

# 激光熔覆 $ZrO_2/Ni$ 合金复合涂层的 凝固组织与分层机制

裴宇韬 李冬琪\*

(北京工业大学应用物理系, \*材料系, 北京 100022)

雷廷权 欧阳家虎

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

**摘要** 用激光束在 4Cr13 钢基体上熔覆  $ZrO_2$  与 Ni 合金的混合粉末, 形成了分层结构的复合涂层, 即表面为致密的  $ZrO_2$  陶瓷层, 介于陶瓷层与基体之间的是 Ni 基合金过渡层。组织分析表明,  $ZrO_2$  层的上部为等轴晶, 中下部为柱状晶, 主要由  $t$ - $ZrO_2$  相及少量沿  $t$  晶界分布的  $m$ - $ZrO_2$  相组成; Ni 合金结合带呈现出树枝晶及其晶间共晶的单一凝固组织。该复合涂层的分层机制可解释为互不溶解的  $ZrO_2$  与 Ni 合金熔珠在界面张力和浮力作用下发生离析重排, 再各自重新凝固。

**关键词** 凝固组织, 分层机制,  $ZrO_2$ , 复合涂层, 激光熔覆

$ZrO_2$  陶瓷除具备陶瓷材料共有的一系列优秀性能外, 还具有较高的热膨胀系数和最低的导热率这一特性<sup>[1]</sup>, 使其在高温工作条件下容易与金属基体保持热应力匹配, 并具有良好的隔热效果, 因而是理想的热障碍涂层材料。

目前, 等离子喷涂的  $ZrO_2$  涂层已在火箭发动机的燃烧室等高温部件上得到了广泛的应用。但是, 等离子喷涂的涂层中通常都有大量的孔隙, 尤其是涂层与基体的粘结不牢固, 使  $ZrO_2$  作为热障碍涂层的效果尚未充分发挥出来<sup>[2,3]</sup>。随着激光加工技术的发展, 解决这一技术难题便有了新的途径, 这就是等离子喷涂层的激光重熔处理, 如用激光束将喷涂  $ZrO_2$  层的表面薄层重新熔化以消除孔隙<sup>[4,5]</sup>, 但涂层与基体的结合问题仍未从根本上得到解决。本文的工作是将  $ZrO_2$  陶瓷粉与 Ni 基自熔合金的混合粉末用粘结剂预涂在 4Cr13 钢基体上, 用激光束一次性熔覆, 便形成了分层结构的涂层, 即表面为致密的  $ZrO_2$  陶瓷层, 介于陶瓷层与基体之间的为 Ni 基合金过渡层。用 SEM、XRD 研究了  $ZrO_2$  层的凝固组织及其分层机制。

## 1 试验方法

熔覆材料是 60 V.-% 部分稳定  $ZrO_2$  与 40 V.-% Ni-Cr-B-Si 合金的混合粉末。部分稳定的  $ZrO_2$  粉末含 0.04 mol  $Y_2O_3$  稳定剂, 其中  $t$ - $ZrO_2$  相的含量为 64 V.-%,  $m$ - $ZrO_2$  相的含量为 31.6 V.-%, 粒度为 0.1~1  $\mu m$ 。Ni-Cr-B-Si 合金粉粒度约 40  $\mu m$ , 化学成分为 (Wt-%):

Cr15.0, B 4.0, Si5.8, Fe12.3, Ni 余量。将混合粉末用粘结剂涂抹在 4Cr13 钢基体上, 预涂敷层的厚度为 0.5 mm。

用一台 GJ- I 型 CO<sub>2</sub> 激光器进行熔覆, 参数为: 激光功率 600~1000 W, 光斑直径为 3 mm, 扫描速度 2~10 mm/s。熔覆时用氩气保护。

采用逐步腐蚀的方法揭示涂层不同区域的组织; 金相试样抛光后, 先用 40% 的 NaOH 溶液电解腐蚀 Ni 合金过渡区; 再用 4% 硝酸酒精腐蚀钢基体的热影响区; 最后用煮沸的 HF 酸腐蚀 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷层。用 SEM、XRD 研究复合涂层的凝固组织。

## 2 结果与讨论

图 1 是激光熔覆 ZrO<sub>2</sub>/Ni 合金复合涂层横截面的总体形貌。从照片中可以观察到涂层有明显的分层现象, 即表面为 ZrO<sub>2</sub> 层, 中间为 Ni 基合金与钢混熔形成的结合带, 下部为钢基体。此外, 还可看出激光熔覆的 ZrO<sub>2</sub> 涂层是致密均匀的, 无孔隙等缺陷。

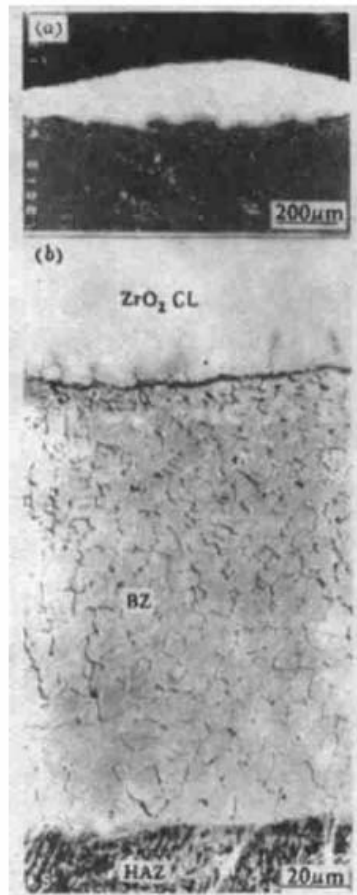


Fig. 1 Microstructure of a the cross section of laser clad 60 V.-% ZrO<sub>2</sub>/Ni-alloy coating ( $P = 800 \text{ W}$ ,  $V = 8 \text{ mm/s}$ )  
(a) transverse section of the coating;  
(b) overview microstructure of the coating

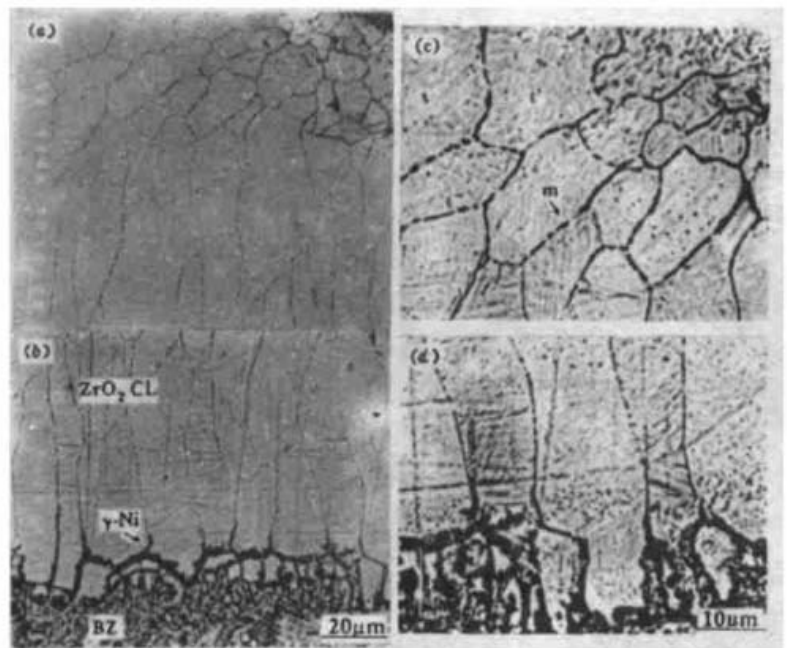


Fig. 2 Solidification microstructure of the clad ZrO<sub>2</sub> layer ( $P = 800 \text{ W}$ ,  $V = 8 \text{ mm/s}$ )  
(a) upper part of the ZrO<sub>2</sub> layer; (b) lower part of the ZrO<sub>2</sub> layer and the bonding zone; (c) magnified morphology of the equiaxed ZrO<sub>2</sub> grains;  
(d) magnified morphology of the columnar ZrO<sub>2</sub> grains

图 2 显示了 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷层的微观组织。由晶粒的大小和形态可以看出, 它们是混合粉末完全熔化后, 液态 ZrO<sub>2</sub> 偏聚再重新凝固的结果。从微观结构上又可将该 ZrO<sub>2</sub> 层划分为两个亚层, 即表面的等轴晶亚层和下部的柱状晶亚层。图 2(c) 和图 2(d) 分别是等轴晶与柱状晶的放大形貌。柱状晶从 ZrO<sub>2</sub> 层与 Ni 合金过渡区的结合界面处向上生长, 其生长方向与温度梯度方

向一致。在  $ZrO_2$  晶粒中还可观察到布纹状的亚结构,这与文献[6]中见到的调幅组织很相似。在  $ZrO_2$  层的底部, $ZrO_2$  晶粒与过渡区的合金相成犬牙交错状,根状  $\gamma$ -Ni 固溶体沿  $ZrO_2$  晶界插入约  $15 \mu m$  深,能起到缓和应力和提高界面结合强度的作用。

从图 1 和图 2 观察到的复合涂层分层现象及其凝固过程可用图 3 示意地解释。由于  $ZrO_2$  粉末对激光能量的吸收率高达 90% 以上,且升温速度极快,虽然其熔点较 Ni 合金高出一倍,仍然可以认为激光束的辐照使  $ZrO_2$  粉末与 Ni 合金粉末同时熔化,但这两种粉末的熔体是互不相溶的。在界面张力和比重差导致的浮力作用下,混在一起的  $ZrO_2$  及 Ni 合金熔珠在激光熔池中发生重排,结果比重较轻的  $ZrO_2$  熔体 ( $\rho = 5.9 g/cm^3$ ) 浮在熔池上部,而与钢基体浸润性好的 Ni 合金熔体 ( $\rho = 7.8 g/cm^3$ ) 沉到熔池底部,如图 3(a) 所示。冷却过程中,这两部分熔体分别从  $ZrO_2$  与 Ni 合金熔体的界面及熔池底部开始凝固并向上生长,如图 3(b) 所示。随着液固界面向前推进,生长速度越来越快,晶粒的尺寸也变得越细小;尤其在  $ZrO_2$  熔体的最后凝固区域,可能存在微量的杂质以及稳定剂  $Y_2O_3$  的贫化,促进了等轴晶的形成。

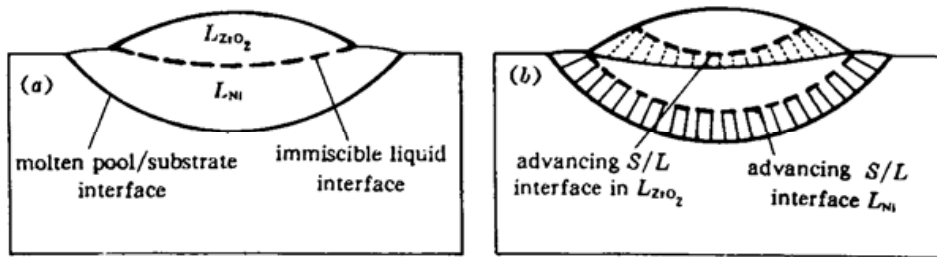


Fig. 3 Schematic representation of the solidification process of the  $ZrO_2/Ni$ -alloy coating

(a) after laser melting; (b) during solidification

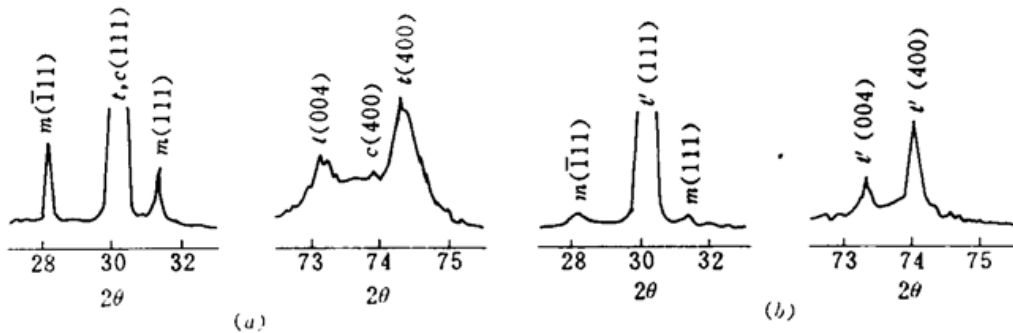


Fig. 4 XRD profiles of (a) the original  $ZrO_2$  powder and (b) the clad  $ZrO_2$  layer in the composite coating

图 4 的 X 射线衍射分析结果表明, $ZrO_2$  层由  $t$ - $ZrO_2$  相和少量 (2.9 V.-%)  $m$ - $ZrO_2$  相组成。 $m$  相主要沿  $t$  晶界分布,如图 2 所示。 $t$  相是冷却过程中由  $c$ - $ZrO_2$  高温相按无扩散相变机制转变来的<sup>[7]</sup>,而  $m$  相的形成与  $t$  晶界处  $Y_2O_3$  的贫化有关<sup>[8]</sup>。激光熔覆的快速凝固过程抑制了  $ZrO_2$  层中  $t \rightarrow m$  相变,这可由原始  $ZrO_2$  粉末及熔覆后  $ZrO_2$  层中的  $m$  相含量从 31.6 V.-% 降到 2.9 V.-% 得到证明。文献[9,10]表明, $t$  相在  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  保温 100 h,甚至在  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  保温仍能维持相稳。所以,这种近乎纯  $t$  相的相结构为激光熔覆  $ZrO_2$  涂层用于高温服役条件奠定了基础。

综上所述,我们得到如下结论:(1) 激光熔覆  $ZrO_2/Ni$  合金复合涂层出现分层现象,混合粉末经熔覆后得到了表面的  $ZrO_2$  陶瓷层及中间的 Ni 合金结合带。 $ZrO_2$  层在组织上又可分为

两个亚层,即上部的等轴晶亚层和中下部的柱状晶亚层;Ni合金结合带呈现出树枝晶及其晶间共晶的单一凝固组织。(2)该复合涂层的分层机制可解释为互不混熔的 $ZrO_2$ 与Ni合金熔珠在界面张力和浮力作用下发生离析重排,再各自重新凝固。(3)激光熔覆快速凝固过程抑制了 $ZrO_2$ 的 $t \rightarrow m$ 相, $ZrO_2$ 层主要由 $t'$ - $ZrO_2$ 相组成。

### 参 考 文 献

- 1 H. D. Steffens, R. Kaczmarek. Thermal barrier coatings for heat engines. *Weld. in the World*, 1990, 28(11/12): 224~230
- 2 P. Yu. Pekshev, I. G. Murzin. Modelling of porosity of plasma sprayed materials. *Surf. Coat. Technol.*, 1993, 56: 199~208
- 3 H. C. Chen, Z. Y. Liu, Y. C. Chuang. Degradation of plasma-sprayed alumina and zirconia coatings on stainless steel during thermal cycling and hot corrosion. *Thin Solid Films*, 1992, 223: 54~56
- 4 P. C. Tsai, H. L. Tsai, C. Tu. David. Study of processing variables in laser glazing plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Mater. Sci. Eng.*, 1993, A165: 167~173
- 5 K. M. Jasim, R. D. Rawlings, D. R. F. West. Pulsed laser sealing of plasma-sprayed layers of 8 wt-% yttria stabilized zirconia. *J. Mater. Sci.*, 1992, 27: 3903~3910
- 6 T. Sakuma, Y. Yoshizawa, H. Suto. The metastable two-phase region in the zirconia-rich part of the  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  system. *J. Mater. Sci.*, 1986, 21: 1436~1440
- 7 Y. Zhou, T. C. Lei, T. Sakuma. Diffusionless cubic-to-tetragonal phase transition and microstructural evolution in sintered zirconia-yttria ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, 74: 633~640
- 8 K. M. Jasim, R. D. Rawlings, D. R. F. West. Stability of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$   $t'$  phase formed during laser sealing. *Mater. Sci. Technol.*, 1992, 8: 83~91
- 9 A. Bennett. Properties of thermal barrier coatings. *Mater. Sci. Technol.*, 1986, 2: 257~261
- 10 B. C. Wu, E. Chang, S. F. Chang *et al.*. Degradation mechanisms of  $ZrO_2$ -8 wt-%  $Y_2O_3$ /Ni-22Cr-10Al-1Y thermal barrier coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, 72: 212~218

## Solidification Microstructure and Stratification Mechanism of a Laser Clad $ZrO_2$ /Ni-alloy Composite Coating

Pe Yutao Li Dongqi

(Department of Materials Science and Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022)

Lei Tingquan Ouyang Jiahu

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

**Abstract** Using a laser to clad a mixture powder of 60 V.-%  $ZrO_2$  plus 40 V.-% Ni-alloy preplaced on steel 4Cr13 substrate, a composite coating that consists of a pure  $ZrO_2$  layer at the upper region and a Ni-alloy bonding zone adjacent to the substrate is formed. The microstructural analyses reveal that the  $ZrO_2$  layer exhibits equiaxed grains at the upper part and a columnar structure at the lower part and is composed of  $t'$ - $ZrO_2$  phase and 2.9%  $m$ - $ZrO_2$  phase distributed along the  $t'$  boundary. The bonding zone presents an even solidification microstructure composed of Ni-based dendrites and interdendritic eutectics. The stratification mechanism of the composite coating is interpreted as that the insoluble melts of  $ZrO_2$  and Ni-alloy powders undergo a redistribution before solidification due to density difference and interfacial tension between these two liquid phases, and then resolidify separately.

**Key words** solidification microstructure, stratification mechanism, composite coating,  $ZrO_2$ , laser cladding