

激光熔凝 NiAl/纳米 Al₂O₃ 化学复合镀层 抗高温氧化性能

杨理京 孔凡志 姚建华

(浙江工业大学激光加工技术工程研究中心, 浙江 杭州 310014)

摘要 采用大功率连续横流 CO₂ 激光对化学复合镀 NiAl/纳米 Al₂O₃ 复合镀层进行激光熔凝处理,并对熔凝层的抗高温氧化性能进行研究。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)等分别对高温氧化前后的表面形貌、物相组织和元素组成进行表征分析。与复合镀层和基体试样相比,激光熔凝后表面抗高温氧化性能明显提高,这一方面与激光熔凝镀层中的金属间化合物 NiAl₂O₄、Ni_{0.77}AlFe_{0.23} 在 800 °C 时具有良好的抗高温氧化性有关,另一方面是由于激光熔凝后镀层表面形成了连续致密的氧化膜。

关键词 激光技术;激光熔凝;化学复合镀;抗高温氧化性;激光复合表面改性

中图分类号 TN29 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP50.011404

High-Temperature Oxidation Resistance of Laser Remelted Electroless NiAl/Nano Al₂O₃ Composite Coating

Yang Lijing Kong Fanzhi Yao Jianhua

(Research Center of Laser Processing Technology and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China)

Abstract Transverse-flow CO₂ laser is used to strengthen the NiAl/nano Al₂O₃ electroless composite plating by laser remelting. Then high-temperature oxidation resistance experiments at 800 °C of laser remelted coating are carried out. The surface profile, microstructure and high-temperature oxidation resistance of plated coatings before and after laser remelting are analyzed by energy dispersive X-ray spectrum (EDS), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD). The high-temperature oxidation resistance of laser remelted coating is remarkably improved compared with the original composite plate and substrate. On the one hand, the intermetallics NiAl₂O₄ and Ni_{0.77}AlFe_{0.23} of laser remelted coating contribute to enhance high-temperature oxidation resistance at 800 °C; on the other hand, a dense and continuous oxidation film is formed on the coating surface after laser remelting.

Key words laser technique; laser remelting; electroless composite plating; high-temperature oxidation resistance; laser composite surface modification

OCIS codes 140.3390; 160.4236; 160.3900

1 引言

激光复合表面改性技术以其突出优势已经成为最近的研究热点之一,激光技术与化学镀复合表面改性技术,同时发挥了激光熔凝和化学复合镀技术各自的优势。由于激光快速加热和冷却的特点,熔凝层可以形成非常细密的非平衡铸态组织,使材料的表面性能得到改善,增强材料表层的耐磨性、耐蚀性以及抗高温氧化性能^[1,2]。

Ni-Al 系金属间化合物是受到广泛关注的一类新型高温结构材料,常见的有 NiAl、Ni₃Al、Ni₅Al₃ 等多

收稿日期: 2012-09-17; **收到修改稿日期**: 2012-10-22; **网络出版日期**: 2012-11-27

基金项目: 浙江省教育厅科研项目(20070305)和浙江省重中之重学科开放基金(20100702)资助课题。

作者简介: 杨理京(1984—),男,硕士研究生,主要从事激光加工技术方面的研究。E-mail: yanglijing84@126.com

导师简介: 姚建华(1965—),男,教授,主要从事激光表面改性与再制造技术等方面的研究。E-mail: laser@zjut.edu.cn

(通信联系人)

种,目前研究较多的是 NiAl 和 Ni₃Al 两种。NiAl 的晶体结构为有序立方 B 结构,这种结构可以看成是由两种简单立方结构穿插而成,Ni 原子和 Al 原子分别占据亚晶格的顶点^[3,4]。NiAl 金属间化合物具有熔点高、抗高温氧化性能好和高温强度大等特点,在高温结构材料中的应用前景十分广阔^[5]。而纳米 Al₂O₃ 作为一种低廉的陶瓷类强化相,具有高强度、高硬度、高耐热和高耐腐蚀等优异性能,成为制备高强度复合涂层的理想增强剂^[6]。利用化学复合镀技术将复合颗粒均匀沉积在基体表面,并结合激光熔凝技术获得成分均匀、晶粒细小的熔凝涂层,这对于研究苛刻条件下的工作表面(如航空发动机叶片)具有重要意义^[7]。

前期研究表明:NiAl 金属间化合物的加入细化了显微组织,明显提高了复合镀层的表面平整度。激光熔凝后产生的金属间化合物对提高复合镀层的硬度和耐磨性起到重要的作用,复合镀层硬度提高近 3 倍,耐磨性提高约 50%^[8~10]。本文结合高温氧化动力学,进一步对激光熔凝化学复合镀层的抗高温氧化性能进行研究。

2 试验材料及方法

基材为 45 钢,化学复合镀 NiAl/纳米 Al₂O₃ 具体工艺参数如表 1 所示,复合镀层厚度约为 15 μm。激光熔凝实验采用 7 kW 连续 CO₂ 横流激光器,在氩气保护下,对化学镀层进行单道激光熔凝处理,最终得出较好的激光熔凝工艺参数如下:激光熔凝功率为 2.5 kW,扫描速度为 20 mm/s,光斑直径为 5 mm,功率密度为 212.45 W/mm²。

激光熔凝处理化学复合镀层后,依据航空工业行业标准 HB5258-83《钢及合金抗氧化性的测定方法》对熔凝镀层进行断续抗高温氧化性能试验,氧化试验在箱式电阻炉(控温精度±2℃)内进行,温度为 800℃。采用静态增重法测定合金的氧化动力学曲线,在氧化一定时间后,每隔 10 h 取出坩埚在

BS224S 型电子分析天平(感量 0.1 mg)称重,然后绘出高温氧化动力曲线。利用扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)和 X 射线衍射仪(XRD)观察和分析不同时间段的氧化膜组成与形貌。

表 1 化学复合镀工艺参数

Table 1 Process parameters of electroless composite plating

Parameter	Value
pH	4.4~4.8
Temperature /℃	80~90
Stirring rate / (rev/min)	250
Mass concentration of NiAl/(g/L)	10
Mass concentration of Al ₂ O ₃ /(g/L)	5
Mass concentration of NiSO ₄ /(g/L)	24
Mass concentration of NaH ₂ PO ₂ /(g/L)	30
Mass concentration of CH ₃ COONa/(g/L)	15
Mass concentration of CH ₄ N ₂ S/(g/L)	0.5

3 试验结果及分析

3.1 800℃恒温氧化动力学分析

对激光熔凝镀层、镀层和基体试样分别进行高温(800℃)氧化试验,高温氧化动力学曲线如图 1 所示,激光熔凝镀层试样的氧化动力学曲线基本符合抛物线规律,其氧化增重明显低于镀层试样和基体试样,对比三条氧化动力曲线可看出激光熔凝镀层具有良好的抗高温氧化性。

氧化初期化学复合镀层和激光熔凝镀层试样的增重速率相似,而基体试样增重速率大于镀层试样和激光熔凝镀层试样,这是因为此时的试样表面没有形成连续的氧化膜,导致氧化动力曲线快速增长。而 20 h 后激光熔凝镀层氧化速率开始逐渐降低,氧化增重趋势减缓,这说明激光熔凝镀层生成了连续致密的氧化膜。随着氧化时间的延长,涂层中的 Al 元素快速氧化形成致密的 Al₂O₃ 膜,且 Al₂O₃ 膜不断增厚,氧化速度也随之逐渐降低。而基体试样由于没有氧化膜的保护,仍以一定的速度氧化,增重逐渐增多,氧化后期基本进入平稳阶段。

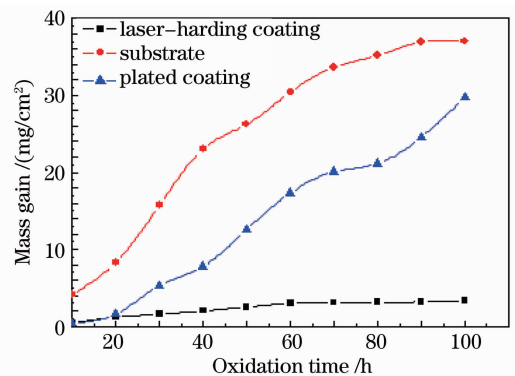


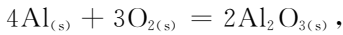
图 1 800℃恒温氧化动力曲线

Fig. 1 Power curve of 800 °C constant temperature oxidation

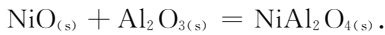
而镀层试样相对于基体增重量不算很大,因为镀层中含有丰富的铝元素,能够形成 Al_2O_3 膜,尽管这种镀层表面形成的氧化膜粘附性不好,但依然能在一定程度上阻挡氧的扩散,从而保证其具有一定的抗高温氧化性能。在整个反应阶段,氧化动力曲线前期遵循直线规律,后期遵循抛物线规律,出现了分段现象。

3.2 氧化物的 XRD 分析

图 2 是激光熔凝镀层氧化 100 h 后的 XRD 分析,氧化层的主要产物为 Al_2O_3 和少量的尖晶石化合物 NiAl_2O_4 。在 1073 K 时 NiO 和 Al_2O_3 形成的标准吉布斯自由能分别为 $\Delta G^\circ(1073 \text{ K}, \text{NiO}) = -3 \times 10^5 \text{ J/mol}$ 和 $\Delta G^\circ(1073 \text{ K}, \text{Al}_2\text{O}_3) = -8.8 \times 10^5 \text{ J/mol}$ ^[11]。热力学理论表明:在一定温度下自由能越低越利于生成这种物质,因此首先发生反应



接着与生成的 NiO 发生反应



XRD 分析验证了上述反应的发生。从图 2 看出激光熔凝镀层氧化 100 h 后 $\text{Ni}_{0.77}\text{AlFe}_{0.23}$ 化学衍射峰依然很强,说明这种化合物在 800 °C 仍具有良好的抗高温氧化性能。这些由反应生成的化合物和激光熔凝合成的金属间化合物组成的致密涂层,能有效的保护基体不被氧化。

3.3 激光熔凝前后氧化膜的表面形貌分析

图 3(a)和(b)分别为基体和镀层氧化膜的表面形貌。整个氧化过程中基体表面有严重的剥落现象,如图 3(a)所示。剥落区仍有继续剥落趋势,并出现明显裂纹,这主要是因为形成的 Fe_2O_3 氧化膜与基体的热膨胀系数存在较大差异,且膜内存在内应力,从而导致氧化膜在冷却时容易发生开裂、剥落,形成快速扩散通道,加速基体的氧化。

镀层表面存在极大的应力,1)氧化膜等温生长时产生的氧化物生长应力;2)由于金属基体与氧化膜不同的热膨胀和收缩性能产生的热应力。这种应力直接导致镀层氧化膜开裂剥落,如图 3(b)所示。由于氧化层的连续破坏,氧元素可以直接与内层金属发生氧化反应,导致内层氧化速率急剧升高。但由于镀层是 $\text{NiAl}/\text{纳米 Al}_2\text{O}_3$ 复合镀层,所以高温氧化后镀层表面呈现细小胞状结构,与原镀层表面形貌特征相符,且与基体相比高温氧化后氧化膜开裂和剥落较少。

利用扫描电镜和能谱分析对高温氧化后的激光熔凝镀层试样进行形貌观察。发现 NiAl 金属间化合物在初始氧化阶段易形成三种晶系的亚稳态氧化铝,其中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 属于四方晶系, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 属于单斜

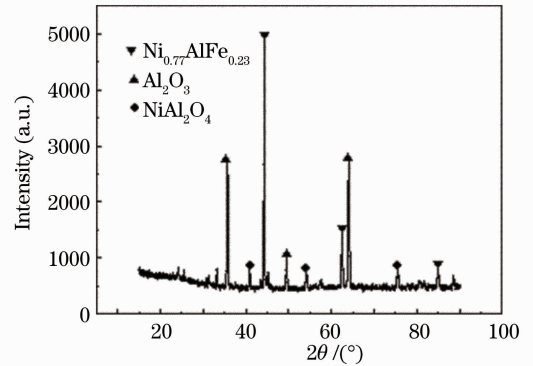


图 2 激光熔凝镀层 100 h 氧化后的 XRD
Fig. 2 XRD pattern of laser remelted plating after 100 h oxidation

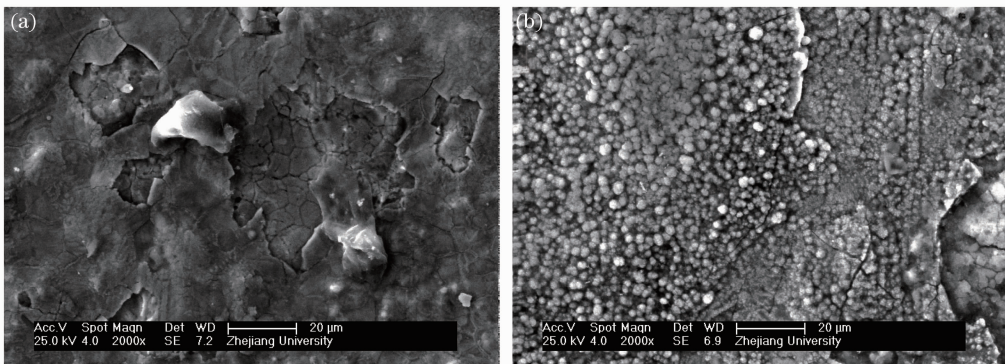
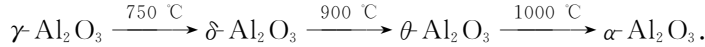


图 3 (a) 800 °C, 100 h 基体氧化膜表面形貌; (b) 800 °C, 100 h 镀层氧化膜表面形貌

Fig. 3 (a) 800 °C, 100 h surface profile of substrate oxidation film; (b) 800 °C, 100 h surface profile of plating oxidation film

晶系,虽然前两种均为四方晶系,但晶胞参数略有不同, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶格常数 $a=b=c=8.01$,而 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶格常数为 $a=b=7.94, c=23.5$ 。它们的理论热稳定关系如下所示^[12]:



一般认为亚稳态 Al_2O_3 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上以 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的形式存在,氧化温度低于 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 的水蒸气或低氧环境有利于亚稳 Al_2O_3 的形成。当进入稳态氧化阶段时, NiAl 表面氧化物为稳态的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[1,7]。与亚稳 Al_2O_3 不同, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成速率较低,无规则的外部形貌,与基体之间不存在择优取向关系。另外在高温($1000\text{ }^\circ\text{C} \sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$)下 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有脊状特征。研究者将其分为本征脊和外来脊,分别对应不同的形成机制,其中本征脊在没有活性元素添加的 NiAl 合金表面形成,与 Al 元素沿氧化膜的晶界外扩散有关;而外来脊主要在添加活性元素的 NiAl 合金表面形成,与 Al_2O_3 的相变有关^[13~15]。

图 4 为激光熔凝试样高温氧化 10 h 的表面形貌。由图 4 可知氧化 10 h 时,激光熔凝镀层试样基本保持激光熔凝后的组织,未出现明显的晶须状 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 物质,而 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的突出特点是具有较好的生长速率,具有晶须状或刀片状的外部形貌。O 原子同位素示踪表明:亚稳态氧化铝主要以外向生长为主,氧化初期涂层表面 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 占主导地位,致使氧化增重较快,随着氧化时间的延长,立方亚稳态 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 逐渐变成稳态 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。因此在长时间高温氧化过程中 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生长占主导地位。表 2 的能谱分析结果表明,图 4 中 A 区 O 元素明显高于 B 区,这说明激光处理后枝晶不易被氧化,这可能与所生成的 NiAl-Fe 金属间化合物在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时不易被氧化有关。

表 2 A、B 区域的能谱分析(质量分数: %)

Table 2 EDS analysis of regions A and B in Fig. 4 (mass fraction: %)

	Ni	Al	Fe	O
A	0.01	0.14	22.83	41.82
B	40.41	45.67	5.77	6.84

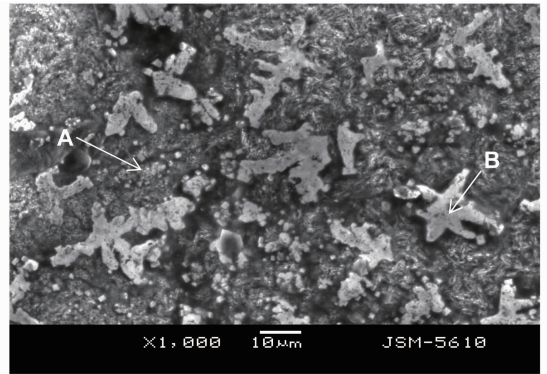


图 4 激光熔凝试样高温氧化 10 h 的表面形貌
Fig. 4 10 h surface profile of high-temperature oxidated sample after laser remelting

4 结 论

激光熔凝镀层具有良好的抗高温氧化性能。在整个反应阶段,氧化动力曲线并不遵循单一的氧化规律,而是前期遵循直线规律,后期遵循抛物线规律。基体和镀层氧化表面形貌有明显的裂纹,涂层出现了大块剥落;激光熔凝镀层表面形成了致密的氧化膜,极大地提高了涂层的抗高温氧化性能。激光熔凝镀层高温氧化后主要含有 Al_2O_3 、 NiAl_2O_4 、 $\text{Ni}_{0.77}\text{AlFe}_{0.23}$ 等,这些化合物形成的致密氧化膜提高了涂层的抗高温氧化性能。

参 考 文 献

- Li Mingxi, He Yizhu, Sun Guoxiong. Al_2O_3 nanocrystalline/ Ni -based alloy composite coatings produced by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(9): 1149~1152
李明喜, 何宜柱, 孙国雄. 纳米 Al_2O_3 / Ni 基合金复合材料激光熔覆层组织 [J]. *中国激光*, 2004, **31**(9): 1149~1152
- I. R. Pashby, S. Barnes, B. G. Bryden. Surface hardening of steel using a high power diode laser [J]. *J. Materials Processing Technology*, 2003, **139**(1-3): 585~588
- Zhang Yonggang, Han Yafang, Chen Guoliang *et al.*. Structural Intermetallics [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2001
张永刚, 韩雅芳, 陈国良 等. 金属间化合物结构材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2001
- A. Parthasarathi, H. L. Fraser. The annealing of vacancy defect in $\beta\text{-NiAl}$. I: vacancy loop growth in as-grown single crystals annealed in ultra-high vacuum [J]. *Phil. Mag. A*, 1984, **50**(1): 89~100
- C. T. Liu, D. P. Pope. Intermetallic Compounds—Practice [M]. Chichester: Wiley, 1995. 17~51

- 6 Gao Xuesong, Tian Zongjun, Shen Lida *et al.*. Study on Al_2O_3 -13% TiO_2 coatings prepared by laser cladding and thermal shock resistance[J]. *Chinese J. Lasers*, 2012, **39**(2): 0203006
高雪松, 田宗军, 沈理达 等. 激光熔覆 Al_2O_3 -13% TiO_2 陶瓷层制备及其抗热震性能[J]. 中国激光, 2012, **39**(2): 0203006
- 7 Yao Jianhua, Zhang Wei. Ni-coated nano- Al_2O_3 composite coating prepared by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(5): 705~708
姚建华, 张伟. 激光熔覆镍包纳米氧化铝[J]. 中国激光, 2006, **33**(5): 705~708
- 8 Kong Fanzhi, Ding Qingming, Zhang Xiaobin *et al.*. Effect of NiAl on properties of laser melting Ni-P- Al_2O_3 composite coating[J]. *Applied Laser*, 2010, **30**(6): 456~459
孔凡志, 丁庆明, 张孝彬 等. NiAl 对激光熔凝 Ni-P- Al_2O_3 复合镀层性能的影响[J]. 应用激光, 2010, **30**(6): 456~459
- 9 Ding Qingming, Yao Jianhua, Kong Fanzhi. Microstructure and microhardness of NiAl/nano Al_2O_3 electroless composite plated coating by laser hardening[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, **40**(4): 655~658
丁庆明, 姚建华, 孔凡志. 激光强化 NiAl/纳米 Al_2O_3 复合镀层的显微组织与显微硬度[J]. 红外与激光工程, 2011, **40**(4): 655~658
- 10 Lou Dan, Ding Qingming, Lou Chenghua *et al.*. Influences of laser surface treatment on microstructure and wear resistance of electroless composite plated NiAl/Nano Al_2O_3 coatings[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, **47**(10): 101405
楼聃, 丁庆明, 楼程华 等. 激光表面处理对 NiAl/纳米 Al_2O_3 复合镀层组织及其耐磨性的影响[J]. 激光与光电子学进展, 2010, **47**(10): 101405
- 11 Ma Meihua, Chen Jinxi, Li Xiaohua *et al.*. The properties and compositions of Ni-P- $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (ZnSnO_3 , ZnSiO_3) electroless nanometer composite coatings[J]. *Chinese J. Inorganic Chemistry*, 2001, **17**(1): 101~106
马美华, 陈金喜, 李小华 等. Ni-P- $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (ZnSnO_3 , ZnSiO_3) 纳米复合化学镀层性质和组成的研究[J]. 无机化学学报, 2001, **17**(1): 101~106
- 12 Li Mengjin, Sun Xiaofeng, Guan Hengrong *et al.*. High temperature oxidation behavior of (Ni, Pd) Al coating [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2003, **15**(2): 67~71
李猛进, 孙晓峰, 管恒荣 等. Pd-Ni-Al 涂层的高温短期氧化行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, **15**(2): 67~71
- 13 Hu Zhuanglin, Sun Wenru, Guo Shouren *et al.*. Effect of trace P on Fe-Ni based wrought superalloy[J]. *Chinese J. Nonferrous Metals*, 2001, **11**(6): 947~959
胡壮麟, 孙文儒, 郭守仁 等. 微量元素磷在铁镍基变形高温合金中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2001, **11**(6): 947~959
- 14 Meng Xiaona, Sun Wenru, Guo Shouren *et al.*. Effect of phosphorus on cast microstructure of Ni_3Al [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2004, **40**(6): 613~615
孟晓娜, 孙文儒, 郭守仁 等. 磷对 Ni_3Al 凝固组织的影响[J]. 金属学报, 2004, **40**(6): 613~615
- 15 Yao Shoushan, Li Geyang, Hu Wenbin *et al.*. Science and Technology of Surface[M]. Beijing: China Machine Press, 2005. P54
姚寿山, 李戈扬, 胡文彬 等. 表面科学与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005. P54