detector for high sensitivity MWIR applications. IEEE. Electron. Device Letters, 1995;16(3):94

19 Meicheng Li, Xuekang Chen, Jing Wang, Jianping Yang, Zhanxu Lei, Gan Wu, Liancheng Zhao. Formation of continuous nanometer PtSi thin film on Si by pulsed laser deposition (PLD). In: Millunchick J M, Barabasi A L, Jones E D, Modine N ed. Morphological and compositional evolution of heteroepitaxial semiconductor thin films, 2000 MRS Spring Meeting, San Francisco, California, U. S. A., 2000