

# 激光熔覆氧化物陶瓷涂层的微观组织\*

喻家庆 王茂才 吴维斐

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所腐蚀科学实验室, 沈阳 110015)

**提要** 本文以制作  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Co}, \text{Ni}$  底釉混合物的涂层为例, 研究了激光熔覆氧化物涂层的微观组织特征。熔覆形成的涂层是由接近基材表面的 Fe-Si-O 薄层、粗大等轴晶粒层和细小枝晶组织层构成。从形核结晶理论出发, 基于氧化物材料的较低的导热性能, 解释了这种微观组织的形成原因。

**关键词** 激光熔覆, 氧化物陶瓷涂层, 微观组织

## Microstructure of the laser-clad oxide ceramic coating

YU Jiaqing, WANG Maocai, WU Weitao

(Corrosion Science Lab., Institute of Corrosion and Protection of Metals,  
Academia Sinica, Shenyang 110015)

**Abstract** The microstructure characteristics of the laser-clad oxide ceramic coating based on the mixture of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder and ground enamel frit containing Co and Ni was investigated. The formed coating consists of the Fe-Si-O thin layer clinged to the carbon steel substrate, the large-sized equiaxial grain layer in the middle and the outer small-sized dendrite layer. The formation mechanism of the microstructure is explained by the theory on the nucleation and growth of crystal, and the low thermal conductivity of oxide ceramic was considered the main factor for it.

**Key words** laser cladding, oxide ceramic coating, microstructure

## 1 引言

与金属材料、聚合物材料相比, 陶瓷材料具有硬度高、密度低、耐磨、耐高温、耐腐蚀等特点, 是优良的工程材料。自从高功率激光器问世以来, 金属材料的激光表面改性处理技术已经在许多领域得到应用<sup>[1]</sup>; 激光切割和打孔也已成为加工陶瓷材料的一种重要手段<sup>[2]</sup>。陶瓷工作

收稿日期: 1992年10月6日; 收到修改稿日期: 1992年12月31日。

国家自然科学基金资助项目。

点,是优良的工程材料。自从高功率激光器问世以来,金属材料的激光表面改性处理技术已经在许多领域得到应用<sup>[1]</sup>;激光切割和打孔也已成为加工陶瓷材料的一种重要手段<sup>[2]</sup>。陶瓷工作者已经开始研究陶瓷材料的表面改性<sup>[3,4]</sup>,激光表面烧结<sup>[5]</sup>和在金属表面上陶瓷颗粒的激光表面硬化<sup>[6]</sup>;不过更主要地集中在等离子喷涂或火焰喷涂的陶瓷涂层,如  $ZrO_2$ <sup>[7]</sup>,  $Al_2O_3$ <sup>[8]</sup>,  $Al_2O_3-SiO_2$ <sup>[9]</sup> 等的激光重熔处理研究,以消除涂层气孔、减小其开裂倾向和增强其与基材的接合强度。迄今,激光熔覆方法直接制作陶瓷涂层的技术研究得还不多<sup>[10,11]</sup>。由于陶瓷涂层在机械、电子、宇航和能源等工业领域十分重要,激光熔覆陶瓷涂层技术具有重要的应用前景。

从理论上已对激光熔覆金属层过程有了比较全面的了解,它遵循着传热、传质、动量传输的基本规律,与金属铸造过程有相似的形核、结晶特征而具有与铸造组织相似的微观组织<sup>[12,13]</sup>。但是对于在金属基体上激光熔覆陶瓷涂层的物理、化学过程了解尚少。本文基于形核结晶理论,试图阐明在金属基材上激光熔覆氧化物陶瓷涂层的微观结构及其形成机制。

## 2 实验过程

选用供应态的普通低碳钢(含碳量约为 0.02%)作为基材;在激光熔覆涂层前,基材试样(尺寸为  $10 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$ )先进行酸洗、碱洗和在 10% wt 的水玻璃溶液中浸渍,在 50 °C 空气气氛下烘干的预处理。以在待涂的基材表面上沉积一层很薄的  $SiO_2$  膜<sup>[14]</sup>。

氧化物陶瓷涂层的原料是分析纯  $Al_2O_3$  粉和 Co, Ni 底釉熔块的混合物。Co, Ni 底釉熔块是按工业涂搪过程中常用的 Co, Ni 底釉成份配制的,是将  $SiO_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Al_2O_3$  等分析纯试剂均匀混合,在温度为 350 °C 的空气气氛中在电炉内熔制 3 h,然后水淬、球磨、过 200 目筛后烘干而成的粉末,其化学成份列于表 1。把  $Al_2O_3$  粉和 Co, Ni 底釉熔块按 8 : 2 的重量比混合,加水磨制成浆料;用刷涂方法把浆料涂刷在经过预处理的基材试样上,在 100 °C、空气气氛下烘干,形成厚度为 0.5 mm 左右的多孔预涂层;然后进行如图 1 所示的激光熔覆处理。选用的激光器是横流、多模、连续输出的  $CO_2$  激光器,工艺参数为功率 500 W、光斑直径 4 mm、激光束的扫描速度为 3 mm/s 和试样预热温度 200 °C。

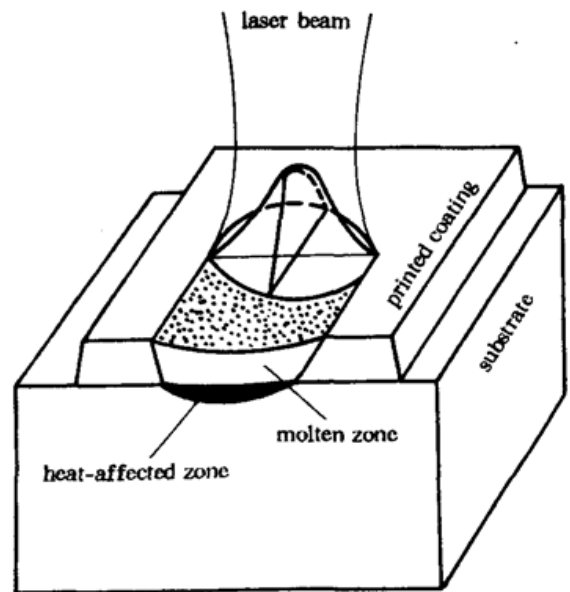


Fig. 1 Schematic demonstration of laser cladding

Table 1 The composition of the ground enamel frit containing Co and Ni

Compound	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Na_2O$	$B_2O_3$	CaO	$CaF_2$	CoO	NiO	$K_2O$
Content (wt%)	50.32	7.46	8.97	14.22	2.09	7.46	2.79	2.79	3.80

激光熔覆涂层后将试样沿横向剖开,经预磨、抛光、4%硝酸酒精溶液腐蚀、喷碳,用二次电子成像技术观察涂层的微观结构,用微区 X 射线强度测试方法检测各种元素在涂层内的分布。

图 2 是涂层横截面的二次电子形貌像。可以将横截面分为下列几个部分:基材、近界面的基材热影响区、涂层以及涂层和基材间的过渡区。

经过激光熔覆涂层处理后,由于受到热流的影响,处于涂层下面的一部分基材的晶体组织发生了明显的变化(如图 2 中的“1”区所示),而基材的其余部分仍然保持着原来的铁素体组织,这一部分显然是激光熔覆涂层时出现的基材热影响区;基材热影响区是由板条状晶体组成,而没有呈典型树枝晶组织。一般地,在激光表面处理时,如果表面金属被熔化,那么熔池凝固时这部分以树枝晶组织或等轴晶组织存在。因此,从基材热影响区的组织特征可以看出,在整个熔覆氧化物涂层过程中,金属基材没有熔化而一直处于固体状态;显然它与涂层的交互作用只能通过固相实现。

从图 2 中的“3”区可以看出,涂层主要由结晶均匀细小的枝晶构成。这些枝晶沿着与界面垂直方向生长,直至它们相遇;在接近界面过渡区约  $30\ \mu\text{m}$  范围内,微观组织不均,晶粒尺寸相差较大,越接近过渡区,晶粒越粗,并由枝晶组织逐渐变为等轴晶组织。在枝晶组织向等轴晶组织过渡时没有明显的柱状晶带。

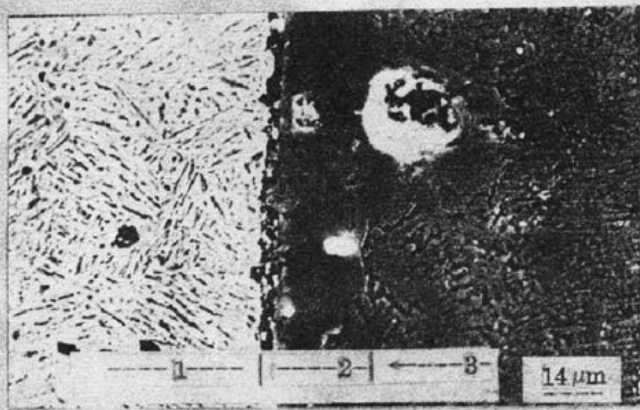


Fig. 2 Secondary electron image of the cross-section of the oxide ceramic coating  
1—the part of the substrate adjacent to the interface;  
2—the transition zone; 3—the coating

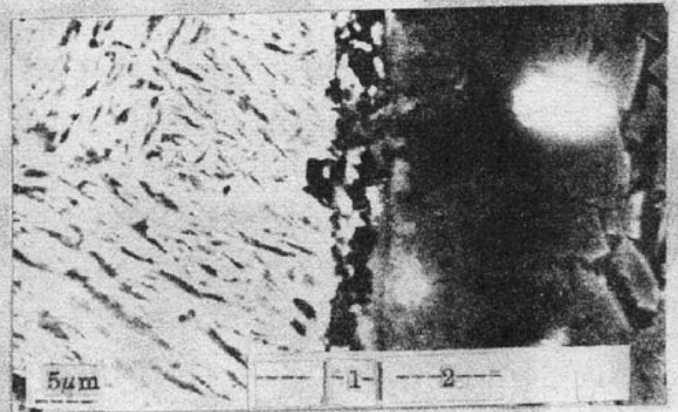


Fig. 3 Secondary electron image of the transition zone between the coating and the substrate  
1—the Fe-Si-O thin layer;  
2—the large-sized equiaxial grain layer

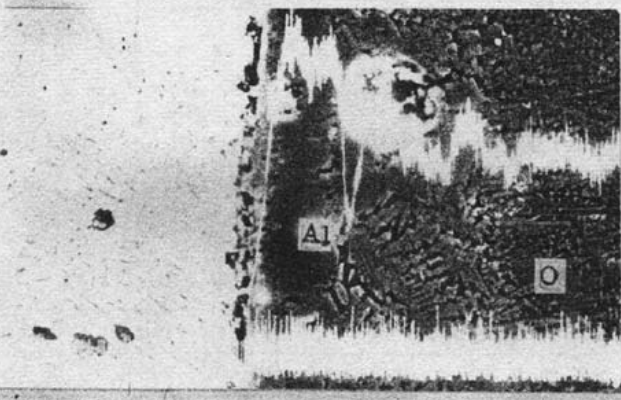


Fig. 4 The distribution of Al and O elements across the coating

涂层与基材之间的界面过渡区如图 2 中的“2”区所示;图 3 是其放大像,表明它是由不同特征的两层构成。一层是在基材表面上的,厚度约为  $4.3\ \mu\text{m}$  的薄层。这一薄层内部散布着形状不规则的小岛;小岛与基材具有相同的衬度,成份分析表明它们主要由 Fe 元素组成,含有微量 Co, Ni, Al, Si, Na 等元素;因此它们可能是由这些元素组成的合金<sup>[15]</sup>。这一薄层的基体没有一定形状和一定大小的晶粒,可能是更微观尺度上的细晶或是停止激光辐照后快速冷却形成的过冷液体即玻璃体;成份分析表明它是由 Fe-Si-O 元素组成的氧化物。界面过渡区内的另一层,即图 3 所示的“2”区,是块状大晶粒组成的粗大等轴晶粒层,厚度约为  $18\ \mu\text{m}$ ,组织均匀致密。

晶粒层,厚度约为  $18 \mu\text{m}$ ,组织均匀致密。

测定各元素特征 X 射线强度,分析了 Fe, Al, Si, Co, Ni, Ca, Na 和 O 元素在涂层内的分布情况。图 4 是对应图 2 所示涂层区内 O 和 Al 元素特征 X 射线强度变化曲线(线扫描),表明过渡区和涂层含氧,从而它们都是氧化物的。过渡区内的粗大等轴晶粒层的 Al 含量明显高于涂层的平均 Al 含量。表 2 是涂层及过渡区内的成份分析结果;考虑到硼元素在涂层内原始含量很少,已对各值进行归一化处理;由于氧元素的含量测不准,没有将其列于表内。显然,涂层主要由 Al-O-Fe 元素组成,Fe/Al 原子比约为 2.3/1。粗大等轴晶粒层也是由 Fe-Al-O 元素组成,其 Fe/Al 原子比约为 1/1。基材近界面处含有少量被还原的 Na, Si, Al, Co 和 Ni 元素<sup>[15]</sup>,对于这种形式的还原机制将另撰文讨论。

Table 2 Composition analysis (EPM)

Element content (at%) at the different position in the coating					
	1	2	3	4	5
Na	0.361E-2	0.905E-3	0.390E-1	0.380E-3	0.101E-2
Al	0.240E-3	0.114E-2	0.103E-1	0.460	0.282
Si	0.119E-2	0.971	0.349E-1	0.223E-2	0.0719
Ca	0.000	0.000	0.129E-3	0.000	0.000
Fe	0.993	0.266E-1	0.910	0.534	0.643
Co	0.157E-3	0.187E-3	0.230E-2	0.222E-2	0.121E-2
Ni	0.865E-3	0.375E-3	0.307E-2	0.934E-3	0.394E-3

1—the part of substrate adjacent to the interface; 2—the matrix of the Fe-Si-O thin layer;

3—the islands within the Fe-Si-O thin layer; 4—the large-sized equiaxial grain layer; 5—the coating

## 4 讨 论

由实验结果可知,激光熔覆  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Co, Ni 底釉混合物涂层的过程中出现了一些值得注意的现象。大量的基材金属元素 Fe 被氧化进入氧化物涂层; Al, Si, Na, Co, Ni 等元素被还原;在形成的涂层微观结构中不存在柱状晶带,而出现了粗大等轴晶组织。在熔覆其它陶瓷涂层时也出现了类似的现象<sup>[6]</sup>。这些现象的出现与激光辐照产生的高温熔融体、剧烈的熔池运动和陶瓷材料的物理化学性能等因素密切相关。

激光熔覆金属涂层,或者更广泛地,激光对金属材料进行表面改性处理时,熔池凝固后形成的组织为:界面上的细小等轴晶组织、柱状晶组织、枝晶组织。如实验结果表明,激光熔覆得到的涂层的微观组织结构与其有显著的不同,由界面开始,依次形成 Fe-Si-O 化合物薄层、粗大等轴晶组织和细枝晶组织。与基材表面相连的 Fe-Si-O 化合物薄层,基体是更微观尺度上的细晶组织或玻璃体,其形成原因显然是在熔池与基材接触界面上所具有的非常大的温度梯度和过冷度或很大的非均相形核速率。涂层的细枝晶组织的形成也可以从结晶动力学理论来解释,在垂直于界面方向上导热最快,同时当其开始形成时,熔体的过冷度已经较大,出现了较大形核速率和较大的枝晶生长速率的结晶条件。因此 Fe-Si-O 化合物薄层和涂层的细小枝晶组织有与金属熔覆层中细小等轴晶组织和枝晶组织相似的形核、结晶机理。但是氧化物涂层中粗大等轴晶组织的出现无法用相应的金属熔覆层中的柱状晶组织的形成机制来解释。

熔体中晶体的形核和长大是由下列三个因素决定的:1) 潜热的排离,即传热;2) 元素的

涂层,关键因素是传热;传热速度和传热方向,决定了熔体的过冷度和结晶体的择优生长方向,从而决定了形成晶体的形状和尺寸。

停止激光辐照后,首先凝固结晶的是沿基材表面的 Fe-Si-O 化合物薄层。由于 Fe-Si-O 化合物材料与金属材料相比导热性能很差而成为熔体继续向外导热的障碍。在 700 ~ 1300 °C 温度范围内,Fe-Si-O 化合物材料的导热系数  $\lambda_c = 0.0015 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{°C}$ ,而 Fe, Al, Mg, Cu 等金属材料的导热系数  $\lambda_m \geq 0.09 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{°C}$ ,即

$$\lambda_m / \lambda_c \geq 60$$

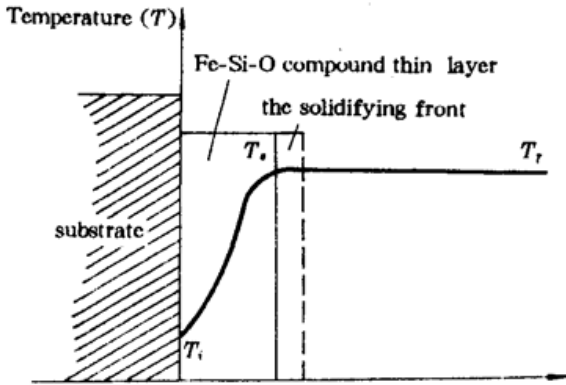


Fig. 5 The modelling of the thermal conduct at the solidification front of the molten pool within a narrow interval of time

研究激光熔覆涂层在凝固结晶过程中一段极短时间内的传热情况可以近似地用一维定态导热方程描述,如图 5 所示,导热通量  $q_t$  为

$$q_t = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0}$$

式中  $T$  是温度,  $x$  是凝固前沿位移变量,  $\lambda$  是凝固壁导热系数。  $q_t$  是随熔池刚开始凝固形成的,粘附在基材表面上的厚度很小的薄层的导热系数  $\lambda$  的升高而增加,决定于它的导热性能的好坏。显然,与金属材料相比,Fe-Si-O 化合物薄层的导热性能很差,形成之后就成为熔池继续凝固过程中热量排离的障碍,导致凝固前沿的较小的温度梯度;晶体不具备择优生长的温度条件,不能以柱

状晶形态长大,而只能以等轴晶形式结晶;同时,熔体刚开始凝固不久,过冷度较小,形核速率较低,晶体生长相对容易,从而继 Fe-Si-O 化合物薄层后形成了粗大等轴晶组织。此后,熔体已处于较大过冷度,形核速率升高,沿垂直于界面方向上的导热仍是最快的,这样的结晶条件适合于枝晶生长而形成枝晶组织。

作者感谢邓玉清、白林祥、龙 康、陈 江等同志给与本文的有益帮助。

## 参 考 文 献

- 1 Wu Weitao, R. Streiff *et al.*, *Mater. Sci. Eng.*, **A121**, 499~507(1989)
- 2 U. Sowada, P. Lokai *et al.*, *Laser und Optoelektronik*, **21**(3), 107~115(1989)
- 3 Kaoru Igarashi *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(12), 2367~2368(1989)
- 4 S. Z. Lee, K. -H. Zum Gahr, *Mat. -Wiss. U. Werkstofftech*, **23**, 117~123(1992)
- 5 David H. Matihiesen, William T. Petuskey, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(5), C114~116(1985)
- 6 A. Schubler, K. -H. Zum Gahr, *Mat. -Wiss. U. Werkstofftech*, **22**, 10~14(1991)
- 7 I. Zaplatiynsky, *Thin Solid Films*, **93**(3), 275(1982)
- 8 D. S. Gnanamuthu; in "Applications of lasers in material processing" (ed. E. A. Metzbowser) 177~212, 1979, Material Park, OH. Am. Soc. for Metals
- 9 N. Iwlimoto *et al.*, *Thin Solid Films*, **95**(3), 563(1982)
- 10 E. Vandelaar, P. A. Molian *et al.*, *Surface Engineering*, **4**(2), 159~172(1988)
- 11 J. Narayan, U. N. Shukla, *J. Appl. Phys.*, **51**(6), 3444(1980)
- 12 J. Singh, J. Mazumder, *Mater. Sci. Tech.*, **2**, 709(1986)
- 13 R. W. Messler, G. S. Ansell *et al.*, *Trans. ASME*, **62**, 213(1981)
- 14 王允夫, *玻璃与搪瓷*, **17**(2), 1(1989)
- 15 F. Hong, D. Holland, *J. Non-Cryst. Solids*, **112**, 375~383(1989)