

激光熔覆纳米 Al_2O_3 颗粒增强 Ni 基合金涂层 界面组织和高温热腐蚀性能

汪新衡¹, 钱书琨¹, 刘安民², 朱航生³

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

摘要: 目的 研究纳米颗粒对 Ni 基合金涂层抗热腐蚀性能的影响。方法 采用压片预置式激光熔覆工艺, 制备了纳米 Al_2O_3 颗粒增强的 NiCoCrAlY 合金涂层, 对熔覆层界面区组织及裂纹进行了显微分析, 进行了 1000 °C 高温熔盐热腐蚀性能试验。结果 加入纳米 Al_2O_3 颗粒的激光熔覆涂层界面区未出现明显缺陷, 其热腐蚀失重速率远远低于未加纳米颗粒的涂层, 腐蚀表面未出现严重的隆起和剥落, 腐蚀层深度小。结论 添加适量纳米 Al_2O_3 颗粒对 NiCoCrAlY 合金激光熔覆层界面区裂纹的形成有一定的抑制作用, 可使熔覆层的抗高温热腐蚀性能明显提高。

关键词: 激光熔覆; 纳米 Al_2O_3 颗粒; NiCoCrAlY 合金粉末; 界面组织; 界面裂纹; 高温热腐蚀性能
中图分类号: TG174.445; TG156.99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2013)06-0023-04

Interface Microstructure and High Temperature Corrosion of Nano- Al_2O_3 Particle Reinforced Ni-based Alloy Powder Laser Cladding

WANG Xin-heng¹, QIAN Shu-kun¹, LIU An-min², ZHU Hang-sheng³

(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 of Hengyang Fengshun Automobile Axle Co., Ltd, Hengyang 421001, China)

ABSTRACT: Objective In order to study the effects of nanoparticles on the hot corrosion resistance of Ni-based alloys cladding. **Methods** Nano- Al_2O_3 particles reinforced NiCoCrAlY alloy cladding was prepared using the tableting preset laser cladding process. The microstructure and interface cracks of cladding layer were analyzed, and high temperature corrosion was performed in the 1000 °C molten salt. **Results** The results showed that the laser cladding interface region prepared with addition of Al_2O_3 particles did not show obvious flaws, compared to the layer prepared without addition of nanoparticles, its hot corrosion weight loss rate was much lower, its corrosion surface did not show serious uplift and flake, and its corrosion depth was low. **Conclusion** Addition of appropriate amount of nano- Al_2O_3 particles had an inhibitory effect on the formation of cracks in the NiCoCrAlY alloy laser cladding interface region. And the high temperature corrosion resistance of the laser cladding layer was significantly improved.

收稿日期: 2013-07-08; 修订日期: 2013-08-18

Received : 2013-07-08; Revised: 2013-08-18

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基金资助(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 Hengyang Municipal Science and Technology Project(2012KJ32)

作者简介: 汪新衡(1971—), 男, 湖南祁阳人, 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, from Qiyang, Hunan, Master, Associate Professor, Research focus: toughening of metallic materials and its surface modification.

KEY WORDS: laser cladding; nano- Al_2O_3 particle; NiCoCrAlY alloy powder; interface microstructure; interface crack; high temperature corrosion

热腐蚀是燃气轮机等燃煤、燃油装置中热部件的主要失效形式,航空发动机以及发电厂燃气涡轮发动机中的高温部件同样发生硫酸钠或硫酸钠与氯化钠混合盐层热腐蚀^[1-3]。防止热腐蚀的主要措施之一就是涂层防护,因此研制出具有良好高温防护性能的热障涂层,已成为现代工业制造技术领域中的迫切任务。

与其他涂层制备技术相比较,激光熔覆技术具有冶金结合力强、组织细小致密、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^[4-8]。NiCoCrAlY 合金具有优良的高温防护综合性能,已成为目前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颗粒制备 NiCoCrAlY 复合涂层是激光制备技术难点之一,而且目前关于纳米颗粒增强 NiCoCrAlY 涂层的界面组织和裂纹,以及纳米颗粒对抗热腐蚀性能的影响机制研究较少^[9-12]。

文中采用新型压片预置式激光熔覆工艺,以纳米颗粒悬浮液为球磨介质制备出纳米粉体,研究了激光熔覆中添加纳米 Al_2O_3 颗粒及其含量对涂层组织、界面处裂纹以及高温热腐蚀性能的影响及影响机制。该研究不仅对于解决高性能热障涂层制备所面临的技术难题具有重要的理论意义和实用价值,而且对于完善和发展激光表面处理技术、纳米表面工程技术的理论和实践也都具有积极的作用。

1 试验

1.1 涂层制备

试验用基体材料为镍基高温合金 GH4037。熔覆材料为 NiCoCrAlY 合金粉末,粒度为 200 目。选用粒径为 20 nm 的 Al_2O_3 粉体作为纳米陶瓷颗粒增强组分。

以纳米 Al_2O_3 悬浮液为球磨介质,再添加微米 NiCoCrAlY 合金粉末,混合球磨 1 h,制备出含纳米 Al_2O_3 粉体的高分散性均匀复合粉体。将基体材料加工成 30 mm×30 mm×4 mm 试样,经喷砂、清洗后,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。激光熔覆设备选用 5 kW HJ-4 型横流 CO_2 激光器,单道扫描,用氩气保护熔池,光斑直径 $\phi 2 \sim 3$ mm,激光功率 1.0~1.2 kW,扫描速度 5 mm/s。

1.2 性能分析

采用 LEO1525 型扫描电子显微镜 (SEM) 对试样熔覆层进行显微组织观察;采用 ES-B 精密电子天平称

取试样高温热腐蚀前后的质量,计算质量变化;采用 D/max-r B X 射线衍射仪和 CSM950 型扫描电子显微镜分析热腐蚀产物的形貌、物相结构及元素分布。

高温热腐蚀实验的具体方案如下:用金相砂纸打磨熔覆试样表面,将其线切割成 3 mm×3 mm×4 mm 规格的小试样,再用丙酮清洗,除去表面的铁锈和油污,待干燥后,在涂层表面刷涂 70% Na_2SO_4 + 30% K_2SO_4 (以质量分数计)混合盐饱和水溶液,直到涂层表面获得一层均匀盐膜,涂盐量控制为约 3 mg/cm²。将涂盐膜小试样放入氧化铝坩锅,置于 MXX1400 箱式热处理炉内进行常压静态空气氛围下的热腐蚀。对三个小试样同时进行热腐蚀实验,实验温度为 1000 ℃,每次实验时间 10 h。腐蚀后,将试样取出并空冷,放入 100 ℃ 的沸水中浸泡 30 min,再放入干燥箱内干燥,取出,电子天平称量,得出三个试样质量变化的平均值。重复以上操作,对三个小试样继续进行涂盐热腐蚀,直至热腐蚀总时间为 100 h。

2 结果及分析

2.1 涂层界面区显微组织

未加以及添加不同量纳米 Al_2O_3 颗粒的激光熔覆涂层界面区 SEM 形貌如图 1 所示。可以看出,未加纳米颗粒时,涂层界面区为垂直于界面生长的枝晶组织,熔覆层为等轴晶组织,晶界上有少量的析出物,在靠近界面基体部位出现了粗大的沿晶裂纹,且裂纹一直扩展到涂层与基体的结合界面上。添加纳米 Al_2O_3 颗粒后,激光熔覆层的组织(图 1b,c,d)明显比未加纳米颗粒时(图 1a)要细小,其中又以添加 1.0% (文中纳米颗粒添加量均以质量分数计)时的组织细化最为显著(如图 1c 所示)。

对比图 1b,c,d 可见,激光熔覆中加入 0.5% 纳米 Al_2O_3 颗粒时,涂层界面区以及基体上都没有出现明显的裂纹,但产生了一些小孔洞;纳米 Al_2O_3 颗粒的加入量为 1.0% 时,涂层界面区以及基体上都没有出现裂纹和孔洞缺陷;纳米 Al_2O_3 颗粒加入量达到 1.5% 时,界面区没有出现缺陷,但在靠近界面处的基体上又出现了一些微小孔洞。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,如气孔或夹杂物等,在激光熔覆过程中的应力作用下逐渐扩展形成的。综合上述现象可知,激光熔覆时添加纳米 Al_2O_3 颗粒,对涂层界面区裂纹的产生有一定抑制作用,但纳米 Al_2O_3 颗

粒的加入量有一个最佳值。

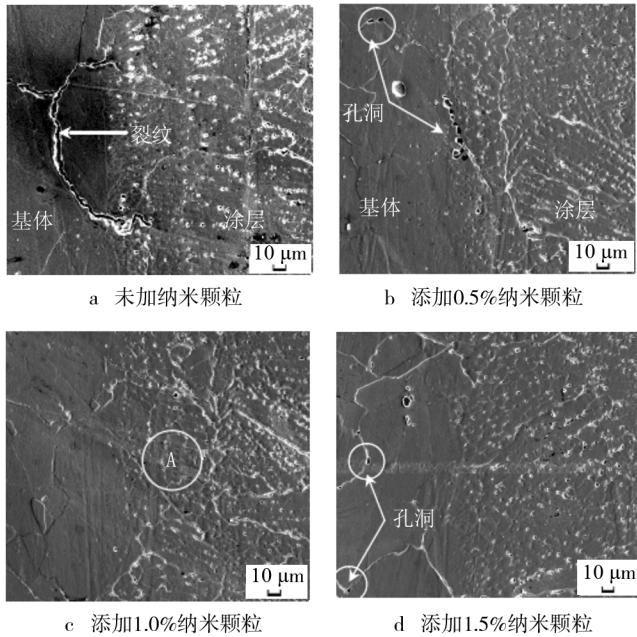


图 1 涂层界面区的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM micrographs of the laser cladding interface region

2.2 涂层的热腐蚀动力学

图 2 是激光熔覆涂层在 1000 ℃ 时的热腐蚀动力学曲线。可以看出,热腐蚀动力学曲线大体遵循抛物线规律。涂盐热腐蚀是一种加速腐蚀,起始阶段较短,氧化膜增重很快;氧化膜处于生长阶段后,增重速度放缓。

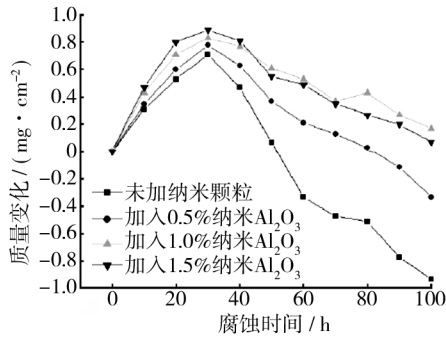


图 2 涂层的热腐蚀动力学曲线

Fig. 2 Hot corrosion kinetics of laser cladding

未添加纳米 Al_2O_3 颗粒的涂层在腐蚀过程中,前 30 h 表现出增重,后 70 h 则表现出失重特征,大约腐蚀 50 h 后,试样的质量迅速低于其腐蚀前的质量。这表明未加纳米 Al_2O_3 颗粒的涂层在 1000 ℃ 混合硫酸盐中的抗腐蚀性能较差。

添加纳米 Al_2O_3 颗粒涂层的热腐蚀动力学曲线显示出与未加纳米颗粒涂层相似的特征,即在高温热腐蚀过程中,前 30 h 表现出增重,后 70 h 表现出失重。不过在后 70 h 的热腐蚀中,加入纳米 Al_2O_3 颗粒的涂层的失重速率远远低于未加纳米颗粒的涂层。此外,

热腐蚀 100 h 后,只有加入 0.5% 纳米 Al_2O_3 颗粒的涂层质量稍低于腐蚀前,加入 1.0% 和 1.5% 纳米 Al_2O_3 颗粒的涂层质量均高于腐蚀前。这表明激光熔覆中添加纳米 Al_2O_3 颗粒,涂层的抗高温热腐蚀性能有较明显的提高。

2.3 涂层热腐蚀后的显微形貌

激光熔覆涂层在静态空气氛围下,于 1000 ℃ 高温熔盐中腐蚀 50 h 后的显微形貌如图 3 所示。可以看出,未加纳米颗粒涂层的表面出现了较多隆起和剥落(图 3a),表面腐蚀层深约 226 μm (图 3b)。这表明,未加纳米颗粒的涂层已经发生了严重腐蚀,与其热腐蚀动力学曲线的分析相吻合。

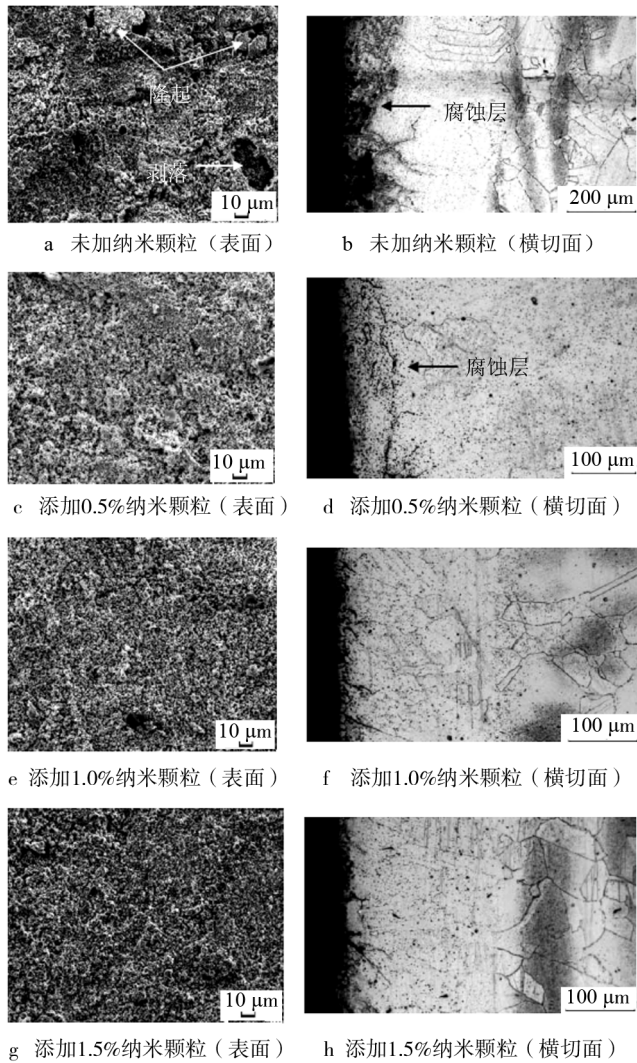


图 3 激光熔覆层热腐蚀 50 h 后的显微形貌

Fig. 3 Microscopic morphology of laser cladding after 50 hours of hot corrosion

加入纳米 Al_2O_3 颗粒的涂层表面没有出现与图 3a 相似的隆起和剥落。比较纳米 Al_2O_3 颗粒含量不同的三种涂层热腐蚀后的表面形貌,可以发现加入 0.5% 纳米 Al_2O_3 颗粒的涂层表面要比另外两种涂层稍显疏

松。此外,从横切面形貌还可以看出,添加纳米 Al_2O_3 颗粒的涂层与未添加纳米颗粒的涂层一样,在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 高温熔盐中腐蚀 50 h 后,都产生了表面腐蚀和晶间腐蚀,但前者的腐蚀层深度远小于后者。加入 0.5%, 1.0%, 1.5% 纳米 Al_2O_3 颗粒的涂层热腐蚀后,其腐蚀层深度分别为 108, 59, 73 μm 。上述结果与热腐蚀动力学曲线的分析也是一致的。

纳米 Al_2O_3 颗粒对涂层抗热腐蚀性能的改善,主要是由于:其一,纳米颗粒对涂层组织具有明显的细化作用,而且涂层中均匀分布的纳米颗粒还能够填充晶界空洞,明显降低涂层的孔隙度,提高了涂层的致密度,减少了热腐蚀过程中的腐蚀扩散通道,有效阻止了腐蚀介质的渗入;其二,纳米 Al_2O_3 颗粒对涂层中的微裂纹起到了定扎作用,阻止其扩展,也在一定程度上提高了涂层的抗热腐蚀性能^[13];其三,纳米颗粒细化组织,不仅降低了热腐蚀过程中 Cr 元素的消耗,而且提高了涂层表面腐蚀层的抗剥落性能。

2.4 涂层热腐蚀后的产物

激光熔覆涂层在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 高温熔盐中腐蚀 50 h 后的 XRD 图谱如图 4 所示。可以看出,未加纳米颗粒涂层热腐蚀后,表面产物主要由 $\gamma\text{-Ni}$, $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$, Cr_2O_3 , NiO 和 CrS 组成。腐蚀产物中含有 NiO 和 CrS ,说明涂层表面的 Cr_2O_3 膜在高温混合硫酸盐腐蚀中发生了碱性溶解,其反应见式(1)和(2)。

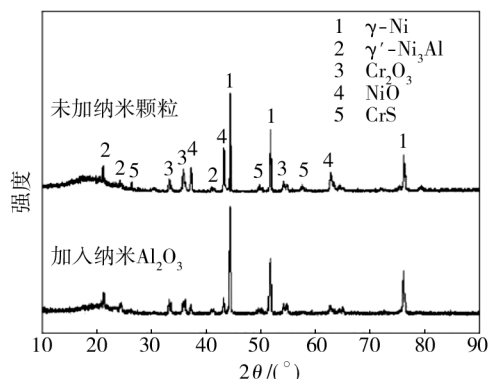
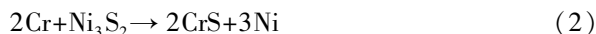
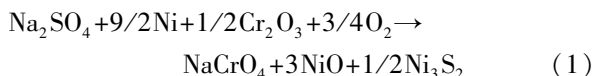


图4 激光熔覆层热腐蚀 50 h 后的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of the cladding layer after 50 hours of hot corrosion

从图 4 中还可以看出,加入纳米 Al_2O_3 颗粒的涂层和未加纳米颗粒的涂层热腐蚀后,表面的产物基本一样,但前者的 NiO 和 CrS 衍射峰强度均低于后者,这说明纳米 Al_2O_3 颗粒的加入对 Cr_2O_3 膜在硫酸盐作用下的碱性溶解有一定的抑制作用。这与前面热腐蚀动力学曲线及显微形貌的分析是一致的。

3 结论

1) 添加适量的 Al_2O_3 纳米陶瓷粉体,对激光熔覆 NiCoCrAlY 合金涂层的组织细化具有积极作用,对涂层与基体界面区裂纹的形成有一定的抑制作用。

2) 在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 熔盐中腐蚀 50 h 后,未加纳米颗粒的涂层表面出现了大量的剥落和隆起,腐蚀层的深度达 226 μm ;加入纳米 Al_2O_3 颗粒的涂层表面均未出现剥落和隆起,其腐蚀层的深度仅为未加纳米颗粒涂层的 26% ~ 47%。在本试验条件下,添加 1% 的纳米 Al_2O_3 颗粒获得的激光熔覆层抗热腐蚀性能最佳。

3) 向激光熔覆 NiCoCrAlY 合金涂层中加入纳米 Al_2O_3 颗粒,纳米 Al_2O_3 颗粒对 Cr_2O_3 膜在硫酸盐作用下的碱性溶解有一定的抑制作用。

参考文献

- [1] 张允书,史良权,李选明,等. 碱金属硫酸盐沉积引起的铁基合金在中温下的热腐蚀[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1992, 4(4): 250—257.
ZHANG Yun-shu, SHI Liang-quan, LI Xuan-ming, et al. Alkali Sulfate Deposits Induced Hot Corrosion of Iron Based Alloys at Intermediate Temperatures [J]. Corrosion Science, 1992, 4(4): 250—257.
- [2] 赵德夜. 海洋环境下燃气轮机涡轮叶片的热腐蚀与防护[J]. 装备环境工程, 2011, 8(5): 100—103.
ZHAO De-zi. Hot Corrosion and Protection of Gas Turbine in Marine Environment [J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(5): 100—103.
- [3] 娄学明,孙文儒,郭守仁,等. IN718 高温合金热腐蚀行为及其对力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(2): 259—263.
LOU Xue-ming, SUN Wen-ru, GUO Shou-ren, et al. Hot Corrosion Behavior of IN718 Alloy and Its Effect on Mechanical Properties [J]. Metal Materials and Engineering, 2008, 37(2): 259—263.
- [4] 刘纯波,林峰,蒋显亮. 热障涂层的研究现状与发展趋势[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(1): 1—13.
LIU Chun-bo, LIN Feng, JIANG Xian-liang. Current State and Future Development of Thermal Barrier Coating [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(1): 1—13.
- [5] 王彬,苏艳. 铝合金大气腐蚀行为及其防腐措施研究进展[J]. 装备环境工程, 2012, 9(2): 64—67.
WANG Bin, SU Yan. Research Progress in Atmospheric Corrosion Behavior and Anticorrosion Measures of Aluminum Alloy [J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(2): 64—67.

响,喷淋压力对侧蚀量影响较大,其次是掩膜间隙和 HNO_3 浓度。

4) 最优工艺为: HNO_3 浓度 1.8 mol/L, 喷淋压力 0.2 MPa, 掩膜间隙 50 μm , 加工时间 2 min。

参考文献

- [1] 汤勇,周明,韩志武,等. 表面功能结构制造研究进展[J]. 机械工程学报,2010(23):93—105.
TANG Yong, ZHOU Ming, HAN Zhi-wu, et al. Recent Research on Manufacturing Technologies of Functional Surface Structure [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2010 (23): 93—105.
- [2] ÇAKIR O, TEMEL H, KIYAK M. Chemical Etching of Cu-ETP Copper[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 162: 275—279.
- [3] 李佳,李德良,莫凌. 硝酸型酸性蚀刻液蚀刻工艺的研究[J]. 表面技术,2010,39(3):87—89.
LI Jia, LI De-liang, MO Ling. The Study of Etching Process with Nitric Acid Etching Solution [J]. Surface Technology, 2010, 39(3): 87—89.
- [4] LEGNANI G, TOSI D, FASSI I, et al. The “Point of Isotropy”

and Other Properties of Serial and Parallel Manipulators [J]. Mechanism and Machine Theory, 2010, 45 (10): 1407—1423.

- [5] 张育胜. 平滑陡直的 Si 深槽刻蚀方法[J]. 半导体技术, 2009(3): 214—216.
ZHANG Yu-sheng. The Etching Method of Smooth Steep Si Deep Groove [J]. Semiconductor Technology, 2009 (3): 214—216.
- [6] 陈珊,李国明,常万顺,等. NaCl 溶液 pH 值对 5083 铝合金腐蚀的影响研究[J]. 装备环境工程,2011,8(5):5—7.
CHEN Shan, LI Guo-ming, CHANG Wan-shun, et al. The Study on the Impact of NaCl Solution pH on 5083 Corrosion [J]. Equipment Environment Engineering, 2011, 8 (5): 5—7.
- [7] 汤永本. 提高印制板线路的精细度[J]. 电子工业专用设备,1992,21(1):35—37.
TANG Yong-ben. Improving the Fineness of PCB Circuit [J]. Electronic Equipment, 1992, 21 (1): 35—37.
- [8] 孙振起,黄明辉. 正交试验法优化铝锂合金表面处理工艺研究[J]. 表面技术,2011,40(3):68—70.
SUN Zhen-qi, HUANG Ming-hui. The Study of Aluminum-Lithium Alloy Surface Treatment Process in Orthogonal Test [J]. Surface Technology, 2011, 40(3): 68—70.

(上接第 26 页)

- [6] 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.
- [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] 高阳,潘峰,佟百运,等. 铜基材上热障涂层的激光熔覆[J]. 中国有色金属学报,2003,13(2):315—318.
GAO Yang, PAN Feng, TONG Bai-yun, et al. Thermal Barrier Coatings by Laser on Cu Substrate [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13 (2): 315—318.
- [9] 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 NiCoCrAlY Coating [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39 (2): 189—192.

- [10] 任鑫. 渗铝改性离子镀 NiCrAlY 涂层的高温热腐蚀行为[J]. 表面技术,2008,37(4):1—3.
REN Xin. Hot Corrosion Behavior of an Ion Plating NiCrAlY Coating with Aluminizing [J]. Surface Technology, 2008, 37 (4): 1—3.
- [11] 张大伟,童盛煌,竺伟波,等. 纳米 Al_2O_3 对 Ni 基合金激光熔覆层干滑动磨损性能的影响[J]. 热加工工艺,2011,40(2):112—114.
ZHANG Da-wei, TONG Sheng-huang, ZHU Wei-bo, et al. Influence of Nano- Al_2O_3 on Dry-slide Wear Property of Ni-based Alloy Coating Prepared by Laser Cladding [J]. Hot Working Technology, 2011, 40 (2): 112—114.
- [12] 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.
- [13] 陈劲松,乔斌,杨建明,等. 激光重熔对纳米 Ni- Al_2O_3 复合镀层耐腐蚀性能的影响[J]. 热加工工艺,2011,40(20):119—121.
CHEN Jin-song, QIAO Bin, YANG Jian-ming, et al. Effect of Laser Remelting on Corrosion Resistance of Ni- Al_2O_3 Nanocomposition Coating [J]. Hot Working Technology, 2011, 40 (20): 119—121.