

钛合金表面纳米氧化铈增强 MCrAlY 熔覆涂层组织

王宏宇, 孙崇超, 金 镜, 袁晓明, 程 满

(江苏大学, 江苏 镇江 212013)

摘 要: 采用激光熔覆技术在钛合金表面制备了纳米氧化铈增强 MCrAlY 涂层。利用 SEM、OM 和 XRD 等手段, 分析了其微观组织和相组成, 并与未加纳米氧化铈的涂层进行了对比。结果表明, 添加纳米氧化铈后, 涂层形状由激光熔覆典型的双弧状转变为扁平状, 稀释率由 57.9% 下降为 36.3%, 而涂层组成相则基本未发生变化; 同时, 熔覆层中以树枝状析出的 β -Ti 变短变小, 胞状组织 $Ni_3(Al, Ti)$ 的成分更加均匀, 裂纹和孔洞等缺陷被消除; 此外, 尽管稀释率在下降但其过渡区和平面晶区宽度却有所增大。

关键词: 钛合金; MCrAlY 涂层; 微观组织; 纳米氧化铈; 激光熔覆

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)10-2549-04

氧化和氧脆, 是制约钛合金在高温 (超过 600 °C) 下服役的一个主要因素^[1]。高温防护涂层, 是提高钛合金热端抗高温氧化性能的有效措施之一^[2]。MCrAlY 涂层, 则是目前最具实用价值的一类高温防护涂层^[3,4]。激光熔覆技术, 既能克服电子束沉积涂层较薄的弱点, 又能排除等离子喷涂涂层存在疏松等不足, 且具有与基体形成冶金结合等优点^[5,6], 成为 MCrAlY 涂层备受关注的制备技术之一^[7]。可见, 采用激光熔覆技术在钛合金表面制备 MCrAlY 涂层, 是极具潜力的钛合金抗高温氧化技术。

纳米氧化铈是一种常用的稀土改性材料, 在降低形成保护性氧化膜所需元素的临界含量、抑制氧化膜的生长速度、提高氧化膜的黏附性等方面具有显著作用^[8-11]。若将纳米氧化铈引入 MCrAlY 激光熔覆涂层中, 可同时发挥激光熔覆所获晶粒细小、稀土材料的活性元素效应和纳米材料的纳米效应等多方面协同作用, 实现提高钛合金的抗高温氧化性能。

本实验采用激光熔覆技术, 在钛合金表面上分别制备了未加纳米氧化铈和添加纳米氧化铈的 MCrAlY 涂层, 较为系统地研究添加纳米氧化铈前后涂层的微观组织。

1 实 验

基体材料为 Ti6Al4V 钛合金, 其化学成分(质量分数, %) 下同为: Ti 90.52, Al 6.04, V 3.54; 熔覆用 MCrAlY 粉体为平均粒径 75 μm 的 NiCoCrAlY 粉, 其

化学成分为: Ni 73.82, Co 2.6, Cr 18.64, Al 3.39, Y 1, C 0.55; 熔覆用增强粉体为平均粒径 20 nm 的纳米氧化铈粉, 添加量为 4%。

采用文献[12]所述方法制备纳米氧化铈增强微纳粉, 压制成 0.5 mm 厚粉末片, 用铜片将其固定在基体上。采用 NEL-2400T 型横流 CO₂ 激光加工设备进行单道激光熔覆, 优化后的激光工艺参数为功率 1400 W、扫描速度 400 mm/min、光斑直径 2 mm。

采用带有 X 射线能谱仪 (EDS) 的 JSM-7001F 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 LEICA DM2500M 光学显微镜观察微观形貌; 采用 D/max-2500PC 型 X 衍射仪进行物相分析, 测试物相时表层去除约 5 μm ; 测量熔覆层的几何尺寸, 将 3 次测量得到的熔覆层几何尺寸的平均值代入式(1)^[13]计算稀释率 λ 。

$$\lambda = \frac{S_j}{S_j + S_f} \quad (1)$$

其中, S_f 为熔覆层厚度, S_j 为基体熔化深度。

2 结果与讨论

2.1 涂层低倍形貌

图 1 是钛合金表面添加纳米氧化铈前后熔覆涂层的低倍 SEM 形貌。从图 1 中可以看出, 未加纳米氧化铈涂层, 呈现出典型的“双弧状”激光熔覆特征, 而添加纳米氧化铈后, 涂层变为扁平状即整个涂层高度方向尺寸较为一致, 而且无论在宽度方向还是高度方向上尺

收稿日期: 2014-10-17

基金项目: 中国博士后科学基金 (2011M500859); 江苏省精密与微细制造重点实验室开放基金 (KFA11250-04); 江苏省光子制造科学与技术重点实验室开放基金 (GZ201203); 江苏省自然科学基金 (BK2011479); 江苏省博士后科学基金 (1102114C)

作者简介: 王宏宇, 男, 1974 年生, 博士, 副教授, 江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013, 电话: 0511-88797036, E-mail: wangdoudou1974@163.com

寸均有所减小；同时，未加纳米氧化铈涂层在顶部出现了贯穿性未熔合裂纹，而添加纳米氧化铈后则未见裂纹；此外，添加纳米氧化铈后，熔覆涂层的稀释率由未加纳米氧化铈时的 57.9% 降低为 36.3%。

分析认为，添加纳米稀土后增加了涂层材料的熔化潜热，降低了液相线温度、提高了固相线温度，促使凝固范围和时间缩短，减弱了基体和涂层间元素的扩散能力^[7, 14]。所以，在激光工艺条件相同及预置粉末层厚度相等的情况下，添加纳米氧化铈后熔融合金液的温度较未加纳米稀土时要高，故其流动性增强、界面能和表面张力降低；从而，涂层由双弧状转变为扁平状，涂层在高度方向上的一致性较好，同时由于凝固范围 and 时间的缩短，有利于裂纹等缺陷的抑制。此外，添加纳米氧化铈后，可显著地降低熔覆涂层的稀释率，基体参与熔覆反应过程很少，故基体对涂层性能的影响有限。这一结果，对于推动钛合金表面激光熔覆 MCrAlY 涂层更广泛的应用具有重要的现实意义。

2.2 涂层相组成

图 2 是钛合金表面添加纳米氧化铈前后熔覆涂层的 XRD 图谱。从图 2 中可以看出，添加纳米氧化铈前后，熔覆涂层的组成相基本一致，均由 γ -Ni、Ni₃Ti、NiTi、Ni₃(Al,Ti)、 β -Ti 等组成。其中， γ -Ni 相峰与标准图谱相比略有偏移，这是由于 Cr 元素的固溶引起的；同时，添加纳米氧化铈后出现了 CeNi 相，并且 γ -Ni、Ni₃Ti、NiTi 等主相峰均明显高于未加纳米氧化铈的涂层，这可能与纳米氧化铈的活性效应相关。

2.3 涂层熔覆层组织

图 3 是钛合金表面添加纳米氧化铈前后熔覆层的 OM 形貌。从图 3a 中可以看出，未加纳米氧化铈涂层熔覆层的组织是在亚共晶基体(白色共晶组织基底上分布着灰色胞状组织)上分布着大量长短不一的黑色树枝晶析出物，对树枝晶进行 EDS 分析发现其成分为 Ti 92.28、Ni 7.72。根据 XRD 结果及结合 Ni-Ti 合金相图，可以得出该树枝晶组织为 β -Ti。在 高能激光束的作用下，涂层材料和基体表面材料熔化形成熔池，其中 Ti

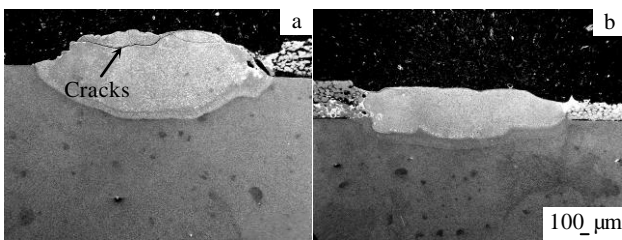


图 1 熔覆涂层的 SEM 照片

Fig.1 SEM morphologies of cladded coatings: (a) without CeO_{2p} and (b) with 4% CeO_{2p}

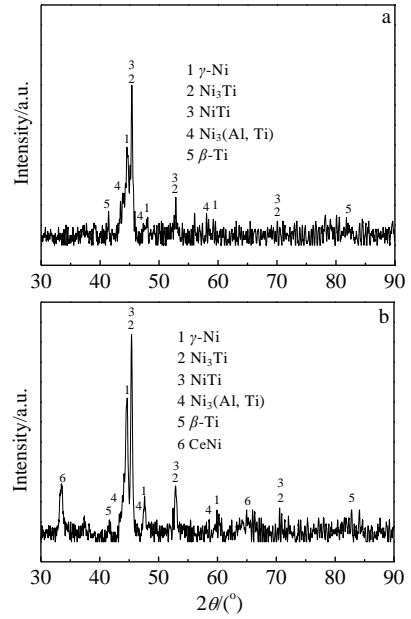


图 2 熔覆涂层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of cladded coatings: (a) without CeO_{2p} and (b) with 4% CeO_{2p}

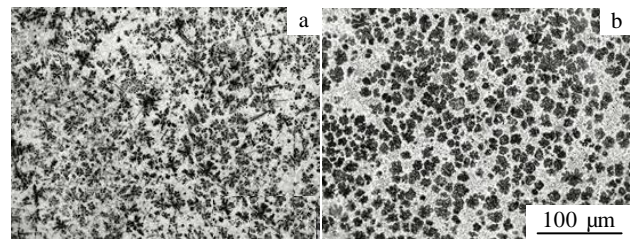


图 3 熔覆层 OM 形貌

Fig.3 OM morphologies of cladding layer: (a) without CeO_{2p} and (b) with 4% CeO_{2p}

除与 Ni 生成亚共晶组织外，还有一部分以 β -Ti 的形式存在，由于激光熔覆的快速冷却来不及转变而以枝晶析出。

从图 3b 中可以看出，添加纳米氧化铈后，树枝晶析出物变短变小，在光镜照片中呈黑色小点状。分析认为，纳米氧化铈颗粒在激光束的作用下部分发生溶解，部分仍以纳米颗粒形式存在^[8]；熔池中大量弥散分布的细小质点充当了异质形核的核心，不仅有利于细化涂层组织，而且打破了树枝晶析出物生长的连续性；同时，溶解后稀土铈富集在液固界面前沿，阻碍了枝晶形核后的生长^[15]，故枝晶组织得到进一步细化。

图 4 是钛合金表面添加纳米氧化铈前后熔覆层中胞状组织的 SEM 形貌。从图 4 中可以更清晰地看出，添加纳米氧化铈后，分布在亚共晶组织基底上的树枝晶被打断，而且其尺寸很小。

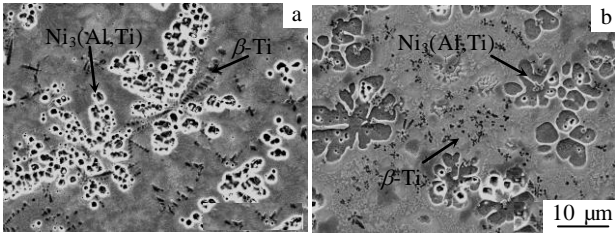


图 4 熔覆层中胞状组织的 SEM 照片

Fig.4 SEM morphologies of cell-shaped microstructure in cladding layer: (a) without CeO_{2p} and (b) with 4% CeO_{2p}

对比图 4a 和 4b 发现，2 种涂层熔覆层中的胞状组织从形状上来看均为“花朵”状，但两者的形貌特征完全不同。未加纳米氧化铈涂层花状组织中的“花瓣”，由呈团状聚集的外层为白色、内层为黑色的类球形组织组成（图 4a）。进一步分别对白色外层和黑色内层进行 EDS 分析发现，白色外层成分为 Ni 47.10、Ti 42.87、Al 10.03，黑色内层成分为 Ni 64.36、Ti 30.35、Al 5.29。添加纳米氧化铈后涂层花状组织中的“花瓣”为白色镶边深灰色组织，部分“花瓣”内部存在有与前述未加纳米氧化铈涂层相同的类球形组织，但此时类球形组织尺寸已经很小（图 4b）。分析认为，纳米氧化铈溶解后富集在液固界面前沿，阻碍了合金元素的扩散，降低了基体 Ni 的活性而增大了 Ti 和 Al 的溶解^[8]；同时，在相同激光工艺条件下，添加纳米氧化铈后熔融合金液的温度较未加纳米稀土时要高，从而促使组织均匀化。

此外，在未加纳米氧化铈涂层的熔覆层中，除树枝晶组织较多且尺寸较大外，部分区域还存在有较为集中的孔洞缺陷（图 5），而在添加纳米氧化铈涂层的熔覆层中则未见上述缺陷，究其原因在于：添加纳米稀土后增加了涂层材料的熔化潜热，促使凝固范围和时间缩短^[13]，凝固过程中糊状凝固趋势减弱而逐层凝固趋势增强。

2.4 涂层界面处组织

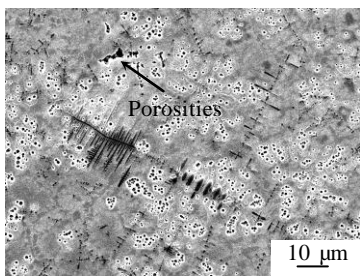


图 5 未加氧化铈涂层熔覆层中的孔洞

Fig.5 Porosities in cladding layer of coating without CeO_{2p}

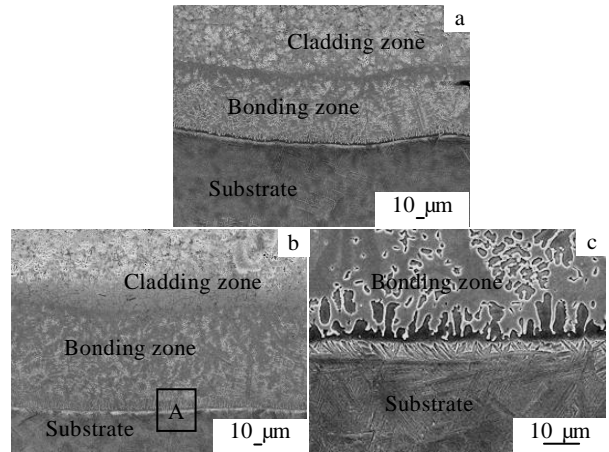


图 6 熔覆涂层界面处的 SEM 形貌

Fig.6 SEM morphologies of interface of cladded coatings: (a) without CeO_{2p}, (b) with 4% CeO_{2p} and (c) high magnification of zone A in Fig.6b

图 6 是钛合金表面添加纳米氧化铈前后熔覆涂层界面处的 SEM 形貌。从图 6 中可以看出，界面处的组织从上至下均可大致分为熔覆区、过渡区和基体区 3 部分；同时，在熔覆区和过渡区之间有一平面晶区，在过渡区和基体区之间有一白亮带区。进一步对比两种涂层，添加纳米氧化铈涂层过渡区的尺寸较未加纳米氧化铈涂层要大，而且平面晶区也较宽。此外，无论是未加纳米氧化铈涂层还是添加纳米氧化铈涂层，均为典型的冶金结合，在涂层与基体结合界面上的组织都呈现出齿状特征（图 6c）。

分析认为，尽管添加纳米氧化铈后熔覆涂层稀释率降低，但此时由于熔融合金液的温度要高于未加纳米氧化铈涂层，近基体处熔池的对流作用增强，故过渡区较未加纳米氧化铈要宽。过渡区的存在，使熔覆层与基体之间形成了一个成分介于二者之间的过渡区域，其对于降低熔覆层中的热应力、减小及抑制熔覆层开裂、改善涂层与基体的结合性能都是十分有益的^[13]。根据上述分析，添加纳米氧化铈后，熔覆涂层的过渡区及平面晶区宽度变大，对于抑制熔覆层裂纹的形成及增强涂层与基体的结合性能有着积极的作用。

3 结 论

1) 添加纳米氧化铈后，涂层形状由激光熔覆典型的双弧状变为扁平状，熔覆涂层的稀释率由未加纳米氧化铈时的 57.9%降低为 36.3%，表明纳米氧化铈可以较好地改善涂层宏观质量及抑制涂层与基体间元素的扩散。

2) 添加纳米氧化铈后, 涂层组成相虽基本未发生变化, 但熔覆层中树枝晶析出物变短变小呈弥散分布; 同时, 未熔合裂纹及各类孔洞等缺陷消除, 而且胞状组织成分的均匀程度明显提高。

3) 添加纳米氧化铈后, 在保证较低稀释率的前提下, 不仅过渡区尺寸增大而且熔覆区与过渡区间的平面晶区也变宽, 表明纳米氧化铈的加入对于进一步改善熔覆涂层结合性能也有着积极的作用。

参考文献 References

- [1] Peng Xiaomin(彭小敏), Xia Changqing(夏长清), Wang Jinhui(王金惠) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报) [J], 2008, 18(4): 601
- [2] Li Zhongsheng(李忠盛), Wu Hulin(吴护林), Zhang Longping(张隆平) *et al. Surface Technology* (表面技术) [J], 2010, 39(3): 94
- [3] Liu Chunbo(刘纯波), Lin Feng(林峰), Jiang Xianliang(蒋显亮). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报) [J], 2007, 17(1): 1
- [4] Xia C Q, Peng X M, Li J. *J Univ Sci Techn Beijing*[J], 2008, 15(2): 167
- [5] Guo Chun(郭纯), Chen Jianmin(陈建敏), Yao Rungang(姚润刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(8): 1547
- [6] Li Jia'ning(李嘉宁), Gong Shuili(巩水利), Dai Jianhui(代建辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S2): 231
- [7] Zhang Xiaowei(张晓伟), Liu Hongxi(刘洪喜), Jiang Yehua(蒋业华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2012, 41(1): 178
- [8] Wang Hongyu(王宏宇), Zuo Dunwen(左敦稳), Wang Mingdi(王明娣) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2009, 45(8): 971
- [9] Wang H Y, Zuo D W, Li X F *et al. J Rare Earths*[J], 2010, 28(2): 246
- [10] Wang H Y, Zuo D W, Chen G *et al. Corros Sci*[J], 2010, 52: 3561
- [11] Li M X, Zhang S H, Li H S *et al. J Mater Process Technol*[J], 2008, 202(1-3): 107
- [12] Wang Hongyu(王宏宇), Zuo Dunwen(左敦稳), Li Duosheng(李多生) *et al. Chinese Patent*(中国专利) ZL 200710024996.X [P], 2009
- [13] Zhu Beidi(朱倍蒂), Zeng Xiaoyan(曾晓雁), Tao Zengyi(陶曾毅) *et al. Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报)[J], 1994, 8(4): 315
- [14] Sun Ronglu(孙荣禄), Niu Wei(牛伟), Lei Yiwen(雷贻文) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报) [J], 2012, 35(5): 131
- [15] Li Mingxi(李明喜), He Yizhu(何宜柱), Sun Guoxiong(孙国雄) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(2): 248

Microstructure of CeO₂ Nanoparticles Reinforced MCrAlY Cladded Coatings on Titanium Alloy

Wang Hongyu, Sun Chongchao, Jin Jing, Yuan Xiaoming, Cheng Man
(Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: CeO₂ nanoparticles reinforced MCrAlY coatings were prepared on titanium alloy by laser cladding technology. Microstructures and phase structures of the coatings were characterized by SEM, OM and XRD, and they were compared with the coating without nano-CeO_{2p}. Results indicate that the morphology of the coating changes from the double-arc shape to the tabular shape after adding nano-CeO_{2p}, which is a typical morphology of laser cladding coatings. The dilution ration decreases from 57.9% to 36.3%. However, the phases barely change. Meanwhile, the β -Ti phase with a dendritic pattern in cladding layer becomes shorter and smaller, the composition of cell-shaped Ni₃(Al,Ti) more uniform, and cracks and porosities are also eliminated. Moreover, the width of bonding zone and planar crystal zone is increased, though the dilution ration decreases.

Key words: titanium alloy; MCrAlY coating; microstructure; CeO₂ nanoparticles; laser cladding

Corresponding author: Wang Hongyu, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, Tel: 0086-511-88797036, E-mail: wangdoudou1974@163.com