

文章编号: 1001-3806(2002)04-0246-04

激光熔覆原位自生复相陶瓷颗粒增强涂层^{*}

魏 仑¹ 陈庆华² 龙晋明² 李建国² 蔡英文²

(¹上海交通大学材料科学与工程学院,上海,200030) (²昆明理工大学材料与冶金工程学院,昆明,650093)

摘要: 借助光学显微镜、X 射线衍射仪、电子探针及显微硬度计等手段对熔覆层的组织、物相、元素分布和显微硬度分布特征进行了研究。熔覆层不同位置的凝固特征参数不同,形成的组织亦不同。陶瓷相的引入使得熔覆层晶粒细小,枝晶生长方向发生紊乱。原位反应生成的 TiB_2 、 Al_2O_3 为亚微米颗粒,主要分布在晶粒内部,形成晶内复合,而未反应的 TiO_2 、 B_2O_3 陶瓷颗粒分布在晶间。熔覆层物相主要为基体的相和基体上弥散分布的相以及 Al_2O_3 、 TiB_2 等陶瓷相等。研究了激光加工参数对显微硬度分布的影响。磨损试验表明,陶瓷增强颗粒的加入在很大程度上提高了覆层的抗磨损性能。

关键词: 激光熔覆; $(\text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2)/\text{Ni-Cr-Al}$ 金属陶瓷; 微观组织; 物相; 耐磨性

中图分类号: TB331;TG156 **文献标识码:** A

Laser cladding in situ formed polyphase ceramic particle reinforced coating

Wei Lun¹, Chen Qinghua², Long Jinming², Li Jianguo¹, Cai Yingwen¹

(¹ School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, 200030)

(² School of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650093)

Abstract: The microstructure, phase, element distribution and microhardness have been analyzed with the aid of microscope, X-ray diffraction, electron probe and microhardness tester. It is shown that there are different solidification parameters for different zones in cladding layer, hence the different microstructure. Introduction of the ceramic made the microstructure very fine. Meanwhile, the growth direction of the dendrite is various because of the presence of the ceramic particle. It has been observed that the disperse Al_2O_3 and TiB_2 with the size of sub-micrometer formed in the grains and unreacted B_2O_3 , TiO_2 are distributed along the grain boundary. There is a ceramic density-gradient distribution along the depth of the cladding layer. The highest value of microhardness was 434HV_{0.2}. Experimental results show that the Ni , Al_2O_3 and TiB_2 are the dominant phases in the cladding zone. The microstructure and hardness of the cladding layer are governed by the laser processing parameters and the coating's chemical composition. The hardness and the wear property of the layer are significantly enhanced due to the present of ceramic in the coating.

Key words: laser cladding; $(\text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2)/\text{Ni-Cr-Al}$ metal ceramic coating; microstructure; phase; wear-resisting property

引 言

目前,国内外在激光熔覆金属陶瓷方面已经进行了不少工作,但是激光熔覆金属陶瓷的技术通常是通过外加陶瓷相的方法形成颗粒相,这给熔覆工艺带来一定的难度,当外加陶瓷相含量高时,熔覆层就会出现各种缺陷,而且外加颗粒相与熔覆合金在高温下很容易发生作用,从而导致陶瓷相的烧损,因

此有必要通过其它方法获得金属陶瓷^[1]。反应合成制备原位生长的陶瓷相增强金属基复合材料近年来得到迅速的发展,由于这种原位增强相引入的特殊性,使得生成的陶瓷相与基体界面结合较好,陶瓷颗粒细小,使得裂纹倾向减小。利用激光熔覆的方法制备表面原位生成的金属陶瓷涂层,可以将激光熔覆和原位复合两种手段有机地结合起来,发挥两者的长处,从而获得性能优异的表面金属陶瓷涂层。采用这种方法,还可望有效地解决裂纹和剥落问题,从而获得性能优异的金属陶瓷涂层。目前,采用此法已成功制备了原位 TiC 颗粒增强涂层^[2]。

众所周知,二硼化钛陶瓷具有一些独特、优异的性能:高的硬度和熔点,强的抗磨损、抗腐蚀性能以

^{*} 杰出青年基金及国家教委基金资助项目。

作者简介:魏 仑,男,1973 年 11 月出生。博士研究生。主要从事激光在材料加工中的应用研究。

收稿日期:2001-07-17;收到修改稿日期:2001-09-17

及导电性,但是由于热压烧结 TiB_2 所需温度相当高,而且对设备的要求相当高,所以 TiB_2 的造价十分昂贵,从材料经济学的角度来讲,一般很少选用它来作为增强陶瓷相^[3]。实验采用激光熔覆 TiO_2 , B_2O_3 , Al 和热障合金 Ni-Cr-Al 粉末混合物的预置层,在熔覆过程中发生反应 $4\text{Al} + 3\text{TiO}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ti}$, $2\text{Al} + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{B}$ 和 $\text{Ti} + 2\text{B} = \text{TiB}_2$ 从而生成 TiO_2 , B_2O_3 和 Al_2O_3 及 TiB_2 陶瓷颗粒增强的金属陶瓷涂层,其中,后两种陶瓷相为反应生成。通过陶瓷相的引入改善 Ni-Cr-Al 热障涂层抗磨粒磨损的能力,从而使涂层满足高温、高速粉尘流磨损环境下的性能要求。

1 实验材料及方法

选用 40Cr 钢退火态为基底材料,陶瓷相反应物分别为铝粉、三氧化二硼粉和二氧化钛粉。采用 Ni-Cr-Al 粉末作为粘结金属,其成分组成为 Al5.5% ~ 6.5%, Cr17% ~ 19%, Ni 为余量。根据前述反应将 Al 粉、 TiO_2 和 B_2O_3 按理论反应比 9 : 8 : 7(质量比)配成陶瓷添加粉末,分别按照 5%, 10%, 20% 和 25% 的比例和 Ni-Cr-Al 粉末混合。在混合粉末中加入适量乙醇溶液,机械球磨混合均匀。用酒精松香作为粘结剂,将混合均匀的粉末手工预置在 40Cr 钢基底表面,预置层厚度为 0.8mm,然后将试样放入干燥箱中 100℃ 下烘干 4h。

采用 HI-3kW 横流 CO_2 激光器在不同工艺参数下对试样进行激光熔覆处理,加工过程中用矩形光斑控制光束截面能量分布,以降低熔化区的温度梯度。用离焦量控制光斑尺寸,功率密度为 $(0.2 \sim 0.9) \times 10^5 \text{ W/cm}^2$,扫描速度为 1 ~ 6mm/s。激光加工时用氮气保护。除磨损试验的样品为多道搭接处理外,其余样品均为单道扫描。

分别用 Axiophot 大型金相显微镜和 HX-1000 显微硬度计对硬化层截面的显微组织和硬度分布进行分析。利用 EPMA-1600 电子探针进行覆层组织观察及元素分布分析;物相分析使用日本理学 2000 型 X 射线衍射仪。在自制的仿销-盘式磨料磨损试验机上进行磨粒磨损试验。

2 试验结果分析及讨论

在激光熔覆区中存在熔覆区、过渡区和热影响区。图 1 为垂直于激光扫描方向的涂层截面的光学显微组织,其陶瓷添加粉末占 20%。为了便于对比陶瓷加入后对覆层的影响,同时给出了 Ni-Cr-Al 覆

层的照片,很明显在为图 1a 和图 1b 中熔化区凝固组织都呈现不同程度的分层。温度梯度/凝固速度 (G/R) 是凝固组织生长形态选择的控制参数^[4]。

熔池/基材界面处, $R=0$ 而 G 最大, G/R 值很大,凝固组织以低速平界面外延生长,存在一带状组织,随着 R 的增加和 G/R 值逐渐减

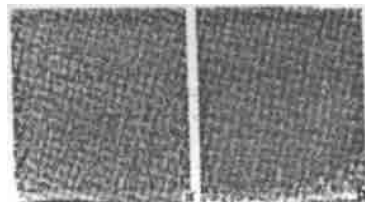


Fig. 1 a - the structure of Ni-Cr-Al
b - $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)/\text{Ni-Cr-Al}$ cladding zone respectively

小,形成沿热流方向的树枝状胞状晶,然后到达胞/枝转变区以及枝晶形态的领先相与枝晶间共晶的生长形态。继续向上,晶粒转化为等轴晶,而且晶粒变得越来越细小。比较图 1a 和图 1b,很容易发现,陶瓷相的加入,使得枝晶间以及晶体内部出现大量在光镜下发暗的物质,为多种陶瓷相的细小复合物。此外,图 2b 中晶粒出现大幅度的细化,初生相的生长虽然仍偏向热流方向,但存在一定的无序程度。出现这种差异的原因主要与陶瓷颗粒对初生相生长的阻碍作用有关,此外,还可能与 Ti 的细化晶粒作用有关。图 2a、图 2b 和图 2c 分别为图 1b 中 A、B 和 C 处的电镜照片。可以清晰地辨出上述 3 种特征凝固组织及细小的亚微米颗粒的存在。

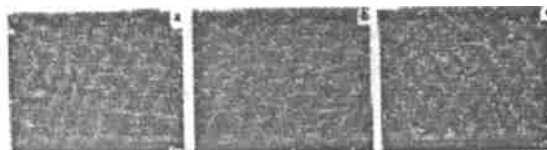


Fig. 2 The SEM photograph of the cladding zone
a - cellular crystal b - cellular/dendrite conversion c - equiaxed grains



Fig. 3 Optical morphologies of the layer/substrate interface of ceramic introduced Ni-Cr-Al coating (500 \times)

在涂层/基材结合界面附近区域,在界面处形成约 $10\mu\text{m}$ 厚的白亮带平面晶,由熔池底部向中心外延生长,表明涂层/基材具有良好的冶金结合界面。通过放大倍率的光学照片发现,加入陶瓷相的熔层过渡区出现一种有趣的现象,如图 3 所示,熔层与基

底形成犬牙交错状,与文献[5]中的情况相同。这种过渡区组织的存在,能起到缓解应力和提高界面结合强度的作用。

通过 X 衍射分析,可以标定出熔覆层中基体 - Ni、基体上弥散分布的 γ 相、 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 TiB_2 相, γ -Ni 相为 Ni、Cr、Fe 和 Al 的固溶体, γ 相为 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 。但仍有许多峰密而弱,难以辨认。由于激光熔覆的非平衡性导致固溶扩展,晶格畸变,形成亚稳相,必然造成用标准衍射数据进行物相的定性分析是非常困难且不可靠的^[6]。此外,无论是反应不完全的陶瓷添加物 TiO_2 、 B_2O_3 或陶瓷生成物 Al_2O_3 、 TiB_2 等的含量都非常少,衍射峰均比较弱,这些因素都给 X 射线衍射分析带来很大困难和不可靠性,这里结合电子探针分析,在获得高分辨率图像的同时采用面扫描、点扫描等分析检测方式,进行微区成分分析。在此基础上进一步分析陶瓷相的分布情况。

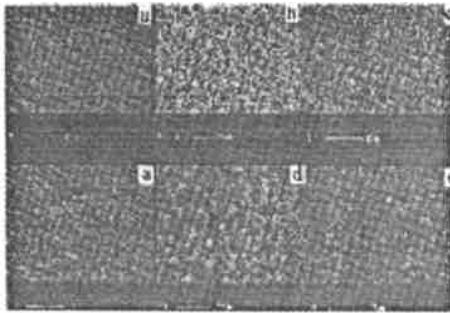


Fig. 4 Elemental maps taken from the cladding zone

a - SEM images b - distribution of element Al c - distribution of element O d - distribution of element Ti e - distribution of element B

图 4 为元素面扫描分析结果,从图 4b 可以看出 Al 元素基本上是平均分布在基体上,无富 Al 区存在;而图 4c、图 4d 和图 4e 中的 O、Ti 和 B 元素都不同程度上存在富集区,富集区以外的区域亦或多或少地存在上述元素。通过元素叠加图像处理,分别找出 Al + O、B + Ti、Ti + O 和 B + O 元素的分布区域,并与图 4a 中的电镜照片对比分析,结果发现对应 Ti + O 和 B + O 的区域基本上都在枝晶间隙处,据此可得出结论,未参加反应的陶瓷添加相 B_2O_3 和 TiO_2 基本上分布于枝晶间,也即这些陶瓷添加相或在枝晶生长过程中被“推斥”到枝晶间隙;或是即未被“推斥”,亦未被枝晶生长“捕获”,而是处于原处对枝晶的生长起到阻碍作用,使得枝晶细小,生长方向发生紊乱,这与前面观察到的现象一致。张坤等对能够起到细化晶粒作用的陶瓷相颗粒需满足的条件进行了研究^[7]。满足该条件的颗粒可对枝晶的生

长起到阻碍作用,此时颗粒正前方的枝晶会停止生长,颗粒间的枝晶必须绕过颗粒才能继续生长,晶体的生长相应受到抑制。通过对 Al + O 和 B + Ti 的区域分析发现,这些区域成点状弥散地分布在整个基底上,其粒径不超过 100nm。由此也可得出结论,快速移动的固液界面可将原位形成的颗粒“捕捉”,使原位形成的陶瓷颗粒主要分布在晶粒内部,形成晶内型的复合强化组织,且原位生成的陶瓷颗粒非常小,粒径为亚微米级。颗粒形成超细的亚微米级增强相是原位形成的主要优势之一。激光熔覆的非平衡性激冷凝固形成了一些特殊相,加之晶粒细小,有的不足 $1\mu\text{m}$,常规分析不能解释其相本质及相组成;本实验中所用组元成分复杂,又进一步增加了分析的难度。

图 5 为金属陶瓷熔覆层沿深度方向上硬度变化情况,陶瓷添加物含量为 20%,加工速度为 4mm/s。熔覆区硬度最大值为

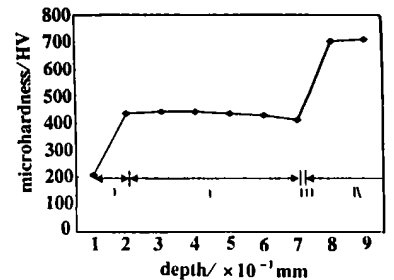


Fig. 5 The dependence of micro-hardness on depth

- surface - cladding zone - transitional zone - substrate

434HV_{0.2},而相同条件下Ni-Cr-Al的激光熔覆层最高硬度亦不过267HV_{0.2}。40Cr基底由于热影响的作用,在一定区域(热影响区)被激光淬火,最高硬度达到710HV_{0.2}。此外,在陶瓷添加量小于20%的情况下,

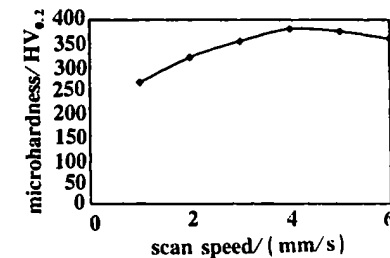


Fig. 6 The dependence of micro-hardness on scan speed

的涂层在不同激光扫描速度下的硬度与扫描速度的关系, x 轴坐标表示扫描速度, y 轴为相应速度下硬度。随着扫描速度的增加,硬度值逐渐增加,当扫描速度到达 4mm/s 时,硬度最高为 380HV_{0.2},扫描速度继续增加,硬度却逐渐减小,也即曲线上出现峰值,但硬度出现峰值后进而减小的趋势远远小于刚开始时硬度增加的趋势;此外,当陶瓷含量大于 15% 以后,硬度随扫描速度的增加而降低的趋势不再明显。扫描速度增加有助于晶粒细化,熔凝层中

下,熔覆层硬度随陶瓷添加量的增加而增高。

扫描速度对硬度的分布有着很大的影响,图 6 是陶瓷添加量为 10%

的枝晶间距也相对较小,所以,具有很好的晶界强化与韧化、微畴强化与韧化作用。这使得硬度随着扫描速度的增加而提高。但是另一方面,扫描速度增加会造成熔池存在时间过短,熔池中陶瓷反应相相互碰撞结合发生反应的机率下降,生成比 B_2O_3 和 TiO_2 更硬的 $-Al_2O_3$ 和 TiB_2 陶瓷颗粒相应地减少,使得硬度下降,这一方面的影响在陶瓷反应物量较少时更为突出,而陶瓷反应物较多时,这一影响便不再明显。另外,扫描速度的增加使得熔覆过程中产生的气体不易排出,使得气孔率增加,也使得硬度下降。综合这几方面的因素,可以得出结论:激光熔覆“原位生成”金属陶瓷的过程中,熔覆层的硬度由两个因素所决定,一是晶粒的尺寸,二是熔覆层中陶瓷的生成量,前者小后者大,则覆层硬度便高,反之硬度便低,扫描速度对覆层硬度的影响规律实际上便是其在这两个因素影响的综合反映,表现在图 6 中就是硬度上升到一定值后,继续增加激光扫描速度,硬度出现下降的趋势。

磨损试验在自制仿销盘式磨料磨损试验机上进行,用分析天平测量试样失重量 W 。图 7 为相同尺寸但陶瓷反应物添加量

分别为 0、10% 和 20% 的试样熔覆层的磨损实验曲线, x 、 y 轴分别表示磨损时间及失重量。从曲线可以看出,加入陶瓷添加物的熔覆样品的磨损失重量明显小于未加陶瓷的 $Ni-Cr-Al$ 熔覆层,且陶瓷添加量越多,这种效果越明显。结果表明,陶瓷相的引入

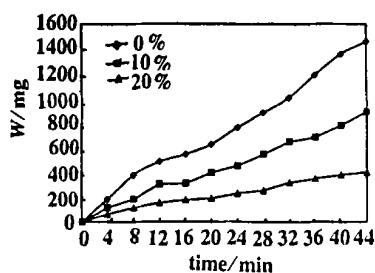


Fig. 7 Friction and wear curves of cladding zone

使涂层耐磨性能得到很大提高。

3 结 论

(1) 熔覆层的组织呈典型的分层凝固特征,组织变化主要决定于 G/R 的值。陶瓷相的引入,使得晶粒细小,枝晶生长方向发生紊乱;此外,还明显改善了涂层/基体界面过渡区状况,呈现犬牙交错状;上述特征的出现,使得界面应力得到缓解,裂纹倾向变小。陶瓷相沿深度方向呈现一定的梯度分布。

(2) 物相分析及元素分布分析表明,熔覆层的相组成以 $-Al_2O_3$ 和 TiB_2 相为主。原位生成的 Al_2O_3 和 TiB_2 陶瓷相分布在晶内,形成晶内复合,添加进去的陶瓷相 TiO_2 和 B_2O_3 陶瓷相主要分布在晶间,是阻碍枝晶生长,造成枝晶生长出现无序、紊乱的主要原因。

(3) 随着扫描速度的增加,熔覆层的显微硬度呈现先上升后下降的趋势。这是由于扫描速度增加一方面可减小晶粒尺寸,但另一方面却使得原位反应进行得不彻底,使得原位生成的陶瓷相减少。

(4) 改性后的熔覆层耐磨性能大大提高。陶瓷添加量越多,提高耐磨性能的效果越明显。

参 考 文 献

- [1] 王毛球,曾大文,宋武林 *et al.* 激光技术,1999,23(3):149~153.
- [2] 武晓雷,陈光南. 金属学报,1998,34(12)
- [3] Agarwal A, Dahotre N B. Advanced Materials & Processes, 2000, 8:43~45.
- [4] Kurz W, Fisher J. Fundamentals of Solidification. Aedermannsdors, Switzerland: Transactions Technical Publications, 1989.
- [5] 裴宇韬,李冬琪,雷廷权 *et al.* 中国激光,1996,23(3):265~268.
- [6] 李 强,陈彦斌,雷廷全 *et al.* 中国激光,1999,26(2):186~192.
- [7] 张 坤,纪 全,陈光南. 应用激光,1999,19(5):250~252.

(上接第 245 页)

条件得到的解(9)式和第一类边界条件得到的解(4)式、(11)式、(12)式和(13)式代入(3)式,原方程成立。检验表明,在两种边界条件下得到的解是正确的。在通常情况下冷却剂的冷却效率是有限的,因此,单斜晶系激光晶体垂直棒轴截面的温度分布是椭圆或双曲线函数。主热导率差别越大,冷却剂冷

却效率越弱,等温线偏离圆越严重,对于确定的晶体,提高冷却剂的冷却效率这种偏离将减小。

参 考 文 献

- [1] Foster J D, Osterink L M, J A P, 1970, 41(19):3656.
- [2] Patek K. Glass Laser. London: Iliffe Book, 1970.
- [3] Yoshimura M, Furuya H, Kobayashi T *et al.* Opt Lett, 1999, 24: 193.