

机械合金化法制备碳钢管内壁 NiCrAlY 涂层及激光重熔

沈以赴 唐忠婷 冯晓梅

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京, 211106)

摘要: 利用行星球磨原理, 以 NiCrAlY 粉末为原料, 采用机械合金化(MA)工艺在碳钢管状零件内壁制得 NiCrAlY 合金涂层, 并利用 CO₂ 激光器对涂层进行激光重熔处理。采用 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电镜分析(SEM)、能谱分析(EDS)及维氏硬度试验研究了激光重熔前后涂层的显微组织及性能变化。结果表明, 在球磨转速为 400 r/min, 球磨时间为 10 h 的工艺条件下, 在零件内表面形成结合性较好的涂层, 其厚度约为 40 μm; 激光重熔后, 其组织结构更均匀致密。

关键词: NiCrAlY; 机械合金化; 激光重熔; 涂层

中图分类号: TG174.445

文献标识码: A

文章编号: 1005-2615(2011)06-0832-05

Mechanically Alloyed and Laser Remelted NiCrAlY Coatings on Inner Surface of Carbon Steel Tubular Components

Shen Yifu, Tang Zhongting, Feng Xiaomei

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

Abstract: A novel mechanical alloying (MA) method is developed to prepare NiCrAlY coatings on the inner surface of a tubular component using a planetary ball mill. A CO₂ laser is applied to remelt the mechanically alloyed coating. The phase constitution, microstructure, composition and microhardness of the as-coated and laser remelted coatings are investigated by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and hardness testing. The results reveal that the NiCrAlY coating with a thickness of 40 μm is successfully deposited on the substrate by setting a bowl rotation speed of 400 r/min and a ball milling time of 10 h. The laser remelting resulted in significant dilution of coating due to inter diffusion of atoms. After laser remelting, a denser and more homogeneous structure is obtained.

Key words: NiCrAlY; mechanical alloying; laser remelting; coating

机械合金化(Mechanical alloying, MA)技术是一种将不同材料的混合粉末在高速球磨机中球磨, 制备均匀粉末混合物或化合物的固态粉末加工技术^[1-2]。在制粉的球磨工艺过程中往往会出现球磨罐内壁上金属颗粒粘附和沉积的现象^[3]。一般说来, 在球磨过程中需要避免这一现象的发生, 但是, 从另一方面考虑, 利用粉末在球磨罐内壁的粘附、

沉积现象有望在管状零件内表面上制备涂层^[4-5]。

在实际应用中, 用于航天、航空、燃气发电、化工、冶金等众多领域的管状零件常常工作于高温、高压环境下, 易发生严重腐蚀^[6], 因此, 在管状零件内壁制备保护性的涂层就显得非常必要。陶瓷涂层因其具有优越的热障作用而备受现代工业青睐, 但是陶瓷与金属基体的热膨胀系数相差甚远又直接

影响了涂层的性能^[7],使用MCrAlY型涂层做粘结层能很好地解决这一问题。MCrAlY型涂层不仅能够用作热障涂层(Thermal barrier coatings, TBCs)系统的金属粘结层,还能用作单独的高温防护涂层,大大提高了零件的抗高温氧化性能^[8-10]。然而,传统的表面涂层技术大多只能用于板状或薄片状零件,对在管状零件内壁制备涂层有很大的限制。而机械合金化技术,由于其独特的工作原理,使利用粉末颗粒在管状零件内壁形成涂层来保护和强化管状零件的内表面成为可能^[11-13],实现涂层的低温高能球磨制备,结合激光重熔技术,还可进一步改善材料的表面性能,如抗腐蚀性和耐磨损性等^[14]。

在本文中,利用机械合金化原理将NiCrAlY粉末沉积到碳钢管状零件内表面,并随后利用CO₂激光器对其进行激光重熔,分析对比激光重熔前后试样的微观结构、相组成、涂层成分和显微硬度,并探讨激光重熔对涂层组织性能的影响。

1 实验方法

实验在Pulverisette 6单罐行星式高能球磨机中进行,设置球料比为10:1,转速400 r/min,球磨时间10 h。使用的球磨罐为不锈钢材质,并事先在罐内壁高度方向上的中部位置处线切割加工出尺寸为30 mm×20 mm×6 mm且对称分布的两个槽,并将材质为Q235碳钢的基体材料切割成与槽相同大小的长方体,经打磨抛光处理后用AB胶将其固定在球磨罐中已加工好的槽内;选用纯度为99.9%的商用YF-17粉末(Ni-5Al-17Cr-2Y₂O₃, NiCrAlY)作为原始粉末,并将25 g粉末与不锈钢磨球一同放入球磨罐内,将球磨罐密封并安装于支撑盘上后开始球磨,其过程如图1所示。实验在室温条件下进行,并采用球磨5 min,空冷10 min的球磨方式。球磨结束后将制备的两块涂层试样取下,并经除油处理后利用SLCF-X12×25型CO₂激光器对其中一块试样进行激光重熔,激光工艺参数如表1所示,工艺过程中采用氩气保护。将重熔前后两块试样进行线切割获得截面试样,并按规定程序制备出金相试样。

采用Bruker D8 Advance型X射线衍射(XRD)仪对激光重熔前后的截面试样进行物相分

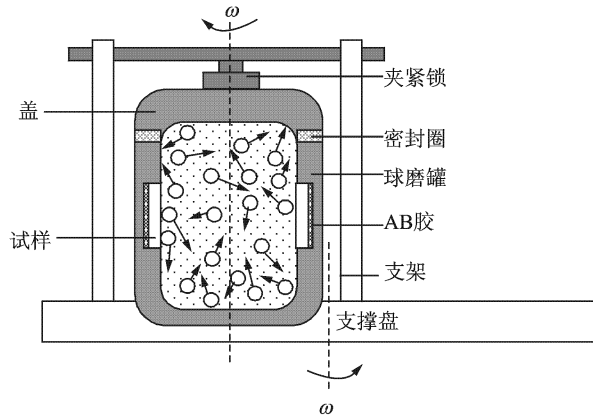


图1 球磨过程示意图

析。截面试样的显微组织利用Quanta 200型扫描电镜(SEM)来表征;其化学成分分布利用X射线能量散射谱(EDS)表征。试样显微硬度采用HXS-1000型显微硬度测试仪测定,载荷为0.1 kg,保压时间为15 s。

2 实验结果和分析

2.1 物相分析

图2所示为机械合金化法所制备的涂层试样及其经激光重熔后所获得试样的X射线衍射图谱。由图2中线条a可知,在本实验条件下,NiCrAlY合金粉在磨球作用下沉积在Q235基体表面。机械合金化法制备的涂层中含有原始粉末的Ni,Cr,Ni₃Al相和NiFe相,而激光重熔后,如图2中线条b所示,重熔层中可以检测到Ni,Cr,NiFe相和Fe,但Ni₃Al相无法测得。由此可以推断,激光重熔过程中Al元素损失了,其原因可能是激光产生的高温作用下低熔点的Al元素蒸发和Al元素在激光重熔过程中发生的稀释使XRD谱中无法检测到其衍射峰。

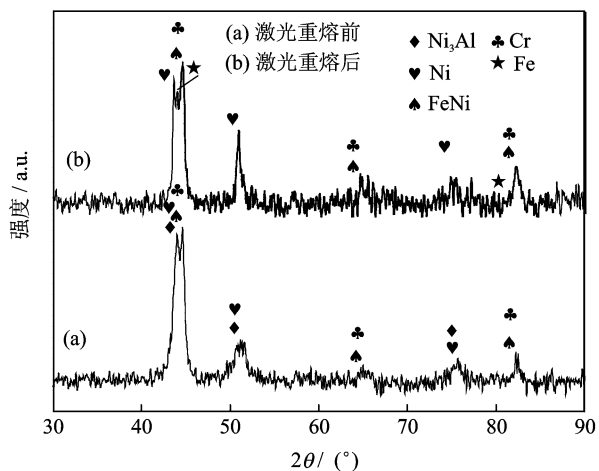


图2 激光重熔前后涂层的X射线衍射分析图谱

表1 激光重熔工艺参数

| 激光功率/ W | 光斑直径/ mm | 扫描速率/ (mm·s ⁻¹) | 搭接率/% |
|------------|-------------|--------------------------------|-------|
| 800 | 3 | 1 | 20 |

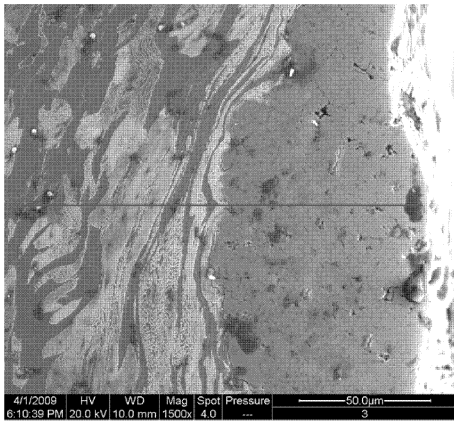
2.2 显微组织及成分分析

图3为机械合金化法制备的NiCrAlY涂层试样及其激光重熔后的试样的截面显微组织。由图3(a)可见,球磨后的基体表面形成了一层厚度不均匀的涂层,其平均厚度约 $40\ \mu\text{m}$,且涂层致密性较好。涂层以下的基体发生了强烈的塑性变形,在显微形貌上表现为基体表面产生流变条纹。基体变形程度随距合金层表面距离的增加逐渐减小,并最终趋于原始状态。为了进一步研究球磨后形成的涂层的元素分布,沿涂层厚度方向作能谱分析,如图3(b)所示。由图可见,从表面到距表面约 $30\ \mu\text{m}$ 的范围内,合金层元素含量基本保持一致,合金层成分分布均匀,因此可以说明球磨后基体表面形成了成分均一的NiCrAlY涂层;在距离涂层表面 $30\sim 40\ \mu\text{m}$ 出现了一个元素含量过渡区,其中Ni元素的原子百分含量由最初的约55%急剧减少到10%并最终趋于0,Cr,Al,Y等元素的原子百分含量也同时减少,并在距表面约 $35\ \mu\text{m}$ 处基本无法检测到,而Fe元素的原子百分含量在这个过渡区内从最初的约10%急剧增加,到距表面约 $38\ \mu\text{m}$ 处,检测结

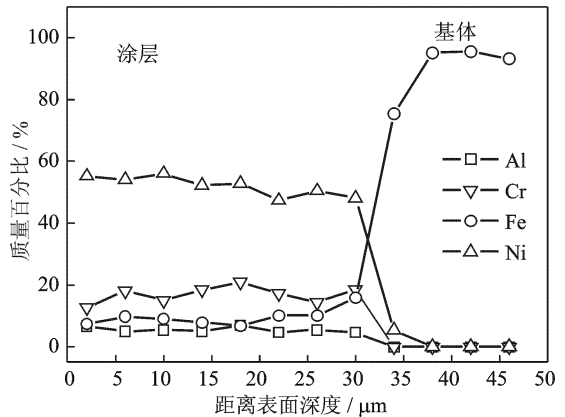
果表明此处已经完全是基体。结合图2的XRD分析结果可以说明,在这个过渡区内,原子间的互相扩散导致了NiFe相的形成。

行星球磨过程中,球磨罐内壁承受强烈的冲击作用,基体表面发生强烈的塑性变形,同时基体表面的活性提高,部分NiCrAlY粉末吸附至基体表面;磨球在球磨罐中运动的时候与球磨罐内壁之间除了有碰撞作用之外还有一定的搓揉作用,在这双重作用下,已吸附至基体表面的粉末颗粒被挤压或锻打而挤入基体表面,与基体之间发生冷焊作用,为基体与粉末颗粒之间的元素扩散提供可能。继续球磨,不断重复吸附与冷焊的过程,则实现了合金层在基体表面的沉积。

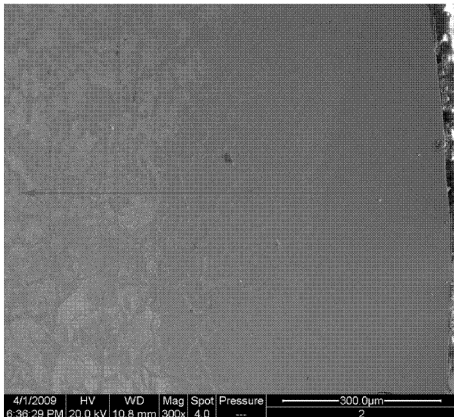
图3(c)所示为激光重熔后NiCrAlY涂层的SEM图片。从图中可以明显看到重熔前基体因塑性变形而产生的流变条纹完全消失,原来的基体与涂层界面消失,重熔层与基体形成了良好的冶金结合,明显提高了重熔层与基体的结合程度。此外,重熔层的组织结构较重熔前更为均匀致密。通过图3(d)的EDS分析重熔后涂层中的元素含量分布发现合金



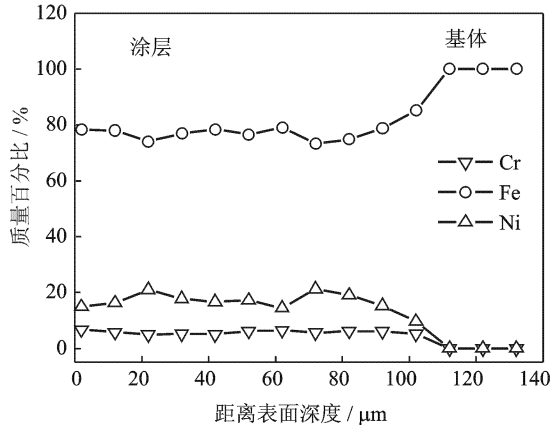
(a) MA试样截面SEM图



(b) MA试样截面元素分布



(c) 重熔后试样截面SEM



(d) 重熔后试样截面元素分布

图3 NiCrAlY涂层的截面SEM图及合金元素能谱分析

层元素百分含量较重熔前有大幅降低,Ni元素的原子百分含量从约55%减少到约20%,Cr元素的原子百分含量由原来的约17%减少到约8%,Al元素无法检测到,而Fe元素的原子百分含量则由重熔前的约10%增加到约80%,与此相对的是涂层的厚度显著增加,达到约110 μm 。激光重熔时,富Fe的基体中Fe元素熔入到涂层中产生的稀释作用是造成激光重熔后元素百分含量发生改变的主要原因。

2.3 显微硬度测试

图4示出了激光重熔前后截面试样的显微硬度分布。由图可知,机械合金化制备的涂层的最大硬度值达到 $\text{HV}_{0.1}634$,约为基体硬度的3倍;沿涂层表面至基体方向,试样显微硬度逐渐减小。其原因在于,球磨过程中,球磨罐内表面不断承受磨球的冲击作用而产生加工硬化效应,这一效应随表面至基体深度增加而逐渐减少。同时,球磨过程中产生的局部温升可能会导致已形成的合金层内组织发生再结晶作用,在基体变形区内,由于强烈的塑性变形引起的形变强化作用也因为塑性变形量随深度减少而减弱,显微硬度逐渐减少至基体硬度。从合金层硬度变化也可以看出,合金层与基体的结合力很高。一方面,由于强烈塑性变形引起的形变强化作用可提高合金层与基体的结合力;另一方面结合区域形成的复相强化也是提高该区域硬度、强度的主要因素。

经激光重熔后,涂层的显微硬度分布发生了较大的改变,其显微硬度最高值出现在距离表面50~70 μm 处,为 $\text{HV}_{0.1}566$,并且随距表面距离的增加逐渐减少至基体原始硬度,而在表面至50 μm 范围内涂层显微硬度值较重熔前显著降低,最低值约为 $\text{HV}_{0.1}222$,引起合金层至基体硬度值改变的原因和合金层化学成分、显微组织的变化有关。激光重熔后合金层至基体硬度值变化的两个显著特点是,一方面合金层硬度大幅度减低,但仍高于基体硬度;另一方面,次表层即热影响区层硬度大幅度提高。合金层硬度大幅度减低的主要原因是,形变强作和复相强化作用基本消失,只表现出固溶强化、细晶强化和第二相强化。重熔之前涂层的高显微硬度主要是因为涂层中有大量的空位、位错等缺陷且涂层中有大量内应力,重熔后这些缺陷消失,内应力释放,复相强化演变为第二相强化,涂层显微硬度最大值下降。在这个区域内,虽然硬度下降很多,但伴随致密度的提高和强化机制的演变,可能对提高表层的强韧性有利。在距表面约110 μm 的重熔层与

基体结合界面处,显微硬度值为 $\text{HV}_{0.1}477$,明显高于基体原始硬度。这是因为激光在对涂层进行重熔时,界面附近的基体虽然未受激光直接重熔作用,但却处于激光热影响区内^[15],受到激光重熔产生的热效应的影响,次表层淬硬组织的形成使该区域显微硬度值明显升高。

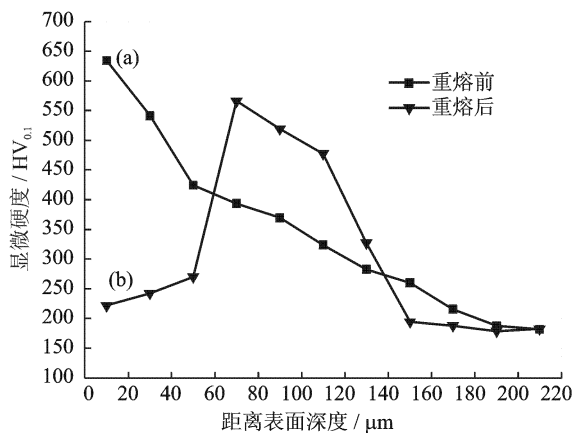


图4 激光重熔前后涂层截面的显微硬度分布

3 结 论

(1)在转速400 r/min,球磨时间10 h的球磨工艺条件下,可以通过机械合金化方法在碳钢管状零件内表面制得一层厚度不均匀的NiCrAlY涂层,其平均厚度约为40 μm 。涂层与基体的界面结合良好,涂层成分分布均匀且涂层中有NiFe相形成。

(2)机械合金化制备的涂层,其表面硬度极值达到 $\text{HV}_{0.1}634$,约为基体硬度的3倍;界面结合处的硬度呈现梯度变化,对合金层起到良好的支撑作用。合金层中的强化机制主要是形变强作和复相强化。

(3)激光重熔后,重熔层与基体形成了良好的冶金结合,组织结构更为均匀致密,涂层质量得到了提高,且激光重熔后涂层厚度增加,涂层元素发生了稀释作用,伴随涂层显微组织的变化和强化机制的演变,表层至基体硬度变化规律表现出表层高于基体,次表层显著升高的现象。

参考文献:

- [1] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling [M]. New York, USA: Marcel Dekker, 2004
- [2] Takacs L. Self-sustaining reaction induced by ball milling[J]. Progress in Materials Science, 2002, 47 (4): 355-414.
- [3] Romankov S, Komarov S V, Hayashi N, et al. Effect of temperature on deposition of LaPO_4 coatings

- produced by ultrasonic-based coating process on steel substrates [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(17): 4285-4290.
- [4] Sun H Q, Shi Y N, Zhang M X. Wear behavior of AZ91D magnesium alloy with a nanocrystalline surface layer [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(13): 2859-2864.
- [5] Sun H Q, Shi Y N, Zhang M X. Surface alloying of an Mg alloy subjected to surface mechanical attrition treatment [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(16): 3947-3963.
- [6] 刘纯波, 林锋, 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.
- [7] 陈展琰, 陈文华, 王蕾. 热障陶瓷梯度涂层材料的工艺及组织研究[J]. *南京航空航天大学学报*, 1996, 28(2): 211-218.
- [8] Zhang Y J, Sun X F, Zhang Y C. A comparative study of DS NiCrAlY coating and LPPS NiCrAlY coating [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 360(1/2): 65-69.
- [9] Bose S, DeMasi-Marcin J. Thermal barrier coating experience in gas turbine engines at Pratt & Whitney [J]. *Thermal Spray Technol*, 1997, 6(1): 99-104.
- [10] Czech N, Schmitz F, Stamm W. Microstructural analysis of the role of rhenium in advanced MCrAlY coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 76/77(1): 28-33.
- [11] 黄真, 沈以赴, 朱永兵, 等. 低碳钢表面Cr合金层的低温高能球磨制备[J]. *兵器材料科学与工程*, 2008, 31(2): 54-57.
- [12] 黄真, 沈以赴. 稀土对机械合金化制备碳钢表面铬合金层的影响[J]. *钢铁研究学报*, 2009, 21(7): 28-32.
- [13] Gu D D, Shen Y F. Microstructures and properties of high Cr content coatings on inner surfaces of carbon steel tubular components prepared by a novel mechanical alloying method [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 256(1): 223-230.
- [14] 田宗军, 王东生, 沈理达, 等. TiAl合金表面激光重熔陶瓷涂层组织及耐磨性能[J]. *南京航空航天大学学报*, 2009, 41(3): 348-353.
- [15] Yao J H, Ma C N, Gao M X, et al. Microstructure and hardness analysis of carbon nanotube cladding layers treated by laser beam [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(6): 2854-2858.