

文章编号: 1004-0609(2003)02-0315-04

铜基材上热障涂层的激光熔敷^①

高 阳¹, 潘 峰¹, 佟百运², 梁 勇², 师昌绪²

(1. 清华大学 材料科学与工程系, 北京 100084; 2. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要: 采用 5 kW 连续 CO₂ 激光热源实现了在铜基材上熔敷热障涂层, 得到无孔隙、与基体冶金结合的密实 ZrO₂ 陶瓷层。发现在 ZrO₂/NiCoCrAlY 界面上生成了 Al₂O₃ 等氧化物中间层。NiCoCrAlY 结合层由胞状晶、胞状枝晶及枝晶组成, 其中 γ 和 β 强化相的析出使显微硬度值显著提高。针对 TiO₂-Al 添加剂可以避免裂纹产生, 提出陶瓷涂层高温化学反应机制和添加剂中钛在晶界间扩散结合机制。

关键词: 激光熔敷; 热障涂层; 化学反应

中图分类号: TG 174.2; TG 155.9

文献标识码: A

热障涂层可作为高炉铁口和渣口的耐热防护涂层^[1-3]。高炉铁口和渣口在 1 100~1 450 °C 经受高速煤粉和铁水的融蚀, 强迫水冷的紫铜渣口、铁口寿命很短。日本采用在铜质水冷嘴上涂覆一层梯度隔热涂层, 使其寿命达到了 1 000 d 左右。

在热障陶瓷涂层的发展中, 激光重熔是一种重要的工艺。它通过最少的热能输入对陶瓷层进行部分重熔, 得到的熔融层非常密实, 能够防止涂层裂纹及剥落。目前有待解决的关键问题是在熔敷冷却过程中易产生熔融层裂纹^[4-6]。关于激光熔融不同陶瓷涂层已进行了细致的研究, 通过正确选择激光工艺参数能够减少裂纹。

在铜基材表面熔敷热障涂层时, 要求涂层结合完好, 能够在急冷、急热条件下不发生剥落, 在无冷却条件下, 一定时间内能经受住高温炉渣、铁液的烧蚀。陶瓷涂层与 Cu 基材热膨胀系数相差很大, 这是结合强度低、陶瓷涂层开裂和剥落、耐热震性能低的主要原因。另一工艺难点是铜的导热快, 并且表面生有氧化膜, 使激光重熔工艺^[7-10]无法实现。作者选择适当工艺, 在铜基材上进行表面激光熔敷处理, 并对界面结构及机理进行研究。

1 实验

在二号铜(50 mm × 26 mm × 7 mm)上, 采用按一定配比调制好的醋酸纤维素+甲基纤维素+NiCoCrAlY 合金粉(含 6% NaBO₄, 质量分数)的丙

酮溶液形成的糊状液浆进行刷涂, 涂层厚 0.6 mm。使用 5 kW CO₂ 激光器对经预热的刷涂合金层基材进行激光熔敷, 功率密度为 210~260 W/mm², 光斑直径为 3~6 mm, 扫描速度为 5~10 mm/s。表面喷砂处理后采用类似方法涂覆氧化锆陶瓷层, 再次进行激光熔敷。

熔敷样品作线切割, 经仔细研磨、抛光后, 用 10% 草酸溶液进行电解腐蚀。再经喷碳处理, 采用扫描电镜和电子探针进行分析。并且在 Buehler 型数字式显微硬度测试计上, 对涂层横截面显微硬度进行测试, 载荷为 0.5 N, 加载时间 10 s。

2 实验结果

2.1 NiCoCrAlY 合金层/Cu 基体界面结合状态

实验得到的 NiCoCrAlY 结合层熔敷表面平整均匀, 厚度为 0.2~0.4 mm, 与基体结合良好。

熔敷层与 Cu 基体交界处金相照片见图 1。组织清晰的是铜基体, 白区为熔敷层, 激光熔化处理后, 两者已从机械结合变为冶金结合。交界处熔敷层一侧羽毛状组织是在较高的冷却速度下形成的, 熔敷层在激光作用下从熔融到结晶即从此交界处开始, 并向表面方向生长, 基体中有 50~63 μ m 厚的热影响区。随着与交界面距离的增加, NiCoCrAlY 结合层组织的对应变化为胞状组织(一维枝晶组织)、胞状枝晶组织以及完整的枝晶组织。因为含有 γ 和 β (α -Cr 弥散的 NiAl) 强化相, 并且组织较

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59971025)

收稿日期: 2002-06-12 修订日期: 2002-09-13

作者简介: 高 阳(1968-), 女, 高级工程师, 博士。

通讯联系人: 高 阳, 高级工程师; 电话: +86-10-62792110; E-mail: ygao@tsinghua.edu.cn

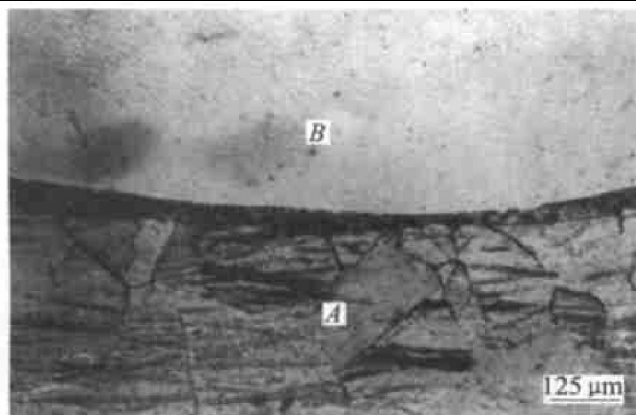


图 1 激光熔敷 NiCoCrAlY/Cu 界面形貌

Fig. 1 Morphology of NiCoCrAlY/Cu interface
(A—Substrate; B—NiCoCrAlY coating)

细, 所以熔敷层有很高的硬度和抗高温氧化性。熔敷 NiCoCrAlY 合金硬度最高可达到 HV 508, 为基体硬度的 8 倍。

铜基材比热容 ($0.386 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$) 较小, 热导率 ($4.032 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$) 较高, 浸润性差, 表面有坚固的氧化膜, 因此在表面激光熔敷处理过程中, 激光辐射参数 P/v (P 为功率密度, v 为扫描速度) 值应选择较高, 熔敷粉末应有过渡成分, 试件尺寸应较大, 洁净表面并去除氧化膜, 这样才能获得较高质量的熔敷层; 其次, 在激光熔敷 NiCoCrAlY 合金粉中需避免气孔产生。气孔主要分布在熔敷层与基体的交界处, 这与铜表面的洁净度及氧化膜的存在、粘结剂的运用、熔敷层的厚度及激光辐照等参数有关。

涂层与基体两者理想的结合应是在界面上形成致密的、低稀释度的、较窄的交互扩散带, 而这一冶金结合的质量除与激光加工工艺及涂覆厚度有关外, 主要取决于涂覆合金与基体材料的性质, 良好的润湿性和自熔性可以获得理想的冶金结合。如能在涂层与基体的交界处形成适当宽度的扩散带即认为是达到了理想的冶金结合。

涂覆合金与基体材料的熔点差异过大对两者结合不利。若敷层合金熔点过高, 激光熔敷过程中涂层熔化甚微, 表面光洁度会下降, 且基体表层过烧会严重污染敷层。反之, 涂层过烧, 合金元素蒸发, 导致收缩率增加, 破坏了敷层的组织与性能; 同时基体难熔, 界面张力增大, 这样涂层与基体间难免会产生孔洞和夹杂。故作为对策, 应力求采用相对基体材料具有良好润湿性及适当熔点的表面合金。

2.2 $\text{ZrO}_2/\text{NiCoCrAlY}$ 界面结合状态

刷涂陶瓷层与结合层之间开始是机械粘结, 经激光熔化处理后, 采用扫描电镜和电子探针对界面形貌和元素分布进行观察和分析, 结果显示陶瓷层与结合层之间为完全冶金结合。在界面上, Ni, Cr 和 Zr 元素产生相互扩散, Ni 和 Cr 向陶瓷层扩散, 扩散深度为 $5 \mu\text{m}$ 左右, Zr 向结合层扩散大于 $75 \mu\text{m}$ 。SEM 高倍形貌像如图 2 所示, 氧化锆与 NiCoCrAlY 界面存在氧化物中间层 (黑色层区), 经 X 射线衍射证实它是合金层部分氧化形成的 $(\text{NiCo})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 和 Al_2O_3 相。该界面层较为完整, 界面层具有一定的厚度, 约为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 。随着扫描速度 v 的增加, 界面层厚度减小, 反之则增大。图 3 所示是电子探针面扫描结果, 可见陶瓷层主要由 Zr, O 和 Y 元素组成, 观察到 ZrO_2 层中有 Ni 和 Cr 元素存在, 说明结合层向外层发生扩散。很多研究

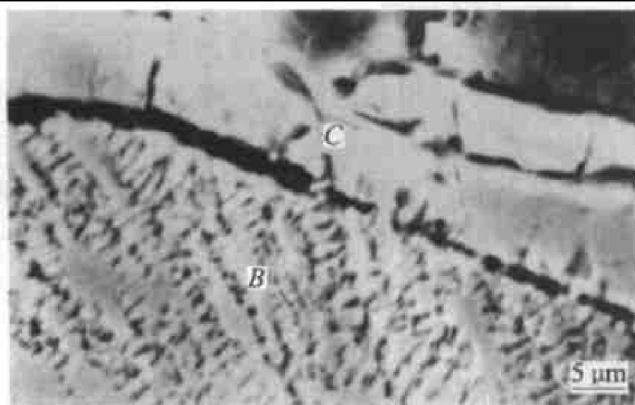


图 2 激光熔敷热障涂层横截面显微组织

Fig. 2 Microstructure of laser clad thermal barrier coating

(B—NiCoCrAlY bond coating; C— ZrO_2 coating)

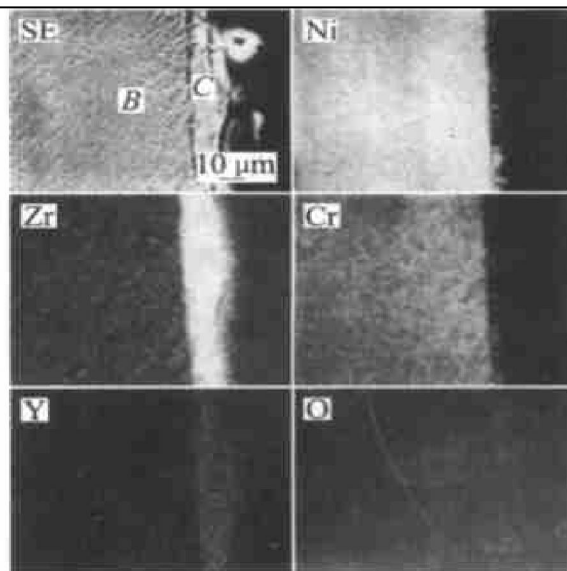


图 3 热障涂层电子探针面扫描像

Fig. 3 X-ray mapping of thermal barrier coating
(B—NiCoCrAlY bond coating; C— ZrO_2 coating)

表明, Y 可促进具有保护性的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形成, 改善氧化物的结合性能, 起到钉扎作用。如图 4 所示, 氧化锆层硬度明显高于 NiCoCrAlY 结合层, 达到 HV 1 045 以上, 而铜基材硬度仅为 HV 85 左右。因此, 这种表面涂层可使高炉铁口的耐冲刷腐蚀性能大大提高。

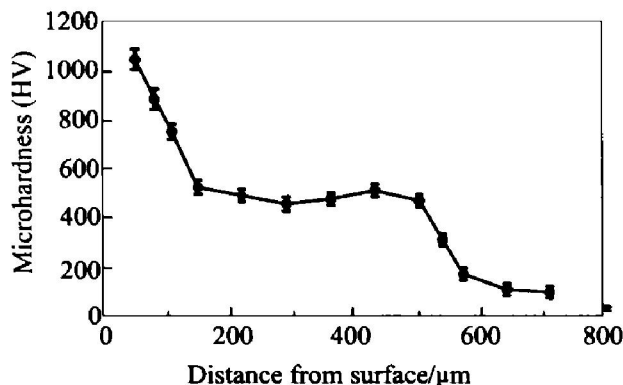


图 4 热障涂层硬度分布

Fig. 4 Microhardness distribution of thermal barrier coating

3 分析与讨论

激光熔敷热障涂层由于加入了 TiO_2 , Al 等添加剂而在瞬间产生的高温反应分 3 步。反应前期, 金属铝熔化, 表面氧化膜分解, 与 TiO_2 相互作用加强。实验中, 氧化锆陶瓷粉中通过球磨混合加入了 10% AlTiO_2 (高纯金属铝粉与化学纯 TiO_2 , 配比为 1:1)。由于铝的熔点低, 在 646 °C 以上变为液体, 而这一温度远低于 TiO_2 的熔点 (1 720 °C)。因此, 液体铝与固体 TiO_2 在 880 °C 左右可发生剧烈的化学反应。同时, 由于铝表面存在氧化膜, 可知它的起始化学状态为铝原子 (Al^0) 和铝离子 (Al^{3+}) 两种。

第 2 反应阶段, 细小 TiO_2 颗粒熔融, 还原的 Ti 在晶界间扩散。液态铝 $\text{Al}(\text{l})$ 与固态二氧化钛 $\text{TiO}_2(\text{s})$ 反应可以有 2 种方式: 一种是 Al^0 通过表面氧化膜 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ 后进行反应, 即氧化膜的增厚过程, 其反应可表示为



另一种是液态铝 $\text{Al}(\text{l})$ 表面氧化膜 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ 分解, 从而改善 $\text{Al}(\text{l})$ 与固态二氧化钛 $\text{TiO}_2(\text{s})$ 的接触情况和相互作用, 加速化学反应进程。有关液态铝表面氧化膜分解反应可表示为



以第 1 种方式, 扩散是反应速率的控制步骤。

按扩散最快的铝在固态氧化铝中扩散计算:

$$D_{\text{Al}} = 28 \exp(-476.5 \times 10^3 / RT)$$

T 为 1 154 K 时, D_{Al} 为 $7.57 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 需要耗时 10^{10} s 左右。激光熔敷快速凝固条件下第 1 种方式进行的可能性很小。可见反应是以第 2 种方式进行。

铝与二氧化钛之间为接触反应。加大的反应界面可使界面反应速度成倍增加。表面反应可以简单地表述为: Al^0 进入二氧化钛表面晶格, 占据 Ti^{4+} 结点的位置, Ti^{4+} 脱离结点位置, 最后二氧化钛表面晶格中排列紧密的氧堆积骨架作适当调整, 形成氧化铝。即



表面反应使二氧化钛转变为氧化铝, 这一转变过程将产生 4.67% 的体积膨胀, 换算成线膨胀约为 1.56%, 即

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \times \frac{\Delta V}{V_0} \approx 1.56\%$$

第 3 为产物反应阶段, Al_2O_3 与钛之间反应生成少量 TiO 和 TiO_2 。因为二氧化钛的弹性模量 E 为 87.9~107.6 GPa, 抗张强度为 27.74~78.97 MPa, 由弹性变形与应力的关系可知, 1.56% 的膨胀产生的应力为 1 390~1 700 MPa。应力致使高熔点二氧化钛分裂为更细的颗粒, 反应速度加快, 反应产物为钛和氧化铝。并且氧化铝和钛之间可能发生进一步的反应, 生成 TiO 和 TiO_2 。

实验中发现, 激光熔敷陶瓷粉中含有少量钛 (由原料中添加和化学反应获得), 不仅能通过在晶界间的扩散起到联结作用, 同时对消除熔敷中产生的陶瓷层龟裂有重要的贡献。

4 结论

1) 采用激光热源实现了铜基材上熔敷热障涂层, 得到无孔隙的密实氧化锆陶瓷层。在 $\text{ZrO}_2/\text{NiCoCrAlY}$ 界面上, Ni, Cr 和 Zr 元素产生相互扩散, 并发现存在氧化物中间层。

2) 结合层与基体为冶金结合。界面衔接熔融区有一定宽度的平面前沿层, NiCoCrAlY 结合层组织变化为胞状晶、胞状枝晶及枝晶。

3) 激光熔敷热障涂层由于加入了 TiO_2 和 Al 等添加剂而在瞬间产生的高温反应分 3 步: 反应前期, 金属铝熔化, 表面氧化膜分解, 与 TiO_2 相互作用加强; 反应阶段, 细小 TiO_2 颗粒熔融, 还原的 Ti

在晶界间扩散; 产物反应阶段, Al_2O_3 与钛之间反应形成少量 TiO 和 TiO_2 。

REFERENCES

- [1] Rethfeld B, Sokolowski-Tinten K. Ultrafast thermal melting of laser-excited solids by homogeneous nucleation[J]. *Physical Review B*, 2002, 65: 1-4.
- [2] GAO Yang, CHEN Meng-cheng, SHI Chang-xu. Study on EB-PVD zirconia thermal barrier coatings for gas turbine blade protection[J]. *Mater Manuf Proc*, 1999, 14(5): 691-696.
- [3] 高 阳, 梁 勇, 师昌绪. 激光熔敷抗氧化与隔热涂层组织结构及高温性能研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1998, 10(2): 70-75.
GAO Yang, LIANG Yong, SHI Chang-xu. Preparation, structure and high-temperature properties of thermal barrier coatings by laser cladding[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 1998, 10(2): 70-75.
- [4] Brouard M, Vallance C. Product state resolved dynamics of elementary reactions[J]. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 3629-3641.
- [5] Babu S S, Martukanitz R P, David A S. Toward prediction of microstructural evolution during laser surface alloying[J]. *Metall Mater Trans A*, 2002, 33A: 1189-1200.
- [6] Hirose A, Kobayashi K F. Formation of hybrid clad layers by laser processing[J]. *ISIJ International*, 1995, 35(6): 757-763.
- [7] Agarwal A, Dahotre N B. Mechanical characterization of interface in laser surface engineered composite TiB_2 coating on steel[J]. *Surf Eng*, 2001, 17(1): 66-69.
- [8] LIU X B, YU L G. Synthesis of a nickel silicide-base composite coating on austenitic steel by laser cladding[J]. *J Mater Sci Lett*, 2001, 20: 1489-1492.
- [9] GAO Yang, LIANG Yong, SHI Chang-xu. Microstructure of laser remelted Ni-base alloy coating on stainless steel[J]. *J Mater Sci Tech*, 1998, 14(1): 49-52.
- [10] Celik E, Avci E, Yilmaz F. Evaluation of interface reactions in thermal barrier ceramic coatings[J]. *Surf Coat Technol*, 1997, 97: 361-365.

Laser cladding of thermal barrier coatings on copper

GAO Yang¹, PAN Feng¹, TONG Bai-yun², LIANG Yong², SHI Chang-xu²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Zirconia thermal barrier coatings were obtained on copper by a 5 kW CO_2 laser, and dense coatings without porosity and with metallurgical bond to substrates were produced. Al_2O_3 intermediate layer is found at the interface between NiCoCrAlY layer and ZrO_2 ceramic layer. NiCoCrAlY bond coatings are composed of cells, cellular dendrites and dendrites, and the precipitation of γ' and β phases increases the microhardness values. TiO_2 -Al dopants can avoid cracks, so the chemical reaction mechanism in ceramic coatings at elevated temperature, and adhesion mechanism by titanium additive diffusion among the grain boundary were proposed.

Key words: laser cladding; thermal barrier coatings; chemical reaction

(编辑 杨 兵)