



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106435566 B

(45)授权公告日 2018.09.25

(21)申请号 201610817077.7

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2016.09.12

G23C 24/10(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 彭春玉

申请公布号 CN 106435566 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(73)专利权人 广西大学

地址 530004 广西壮族自治区南宁市大学
路100号

专利权人 广西南宁金铂洲材料有限公司

(72)发明人 李伟洲 童庆 蒋智秋 董婉冰

陈泉志 唐仕光 黄祖江

(74)专利代理机构 广西南宁汇博专利代理有限
公司 45114

代理人 徐国华

权利要求书1页 说明书5页 附图6页

(54)发明名称

一种铌合金表面激光多道熔覆复合陶瓷梯度涂层的方法

(57)摘要

本发明公开了一种铌合金表面激光多道熔覆复合陶瓷梯度涂层的方法,包括以下步骤:(1)试样基体制备:对试样基体进行表面磨光处理及干燥处理;(2)混合粉制备:混合粉主要由氧化锆粉、氧化钇粉和镍基合金粉组成;混合粉按照相应比例配好后,将混合粉放入球磨机中混合搅拌2h,之后将混合粉进行干燥保温100℃处理5h;(3)送粉器参数设置;(4)激光器参数设置;(5)根据上述步骤设置好的参数,在C103铌合金圆片表面开始进行激光多道熔覆。本发明制备的ZrO₂-Ni基复合陶瓷梯度涂层,分为等轴晶定向柱状晶结合层、中部树枝晶层、表面致密陶瓷层;涂层与基体呈冶金结合,结合良好,涂层硬度较基体和纯镍涂层得到极大提高。

1. 一种铌合金表面激光多道熔覆复合陶瓷梯度涂层的方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 试样基体制备:采用线切割方法切取厚度为3mm、直径为23mm的C103铌合金圆片试样,依次使用80#、120#、240#、320#、400#、600#的水磨砂纸对C103铌合金圆片进行表面磨光处理,之后用无水乙醇进行超声波清洗15min,然后低温干燥C103铌合金圆片表面;

(2) 混合粉制备:混合粉主要由氧化锆粉、氧化钇粉和镍基合金粉组成;所述的氧化锆粉按混合粉总质量的5%~20%比例配粉,所述的氧化钇粉按氧化锆粉质量的10%比例配粉,余量为镍基合金粉;混合粉按照相应比例配好后,将混合粉放入球磨机中混合搅拌2h,之后将混合粉进行干燥保温100℃处理5h;

(3) 送粉器参数设置:将干燥后的混合粉导入送粉罐中,每次混合粉送入50g;设置送粉气流量为6~15L/min,送粉电压为3~12V;

(4) 激光器参数设置:激光器的聚焦镜距C103铌合金圆片的加工表面20mm,激光功率800~1400W,光斑速度100~500mm/min;

(5) 根据上述步骤设置好的参数,在C103铌合金圆片表面开始进行激光多道熔覆。

2. 根据权利要求1所述的铌合金表面激光多道熔覆复合陶瓷梯度涂层的方法,其特征在于:在步骤(1)中,所述的C103铌合金圆片的各元素含量为:Hf=9.11wt%、Ti=0.81wt%、Zr=0.30wt%、W=0.30wt%、Ta=0.27wt%、C=0.005wt%、N=0.010wt%、O=0.019wt%、其余为Nb。

3. 根据权利要求1所述的铌合金表面激光多道熔覆复合陶瓷梯度涂层的方法,其特征在于:在步骤(2)中,所述的镍基合金粉的各元素含量为:C=0.1wt%、Si=3.0wt%、Cr=1.0wt%、B=1.5wt%、Fe=6.0wt%、其余为Ni;所述的氧化锆粉的纯度为 $ZrO_2 \geq 99.9wt\%$;氧化钇粉的纯度 $Y_2O_3 \geq 99.9wt\%$;氧化钇作为氧化锆的稳定剂。

4. 根据权利要求1或3所述的铌合金表面激光多道熔覆复合陶瓷梯度涂层的方法,其特征在于:所述的镍基合金粉的颗粒大小为120~420目;所述的氧化锆粉的颗粒大小为300~320目;所述的氧化钇粉的颗粒大小为300~320目。

5. 根据权利要求1所述的铌合金表面激光多道熔覆复合陶瓷梯度涂层的方法,其特征在于:在步骤(3)中,送粉器采用的送粉气体为99.9%高纯度氩气,并作为保护气体;送粉器的送粉喷嘴对准光斑,距离光斑6~12mm。

6. 根据权利要求1所述的铌合金表面激光多道熔覆复合陶瓷梯度涂层的方法,其特征在于:在步骤(4)中,激光器为光纤耦合全固态激光器,焦距20mm,光斑直径3mm。

7. 根据权利要求1所述的铌合金表面激光多道熔覆复合陶瓷梯度涂层的方法,其特征在于:在步骤(5)中,激光多道熔覆的搭接率为33%。

一种铌合金表面激光多道熔覆复合陶瓷梯度涂层的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种激光多道熔覆金属复合陶瓷梯度涂层的工艺方法,属于复合材料技术领域。

背景技术

[0002] 梯度涂层是指从基体到涂层表面在材料组成、结构、密度及功能上呈现连续变化的一种复合结构。宏观特性上的渐变性使得梯度涂层内应力小,在高温差环境下,热应力将得到一定的缓和。梯度涂层具有许多单一涂层所无法比拟的优点,特别适合陶瓷涂层与合金基体间的最佳性能匹配。利用该技术可获得结合力高的耐磨、耐热障涂层,在高温或温差变化大的环境下,可减缓或改变热应力突变和分布,从而有效地防止涂层剥落。热障涂层在航空航天、原子能及军工领域有着广泛的应用,梯度涂层最早作为隔热涂层应用在航天,一般是由金属材料与陶瓷材料复合而成的,具有大温差环境下不脱落的优良性能。金属具有较高的热导率、韧性及延展性等性能,陶瓷材料硬度高、耐磨、耐蚀、耐高温,有些陶瓷还具有隔热、绝缘或光能转换等特殊性能,如何把金属与陶瓷的优异性能结合起来,一直是材料科学与工程研究的方向。

[0003] 在合金表面涂覆防护涂层,在提高合金高温抗氧化性和耐蚀性的同时还能兼备良好的力学性能,梯度涂层是一种较好的解决办法,相关应用的文献①《在铌钨合金上制备高温抗氧化涂层的方法》(申请号:201110024937.9)通过先冷喷涂纳米Si、Mo,然后激光重熔制备高温抗氧化涂层,其涂层与基体有强大结合力并且有较好的高温抗氧化性能。②《一种激光熔覆金属/陶瓷复合涂层及其制备工艺》(申请号:201310392592.1)通过预置Ni35镍基合金粉末和大颗粒碳化铌 NbC混合粉于钢基体上,然后激光熔覆制备了耐磨涂层③《一种难熔金属材料表面Zr基陶瓷涂层防护的方法》(申请号:201510009907.9)首先通过电泳沉积方法难熔金属表面预置Zr基陶瓷涂层,然后激光熔覆制备了耐蚀涂层。④《激光感应复合熔覆梯度功能热障涂层的方法》(申请号:200910186673.X)通过双斗自动送粉分别送粘接金属粉和陶瓷粉制备可控厚度梯度涂层。区别于专利①②③④,本发明为一种在铌合金表面激光多道熔覆单层复合陶瓷梯度涂层的工艺,采用同步送混合粉的方法,单层熔覆既可以制备高结合力梯度涂层,涂层表层为连续致密陶瓷层,并给出样品性能分析。

发明内容

[0004] 本发明提供一种在铌合金表面激光多道熔覆复合陶瓷梯度涂层的方法。通过本发明获得的涂层在化学成分和晶体组织呈现梯度变化,涂层可分为三层等轴晶定向柱状晶结合层、中部树枝晶层、表面致密陶瓷层,涂层与基体冶金结合,结合强度高,外层连续致密陶瓷层与基体呈锯齿咬合。

[0005] 本发明是这样实现的:

[0006] 一种铌合金表面激光多道熔覆复合陶瓷梯度涂层的方法,其特征在于:包括以下步骤:

[0007] (1) 试样基体制备:采用线切割方法切取厚度为3mm、直径为23mm的C103铌合金圆片试样,依次使用80#、120#、240#、320#、400#、600#的水磨砂纸对C103铌合金圆片进行表面磨光处理,之后用无水乙醇进行超波清洗15min,然后低温干燥C103铌合金圆片表面;

[0008] (2) 混合粉制备:混合粉主要由氧化锆粉、氧化钇粉和镍基合金粉组成;所述的氧化锆粉按混合粉总质量的0%~20%比例配粉,所述的氧化钇粉按氧化锆粉质量的10%比例配粉,余量为镍基合金粉;混合粉按照相应比例配好后,将混合粉放入球磨机中混合搅拌2h,之后将混合粉进行干燥保温100℃处理5h;

[0009] (3) 送粉器参数设置:将干燥后的混合粉导入送粉罐中,每次混合粉送入50g;设置送粉气流量为6~15L/min,送粉电压为3~12V;

[0010] (4) 激光器参数设置:激光器的聚焦镜距C103铌合金圆片的加工表面20mm,激光功率800~1400W,光斑速度100~500mm/min;

[0011] (5) 根据上述步骤设置好的参数,在C103铌合金圆片表面开始进行激光多道熔覆。

[0012] 进一步说明,在步骤(1)中,所述的C103铌合金圆片的各元素含量为:Hf(铪)=9.11wt%、Ti(钛)=0.81wt%、Zr(锆)=0.30wt%、W(钨)=0.30wt%、Ta(钽)=0.27wt%、C(碳)=0.005wt%、N(氮)=0.010wt%、O(氧)=0.019wt%、其余为Nb(铌)。

[0013] 进一步说明,在步骤(2)中,所述的镍基合金粉的各元素含量为:C(碳)=0.1wt%、Si(硅)=3.0wt%、Cr(铬)=1.0wt%、B(硼)=1.5wt%、Fe(铁)=6.0wt%、其余为Ni(镍);所述的氧化锆粉的纯度为 $ZrO_2 \geq 99.9wt\%$;氧化钇粉的纯度 $Y_2O_3 \geq 99.9wt\%$;氧化钇作为氧化锆的稳定剂。

[0014] 进一步说明,所述的镍基合金粉的颗粒大小为120~420目;所述的氧化锆粉的颗粒大小为300~320目;所述的氧化钇粉的颗粒大小为300~320目。

[0015] 进一步说明,在步骤(3)中,送粉器采用的送粉气体为99.9%高纯度氩气,并作为保护气体;送粉器的送粉喷嘴对准光斑,距离光斑6~12mm。

[0016] 进一步说明,在步骤(4)中,激光器为光纤耦合全固态激光器,焦距20mm,光斑直径3mm。

[0017] 进一步说明,在步骤(5)中,激光多道熔覆的搭接率为33%。

[0018] 本发明的优点:

[0019] 1. 本发明为激光熔覆制备复合陶瓷梯度涂层,涂层与基体层冶金结合,结合力强,外层涂层为致密陶瓷层可有效提高其高温抗氧化性能。

[0020] 2. 本发明制备的复合陶瓷梯度涂层,化学成分与晶体组织呈梯度变化,有效降低因热膨胀系数差异导致涂层脱落的概率。

[0021] 3. 涂层硬度相对于铌合金基体提升了4~7倍。

[0022] 4. 本发明采用同步送粉,用含量较少的陶瓷粉制备外层为致密陶瓷涂层的复合陶瓷梯度涂层,有效的降低成本,效率高,复合粉利用率高。

[0023] 5. 本发明制备涂层制备的复合陶瓷梯度涂层耐腐蚀性能较基体有较大的提升,其中极化电阻最大提升了两个数量级。

附图说明

[0024] 图1:实施例2复合陶瓷梯度涂层截面经腐蚀处理后的整体形貌。

- [0025] 图2:实施例2涂层外层致密陶瓷层。
- [0026] 图3:实施例2涂层中部树枝晶层。
- [0027] 图4:实施例2涂层与基体结合部等轴晶定向柱状晶。
- [0028] 图5:实施例4外层致密陶瓷层与中部树枝晶层结合界面。
- [0029] 图6:实施例1、2、3、4涂层表面XRD图谱。
- [0030] 图7:基体截面,纯镍粉涂层,实施例1、2、3、4涂层截面硬度分布曲线。
- [0031] 图8:基体,纯镍粉涂层,实施例1、2、3、4样品涂层的电化学极化曲线。
- [0032] 在图6中,a实施例1表面xrd图谱,b实施例2表面xrd图谱,c实施例3表面xrd图谱,d实施例4表面xrd图谱。
- [0033] 在图7中,曲线1为未加工基体截面硬度分布曲线,曲线2为不含ZrO₂涂层截面硬度分布曲线,曲线3为实施例2涂层截面硬度分布曲线,曲线4为实施例1涂层截面硬度分布曲线,曲线5为实施例3涂层截面硬度分布曲线,曲线6为实施例5涂层截面硬度分布曲线。
- [0034] 在图8中,曲线1、2、3、4、5、6分别为基体,纯镍粉涂层,实施例1、2、3、4样品涂层电化学极化曲线。

具体实施方式

- [0035] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。
- [0036] 实施例1:
- [0037] 一种铌合金表面激光多道熔覆复合陶瓷梯度涂层的方法,包括以下步骤:
- [0038] (1) 试样基体制备:采用线切割方法切取厚度为3mm、直径为23mm的C103铌合金圆片试样,依次使用80#、120#、240#、320#、400#、600#的水磨砂纸对C103铌合金圆片进行表面磨光处理,之后用无水乙醇进行超声波清洗15min,然后低温干燥C103铌合金圆片表面;
- [0039] (2) 混合粉制备:混合粉主要由氧化锆粉、氧化钇粉和镍基合金粉组成;所述的氧化锆粉按混合粉总质量的5%比例配粉,所述的氧化钇粉按氧化锆粉质量的10%比例配粉,余量为镍基合金粉;混合粉按照相应比例配好后,将混合粉放入球磨机中混合搅拌2h,之后将混合粉进行干燥保温100℃处理5h;
- [0040] (3) 送粉器参数设置:将干燥后的混合粉导入送粉罐中,每次混合粉送入50g;设置送粉气流量为8L/min,送粉电压为8V;
- [0041] (4) 激光器参数设置:激光器的聚焦镜距C103铌合金圆片的加工表面20mm,激光功率1200W,光斑速度300mm/min;
- [0042] (5) 根据上述步骤设置好的参数,在C103铌合金圆片表面开始进行激光多道熔覆,搭接率为33%。
- [0043] 在步骤(1)中,所述的C103铌合金圆片的各元素含量为:Hf=9.11wt%、Ti=0.81wt%、Zr=0.30wt%、W=0.30wt%、Ta=0.27wt%、C=0.005wt%、N=0.010wt%、O=0.019wt%、其余为Nb。
- [0044] 在步骤(2)中,所述的镍基合金粉的各元素含量为:C=0.1wt%、Si=3.0wt%、Cr=1.0wt%、B=1.5wt%、Fe=6.0wt%、其余为Ni;所述的氧化锆粉的纯度为ZrO₂≥99.9wt%;氧化钇粉的纯度Y₂O₃≥99.9wt%;氧化钇作为氧化锆的稳定剂。
- [0045] 在步骤(3)中,送粉器采用的送粉气体为99.9%高纯度氩气,并作为保护气体;送粉器的送粉喷嘴对准光斑,距离光斑8mm。

[0046] 在步骤(4)中,激光器为光纤耦合全固态激光器,焦距20mm,光斑直径3mm。

[0047] 实施例2:

[0048] 本实施例与实施例1的区别仅在于:在步骤(2)中所述的氧化锆粉按混合粉总质量的10%比例配粉;在步骤(4)中激光功率1300w,光斑速度250mm/min。

[0049] 表1:实施例2涂层截面经腐蚀液腐蚀后不同部位Zr、Y、O元素含量

[0050]

涂层位置	Zr含量(wt%)	Y含量(wt%)	O含量(wt%)
结合部等轴晶树枝晶	11.44	6.86	2.19
中部树枝晶	32.18	13.14	4.73
外部致密陶瓷层	44.63	18.17	9.31

[0051] 实施例3:

[0052] 本实施例与实施例1的区别仅在于:在步骤(2)中所述的氧化锆粉按混合粉总质量的15%比例配粉;在步骤(3)中送粉气流量为10L/min;在步骤(4)中激光功率1200w,光斑速度250mm/min。

[0053] 实施例4:

[0054] 本实施例与实施例1的区别仅在于:在步骤(2)中所述的氧化锆粉按混合粉总质量的20%比例配粉;在步骤(3)中送粉气流量为10.5L/min;在步骤(4)中激光功率1300w,光斑速度300mm/min。

[0055] 实施例5:

[0056] 本实施例与实施例1的区别仅在于:在步骤(3)中送粉气流量为6L/min,送粉电压3V;送粉喷嘴距离光斑6mm;在步骤(4)中激光功率800w,光斑速度100mm/min。

[0057] 实施例6:

[0058] 本实施例与实施例1的区别仅在于:在步骤(3)中送粉气流量为15L/min,送粉电压12V;送粉喷嘴距离光斑12mm;在步骤(4)中激光功率1400w,光斑速度500mm/min。

[0059] 复合陶瓷梯度涂层截面形貌及力学性能表征

[0060] 对实施例1、2、3、4制得样品,分别利用电子显微镜、扫描电镜(SEM)观察涂层的截面形貌,利用X射线衍射分析仪(XRD)检测涂层的物相结构,EDS检测元素含量,电化学工作站检测涂层耐腐蚀性能,利用维氏硬度计测量熔覆层的硬度分布。测定结果见表1、图1~图8,测定结果表明:

[0061] 1.通过EDS能谱检测Zr、Y、O元素含量如表1从涂层界面到外表面呈增长趋势,涂层成分呈梯度变化。

[0062] 2.经过腐蚀液腐蚀实施例2样品截面后,通过电子显微镜、SEM可以清楚观察到涂层分为三层,图1为涂层整体截面图,图2为表面致密陶瓷层,图3为中部树枝晶层,图4为等轴晶定向柱状晶结合层,涂层与基体冶金结合良好,结构上从涂层截面到涂层表面,晶间距越来越小,涂层在结构上呈梯度变化。

[0063] 3.通过图5可知实施例4外层致密陶瓷层与中部树枝晶层结合界面呈现锯齿咬合,这种锯齿咬合结构能极大的提升外层致密陶瓷层与中部树枝晶结合力。

[0064] 4.通过图6各样品涂层表面XRD图谱分析,实施例1制得样品涂层表面物相为m-ZrO₂实施例2、3、4制得样品表面的物相主要有 m-ZrO₂、t-ZrO₂、c-ZrO₂,表明实施例1、2、3、4

表面的致密陶瓷层为 ZrO_2 。

[0065] 5.通过图7中1、2、3、4、5、6截面硬度分布曲线可知实施例1含 涂层截面硬度值在1000~1200HV 范围内,是基体的 5~6 倍;实施例2涂层截面硬度值在 900~100HV 范围内,是基体的 4~5 倍;实施例3涂层截面硬度值在 1000~1350HV 范围内,是基体的5~6 倍;实施例4涂层截面硬度值在1200~1400HV 范围内,是基体的7~8 倍;曲线3、4、5、6与曲线2对比可知, ZrO_2 陶瓷相的添加是涂层硬度提升的主要原因。

[0066] 6.通过图8中1、2、3、4、5、6涂层电化学极化曲线可知,相对于基体和纯镍涂层,实施例1、2、3、4的自腐蚀电流都有所降低及耐腐蚀性能提升,其中实施例4样品涂层减小了约2 个数量级,实施例1、2样品涂层减小了约1个数量级,实施例4样品涂层极化电阻最高,耐腐蚀性最好。

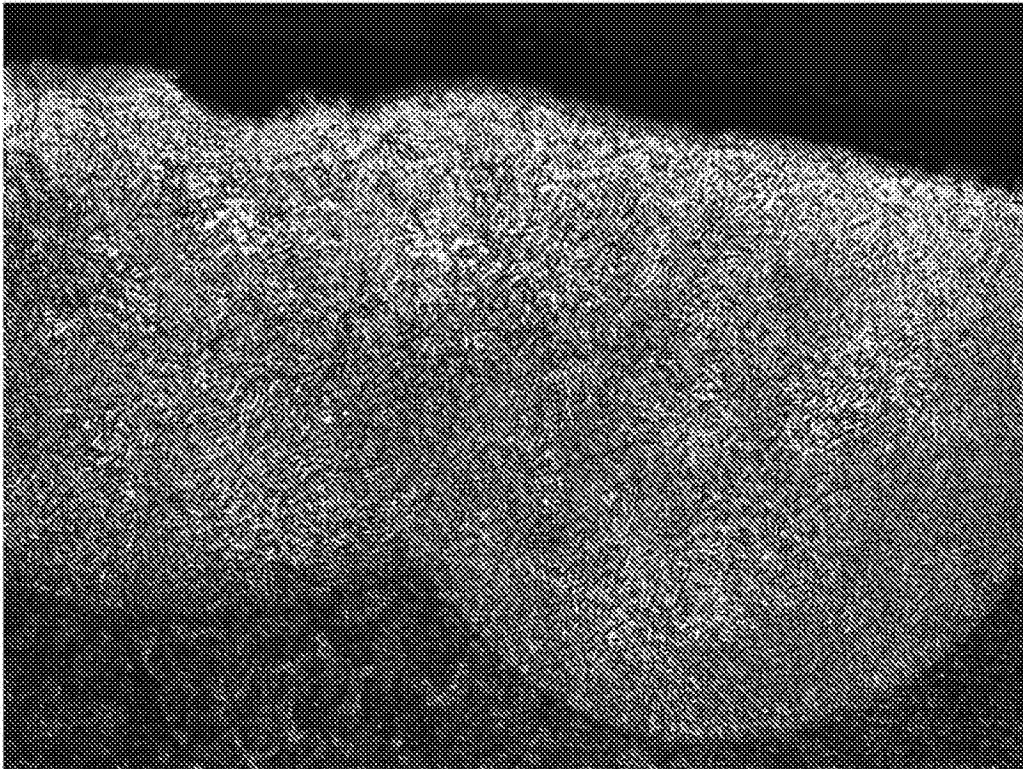


图1

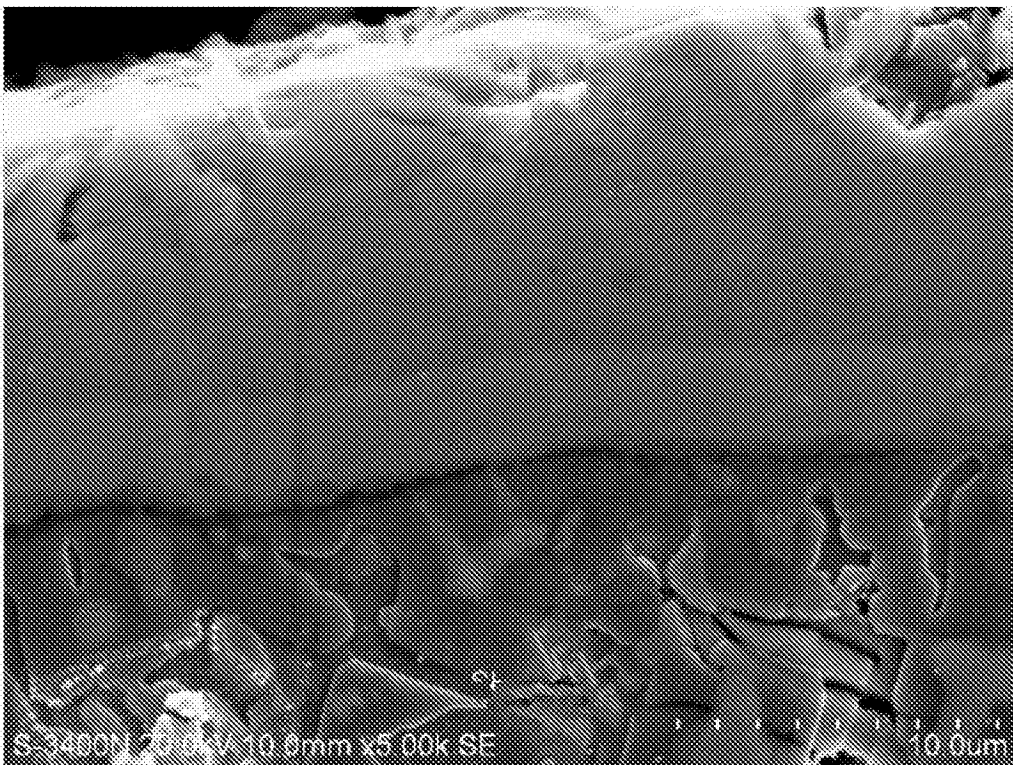


图2

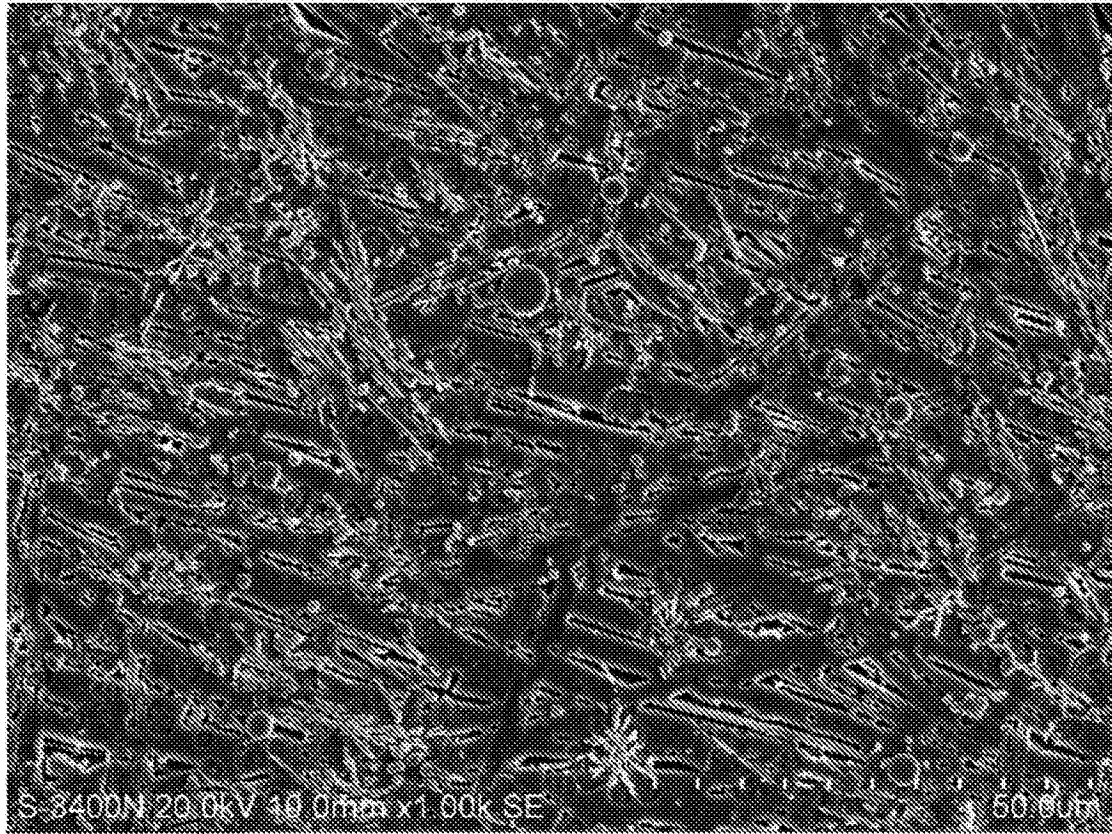


图3

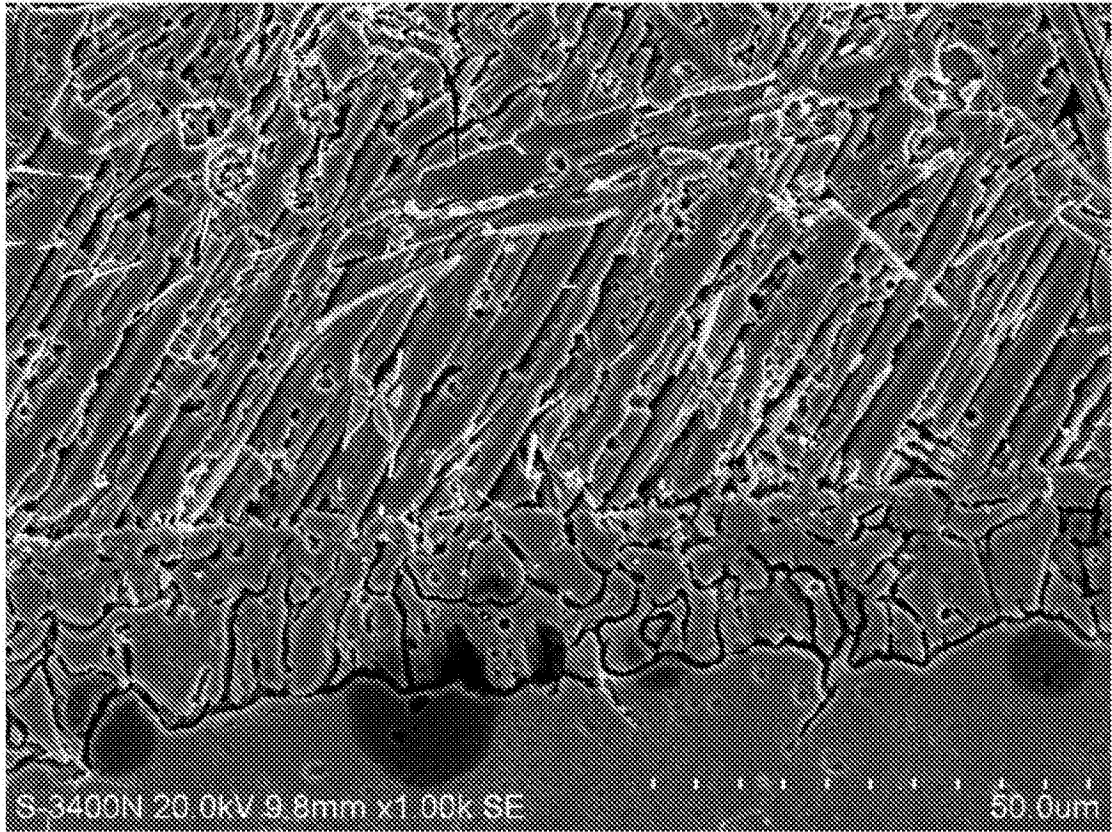


图4

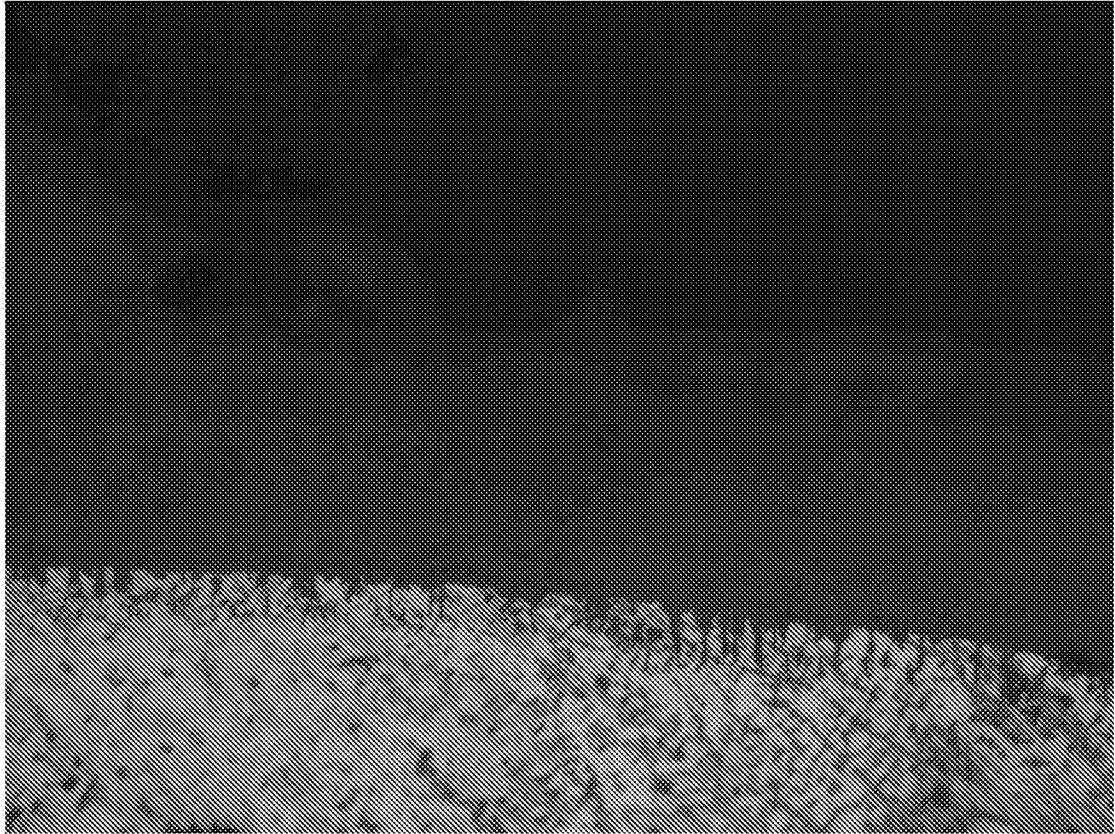


图5

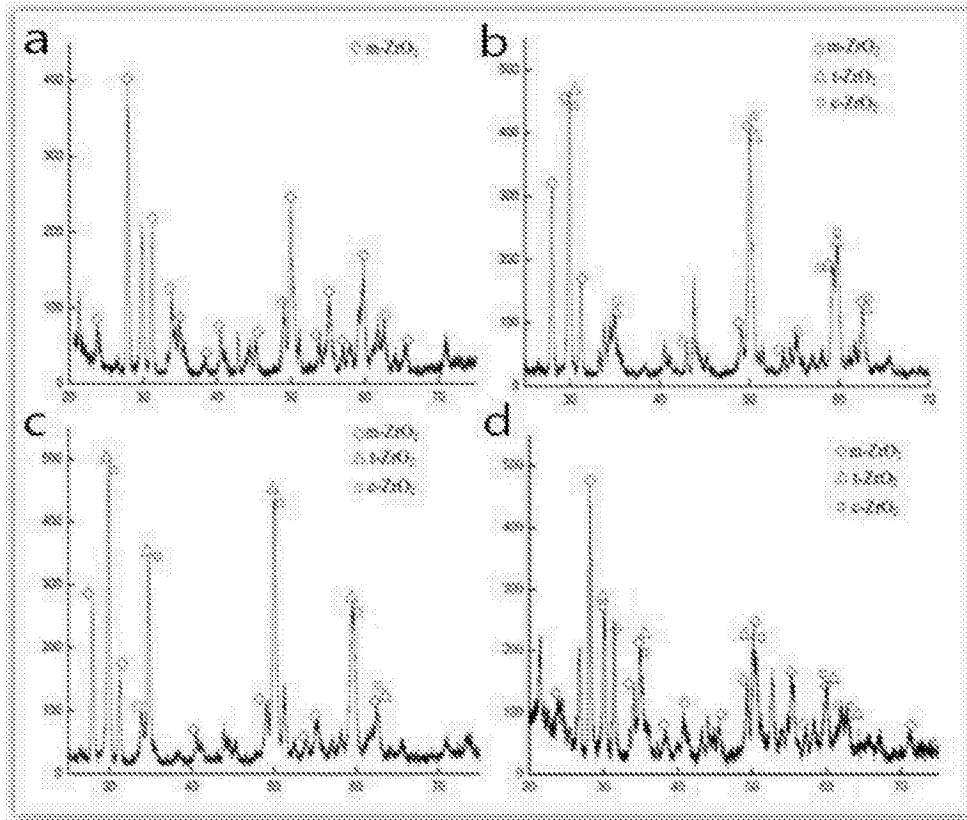


图6

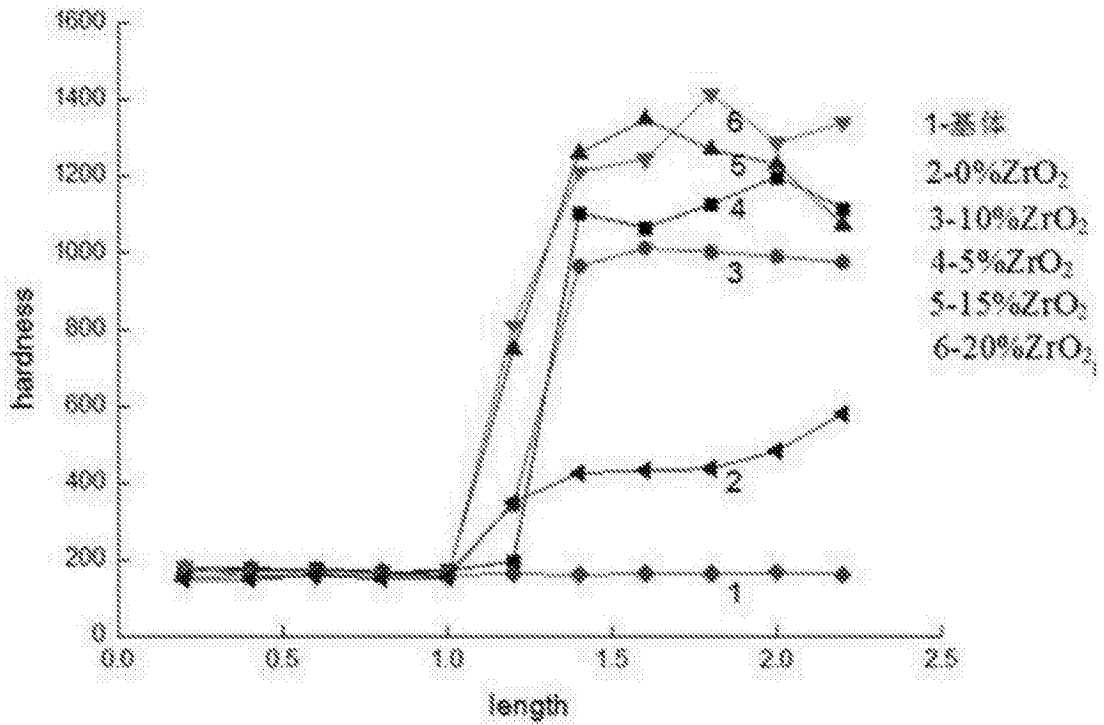


图7

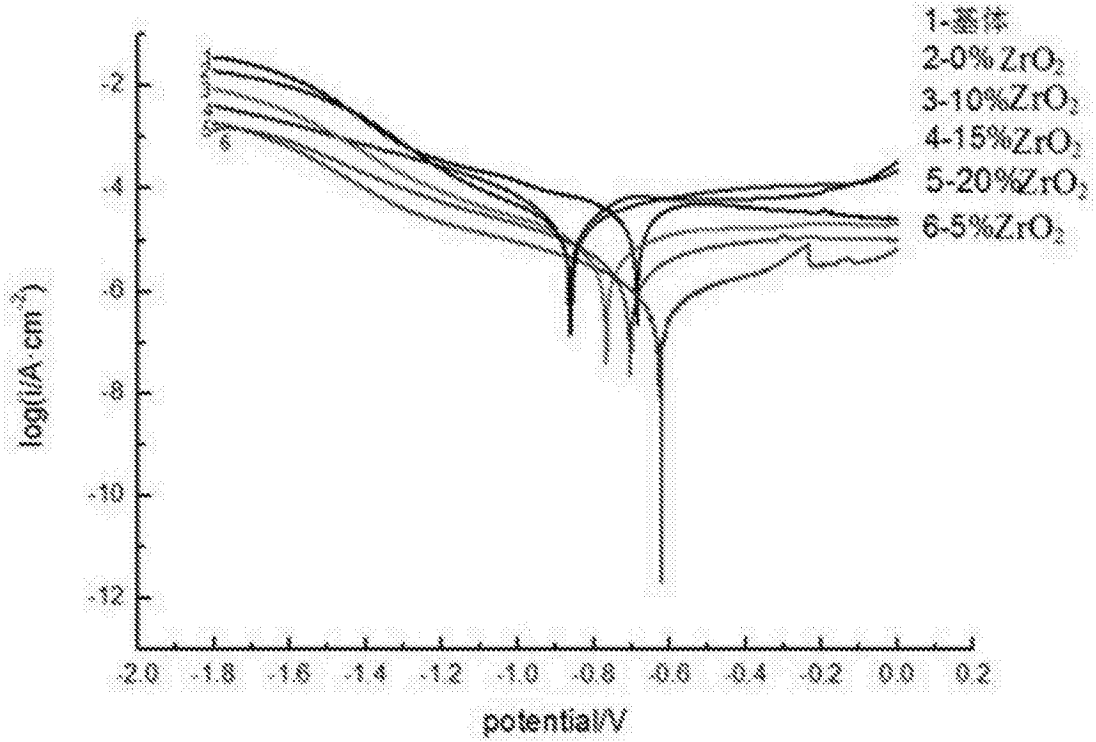


图8