

不同制粉工艺对 NiAlW 粉末及涂层组织性能的影响 *

鲍君峰^{1,2,3}, 马 尧^{1,2,3}, 胡 宇^{1,2,3}

(1. 北京矿冶研究总院, 北京 100070; 2. 北京市工业部件表面强化与修复工程技术研究中心, 北京 100160;
3. 特种涂层材料与技术北京市重点实验室, 北京 100160)

摘 要: 对大气雾化和真空大气雾化工艺制备的两种不同的 NiAlW 合金粉末, 进行了粉末物性对比、粉末及粉末剖面结构的形貌对比、粉末化学成分对比, 结果表明, 真空雾化工艺制备的 NiAlW 合金粉末对比大气雾化工艺制备的 NiAlW 合金粉末具有更好的流动性、更高的松装密度、更好的球形度及更低的氧含量, 粉末性能对比结果显示真空雾化工艺制备的粉末性能较好; 采用大气等离子喷涂制备了涂层, 分析了两种涂层 SEM 形貌和孔隙率, 对比了涂层的显微硬度、结合强度和耐磨损性能。结果表明: 用真空大气雾化工艺制备的 NiAlW 涂层孔隙率低、显微硬度低、结合强度高、耐磨损性好, 显示出更好的综合性能。粉末初始形貌及化学成分的差异可导致喷涂层性能的差异, 球形度好、氧含量低且杂质含量低的粉末经喷涂后更易形成高致密的涂层。

关键词: 大气雾化; 真空气雾化; NiAlW 合金粉末; 等离子喷涂

中图分类号: TG174.442; TF123.112 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)05-0070-07

Effects of Different Technology of Powder Producing on the Properties of NiAlW Powder and Coating

BAO Jun-feng^{1,2,3}, MA Yao^{1,2,3}, HU Yu^{1,2,3}

(1. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100070; 2. Beijing Engineering Technology Research Center of Surface Strengthening and Repairing of Industry parts, Beijing 100160; 3. Beijing Key Laboratory of Special Coating Materials and Technology, Beijing 100160)

Abstract: Two types of NiAlW alloy powders produced by gas atomization and vacuum atomization were compared at physical property, original powder's and sectional SEM, and chemical component. The result indicates that NiAlW alloy powders produced by vacuum atomization have better flowing power, higher apparent density, better spherical shape and lower oxygen content. Powder property displays that NiAlW alloy powders produced by vacuum atomization have better combination property. Coatings were sprayed by air plasma spraying with NiAlW powders produced by gas atomization and vacuum atomization. Two types of coatings were analyzed on SEM pattern and porosities, as well as microhardness, bonding strength and frictional wear performance were compared. The results show that NiAlW coating prepared by vacuum atomization exhibits better combination property, such as lower coating's porosities, lower microhardness, higher bond strength, and better resistance to frictional wear. The differences of initial pattern and chemical component induce the coating's variant expressions, and it is easier for powders with better sphericity, lower oxygen content, and lower impurity content after being sprayed the form high-integrity coating.

Key words: gas atomization; vacuum atomization; NiAlW alloy powder; plasma spray

收稿日期: 2013-05-09; 修回日期: 2013-07-11; 基金项目: * 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2012AA03A512)

作者简介: 鲍君峰(1980—), 男(汉), 辽宁营口人, 高级工程师, 硕士; 研究方向: 热喷涂粉末及工艺

网络出版日期: 2013-09-26 13:46; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130926.1346.004.html>

引文格式: 鲍君峰, 马尧, 胡宇. 不同制粉工艺对 NiAlW 粉末及涂层组织性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(5): 70-76.

0 引 言

热喷涂技术可快速地在大面积基体表面沉积性能优良的涂层,已成为材料表面防护与强化的重要手段,也是再制造的重要技术之一。其具体应用包括材料表面性能的改善(耐磨、耐蚀和隔热等)、失效零件的功能恢复及几何尺寸的修复,可节省能源和避免材料的浪费,从而广泛应用于航空航天、机械制造、石油化工以及核电站等军工、民用工业领域^[1-3]。

由于等离子喷涂制备的 NiAlW 涂层具有良好的粘接强度及高温抗氧化性能,成为优异的新型高温封严涂层材料,在航空航天等领域得到了广泛地应用,如提高发动机热端部件、燃烧室部件的耐热性,降低由于高温产生的气体腐蚀与材料磨损。由于 NiAlW 合金粉末中元素组员多达 7 种(包含 Ni、Al、W、Cr、Mo、Co、Ti),不但各组元在熔炼过程中的烧损率各不相同,而且各组元之间的相互作用机制也错综复杂,特别是低熔点的 Al 元素烧损严重且流动性差、在雾化制备过程中极易造成堵包。因此,多组元、高铝合金粉末的成分精确控制是粉末制备的技术关键,另外在涂层制备过程中,采用大气等离子喷涂工艺,合金粉末在高温等离子射流中易再次发生氧化和烧损,致使涂层的硬度、结合强度和致密度都较低^[4]。

镍铝钨合金与已应用的的镍铝、MCrAlY 等合金不同,该合金体系一方面由于镍铝在喷涂过程中的放热反应增强涂层结合强度;更为重要的另一方面在于因为钨等合金粉末的加入将明显提高耐热冲击疲劳性能,这种新的合金化趋向体现了创新性与先进性。真空气雾化制备的 NiAlW 合金粉末由于其熔炼、合金化及雾化过程均在真空或惰气保护气氛条件下进行,避免了与大气直接接触造成的污染,合金元素含量易精确控制^[5],减轻和降低了在喷涂过程中由于粉末微区成分不均及氧含量等因素对涂层性能的影响,有效提高了涂层的结合强度和耐磨性,使得等离子喷涂 NiAlW 涂层能够满足设计及使用要求^[6]。

文中采用德国进口的 F6 等离子喷涂系统,喷涂两种不同雾化工艺生产的 NiAlW 粉末,对获得的涂层进行组织结构和性能分析,探讨了等离子喷涂制备 NiAlW 涂层的特点。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料与预处理

试验用大气雾化和真空大气雾化工艺制备的两种 NiAlW 粉末的物理性质如表 1 所示,粉末物性检测时应均匀、干燥,且无任何外来物;采用 GB1480-83 的标准方法测量粉末的粒度组成;采用 GB1479-84 和 GB1480-84 的方法测量粉末的流动性和松装密度;基体材料为 45 钢^[7],金相和性能检测试样尺寸为 25 mm×16 mm×6 mm,胶结拉伸测试结合强度试样的尺寸为 Φ 25.4 mm×60 mm。喷涂前对试样待喷涂表面的油污用 80 号汽油清洗掉,待其自然挥发干后再用丙酮清洗试样表面,然后用 833 μm (20 目)的棕刚玉砂对基体表面进行吹砂粗化处理。

表 1 NiAlW 粉末的物理性质				
Table 1 Physical properties of NiAlW powder				
Powder	Atomization process	Particle size/ μm	Loose density/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Flow rate/ ($\text{s} \cdot 50\text{g}^{-1}$)
DQ	Atmosphere	-150+45	3.68	34.33
ZK	Vacuum	-150+45	3.75	20.96

1.2 试验方法

采用德国 GTV 公司的 F6 等离子喷涂设备制备 NiAlW 涂层试样,其喷涂工艺参数见表 2。涂层试样经研磨和抛光后,在 IIMT-3 型显微硬度计上测试涂层表面和横截面的显微硬度,载荷 200 g,加载时间 15 s。各试样均在垂直于涂层表面的方向上间隔 50 μm 取点测量^[8],表面平均显微硬度值为 10 次测量的平均值。采用两对面角为 136°的正四棱角锥体的金刚石压头进行测试。测试中应使压头避开孔隙,以免影响硬度的测试结果。

涂层的结合强度测定按照 GB9796-88 标准在 WE-10A 万能材料试验机上进行^[9],每种涂层的结合强度值均为 5 个数据的平均值。

涂层的沉积效率测定采用称重法,取 100 g 粉末全部喷涂在标定样板上,称重喷涂前后样板质量差,计算粉末沉积效率。

涂层的摩擦磨损性能测试在 MRH-3 型高速环块磨损试验机上进行,采用干摩擦滑动方式,

试验条件如表 3 所示,摩擦磨损试验卸载后,先用酒精加超声波清洗试块,然后采用精度为 0.1 mg

的 BS210S 型分析天平称量试样的摩擦磨损失重,摩擦磨损示意简图如图 1 所示。

表 2 F6 喷涂 NiAlW 的工艺参数
Table 2 F6 plasma spraying conditions of NiAlW coating

Spray distance/ mm	Voltage/ V	Current/ A	Argon flow/ (L · min ⁻¹)	Hydrogen flow/ (L · min ⁻¹)	Power/ kW	Carrier gas flow/ (L · min ⁻¹)	Powder rate/ (g · min ⁻¹)
140	66-70	600-660	45-55	8-12	44-46	3-5	60

表 3 摩擦磨损试验条件
Table 3 Conditions of friction and wear test

Substrate	Specimen size/mm	Load/ N	Velocity/(r · min ⁻¹)	Time/min	Temperature/℃	Thickness/mm
GCr15	12.32×12.32×19.05	200	400	10	25	0.4-0.6

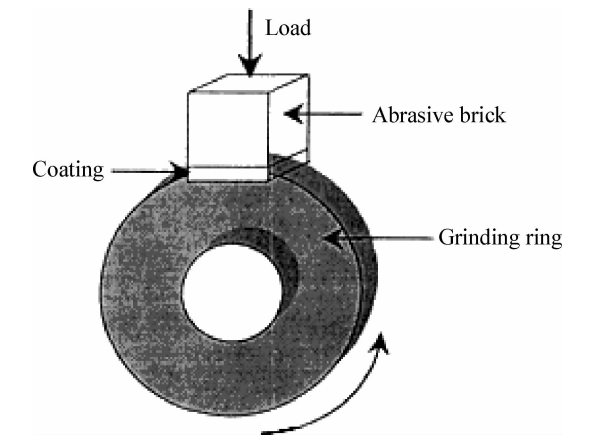


图 1 摩擦磨损试验示意图

Fig. 1 Schematic of friction and wear test

一般用磨损率作为标志材料磨损的特征参量。除用实际工作寿命(小时或吨位工作量)表示外,磨损率通常以试样或工件的单位行程失重或体积变化表示。虽然对磨损过程中的磨损量进行连续性测定有困难,但在磨损试验前后,测量磨损量从而计算磨损率的方法都是被普遍采用的一种有效的可靠方法^[10]。对于磨损量的测定,根据实际需要可选用称量法、测量直径法和切入法,根据所选磨损试验方法的不同以及材料本质的差异,可以选择不同的耐磨性评定方法,以期获得精确的试验数据^[11]。文中选用称量法,用 Sartorius 电子天平(BS-210-S 型)来评定涂层的耐磨性。

计算可按式(1)进行:

$$W = W_0 - W_1 \tag{1}$$

式中: W 为试样的磨损量(g), W_0 为试样在试验前的质量(g), W_1 为试样在试验后的质量(g)。

采用灰度法测定涂层横截面的孔隙率;采用 Quanta 200 型扫描电镜(SEM)分析喷涂用粉末形貌、成分、涂层的截面的形貌特征;用 Genesis 型 X 射线能谱仪(EDS)分析粉末和涂层表面和截面的化学成分;粉末和涂层的相组成采用 X'Pert PRO MPDX 射线衍射仪(XRD)进行分析。主要衍射条件为:X 射线源为 Cu-K α ($\lambda = 1.5405$),电压为 40 kV,电流为 35 mA。扫描步长为 0.02°。

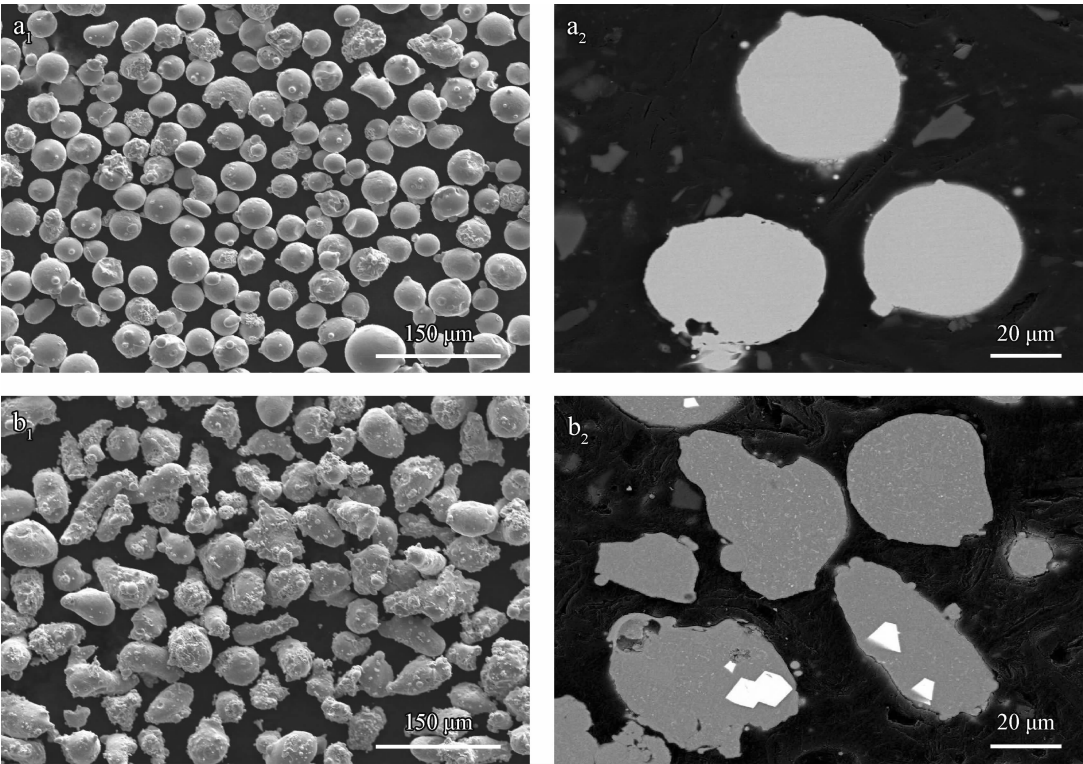
2 结果与讨论

2.1 粉末形貌与成分

图 2 为两种粉末及剖面的 SEM 形貌。从图中可以看到,真空大气雾化工艺制备的 NiAlW 粉末的球形度优于大气雾化工艺制备的粉末。另外,从表 4 中可以看到,真空大气雾化生产的 NiAlW 粉末氧含量明显低于大气雾化设备制备的粉末,并且从粉末表面状态也可以观察到,采用真空大气雾化制备的粉末表面金属结构清晰可见,而大大气雾化制备的粉末表面覆盖了一层氧化物,表 4 中对粉末氧含量的分析结果验证这一结论,这与大气环境下熔炼及雾化过程中粉末持续氧化有关。不同方法制备的两种粉末对后期喷涂层性能会产生较大的影响,这一点在后面的涂层性能试验中会讨论到。

表 4 NiAlW 粉末化学成分(质量分数/%)
Table 4 Chemical composition of NiAlW powders($w/\%$)

Powder	Al	Co	Mo	Ti	Cr	O	W+Ni
DQ	21.04	0.78	0.76	0.67	3.26	0.13	Bal.
ZK	22.12	0.70	0.64	0.73	2.80	0.03	Bal.



(a₁)ZK, surface (a₂)ZK, cross section (b₁)DQ, surface (b₂)DQ, cross section

图 2 两种粉末及剖面的形貌

Fig. 2 Morphologies of surface and cross section of two powders

2.2 涂层形貌与孔隙率

图 3 显示了两种涂层的断面 SEM 形貌。可看出两种粉末制备的涂层均无明显的分层、裂纹和较大的空洞等缺陷存在,涂层与基体结合良好,界面没有明显的缺陷。用灰度法处理测得两种涂层的孔隙率,DQ 粉末喷涂层孔隙率平均值为 4.6%;ZK 粉末喷涂层气孔率较低为 2.9%。对于同一种喷涂工艺,两种粉末得到的喷涂层孔隙率大小的差异与其粉末特性有关,ZK 粉末氧含量低且粉粒球化性好,在喷涂过程中粉末受热均匀,被加热粒子撞击变形充分,可形成高致密度涂层。而 DQ 粉粒氧含量较高且球形度偏差,容易造成粉粒受热不均,在碰撞堆叠形成涂层时变形不充分,易形成孔隙。且在大气雾化制备的粉末喷涂层中出现了明显的

块状偏析(图 3(b₂)),对偏析组织进行 EDS 分析,从分析结果中可以看出,偏析主要为 W、Mo 等元素形成的金属间化合物,分析应为大大气雾化工艺下多组元元素偏析烧损倾向性大,NiAlW 钢液中的元素趋于形成更稳定态的中间态化合物,导致后续喷涂制备的涂层难于均匀致密化。

2.3 涂层的沉积效率、显微硬度和结合强度

图 4 显示了上述 2 种涂层的结合强度、沉积效率和显微硬度值,由于 F6 喷涂层断面结构显示了良好的状态,涂层熔化、铺展充分,因此沉积效率和结合强度都较高。对比 DQ 粉末,ZK 粉末喷涂层的表面硬度和截面硬度均偏低,主要是抵抗微动磨损,在载荷反复接触过程中容易产生韧性变形,释放应力;对比 DQ 粉末,ZK 粉末喷涂

层的结合强度和沉积效率均偏高,这与前面对涂层组织的微观分析和涂层的致密性及涂层与基体界面结合状态、氧化程度等的对比结果是一致的,

这是因为 ZK 粉末喷涂层质量特别是孔隙率得到提高和改善,涂层缺陷减少,微观结构变得更加均匀致密,结合强度提高。

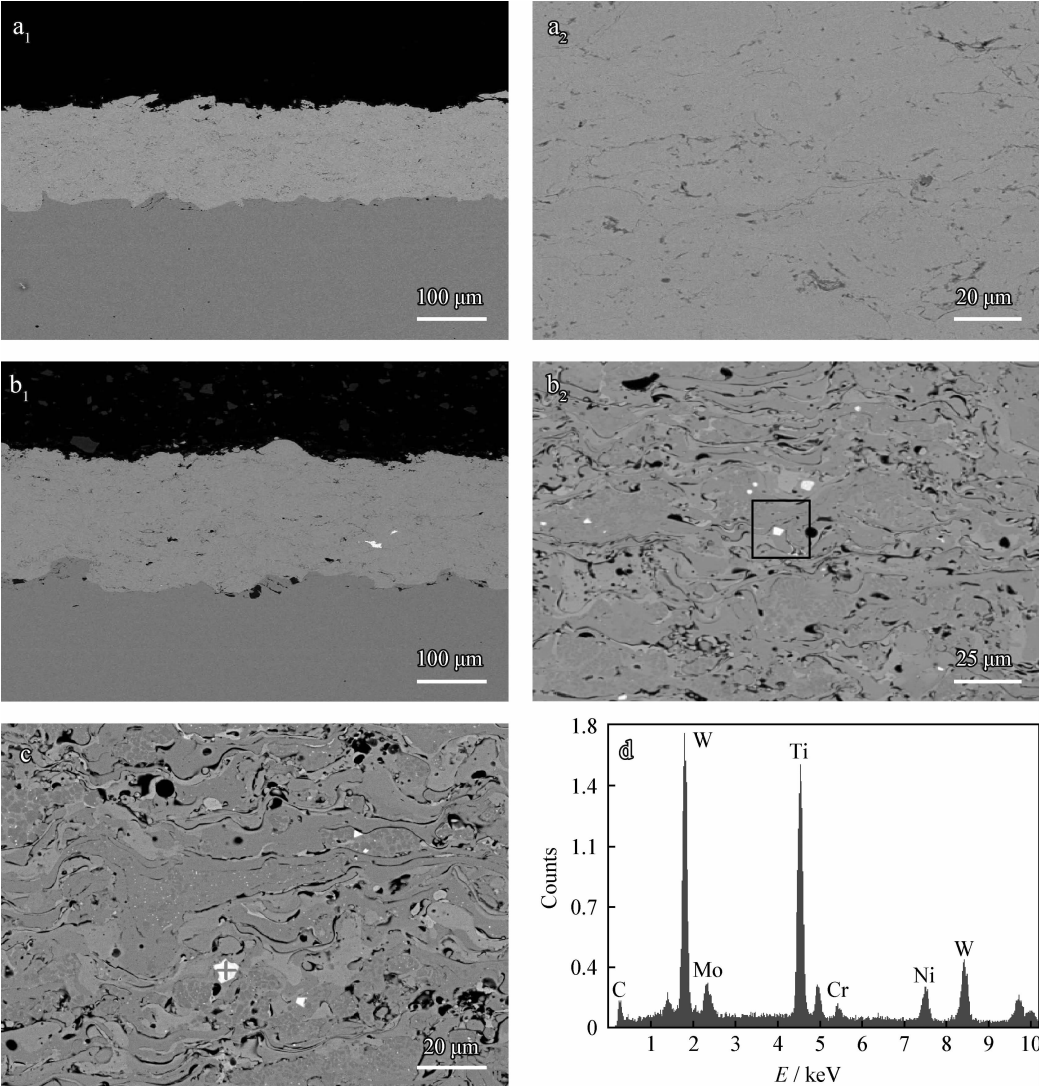
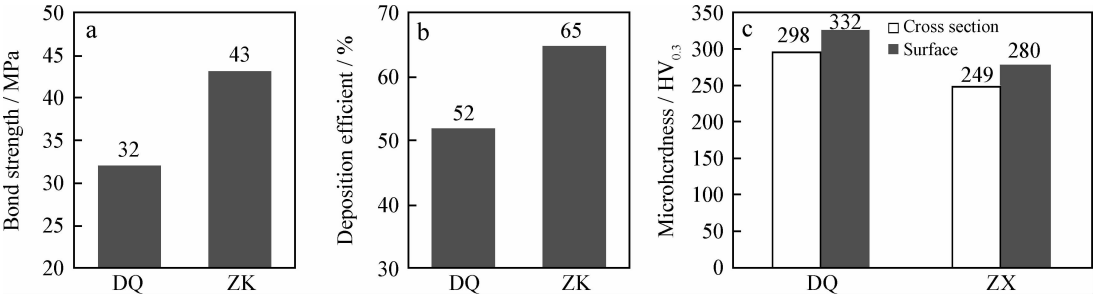


图 3 涂层的断面形貌

Fig. 3 Morphologies of the cross section of coatings



(a) Bond strength (b) Deposition efficient (c) Microhardness

图 4 两种涂层的结合强度、沉积效率和显微硬度

Fig. 4 Bonding strength, deposition efficient and microhardness of coatings

2.4 耐磨性能分析

干摩擦情况下涂层的滑动磨损机理主要为磨环材料对涂层的涂抹和涂层的微观脆性剥落。磨损过程如下:切削下来的涂层材料和磨环材料一部分成为自由磨屑,另一部分涂抹于涂层表面。涂层表面变形颗粒之间存在许多凹坑,磨屑堆积其中,随着磨损过程的进行,磨环材料不断涂抹于涂层表面及涂层材料涂抹于磨环表面进而形成涂抹层。通过能谱分析可以看到在涂层摩擦表面有 Fe_2O_3 的存在, Fe_2O_3 的形成方式有两种:一种是由于摩擦热作用,Fe从对磨环转移到涂层表面,在高温下被氧化,形成 Fe_2O_3 覆盖膜;另一种则是以块状的铁屑或铁化合物屑存在,最初磨屑停留在磨环和试样之间,以磨粒的形式存在,之后在挤压力的反复作用下铁在摩擦高温下逐步氧化,磨屑破碎,以 Fe_2O_3 的形式压入涂层表面的空隙中。图5为DQ粉末喷涂层表面的磨损形貌,图6是磨环表面的磨损形貌。

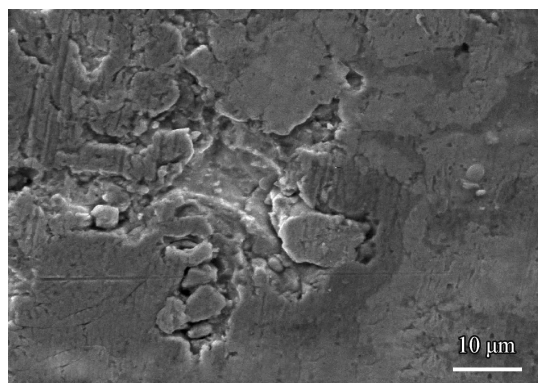


图5 涂层表面的磨损形貌

Fig. 5 Wear morphology of coating surface

磨环高速的转动给涂层带来了循环的压力作用,从而造成涂层薄弱环节(如气孔、氧化物或高应力处)产生接触疲劳裂纹。但因无高压油的挤压作用,所以产生的裂纹不易扩张,也远没油润滑磨损时多。另一方面磨屑的存在加剧了涂层表面的应力调幅,从而促使涂层剥落。因为涂层为熔融或半熔融的颗粒在高温下高速喷射到基体上形成的层状结构,冷速较快,在高温和高的冲击速度下形成的变形颗粒大多呈扁平状,其内部含有大量的裂纹和很高的内应力,而且涂层本身还含有不少喷涂时崩溅的碎屑。在混合磨屑和磨环的挤压下,裂纹在拉应力作用下扩展,当裂纹扩展交叉达到边界后即造成颗粒的碎裂剥落,形成涂层的

损失。如图5涂层表面的磨损形貌,从中可以看到环形碎裂的颗粒和即将脱落的磨屑。

因为磨环材料的耐粘着磨损的能力远没有涂层的能力强,在摩擦磨损过程中,磨环的磨损较严重,图6为磨环磨损后的形貌,从图中可明显看到磨环表面有粘着磨损脱落后留下的大片蚀坑。

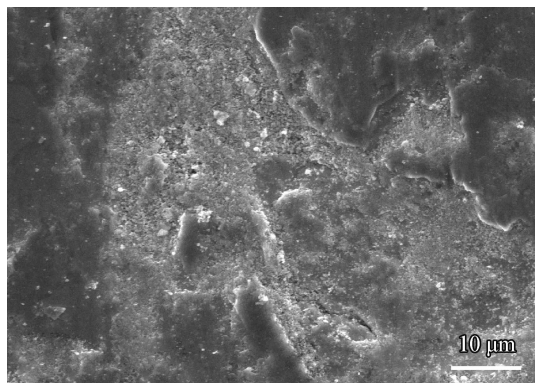


图6 磨环表面的磨损形貌

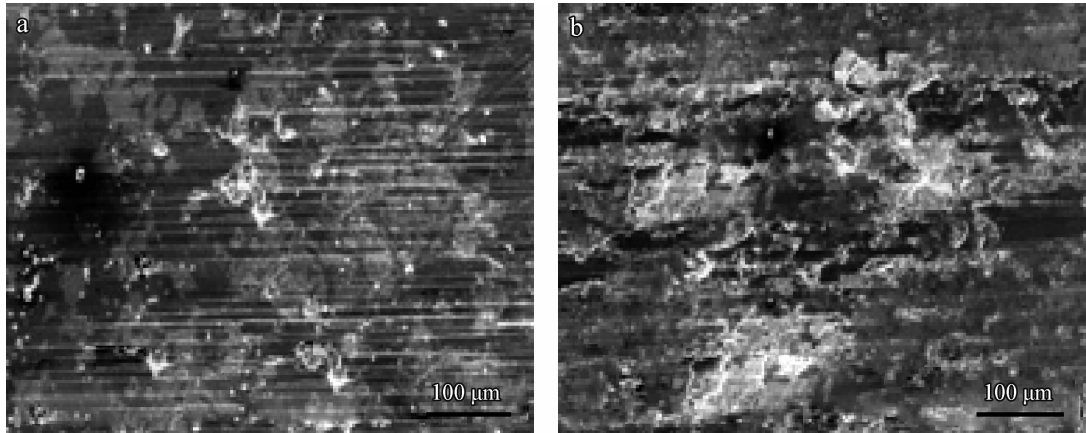
Fig. 6 Wear morphology of grinding ring

被颗粒切削下来的成为自由磨屑的磨环材料一部分排出磨损表面,另一部分留在磨损表面间与碎裂的颗粒形成混合磨料,可能会残留在涂层上或随摩擦副一起滚动,脱落下来的磨损颗粒由于经过塑性变形和熔焊的高温处理而有着很高的应变硬度,从而有可能又作为硬质的自由颗粒在摩擦表面形成磨粒,从而造成对涂层的磨粒磨损。图7(a)中可以看到这些磨料对涂抹层的犁削及其犁沟;图7(b)为涂抹层被磨环和磨屑挤压的情况。

从以上分析可知,涂层在干摩擦磨损条件下,其磨损机理主要为粘着磨损及表面疲劳磨损,以及轻微的磨粒磨损。测试两种涂层磨损前后的质量变化,可得在干摩擦条件下,ZK粉末喷涂层的磨损量为 $32 \times 10^{-4} \text{ g}$,比DQ粉末($45 \times 10^{-4} \text{ g}$)磨损量小,说明ZK粉末所制备的涂层耐磨性能优于DQ粉末所制备的涂层,这是因为DQ粉末喷涂层易形成孔隙,涂层韧性差,易造成应力集中,在载荷反复接触过程中,涂层脆性大,增加了摩擦副与软质点的接触,提高了磨损量,降低了耐摩擦磨损性能。二种涂层对比结果也说明了ZK粉末喷涂层的性能优于DQ粉末对应喷涂层。

3 结论

(1) 相对于大大气雾化制备的粉末,真空大气



(a)Plough and furrow (b)Smear layer pressed by grinding ring and abrasive dust

图 7 磨痕形貌

Fig. 7 Morphologies of grinding crack

雾化制备的 NiAlW 合金粉末球形度更好、氧含量更低；

(2) 两种涂层微观性能分析表明，真空大气雾化制备的 NiAlW 粉未经喷涂后涂层铺展充分，涂层致密，沉积效率、结合强度和耐摩擦磨损性能优于大大气雾化制备的粉末喷涂层；

(3) 粉末初始形貌及化学成分的差异可导致喷涂层性能的差异，球形度好、氧含量低且杂质含量低的粉未经喷涂后更易形成高致密的涂层。真空雾化粉末喷涂层性能优于大气雾化粉末喷涂层。

参考文献

- [1] 张伟, 郭永明, 陈永雄. 热喷涂技术在产品再制造领域的应用及发展趋势 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(6): 1-7.
- [2] 徐滨士, 谭俊, 陈建敏. 表面工程领域科学技术发展 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(2): 1-12.
- [3] 徐滨士. 中国再制造工程及其发展 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(2): 1-6.
- [4] Zimmermann S, Keller H, Schwier G. . New carbide based materials for spraying [C]. Thermal spray 2003: Advancing the science & applying the technology. Ohio, USA;

Asm international, Materials Park, 2003: 227-233.

- [5] Marcelino P N, Renato C S, Ivancy M M, et al. Effects of tungsten carbide thermal spray coating by HP/HVOF and hard chromium electroplating on AISI 4340 high strength steel [J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 138(2/3): 113-124.
- [6] Li C J, Ohmori A, Harada Y. Effect of powder structure on the structure of thermally sprayed WC-Co coatings [J]. Journal of Materials Science, 1996, 31(3): 785-794.
- [7] 章燕谋. 锅炉与压力容器用钢 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1997: 274-227.
- [8] 刘会刚. 热喷涂耐磨涂层硬度测试方法的研究 [M]. 北京: 北京航空工艺研究所, 1999: 12-33.
- [9] 王豫跃. 粒子状态对超音速火焰喷涂层结合强度的影响 [D]. 西安: 西安交通大学, 2001.
- [10] 安家财, 杜三明, 肖宏滨, 等. 等离子喷涂 ZrO_2/Al_2O_3 陶瓷涂层的摩擦磨损性能 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(1): 20-24.
- [11] 高永建, 张世堂, 邓智昌, 等. 激光熔覆高温自润滑覆层的摩擦学特性 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(1): 53-56.

作者地址: 北京市昌平区沙河富生路 5 路

102206

北京矿冶研究总院

Tel: (010)5891 5131

E-mail: Bao_jf@bgrimm.com