

爆炸喷涂工艺制备 $\text{MCoAlY} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷涂层

曾召军

(中国南方航空工业有限责任公司航发公司, 湖南 株洲 412002)

[摘要] 为了提高高温合金材料的高温抗氧化性,利用爆炸喷涂工艺制备了 $\text{MCoAlY} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷涂层。比较了采用压缩空气和 N_2 作为保护气体对涂层性能的影响,利用扫描电子显微镜(SEM)、显微硬度计对涂层性能进行了分析,在此基础上,进一步研究了涂层的结合强度,并对涂层的高温抗氧化性能进行了测试。结果表明:采用 N_2 作为保护气体,涂层均匀致密,孔隙率小,显微硬度合格;涂层与基体的结合强度达到了 95MPa,涂层具有良好的抗氧化性能。

[关键词] MCoAlY ; 爆炸喷涂; 高温涂层; 组织形貌; 金属陶瓷涂层

[中图分类号] TG174.453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)05-0056-03

 $\text{MCoAlY} + \text{Al}_2\text{O}_3$ Cermet Coatings Obtained by Detonation Gun Spraying

ZENG Zhao-jun

[Abstract] In order to improve the high temperature oxidation resistance of the super-alloy, the $\text{MCoAlY} + \text{Al}_2\text{O}_3$ was deposited on K403 by detonation gun spraying. The effect of different protecting gas on the microstructure and hardness of the coatings was studied. The microstructure and property of the coatings were studied by the means of scanning electron microscopy (SEM) and accelerometer; The bonding strength and the oxidation resistance at high temperature were also studied. The results show that the MCoAlY coatings with the N_2 protecting gas has higher density, less porosity and good hardness. The bonding strength is 95Mpa, and the MCoAlY coatings has good oxidation resistance at high temperature.

[Key words] MCoAlY ; D-gun spraying; High-temperature coatings; Microstructure; Cermet coating

0 引言

爆炸喷涂技术是一种材料表面处理技术,其显著特点是气流温度高(可达 3500 ~ 4000 $^{\circ}\text{C}$)、冲击力大、粉末飞行速度快(可达 1200 ~ 1500m/s),制备的涂层具有片层状、结构细小、结合力强及孔隙率低等优点^[1-3]。

近年来, MCoAlY ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ 或 $\text{Co} + \text{Ni}$) 涂层广泛用于抗高温氧化防护涂层^[4-6]和热障涂层中基体与陶瓷层间的粘结层^[7],该涂层具有优异的抗高温氧化、抗热腐蚀性能、较高的塑性和与基材间较好的结合性能。但 MCoAlY 涂层的硬度相对较低,在摩擦磨损特别是高温摩擦磨损条件下工作时,涂层使用寿命很短。为了解决这个问题,需要在涂层中加入强化相,提高其高温耐磨性能。目前,有关这方面的研究报道相对较少^[8]。本文采用 Al_2O_3 作为强化相,利用爆炸喷涂工艺制备 $\text{CoCrTaAlY} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层,比较了不同保护气体条件下涂层的金相组织、显微硬度,确定了以 N_2 作为保护气体的喷涂工艺,对涂层的高温抗氧化性能进行了测试,为 $\text{CoCrTaAlY} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层的应用初步奠定了实验与理论基础。

[收稿日期] 2007-02-13

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50479016)

[作者简介] 曾召军(1968-),男,湖南津市人,研究员高工,硕士,研究方向:航空发动机特种加工工艺和叶片加工工艺。

1 实验方法

1.1 涂层制备

实验选用 K403 作为基材,选用北京矿冶所生产的 CoCrTaAlY 和 Al_2O_3 作为喷粉, CoCrTaAlY 的主要化学成分如表 1 所示。

表 1 CoCrTaAlY 粉末材料的成分与含量
Table 1 Composition of the CoCrTaAlY powder

元素	元素的质量分数/%	元素	元素的质量分数/%
Cr	23.0 ~ 27.0	Si	0.5 ~ 1.2
Al	5.5 ~ 13.5	C	10. ~ 3.0
Y	0.6 ~ 1.2	O	≤ 0.1
Ta	8.0 ~ 12.0	Co	余量

将颗粒度为 180 ~ 325 目的 CoCrTaAlY 粉末与颗粒度在 20 μm 以下的氧化铝粉末材料,以 $m(\text{CoCrTaAlY}):m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 4:1$ 比例通过球磨工艺进行混合,获得复合粉末。喷涂前,试样先用丙酮清洗去除表面污垢,然后用 25 目的刚玉砂进行表面粗化处理,喷砂后用爆炸喷涂法喷涂厚度约 0.22 ~ 0.27mm 的涂层。爆炸喷涂设备是乌克兰的 DNEPR-3 型水平爆炸喷枪,爆炸气体为氧气和乙炔的混合气,主要工艺参数如表 2 所示。

1.2 涂层分析

利用 MHT21 显微硬度计测涂层的显微硬度,利用

LEO1450 型扫描电镜 (SEM) 观察涂层的截面形貌、分析涂层显微组织。

表 2 爆炸喷涂主要工艺参数

Table 2 Process parameters of detonation spraying

喷涂距离/mm	170 ~ 180	送份量/(kg · h ⁻¹)	1.5 ~ 2
C ₂ H ₂ 压力/MPa	0.1	C ₂ H ₂ 流量/(m ³ · h ⁻¹)	0.9
O ₂ 压力/MPa	0.3	O ₂ 流量/(m ³ · h ⁻¹)	1.5
主体 N ₂ 压力/MPa	0.15	N ₂ 流量/(m ³ · h ⁻¹)	0.6
送粉气体压力/MPa	0.25 ~ 0.3	送粉气体流量/(m ³ · h ⁻¹)	1.4 ~ 1.5

1.3 高温抗氧化实验

高温抗氧化实验在封闭式箱式炉里面进行,静态常压下 840℃ 恒温氧化 700h,试样尺寸为:φ10mm × 20mm。氧化过程中,间断地对样品称重,记录试样的氧化增重。

2 结果与讨论

2.1 涂层显微结构

图 1 和图 2 分别为用空气和 N₂ 作为保护气体喷涂试样的金相显微组织形貌,图 1 为采用空气保护,图 2 为采用 N₂ 保护。可见利用 N₂ 作为保护气体的涂层形貌要好于空气作为保护气体的涂层形貌,涂层均匀致密,无明显的层状结构,涂层的孔隙率小于 2%。

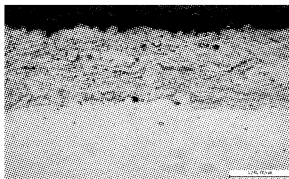


图 1 以空气作为保护气体的 CoCrTaAlY + Al₂O₃ 涂层金相照片
Figure 1 SEM micrograph of CoCrTaAlY + Al₂O₃ coating (air)

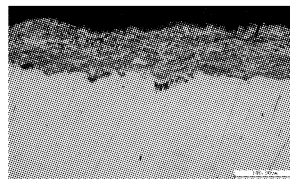


图 2 以 N₂ 作为保护气体的 CoCrTaAlY + Al₂O₃ 涂层金相照片
Figure 2 SEM micrograph of CoCrTaAlY + Al₂O₃ coating (N₂)

2.2 涂层的显微硬度

表 3 为在载荷为 300g、加载时间为 15s 的条件下,两种保护气体下 CoCrTaAlY + Al₂O₃ 涂层的显微硬度。测试结果表明,N₂ 保护下涂层截面的显微硬度最高达到了 HV743,最小为 HV565.7,平均为 HV652.68。同样条件下,测得空气保护下涂层截面的显微硬度最高达到了 HV795.6,最小为 HV704,平均为 HV762.3。从表 3 中分布趋势可以看出,两种保护气体下,涂层的硬度变化较小。

表 3 不同保护气体涂层的显微硬度

MPa

Table 3 The hardness of the coatings with different protecting gas

保护气体	显微硬度 (HV300)					平均硬度
N ₂	681.4	565.7	616.0	657.3	743	652.68
空气	764.6	704	782.8	764.5	795.6	762.3

从结果中可以看出,相比于采用 N₂ 作为保护气体,空气作为保护气体的涂层的显微硬度略有提高。这主要是因为压缩空气中含有氧气,相当于提高了氧气的含量,使涂层氧化,导致涂

层硬度提高。而且采用压缩空气作为保护气体时,由于多种气体的存在,导致涂层的组织疏松,不致密。

从表中也可以看出,采用 N₂ 保护时,涂层的显微硬度略有下降,但是下降不多,而且满足涂层使用要求。这表明采用 N₂ 保护对粉末颗粒的熔化状态影响不大。

通过对比以空气和 N₂ 作为保护气体两种条件下涂层的性能,可以看出,空气保护下,氧含量的提高使涂层氧化,但是涂层结构疏松、不致密。而对试样手工缓慢弯曲至 70°,以不出现剥落和粗大裂纹作为标准,以空气作为保护气体的涂层在弯曲过程中出现了剥落现象。综合考虑,应当采用 N₂ 作为保护气体。

2.3 涂层结合强度

在此基础上,利用 N₂ 作为保护气体喷涂涂层,按照 HB7751-2004 进行了结合强度的测量,结果如表 4 所示。

表 4 CoCrTaAlY + Al₂O₃ 涂层的结合强度

Table 4 The bonding strength of the CoCrTaAlY + Al₂O₃ coatings

试样号	直径 D/mm	破坏载荷 F/N	结合强度 σ _b /MPa	平均结合强度 σ _b /MPa
1	1.477	183.275	107.02	
2	1.682	174.245	78.46	
3	1.551	233.955	123.89	95.28
4	1.581	168.664	85.96	
5	1.681	179.862	81.08	

众所周知,爆炸喷涂过程为^[1]:喷涂材料被加热熔化,熔融或软化的颗粒向前喷射,具有一定温度和速度的颗粒以一定的动能强烈冲击基体表面,产生变形并呈扁平状粘结在基体表面。喷涂的粒子束不断地冲击基材表面,变形颗粒与基材表面之间,以及颗粒与颗粒之间互相交错地粘结在一起,从而形成涂层。由于这些颗粒的运动能量很大,其飞行速度在距离炮口 75 cm 处可达 820m/s^[9],所以粒子的变形程度高,故涂层致密度高,结合力强。

2.4 涂层高温抗氧化性能

按照 HB5258-2000 进行了 840℃、700h 的高温抗氧化试验,分别研究了无涂层的 K403 基体和 CoCrTaAlY + Al₂O₃ 涂层的高温抗氧化性能。结果如图 3 所示。从图中可以看出,两种试样的氧化曲线基本上都符合抛物线规律。氧化初期,两种试样的氧化增重都很快。没有涂层的试样在 275h 后,试样开始减重,说明氧化皮开始脱落;而有涂层的试样,随着氧化时间的增加,

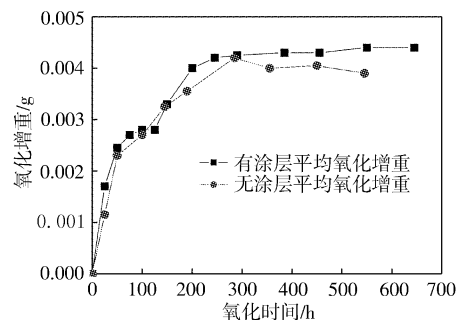


图 3 840℃、700h 高温抗氧化实验结果

Figure 3 The oxidation resistance results for 700h at 840℃

涂层氧化速率下降,但是直到 700h 仍然保持着增重状态,说明涂层在经过 840℃、700h 的高温氧化后没有出现失效。

3 结 论

1) 采用不同的保护气体对涂层的组织和性能影响很大,采用空气作为保护气体时,涂层容易被氧化,涂层在弯曲过程中涂层出现了剥落现象。而采用 N_2 作为保护气体时,涂层的硬度略低,但是仍然满足使用要求,而且涂层的弯曲性能良好。

2) 采用 N_2 作为保护气体,涂层与基体的结合强度达到了 95MPa。

3) $\text{CoCrTaAlY} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层具有良好的抗氧化性能,经过 840℃、700h 的高温氧化后没有出现失效。

[参 考 文 献]

[1] 杨细瑛. 爆炸喷涂技术的现状及应用[J]. 焊接技术, 2001, 30(2): 8-9

- [2] 唐建新, 张爱斌, 陈建平, 等. 爆炸喷涂工艺原理分析[J]. 材料保护, 2000, 33(9): 33-34
- [3] 许磊, 张春华, 张松, 等. 爆炸喷涂研究的现状及趋势[J]. 金属热处理, 2004, 29(2): 21-25
- [4] Brandl W, Toma D, et al. The oxidation behaviour of HVOF thermal sprayed MCrAlY coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 94/95: 21-26
- [5] Brandl W, Toma W, Grake H J. The characteristics of alumina scales formed on HVOF sprayed MCrAlY coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108/109: 10-15
- [6] 张玉娟, 孙晓峰, 金涛, 等. 两种 NiCrAlY 涂层 1050℃ 恒温抗氧化性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(6): 339-342
- [7] 武颖娜, 华伟刚, 纪爱玲, 等. 爆炸喷涂技术制备热障涂层研究[J]. 金属学报, 2002, 38(10): 1082-1086
- [8] Zhao Lidong, Parco Maria, Lugscheider Erich. Wear behaviour of Al_2O_3 dispersion strengthened MCrAlY coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 184: 298-306
- [9] 阎洪. 金属表面处理新技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996. 10

(上接第 47 页)

的条件下所得的氧化膜 SEM 照片。比较两图可以看出, 硫酸浓度增加, 氧化膜的孔径变大, 孔隙率增加, 这是由于硫酸浓度较高时增加了对氧化膜的溶解能力, 更易形成多孔质结构, 有利于氧化膜的染色处理。

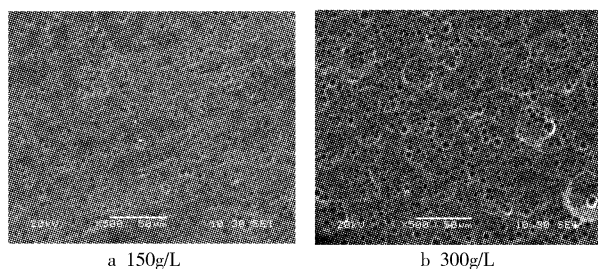


图 4 在不同硫酸浓度下生成的硬质阳极氧化膜表面 SEM 照片
Figure 4 SEM pictures of the surface of hard anodic oxidation film in different sulfuric acid concentration

图 5a、图 5b 是在硫酸浓度为 200g/L, 电流密度为 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$, 槽液温度为 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 时, 反应时间分别为 120min 和 150min 时硬质氧化膜表面的 SEM 照片。从图 5a 中可以清楚地看到氧化膜的多孔结构中存在部分孔洞之间互相联合, 靠近表面的孔壁被溶解, 从而形成 1 个个凹坑, 这些凹坑中又包含多个孔洞, 从而形成 1 种复合凹孔结构; 从图 5b 中又可看出, 随着反应时间的延长, 这些凹坑之间又互相贯通, 从而形成凹槽结构, 或称为棒状结构。原因可能是氧化时间太长, 硫酸对氧化膜表面的溶蚀作用太久, 从而使靠近表面的孔壁被部分浸蚀形成凹坑, 相邻凹坑的边沿被浸蚀形成了大的凹坑或凹槽结构。

3 结 论

1) 正交实验分析结果表明: 有利于硬质阳极氧化膜厚度提高的最佳工艺为: 硫酸浓度 150g/L, 电流密度 $3.5\text{A}/\text{dm}^2$, 氧化时

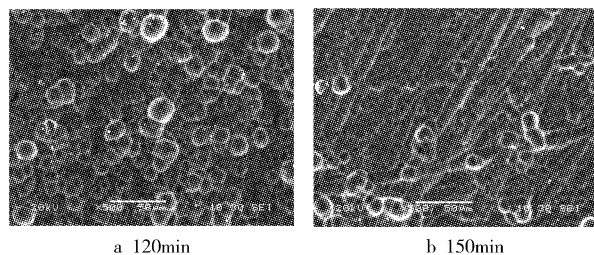


图 5 在不同氧化时间内生成的硬质阳极氧化膜的表面 SEM 照片
Figure 5 SEM pictures of the surface of hard anodic oxidation film in different anodizing time.

间 180min, 氧化温度 $-5 \sim 0^\circ\text{C}$; 氧化时间对氧化膜厚度影响最大, 电流密度其次, 氧化温度对膜厚的影响不明显; 通过控制氧化时间和电流密度可以有效地控制氧化膜的厚度。

2) 硬质阳极氧化膜的耐腐蚀性随氧化温度和硫酸浓度的增加而降低。

3) SEM 分析结果表明: 硫酸浓度增加, 氧化膜的孔径增大, 孔隙率增加; 随着氧化时间的延长, 在氧化膜表面上形成凹坑和凹槽结构。

[参 考 文 献]

- [1] 任锐, 贺子凯. 铝硬质阳极氧化新工艺的研究[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(4): 11-13
- [2] 李雪芹. 铝合金硬质阳极氧化工艺改进[J]. 内燃机配件, 2003, (5): 26-27
- [3] 吴敏, 孙勇. 铝及其合金表面处理的研究现状[J]. 表面技术, 2003, 32(3): 13-15
- [4] 苏纪文, 李琪敏. 铝及铝合金硬质阳极氧化[J]. 四川兵工学报, 2002, 23(3): 31-35
- [5] 许旋. 正交实验法优化铝合金阳极氧化工艺[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(6): 26-28