

文章编号: 1001-3806(2015)04-0552-05

轧辊表面激光重熔热障涂层抗热冲击性能研究

张军营, 许石民*, 孙登月, 侯广义

(燕山大学 机械工程学院 国家冷轧板带装备及工艺工程技术研究中心, 秦皇岛 066004)

摘要: 为了提高轧辊表面涂层的抗热冲击性能、延长其高温条件下的使用寿命, 采用 5kW CO₂ 激光器, 对轧辊表面等离子喷涂热障涂层进行了重熔处理。利用扫描电镜和能量色散谱仪, 观察激光重熔涂层的涂层形貌和微观结构, 对分界面元素进行了微区成分分析。将试样在 1000℃ 下保温 10min 后, 放入常温 (25℃) 水中激冷, 探究其抗热冲击性能, 并与等离子喷涂涂层进行了对比。结果表明, 经激光重熔后, 涂层孔隙、裂纹明显减少, 涂层质量明显提高; 涂层与基体之间在一定程度上实现了冶金结合, 结合强度明显提高; 开始出现裂纹以及最终失效时的冲击循环次数由原来的 14 次和 32 次分别提高到 43 次和 94 次。该激光重熔工艺有助于提高涂层的热冲击性能, 可延长轧辊的使用寿命。

关键词: 激光技术; 抗热冲击性能; 激光重熔; 轧辊; 热障涂层

中图分类号: TG174.442

文献标志码: A

doi:10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2015.04.028

Performance research of thermal shock resistance of laser remelting thermal barrier coating on roll surface

ZHANG Junying, XU Shimin, SUN Dengyue, HOU Guangyi

(National Cold Rolled Strip Equipment and Process Engineering Technology Research Center, College of Mechanical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: To improve the thermal shock resistance of roll surface coating and extend the service life under high temperature condition, plasma sprayed thermal barrier coating on the roll surface was remelted using 5kW CO₂ laser. The coating surface morphology and microstructure of the laser remelting thermal barrier coating were observed by scanning electron microscopy. The micro-zone elements composition on the interface was analyzed by energy dispersive spectroscopy. By putting specimens at 1000℃ for 10min and then quenching into water directly, the thermal shock resistance was explored and compared with the plasma sprayed coating. The results show that porosity and crack of the laser remelting coating was reduced, and the quality of the coating was improved significantly. Metallurgical bonding was achieved between the coating and the substrate, and the adhesive strength was enhanced obviously. Thermal shock cycling times of the first crack and of the final failure was increased from 14 times and 32 times to 43 times and 94 times respectively. Laser remelting process is helpful to improve the thermal shock resistance of the coating and to extend the life of the roll.

Key words: laser technique; thermal shock resistance; laser remelting; roll; thermal barrier coating

引言

液芯大压下轧制时, 轧辊处于高温、低速、重载等多重恶劣工况下, 轧辊表面极易发生龟裂导致辊子报废。轧辊的质量和寿命直接关系着铸坯质量和生产效率, 必须提高轧辊在极端条件下的使用寿命。采用等离子喷涂工艺制备的陶瓷热障涂层作为隔热材料, 已

经广泛应用于航空、燃气发电、化工等领域^[1-2], 但是, 等离子喷涂涂层特有的层状结构、孔隙率高等问题, 使得涂层结合强度不高, 在高温、重载条件下服役时极易产生裂纹, 剥落甚至涂层局部垮塌等问题, 制约了热障涂层的使用寿命和应用范围^[3]。

激光重熔改性技术是近年来激光表面工程领域的研究重点之一。激光重熔可以改善等离子喷涂涂层微观组织结构, 消除涂层的层状堆积结构, 降低涂层的孔隙率, 提高涂层的致密度, 促使界面处元素均匀扩散, 有利于涂层和基体界面形成冶金结合, 提高涂层和基体的结合强度, 改善涂层质量^[4]。国内外学者对激光重熔热障涂层进行了深入研究, 并取得了一系列的研究成果^[5-7]。但是关于激光重熔热障涂层在轧辊上的

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目 (E20122030080)

作者简介: 张军营 (1987-), 男, 硕士研究生, 现主要从事激光重熔热障涂层在轧辊上的应用的研究。

* 通讯联系人。E-mail: sermon@ysu.edu.cn

收稿日期: 2014-06-30; 收到修改稿日期: 2014-08-19

应用的相关报道非常少。

本文中在轧辊材料 4Cr5MoSiV1 表面,采用等离子喷涂-激光重熔复合工艺制备了氧化锆热障涂层,设计研究了其抗热冲击性能,并分析了热冲击失效原因,以便采取更加有效的措施提高涂层抗热冲击性能,提高轧辊使用寿命。

1 实验材料与实验方法

1.1 实验材料和涂层制备

本实验中采用双层结构热障涂层。陶瓷层采用北京桑尧科技开发有限公司提供的 $ZrO_2-0.08Y_2O_3$ (质量分数 w),粉末粒度在 $47\mu m \sim 75\mu m$ 之间,粘结层为 NiCoCrAlY,粒度范围在 $45\mu m \sim 105\mu m$ 之间,由北京矿业研究总院提供,所用基体材料为 4Cr5MoSiV1 热作模具钢,尺寸为 $100mm \times 200mm \times 18mm$ 。

首先采用 LDC-60SKR 型等离子喷涂设备,在基体表面制备约 0.2mm 的热障涂层。激光重熔时,激光重熔工艺参量直接决定了涂层的形貌和表面质量。参照参考文献[8]~参考文献[10],采用正交试验,在确定光斑直径和搭接率的前提下,调节激光功率和扫描速率,经多次实验后最终确定最优的激光重熔工艺参量,见表 1。采用 DL-HL-T5000B 型 5kW 横流 CO_2 激光器,利用优化后的重熔工艺参量,对等离子喷涂层进行激光重熔,探究优化后制备的重熔涂层能否提高抗热冲击性能。

Table 1 Process parameters of laser remelting

laser power	beam scan rate	spot size	overlap rate
(480 ~ 550) W	(6 ~ 8) mm/s	2mm	20%

1.2 实验方法

采用 Hitachi S-4800 扫描电镜观察涂层的微观形貌和组织变化,利用能量分散谱仪对涂层断面进行微区元素成分分析。

热冲击实验的试样尺寸为 $\varnothing 20mm \times 30mm$,将试样置于箱式加热炉中加热,恒温 $1000^\circ C$,试样保温 10min 后取出,放入常温 ($25^\circ C$) 水中激冷,待水面平静后将试样取出,记录涂层表面的变化情况,循环加热、保温、淬冷的过程,定义涂层剥落面积达到 10% 时,涂层完全失效。

2 实验结果与结果分析

2.1 等离子喷涂热障涂层的微观形貌

图 1 为等离子喷涂热障涂层的典型的微观形貌。涂层表面熔化效果较差,粗糙度较大,组织疏松,表面质量较低。涂层断面从下至上依次为基体、粘结层、陶瓷层,层与层的界面结合处分界明显,主要呈现物理机

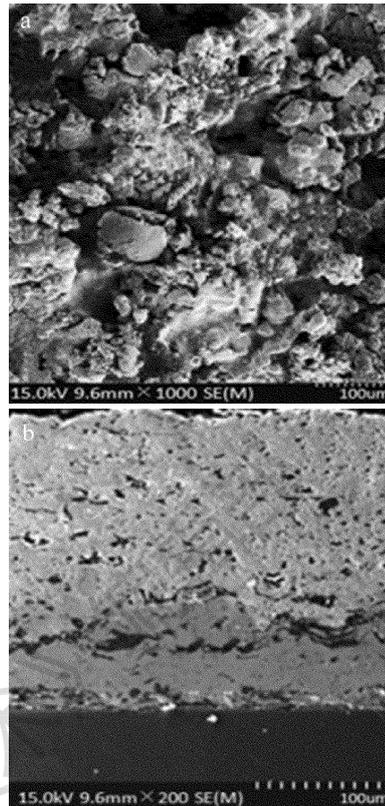


Fig. 1 Microstructure morphology of plasma spraying thermal barrier coatings

a—surface b—cross section

械结合,结合强度较低,涂层容易整体剥落。此外,陶瓷层呈明显的片层状结构,片层间分布着较多无明显规律的大尺寸孔隙和裂纹等缺陷,涂层质密度较低。

陶瓷粉末的性质和等离子喷涂工艺决定了涂层的微观形貌。陶瓷粉末熔点高,热导率低,等离子喷涂过程中部分陶瓷粉末未完全融化,变形不完全,涂层中存在大量的未熔颗粒,在基体表面沉积的过程中易产生孔隙,导致表面凹凸不平、组织不均匀。由于熔融陶瓷粉末快速但不均匀的冷却速度极易导致残余应力的形成,在残余应力作用下,陶瓷层收缩而产生较大拉应力,导致裂纹形成并扩展;而陶瓷层的层片状结构是由等离子喷涂工艺决定的,是陶瓷粉末在高温熔流作用下依次碰撞基体逐步沉积而形成的。

2.2 激光重熔热障涂层的微观形貌

激光重熔热障涂层的微观形貌如图 2 所示。和等离子喷涂涂层相比,激光重熔后涂层呈现明显不同的形貌特征。涂层表面相对平整、光滑,粗糙度较低,组织均匀致密,微裂纹呈网状分布且通常沿晶界产生。经过激光重熔后,陶瓷层未熔颗粒完全熔化重结晶,消除了原有的层状堆积结构,大尺寸裂纹、孔隙等缺陷明显改善,组织结晶细化,形成了致密、均匀、较少气孔的重熔层,涂层质量明显提高。

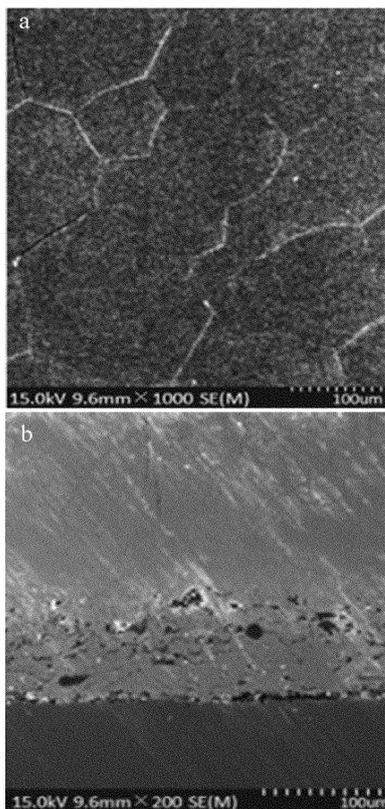


Fig. 2 Microstructure morphology of laser remelting thermal barrier coatings
a—surface b—cross section

激光重熔工艺中,在激光束的高温作用下,表面陶瓷层形成高温熔池,未熔陶瓷粉末得到充分熔化,当激光束离开时,粉末迅速凝固,涂层经重结晶后晶粒细化,组织均匀,形成光滑平整的重熔表层;但是较快的凝固速度易形成局部较大的温度梯度,导致网状微裂纹的形成;此外,陶瓷粉末完全融化后,原有的层状结构特征和大部分残余内应力得以消除,重熔层形成了定向外延,沿热流方向生长的柱状晶组织,减少了原涂层中的孔隙和裂纹,提高了涂层的致密性。网状裂纹和柱状晶组织的形成可以提高涂层的应变容限,一定程度上提高了涂层的抗热冲击性能。但是,同时也为高温燃气及其它腐蚀介质提供了通道,金属粘结层抗氧化能力降低。

激光重熔后,陶瓷层与过渡层之间分界面不是特别明显,利用能量色散谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)对分界面元素进行微区成分分析,结果如图3所示。

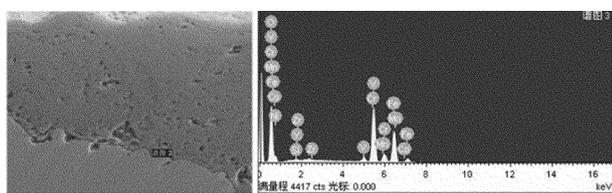


Fig. 3 EDS analysis of laser remelting coatings

分析表明:在激光的对流搅动作用下,陶瓷层的Zr元素,过渡层的Co, Ni等元素,以及基体的Mn, Fe元素在分界面相互扩散,形成各元素共存的过渡区域。层间结合方式由机械物理结合向着金属键结合过渡,从而使涂层和基体形成优异的冶金结合,提高了涂层与基体的结合强度。

2.3 热冲击实验

图4是基体试样热冲击实验前后的形貌。经过热冲击实验,试样表面尽管没有产生裂纹,但每一次热冲击基体表面均会产生大量的氧化铁皮,造成表面剥落失效,使用寿命较短。

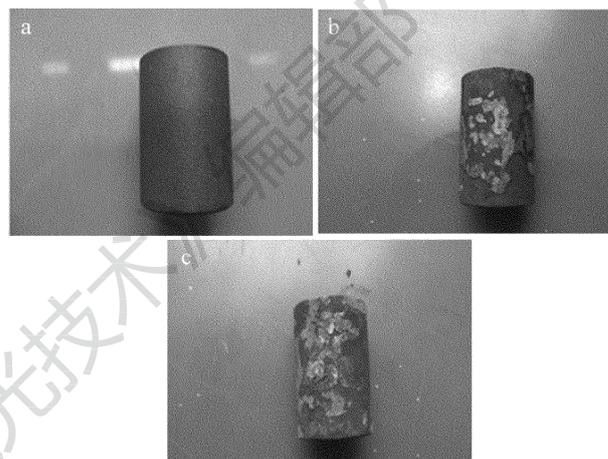


Fig. 4 Morphology of substrate before and after thermal shock
a—before thermal shock b—the 5th time of thermal shock c—the 10th time of thermal shock

图5是等离子喷涂试样热冲击实验前后涂层剥落的情况。随着热循环次数的增加,14次时圆柱试样端部开始出现肉眼可见的宏观裂纹;由于裂纹的出现,淬火产生的热量从裂纹处释放,产生巨大的热应力,在热

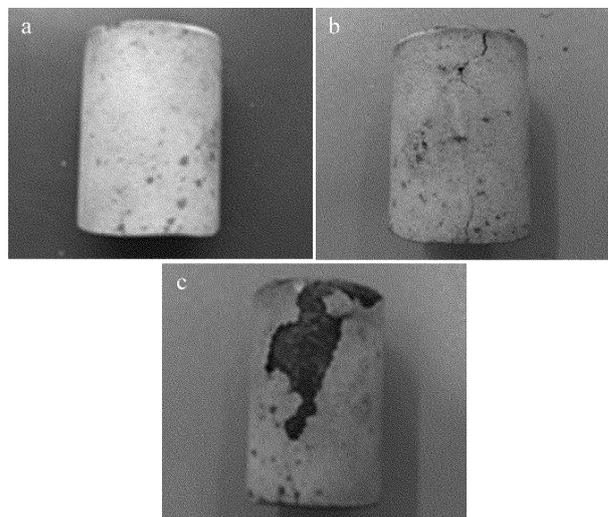


Fig. 5 Morphology of plasma spraying coating before and after thermal shock
a—before thermal shock b—the 14th time of thermal shock c—the 32nd time of thermal shock

氧化层的综合影响下,循环次数 32 次时涂层大面积剥落导致涂层失效。

图 6 是激光重熔试样热冲击实验前后涂层剥落的情况。循环过程中无明显宏观裂纹出现,循环次数 43 次时,圆柱试样端部开始出现小块涂层剥落;随着热冲击次数的增加,剥落位置和剥落面积逐渐扩展连接,最终导致涂层大面积剥落,循环次数 94 次时涂层失效。对比等离子喷涂涂层,抗热冲击性能明显提高。

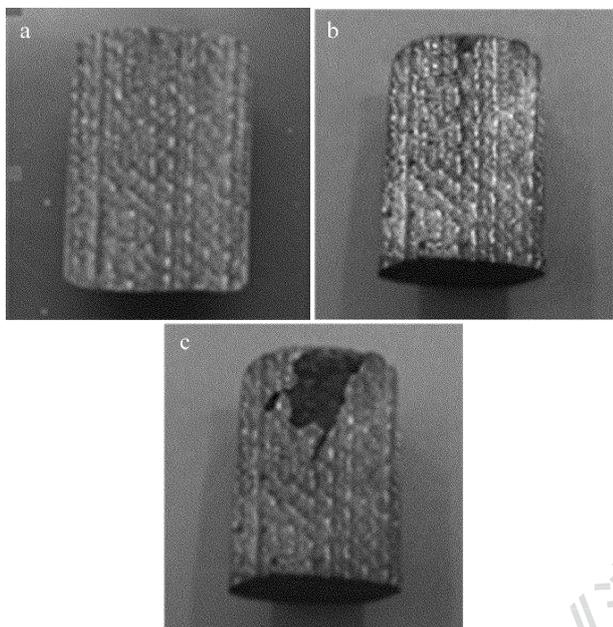


Fig. 6 Morphology of laser remelting coating before and after thermal shock a—before thermal shock b—the 43rd time of thermal shock c—the 94th time of thermal shock

2.4 失效分析

热循环过程中,热物理性能不匹配引起的失配应力和过渡层氧化产生的应力是热障涂层失效的主要原因。失效形式均为陶瓷层表面剥落。

失配应力的具体表达式^[11]如下:

$$\sigma = \frac{E \times \Delta T \times \Delta \delta}{1 - \mu} \quad (1)$$

式中, σ 为失配应力; E 为弹性模量; ΔT 为热冲击试样中温度差; $\Delta \delta$ 为基体与陶瓷层之间的热膨胀系数差; μ 为陶瓷层泊松比,经验值为 0.26。

由(1)式可知,失配应力与热膨胀系数差值呈正比。材料之间热膨胀系数差异越大,内部形成失配应力越大,涂层抗热冲击性能越弱。

高温条件下,过渡层极易被氧化,导致过渡层脆性增加,氧化过程伴随着一定程度的体积膨胀,导致涂层内部出现残余压应力,冷却过程中残余压应力进一步增加,涂层在压应力作用下产生裂纹并最终失效^[12]。涂层抗高温氧化能力越强,抗热冲击性能在一定程度上也会得以提高。

等离子喷涂涂层为层片状结构,层片间接触面积有限,结合力薄弱。在热冲击实验骤热骤冷的条件下,层间界面起伏变化较大,由于热膨胀系数不匹配程度较大,陶瓷层内较大的拉应力、压应力循环出现,极易导致微裂纹的形成、扩展、连接,形成大裂纹;多孔陶瓷层本身即是氧的良导体,再加上孔隙和裂纹为高温燃气及其它腐蚀介质提供了更多通道,过渡层被氧化速度较快,极易产生水平粗大裂纹;此外,大裂纹的不规则分布不利于失配应力的吸收和释放,最终导致涂层失效。但失配应力仍是涂层失效的主要原因。

激光重熔涂层致密光滑,孔隙裂纹大大减少,一定程度上起到封孔作用,有效减缓了过渡层的氧化;完全熔化区形成柱状晶结构,柱状晶之间存在一定的间隔,提供了体积膨胀的空间,可以有效消除热应力引起的体积效应,有利于减少陶瓷层与基体之间的热膨胀系数不匹配;同时,在激光快热快冷作用下,涂层表面形成网状微裂纹,可以提升涂层的应变容限,失配应力被有效吸收和缓解,抑制了层间水平裂纹的扩展连接,有效提高了陶瓷涂层的抗热冲击性能。

激光重熔可以在一定程度上改善涂层表面形貌、组织结构,从而提高涂层的抗热冲击性能。但是,激光快速加热时熔化区温度很高,周围表面温度较低;冷却时,熔化区中心冷却较慢,周边冷却较快,极易形成较大的温度梯度,在涂层内产生很大的热应力,所以必须多次实验,合理优化激光重熔参量。尽管如此,热应力只能一定程度上降低而难以完全消除。

3 结论

(1) 等离子喷涂涂层表面较粗糙,层间分界明显,存在大量孔隙、裂纹等缺陷,呈物理机械结合,涂层易剥落;激光重熔涂层表面光滑平整,组织均匀致密,涂层质量明显改善,层间结合面处一定程度上实现了冶金结合,提高了涂层与基体的结合强度;经过激光重熔,陶瓷层的片层状堆积结构转变为柱状晶组织。

(2) 激光重熔可以有效降低热膨胀系数不匹配引起的失配应力,同时提高表面质量,起到封孔作用,提高涂层抗高温氧化性能,从而提高了涂层的抗热冲击性能。激光重熔热障涂层的抗热冲击循环次数为 94 次,远高于等离子喷涂涂层的 32 次。

(3) 激光重熔工艺可以改善涂层微观组织结构,提高涂层抗热冲击性能,在延长轧辊使用寿命方面有着良好的应用前景。

参 考 文 献

[1] HE L H, ZHOU F, YANG H Y. Research of in suit synthesis of TiC-TiB₂ reinforced Co-based composite coating by laser cladding [J].

- Laser Technology, 2013, 37(3): 306-309 (in Chinese).
- [2] BAI Y, ZHAO L, TANG J J, *et al.* Influence of original powders on the microstructure and properties of thermal barrier coatings deposited by supersonic atmospheric plasma spraying, part II: properties[J]. Ceramics International 2013, 39(4): 4437-4448.
- [3] TANG X D, YAO J H, KONG F Z, *et al.* Manufacture and microstructure performance of H13-TiC gradient composite coating made by laser cladding [J]. Laser Technology, 2010, 34(3): 326-330 (in Chinese).
- [4] HE K S, CHENG X Y, HUANG Y. Research trends of thermal spray coating by laser remelting[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(4): 149-151 (in Chinese).
- [5] WANG D S, TIANZ J, WANG S L, *et al.* Effect of laser remelting on thermal shock resistance of plasma sprayed conventional and nanostructured zirconium dioxide-7% yttriumoxide thermal barrier coatings [J]. Materials Protection, 2012, 45(5): 54-56 (in Chinese).
- [6] SI X L, ZHANG S J, BAI W, *et al.* Study on in-suit formation of CaTiO₃ biocoating via laser cladding and its thermodynamic analysis [J]. Laser Technology, 2013, 37(1): 121-125 (in Chinese).
- [7] QUAN X M, DING L, WEI X. Analysis of temperature field of laser cladding Ni-based alloy[J]. Laser Technology, 2013, 37(4): 547-550 (in Chinese).
- [8] WANG D S, TIANZ J, SHEN L D, *et al.* Effects of laser remelting on microstructure and solid particle erosion characteristics of ZrO₂-7wt% Y₂O₃ thermal barriercoatingprepared by plasma spraying[J]. Ceramics International, 2014, 40(6): 8791-8799.
- [9] LI P, ZHU Ch, LIANG G Y. Effects of laser remelting and laser modification on the oxidation resistance of 8% Y₂O₃-ZrO₂ thermal barrier coatigs[J]. Applied Laser, 2012, 32(2): 96-99 (in Chinese).
- [10] GHASEMI R, SHOJA-RAZAVI R, MOZAFARINIA R, *et al.* The influence of laser treatment on thermal shock resistance of plasma-sprayed nanostructured yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings [J]. Ceramics International, 2014, 40(1): 347-355.
- [11] PAN Zh Y, LI H L, HE B. Study on structure and properties of zirconia thermal barrier coating [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2013, 39(6): 48-54 (in Chinese).
- [12] XIE X J, ZHOU J Zh, CHEN H S, *et al.* Experimental study on thermal stability of A356 Al alloy treated by laser shock peening[J]. Laser Technology, 2014, 38(1): 91-95 (in Chinese).