

高频感应辅助激光熔覆 MCrAlY 涂层的 微观组织及其抗氧化性能

高雪松^{1,2} 田宗军^{1,2} 黄因慧^{1,2} 刘志东^{1,2} 沈理达²

(1. 南京航空航天大学江苏省精密与微细制造技术重点实验室, 南京, 210016;

2. 南京航空航天大学机电学院, 南京, 210016)

摘要:利用高频感应辅助激光熔覆技术在镍基高温合金表面制备了 MCrAlY 涂层, 与激光直接熔覆制备的 MCrAlY 涂层进行对比研究。采用扫描显微镜、X 射线衍射仪及能谱仪对涂层的微观形貌和组织结构进行了分析。结果表明, 在高频感应辅助的作用下, 涂层的温度场发生了改变, 温度梯度降低, 涂层中的 Al 元素有充分的时间上浮, 在涂层表面形成了大量的 Al_2O_3 陶瓷相, 使得涂层的抗氧化性能明显提高。同时, 涂层的横截面呈现网状结构, 其主相仍以 γ -NiCo 相为主, 而 Y 元素在黑色区域为富集形态, 可以净化晶界, 减少由晶界产生内应力, 改善涂层的成型性能。

关键词: MCrAlY; 高频; 激光熔覆

中图分类号: TG156.99

文献标识码: A

文章编号: 1005-2615(2012)01-0037-06

Microstructure and Anti Oxidation of MCrAlY Coating by High-Frequency Induction Aided Laser Cladding

Gao Xuesong^{1,2}, Tian Zongjun^{1,2}, Huang Yinhui^{1,2}, Liu Zhidong^{1,2}, Shen Lida²

(1. Jiangsu Key Laboratory of Precision and Micro-Manufacturing Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 210016, China; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 210016, China)

Abstract: MCrAlY coating on the Ni-base superalloy surface by the high frequency induction assisted with laser cladding technology is compared with MCrAlY coating on the Ni-base superalloy surface directly by laser cladding. The micro-morphology and composition of the laser sintered samples are characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the temperature field of the MCrAlY coating is changed by the high-frequency induction. Consequently, the temperature gradient decreases and the Al element of coating has enough time to float. Finally, a large number of Al_2O_3 ceramics form on the coating surface, thus improving the coating oxidation. Meanwhile, the cross-section of coating presents a network structure, but the main phase is still γ -NiCo, and the Y element presents an enrichment patterns in the black area. All these can reduce the internal stress generated by the grain boundary and improve the performance of the coating forming.

Key words: MCrAlY; high-frequency; laser cladding

镍基高温合金是目前航空航天应用最多的高温合金材料, 具有良好的高温强度, 被广泛应用于

航空航天等高温环境中。但伴随着发动机进口温度等工作要求不断提升, 单独的镍基高温合金很难满

基金项目: 国家自然科学基金(50305010)资助项目; 江苏省自然科学基金重点(BK2004005)资助项目。

收稿日期: 2011-06-17; **修订日期:** 2011-09-08

通讯作者: 黄因慧, 男, 教授, 博士生导师, E-mail: hyhlib@nuaa.edu.cn。

足未来工作的要求^[1]。MCrAlY(其中M=Ni,Co,Fe)系合金材料由于具有优良的抗高温氧化性能和抗高温腐蚀性能而被用来作为镍基高温合金的防护涂层,使高温合金的工作寿命得以延长^[2]。

激光熔覆 MCrAlY 涂层具有与高温合金结合强度高、致密度高、晶粒小等优点,使之成为制备 MCrAlY 涂层的最理想的技术之一^[3-4]。但激光熔覆过程中,由于高温梯度及材料之间的性能差异,使涂层很容易产生微裂纹,严重地影响了涂层的熔覆质量及应用^[5]。

本文利用高频感应辅助激光熔覆技术在镍基高温合金基体上制备了 MCrAlY 涂层。借助于 SEM,EDS,XRD 等手段,分析高频感应辅助技术在熔覆过程中的优势,为进一步完善激光熔覆 MCrAlY 涂层奠定基础。

1 实验材料及方法

实验采用的基体材料为 GH4169 镍基高温合金,其规格为 4 cm×4 cm 的试件。涂层材料为北京矿冶研究总院金属材料所生产的 NiCoCrAl 合金粉末,成分为 Ni-20Co-18Cr-15Al-2Y₂O₃(质量百分比),粒度为 45~105 μm。

激光熔覆设备为 SLCF-X12×25 型多功能 CO₂ 激光加工机床,加工功率为 1 000 W,扫描速率 0.7 m/min,光斑直径 1 mm。高频感应加热设备为 HFP-30 型高频加热机,振荡频率为 100 kHz,可使表面加热至 1 000 °C。其熔覆过程原理如图 1 所示。

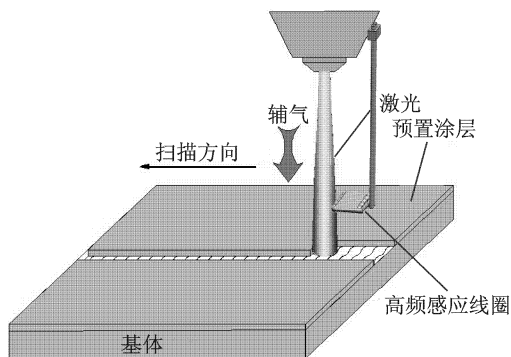


图1 高频感应辅助激光熔覆过程原理图

激光熔覆主要是利用高频感应无接触加热的原理,将感应线圈与激光源同步作用,可以在激光加热的位置起到预热缓冷的作用。

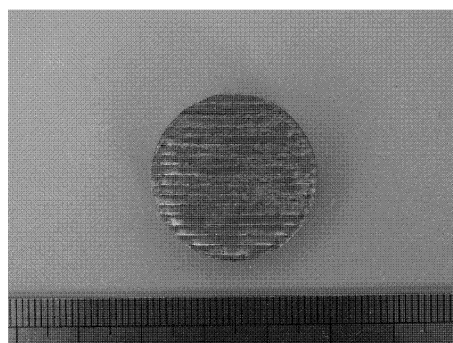
为了更好地观察实验结果,本文制备了激光直接熔覆试样(简称M1)和 高频感应辅助熔覆试样(简称M2),以使两者进行对比。采用照相机和扫描

电镜(Scanning electron microscope, SEM)分别对涂层的宏观和微观组织进行形貌观察。

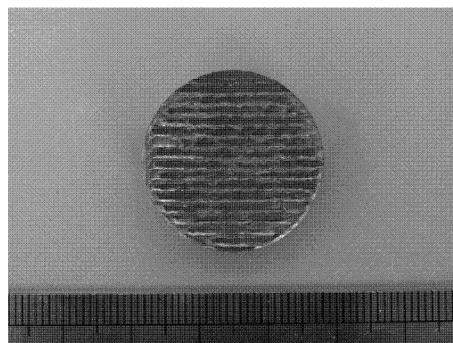
2 实验结果及分析

2.1 MCrAlY 表面微观结构

图 2 所示为 MCrAl-Y₂O₃ 涂层试样形貌的照片。从图中可以看出,两种试样的熔覆表面成形较好,留有典型的激光扫描特征纹路。但相比图 2(a),M2 试样表面明显发黑(图 2(b)),说明在高频感应辅助过程中,材料的相结构发生了一定的变化。



(a) 激光熔覆

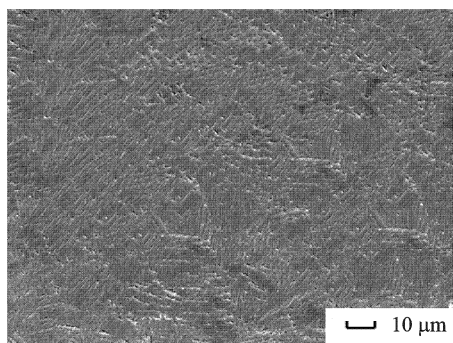


(b) 高频感应辅助

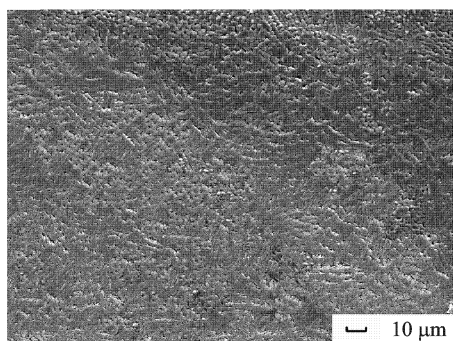
图2 MCrAl-Y₂O₃ 涂层试样形貌

图 3 所示为激光熔覆 MCrAl-Y₂O₃ 涂层的表面微观形貌图。图 3(a) 为 M1 试样的表面微观形貌,在激光的直接作用下,涂层组织结构致密,呈明显的枝晶状结构,其生长方向受到温度场梯度的影响,与激光的扫描方向相同。M2 试样的表面微观形貌如图 3(b) 所示,在高频感应辅助作用下,涂层表面不同于 M1 试样单一的枝晶结构,而是转变为由颗粒状和枝晶状共同组成的涂层结构。

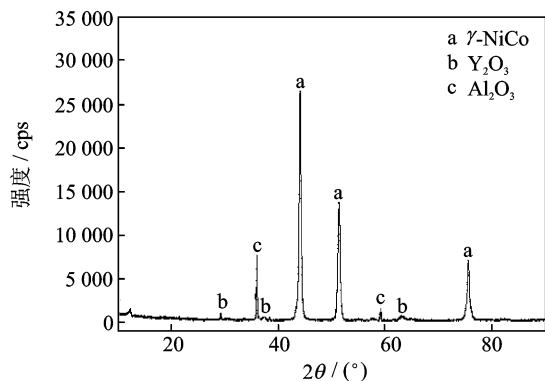
在激光熔覆的过程中,由于高频感应辅助的作用,MCrAl-Y₂O₃ 涂层中各材料成分可能会发生相应改变。激光熔覆 MCrAl-Y₂O₃ 涂层的表面 X 射线衍射谱如图 4 所示。图 4(a) 为 M1 试样的 XRD 衍射



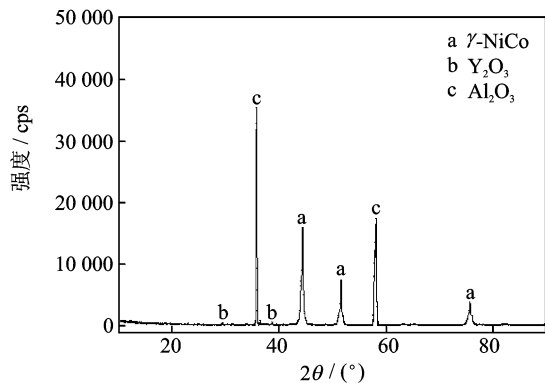
(a) M1试样



(b) M2试样

图3 激光熔覆MCrAl-Y₂O₃涂层的表面微观形貌图

(a) M1试样



(b) M2试样

图4 激光熔覆MCrAl-Y₂O₃涂层的表面X射线衍射谱

谱,其主相为 γ -NiCo, Y₂O₃以弥散相分布在涂层中,在激光的快速加热作用下, MCrAl-Y₂O₃中的

Al元素与氧反应,在表面生成了一定数量的Al₂O₃相。图4(b)为M2试样的XRD衍射谱,相比图3(a),在激光与高频感应共同的作用下,M2试样表面中Y₂O₃相成分仍相对稳定,而 γ -NiCo相明显减少,相对Al₂O₃相比比例明显增加。结合图3(b),其表面的颗粒状与陶瓷相Al₂O₃相吻合。而Al₂O₃相的存在可以大大提高涂层的抗氧化和耐腐蚀性能^[6]。

图5为MCrAl-Y₂O₃涂层表面到基体结合界面处的Al元素线扫描结果。分析图5可知,M1试样中Al元素在接近涂层表面时出现微量下降,而在涂层表面处Al元素呈上升趋势,结合图4的XRD图谱可知,Al元素出现波动变化主要是由于在激光熔覆过程中将产生熔池,而由于反应快速地从固态转变为液态,熔池中将会产生较大的毛细张力,而在该过程中,Al元素的自身密度轻,在毛细张力的作用下上浮,在涂层表面处Al元素在涂层表面形成了Al₂O₃,表面的Al元素形成空位,而下方的Al元素逐渐上浮补充空位,所以Al元素的含量在接近涂层表面处形成一定的梯度变化。M2试样中的Al元素在接近涂层表面时含量明显下降,而在涂层表面Al元素出现富集现象,根据图4的XRD图谱可知,是其表面的Al₂O₃含量明显增加的缘故。

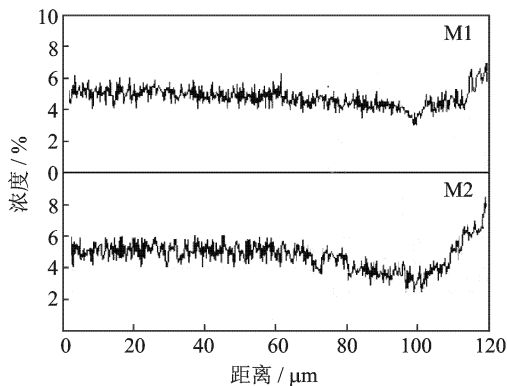


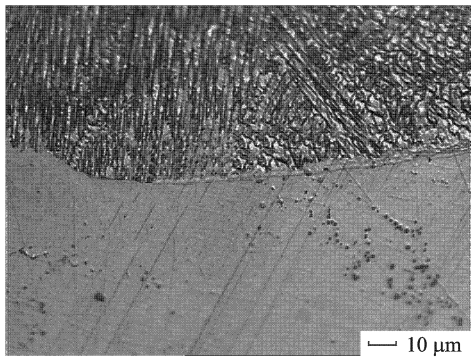
图5 基体结合界面到涂层表面的Al元素线扫描

激光与高频感应相互作用时,其温度场将产生变化,由于高频感应的表面缓冷作用,温度场梯度有所减小,激光作用的熔池时间将延长,熔池中的Al元素仍有充分的时间上浮,在熔池的毛细作用下,上浮Al元素将冲破以形成Al₂O₃薄膜层,形成大量的Al₂O₃相^[7]。

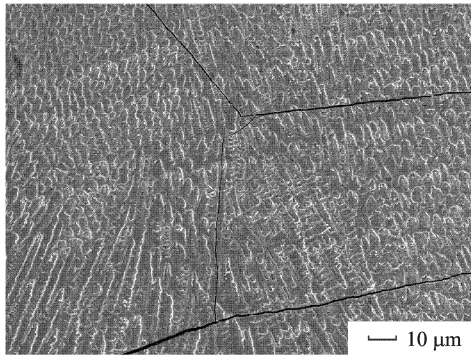
2.2 MCrAlY涂层的界面微观结构

图6为M1试样的横截面微观形貌。图6(a)中MCrAlY涂层与基体界面为冶金结合,涂层中界面

分层明显,涂层结构由枝晶和包状晶结构组成。激光烧结属于液相烧结,液相较多且保持了良好的流动性,充分润湿了固相和填充烧结系统的孔隙,形成了致密的烧结实体。由于激光的快熔融和凝固的特点,形成较大温度梯度,有利于枝晶的形成及生长,并且枝晶的生长方向沿着过冷度的方向,垂直于扫描方向有规律地生长^[8]。但由于激光作用的各个区域受热时间与过冷度不同,所以最终以枝状晶与胞状晶共存。图6(b)所示为MCrAlY 熔覆层的中熔化区的微裂纹形貌。其形成的主要原因是在激光快速熔覆的过程中,由于较高的温度梯度以及MCrAlY 与基材的物理性能差异,在材料中容易产生拉应力,而在冷却的过程中,拉应力释放,从而形成微裂纹。



(a) 冶金结合的涂层与基体界面



(b) 熔覆层的中熔化区

图6 M1 试样的横截面微观形貌

图7 所示为M2 试样的横截面微观形貌。M2 试样从上至下分别为激光作用的熔化区、热影响区和基体。相比M1 试样,M2 中的热影响区域明显增加,与基体界面为冶金结合,涂层结合性能良好。对应的热影响区域的线扫描结果可知,涂层中各元素含量在热影响区成梯度上升或下降,这说明在高频感应和激光复合作用的基础上,温度场梯度明显降低,形成熔池时间变长,熔覆层和基体之间有足够的时间通过熔池进行对流传质,熔覆层与基体中的

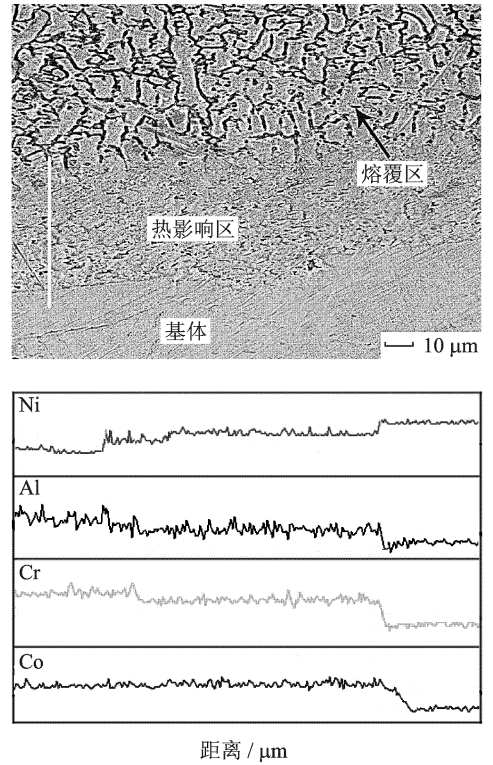


图7 M2 试样的横截面微观形貌及对应的线扫描

元素互相作用,热影响区域增加,将会明显提高涂层的结合性能^[9]。

熔化区的微观形貌如图8 所示。图中熔化区没有呈现激光熔覆的定向枝晶结构特征,而是产生了黑色与浅色互相交错的网状结构。这主要是由于熔覆过程中温度场发生改变,温度梯度降低,涂层的凝固机理发生转变,由定向生长转变为原位析出,最终形成网状形状。

由图9 能谱分析,A 点主要以 Ni 元素为主,可以确定图7 中浅色部分主要为 γ -NiCo 相;B 点主要以 Y,Cr,Al 等微量元素为主,而其中 Y 元素在黑色区域为富集形态,可以净化晶界,减少由晶界产生内应力,改善涂层的成形性能^[10]。

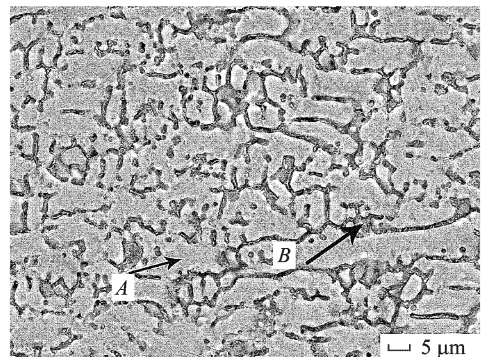


图8 熔化区的微观形貌图

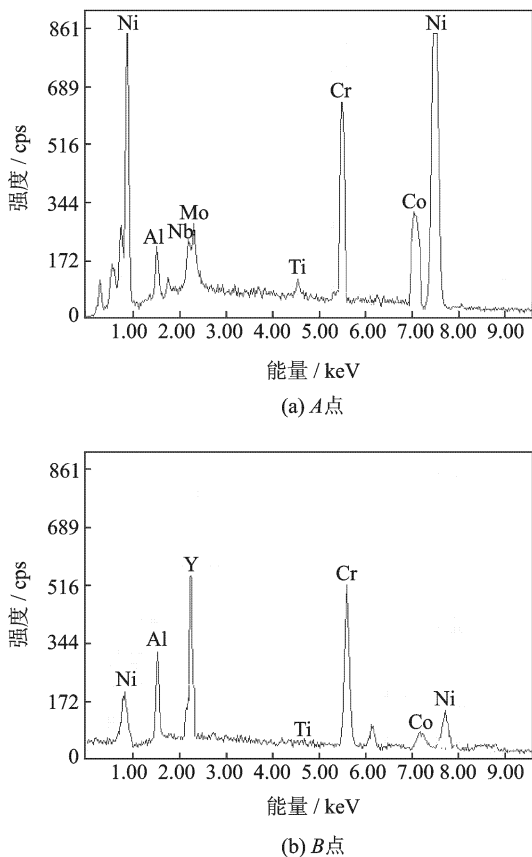


图9 M2试样熔化区能谱分析

3 抗氧化性能

图10所示为GH4169高温合金基体及M1,M2试样在1100℃下氧化100h的氧化动力学曲线。从图中可知,3种试样的氧化动力学曲线都成抛物线变化,GH4169高温合金基体在1100℃氧化100h的条件下氧化增重为 $1.67 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,M1和M2试样氧化增重分别为1.2和 $0.88 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,氧化动力学曲线明显低于镍基高温合金基体的曲线,说明熔覆层起到了良好的高温抗氧化作用。同时,M2试样的抗氧化性能明显高于M1试样。

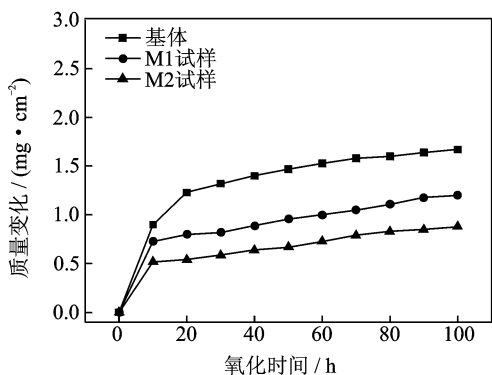


图10 基体及涂层在1100℃下氧化动力学曲线

涂层具有优异的抗氧化性能必须要求:(1)氧化膜生长缓慢并保持完整;(2)氧化膜不容易发生开裂和剥落。而对于MCrAl-Y₂O₃涂层其抗氧化性能主要是由于涂层中Al元素和Cr元素在高温氧化条件下形成Al₂O₃膜和Cr₂O₃膜,而使得涂层的抗氧化性能增加。

根据2.1节的分析可知,M1试样在反应初期其表面的Al₂O₃相比较少,所以在氧化初期,其形成的Al₂O₃膜完整性较差,抗氧化性能稍低。而在高频感应辅助的作用下,M2表面生成大量的Al₂O₃相,由于Al₂O₃陶瓷相的存在,有助于在表面快速形成Al₂O₃膜,表面完整性较好,阻止氧进一步与涂层氧化。同时,由于Y元素在M2试样中能够更好地均匀分布,可以更加有效地提高氧化膜的抗剥落能力,在上述的微观机理作用下,M2试样的抗氧化性能明显高于M1试样。

4 结 论

(1)利用高频感应辅助激光熔覆技术在镍基高温合金表面成功制备了MCrAlY涂层,相比激光熔覆直接制备的MCrAlY涂层,高频感应辅助技术制备的涂层激光热影响区明显,与基底的结合性能好。

(2)在高频感应辅助的作用下,涂层的温度场发生了改变,温度梯度降低,涂层中的Al元素有充分的时间上浮,在涂层表面形成了大量的Al₂O₃陶瓷相,从而可以有效地提高涂层的抗氧化性能。

(3)在高频感应辅助的作用下,MCrAlY涂层中的横截面与激光直接熔覆涂层中的定向生长不同,而是呈现网状结构,Y元素在网格周边富集,可以发挥稀土元素的作用,净化晶界,减少晶界形成的内应力,有效地改善了涂层的成形性能。

参考文献:

- [1] Pineau A, Antolovich S D. High temperature fatigue of nickel-base superalloys—A review with special emphasis on deformation modes and oxidation [J]. Engineering Failure Analysis, 2009, 16(8): 2668-2697.
- [2] Sloof W G, Nijdam T J. On the high-temperature oxidation of MCrAlY coatings [J]. International Journal of Materials Research, 2009, 100(10): 1318-1330.
- [3] 王东生,田宗军,沈理达,等. TiAl合金表面激光重熔

- 等离子喷涂 MCrAlY 涂层研究[J]. 材料工程, 2009(7):72-78.
- Wang Dongsheng, Tian Zongjun, Shen Lida, et al. Study on laser remelting MCrAlY coatings prepared by plasma spraying on TiAl alloy surface[J]. Journal of Materials Engineering, 2009(7):72-78.
- [4] Bezencon C, Schnellb A, Kurza W. Epitaxial deposition of MCrAlY coatings on a Ni-base superalloy by laser cladding [J]. Scripta Materialia, 2003, 49(7):705-709.
- [5] 王宏宇, 左敦稳, 陆英艳, 等. 镍基合金激光熔覆 MCrAlY 涂层基体裂纹的成因与控制[J]. 航空材料学报, 2008, 28(6):57-60.
- Wang Hongyu, Zuo Dunwen, Lu Yingyan. Originate mechanism and prevent process of substrate cracks in laser cladding MCrAlY coatings on nickel-based superalloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2008, 28(6):57-60.
- [6] Longa Y, Takemoto M. IR-laser treatment of thermal sprayed NiCoCrAl-Y₂O₃ coating and their high temperature corrosion behavior [J]. Materials and Manufacturing Processes, 1995, 10(2):217-227.
- [7] Salas H N. A thermo gravimetric study of the oxidation growth of Al₂O₃/Al alloy composites [J]. J Mater Res, 1991(6):1964-1981.
- [8] 王相庆. DLMS 技术致密度提高及微观缺陷消除的试验研究[D]. 南京:南京航空航天大学机电学院, 2007.
- Wang Xiangqing. Research on the density improvement and micro-defect elimination during DLMS [D]. Nanjing: College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2007.
- [9] 陈传忠, 曹怀华, 雷廷权. Al₂O₃-CoCrAlY 复合陶瓷激光熔覆层的组织与性能[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(4):445-450.
- Chen Chuangzhong, Cao Huaihua, Lei Tingquan. Structure and properties of laser clad Al₂O₃-CoCrAlY composite ceramic coatings on W18Cr4V steel [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1999, 27(4):445-450.
- [10] 黄永俊. 激光-感应复合熔覆工艺及机理研究[D]. 武汉:华中科技大学光电科学与工程学院, 2009.
- Huang Yongjun. Study on technology and mechanism of laser-induction hybrid cladding [D]. Wuhan: College of Optoelectronic Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, 2009.
- [11] 杨永强. 钇在 MCrAlY 激光熔覆层中的存在形式及作用[J]. 华南理工大学学报, 1998, 26(9):65-68.
- Yang Yongqiang. Existent forms and effects of yttrium in laser claddings of MCrAlY [J]. Journal of South China University of Technology, 1998, 26(9):65-68.