

激光重熔对 CoCrAlYTa 涂层组织及氧化性能的影响

柯婷婷¹ 樊自拴¹ 张宏伟²

¹北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

²核工业标准化研究所, 北京 100091

摘要 采用等离子喷涂工艺在 Co 基合金表面制备 CoCrAlYTa-Al₂O₃-ZrB₂ 复合涂层, 并采用激光重熔工艺对涂层进行处理。通过扫描电镜(SEM)、和 X 射线衍射仪(XRD)对重熔前后试样进行检测, 分析涂层的微观结构及物相组成, 同时对涂层进行高温氧化实验, 比较重熔前后试样的性能。结果表明, 激光重熔消除了等离子喷涂层的片层状结构、孔隙等缺陷, 涂层致密性有很大提高; 激光重熔层截面显微硬度从平均 899.47 HV 提高到 929.484 HV; 激光重熔层氧化增重速率约为等离子喷涂层的 1/6, 且氧化膜均匀致密, 有效阻止氧化的进一步进行, 从而大大提高涂层的抗氧化性能。

关键词 材料; 抗高温氧化性能; 激光重熔; CoCrAlYTa-Al₂O₃-ZrB₂ 涂层

中图分类号 TG178 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP51.021601

Effect of Laser Remelting on Microstructure and Properties of CoCrAlYTa Coating

Ke Tingting¹ Fan Zishuan¹ Zhang Hongwei²

¹School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

²Institute of Standardization of Nuclear Industry, Beijing 100091, China

Abstract CoCrAlYTa-Al₂O₃-ZrB₂ composite coating is deposited on the Co base alloy surface by laser remelting. The microstructure, phase and micro-hardness are studied using scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD). The high temperature oxidation test is conducted. It is found that the defects of as-sprayed coating like lamellar stacking microstructure and pores are eliminated by laser remelting, and the remelted coating possesses a denser microstructure. The micro-hardness of the remelted coating at the cross section is promoted from an average of 899.47 HV to 929.484 HV. The properties of oxidation resistance are significantly improved. The increased mass of the remelted coating is 1/6 of that of the clad coating, and the oxide film of the remelted coating is homogeneous.

Key words materials; resistance to high-temperature oxidation; laser remelting; CoCrAlYTa-Al₂O₃-ZrB₂ coating

OCIS codes 160.3380; 160.3900

1 引言

在一些工业领域, 如气化炉烧嘴^[1]、高炉风口^[2]等工作温度高达 1100 ℃左右, 尤其在高压(约 4.1 MPa)的情况下, 部件材料经受着极大的考验。目前国外的气化炉烧嘴使用寿命 90~180 d, 国内的能保证至少 180 d, 使用寿命均极其有限。目前普遍采用的防护手段是在基体材料上进行热喷涂, 由于等离子喷涂涂层制备工艺简单, 成本较低, 也成为目前应用最广泛的防护材料之一^[3-4]。但是等离子喷涂涂层因孔隙率高, 与基体的结合强度相对降低, 容易发生裂纹、脱落等失效。为了解决这个问题, 本文重点研究通过激光重熔技术改善等离子喷涂 CoCrAlYTa-Al₂O₃-ZrB₂ 复合涂层的各项性能, 延长气化炉烧嘴、高炉风口的使用寿命。之所以

收稿日期: 2013-10-08; 收到修改稿日期: 2013-10-22; 网络出版日期: 2014-01-14

作者简介: 柯婷婷(1989—), 女, 硕士研究生, 主要从事材料表面科学方面的研究。E-mail: kett8901@163.com

导师简介: 樊自拴(1964—), 男, 副教授, 主要从事材料表面科学方面的研究。E-mail: fanzs5858@163.com(通信联系人)

采用激光重熔技术,是由于它具有快速加热、快速冷却的工艺特点,能够有效消除热喷涂涂层中的孔隙和微裂纹^[5-7],并可显著提高材料表面的耐磨性、抗蚀性和耐热性等性能^[8-10]。通过对在Co基合金基体上制备的CoCrAlYT a-Al₂O₃-ZrB₂合金涂层进行激光重熔处理,并检测重熔后涂层的显微组织及抗氧化性能来分析激光重熔的作用。

2 实验材料和实验方法

2.1 试样制备

基体材料选用的是经常用于气化炉烧嘴上的Co基合金,通过线切割加工试样,尺寸约为15 mm×20 mm×2.5 mm。喷涂层材料为北京桑尧科技开发有限公司生产的CoCrAlYT a-Al₂O₃-ZrB₂复合粉末。采用型号为HEPJ-2的超音速等离子喷涂设备喷出一层400 μm厚的CoCrAlYT a-Al₂O₃-ZrB₂合金涂层,记作等离子喷涂层,喷涂试样的工艺参数见表1。激光重熔设备为DD4000半导体激光器,经过激光处理的记作激光重熔层,其工艺参数见表2。

表1 等离子喷涂的工艺参数

Table 1 Parameters of plasma spraying

Electric current <i>I</i> /A	Voltage <i>V</i> /V	Ar gas flow /(L/min)	H ₂ gas flow /(L/min)	Spray distance /mm	Powder feed rate /(g/min)
350	105	4.0	0.25	105	60

表2 激光重熔的工艺参数

Table 2 Parameters of laser remelting

Wavelength /nm	Focal spot size /mm	Focal length /mm	Protective gas	Flow /(L/min)	Powder /W	Scan speed /(mm/s)
940 ~ 980	1×15	250	Ar	105	3000	12

2.2 抗高温氧化实验

抗高温氧化实验参考HB5258-2000《钢及高温合金的抗氧化性测定实验方法》。采取氧化增重法,把箱式电阻炉从室温加热到指定温度1100 ℃时,将试样摆放在坩埚的中心位置,然后放到炉内均温区,开始计时,按预定的实验时间点(1、5、10、20 h)出炉,置于静态空气中冷却后,将试样放入天平室内称重,检查外观并作记录。

3 实验结果

3.1 显微组织分析

图1为等离子喷涂层和激光重熔表面和截面的显微形貌。从图1(a)中可以看出,等离子喷涂层表面凹凸不平,呈片层状堆积在一起,并且有未熔的球形粉末颗粒镶嵌在涂层表面。利用专业孔隙率计算软件ImageJ计算得出,等离子喷涂层的孔隙率为25.3%,孔隙率较大。从图1(c)中可以看出,激光重熔后重熔层表面平整光滑,没有明显的孔隙、微裂纹等缺陷,且晶粒细小。

等离子喷涂层的片层结构主要是熔融或半熔融的粉末粒子在撞击已形成涂层表面展平成薄片状后,瞬间形成的,片层之间小面积结合,孔隙率大,致密性不高。而未熔的球形颗粒与周围涂层的接触面积更小,导致孔隙更大。图1(b)中呈明显片层状堆积特征,涂层与基体的交界面凹凸不平,这是由于在喷涂前进行了喷砂处理,使基体表面粗糙易于与涂层有较好的结合,结合方式以机械结合为主。

而在激光重熔过程中等离子喷涂层在激光束的照射下迅速熔化形成液相,消除了涂层间的层状结构;而液态成分在随后的冷却过程中迅速凝固形成理想的柱状晶或等轴晶结构^[11]。均匀的晶粒结构给组织带来极大改善,孔隙率大大降低,甚至消失,同时可以初步判定涂层与基体的结合方式从机械结合向冶金结合转变^[12],这在一定程度上决定了重熔层具有更优的性能。

为了探究激光重熔后重熔层与基体的结合方式,对等离子喷涂层和激光重熔层的截面进行线能谱分析,分析结果如图2所示。

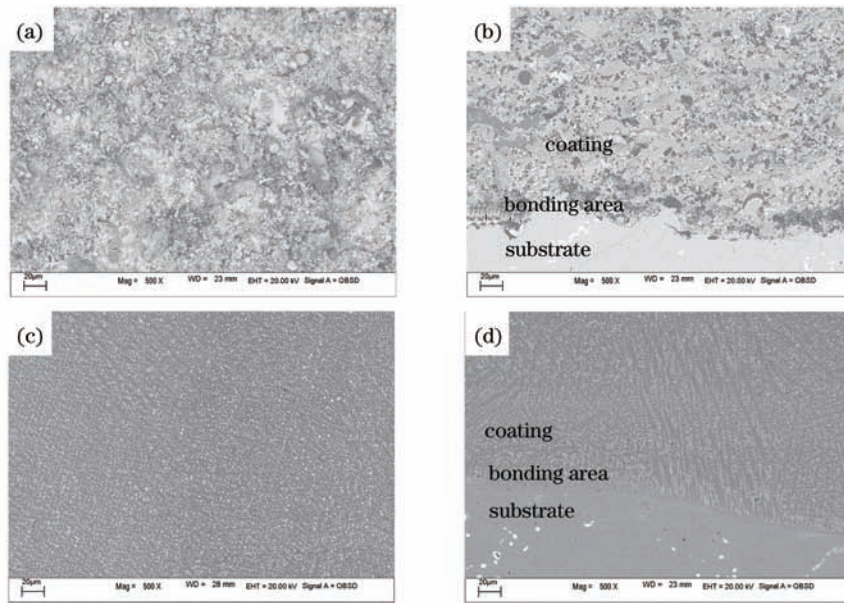


图1 显微形貌图。(a) 等离子喷涂层表面; (b) 等离子喷涂层截面; (c) 激光重熔表面; (d) 激光重熔截面

Fig.1 Microscopic morphology. (a) Surface of plasma spray coating; (b) cross section of plasma spray coating; (c) surface of laser remelting layer; (d) cross section of laser remelting layer

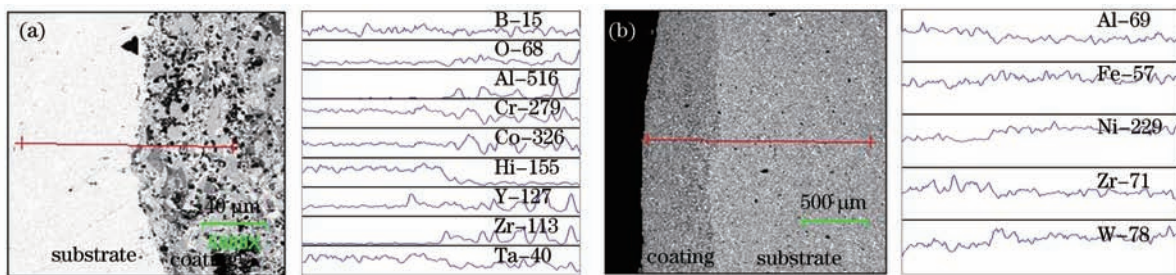


图2 线能谱分析图。(a) 等离子喷涂层; (b) 重熔层

Fig.2 Line scanning analysis. (a) Plasma spray coating; (b) remelting layer

根据原涂层中所含元素为 Co、Cr、Al、Y、Ta、O、Zr、B，基体中所含元素为 C、Cr、Ni、W、Fe、B、Mn、La、Co，结合线扫描结果可知，基体中原本不含 Al、Zr，但在重熔后出现 Al、Zr，原本基体中含有 Ni，涂层中不含，但激光重熔后，Ni 发生了扩散。可以初步认为，激光重熔过程中，部分涂层与部分基体熔融并迅速冷却，元素在涂层与基体间相互扩散，形成新的化合物。

3.2 X 射线衍射分析

为了研究各元素扩散后具体的物相变化，对等离子喷涂层和激光重熔层进行 X 射线衍射 (XRD) 分析，分析结果如图 3 所示。

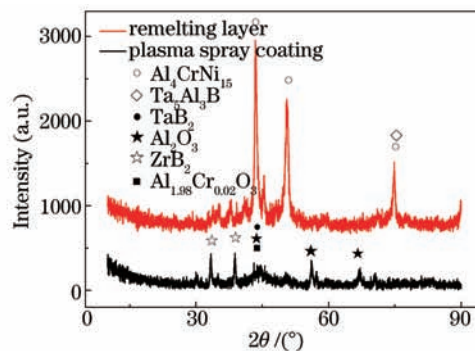


图3 X射线衍射图

Fig.3 X-ray diffraction patterns

从图3可以看出，等离子喷涂层中物相是其所含元素所组成的化合物，主要为 ZrB_2 、 Al_2O_3 等，激光重熔

层中以 $\text{Al}_4\text{CrNi}_{15}$ 、 $\text{Ta}_5\text{Al}_3\text{B}$ 等化合物为主,这些物相中含有的 Al、B 等元素均为原涂层中含有而基体中不含有的元素,说明激光重熔过程中,基体与涂层中部分元素相互扩散并形成新的物相,重熔层与基体的结合方式发生根本性改变,由机械结合向冶金结合转变。并且 Ta 类稀土元素的上浮,与表面 Al 等元素形成化合物,有助于在高温氧化环境下,先与氧元素发生反应生成稀土氧化物,对重熔层起到“钉扎”氧化膜的作用,使重熔层不易脱落,对激光重熔层抗高温氧化性能的提高很有帮助^[13-14]。另外,从衍射峰高度及尖锐程度看,激光重熔层的衍射峰尖而高,等离子喷涂层的衍射峰宽而矮。从图 3 中可以看出,等离子喷涂层在 2θ 为 $40^\circ \sim 50^\circ$ 之间存在明显的漫散射峰,等离子喷涂层中推测含有非晶相,通过 Verdon 方法对 XRD 图进行 Pseudo-Voigt 函数拟合,涂层中非晶含量利用衍射强度法计算^[15],得出非晶涂层的非晶含量为 75.95%。根据 XRD 图可知,涂层中仍有一些晶相,主要为 ZrB_2 、 Al_2O_3 。

分析认为,涂层中含有晶相的主要原因是等离子喷涂是快速融化、凝固的过程,熔滴合金成分不均匀,因而涂层结构也不均匀。激光重熔层的 XRD 峰比较尖锐,应为晶化峰,说明激光重熔过程中有非晶晶化现象,利用谢乐公式算得,等离子喷涂层晶粒的平均晶粒尺寸为 25.8 nm,激光重熔层晶粒的平均晶粒尺寸为 14.9 nm,存在明显的晶粒细化现象。从热力学观点看,非晶态是一种亚稳态,内能较高,有自发向其稳定态(晶态)转变的趋势。研究证明^[16],非晶材料晶化处理后会有一些独特的结构和性能特点,主要表现为细小晶粒,如谢乐公式计算所得结果,基本都是纳米级晶粒。晶粒细化可以根据金属学原理^[17]来解释,激光重熔过程中,提供大量的热量,快速冷却使结晶过程中冷却速度很大,临界形核尺寸就很小,结晶的晶粒尺寸也就很小,因此得到晶粒细小的重熔层。这一根本原因使重熔层在高温氧化实验过程中,能够保证表面组织的致密性,对外界氧进行了有效的阻碍,对重熔层和基体进行了有效的保护。

3.3 显微硬度分析

等离子喷涂层和激光重熔层的平均显微硬度如图 4 所示。分别在表面到界面均匀选取 10 个测量点,相邻两个测量点之间的距离在 1 mm 左右。等离子喷涂的表面平均显微硬度为 949 HV,截面平均显微硬度为 899 HV,激光重熔层的表面平均硬度为 924 HV,截面平均显微硬度为 929 HV。从图 4 可以看出,激光重熔层比等离子喷涂层表面硬度略有降低,而激光重熔层截面显微硬度相对于等离子喷涂层截面显微硬度有所提高。

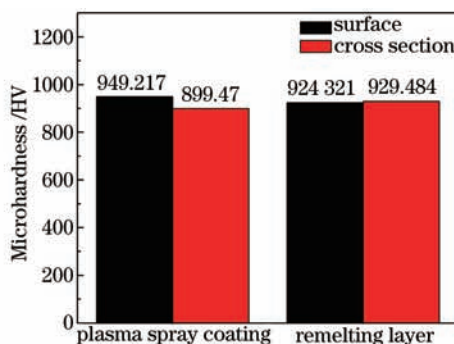


图 4 涂层的显微硬度

Fig.4 Microhardness of coatings

结合图 4,激光重熔层的截面显微硬度相对等离子喷涂层有一定程度的提高,分析认为,等离子喷涂层呈片层结构,存在较多孔隙,而重熔层组织为细小晶粒,存在晶粒强化,能有效提高涂层的显微硬度。等离子喷涂层硬度提高主要源自于重熔涂层微观组织结构的致密化和均匀化以及硬化增强颗粒的生成。激光重熔可有效消除喷涂态涂层中的层片状结构、孔隙、夹杂和微裂纹等缺陷,代之以非常致密均一的重熔层组织,这对于提高涂层的硬度具有重要意义。

3.4 抗高温氧化性能的研究

等离子喷涂层和激光重熔层在 1100°C 连续氧化 20 h 的氧化动力学曲线如图 5 所示。从图 5 中可以看出,总体来说, 1100°C 下等离子喷涂层的氧化增重速率 ΔG 比激光重熔层的氧化增重速率快,两者曲线均大致呈抛物线型。在氧化前期(1~5 h),等离子喷涂层氧化增重速率明显较快;在氧化中期(5~10 h),等离子喷涂层氧化增重速率稍微减慢,但仍有明显的氧化增重;在氧化后期(10 h 后),氧化增重速率基本达到饱和,曲线渐趋平缓。激光重熔层的氧化增重速率也基本呈现这一规律,但激光重熔层的氧化增重情况明显较弱。

等离子喷涂层整体的单位面积氧化增重为 24.43 mg/cm^2 , 而激光重熔层仅为 4.01 mg/cm^2 , 约为等离子喷涂层单位面积氧化增重的 $1/6$ 。可以初步判定, 激光重熔层的抗氧化性能明显优于等离子喷涂层。

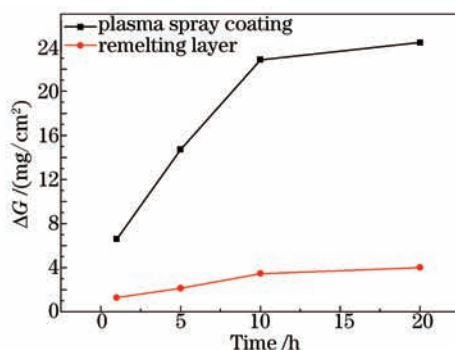


图5 氧化动力学曲线

Fig.5 Oxidation kinetics curves

图6为等离子喷涂层和激光重熔层 1100°C 下氧化 20 h 后的表面宏观形貌。从图中可以看出, 等离子喷涂层发生脱落而失效, 而重熔层表面形成了一层较为致密的黑色氧化膜。

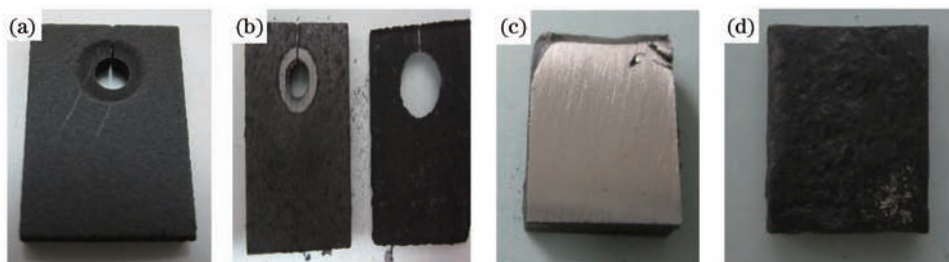


图6 宏观形貌图。(a) 1#原始形貌; (b) 1#氧化 20 h 后形貌; (c) 2#原始形貌; (d) 2#氧化 20 h 后形貌

Fig.6 Macroscopic morphology. (a) Original morphology of plasma spray coating; (b) oxidation morphology after 20 h of plasma spray coating; (c) original morphology of melting layer; (d) oxidation morphology after 20 h of melting layer

结合图5和图6, 分析认为, 等离子喷涂层的脱落与其抗氧化机理相关, 等离子喷涂 $\text{CoCrAlYTa-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrB}_2$ 合金涂层的氧化机理是通过涂层中相应稀土元素与空气中氧气反应, 形成一层致密的氧化膜, 阻碍基体的进一步氧化。 $\text{CoCrAlYTa-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrB}_2$ 合金涂层的失效主要是由于等离子喷涂层的片层状结构、多孔隙率等组织缺陷使其阻碍氧透过性能不佳, 在 1100°C 高温情况下, 空气中的氧气迅速通过涂层中孔隙到达涂层与基体结合处, 并在此处发生反应形成一层氧化膜, 随着氧化膜的增厚以及热应力的增加, 同时由于涂层与基体的结合方式主要以机械结合为主, 结合强度不大, 因此随着氧化膜不断增长, 界面应力不断增大, 导致涂层整体脱落。另外, 等离子喷涂层的孔隙较大, 使涂层的比表面积增大, 因此涂层本身的氧化增重也较大。

采用激光对等离子喷涂层进行激光重熔处理, 激光重熔能够有效改善材料的表面状态、成分分布、组织结构及应力状态等, 同时还能使涂层与基材呈现出良好的冶金结合, 而且对基材的热影响较小, 可以达到改善性能的目的^[18-20]。关于激光重熔对等离子喷涂层的改善作用, 分析认为主要原因是激光重熔过程中, 涂层晶粒再结晶, 晶粒得到细化, 消除了等离子喷涂层的片层状结构和孔隙, 重熔层致密均匀, 有效地控制了氧气通过涂层进入基体的通道, 有助于提高涂层的高温氧化性能。同时激光重熔后, 重熔层与基体的结合方式转变为冶金结合, 结合强度大, 不会发生脱落现象。因此激光重熔层具有更优的高温抗氧化性能。

4 结 论

1) 等离子喷涂制备的涂层含有非晶结构, 激光重熔后, 进行重结晶, 形成较为细小的晶粒, 分布均匀, 致密程度高, 有效改善了等离子喷涂层孔隙率多、组织不均匀的问题。

2) 激光重熔处理改变了等离子喷涂涂层与基体间以机械结合为主的缺陷, 转变为冶金结合, 重熔层与基体结合情况良好。

3) 激光重熔层氧化增重速率仅为等离子喷涂层的 $1/6$, 这是因为激光重熔后, 重熔层表面形成一层致密

的氧化膜,阻止氧的进入,防止重熔层合基体的进一步氧化,重熔层氧化增重少,有效改善涂层的抗高温氧化性能。

4) 激光重熔后,硬度有一定程度的提高,主要由于激光重熔后晶粒细化、组织结构均匀。

参考文献

- 1 Li Guoji, Du Guozhu. Technology of four side-burner subassemblies about new gasify stove[J]. Pressure Vessel Technology, 2005, 22(6): 37-39.
李国继, 杜国珠. 新型气化炉侧壁四烧嘴组件制造技术[J]. 压力容器, 2005, 22(6): 37-39.
- 2 Xu Na, Li Chenxi, Cao Liang, *et al.*. Progress on improving service life of blast furnace tuyere[J]. Ferro-Alloys, 2007, 38(5): 24-27.
徐娜, 李晨希, 曹亮, 等. 提高高炉风口寿命的研究进展[J]. 铁合金, 2007, 38(5): 24-27.
- 3 Schulz U, Leyens C. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier Coatings[J]. Aerospace Science and Technology, 2003, 7(1): 73-80.
- 4 Deng Shijun. To meet the rise of the thermal spraying[J]. Material Protection, 2000, 33(1): 78-82.
邓世均. 迎接热喷涂工业的兴起[J]. 材料保护, 2000, 33(1): 78-82.
- 5 P C Tsai, J H Lee, C S Hsu. Hot corrosion behavior of laser glazed plasma sprayed yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings in the presence of V_2O_5 [J]. Surf Coat Technol, 2007, 201(9-11): 5143-5147.
- 6 Zhang Gang, Wu Yingna, Liang Yong, *et al.*. Research on laser remelting of plasma sprayed thermal barrier coatings[J]. Laser Journal, 2001, 22(6): 65-67.
张罡, 武颖娜, 梁勇, 等. 矩形光束激光重熔等离子喷涂热障涂层热震实验研究[J]. 激光杂志, 2001, 22(6): 65-67.
- 7 Han Bin, Li Meiyang, Wang Yong. High-temperature oxidation properties of Fe-based alloy coating[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(8): 0803009.
韩彬, 李美艳, 王勇. 激光熔覆铁基合金涂层的高温氧化性能[J]. 中国激光, 2011, 38(8): 0803009.
- 8 Guo Yongli, Liang Gongying, Li Lu. Laser cladding repair of aluminum alloy[J]. Chinese J Lasers, 2008, 35(2): 303-306.
郭永利, 梁工英, 李路. 铝合金的激光熔覆修复[J]. 中国激光, 2008, 35(2): 303-306.
- 9 A Petitbon, D Guignot, U Fischer. Laser surface treatment of ceramic coatings[J]. Mater Sci Eng A, 1989, 120-121: 545-548.
- 10 P C Tsai, C S Hsu. High temperature corrosion resistance and microstructural evaluation of laser-glazed plasma-sprayed zirconia/MCrAlY thermal barrier coatings[J]. Surf Coat Technol, 2004, 183(1): 29-34.
- 11 Gao Yang, Xie Lun, Tong Baiyun, *et al.*. The research of laser deposition zirconia thermal barrier coating microstructure [J]. J Aeronautical Materials, 2003, (9): 1-4.
高阳, 解仑, 佟百运, 等. 激光熔敷氧化锆热障涂层微观结构研究[J]. 航空材料学报, 2003, (9): 1-4.
- 12 L Wang, Y Wang, X G Sun, *et al.*. Thermal shock behavior of 8YSZ and double-ceramic-layer $La_2Zr_2O_7/8YSZ$ thermal barrier coatings fabricated by atmospheric plasma spraying[J]. Ceramics International, 2012, 38(5): 3595-3606.
- 13 Li Tiefan, Ma Xinqing. Impact of Y_2O_3 particle on the oxidation resistance for β -NiAl coating[J]. J Chinese Rare Earth Society, 1991, 9(3): 229-233.
李铁藩, 马信清. Y_2O_3 质点对 β -NiAl涂层抗氧化性能的影响[J]. 中国稀土学报, 1991, 9(3): 229-233.
- 14 Yang Yongqiang. The form and function of yttrium on MCrAlY laser clad coating[J]. J South China University of Technology, 1998, 26(9): 65-68.
杨永强. 钇在MCrAlY激光熔覆层中的存在形式及作用[J]. 华南理工大学学报, 1998, 26(9): 65-68.
- 15 Fu Binyou, He Dingyong, Zhao Lidong, *et al.*. Structure and properties of arc spraying iron-based amorphous coating [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2009, 30(4): 53-56.
傅斌友, 贺定勇, 赵力东, 等. 电弧喷涂铁基非晶涂层的结构与性能[J]. 焊接学报, 2009, 30(4): 53-56.
- 16 G Zhang, H Liao, H Yu, *et al.*. Correlation of crystallization behavior and mechanical properties of thermal sprayed PEEK coating[J]. Surf Coat Technol, 2006, 200(24): 6690-6695.
- 17 Li Chao. Metallography Principle (2nd edn.)[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1996. 35-56.
李超. 金属学原理(第二版)[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1996. 35-56.

- 18 H J Su, J Zhang, Q Ren, *et al.*. Laser zone remelting of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ bulk oxide in situ composite thermal emission ceramics: influence of rapid solidification [J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(2): 544–550.
- 19 L Wagner. Mechanical surface treatments on titanium, aluminum and magnesium alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 1999, 263(2): 210–216.
- 20 Lin Yinghua, Li Yuehua, Chen Zhiyong, *et al.*. Effect of laser remelting on microstructure and properties of in-situ coating by laser cladding on TC4 titanium alloy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49(4): 041403.
林英华, 李月华, 陈志勇, 等. 激光重熔对 TC4 钛合金表面激光原位熔覆层微观组织与性能的影响[J]. *激光与光电子学进展*, 2012, 49(4): 041403.