

## 激光熔覆陶瓷及其复合涂层的组织特征<sup>\*</sup>

陈传忠<sup>a,b</sup> 王佃刚<sup>b</sup> 雷廷权<sup>a</sup>( <sup>a</sup>哈尔滨工业大学, 哈尔滨, 150001) ( <sup>b</sup>山东大学, 济南, 250061)

**摘要:** 综述了激光熔覆陶瓷及其复合涂层的组织特征与性能。分析了涂层区、结合区组织的形成机制及陶瓷-金属复合涂层中陶瓷相的溶解行为, 阐述了熔覆工艺特别是扫描速度及搭接处理对熔覆层组织的影响。

**关键词:** 激光熔覆 陶瓷 复合涂层 组织特征

### Structure characteristics of laser clad ceramic and its composite coatings

*Chen Chuanzhong<sup>a,b</sup>, Wang Diangang<sup>b</sup>, Lei Tingquan<sup>a</sup>*

(a Harbin Institute of Technology, Harbin, 150001; b Shandong University, Ji'nan, 250061)

**Abstract:** The structure characteristics and the properties of laser clad ceramic and its composite coatings are reviewed. The form mechanism of clad layer and bonding zone structure and the dissolved behavior of the ceramic phase in ceramic-metal composite coatings are analyzed. The effect of the cladding technologies, especially the scanning speed and the lapping treatment on the structure of clad coatings is expounded.

**Key words:** laser cladding ceramic composite coating structure characteristics

## 引 言

大功率激光器和宽带扫描装置的出现, 为金属材料提供了激光表面改性这种有效的新方法<sup>[1]</sup>, 特别是表面陶瓷化处理。由于陶瓷材料具有一般金属不可比拟的耐磨、耐热和耐蚀等优良性能, 因此, 可以根据各种零部件的工作条件和失效形式, 选择适合的陶瓷材料, 利用激光束在基体材料表面得到与基材形成冶金结合的、均匀致密的、且稀释度低的特殊保护涂层。金属表面激光熔覆陶瓷涂层技术拓宽了陶瓷材料使用范围, 显著地改善工件表面的耐磨、耐蚀、耐热等性能, 从而提高工件的使用寿命, 具有巨大的经济效益和社会效益。激光熔覆最早采用的涂层材料为 Fe 基、Ni 基和 Co 基自熔合金, 金属表面激光熔覆陶瓷涂层技术则是自 80 年代末才发展起来的, 是一种极有价值的金属表面强化技术<sup>[2,3]</sup>, 目前, 已成为材料表面改性研究中的热点, 具有广阔的应用前景。

### 1 熔覆层的一般组织特征

由于激光熔覆过程的加热和冷却速度非常快, 导致涂层材料的熔化和凝固偏离了平衡状态, 所获得的熔覆层组织具有快速凝固特征, 其组织一般都非常细小致密, 亚结构也发生了变化, 获得了一些平衡态所无法得到的组织和物相, 从而带来了一系列的优异性能。尽管熔覆层

\* 山东省科委科技计划资助项目。

的组织和性能与所选用涂层材料的成分及熔覆工艺有着密切的关系,但就熔覆层的一般组织特征来看,由表及里均可分为涂层区、结合区和热影响区3个区域。

由于激光熔覆过程中的散热主要依靠基体的热传导,因此,结合区以下的热影响区处于低于熔点的较高温度,发生了组织转变。以钢铁(奥氏体不锈钢除外)为基体材料时,热影响区的温度介于熔点与奥氏体化温度之间,在随后的快速冷却过程中,部分奥氏体发生了马氏体转变,热影响区的组织为马氏体和残余奥氏体。

结合区则是熔化的涂层材料与微熔的基体材料在熔池内相互熔合后凝固而成的,可实现基体与涂层的冶金结合,受热影响区的影响呈现外延生长,结合区一般由胞状或胞枝状共晶组织组成,具有典型的定向凝固组织特征。

## 2 涂层区的组织特征

涂层区是基体表面上的涂层材料受到激光束辐射熔化后,通过熔池中熔体的对流和各元素的扩散而均匀混合,随后在快速凝固条件下形成的非平衡凝固组织。尽管激光熔池的尺寸很小,但是由于熔池内的巨大温度梯度和晶体长大速度的变化,使最终的凝固组织呈现为定向生长的复合性凝固组织,也就是存在组织梯度。涂层区组织比较细小致密,通常光束中心的表面涂层的组织略粗大些。激光熔覆层的典型组织有共晶、树枝晶、等轴晶、胞晶、胞枝晶、胞状共晶和弥散析出相等。

激光熔覆熔凝速度很快,比较容易获得在常规凝固组织中难以见到的特殊产物,如扩展固溶体、非晶相、超硬弥散相及亚稳相等。Mazumder 等人在 1016 钢上激光熔覆 NiCrAlHf 合金时得到了过饱和固溶 Hf (5wt. %) 的扩展固溶体,远大于 Hf 在  $\gamma$ -Ni 中的平衡溶解度 (1wt %),明显改善涂层的抗氧化能力,并提出了扩展固溶的一维扩散模型<sup>[4]</sup>。在用激光熔覆技术制备 Mg-Al 二元非平衡合金时,发现熔覆区  $\gamma$ -Mg 及  $\gamma$ -Al 相中另一溶质原子的含量比平衡固溶度极限分别提高了 5wt % 和 14wt %<sup>[5]</sup>。在 45 钢上熔覆 NiCrBSiC 合金涂层时,发现熔覆过程的非平衡性导致  $\gamma$ -Ni/Ni<sub>3</sub>B 稳定凝固和  $\gamma$ -Ni/Ni<sub>2</sub>B 亚稳定凝固并存,并观察到了非晶相<sup>[6]</sup>。

激光熔覆金属陶瓷及其复合涂层的组织主要受所添加陶瓷相的种类、含量、粒度、粘结金属的成分等因素控制,激光工艺参数对它们也有很大的影响。适于激光熔覆的陶瓷种类很多,如各种碳化物、氮化物、硼化物及氧化物陶瓷等,也可以是这些陶瓷材料的复合涂层,另外,还可进行不同含量和不同粒度陶瓷材料的激光熔覆。与液态金属的润湿性由好到差的顺序依次是硼化物、碳化物、氮化物和氧化物<sup>[4]</sup>,陶瓷材料在金属熔体中的行为特征有:完全溶解、部分溶解和微量溶解。其溶解程度主要受陶瓷种类、基体类型控制,其次是激光熔覆工艺条件。熔池对流和陶瓷与基体间的密度差导致未熔和部分未熔的陶瓷相粒子与凝固前沿固-液界面发生交互作用,所有这些将使陶瓷/金属复合涂层的凝固组织更为复杂。

在 1045 钢上熔覆 TiC + Ni 基合金的研究表明<sup>[7~9]</sup>,熔覆层组织由细小的 TiC 颗粒 +  $\gamma$ -Ni 初生枝晶 +  $\gamma$ -Ni 和 (FeCr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 构成的枝晶间共晶组成,加热时微量溶解或部分溶解的 TiC 粒子在凝固过程中重新生长,推进的液-固界面是捕获还是推移推移 TiC 粒子取决于冷却条件。推移机制引起 TiC 粒子的聚集,甚至有时出现桥接<sup>[10]</sup>。45 钢表面激光熔覆 TiN/Ni 基合金涂层中得到了由 TiN 颗粒、 $\gamma$ -Ni 初晶以及  $\gamma$ -Ni 和 (FeCr)<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub> 构成的熔覆层,熔覆过程中硬质相 TiN 颗粒边缘发生了部分溶解,冷却过程中涂层中重新凝固的 TiN 以细小枝晶状独立形

析出。激光熔覆的快速加热和冷却使得  $\gamma$ -Ni 初晶中出现了高密度的位错、共晶化合物  $(\text{FeCr})_{23}(\text{CB})_6$  中出现了大量的层错亚结构,同时涂层中的基体相也得到了强化<sup>[11]</sup>。激光表面熔覆  $\text{SiCp}/\text{Ni-Cr-B-Si-C}$  复合涂层的组织结构研究中,发现  $\text{SiCp}$  在熔覆过程中完全溶解<sup>[12~14]</sup>。对激光熔覆  $\text{WC-B}_4\text{C-SiC-Co}$  复合陶瓷涂层进行 X 射线衍射分析<sup>[15]</sup>发现,熔覆层中除了原来的  $\text{WC}, \text{B}_4\text{C}$  和  $\text{SiC}$  外,还出现了  $\text{CoW}_2\text{C}, \text{Fe}_2\text{W}_3\text{C}, \text{Co}_{11}\text{B}_2\text{C}, \text{Co}_2\text{W}_2\text{C}, \text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  和  $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$  等新相;在 20 钢上进行  $\text{WC-TiC-SiC-Co}$  复合陶瓷涂层的激光熔覆时也有  $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}, \text{CoW}_6\text{C}$  和  $\text{Fe}_8\text{Si}_2\text{C}$  等新相生成<sup>[16]</sup>;这些新相的形成与涂层中  $\text{WC}$  和  $\text{SiC}$  的溶解和析出行为有关。

在激光熔覆氧化物陶瓷颗粒涂层时,出现了一种特殊的组元偏析现象。在碳钢表面激光熔覆  $\text{YPSZ}(8\text{wt}\%)/316\text{L}$  不锈钢复合涂层时<sup>[17]</sup>,发现了陶瓷层与不锈钢的分层组织。在不锈钢表面激光熔覆  $\text{YPSZ}(4\text{wt}\%)/\text{NiCrBSi}$  合金复合涂层时,也发现了这种分层现象, $\text{ZrO}_2$  层上部为等轴晶,中下部为柱状晶,由  $t\text{-ZrO}_2$  及少量沿  $t$  晶界分布的  $m\text{-ZrO}_2$  组成; $\text{ZrO}_2$  层下面为由枝晶及晶间共晶组织组成的镍基合金层<sup>[18~19]</sup>。并就分层机制进行了分析,虽然熔覆过程中  $\text{YPSZ}$  和  $\text{NiCrBSi}$  合金粉末均发生了完全熔化;但由于它们物理化学性质的巨大差异,熔池中这两种熔体是不混溶的, $\text{ZrO}_2$  熔体的比重小浮在熔池的上部,而比重较大的合金熔体则沉向熔池底部,与亲合力大的基体相接,冷却后形成具有胞枝状组织的结合区。激光熔覆的快速加热和冷却过程抑制了  $\text{ZrO}_2$  的  $t \rightarrow m$  相变,形成的表层  $\text{YPSZ}$  纯陶瓷层均匀致密,无裂纹与气孔,可作为良好的热障涂层。

激光熔覆层的组织受激光工艺参数的影响较大,特别是扫描速度的影响。扫描速度的提高,使光束辐照时间缩短,覆层材料吸收的热能较少,在基体同样的传热条件下,冷速较快,晶粒来不及进一步长大,熔覆层组织比较细小。曾大文等人的研究结果表明<sup>[20]</sup>,提高扫描速度可使 Co 基合金激光重熔层的组织明显细化,扫描速度增加一个数量级(从  $2\text{mm/s}$  到  $20\text{mm/s}$ ),枝晶组织的二次臂间距减小近一半(从  $1.18\mu\text{m}$  到  $0.77\mu\text{m}$ )。因此,在熔覆层与基体形成冶金结合的前提下,可适当增大扫描速度。

大面积激光熔覆搭接处理时,搭接区组织在整体上呈现为一种宏观的周期性,该区的组织比较复杂,一般来讲搭接区的晶粒较非搭接区要粗大一些,也有可能发生回火转变,会对涂层性能带来一定的影响。Hidouci, Chen, Li 等人的研究结果表明<sup>[21~23]</sup>,搭接处理对 Ni 基合金、Co 基合金和  $\text{WC-Ni}$  等激光熔覆层组织结构和力学性能均有重要影响。然而,目前对单道熔覆涂层组织和性能的研究较多,而对实用化程度较高的多道搭接熔覆层的研究则较少,特别是搭接区组织对熔覆层耐蚀、耐热和抗疲劳性能的影响,有待进一步的深入系统研究。

### 3 结合区的组织特征

对结合区的研究也是众多学者关心的问题。结合区的组织形态主要受参量  $G/$  (温度梯度/凝固速度)的控制<sup>[24]</sup>,在熔池/基体界面处,由于受到冷基体的激冷作用, $G/$  最大,而  $v \rightarrow 0$ ,则  $G/v$  值很大。另外,由于 Marangoni 对流边界层效应,熔化后的一薄层基体熔体不能与涂层熔体产生有效的对流混合,仅在极短的时间内发生互扩散。在很大的  $G/v$  条件下发生外延平面生长,该边界层很薄,约  $2 \sim 5\mu\text{m}$ ,因此,在结合区底部形成了宽约几个微米的由固溶体构成的结合带,它是重熔层与基体之间冶金结合的标志。当固-液界面穿越边界层后,随着  $v$  的增加和  $G/$  的额减小, $G/v$  逐渐减小,在  $G/v$  值尚足够大的范围内形成胞状凸起,形成宽约几

十个微米的胞状或胞枝状的多元共晶组织结合区,具有快速定向凝固组织特征,其生长方向主要受热流方向的控制。当熔体对流比较强烈时,则不形成由平面晶构成的结合带,直接形成由胞状或胞枝状共晶组织组成的结合区,结合区与热影响区的晶粒相互连接长大,结合区两侧显微组织相互延伸,具有外延生长特征。Pei 等人的研究表明<sup>[25]</sup>,通过最佳的激光参数选择可在钢基体上获得无裂纹且具有良好冶金结合的镍基合金、TiN<sub>p</sub>/Ni 基合金、SiC/Ni 基合金和 ZrO<sub>2</sub>/Ni 基合金等激光熔覆层。对纯 Ni 基涂层来说,除了厚度之外,工艺参数的改变对所选区域结合区的微观组织并没有影响。镍合金中加入陶瓷颗粒会引起涂层结合区微观组织的剧烈变化。对 TiN<sub>p</sub>/Ni 基合金涂层来说,由于激光束扫描速度的增加,结合区中固溶的  $\gamma$ -Ni 的形态会从枝晶变为平面晶;熔覆层组织为 TiN 微粒、 $\gamma$ -Ni 初生枝晶和枝晶间的共晶体,但结合区中不存在 TiN 颗粒。由于 SiC 颗粒在激光熔覆过程中完全溶解于镍基合金熔体中,SiC/Ni 基合金熔覆层由 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>,Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -Ni 组成,结合区由  $\gamma$ -Ni 和 (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 的胞状共晶组织组成,扫描速度的变化仅改变胞状共晶的尺寸。熔覆过程中 ZrO<sub>2</sub> 熔体与 Ni 合金熔体的相容性很差导致了 ZrO<sub>2</sub> 和 Ni 基合金的分层现象,最上层为纯的 ZrO<sub>2</sub> 区,ZrO<sub>2</sub> 区与基体间是由镍合金构成的结合区。由于与基体互熔使结合区严重稀释,结合区由初生的  $\gamma$ -Ni 枝晶和狭长的、枝晶间的  $\gamma$ -Ni + (Fe,Cr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 的共晶组织组成。

#### 4 熔覆层的性能

激光熔覆陶瓷及其复合涂层具有优异的耐磨、耐蚀、耐热等性能,可用来制备各种耐磨、耐蚀和热障涂层等,这些优异性能的获得取决于涂层的成分和组织特征。在 45 钢上激光熔覆 Ni 基合金和含 10wt %Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 G112 Ni 基合金后发现<sup>[26]</sup>,在 10 %H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 腐蚀介质中 G112 合金熔覆层的耐蚀性远高于不锈钢,加入 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后可进一步提高其耐蚀性,这与涂层组织的细化和 Cr 元素含量的进一步提高密切相关。激光表面重熔对等离子喷涂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷涂层耐腐蚀性的影响研究表明<sup>[27]</sup>,激光表面重熔使氧化铝涂层由层片状结构转变为等轴晶与树枝晶,消除了表层中的疏松、孔隙等缺陷,提高了陶瓷层的致密度与结合强度,阻止了腐蚀介质渗入,减少了阳极溶解;激光表面重熔促使涂层中合金元素均匀分布,减少了涂层中微电池数目,改善了涂层的耐蚀性。等离子喷涂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定 ZrO<sub>2</sub> 热障涂层,涂层的激光重熔研究表明<sup>[17~19]</sup>,采用激光重熔处理可提高陶瓷层的致密度,起到了封孔的作用,并消除了极易被钒和硫的化合物腐蚀的 m 相,提高了陶瓷层的化学稳定性。

就耐磨涂层而言,其耐磨性能的提高主要取决于涂层的强化机制,综合目前的研究成果,激光熔覆金属陶瓷复合涂层的强化机制主要有外加硬质相强化、弥散强化、细晶强化、固溶强化、相变强化及位错或层错亚结构强化<sup>[4]</sup>,其中起主导作用的强化机制为外加硬质相强化、弥散强化。向复合涂层中添加硬质相颗粒,使涂层的宏观硬度明显提高,强化程度取决于外加硬质相的性质、粒度、含量及其激光熔覆过程中的溶解和析出行为。激光熔覆过程中,第 2 相颗粒在涂层基体相内的均匀弥散析出使涂层的硬度明显提高。在 TiC/Ni 基复合涂层磨损行为的研究<sup>[7]</sup>中,发现 TiC 的加入可以使涂层抵抗擦伤和塑性变形的能力增强,在摩擦系数不明显增加的前提下推迟剥层磨损的出现,同 Ni 基合金涂层相比,耐磨性提高了 3 倍。在鼓风机叶片表面激光熔覆 WC/Ni 基合金复合涂层后所得的组织致密均匀,硬质相弥散分布,不仅耐磨性提高了 3 倍以上,而且在酸性腐蚀介质中易钝化,具有良好的抗腐蚀性能<sup>[28]</sup>。对激光熔覆 WC<sub>p</sub>/Ni-Cr-B-Si-C 自熔合金复合涂层的显微结构及干滑动磨损行为的研究表明,熔覆层的

耐磨性能显著提高<sup>[14]</sup>。在 Ni 基合金中加入 30 % TiN<sub>p</sub>,使激光熔覆 TiN<sub>p</sub>/Ni 基合金复合涂层的硬度提高了 600HV<sub>0.2</sub>,磨损速率降低了一个数量级<sup>[11]</sup>。

综上所述,在激光熔覆金属陶瓷复合涂层时,采用的功率密度越高,扫描速度越低,陶瓷相在熔覆过程中的溶解量越多,熔覆层的稀释度越大,涂层内粘结金属的成分变化越大,其组织亦更加复杂。涂层中未溶解或溶解后又重新析出的弥散强化相越多,涂层的强化效果越好。因此,涂层材料选定后,可以通过控制激光工艺来保证所设计涂层的组织与性能。

### 参 考 文 献

- 1 Lawrence J, Li L. *Materials Science and Engineering*, 2000; A284: 93 ~ 102
- 2 Zeng X Y, Tao Z Y, Zhu B D. *Surface and Coatings Technology*, 1996; 79: 209 ~ 217
- 3 Lawrence J, Li L. *Materials Science and Technology*, 2000; 16(2): 220 ~ 226
- 4 欧阳家虎. 激光熔覆 Ni/ TiC<sub>p</sub> 复合涂层的组织结构及干滑动磨损行为. 哈尔滨工业大学博士论文, 1994: 11
- 5 王安安. *中国激光*, 1992; 19(8): 618 ~ 623
- 6 李 强, 雷廷权, 孟庆昌 *et al.* *中国激光*, 1999; A26(4): 372 ~ 378
- 7 Lei T C, Ouyang J H, Pei Y T *et al.* *Materials Science and Technology*, 1995; 11: 520 ~ 526
- 8 李 强, 雷廷权, 王富耻 *et al.* *中国有色金属学报*, 1998; 8(3): 420 ~ 426
- 9 李 强, 雷廷权. *材料科学与工艺*, 1999; 17(1): 1 ~ 6
- 10 裴宇韬, 孟庆昌, 欧阳家虎 *et al.* *中国激光*, 1995; A22(12): 935 ~ 938
- 11 欧阳家虎, 裴宇韬, 雷廷权 *et al.* *中国激光*, 1995; A22(2): 144 ~ 150
- 12 Pei Y T, Ouyang J H, Lei T C *et al.* *Materials Science and Engineering*, 1995; A194: 219 ~ 224
- 13 Li Q, Lei T C, Chen Y B *et al.* *Materials Science and Technology*, 1999; 15(3): 323 ~ 327
- 14 李 强, 雷廷权, 王富耻 *et al.* *中国激光*, 1999; A26(2): 186 ~ 191
- 15 潘锦芳, 罗世彬, 王开富 *et al.* *激光杂志*, 1995; 16(5): 201 ~ 203
- 16 张思玉, 王必本. *激光技术*, 1994; 18(2): 110 ~ 113
- 17 Jasim K M, Rawlings R D, West D R F. *Surface and Coatings Technology*, 1992; 53: 75 ~ 86
- 18 裴宇韬, 李冬琪, 雷廷权 *et al.* *中国激光*, 1996; A23(3): 265 ~ 268
- 19 Ouyang J H, Pei Y T, Lei T C. *Surface and Coatings Technology*, 1996; 81: 131 ~ 135
- 20 曾大文, 谢长生. *金属热处理学报*, 1998; 19(1): 37 ~ 41
- 21 Hidouci A, Pelletier J M, Ducoin F *et al.* *Surface and Coatings Technology*, 2000; 123: 17 ~ 23
- 22 Chen C Z, Liu X D, Zhang S J *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*, 1999; 12(5): 1014 ~ 1018
- 23 Li Y X, Ma J. *Surface and Coatings Technology*, 1997; 90: 1 ~ 5
- 24 Chen C Z, Lei T Q, Cui D W *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*, 1999; 12(4): 649 ~ 652
- 25 Pei Y T, Ouyang J H, Lei T C. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996; A27(2): 391 ~ 399
- 26 黄金亮, 张一民, 郑世安. *材料开发与应用*, 1994; 9(2): 14 ~ 19
- 27 李淑华, 沈长林, 邵德春. *材料科学与工艺*, 1994; 2(3): 72 ~ 76
- 28 张 松, 康煜平, 朱荆璞. *中国激光*, 1995; A22(5): 395 ~ 400

作者简介: 陈传忠, 男, 1963年2月出生。教授, 在职博士研究生。主要研究方向是激光表面强化与改性。

收稿日期: 2001-02-21 收到修改稿日期: 2001-08-20