

## 超音速火焰喷涂含氟化物的碳化铬/镍铬涂层结构及性能

张佳平<sup>1</sup>, 王璐<sup>1</sup>, 杨中元<sup>2</sup>, 陶凯<sup>2</sup>, 袁福河<sup>1</sup>, 林锋<sup>2</sup>

(1. 中航工业沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司技术中心 冶金所, 沈阳 110043; 2. 北京有色金属研究院 有研粉末新材料有限公司, 北京 100095)

**摘要:** 采用超音速火焰喷涂技术制备用于航空发动机刷式封严系统的含氟化钙、氟化钡的碳化铬/镍铬自润滑耐磨涂层。对涂层各项性能进行了检测和分析: 涂层显微组织结构均匀, 结合强度大于 60 MPa, 硬度值 86~90 HR<sub>15N</sub>, 680~720 HV<sub>0.3</sub>, 耐风冷热震循环次数 1000 次以上, 最大摩擦因数不超过 0.15。结果表明, 超音速火焰喷涂含氟化钙、氟化钡的碳化铬/镍铬自润滑耐磨涂层综合性能优异, 可以作为刷式封严系统的封严涂层。

**关键词:** 超音速火焰喷涂; 碳化铬/镍铬涂层; 刷式密封; 自润滑

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)02-0046-05

### Microstructure and Properties of Fluoride Containing Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/NiCr Coating Sprayed by HVOF Technique

ZHANG Jia-ping<sup>1</sup>, WANG Lu<sup>1</sup>, YANG Zhong-yuan<sup>2</sup>, TAO Kai<sup>2</sup>, YUAN Fu-he<sup>1</sup>, LIN Feng<sup>2</sup>

(1. Technical Centre of AVIC Shenyang Liming Aero-engine (Group) Corporation LTD, Shenyang 110043; 2. General Research Institute For Nonferrous Materials, Beijing 100095)

**Abstract:** Barium and calcium fluorides containing nickel chrome/chrome carbide coatings were sprayed by high velocity oxygen fuel technique to develop self-lubricating and wear resistant coatings for brush sealing system of aero-engines. The microstructure of the coating was examined and its tensile bond strength, thermal shock and wear resistance, microhardness properties were tested and discussed. The result shows that the coating properties of Barium and calcium fluorides containing nickel chrome/chrome carbide coatings sprayed by high velocity oxygen fuel technique are excellent, which can be as a seal coating for brush sealing system.

**Key words:** high velocity oxygen fuel; nickel chrome/chrome carbide coating; brush seal; self-lubricating

## 0 引言

先进的航空发动机设计能减少热损失并提高燃料效率, 刷式密封系统是近年来得到迅速发展的一种高效密封技术, 能够有效改善和提高发动机效率。为保证刷式密封在寿命期内泄漏特性基本不变, 使用初期刷丝与封严跑道(盘)表面为过盈配合, 两者相对摩擦速度达 250 m/s 以上<sup>[1]</sup>。这种滑动摩擦会导致刷式密封性能下降, 甚至破坏密封体系的结构完整性, 因此需要在跑道表面喷涂耐磨涂层, 避免刷丝划伤跑道, 减少跑道表面磨损。同时为减少密封刷丝的磨损, 其与耐磨涂层之间最好具有较低的摩擦因数。为保证密封体系可靠地工作, 涂层还需

具备较高的结合强度。总之, 封严跑道表面耐磨涂层是刷式密封的关键技术之一, 它直接关系到刷式密封系统的使用寿命、性能和发动机的安全。

碳化铬/镍铬耐磨涂层具有优异的抗高温氧化和高温硬度性能, 常被用于对结合强度和耐磨性能要求较高的工作环境<sup>[2]</sup>。但由于涂层硬度高, 会导致严重的刷丝磨损, 从而降低密封效果, 高温固体表面润滑改性技术是解决这个问题的有效途径。在涂层中加入氟化钙、氟化钡共晶体作为润滑剂, 可以降低涂层的摩擦因数<sup>[3]</sup>, 减少刷封体系的磨损。

超音速火焰喷涂(HVOF)耐磨涂层已经在很多领域得到应用, 并表现出良好的性能。研究采用超音速火焰喷涂技术制备含氟化钙和氟化钡的碳化铬/镍铬涂层, 以开发能满足发动机刷式封严技术

要求的自润滑耐磨涂层。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验材料

高温自润滑耐磨涂层的喷涂材料为北京有色金属研究院研制的烧结型含氟化钙和氟化钡的碳化铬/镍铬粉末。粉末粒度为 45~53  $\mu\text{m}$ 、流动性小于 60 s / 50g、松装密度为 1.6~2.2  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 表 1 为粉末的化学成分。

表 1 喷涂粉末化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of the spray powder (w/%)

元素	C	Ca	Ba	F	Ni	Cr
含量	5~15	0.2~2	1~5	0.5~3	20~30	余量

### 1.2 试验方法

采用 TAFA JP-5000 型超音速火焰喷涂设备在 GH4169 合金试样表面喷涂含氟化钙和氟化钡的碳化铬/镍铬涂层, 通过调整氧气和煤油流速进行工艺优化。在优化涂层喷涂工艺的基础上, 测试涂层的拉伸结合强度、显微硬度和  $\text{HRC}_{15\text{N}}$  宏观表面硬度、热震性能以及涂层高温摩擦磨损性能及热膨胀性能。拉伸结合强度测试采用 FM-1000 薄膜胶。抗热震性能测试采用小型箱式高温炉进行加热, 采用水淬和风冷两种方法进行冷却。

摩擦磨损盘试样涂层厚度约 0.4 mm, 其表面需要磨削和抛光。试验设备为国产 MG-2000 型销盘式高速高温摩擦磨损试验机。采用模拟刷丝材料 (GH4145) 的销试样与盘试样涂层进行对磨。试验温度为 700  $^{\circ}\text{C}$ , 载荷 10 N, 盘试样转速为 2 000 r/min, 对应相对摩擦速率 6.28 m/s。

热膨胀测量设备采用 WCP 微机差热膨胀仪, 试验尺寸:  $\Phi$  6 mm  $\times$  25 mm。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 喷涂工艺试验

涂层结构、性能与喷涂工艺密切相关。在 HVOF 喷涂过程中, 煤油、氧气流速及其比例是最关键的喷涂工艺参数之一, 会影响超音速火焰的温度、速率及其化学特性, 进而决定了粒子撞击合金基体瞬间的动能、温度和粒子的扁平化程度, 最终影响涂层的显微结构和性能, 因此在一定的喷涂距离、送粉速率等参数下, 调整氧气和煤油流速进行

五组工艺试验 (见表 2), 根据涂层组织观察结果确定最佳的喷涂工艺。

表 2 超音速火焰喷涂工艺试验的氧气和煤油流速参数  
Table 2 HVOF spray parameters of  $\text{O}_2$  and kerosene flow rates

序号	氧气流速 / (L/s)	煤油流速 / ( $\times 10^{-3}$ L/s)
1	13.37	6.94
2	14.55	6.94
3	13.77	6.31
4	13.77	7.58
5	13.77	6.94

图 1 为按照五组氧气和煤油流速参数进行超音速火焰喷涂的含氟化物碳化铬/镍铬涂层显微结构。在超音速喷涂过程中, 高粒子速率使粉末在冲击合金基体表面后, 能形成低孔隙率的致密涂层, 涂层与涂层之间呈相互交错堆叠。图 1(a)、(b) 为煤油流速为  $6.94 \times 10^{-3}$  L/s、不同氧气流速工艺条件下喷涂涂层的显微组织, 其条状氧化物含量较多同时含有未熔粉末颗粒。对比图 1(a)、(b) 中的涂层截面形貌可以得出, 低氧气流速 (1 号喷涂参数) 使粒子速率小, 涂层内某些颗粒的扁平化程度低。在高的氧气流速下 (2 号喷涂参数), 粒子速度的增加会缩短粒子在焰流中的滞留时间而对粒子熔化产生不利影响, 且高的碰撞速度易于导致碳化物未熔颗粒反弹, 降低涂层中碳化物的含量, 所以过高及过低的氧气流速都不能够获得颗粒细小、组织均匀的涂层。图 1(c)、(d) 是氧气速在 13.77 L/s、不同煤油流速条件下喷涂的涂层显微结构, 涂层中氧化物及未熔颗粒含量相比较图(a)、(b)都有所降低。对比(c)、(d)的显微结构, 煤油流速过低 (3 号喷涂参数) 不能使粉末颗粒完全熔化, 而煤油流速较高 (4 号喷涂参数) 会导致火焰温度过高, 引起部分碳化物的分解及烧蚀, 都会造成涂层结构不均匀、孔隙率较高。根据以上分析结果, 调整氧气和煤油流量, 采用 5 号工艺参数值进行喷涂工艺试验, 按此工艺参数喷涂的涂层金相结构如图 1(e) 所示, 可以看出涂层孔隙率低, 结构均匀致密, 所以 5 号参数为最佳工艺参数。有资料说明, 部分材料的超细粉末会提高涂层性能。为进一步提高含氟化物的碳化铬/镍铬涂层性能, 将粉末筛分到 45  $\mu\text{m}$  以下, 采用 5 号工艺参数进行喷涂工艺试验, 涂层显微结构如图 1(f) 所示, 涂层组织致密, 几乎无未熔颗粒, 孔隙率小于 2%。粉末的细化改善了

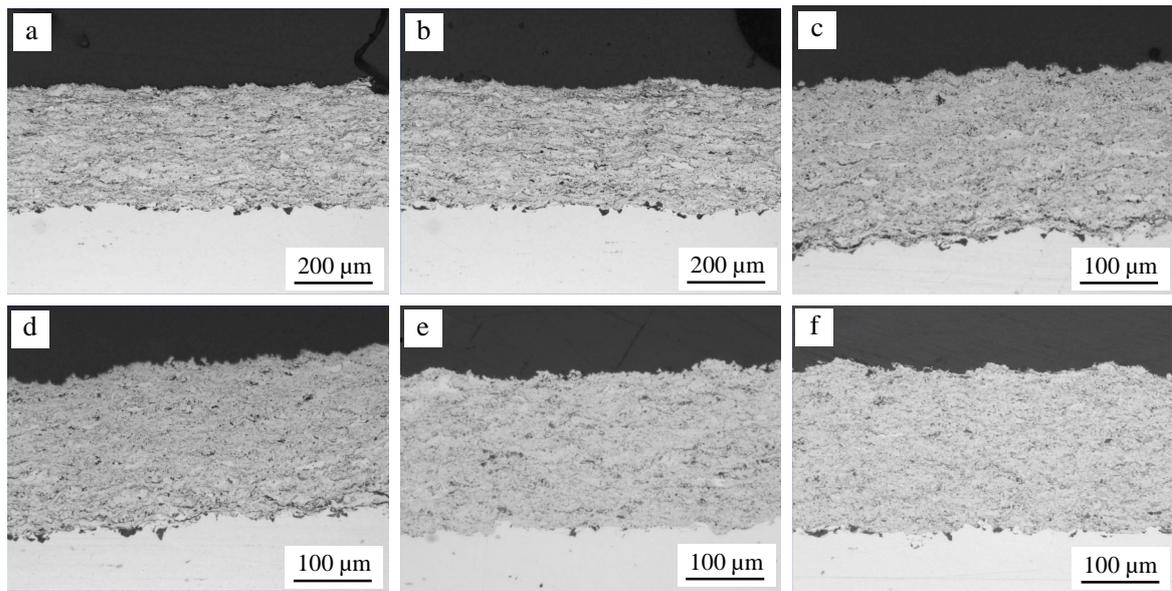


图1 1~5号流速参数喷涂的涂层显微结构(a)~(e)及采用5号参数喷涂细粉末涂层(f)显微结构

Fig.1 Microstructures of the coatings sprayed using the shape 1 to shape 5 (a)~(e) process parameters and the coating of fine-powders sprayed using the shape 5 (f)

涂层显微组织,所以在以下试验中都将粉末筛分到45 μm以下进行工艺试验。

氟化钙和氟化钡均可用作固体润滑剂。在摩擦过程中,润滑剂内的F原子通过与磨损表面的化学反应来发挥其在接触表面的润滑作用<sup>[2]</sup>。虽然和等离子喷涂相比,超音速火焰喷涂的焰流温度较低,但如果喷涂过程温度控制不当也极易造成喷涂粉末中氟化物的烧损,从而影响氟化物对涂层表面的润滑效果。含氟化物的碳化铬/镍铬涂层成分的能谱分析结果见表3。将表3结果和表1的喷涂粉末成分比较,可看出涂层中C、Ca、Ba等元素的含量都在粉末成分范围内,F含量也没有减少,因此超音速火焰喷涂工艺可保证喷涂涂层的自润滑特性。

表3 碳化铬/镍铬涂层能谱成分分析(质量分数/%)  
Table 3 Energy dispersion analysis of the nickel chrome/chrome carbide coating (w/%)

元素	C	Ca	Ba	F	Ni	Cr
含量	6.77	1.84	3.82	4.64	26.82	余量

## 2.2 结合强度

涂层结合强度包括涂层颗粒之间的内聚强度(涂层自身结合强度)和涂层与基体之间的结合强度(附着力),它是检测涂层性能非常重要的一个指标。若结合强度过小,轻则会引起涂层寿命降低,产生早期失效,重则造成涂层局部起皮、剥落,不

能发挥作用。

对表2中五组不同工艺参数喷涂的涂层进行相应结合强度检测,检测结果如表4所示。五组参数喷涂的涂层结合强度在40~72 MPa之间。涂层的结合强度与喷涂过程中粒子的熔化状态和飞行速率有关。提高氧气流速,会增加粒子的速率及其撞击基体的瞬间动能,使涂层致密、结合强度升高。但是氧气流速过高,会使粒子的温度下降,不利于粒子的熔化,会导致涂层的致密性下降,结合强度降低。增加煤油流速能够提高粒子的熔化温度及其扁平化程度,增加涂层的结合强度。但煤油流速过高,在喷涂过程中容易使碳化物分解和粉末烧蚀,降低涂层的结合强度。所以采用合适的氧气与煤油流速参数才能使喷涂的涂层结合强度最高。通过结合强度检测结果,表2中的5号喷涂参数喷涂的涂层结合强度最高,验证了5号喷涂工艺参数的最优性。

表4 1~5号流速参数喷涂的涂层结合强度  
Table 4 Bond strengths of the coatings sprayed using the shape 1 to shape 5 process parameters

序号	结合强度 / MPa		
1	40	42	44
2	48	43	40
3	49	56	47
4	57	56	52
5	63	63	72

### 2.3 显微硬度

涂层的硬度是决定涂层耐磨性能、强度及使用寿命的力学性能指标。文中对表2参数喷涂的试样进行了表面洛氏硬度检测,检测结果如表5所示。自润滑涂层中存在着化合物相和硬质弥散相<sup>[3]</sup>,为了确定不同组成相的显微硬度,对硬度试样进行了显微硬度检测,同时绘制了显微硬度随氧气流速和煤油流速变化的趋势图,如图2所示。

表5 1~5号流速参数喷涂的涂层表面洛氏硬度  
Table 5 Surface rockwell hardness of the coatings sprayed using the shape1 to shape5 process parameters

序号	表面洛氏硬度 (HR <sub>15N</sub> )				
1	78	76	77	76	78
2	81	76	76	78	78
3	78	82	79	81	82
4	82	81	84	84	87
5	86	88	86	86	90

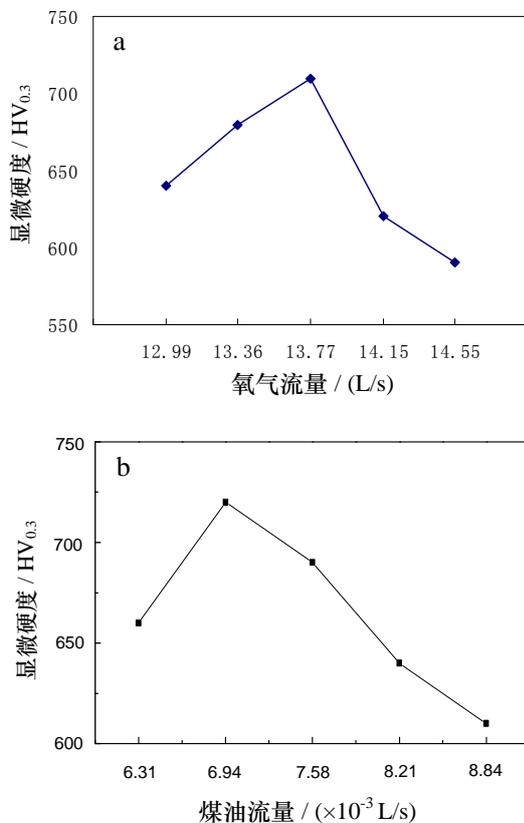


图2 涂层显微硬度与氧气流速和煤油流速的关系曲线  
Fig.2 Oxygen and kerosene flow rate dependences of the nickel chrome/chrome carbide coating microhardness

图2(a)为煤油流量在  $6.94 \times 10^{-3}$  L/s 时显微硬度随氧气流量变化的趋势图,显微硬度 550~697 HV<sub>0.3</sub>。在煤油流速固定时,氧气流速较低,会使粒子的速率减小、变形程度降低,导致涂层硬度偏低。当氧气流速过高时,使粒子在燃流内得不到充分加热和熔融,从而降低了粒子的扁平化程度和沉积涂层的致密度,导致涂层的显微硬度降低。图2(b)为氧气流量在 13.77 L/s 时显微硬度随煤油流量变化的趋势图,显微硬度 680~720 HV<sub>0.3</sub>。在氧气流速固定时,增加燃气流速,可以改善粒子熔化状态、增加粒子的速率和撞击基体的动能,使涂层致密、显微硬度增加。但燃气流速过高,会导致粒子过烧,显微硬度降低。采用5号工艺参数喷涂的涂层 HR<sub>15N</sub> 硬度值为 86~90 和 680~720 HV<sub>0.3</sub>,可见硬度值在氧气流速为 13.77 L/s、煤油流速为  $6.94 \times 10^{-3}$  L/s 时最大,这与图1对涂层截面观察的结果一致。

### 2.4 热震性能

热震(热冲击)性能是将试样加热到使用温度保温一段时间后,用水淬或者风冷方法将其冷却到室温,以考察涂层在冷热交变条件下的涂层试样表面状态。根据前文工艺试验结果,选择表2中第5组工艺参数制备涂层热震试样,试样基体材料选择GH4169,涂层厚度为0.4 mm,检测结果如表6所示,在20~700℃温度交变条件下,涂层耐水淬热震次数为50次,耐风冷热震次数能够达到1000次以上。热震试验后涂层表面状态与试验前涂层表面状态如图3所示,热震试验后涂层表面出现氧化并

表6 自润滑涂层热震试验结果  
Table 6 Thermal shock results of the coating

冷却方式	试验周期 / °C	次数 / 次	试验后的涂层表面
水淬	20~700	50	局部剥落
风冷	20~700	1000	剥落不明显



图3 涂层热震前后的表面状态  
Fig.3 The state of coating surface before and after thermal shock testing

呈现黑色,但涂层无剥落现象,证明了涂层与GH4169基体结合良好,抗冷热交变能力强。

## 2.5 摩擦磨损性能

采用上述5号喷涂参数喷涂涂层试样以进行摩擦磨损性能检测。自润滑涂层的摩擦因数与表面状态有关,因此先将涂层试样表面进行磨加工,使其表面粗糙度小于 $0.8\ \mu\text{m}$ ,并保证平行度。对试样进行摩擦磨损试验,试验时间为100 min。从图4可以看出,涂层的摩擦因数呈现随试验时间增加而逐渐增加的趋势。这是因为随着盘试样的旋转,涂层摩擦盘与摩擦销摩擦副互相摩擦使其摩擦磨损面变得粗糙,逐渐形成比较浅的环形槽。随着时间增加,被摩擦销磨削的涂层粉末粘附于销试样上,成为磨粒加入摩擦过程,导致摩擦因数增加。尽管如此,最大摩擦因数不超过0.15,可见涂层中的氟化物对降低刷式封严体系的摩擦因数效果非常明显。

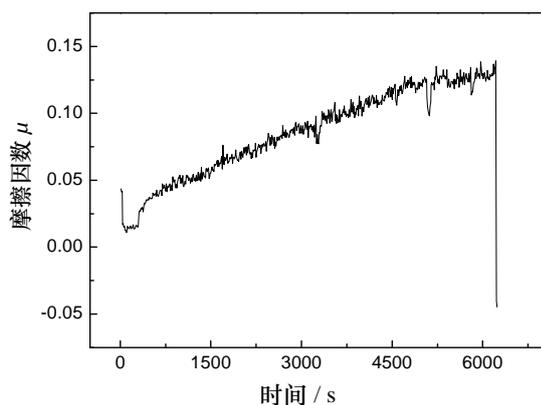


图4 在摩擦磨损试验过程中销盘之间摩擦因数变化曲线  
Fig.4 Test time dependence of friction coefficients for the pin/coating disc pair

## 2.6 热膨胀性能

为了验证自润滑涂层在应用过程中与热膨胀行为的一致性,分别对涂层与基体的热膨胀性能进行检测。由于涂层热膨胀样品较大,超音速制备涂层样品非常困难,所以涂层样品采用等离子喷涂制备,基体材料采用GH4169合金。涂层与基体合金热膨胀曲线如图5所示,通过曲线计算得出 $40\sim 700\ ^\circ\text{C}$ 涂层的膨胀系数为 $8.12\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,合金的膨胀系数为 $12.03\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。涂层与基体合金膨胀曲线趋于平行并且数值接近,证明了涂层与GH4169合金基体具有良好的热膨胀匹配性。

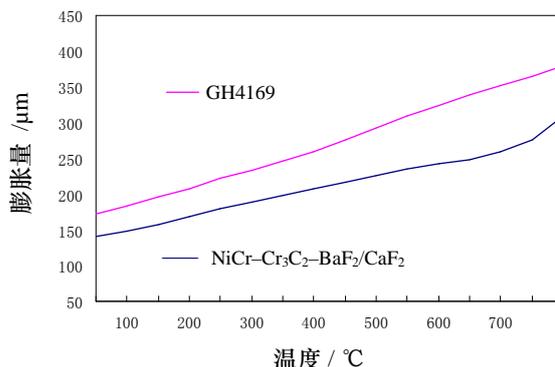


图5 NiCr-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>涂层及GH4169合金的热膨胀曲线  
Fig.5 Thermal expansion curves of GH4169 and NiCr-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> coating

## 3 结论

采用超音速火焰喷涂技术制备了含氟化物的碳化铬/镍铬刷式封严高温自润滑耐磨涂层。制备的涂层具有如下性能特点。

- (1) 涂层孔隙率低,组织致密均匀,涂层中氟的含量与粉末中氟的含量接近;
- (2) 涂层结合强度和硬度值高,抗热震性能好;
- (3) 涂层摩擦盘与刷丝摩擦销之间的摩擦因数低,涂层内氟化物润滑效果明显。

通过涂层超音速喷涂工艺试验及性能检测分析结果表明,超音速火焰喷涂含氟化钙、氟化钡的碳化铬/镍铬自润滑耐磨涂层综合性能优异,可以作为刷式封严系统的封严涂层。

## 参考文献:

- [1] 韩忠,赵晖.热喷涂发展趋势—一种新型高能高速喷涂方法[J].材料工程,1996,12:8-10.
- [2] 林锋,任先京.碳化铬基自润滑耐磨涂层材料的制备及表征[J].有色金属冶炼部分,2006,S1:68-70.
- [3] 向昕,王俊,孙宝德.热喷涂工艺对涂层摩擦磨损性能的影响[J].表面技术,2003,10:58-62.
- [4] 龙彦辉.爆炸喷涂工艺制备碳化铬涂层[J].表面技术,2002,31:18-19.

作者地址:沈阳市大东区东塔街6号 110043  
沈阳黎明航空发动机有限责任公司 技术中心 冶金所  
Tel: 156 4058 3580  
E-mail: ake8757@sina.com