

文章编号: 1001-3806(2002)02-0123-03

## 激光熔覆陶瓷及其复合涂层的材料体系

陈传忠<sup>1,2</sup> 王佃刚<sup>1</sup> 张亮<sup>1</sup> 雷廷权<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>山东大学材料科学与工程学院, 济南, 250061) (<sup>2</sup>哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨, 150001)

**摘要:** 分析了激光熔覆陶瓷及其复合涂层的国内外研究与发展现状, 对激光熔覆耐磨涂层、耐蚀涂层、热障涂层、抗氧化涂层和生物材料涂层的材料体系、性能特点与应用前景进行了综述。

**关键词:** 激光熔覆; 陶瓷; 复合涂层; 材料体系

**中图分类号:** TG156.99; TG665 **文献标识码:** A

### Material system of laser cladding ceramic and its composite coatings

Chen Chuanzhong<sup>1,2</sup>, Wang Diangang<sup>1</sup>, Zhang Liang<sup>1</sup>, Lei Tingquan<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan, 250061)

(<sup>2</sup> School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150001)

**Abstract:** The development of laser cladding ceramic and its composite coatings in home and abroad is analyzed. The material system, properties and application prospect of laser clad corrosion-resistant, wear-resistant, oxidation-resistant coatings are reviewed.

**Key words:** laser cladding; ceramic; composite coatings; material system

### 引言

自开展激光熔覆技术研究以来,最先选用且研究最广的涂层材料是 Ni 基、Co 基、Fe 基自熔合金,其主要目的是为了提高工件的耐磨、耐蚀及耐热性能,基体材料有各种碳钢、不锈钢、工具钢、铸铁、铝合金、铜合金、钛合金等。这几类自熔合金与上述基体材料具有良好的润湿性,易获得稀释度低、且与基体为冶金结合的致密涂层,对这些自熔合金的研究一直延续到现在。在此基础上,根据服役条件和更加严格的性能要求,在自熔合金中加入各种高熔点的碳化物(TiC, SiC, B<sub>4</sub>C, WC)、氮化物、硼化物和氧化物陶瓷颗粒,形成了复合涂层甚至纯陶瓷涂层<sup>[1]</sup>,或进行纯陶瓷涂层的激光熔覆<sup>[2]</sup>,从而获得各种优异的表面性能,显示出激光熔覆技术更为广阔的应用前景。

对于复合涂层的设计,除了考虑复合涂层的使用性能外,还应该考虑陶瓷颗粒与合金基体之间物理性能的匹配、陶瓷颗粒与液态金属之间的润湿及化学反应、涂层与基材间的界面结合等因素<sup>[3]</sup>,以

获得组元之间物理、力学性质的最佳组合。此外,也可考虑在陶瓷颗粒(如 TiC, SiC, WC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>等)表面预先镀上一薄层中间过渡层(如 Ni, Ni-Cr, Al 等)或采用复合粉末(如 Ni/WC, Co/WC 等)。纯陶瓷涂层的激光熔覆往往采用过渡底层或梯度涂层的方法来实现<sup>[4]</sup>。就目前激光熔覆陶瓷涂层的功能分,主要包括:耐磨涂层、耐蚀涂层、热障涂层、抗氧化涂层和生物涂层,这些涂层的研究现状与性能特点分述如下。

### 1 激光熔覆耐磨涂层

耐磨涂层是激光熔覆陶瓷涂层中研究得最早也是最多的 1 种。熔覆层的耐磨性能取决于陶瓷材料的种类和性质;对金属陶瓷复合涂层而言,除了陶瓷材料的种类和性质外,还与其在复合涂层中的含量及分布特征有关。Ni 基、Co 基、Fe 基自熔合金本身就具有良好的耐磨、耐蚀、耐热性能,利用它们的激光熔覆层进行材料表面强化的研究报道已经很多。在这些自熔合金中加入 WC, TiC, SiC, B<sub>4</sub>C, TiN 等各种高熔点的超硬陶瓷颗粒激光熔覆后形成的复合涂层中,由 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 等自由碳化物或硼化物相强硬化的合金基体与极硬的主体硬质相匹配,使熔覆层的硬度和耐磨性得到了显著提高<sup>[5]</sup>。

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:2001-07-25;收到修改稿日期:2001-09-03

在 TiC/Ni 基复合涂层磨损行为的研究<sup>[6]</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,30Vol. % TiC/Ni 基复合涂层耐磨性提高了 3 倍。涂层的磨损程度主要取决于 TiC 硬质相的脱落程度。随着正向载荷的逐渐增加,磨损条件的进一步恶化,可在涂层的磨擦表面依次观察到轻微擦伤、生成一薄层 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的氧化磨损和具有严重塑性变形和规则鳞片状特征的剥层磨损。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>[7]</sup>。在 Ni 基合金中加入了 20wt. % WC,将显著提高熔覆层的腐蚀磨损抗力<sup>[8]</sup>。在 Ni 基合金中加入了 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>[9]</sup>。另外,稀土或氧化稀土的加入可以改善自熔合金熔覆层的组织和耐磨性能,激光熔覆 M<sub>80</sub>S<sub>20</sub> 自熔合金时,添加适量的 CeO<sub>2</sub> 使熔覆层组织明显细化,硬度提高,耐磨性能显著提高<sup>[10]</sup>。激光熔覆 Ni 基合金 + WC 复合涂层时,添加适量的 CeO<sub>2</sub> 使熔覆层组织细化,硬度提高,摩擦系数降低,耐磨性能提高<sup>[11]</sup>。

## 2 激光熔覆耐蚀涂层

激光熔覆耐蚀涂层以 Ni 基、Co 基自熔合金或不锈钢及以它们为基的金属陶瓷复合涂层材料为主,具有优良的抗腐蚀性。以 Ni 基自熔合金和不锈钢为基的含 SiC, B<sub>4</sub>C, WC 等颗粒的复合涂层具有良好的耐腐蚀性,以 Co 基自熔合金为基的硬面合金涂层则显示出良好的抗热气蚀和冲蚀能力。

在 45 钢上激光熔覆 Ni 基合金和含 10wt. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 G12 Ni 基合金后发现,在 10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 腐蚀介质中 G12 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<sup>[12]</sup>。在 Incoloy 800H 基体上激光熔覆的 SiO<sub>2</sub> 涂层在 450 或 750 煤气气氛中暴露 64.5h 后发现,该陶瓷涂层的耐蚀性比原基体合金有大幅度的提高<sup>[13]</sup>。在自熔性合金激光熔覆时加入稀土或稀土氧化物,可显著改善熔覆层的耐蚀性能<sup>[14]</sup>。在低碳钢上激光熔覆加入 8 % CeO<sub>2</sub> 的铁基非晶自熔性合

金粉末(M<sub>80</sub>S<sub>20</sub>),CeO<sub>2</sub> 的加入改善了共晶体和化合物的形态及分布,并且细化了组织;阳极极化结果表明 M<sub>80</sub>S<sub>20</sub> + 8 % CeO<sub>2</sub> 合金激光熔覆层的初始钝化电流密度和维钝电流密度均低于未加 CeO<sub>2</sub> 的 M<sub>80</sub>S<sub>20</sub> 合金激光熔覆层,加 CeO<sub>2</sub> 熔覆层的钝化区宽于未加 CeO<sub>2</sub> 的钝化区,CeO<sub>2</sub> 的加入可改善 M<sub>80</sub>S<sub>20</sub> 合金激光熔覆层的耐蚀性能<sup>[15]</sup>。

此外,非晶态合金具有很好的电学“钝化”作用,很适合作耐蚀涂层,激光熔覆的快速凝固过程使之成为生产非晶态合金涂层的有效手段<sup>[16]</sup>,如在铜基材上熔覆 PdCuSi 合金非晶态涂层<sup>[17]</sup>。对于 Ni-Nb 及 Ni-Nb-Cr 合金<sup>[13]</sup>,用连续 CO<sub>2</sub> 激光,在 1.91kW(功率密度 1.6 × 10<sup>6</sup>W/cm<sup>2</sup>)即可得到部分非晶;用 5kW(功率密度 1.67 × 10<sup>7</sup>W/cm<sup>2</sup>)激光,在 40Cr 基体和 Cu 基体上都得到了单道纯非晶,在 40Cr 上得到了多道搭接的大面积部分非晶态。Cr 能在表面形成钝化膜,加 Cr 后 Ni<sub>50</sub>Nb<sub>40</sub>Cr<sub>10</sub>非晶的耐腐蚀性有显著提高。加 Cr 量为 20at. %时,合金变脆极难检测。多道搭接试样中含有晶化部分,然而在耐腐蚀试验中仍显示出明显的效果;如能避免搭接晶化,耐腐蚀性能当更加理想。而避免搭接晶化的途径,在于提高冷却速度,使重复受热的加热冷却曲线不触及 T-T-T 曲线的“鼻尖”;这一设想业已由计算和试验得到证实,在熔覆非晶态合金 Fe-Ni-P-B 时,高的扫描速度可保持搭接区非晶态不晶化。

## 3 激光熔覆热障涂层

目前,对激光熔覆 ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 等纯氧化物陶瓷或其复合陶瓷作为热障涂层的研究倍受人们的关注<sup>[1]</sup>。为了解决纯陶瓷涂层中的裂纹及与金属基体的高强结合,采用中间过渡层并在陶瓷层中加入低熔点高膨胀系数的 CaO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 等缓冲相以松弛应力是成功的经验。作为热障涂层材料应具备的性质中,最重要的是具有低的热传导系数和高的热膨胀系数。这一要求使研究的注意力更多地集中在 ZrO<sub>2</sub> 涂层上,因为在陶瓷材料中 ZrO<sub>2</sub> 与金属的热膨胀系数最为接近,且导热率最低,是理想的热障涂层材料。但 ZrO<sub>2</sub> 在 1170 左右发生的 t<sub>m</sub> 相变对涂层热障性能是有害的,必须作稳定化处理。通常采用的稳定剂为 CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及其它稀土氧化物。对 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定 ZrO<sub>2</sub> 涂层的系统研究表明,全稳定的 YFSZ(yttria fully stabilized zirconia)涂层性能远不如部分稳定的 YPSZ(yttria partially stabilized zirconia)<sup>[18]</sup>,在部分稳定的 YPSZ 中

又以含 6 ~ 8wt. %  $Y_2O_3$  的 YPSZ 涂层表现出最佳的热剥离抗力和较好的综合力学性能<sup>[19]</sup>,是最有希望的热障碍涂层。在以 25wt. %  $CeO_2$  稳定的  $ZrO_2$  激光熔覆层的研究<sup>[18]</sup>中发现,尽管耐腐蚀性略低于 YPSZ,但因其更低的热传导率和更高的抗拉强度、断裂韧性及热循环寿命,特别是高温稳定性可望在更高温度的应用方面替代 YPSZ。尽管激光熔覆可以获得完全致密的  $ZrO_2$  涂层,但涂层中的裂纹是棘手的问题;对此,研究者采用了在  $ZrO_2$  涂层中添加  $SiO_2$  或喷入  $Al_2O_3$  粉末<sup>[20]</sup>等方法有效的抑制了裂纹的产生,降低了裂纹率,取得了较好的效果。

#### 4 激光熔覆抗氧化涂层

激光熔覆抗氧化涂层中研究较多的是 MCrAlY 系合金(其中 M 代表 Fe, Ni, Co 等过渡族元素)。此类涂层在高温氧化环境中能形成表面氧化保护膜  $Al_2O_3$ (或  $MA_2O_4$ ),在高温腐蚀环境中具有很高的惰性,氧化膜的增厚十分缓慢。稀土元素 Y 一般存在于氧化膜与合金界面的扩展前沿,优先发生氧化,阻碍界面的扩展;并能进一步细化组织、稳定晶界和减缓内扩散,增强涂层的抗高温腐蚀能力<sup>[21]</sup>。有时为了增加氧化膜对基体的附着力,往往添加 Hf, Ta 等活性元素或它们的氧化物,使氧化膜被高速热气流剥离的程度减轻;如在 AISI1016 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(Hf 在 -Ni 中的平衡溶解度仅为 1wt. %),通过激光熔覆后明显改善了涂层的抗氧化能力<sup>[13]</sup>。在 Incoloy 800H 表面激光熔覆 NiCrAl-6wt. % ( $ZrO_2 + Y_2O_3$ ) (METCO 202NS, 80wt. %  $ZrO_2$ -20wt. %  $Y_2O_3$ ),显著提高了 Incoloy 800H 高温合金的抗高温氧化性能<sup>[22]</sup>。Ti-6Al-4V 在 600, 700 空气介质中的氧化动力学遵循抛物线规律  $q = kt^{1/2}$ ;而 Ti-6Al-4V 合金经激光表面 Pr 合金化<sup>[23]</sup>可显著提高 600 大气中的抗氧化性,氧化动力学为  $q = kt^{1/3}$ 。此外,一些高熔点的金属间化合物如 NbAl<sub>3</sub> 和 Nb-Al-V 等激光熔覆层也由于其良好的抗高温氧化稳定性。激光熔覆抗高温氧化涂层在火箭和飞机发动机、气轮机以及其它高温部件等高科技领域有着广阔的应用前景。

#### 5 激光熔覆生物材料涂层

对激光熔覆生物陶瓷涂层的研究主要集中在 Ti 基合金、不锈钢等金属表面羟基磷灰石、氟磷灰

石以及含 Ca, P 的生物玻璃陶瓷材料的熔覆,该领域的研究起步较晚。Ti 基合金、Co 基合金、不锈钢等金属生物材料虽然具有比强度高、韧性好、无毒等优良性能,但生物活性和生物相容性差,且在人体内腐蚀以及向肌肉组织游离而诱发炎症等问题,因此作为植入材料它们的应用受到了限制。然而羟基磷灰石(HAP)生物陶瓷因具有良好的生物相容性而作为人体牙齿、骨骼等硬组织缺损植入材料的研究已被国内外有关学者广泛重视。因此,在 Ti 基合金、Co 基合金、不锈钢等金属生物材料基体上制备 HAP 涂层材料,形成基材与涂层材料的优势互补,已成为各国材料工作者竞相研究的热点。国内外有关学者利用离子喷涂、电泳、物理和化学气相沉积等表面改性方法进行了金属表面生物陶瓷涂层技术的研究,但所获得的 HAP 涂层的组织均匀性及与基体的结合强度较差,致使临床应用出现脱落等现象<sup>[24]</sup>。另外,人工合成的 HAP 与自然骨骼内 HAP 相比,尽管组成及原子水平上结构非常相似,但其微观组织结构方面的确有相当大的差异,主要表现在组织形态、结构缺陷、晶粒尺寸等方面。如人牙釉质中 HAP 的晶粒平均尺寸为 20nm × 50nm × 200nm,而常规方法合成的 HAP 为几个微米,且长宽比小,这就必然给植入材料的生物力学相容性带来影响。采用激光快速熔凝处理后,导致 HAP 结构形态改变并显著细化其晶粒<sup>[25]</sup>,使植入材料表面显微结构发生有利于与肌体硬组织生物相容性、力学相容性方向变化,这将具有重要的理论意义和实际意义,是一个应用前景非常广阔的研究方向。

#### 6 结束语

激光熔覆技术能够显著改善工件表面的耐磨、耐蚀、耐热和抗氧化等综合性能,从而提高工件的使用寿命,已在汽车、电力、冶金、化工、航空航天等领域得到了应用,取得了显著的经济效益,是一种极有价值的金属表面强化技术,具有广阔的应用前景和发展潜力。

#### 参 考 文 献

- [1] Ouyang J H, Pei Y T, Lei T C. Sur Coat Tech 996, 81: 131 ~ 135.
- [2] Lawrence J, Li L. Mater Sci Tech, 2000, 16(2): 220 ~ 226.
- [3] 裴宇韬, 欧阳家虎, 雷廷权. 材料导报, 1995(4): 60 ~ 66.
- [4] 杨元正, 刘治国, 刘正义 et al. 激光技术, 2000, 24(5): 312 ~ 318.
- [5] 裴宇韬, 欧阳家虎, 雷廷权. 材料导报, 1996(1): 60 ~ 63.

(下转 128 页)

开关打开前腔内的损耗,二是降低了因 RC 引起的 SBS 散射光的透过率。多次试验表明,这种方法在重复频率不大于 10Hz 时,明显地降低了因 SBS 而引起的光学元件的损伤。但当频率高于 10Hz 时,除了增大了泵浦源的泵浦阈值外,不能根本上解决光损伤的问题。

其次,采用了如图 4 的装置来隔离 RC 的后向 SBS 的散射光。从理论上讲,该方法可有效的保护因 SBS 后向散射造成的光学损伤,但实验表明,因多加了一个偏振片和 1/4 波片,不仅增多了损耗元件,而且由于两个偏振片不易调得完全平行,又增加了失偏损耗,使泵浦的峰值功率降低。故这种方法因很难在工程上保证两个偏振片绝对按布儒斯特角平行而给工程应用带来困难,同时由于隔离器也隔离了因后向 SBS 产生的 1.54 $\mu\text{m}$  的激光,损耗很大。故该方法还有待更多的实验来进行研究。

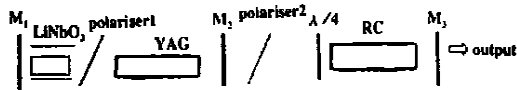


Fig. 4 Twin-wavelengths Raman laser with optical separator used

多次实验表明:在整个的喇曼激光器系统中,最易损伤的元件就是 LiNbO<sub>4</sub> 晶体,而 YAG 激光介质的损伤阈值较高,对兆瓦量级的强激光来说一般不易受到损伤,而膜片的损伤可通过提高镀膜的工艺水平来解决。因此,实验中抽掉了图 4 所示的喇曼腔内的偏振片 2,仅仅留下 1/4 波片,偏振片 1 起到了调 Q 和隔离的双重作用,M<sub>2</sub> 镀 1.54 $\mu\text{m}$  的全反和 1.06 $\mu\text{m}$  部分透过的二色膜,这样,就有效地阻止

了因 RC 的 SBS 作用对 LiNbO<sub>4</sub> 晶体的损伤。M<sub>3</sub> 镀 1.54 $\mu\text{m}$  和 1.06 $\mu\text{m}$  部分透过的二色膜。当输入电压分别为 650V,700V,泵浦脉冲能量分别为 66mJ 和 92mJ,工作频率为 15Hz 时实验结果见表 2。经多次的重复实验,结果表明:这种方法有效地解决了在高重复频率工作下对 LiNbO<sub>4</sub> 晶体的光损伤。

Table 2 Result of the experimental of twin-wavelengths output

pump / mJ	output/ mJ								average
	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	7th	8th	
66	21.7	22.3	22.3	22.4	20.8	22.0	23.1	24.8	22.17
92	25.6	23.6	25.4	25.0	26.4	25.9	23.0	25.5	24.9

## 4 结 论

我们的试验研究表明:通过对喇曼激光器的泵浦源、RC 的参数和喇曼谐振腔型的优化设计试验和喇曼激光器的几个关键技术的大量的实验研究,解决了高重频喇曼池的密封和检测技术、高重频喇曼高气压循环技术和高重频工作下激光抗损伤技术,成功地实现了频率为 15Hz、1.54 $\mu\text{m}$ /1.06 $\mu\text{m}$  混合输出脉冲能量大于 20mJ 双波长激光输出。

## 参 考 文 献

(上接第 125 页)

- [1] Stultz R D, Nieuwsma D E, Gregor E. SPIE, 1991, 1419: 64 ~ 74.
- [2] Gregor E, Nieuwsma D E, Stultz R D. SPIE, 1990, 1207: 124 ~ 135.
- [3] 钟鸣, 韩凯. 光学学报, 1995, 15(4): 509 ~ 512.
- [4] Zhong M, Han K, Jin F *et al.* Proc SPIE, 1992, 1979: 190 ~ 192.
- [5] 279.
- [6] Ouyang J H, Pei Y T, Lei T C *et al.* Wear, 1995, 185: 167 ~ 172.
- [7] 张松, 康煜平, 朱荆璞. 中国激光, 1995, A22(5): 395 ~ 400.
- [8] 王顺兴, 张一民, 郑世安 *et al.* 金属热处理, 1995, (10): 10 ~ 12.
- [9] 欧阳家虎, 裴宇韬, 雷廷权 *et al.* 中国激光, 1995, A22(2): 144 ~ 150.
- [10] 王长生, 于宗汉, 李全安 *et al.* 摩擦学学报, 1997, 17(1): 17 ~ 24.
- [11] Li R, Ferreira M G S. Surf Coat Tech, 1996, 88: 96 ~ 102.
- [12] 黄金亮, 张一民, 郑世安. 材料开发与应用, 1994, 9(2): 14 ~ 19.
- [13] 陈传忠. 激光重熔对等离子喷涂 WC 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层组织和耐磨性能的影响, 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2001: 14, 15, 16.
- [14] Wang KL, Zhu Y M, Zhang Q B. J Mater Proc Tech, 1997, 63: 563 ~ 567.
- [15] Wang Y, Su M, Liu W *et al.* Surf Coat Tech, 1996, 78: 274 ~ 279.
- [16] 王涛, 郑启光, 陶星之. 激光技术, 1995, 19(1): 53 ~ 56.
- [17] 王茂才, 吴维涛, 冯晓臣 *et al.* 中国激光, 1995, A22(3): 228 ~ 232.
- [18] Jasim K M, Rawlings R D, West D R F. Mater Sci Tech, 1992, 8(1): 83 ~ 91.
- [19] Taylor R, Brandon J R, Morrell P. Sur Coat Tech, 1992, 50: 141 ~ 149.
- [20] 王爱华, 谢长生, 朱蓓蒂 *et al.* 激光技术, 1995, 9(2): 124 ~ 128.
- [21] Tawancy H M, Abbas N M, Bennett A. Sur Coat Tech, 1994, 68/69: 10 ~ 16.
- [22] Damborenea J D, López V, Vazquez A J. Sur Coat Tech, 1994, 70: 107 ~ 113.
- [23] 车成卫, 张志明, 田锡唐. 材料研究学报, 1995, 9(2): 111 ~ 114.
- [24] 陈明飞, 黄金林, 刘庆馨. 材料导报, 1996, (1): 45 ~ 46.
- [25] 张亚平, 高家诚, 陈明飞 *et al.* 材料工程, 1996, (7): 21 ~ 23.