

# 金属雾化喷嘴表面热障涂层结构特征研究

## Study on Microstructural Characterization of Thermal Barrier Coatings for Metal Atomizing Jet

高 阳<sup>1</sup>, 王红梅<sup>3</sup>, 潘 峰<sup>1</sup>, 梁 勇<sup>2</sup>, 师昌绪<sup>2</sup>

(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;

3 北京理工大学 理学院 物理系, 北京 100081)

GAO Yang<sup>1</sup>, WANG Hong-mei<sup>3</sup>, PAN Feng<sup>1</sup>, LIANG Yong<sup>2</sup>, SHI Chang-xu<sup>2</sup>

(1 Department of Materials Science and Engineering,

Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2 Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

3 Department of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**摘要:** 采用 5kW 连续 CO<sub>2</sub> 激光器对经等离子喷涂的 NiCoCrAlY 结合层和 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷层进行二次重熔处理, 并利用金相显微镜、扫描电镜和电子探针激光熔敷涂层进行了显微结构和元素分布观察与测试。结果表明: 激光熔敷涂层中基体对 NiCoCrAlY 合金层产生稀释, 形成成分和组织偏析。加入了 TiO<sub>2</sub>-Al-Ti 添加剂的 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷层激光重熔后得到了无裂纹的定向生长柱状晶, 并且呈现一次枝晶平均间距为 2.3μm 的表层和平均间距为 3.8μm 的次表层结构。

**关键词:** 激光熔敷; 显微结构; 柱状晶; 偏析; 枝晶

中图分类号: TG156.9; TG174.2+2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2003) 01-0027-03

**Abstract:** A new type of thermal barrier coatings was developed for metal atomizing jet on stainless steel. The method involved precoating by a plasma-spraying and subsequent laser remelting. A 5kW CW CO<sub>2</sub> laser was used to produce NiCoCrAlY bond coating and zirconia ceramic coating with double remelting. The results show that the NiCoCrAlY alloy coatings are diluted by the substrate, and are found chemical composition and microstructure excursion. The microstructure of ZrO<sub>2</sub> coatings with TiO<sub>2</sub>-Al-Ti dopants is oriented columnar grains, whose space between dendrites is respectively 2.3μm of top layer and 3.8μm of subsurface layer.

**Key words:** laser cladding; microstructure; columnar grains; excursion; dendrites

热障涂层 (TBCs)<sup>[1-3]</sup> 作为一种新型金属雾化喷嘴, 应用于 1500 ~ 1600 温度范围雾化喷射金属粉末。雾化喷嘴是生产过程的关键部件且直接与精制粉末的质量有关, 涂层的任何剥落、夹杂或裂纹都会使制粉的质量受到影响。氧化锆热障涂层喷嘴具有极佳的抗腐蚀和热震性, 工作寿命较长, 对保证超细粉末的质量将有显著的作用。用于制备金属粉末的高质量熔融金属包括不锈钢、镍、钴、钨等。并可进一步用于制备硬度高、耐磨或抗腐蚀涂层, 在飞机引擎、刀具和工具钢等方面有广阔的应用前景。

目前, 激光熔敷 TBCs 通常有两种方式: 其一是先经等离子喷涂<sup>[4-7]</sup>, 预置 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MCrAlY 层, 然后对表面薄层进行激光重熔——也称激光上釉; 另一种是激光处理时, 用气动喷注法把预先准备好的粉末注入表面熔化层中, 使熔化的粉末覆盖在激光束与材料的相互作用区。以上方法得到的熔敷层常出现表层

龟裂和不连续等缺陷。为克服上述缺陷, 确保 TBCs 在高温应用时耐久性能达到预期指标, 有必要考虑各种控制涂层质量的因素, 从而得到理想的高温热障涂层<sup>[8-11]</sup>。

为了提高激光熔敷 TBCs 涂层结合强度和减少热应力, 本研究采用以下几种途径:

(1) 通过控制最优工艺参数提高熔敷质量。例如: 功率密度控制气化、熔化量以及冷却速度; 光束模式影响涂层的均匀性。

(2) 对基体和粉末进行预热将减少激光熔敷中的热应力, 从而消除剥落现象。为此, 先将样品加热到 200 ~ 400 后, 再进行激光熔敷。

(3) TBCs 陶瓷组成改性能够显著提高耐久性。向陶瓷粉中添加 TiO<sub>2</sub> 等添加剂可以增加陶瓷层与基体之间结合。

(4) 分次重熔工艺比单次重熔工艺更优越。当等

离子喷涂 NiCoCrAlY 结合层后, 进行激光重熔, 喷砂清洗后喷涂 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷层, 再次重熔。从而减少了结合层与陶瓷间成分稀释, 明显提高了涂层的耐久性。

1 实验方法

实验所用基体材料是 1Cr13 不锈钢, 原料不锈钢切成板状样品 (50mm × 15mm × 10mm), 喷砂处理后等离子喷涂 NiCoCrAlY 合金层, 采用 5kW CW CO<sub>2</sub> 激光器进行重熔。表面喷砂处理后, 再将经预先球磨混合, 含适量添加剂的 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷粉等离子喷涂于表面, 然后喷漆黑化。以激光熔敷工艺参数: 功率密度  $P$  为 55 ~ 150W/mm<sup>2</sup>, 光斑直径  $D$  为 2.5 ~ 5.5mm, 扫描速度  $V$  为 5 ~ 10mm/s, 对氧化锆陶瓷层再次进行激光重熔。

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, 进行扫描电镜观察和电子探针分析。

2 实验结果与讨论

2.1 激光熔敷涂层中的对流与偏析

采用正交设计方法, 研究了实验工艺参数的改变对涂层表面形貌、组成和结构特征等的影响。结果表明, 在所选的参数变化范围内, 涂层质量有了很大的提高: 从存在气孔、裂纹等缺陷到致密、无孔隙的完好的陶瓷涂层。

熔池中的热对流增强了熔敷材料与基体熔液的相互作用, 把过多熔化的基体带入熔层产生稀释作用。进入涂层的 Fe 过多, 熔敷材料和熔化的基体在来不及充分混合条件下产生凝固, 对流图案“冻结”下来, 因而形成了按环流分布的偏析。如图 1 所示, 熔池内 Ni, Cr, Fe 成分不均匀, 形成黑白相间的环状偏析。同一环上含量基本一致, 黑环和白环含量

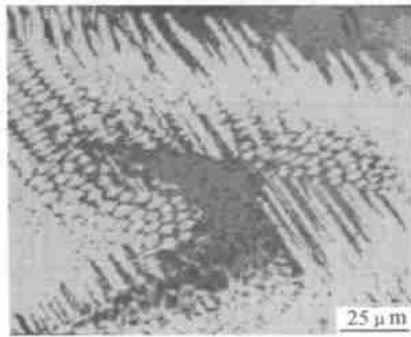


图 1 激光熔敷 NiCoCrAlY 层对流区枝晶组织  
Fig. 1 Microstructure of dendrites in convection zone by laser cladding NiCoCrAlY coating

偏差大。中心组织较细, 两侧组织较粗, 且从中心向外, 枝晶结构沿热流梯度方向环形排列, 呈现出明显

的方向性。激光熔敷中很容易形成基材对涂层的稀释。在过渡的稀释且混合不充分的条件下, 易引起成分和组织偏析, 降低熔敷层性能。在实际的激光熔敷工艺中, 必须注意稀释率的控制。

2.2 热障涂层成分与组织结构特征

ZrO<sub>2</sub> 热障涂层表面无裂纹, 孔隙基本消除。激光扫描多道搭接工艺得到的涂层厚度均匀, 厚度在 10 ~ 50μm 范围, 由预置工艺和熔敷参数控制。图 2 示出涂层横截面的显微形貌。搭接量为 50%, 既消除了宏观气孔, 又解决了激光束外缘能量不足、熔敷不充分等问题, 从而实现了熔敷层与显微结构均匀一致。

图 3 示出电子探针测试试样横截面的元素分布, 发现熔敷层内成分基本均匀, 与粉末成分相比, 熔敷层被基体部分稀释。而在激光熔敷过程中, 为保证基体与熔敷层的良好冶金结合, 必要的稀释是允许的。

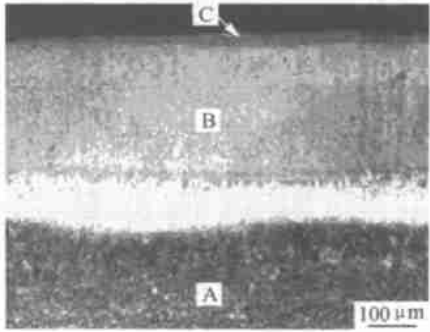


图 2 热障涂层横截面形貌  
(A) 不锈钢基体; (B) NiCoCrAlY 层; (C) ZrO<sub>2</sub> 层  
Fig. 2 Microstructure of thermal barrier coating  
(A) stainless steel substrate;  
(B) NiCoCrAlY bond coating; (C) ZrO<sub>2</sub> coating

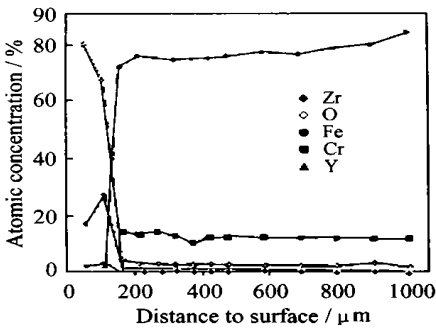


图 3 熔敷试样横截面电子探针元素分布  
Fig. 3 Cross-sectional EPMA elements distribution of laser remelted sample

采用不同添加剂的 ZrO<sub>2</sub> 粉得到的陶瓷涂层质量相差很大, 添加 10% (TiO<sub>2</sub>-Al-Ti) (质量分数) 的 ZrO<sub>2</sub> 粉经熔敷可获得与 NiCoCrAlY 层结合完好, 外延生长的柱状晶组织, 晶粒细化且垂直于基体。添加 12% NiCoCrAlY (质量分数) 的 ZrO<sub>2</sub> 粉重熔后的涂

层组织存在裂纹,晶粒取向不一致。可见,添加剂的选择对陶瓷层结合性、表面张力及粉体之间的相互作用会产生显著的影响。 $\text{TiO}_2$ 等添加剂明显优于合金粉添加剂。涂层产生开裂是因为在熔凝时,敷层由结合层到表面定向凝固,剧烈的体积收缩使基体作用于敷层产生巨大的拉应力,该应力沿激光扫描方向在敷层表面最大。如果不能及时消除或被敷层的塑性变形所吸收,超过了敷层的断裂强度时,会在表面的晶界或相界的应力集中区形成裂纹核,并且长大。

激光熔敷  $\text{NiCoCrAlY}$  结合层的特点是靠近基体附近形成在光学显微镜下观察没有特征的结晶层。据文献报道,这类结晶层由超细共晶体组成。熔区内部为细化的树枝状晶组织。由于冷却速率足够快, $\gamma$ 相来不及析出,因此这部分组织不象其它组织那样易于显示。沿着完整树枝状组织的间隙所确定的曲折路线分布着无规则排列的块状  $\text{MC}$  碳化物。它们的形成是由于偏析造成。

图4是电子探针面扫描结果,试样熔敷区内由于具有非常高的温度梯度,使大量晶核产生。因此表层和次表层的初生柱状晶十分细小。经测量,表层初生  $\text{ZrO}_2$  的一次枝晶平均间距是  $2.3\mu\text{m}$ ,晶界间富集大量的  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$  等添加元素。次表层初生  $\text{ZrO}_2$  的一次枝晶平均间距是  $3.8\mu\text{m}$ 。

### 3 结论

(1) 激光熔敷涂层中基体对  $\text{NiCoCrAlY}$  合金层产生稀释,对流区形成成分和组织偏析。

(2) 激光熔敷  $\text{NiCoCrAlY}$  结合层的特点是靠近基体附近形成在光学显微镜下观察没有特征的结晶层。熔区内部为细化的树枝状晶组织。沿着完整树枝状组织的间隙所确定的曲折路线分布着无规则排列的块状  $\text{MC}$  碳化物。

(3) 只有加入  $\text{TiO}_2\text{-Al-Ti}$  添加剂的涂层激光重熔后得到了无裂纹的定向生长的柱状晶。并且由于温度梯度的作用,产生一次枝晶平均间距为  $2.3\mu\text{m}$  的表层和平均间距为  $3.8\mu\text{m}$  的次表层结构,表层晶界间富集大量铝、钛等添加元素。

#### 参考文献

- [1] CELIK E, AVCI E, YILMAZ F. Evaluation of interface reactions in thermal barrier ceramic coatings [J]. *Surf Coat Technol*, 1997, 97: 361—365.
- [2] LUGSCHEIDER E, BARIMANI C, DOPPER G. Ceramic thermal barrier coatings deposited with the electron beam-physical vapour deposition technique [J]. *Surf Coat Technol*, 1998, 98: 1221—1227.
- [3] GAO Yang, Chen Mengcheng, SHI Changxu. Study on EB-

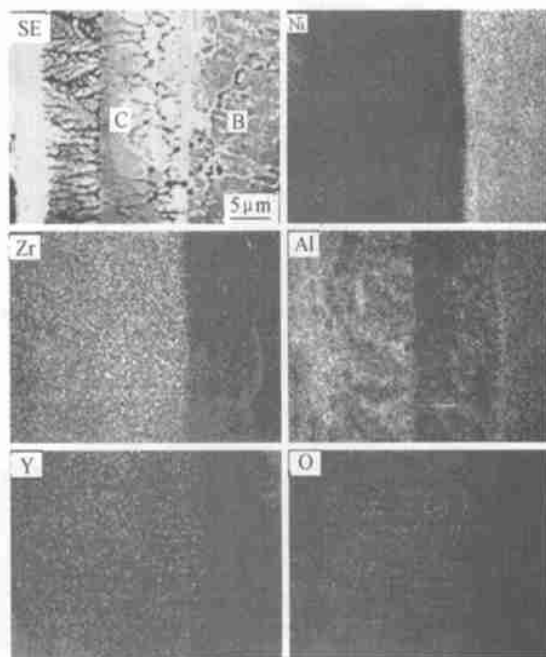


图4 热障涂层电子探针面扫描图

(B)  $\text{NiCoCrAlY}$  层; (C)  $\text{ZrO}_2$  层

Fig. 4 X-ray mapping of thermal barrier coating

(B)  $\text{NiCoCrAlY}$  bond coating; (C)  $\text{ZrO}_2$  coating

PVD zirconia thermal barrier coatings for gas turbine blade protection [J]. *Mater Manuf Proc*, 1999, 14 (5): 691—696.

- [4] Alperine S, Lelait L. Microstructure investigation of plasma-sprayed yttria partially stabilized zirconia TBC [J]. *J Eng Gas Turbine Power Trans*, 1994, ASM 116: 258—265.
- [5] Harmsworth P D, Stevens R. Microstructure of zirconia-yttria plasma-sprayed thermal barrier coatings [J]. *J Mater Sci*, 1992, 27: 616—624.
- [6] 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.
- [7] Diaz P, Ralph R, Edirisinghe M J. Transmission electron microscope characterization of a plasma-sprayed  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  thermal barrier coating [J]. *Materials Characterization*, 1998, 41: 55—67.
- [8] GAO Yang, LIANG Yong, SHI Changxu. Microstructure of laser remelted Ni-base alloy coating on stainless steel [J]. *J of Mater. Sci & Tech*, 1998, 14 (1): 49—52.
- [9] Movchan B A, Marinski G S. Gradient protective coatings of different application produced by EB-PVD [J]. *Surf Coat Technol*, 1998, 100—101: 309—315.
- [10] Herr W, Broszeit E. The influence of a heat treatment on the microstructure and mechanical properties of sputtered coatings [J]. *Surf Coat Technol*, 1997, 97: 335—340.
- [11] 高阳, 陈孟成, 等. 射频磁控溅射沉积热障涂层结构特征及高温氧化性能 [J]. *航空材料学报*, 2000, 20 (3): 61—65.

收稿日期: 2002-07-01

作者简介: 高阳 (1968—), 女, 博士, 高级工程师, 联系地址: 北京市清华大学材料系 (100084)。