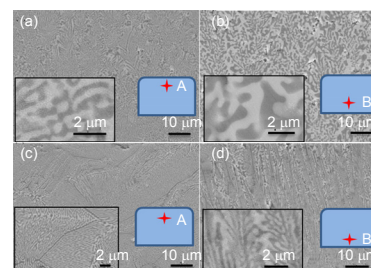




恒温基底对 Al₂O₃ 基共晶陶瓷组织及硬度的影响

刘翰超, 卢凡, 马广义, 吴东江*

大连理工大学精密与特种加工教育部重点实验室, 辽宁 大连
116024



摘要: Al₂O₃-YAG 共晶陶瓷材料以其出色的高温强度、抗氧化性、高温结构稳定性成为航空航天领域高温合金的理想替代材料。本文采用激光近净成形技术, 分别在普通基底、水冷恒温基底上进行了 Al₂O₃-YAG 共晶陶瓷薄壁件成形实验, 得到了不同基底上成形的薄壁样件, 比较了两者的微观组织及显微硬度差异。结果表明, 采用普通基底成形的薄壁件微观组织呈三维网状结构, 平均共晶间距为 0.96 μm; 采用水冷恒温基底后, 薄壁顶部微观组织形貌呈晶团结构, 薄壁底部呈枝状晶结构, 微观组织逆热流方向生长特性明显, 平均共晶间距减小至 0.21 μm; 和普通基底上成形的 Al₂O₃-YAG 共晶陶瓷薄壁件显微硬度相比, 使用水冷恒温基底成形的 Al₂O₃-YAG 共晶陶瓷薄壁件硬度提高约 10%。

关键词: 激光近净成形; Al₂O₃-YAG 共晶陶瓷; 水冷恒温基底; 微观组织; 显微硬度

中图分类号: TH145.1

文献标志码: A

Effect of constant temperature substrate on microstructure and hardness of Al₂O₃-based eutectic ceramics

Hanchao Liu, Fan Lu, Guangyi Ma and Dongjiang Wu*

Key Laboratory for Precision and Non-Traditional Machining Technology of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

Abstract: Al₂O₃-YAG eutectic ceramic has become an ideal alternative to high-temperature alloys because of its excellent high temperature strength, high oxidation resistance and high temperature structural stability. The technology of laser engineered net shaping was used to prepare the Al₂O₃-YAG eutectic ceramic thin-wall samples. These samples were prepared on a common substrate and a water-cooled constant temperature substrate respectively. Their microstructure and microhardness were compared. The results show that the microstructure of thin-wall sample prepared on the common substrate is three-dimensional network structure with an average eutectic spacing of 0.96 μm. And the microstructure of top part of the sample prepared on the water-cooled constant temperature substrate is colony structure, while the microstructure of bottom part is dendrite structure which grows in the reverse direction of the heat flow. The average eutectic spacing of samples prepared on the water-cooled substrate has reduced to 0.21 μm. Compared with the microhardness of two kinds of thin-wall samples prepared on the different substrates, it is found that the microhardness of the thin-wall samples prepared on the water-cooled constant temperature substrate is increased by about 10%.

收稿日期: 2017-10-26; 收到修改稿日期: 2017-11-20

*E-mail: djwudut@dlut.edu.cn

Keywords: laser engineered net shaping; Al_2O_3 -YAG eutectic ceramic; water-cooled constant temperature substrate; microstructure; microhardness

DOI: 10.3969/j.issn.1003-501X.2017.12.007

Citation: *Opto-Elec Eng*, 2017, 44(12): 1194–1199

1 引言

进入 21 世纪以来, 航空航天产业得到了飞速发展, 其中航空发动机由于其特殊的工作状态, 推重比 10 以上的发动机涡轮前进口温度已高达 $1600\text{ }^\circ\text{C}\sim 1650\text{ }^\circ\text{C}$ ^[1], 而目前在航空领域主要使用的性能最好的镍基单晶高温合金叶片最高工作温度仅在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 接近其熔点($1350\text{ }^\circ\text{C}$)的 85%, 已经达到承温极限, 难以满足使用温度的进一步提高^[2]。氧化物共晶自生复合陶瓷以其良好的高温强度、抗氧化性、高温结构稳定性成为航空航天领域高温合金的理想替代材料, 日益受到人们的广泛关注^[3-5]。其中, Al_2O_3 -YAG 共晶陶瓷材料具有极其优异的高温力学性能, 在高温条件下仍能保持较高的力学性能且微观组织不发生显著变化, 有望成为 $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 以上高温氧化气氛中的首选工作材料。

针对氧化物共晶自生复合陶瓷的制备, 国内外研究学者进行了广泛研究。大连理工大学付雪松等^[6]研究了采用熔融生长法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶陶瓷过程中, 冷却速率对微观组织形态演变的影响, 并认为冷却速率增大导致的成分过冷是微观组织发生变化的根本原因, 进而影响陶瓷的力学性能; 西北工业大学苏海军等^[7]采用激光悬浮区熔法制备出了棒状 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3/\text{ZrO}_2$ 样件, 研究发现生长速度从 $4\text{ }\mu\text{m}/\text{s}\sim 100\text{ }\mu\text{m}/\text{s}$ 变化时, 微观组织从无规则的“汉字形”共晶组织向规则层片状、棒状组织转变。改进的布里奇曼法^[3]、热压烧结法^[8]、水平定向凝固法、激光直接成形法^[9,10]等先后用于该材料的制备。然而采用以上方法仅能成形结构简单的陶瓷样件, 进行复杂结构陶瓷样件的制备具有一定困难。激光近净成形技术采用将陶瓷粉末融化后层层堆积的方式, 成形制造 Al_2O_3 -YAG 共晶陶瓷材料, 以其无需模具、制造周期短、制造柔性高等优点得到广泛应用, 先后成形出齿轮、叶轮、牙齿矫正支架等复杂陶瓷结构^[11-13], 具备成形复杂结构陶瓷样件的能力。薄壁结构样件是复杂零件的基本组成单元, 在激光近净成形过程中以薄壁样件为基本研究单位, 研究薄壁样件的成形工艺、微观组织与力学

性能对未来成形复杂结构具有重大意义。与此同时, 薄壁样件形状规则, 便于科学研究过程中后续的制样与性能检测, 故越来越多学者以薄壁样件为研究对象。2015 年, 大连理工大学吴东江等^[14]采用激光近净成形方法在 TC4 基底上开展 Al_2O_3 -YAG 薄壁样件成形实验, 采用的 TC4 基底随着激光的反复扫描, 热积累严重, 对成形结构影响极大。因此, 合理控制成形过程的热积累状态, 这是实现成形结构质量调控的有效手段之一。在激光近净成形过程中, 采用恒温基底将会影响成形过程中的冷却速率、熔池凝固速率及温度梯度, 进而影响成形过程热积累状态, 对宏观形貌、微观组织及力学性能均会产生一定的影响。

本文分别采用普通基底和水冷恒温基底, 对比研究了不同冷却条件下, Al_2O_3 -YAG 陶瓷薄壁样件不同位置的微观组织差异, 分析了微观组织形成与转变机理, 并对不同冷却条件下成形样件的显微硬度进行了检测和分析。

2 实验设备及方法

实验采用图 1(a)所示的激光近净成形系统。该系统由 Nd:YAG 连续激光器、同轴送粉系统和五轴数控机床、工业计算机等组成。实验以薄壁为成形对象, 采用高纯球形 Al_2O_3 、 Y_2O_3 为粉末(纯度 99.9%以上), 粉末直径 $40\text{ }\mu\text{m}\sim 90\text{ }\mu\text{m}$, 采用同轴送粉, 高纯氩气作为粉末输送气体及成形过程保护气体。两种粉末分别置于不同的粉筒, 调节送粉量使两粉末摩尔质量比满足 $81.5\% \text{ Al}_2\text{O}_3 : 18.5\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ 。激光束采用图 1(b)所示的直线往复扫描方式, 单次扫描长度为 20 mm (即成形薄壁长度)。一次直线扫描后, 而后工作台在 Z 轴方向下降 ΔZ , 激光束向反方向直线扫描形成熔覆层, 层层堆积, 经过 40 次往复扫描, 最终形成陶瓷薄壁样件。激光近净成形工艺参数如表 1 所示。

本文采用不同基底进行对照实验, 第一组实验直接在普通 TC4 基底上进行薄壁成形; 第二组实验在图 2 所示水循环冷却恒温基底上成形。水冷恒温基底由铝合金冷却块、TC4 基板、塑料软管等部分组成, TC4 基板热量由铝合金冷却块快速散离, 两者之间用导热胶保证良好接触, 冷却水温度保持在 $28\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。

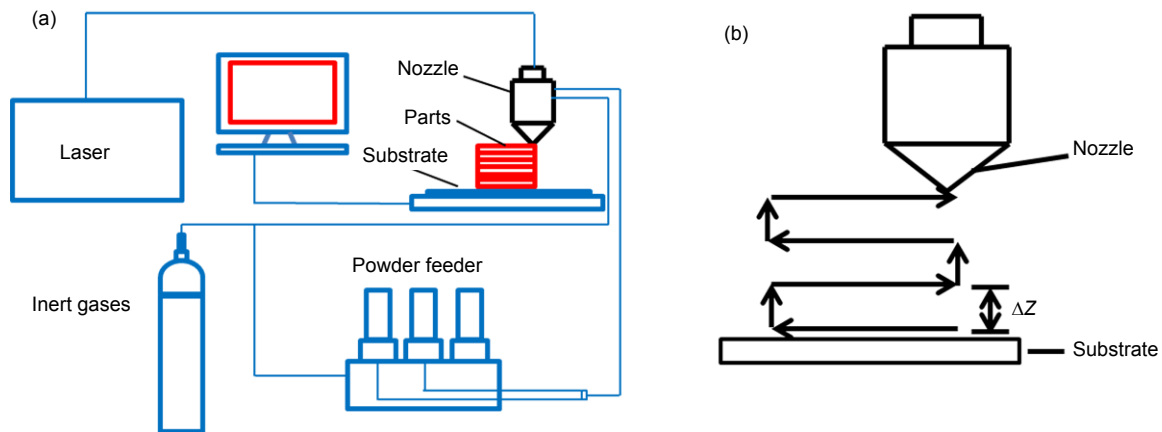


图 1 实验设备和方法. (a) 激光近净成形系统. (b) 激光扫描路径.

Fig. 1 Experimental equipment and methods. (a) Laser engineered net shaping (LENS) system. (b) Path diagram of laser scanning.

表 1 激光近净成形工艺参数.

Table 1 Process parameters of laser engineered net shaping.

Laser power P/W	Scanning velocity $V/(mm/min)$	Powder feeding rate $Q/(g/min)$	Interlayer lifting capacity $\Delta Z/mm$
350	340	1.65	0.21

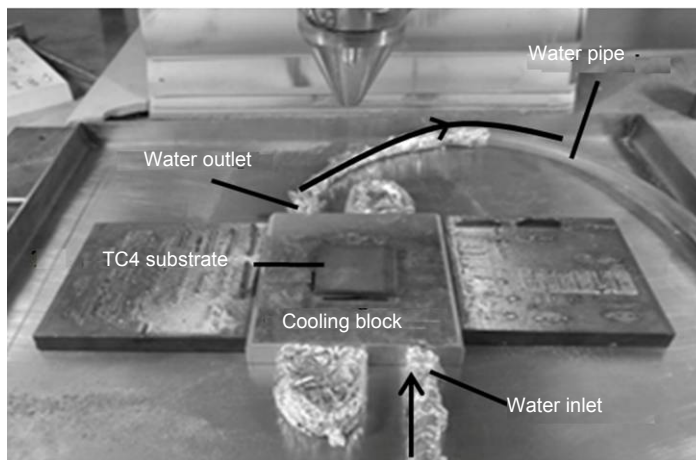


图 2 水冷恒温基底.

Fig. 2 Water-cooled constant temperature substrate.

分别采用 600#、800#、1000#、1200#砂盘对薄壁样品进行研磨并用金刚石抛光膏抛光后,采用 NOVA NanoSEM 450 型扫描电子显微镜(scanning electron-microscope, SEM)及进行微观组织分析,用维式硬度计测量陶瓷薄壁样品显微硬度。

3 结果与讨论

3.1 宏观形貌

不同基底上成形的薄壁样品如图 3(a)和图 3(b)所

示。对比观察图 3 中不同冷却条件下成形的薄壁样品发现,普通基底上成形的 Al_2O_3 -YAG 薄壁样品顶部有明显气孔,薄壁厚度约 4.9 mm。在水冷恒温基底上成形的薄壁顶部无明显气孔,表面平整度显著提高,薄壁厚度约 4.1 mm,说明水冷恒温基底可以有效地提高整体成形过程的冷却速度,有利于减弱陶瓷热导率较低所引起的过度热积累现象,避免熔池温度过高引起的坍塌,提高成形的稳定性。薄壁成形过程中激光往复扫描,扫描层逐层堆积,热量向下从基底散失。在

水冷恒温基底上成形时, 激光扫描的热量被基底中的循环水及时导出, 扫描层熔化后均迅速凝固, 液态存在时间短, 流淌较小, 导致薄壁厚度略低于普通基底上成形的样件, 且成形稳定性较好, 气孔率降低。

3.2 微观组织

应用扫描电子显微镜(SEM)对图 3 中在不同基底上成形薄壁的上、下两区域进行微观组织观察, 结果如图 4 所示。在普通基板上成形的 Al_2O_3 -YAG 薄壁件, A、B 区域均呈典型的三维网状结构(图 4(a)和图 4(b))

所示), Al_2O_3 、YAG 以小平面-小平面方式共晶生长; 在水冷恒温基底上进行成形时, 成形薄壁的微观组织形态发生了显著变化, 转变为薄壁上部区域 A 的晶团结构和下部区域 B 的树枝状结构。Suffner 等^[15]研究发现, 凝固过程中的成分过冷使共晶组织呈胞状生长, 是微观组织中产生图 4(c)晶团结构的根本原因, 表明水冷恒温基底可以提高成分过冷程度和凝固速率。

激光近净成形薄壁件过程中, 施加水冷恒温基底后, Al_2O_3 -YAG 共晶体系在基底的热积累减小, 因此凝固速率增大, 过冷度随之增大, 进而产生成分过冷。

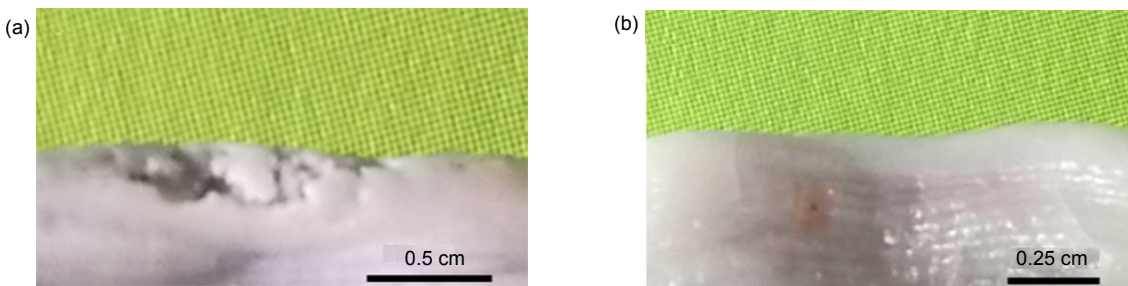


图 3 不同基底成形的薄壁顶端。(a) 普通基底。(b) 水冷恒温基底。
Fig. 3 The thin-wall sample prepared on the different substrates. (a) Common substrate. (b) Water-cooled constant temperature substrate.

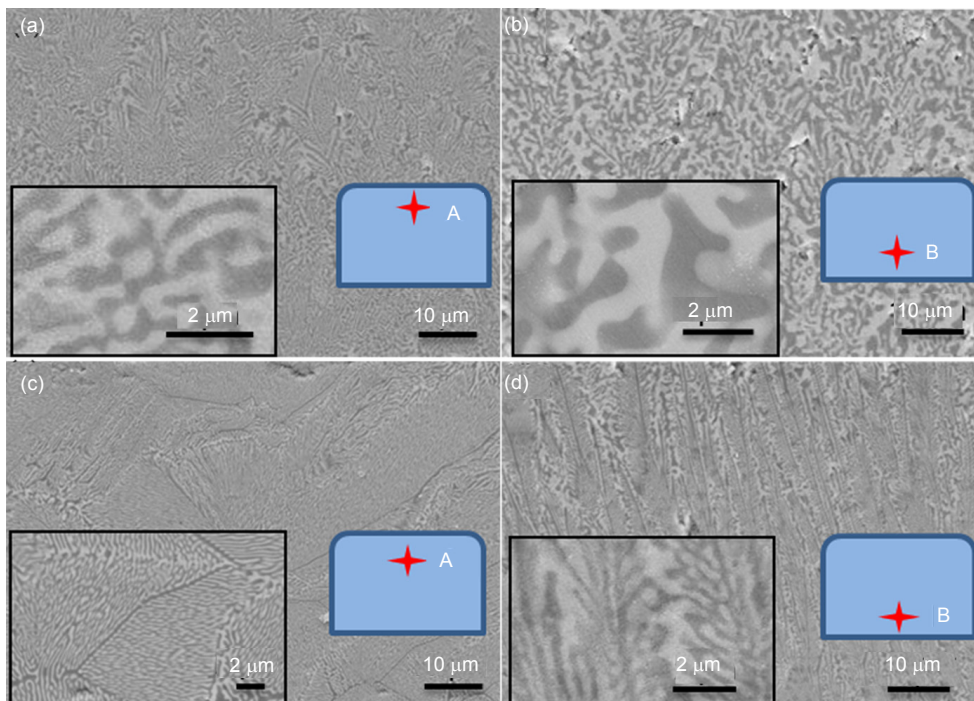


图 4 不同成形基底上成形的薄壁 A、B 区域 SEM 照片。(a) 普通基底, A 区域。(b) 普通基底, B 区域。(c) 水冷恒温基底, A 区域。(d) 水冷恒温基底, B 区域。

Fig. 4 SEM patterns of different part of thin-wall sample under different substrates. (a) Common substrate, A region. (b) Common substrate, B region. (c) Water-cooled constant temperature substrate, A region. (d) Water-cooled constant temperature substrate, B region.

水冷恒温基底的施加使薄壁样件在成形过程中温度场分布不均,薄壁底部温度梯度大于薄壁上部,B区域与水循环冷却系统的距离较A更近,冷却速率、凝固速率更大,成分过冷增大,固液界面呈树枝状结构,出现图4(d)中的树枝晶,且共晶间距明显低于薄壁上部。结合陶瓷材料晶体生长方向与温度梯度的关系^[6],认为激光近净成形过程中,热量通过普通基底向下散失,热流竖直向下,形成较大的温度梯度,晶体沿梯度方向生长,使树枝晶生长方向近似垂直于成形基底,如图4(d)所示。

测量图4中不同基底上成形薄壁样件微观组织的共晶间距,发现在水冷恒温基底上成形的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 薄壁样件微观组织平均共晶间距为 $0.21\ \mu\text{m}$,在普通基底上成形的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 薄壁件的微观组织平均共晶间距为 $0.96\ \mu\text{m}$,施加水冷基底后共晶间距明显减小。根据晶体凝固结晶原理,冷却速率的大小直接影响共晶陶瓷体系过冷度^[16],在共晶耦合生长中,共晶间距与过冷度成反比,如式(1)所示:

$$\Delta T = \frac{K_1}{\lambda}, \quad (1)$$

式中: ΔT 为过冷度, K_1 为常数。而 $\Delta T = T_m - T_s$ (T_s 为实际凝固温度, T_m 为理论熔点),过冷度变大,即实际凝固温度降低,导致凝固速率加快,因此凝固速率与共晶间距也可以近似为反比关系,而施加水冷恒温基底可以有效提高凝固速率,所以随着凝固速率的增加,共晶间距减小。

3.3 显微硬度

将两种基底上成形的样件进行磨抛处理后,由样件中央底部依次向上选取四个位置,采用维氏硬度计进行硬度测试,载荷为 $9.8\ \text{N}$,加载时间为 $15\ \text{s}$,得到的压痕图如图5(a),显微硬度对比如图5(b)所示。测得普通基底上成形样件的硬度平均值为 $(19.44 \pm 1.63)\ \text{GPa}$,在水冷恒温基底上成形样件的硬度平均值为 $(21.50 \pm 2.70)\ \text{GPa}$,显微硬度提高了约10%。检测结果表明,在水冷恒温基底上成形的样件硬度比在普通基底上成形的样件略高,认为施加水冷恒温基底使成形过程中的温度梯度、凝固速率增大,样件微观组织共晶间距减小,晶粒细化,共晶相间以及裂纹之间相互作用增强是硬度提高的主要原因^[17,18],说明采用水冷

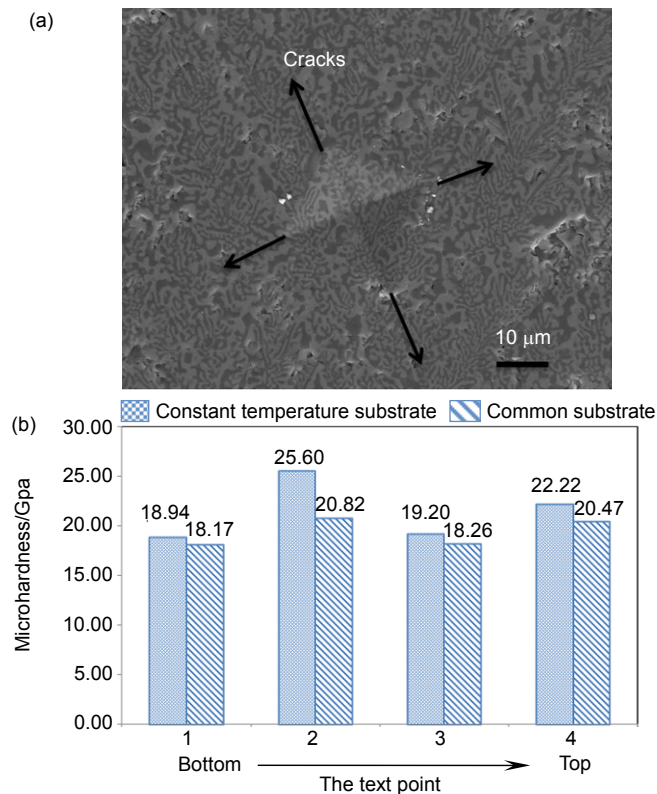


图5 (a) 水冷恒温基底成形薄壁样件底部维氏硬度压痕。(b) 显微硬度对比。

Fig. 5 (a) Indentation of Vickers hardness. (b) The microhardness of samples.

恒温基底可以有效提高成形结构的显微硬度。

4 结论

使用激光近净成形技术, 分别在普通基底和水冷恒温基底上制备了 Al_2O_3 -YAG 共晶陶瓷薄壁件, 对比了不同基底上成形陶瓷薄壁件的宏观形貌、微观组织及显微硬度, 具体结论如下:

1) 在普通基底上成形的薄壁存在明显气孔缺陷; 而在水冷恒温基底上成形的薄壁无明显气孔, 样件宽度变窄, 有利于提高成形稳定性。

2) 在普通基板上成形的薄壁件微观组织以三维网状结构为主, 平均共晶间距为 $0.96 \mu\text{m}$; 在水冷恒温基底上进行成形时, 成形薄壁的微观组织转变为顶部的晶团结构和底部的树枝状结构, 平均共晶间距为 $0.21 \mu\text{m}$, 共晶间距明显减小。共晶间距的减小主要因为成形凝固速率与共晶间距近似为反比关系, 而施加水冷恒温基底可以有效提高凝固速率, 因此随着凝固速率的增加, 共晶间距减小。

3) 在水冷恒温基底上成形的样件硬度比在普通基底上成形的样件略高, 提高约 10%, 主要由于施加水冷恒温基底使成形过程中的温度梯度、凝固速率增大, 样件微观组织共晶间距减小, 晶粒细化, 提高了成形结构的显微硬度。

基金项目

国家自然科学基金(51790172, 51402037); 国家重大基础研究发展计划(2015CB057305)的资助。

参考文献

- Williams James C, Starke Edgar A. Progress in structural materials for aerospace systems[J]. *Acta Materialia*, 2003, **51**(19): 5775-5799.
- Feng Q, Picard Y N, Liu H, et al. Femtosecond laser micromachining of a single-crystal superalloy[J]. *Scripta Aterialia*, 2005, **53**(5): 511-516.
- Waku Y, Nakagawa N, Wakamoto T, et al. A ductile ceramic eutectic composite with high strength at 1873 K[J]. *Nature*, 1997, **389**(8): 49-52.
- Sayir A. Directional solidification of eutectic ceramics[M]. Oxford: Oxford University Press, 1999: 1-7.
- Jose Y Pastor, Javier L Lorca, Alicea Salazar, et al. Mechanical properties of melt - grown alumina - yttrium aluminum garnet eutectics up to 1900 K[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88**(6): 1488-1495.
- Chen Guoqing, Fu Xuesong, Luo Junting, et al. Effect of cooling rate on the microstructure and mechanical properties of melt-grown $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ eutectic ceramic[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32**(16): 4195-4204.
- Ma Weidan, Zhang Jun, Su Haijun, et al. Microstructure trans-

formation from irregular eutectic to complex regular eutectic in directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3/\text{ZrO}_2$ Ceramics by laser floating zone melting[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(6): 1447-1454.

- Yao Bin, Su Haijun, Zhang Jun, et al. Sintering densification and microstructure formation of bulk $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic ceramics by hot pressing based on fine eutectic structure[J]. *Materials & Design*, 2016, **92**: 213-222.
- Nie Ying, Zhang Mingfu, Liu Yang, et al. Microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic ceramic grown by horizontal directional solidification method[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, **657**: 184-191.
- Su Haijun, Zhang J, Liu L, et al. Rapid growth and formation mechanism of ultrafine structural oxide eutectic ceramics by laser direct forming[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(22): 221913-221913-3.
- Fazli R, Fazli M, Golestani-fard, et al. The Effects of raw materials particle size and salt type on formation of nano- CaZrO_3 from molten salts[J]. *Ceramics International*, 2012, **38**(7): 5775-5781.
- Rahman Fazli, Golestani-Fard F. The effects of processing parameters on molten salt synthesis of CaZrO_3 nano-powders using oxide precursors[J]. *Powder Technology*, 2014, **257**(5): 149-155.
- Rahman Fazli, Golestani-Fard F. Influence of zirconia particle size on the synthesis of CaZrO_3 nano-powders from Na_2CO_3 - NaCl molten eutectic salt[J]. *Advanced Powder Technology*, 2014, **25**(5): 1547-1553.
- Wu Dongjiang, Wang Jiangtian, Niu Fangyong, et al. Microstructure and mechanical property of thin-wall Al_2O_3 -YAG composite ceramics built by laser engineered net shaping[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2015, **43**(6): 741-746.
- 吴东江, 王江田, 牛方勇, 等. 激光近净成形 Al_2O_3 -YAG 复合陶瓷薄壁件微观组织与力学性能分析[J]. *硅酸盐学报*, 2015, **43**(6): 741-746.
- Suffner J, Sieger H, Hahn H, et al. Microstructure and mechanical properties of near-eutectic ZrO_2 -60wt.% Al_2O_3 produced by quenched plasma spraying [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, **506**(1): 180-186.
- Zhao Zhongmin, Zhang Long, Zhang Shiyue, et al. Microstructures and mechanical properties of large-scale $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ self-growing ceramic plates prepared by combustion synthesis under high gravity[C]// *International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering. International Society for Optics and Photonics*, 2007: 64235B-64235B-8.
- Su Haijun, Zhang Jun, Cui Chunjuan, et al. Rapid solidification behaviour of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) binary eutectic ceramic in situ composites[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, **479**(1): 380-388.
- Yao Wenlong, Liu Jing, Troy B Holland, et al. Grain size dependence of fracture toughness for fine grained alumina[J]. *Scripta Materialia*, 2011, **65**(2): 143-146.
- Miao Pei, Niu Fangyong, Ma Guangyi, et al. Effect of deposition efficiency on microstructure and property of 316L stainless steel fabricated by laser engineered net shaping[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, **44**(4): 410-417.
- 苗佩, 牛方勇, 马广义, 等. 沉积效率对激光近净成形 316L 不锈钢组织及性能的影响[J]. *光电工程*, 2017, **44**(4): 410-417.