

激光重熔对等离子喷涂 ZrO_2 -NiCoCrAlY 梯度涂层组织与性能的影响

向兴华

(华南理工大学机电工程系 广州 510641)

尹钟大 朱景川 迟淳

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 哈尔滨 150001)

摘要 在保证梯度涂层的成分分布方式不被影响的前提下,对其 ZrO_2 表面层进行了激光重熔处理。经重熔处理后, ZrO_2 熔化区形成了致密的结晶组织,其硬度得以大幅度提高,涂层的抗氧化性能得到较大的改善。同时,由于涂层经受了严重的不均匀受热-冷却过程,在涂层中形成了较大的残余热应力,使 ZrO_2 晶粒发生强烈畸变,并致使熔化区表面形成网状裂纹和少量纵向裂纹贯穿熔化区,降低了熔化区与未熔涂层间的结合强度,对涂层的抗热震性能造成不良影响。

关键词 激光重熔, 等离子涂层, 抗氧化性能

1 前言

陶瓷/金属梯度涂层是随现代航空、航天、兵器等高技术的迅速发展而于近年来开发出来的一种新型热障涂层^[1,2],其成分沿涂层厚度方向呈梯度化分布,有效地缓和了涂层中的热应力,显著提高了涂层的抗热震性能^[3]。但是由于陶瓷涂层富含孔隙、微裂纹等缺陷,成分梯度化分布仍然未能解决因金属组元在高温环境中发生氧化而导致涂层失效的问题^[4]。因而,改善陶瓷涂层的致密性已成为热障涂层研究领域中的重要课题^[5,6]。

本工作探讨 ZrO_2 -NiCoCrAlY 梯度涂层的激光重熔处理工艺,考察激光重熔处理对涂层组织与性能的影响,并分析激光重熔处理工艺的可行性。

2 试验方法

采用大气等离子喷涂法在钛合金(Ti-6Al-4V)表面制备了 ZrO_2 -NiCoCrAlY 梯度涂层,涂层总厚度为 1.4mm,其中 ZrO_2 表面层的厚度为 0.4mm。采用 JGC-60 型 2kW CO_2 激光器对涂层试样进行重熔处理,并通过调节激光输出功率、激光光斑直径和扫描速度控制输入涂层的能量。

将经过激光重熔处理的梯度涂层磨制成金相试样,经 100%HF 热蚀后进行组织观察与显微硬度测定。采用 X 射线衍射仪研究重熔区的相组成。将喷涂态试样和激光重熔态试样的外表面 (ZrO_2 层工作表面外) 涂以抗氧化涂料进行保护,然后置于箱式电阻炉内于 $900^\circ C$ 保温 0.5h 后取出空冷至室温,用光电天平测其增重,如此反复循环,考察激光重熔处理对梯度涂层抗氧化性能的影响。采用试样整体加热至 $900^\circ C \leftrightarrow$ 空冷至 $20^\circ C$ 的热循环方式进行热震试验,考察激光重熔处理对梯度涂层抗热震性能的影响。涂层试样尺寸均为 $15 \times 1.5 \times 6.4$ (mm)。

对 ZrO_2 -NiCoCrAlY 梯度涂层进行激光重熔处理应不改变成份的梯度化分布方式。试验结果表明,当梯度涂层发生完全重熔时,由于 NiCoCrAlY 合金和 ZrO_2 陶瓷的比重不同,涂层中的两种组元将发生重新分布,形成以 NiCoCrAlY 为底层、 ZrO_2 为表面层的激光熔化涂层,从而破坏了梯度涂层的成份分布方式。因此,对 ZrO_2 -NiCoCrAlY 梯度涂层进行激光重熔处理时只能使其 ZrO_2 表面层发生重熔。

激光重熔处理工艺参数对涂层的质量有很大影响,过高的激光输出功率易在熔化区中形成粗大裂纹,而过小的激光输出功率则不足以使 ZrO_2 层充分熔化,当激光输出功率为 $P=600W$,扫描速度为 $30 \sim 60mm/s$ 时,熔区质量相对较好。本工作采取固定激光输出功率 ($P=600W$) 和激光光斑直径 ($D=2mm$),通过改变激光扫描速度的方法控制重熔区深度和熔区质量,如表 1 所示。

Table 1 Operation parameters of laser melting for the graded coating ($P=600W$, $D=2mm$)

Scanning rate (mm/s)	32	34	37	40	43	46	50	54	60
Remelted zone width (mm)	1.6	1.5	1.4	1.5	1.4	1.5	1.5	1.6	1.6
Remelted zone depth(mm)	0.40	0.37	0.31	0.27	0.27	0.26	0.23	0.21	0.16

3 结果与分析

3.1 激光重熔处理对涂层组织的影响

图 1a 为经激光重熔处理后的梯度涂层的截面金相照片。可见涂层重熔区呈月牙形,其组织相当致密,梯度涂层的成分分布形式未受到影响。图 1b 为 ZrO_2 重熔区表面

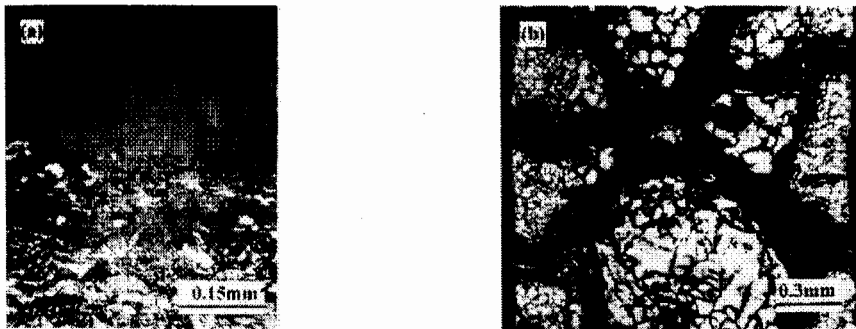


Fig.1 Optical micrographs of melted zone in ZrO_2 surface layer(Scanning rate= $32mm/s$)
(a) cross section; (b) surface

的金相组织照片。可见,其表面为等轴晶组织形态,其中熔区边缘的晶粒较为细小,而熔区中部的晶粒则比较粗大,这是熔区各部位的凝固冷却速度不同所致。这表明激光重熔处理后, ZrO_2 表面层的粒子充分熔化,不仅消除了涂层中原有的孔隙,而且形成了致密的结晶组织。

由图1可以看出,经激光重熔处理后,在熔区表面形成了网状裂纹,并且少量的裂纹纵向扩展,贯穿整个熔区终止于熔区底部;在熔区与未熔涂层之间形成了粗大纵向扩展裂纹,其扩展路径与熔区底部基本平行。裂纹的形成与激光束的不均匀加热和熔区的不均匀冷却而产生较大热应力有关^[7]。应力的分布状况可由熔区不同深度的熔化层的XRD图得出,如图2所示。可见,在XRD图中存在明显的衍射背底,并且随 θ 角的增加,衍射背底更加严重。这表明 ZrO_2 的晶格发生了畸变,其晶体点阵原子排列的周期性遭到破坏,使原来满足布拉格条件的相干散射产生附加的周相差,从而造成衍射背底的形成^[8];而激光重熔处理在涂层中形成的残余热应力则是造成 ZrO_2 晶格发生畸变的主要原因。从熔区表面到熔区底部,XRD图中的衍射背底逐渐减弱,表明熔区内残余应力的分布是不均匀的,熔区表面的残余应力较大,而熔区底部的残余应力相对较小。当应力大小超过了涂层的断裂强度时,则在涂层中形成裂纹。由于涂层的断裂强度较低,激光重熔处理后易在涂层中形成裂纹。

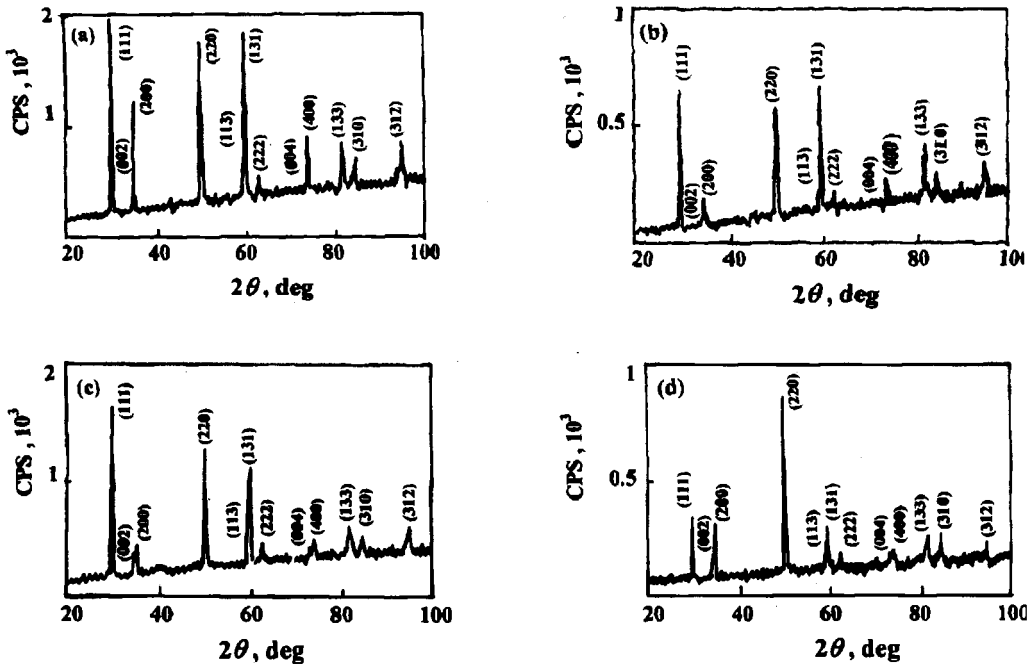


Fig.2 XRD profiles of melted zone in ZrO_2 surface layer (Scanning rate=32mm/s) (a) surface; (b) away from surface 0.1mm; (c) away from surface 0.2mm; (d) bottom

另外,从图2中衍射峰强度的分布状况可以看出,自熔区表面到熔区底部, ZrO_2 发生了择优取向,其相对衍射强度最高的晶面由 $\{111\}$ 晶面变为 $\{220\}$ 晶面。择优取向的出现表明重熔区不同区域的组织形态有所不同,而熔区各区域凝固冷却速度的不一

致则是造成其组织形态不同的主要原因^[9]。

3.2 激光重熔处理对涂层显微硬度的影响

与喷涂态的 ZrO_2 涂层相比, 激光重熔区的硬度也大为提高, 如图 3 所示, 喷涂态的 ZrO_2 涂层的硬度大约为 960Hv, 而 ZrO_2 重熔区表面的硬度高达 1800~2200Hv。 ZrO_2 重熔区表面的硬度随激光扫描速度的不同而发生变化。随扫描速度的增大, 硬度首先增大, 当扫描速度为 43mm/s 时, 硬度达到最大值, 约为 2150Hv, 随扫描速度的继续增大, 硬度却逐步降低, 最后稳定在 2000Hv 左右。这可能与熔化层表面的晶粒尺寸随扫描速度的改变而不同有关。另外, 自熔区表面到熔区底部, 其硬度逐渐降低, 如图 4 所示。这与熔区中的残余应力和组织形态沿深度方向变化有关。

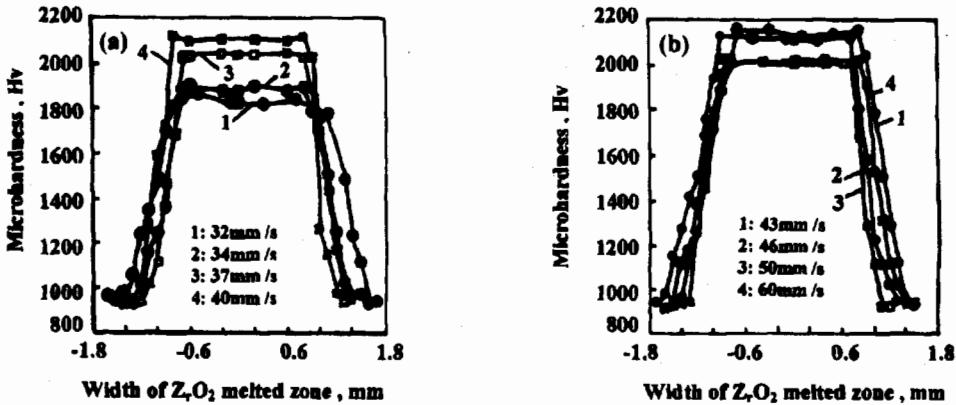


Fig.3 Profiles showing hardness distribution along the ZrO_2 melted zone surface
Scanning rate (a) 32~40mm/s, (b) 43~60mm/s

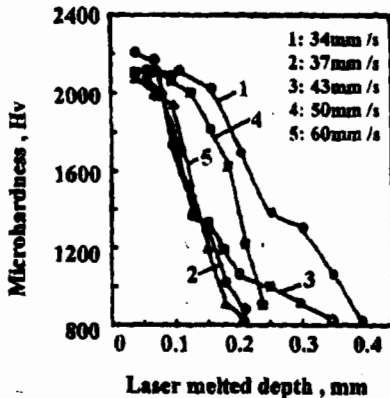


Fig.4 Profile showing hardness distribution along the depth of the melted zone

3.3 激光重熔处理对涂层抗氧化性能的影响

图 5 示出梯度涂层激光重熔处理前后于 900°C 时的氧化动力学曲线。与激光重熔处理前相比, 激光熔化处理后增重明显趋缓, 表明涂层的抗氧化性能有了较大的提高。等离子喷涂 ZrO_2 层中存在一定量的穿透性气孔, 在高温环境下, 氧化性气氛沿气孔渗入涂层使金属组元和基体表面发生氧化; 激光重熔处理使 ZrO_2 表面层的致密度大为提高, 孔隙基本得以消除, 虽然在熔区表面形成了网状裂纹, 但仍有效地阻碍了氧化性气氛的渗入, 从而使涂层的抗氧化性能明显提高。另外, 从动力学曲线可以看出, 在受热初期, 试样增重较快, 随保温时间的延长, 试样增重减缓。这是因为 NiCoCrAlY 组元氧化后形成 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、NiO 等氧化物, 这些氧化物以致密膜的形式覆盖金属粒子, 从而阻碍了氧化性气氛对金属的进一步氧化。

快, 随保温时间的延长, 试样增重减缓。这是因为 NiCoCrAlY 组元氧化后形成 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、NiO 等氧化物, 这些氧化物以致密膜的形式覆盖金属粒子, 从而阻碍了氧化性气氛对金属的进一步氧化。

3.4 激光重熔处理对涂层抗热震性能的影响

对经功率为 600W 的激光重熔处理 (Scanning rate 32~60mm/s) 后的梯度涂层试样进行 $900^{\circ}C \leftrightarrow 20^{\circ}C$ 空冷的热震试验, 结果发现, 经大约 30 次热循环后, ZrO_2 重熔区边缘局部剥落, 而喷涂态试样经 40 次热循环后仍基本完好, 只是在 ZrO_2 表面层中出现了细微裂纹. 这是由于激光重熔处理在 ZrO_2 重熔区中形成了粗大的网状裂纹, 并有裂纹在涂层中纵向扩展, 从而削弱了涂层的内聚强度, 特别是 ZrO_2 表面层与梯度过渡层间的结合强度, 使其抗热震性能受到较大的损害所致. 由于对涂层进行激光重熔处理, 在熔化层中产生裂纹几乎是不可避免的, 因此必须根据具体情况, 调整激光熔化处理工艺参数, 兼顾涂层的抗氧化性能与抗热震性能.

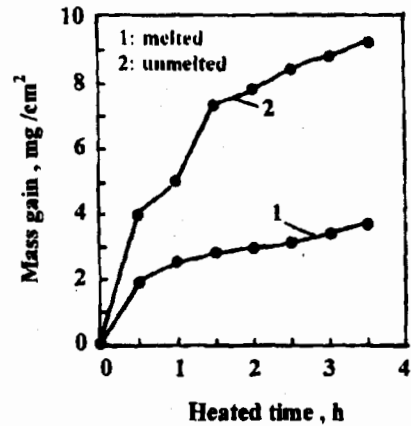


Fig.5 Profile showing the oxidation behaviour at $900^{\circ}C$ of the graded coating (Scanning rate=40mm/s)

4 结论

- 1) 对梯度涂层进行激光重熔处理时, 为不影响成分的梯度分布形式, 只能使其 ZrO_2 表面层发生重熔; 激光重熔处理工艺参数对涂层的质量有很大影响.
- 2) 激光重熔处理后, ZrO_2 熔区形成了致密的结晶组织, 其硬度得以大幅度提高, 涂层的抗氧化性能得到较大改善.
- 3) 激光重熔处理后, 在涂层中形成了较大的残余热应力, 使 ZrO_2 晶粒发生强烈畸变, 并致使熔区表面形成网状裂纹和少量纵向贯穿裂纹, 降低了涂层的内聚强度, 对涂层的抗热震性能造成不良影响.

参 考 文 献

- 1 Mendelson M I, Mckechnie T N. Ceramic Transactions, 1995, (34): 417
- 2 Musil J, Fiala J. Surface Coatings and Technology, 1992, (52): 211
- 3 向兴华, 全成军, 朱景川, 尹钟大, 来忠红. 宇航学报, 1998, 19(2): 61
- 4 向兴华, 尹钟大, 朱景川. 中国有色金属学报, 1999(已录用, 待发表)
- 5 Miyamoto Y, Okamoto T, Yoshimoto K, Harada J. In: Vincenzini P ed. High Performance Ceramic Films and Coatings, Elsevier Science Publishers B.V., 1991. 57
- 6 Mohammed K, Jasmin D, West R F, Steen W M. Journal of Materials Science Letters, 1988, (7): 1307
- 7 陈汉存, 刘正义, 庄育智. 金属学报, 1993, 29(8): B358
- 8 范 雄. 金属 X 射线学, 北京: 机械工业出版社, 1989. 53
- 9 Iwamoto N, Umesaki N, Katayama Y, Kuroki H. Surface Coatings and Technology, 1988, (34): 59

LASER REMELTING TREATMENT OF PLASMA SPRAYED ZrO₂-NiCoCrAlY GRADED COATING

XIANG Xing-hua

(Department of Mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

YIN Zhong-da ZHU Jing-chuan CHI chun

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

ABSTRACT

The laser remelting treatment of plasma sprayed ZrO₂-NiCoCrAlY graded coating on TC4(Ti-6Al-4V) alloy substrate was investigated. In order to maintain the gradual composition distribution, the laser remelted zone was controlled in ZrO₂ top layer. Laser remelting treatment diminished the pores in the ZrO₂ top layer and resulted in a dense microstructure. Compared with the unmelted coating, the ZrO₂ melted zone had a higher micro-hardness and a more excellent oxidation resistance. However, owing to the graded coating being heated and cooled unevenly by the laser beam, a serious residual thermal stress was produced in the coating. Laser remelting distorted the ZrO₂ grains, some coarse cracks were formed in the coating, and the adherence strength between ZrO₂ top layer and graded layers was weakened. As a result, the thermal shock property of the graded coating was worsen.

KEY WORDS Plasma sprayed coating, Laser treatment, Anti-oxidation property