激光熔覆纳米 SiC 增强 Ni 基合金涂层的组织与高温抗氧化性能

汪新衡[1]，蒋冬青[1]，张蓉[1]，刘安民[2]，朱航生[3]

（1. 湖南科技经贸职业学院，湖南 衡阳 421001；2. 湖南工学院 先进制造技术研究所，湖南 衡阳 421002；3. 衡阳丰顺车桥有限公司 产品部，湖南 衡阳 421001）

摘 要：目的 揭示添加纳米粉体对激光熔覆涂层高温防护性能的影响。**方法** 以 NiCoCrAlY 合金粉末为熔覆材料，添加纳米 SiC 粉体，在 GH4037 合金表面激光熔覆纳米 SiC 增强 Ni 基合金涂层，对熔覆层表面及界面区进行显微组织分析，并进行 1070 ℃下的高温抗氧化性实验。**结果** 加入纳米 SiC 粉体的激光熔覆涂层组织明显细化，界面区未出现明显缺陷，其高温氧化速率远远低于未加纳米粉体的涂层，氧化膜致密，抗剥落能力显著增强。**结论** 添加适量纳米 SiC 粉体对 Ni 基合金激光熔覆层的组织具有明显细化作用，对界面区裂纹的产生有一定的抑制作用，使得熔覆层的高温抗氧化性能显著提高。

关键词： 激光熔覆；纳米 SiC 粉体；NiCoCrAlY 合金；显微组织；高温抗氧化性

中图分类号： TG174.445；TG156.99 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2014)01-0030-05

Reinforced Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of Ni-based Alloy Coating by Laser Cladding of SiC Nanometer Powder

WANG Xin-heng[1], *JIANG Dong-qing*[1], *ZHANG Rong*[1], *LIU An-min*[2], *ZHU Hang-sheng*[3]

(1. Hunan Science and Technology Economy Trade Vocation College, Hengyang 421001, China;
2. Advanced Manufacturing Technology Research Institute, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China;
3. Products Division, Hengyang Fengshun Automobile Axle Co. Ltd, Hengyang 421001, China)

ABSTRACT: Objective To reveal the influence of nanometer powders on the high temperature protection performance of laser cladding. **Methods** Using NiCoCrAlY alloy powder as cladding material and with addition of SiC nanometer powders, laser cladding of SiC nanometer powders was conducted on the surface of GH4037 alloy to reinforce the Ni-Based alloy coating. The microstructure of the cladding layer and the interface region was analyzed, and the high temperature oxidation resistance was tested at 1070 ℃. **Results** The results showed that the microstructure of laser cladding coating with the addition of SiC nanometer powders was obviously refined, without any obvious flaws in its laser cladding interface region, its high-temperature oxidation rate was much lower than that of the layer without adding nanometer powders, its oxide film was dense and its anti-stripping capability was significantly enhanced. **Conclusion** The microstructure of the Ni-Based alloy laser cladding was obviously refined by adding appropriate amount

收稿日期： 2013-08-26；**修订日期：** 2013-09-13

Received：2013-08-26；**Revised**：2013-09-13

基金项目： 湖南省自然科学基金委员会与衡阳市人民政府自然科学联合基金(13JJ9025)；衡阳市科技计划项目(2012KJ32)

Fund: Supported by the Hunan Provincial Natural Science Fund Committee and Hengyang Municipal People's Government Natural Science Joint Foundation (13JJ9025) and the Hengyang Municipal Science and Technology Project(2012KJ32)

作者简介： 汪新衡(1971—)，男，硕士，副教授，主要研究方向为金属材料强韧化及表面改性。

Biography: WANG Xin-heng (1971—), Male, Master, Associate professor, Research focus: toughening of metallic materials and its surface modification.

of SiC nanometer powders, which could also inhibit crack formation in the interface region. The high temperature oxidation resistance of the laser cladding was significantly improved.

KEY WORDS: laser cladding; SiC nanometer powders; NiCoCrAlY alloy; microstructure; high temperature oxidation resistance

先进的新材料及其相关工艺技术是航空发动机发展的重要基础。为了提高航空发动机前进口温度,增加推重比,提升热效率,其工作温度在不断地提高,目前已经大幅超过了现有耐热合金的极限。为了解决这一矛盾,一种有效降低热端部件工作温度的可行技术——热障涂层技术得到了广泛的应用和发展。热障涂层能有效保护先进发动机高温部件并改善发动机性能,是目前高温防护性能最佳、应用前景最好的表面防护涂层之一。国内在热障涂层制备技术方面已经取得突破,但高性能热障涂层的研究和应用仍然与国外有较大差距,因此研制出具有良好高温防护性能的热障涂层,已成为我国现代工业和国防制造技术领域的迫切任务[1—3]。

目前制备热障涂层最常用的方法是等离子喷涂和物理气相沉积,但这些方法制备的涂层结合力差,表面粗糙,缺陷较多,相比之下,激光熔覆技术具有冶金结合力强、组织细小致密、覆层厚度大、柔性高、无污染等诸多优点,在制备热障涂层方面表现出了巨大的应用前景[4—7]。NiCoCrAlY 合金由于不会与面层氧化锆发生化学反应,具有优良的高温防护综合性能,因而成为热障涂层金属粘结层的首选合金体系。在激光熔覆中如何有效地引入纳米粉体制备 NiCoCrAlY 复合涂层,是激光制备技术的难点之一。国内外专家在这方面进行了一些研究,但均未能很好地解决这一技术难题[8—10]。

文中采用新型压片预置式激光熔覆工艺制备 NiCoCrAlY 涂层,研究激光熔覆中添加纳米 SiC 粉体对涂层组织和高温防护性能的影响及其作用机制。该项目的研究对于高性能热障涂层制备技术的发展以及激光熔覆中纳米粉体的有效引入,都具有重要理论和实际意义。

1　实验材料及方法

基体材料为镍基高温合金 GH4037,其化学成分见表 1。熔覆材料选用 NiCoCrAlY 合金粉末,粒度为 200 目,其主要化学成分见表 2。涂层纳米增强组分选用 SiC 纳米陶瓷粉体,平均粒径约为 20 nm。

采用纳米 SiC 悬浮液作为球磨介质,球磨 1 h 制备出高分散性含纳米 SiC 粉体的复合粉体。将基体材料加工成 30 mm×30 mm×4 mm 试样,然后喷砂、清洗,将制备好的复合粉体片压置于基体表面,厚度为 0.2 ~ 0.3 mm。激光熔覆设备为 5 kW HJ-4 型横流 CO_2 激光器,熔覆条件如下:单道扫描,用氩气保护熔池,光斑直径 3 ~ 4 mm,激光功率 1.0 ~ 1.2 kW,扫描速度 5 mm/s。用 LEO1525 扫描电镜观察试样熔覆层的显微组织。

表 1　GH4037 合金化学成分

Tab. 1 Composition of GH4037 alloy

元素	C	Cr	Mo	W	Ti
质量分数/%	0.05	15.20	3.35	5.50	1.85
元素	Mn	V	P	S	Ni
质量分数/%	≤0.50	≤0.40	≤0.015	≤0.01	余量

表 2　NiCoCrAlY 合金粉末化学成分

Tab. 2 Composition of NiCoCrAlY alloy powder

元素	C	Cr	Al	Co	Y	Ni
质量分数/%	0.50	15.20	3.35	2.20	1.05	余量

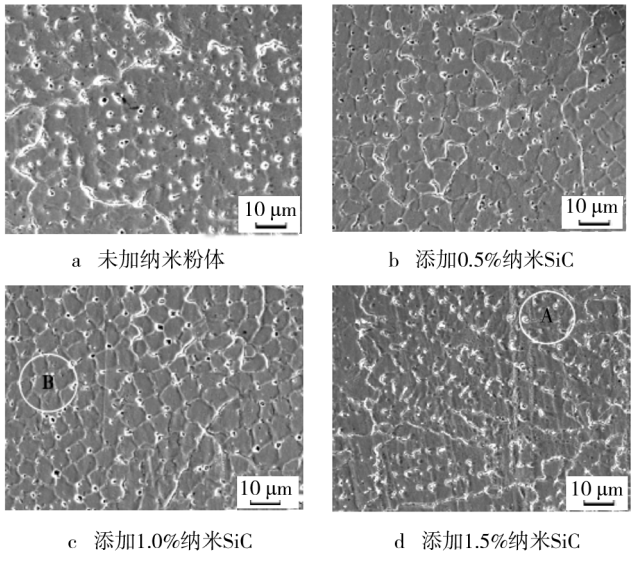
高温氧化实验方案如下:先用金相砂纸打磨熔覆涂层表面,并线切割成 3 mm×3 mm×4 mm 规格的试样,再用丙酮清洗干净,除去表面的铁锈和油污,待干燥后,将试样置于氧化铝坩锅内,一起放入 MXX1400 箱式高温热处理炉中,在常压静态空气中,于 1070 ℃高温氧化。氧化总时间为 100 h。前 10 h,每间隔 2 h 称量一次;后 90 h,每间隔 10 h 称量一次。每组实验试样不少于 5 个。氧化实验前后,用 ES-B 系列精密电子天平称取试样的质量,计算质量增量。利用 OM,SEM,XRD 等手段,对高温氧化后的涂层显微形貌及其剥落情况进行检测和分析。

2　结果与分析

2.1　熔覆层显微组织

未加及添加不同量(文中均以质量分数计)纳米 SiC 粉体的熔覆层的 SEM 形貌如图 1 所示。从图 1 可以看出,添加纳米 SiC 后,激光熔覆层的组织都出

现了不同程度的细化,其中以添加 0.5% 和 1.0% 时的细化效果最佳。加入纳米粉体后,熔覆层晶粒由粗大等轴晶转变为细小的等轴晶,在晶内弥散分布着大量更细小的胞状亚结构。但是,当纳米 SiC 粉体添加量达到 1.5% 时,在熔覆层晶内出现了贯穿晶粒的偏析组织(见图 1d 中 A 区),偏析区附近的纳米 SiC 粉体呈花瓣形状。这不仅降低了纳米 SiC 粉体在涂层中分布的均匀性,而且也削弱了枝晶的胞化趋势,使得枝晶变得粗大。另外,当加入过量纳米 SiC 粉体后,含微纳米复合粉体的微团聚体尺寸增大,对激光熔覆中熔池的搅拌作用减小,以至于降低了纳米 SiC 粉体弥散分布的特征。



a 未加纳米粉体 b 添加0.5%纳米SiC

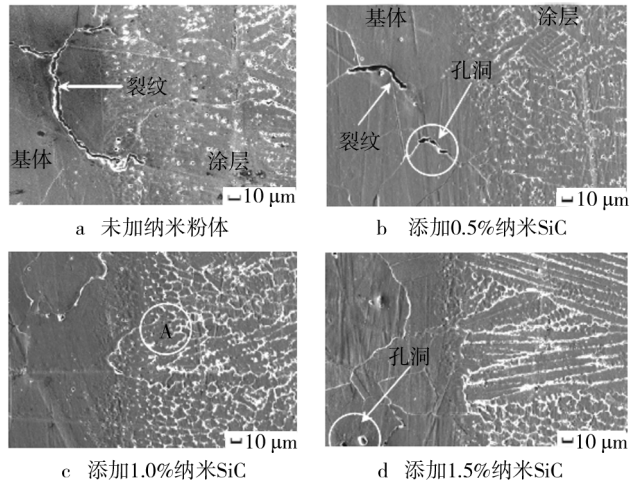
c 添加1.0%纳米SiC d 添加1.5%纳米SiC

图 1 熔覆层 SEM 形貌

Fig. 1 SEM micrographs of laser cladding

2.2 涂层界面区显微组织

未加以及添加不同量纳米 SiC 粉体的熔覆层的界面区 SEM 形貌如图 2 所示。从图 2 可以看出,未加纳米粉体的涂层界面区组织为垂直于界面“外延式”生长的枝晶组织,在靠近界面的基体上出现了沿晶裂纹,且裂纹扩展到了涂层与基体的结合界面上。加入 0.5% 纳米 SiC 粉体后,涂层界面区为部分“外延式”生长的细枝晶组织,界面区以及近界面基体处的裂纹数量和尺寸比未加纳米粉体时有所减小。当纳米 SiC 粉体的加入量为 1.0% 时,涂层界面区组织转变为非外延式生长的细粒状胞晶组织,在界面区没有出现缺陷。当纳米 SiC 粉体的加入量达到 1.5% 时,涂层界面区组织部分为外延式生长的枝晶组织,且其外延式生长特征比添加 0.5% 纳米 SiC 的涂层更明显,在靠近界面的基体晶界上还产生了一些微小孔洞(见图 2d)。



a 未加纳米粉体 b 添加0.5%纳米SiC

c 添加1.0%纳米SiC d 添加1.5%纳米SiC

图 2 涂层/基体界面区 SEM 形貌

Fig. 2 SEM micrographs of coating interface region

根据缺陷特征初步推断,涂层中的裂纹是晶界上的一些缺陷,如微气孔、杂质等,在激光熔覆中的应力作用下逐渐扩展形成的。由以上实验结果可见,激光熔覆中添加纳米 SiC 粉体,可在一定程度上抑制涂层中裂纹的形成,但要获得良好的涂层,纳米 SiC 粉体的加入量有一个合理值。

2.3 涂层高温抗氧化性能

2.3.1 涂层的氧化动力学

激光熔覆涂层在 1070 ℃的高温氧化动力学曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出,在氧化初期,氧化速度快,曲线陡峭;在中期,氧化反应缓慢而稳定,曲线平直;在后期,氧化有缓慢加快的趋势,曲线稍微往上翘起。此外,在氧化 10 h 之前,加入纳米 SiC 粉体的涂层的氧化增重高于未加纳米粉体的涂层,这可能是由于未加纳米粉体的涂层的氧化膜在氧化初期容易生成大量 Cr_2O_3,使涂层氧化增重减缓。在氧化 10 h

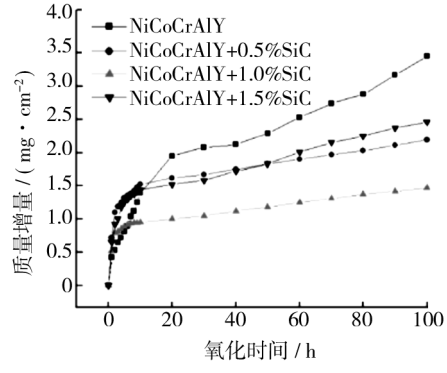


图 3 涂层的高温氧化动力学曲线

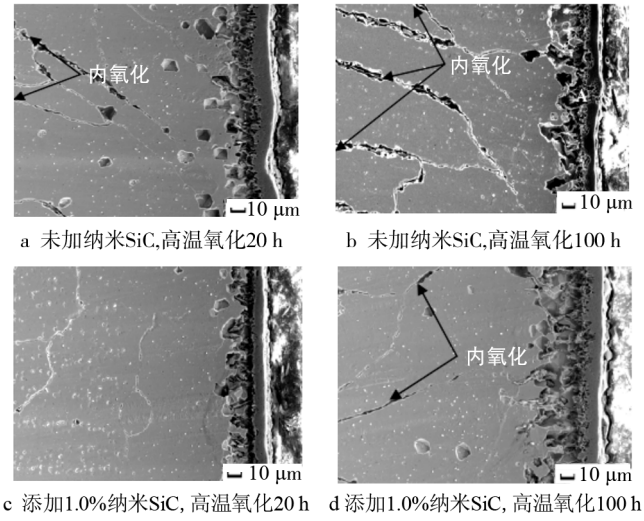
Fig. 3 Isothermal oxidation kinetic curves of laser cladding at 1070 ℃

之后,加入纳米 SiC 粉体的涂层的氧化增重明显低于未加纳米粉体的涂层,曲线平缓,说明氧化速率减慢,其中以添加 1.0% 纳米 SiC 粉体的涂层氧化增重最小。

由以上分析可见,加入纳米 SiC 粉体后,涂层的高温抗氧化性能得到较为明显的改善,这一影响规律与其对涂层组织细化效果的影响是一致的。纳米 SiC 粉体的添加量太少,涂层的高温抗氧化性能改善作用不明显,但如加入的量过大,会引起组织偏析而造成改善作用下降。在本实验条件下,添加 1.0% 纳米 SiC 粉体的涂层高温抗氧化性能最好。

2.3.2　涂层氧化后的横切面形貌

激光熔覆涂层在 1070 ℃高温氧化不同时间后的横切面形貌如图 4 所示。从图 4a 和 b 可以看出,未加纳米粉体的涂层在氧化 20 h 后,氧化膜厚度有所增加,而且在涂层内部沿晶界出现了大量析出物,说明此时在晶界处已发生了内氧化;氧化 100 h 后,涂层氧化膜的厚度小于氧化 20 h 时的厚度,内氧化现象进一步加重,氧化膜内侧组织疏松且出现多处贯穿氧化膜的疏松区,说明此时保护性氧化膜已趋于失稳。



a 未加纳米SiC,高温氧化20 h　b 未加纳米SiC,高温氧化100 h

c 添加1.0%纳米SiC, 高温氧化20 h　d 添加1.0%纳米SiC, 高温氧化100 h

图 4　涂层氧化不同时间后的横切面形貌

Fig. 4　Cross-section morphology of laser cladding at different times of 1070 ℃ isothermal oxidation

对比图 4a—d 可知,氧化 20 h 后,添加 1.0% 纳米 SiC 粉体的涂层与未加纳米粉体的涂层相比,氧化膜的厚度差别不大,但后者已出现较为明显的内氧化,而前者未见内氧化现象。氧化 100 h 后,加入纳米 SiC 粉体的涂层只出现轻微的内氧化现象(比未加纳米粉体涂层氧化 20 h 的程度还要轻微),氧化膜的厚度略小于其氧化 20 h 时的厚度,而未加纳米粉体涂层的内氧化现象此时已经相当严重。

在高温氧化初期,加入的纳米 SiC 粉体会加速涂层中 Cr 元素的选择性氧化,使得参与氧化的基体 Ni 元素较少。加入纳米 SiC 粉体的涂层晶粒细小,氧化 100 h 后,氧化膜致密,基体 Ni 元素基本上不参与氧化,而此时未加纳米粉体的涂层氧化膜严重剥落,已趋于失效,使得较多的基体 Ni 元素参与了氧化。此外,加入纳米 SiC 粉体后形成的氧化膜致密,与基体的附着性好,能有效抑制 Cr_2O_3 的挥发,氧化膜晶粒的细化有利于热应力和生长应力的释放,从而提高了涂层氧化膜的抗剥落能力。加入的纳米粉体还在晶界上富集,堵塞了氧向内渗入的通道,并增强了涂层氧化膜的自修复能力。因此,添加纳米 SiC 粉体的激光熔覆涂层高温抗氧化性能得到了明显提高。

3　结论

1) 激光熔覆 NiCoCrAlY 合金粉末时添加适量的 SiC 纳米陶瓷粉体,可使熔覆层组织明显细化,SiC 粉体弥散分布,对熔覆层与基体界面区裂纹的产生有一定的抑制作用。在本实验条件下,添加 1.0% 的纳米 SiC 粉体,涂层可获得最佳的组织细化效果,且界面区不出现裂纹和孔洞,效果最佳。

2) 添加适量的 SiC 纳米陶瓷粉体的激光熔覆复合涂层,在 1070 ℃的氧化增重缓慢,而未添加纳米陶瓷粉体的涂层增重明显。

3) 加入适量纳米 SiC 粉体后,激光熔覆层组织细化,氧化膜致密,抗剥落能力显著增强,在高温下的内氧化明显减轻,抗氧化稳态期延长,高温抗氧化性能明显提高。

参考文献

[1] 张玉娟,张玉驰,孙晓峰,等. 热障涂层的发展现状[J]. 材料保护,2004,37(6):26—29.
ZHANG Yu-juan, ZHANG Yu-chi, SUN Xiao-feng, et al. Present Development of Thermal Barrier Coatings[J]. Materials Protection, 2004, 37(6): 26—29.

[2] 徐惠彬,宫声凯,刘福顺. 航空发动机热障涂层材料体系的研究[J]. 航空学报,2000,21(2):7—12.
XU Hui-bin, GONG Sheng-kai, LIU Fu-shun. Recent Development in Materials Design of Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2000, 21(2): 7—12.

[3] 于海涛,牟仁德,谢敏,等. 热障涂层的研究现状及其制备技术[J]. 稀土,2010,31(5):83—87.

YU Hai-tao, MU Ren-de, XIE Min, et al. Evolution Status and Processing Technologies of Thermal Barrier Coatings [J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31(5): 83—87.

[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, 23(3): 1—4.
GAO Yang, XIE Lun, TONG Bai-yun, et al. Study on Laser Clad Zirconia Thermal Barrier Coatings [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2003, 23(3): 1—4.

[5] 高阳,潘峰,梁勇,等. 高温合金表面激光熔敷热障涂层组织结构与氧化性能[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(1): 4—7.
GAO Yang, PAN Feng, LIANG Yong, et al. Structure and Oxidation Properties of Thermal Barrier Coatings by Laser Cladding on Superalloy Substrates[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2003, 21(1): 4—7.

[6] 王东生,田宗军,段宗银,等. 压片预置式激光多层熔覆厚纳米陶瓷涂层结合性能[J]. 中国激光, 2012, 39(2): 1—6.
WANG Dong-sheng, TIAN Zong-jun, DUAN Zong-yin, et al. Bonding Strength of Thick Nanostructured Ceramic Coating by Squash Presetting Type Laser Multi-Layer Cladding[J]. Chinese Journal of Laser, 2012, 39(2): 1—6.

[7] 汪新衡,匡建新. 激光熔覆 Ni 基 WC 金属陶瓷涂层组织与高温磨损性能[J]. 热加工工艺, 2007, 36(10): 45—47.
WANG Xin-heng, KUANG Jian-xin. Microstructure and Abrasive-wear Behavior under High Temperature of Laser Clad Ni-based WC Ceramic Coating[J]. Hot Working Technology, 2007, 36(10): 45—47.

[8] 张玉娟,孙晓峰,金涛,等. 爆炸喷涂 NiCoCrAlY 涂层的高温抗氧化行为[J]. 金属学报, 2003, 39(2): 189—192.
ZHANG Yu-juan, SUN Xiao-feng, JIN Tao, et al. High Temperature Oxidation Resistance of Ds NiCoCrAlY Coating [J]. Acta Metallurgica Sinia, 2003, 39(2): 189—192.

[9] 张世宏,李明喜,李辉生,等. 纳米 Y_2O_3 弥散强化 Ni 基合金激光熔覆层[J]. 热加工工艺, 2006, 35(6): 17—19.
ZHANG Shi-hong, LI Ming-xi, LI Hui-sheng, et al. Nano-Y_2O_3 Dispersion Strengthened Ni-based Alloy Laser Coating [J]. Hot Working Technology, 2006, 35(6): 17—19.

[10] XU T, FAULHABER S, MERCER C, et al. Observations and Analyses of Failure Mechanisms in Thermalbarrier Systems with Two Phase Bond Coats Based on NiCoCrAlY[J]. Acta Materialia, 2004, 52: 1439—1450.

(上接第 24 页)

[6] 刘汉法,张化福,袁玉珍,等. 玻璃衬底和硅衬底沉积 TZO 透明导电薄膜的对比研究[J]. 太阳能学报, 2011, 32(4): 486—489.
LIU Han-fa, ZHANG Hua-fu, YUAN Yu-zhen, et al. Photoelectronic Properties of ZnO:Ti Films Deposited on Si and Glass Substrates[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2011, 32(4): 486—489.

[7] LIN Ming-chih, CHANG Yao-jen, CHEN Miin-jang, et al. Characteristics of Zr-doped ZnO Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2011, 158(6): D395—D398.

[8] DAS A K, MISRA P, KUKREJA L M. Effect of Si Doping on Electrical and Optical Properties of ZnO Thin Films Grown by Sequential Pulsed Laser Deposition[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42(16): 165405—165411.

[9] CLATOT J, CAMPET G, ZEINERT A, et al. Low Temperature Si Doped ZnO Thin Films for Transparent Conducting Oxides[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2011, 95(8): 2357—2362.

[10] 周磊,潘应君,徐超,等. PCVD 法制备 Fe-6.5% Si 高硅钢片的工艺研究[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 88—90.
ZHOU Lei, PAN Ying-jun, XU Chao, et al. Study on Fe-6.5% Si Steel Slice Prepared by PCVD[J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 88—90.

[11] 张艳茹,杭凌侠,郭峰,等. 直流反应磁控溅射制备a-C:H 薄膜及其表面粗糙度研究[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 92—94.
ZHANG Yan-ru, HANG Ling-xia, GUO Feng, et al. Study on Deposition of a-C:H Film by Reactive DC Magnetron Sputtering and Its Surface Roughness[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 92—94.

[12] KIM H, HORWITZ J S, KIM W H, et al. Doped ZnO Thin Films as Anode Materials for Organic Light Emitting Diodes [J]. Thin Solid Films, 2002, 420/421(12): 539—543.

[13] 刘汉法,张化福,袁玉珍,等. 掺钛氧化锌透明导电薄膜的制备及特性研究[J]. 半导体技术, 2009, 34(11): 1092—1095.
LIU Han-fa, ZHANG Hua-fu, YUAN Yu-zhen, et al. Deposition and Properties of Transparent Conducting Titanium-doped Zinc Oxide Films[J]. Semiconductor Technology, 2009, 34(11): 1092—1095.

[14] 余旭浒,马瑾,计峰,等. 薄膜厚度对 ZnO:Ga 透明导电膜性能的影响[J]. 功能材料, 2005, 36(2): 241—243.
YU Xu-hu, MA Jin, JI Feng, et al. Thickness Dependence of Properties ZnO:Ga Films Deposited by R. F. Magnetron Sputtering[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(2): 241—243.

[15] DEVIKA1 M, KOTEESWARA R N, RAMESH K, et al. Influence of Annealing on Physical Properties of Evaporated SnS Films[J]. Semiconductor Science & Technology, 2006, 21: 1125—1131.