

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20211031002

激光辅助热喷涂 NiCoCrAlYTa / ZrO₂ / BaF₂ · CaF₂ 涂层的组织及性能*

王长亮¹ 陈皓晖² 张梅³ 杨胶溪⁴ 张昂¹ 梁帅帅⁵

- (1. 中国航发北京航空材料研究院航空材料先进腐蚀与防护航空科技重点实验室 北京 100095;
2. 中国人民解放军第32382部队 北京 100072;
3. 北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100191;
4. 北京工业大学材料与制造学部激光工程研究院 北京 100124;
5. 北京科技大学机械工程学院 北京 100083)

摘要: 高温耐磨涂层是航空发动机关键摩擦副可靠使用的重要保障, 鉴于其服役环境日益严苛复杂, 进一步提高涂层的高温耐磨性能是十分必要的。利用激光辅助热喷涂技术制备 NiCoCrAlYTa / ZrO₂ / BaF₂ · CaF₂ 高温耐磨涂层, 利用 SEM、EDS 分析高温耐磨涂层的横截面微观组织及化学成分, 研究 ZrO₂ / BaF₂ · CaF₂ 质量分数、激光功率及扫描速度对耐磨涂层微观组织、力学性能及高温耐磨性能的影响。结果表明: 激光辅助处理可以诱导耐磨涂层表面形成具有树枝状结构的 ZrO₂ 陶瓷层; 当激光功率为 80 W, 扫描速度为 8 mm / s, 喷涂粉末为 75 wt.% NiCoCrAlYTa+25 wt.% ZrO₂ / BaF₂ · CaF₂ 时, 制备涂层的微观组织、综合力学性能及高温耐磨性能达到最好; 在此工艺参数下, 涂层顶部的 ZrO₂ 陶瓷层最为致密均匀, 其平均纳米硬度为 13.6 GPa, 平均弹性模量为 182.5 GPa, 800 °C 时的磨损率为 2.7×10⁻⁵ mm³ · N⁻¹ · m⁻¹。将高温耐磨涂层的组分设计与激光辅助热喷涂工艺相结合, 可为提高涂层综合性能提供解决途径。

关键词: 激光辅助热喷涂; NiCoCrAlYTa / ZrO₂ / BaF₂ · CaF₂ 涂层; 力学性能; 高温磨损

中图分类号: TG156; TB114

Microstructure and Properties of Laser-assisted Thermal Spraying NiCoCrAlYTa / ZrO₂ / BaF₂ · CaF₂ Coating

WANG Changliang¹ CHEN Haohui² ZHANG Mei³ YANG Jiaoxi⁴
ZHANG Ang¹ LIANG Shuaishuai⁵

- (1. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Corrosion and Protection for Aviation Materials, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;
2. Unit 32382 of PLA, Beijing 100072, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;
4. Institute of Laser Engineering, Faculty of Material and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;
5. School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: High-temperature wear-resistant coatings are reliable guarantees of key friction pairs of aeroengines, and it is urgent to further improve wear resistance of the coatings under increasingly harsh service conditions. Therefore, the NiCoCrAlYTa / ZrO₂ / BaF₂ · CaF₂ high-temperature wear-resistant coatings are prepared by laser-assisted thermal spraying technology and the microstructure evolution with the chemical composition analysis are studied by SEM coupled with EDS techniques. Moreover, the effects of the mass fraction of ZrO₂ / BaF₂ · CaF₂, laser power and scanning speed on the microstructure,

* 国家科技重大专项资助项目 (2017-VII-0013-0110)。

Fund: Supported by National Science and Technology Major Project of China (2017-VII-0013-0110).

20211031 收到初稿, 20220325 收到修改稿

mechanical properties as well as high-temperature wear behaviors of the NiCoCrAlYTa / ZrO₂ / BaF₂ · CaF₂ coatings are investigated. Results show that the laser-treated coatings exhibit ZrO₂ ceramic layers with dendritic microstructure on the top of the coatings. Particularly, the coating containing 25 wt.% ZrO₂ / BaF₂ · CaF₂, prepared by laser power of 80 W and scanning speed of 8 mm / s, exhibits optimum performance. And with the optimized parameters, the coating exhibits dense and uniform microstructure, the average value of hardness and elastic modulus could reach 13.6 GPa and 182.5 GPa, respectively, and wear rate could reach $2.7 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ after sliding under 800 °C. Also, the methodology of combining the component design and preparation process of high-temperature wear-resistant coatings provides a reference for properties of coatings.

Keywords: laser-assisted thermal spraying technology; NiCoCrAlYTa / ZrO₂ / BaF₂ · CaF₂ coating, mechanical properties, high-temperature wear

0 前言

高温环境下严重的摩擦磨损会使航空发动机的安全性和使用寿命大大降低。涂层作为一种能有效提高材料表面性能的手段, 被广泛应用于解决高温环境下摩擦副的润滑和耐磨性问题^[1-2]。

MCrAlY (M=Ni, Co 或 NiCo) 涂层因高温耐腐蚀性和抗氧化性优异, 常用作航空发动机涡轮叶片的高温防护涂层和热障涂层的黏结层^[3-5], 该系列中的 NiCoCrAlYTa 涂层因具有更为良好的附着力而越来越多地用于航空发动机的机械零件中^[6], 但较低的硬度及弹性模量也使其应用受到限制^[6-7]。

研究发现, 在基体中添加 WC^[8]、Cr₃C₂^[9]、Cr₂O₃^[10]、ZrO₂^[11]等陶瓷增强相可以显著提高涂层的耐磨性能。在高温下, 氧化物陶瓷增强相因不会出现如碳化物增强相一样的氧化分解^[12]而备受关注, 在氧化物陶瓷材料中, ZrO₂ 陶瓷线膨胀系数与 NiCrAlY 接近、强度高、耐磨性好、热导率低, 加入 Y₂O₃ 稳定剂后相变也得到抑制^[13], 是一种具有良好高温稳定性的陶瓷增强材料。研究表明, 加入 5 wt.% ZrO₂-Y₂O₃ 粉末后, 超音速火焰喷涂 (HVOF) 复合涂层 NiCoCrAlY-ZrO₂-Y₂O₃ 的磨损等级降到了 NiCoCrAlY 涂层的一半^[11]。除此之外, 润滑技术也可以有效改善涂层的摩擦学性能。但液体润滑剂在高温下挥发的特性会恶化工况, 为了实现高温下的有效润滑, 研究人员着力于在涂层中添加固体润滑剂来制备高温自润滑耐磨涂层^[14]。常用作固体润滑剂的物质有^[15-16]: 软贵金属 (Au、Ag 等), 过渡金属二卤化物 (MoS₂、WS₂ 等), 无机氟化物 (BaF₂、CaF₂ 等), 氧化物 (MoO₃、V₂O₅、CuMoO₄ 等) 等。但单一的固体润滑剂只在一定温度范围内才具有润滑效果: Ag、MoS₂、WS₂ 在较低温度下具有润滑效果, 在高温下, Ag 发生软化, MoS₂、WS₂ 因被氧化而失去润滑效果; 氟化物和氧化物则是优良的高温润滑剂, 可以在高达 1 000 °C 的条件下实

现润滑, 但它们在较低温度下没有润滑能力^[15-16]。

目前, 大气等离子喷涂和激光熔覆被较多地应用于制备高温耐磨涂层。例如, 美国 NASA 开发的 PS 系列涂层就是利用大气等离子喷涂工艺制备的, 该系列最新涂层 PS400^[10]是以 NiMoAl 作为粘合剂、Cr₂O₃ 作为增强相、Ag 和 BaF₂ · CaF₂ 共晶作为固体润滑剂所制备的, 它在 650 °C 下磨损率可以达到 $7.6 \pm 1.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 但该涂层在 760~927 °C 时会发生膨胀, 不利于服役于更高的温度^[17]。SUN 等^[18]利用大气等离子喷涂制备的 NiAl-Bi₂O₃ 涂层在 800 °C 下具有优异的润滑性能, 当 Bi₂O₃ 含量为 20 wt.% 时, 涂层摩擦因数约为 0.2, 磨损率约为 $6 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。在另一项试验中^[19], 他们在上述涂层中添加了 Cr₂O₃ 来改善涂层的耐磨性, 可以使涂层在 800 °C 下的摩擦因数降至 0.15, 磨损率降至 $5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。ZHAO 等^[20]利用激光熔覆技术制备的 Ni60 / nanoCu / h-BN / MoO₃ 复合涂层在高温摩擦过程中生成了 CuMoO₄ 固体润滑剂, 并逐渐形成光滑致密的釉质层, 其在 800 °C 时的摩擦因数为 0.34, 磨损率为 $2.8 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。不过, 大气等离子喷涂工艺制备的涂层孔隙率高, 与基体之间多为机械结合^[2], 激光熔覆工艺又存在由于润滑相上浮、分解、气化而难以有效地加入到涂层中的问题^[9, 21], 所以这两种制备工艺对进一步提升高温耐磨涂层的性能有一定的局限性。

激光辅助热喷涂技术将高功率的激光与热喷涂方法相结合, 不仅可以提高喷枪的熔化能力, 实现涂层与基体的冶金结合, 而且被认为是一种环境友好型技术^[22-23], 因此在制备高温耐磨涂层方面具有广阔的应用前景。OUYANG 等^[24]采用激光辅助等离子喷涂 (LPHS) 制备的 ZrO₂-Y₂O₃ 涂层孔隙率低、微观组织均匀、硬度高 (937~1 077 HV)、结合强度高, 其摩擦磨损性能表现出强烈的温度依赖性: 当试验温度从室温增加到 800 °C 时, 涂层的磨损深度从 $35.0 \pm 5.0 \mu\text{m}$ 增加到 $170.0 \pm 15.0 \mu\text{m}$ 。基于此, 采用激光辅助热喷涂技术制备了 NiCoCrAlYTa /

ZrO₂/BaF₂·CaF₂ 高温耐磨涂层, 通过改变 ZrO₂/BaF₂·CaF₂ 含量、激光功率和激光扫描速度来调控涂层的微观组织, 重点考察了涂层的力学性能和高温磨损性能, 以期开发能够在 800 °C 下服役的高温耐磨涂层提供借鉴。

1 试验准备

1.1 试验材料

粉末为 NiCoCrAlYTa、ZrO₂/BaF₂·CaF₂ 复合粉末, 粒度为 10~90 μm, 名义成分(质量分数)见表 1, 即粉末 1 的质量比为 80 % NiCoCrAlYTa : 20 % ZrO₂/BaF₂·CaF₂; 粉末 2 的质量比为 75 %

表 1 NiCoCrAlYTa、ZrO₂/BaF₂·CaF₂ 粉末的名义成分(质量分数)

Table 1 Nominal chemical composition of NiCoCrAlYTa and ZrO₂/BaF₂·CaF₂ powders

Powder	Mass fraction / wt. %										
	Ni	Co	Cr	Al	Y	Ta	Zr	O	Ba	Ca	F
1	35.1	18.4	16.0	6.8	0.5	3.2	10.0	3.4	1.2	2.8	2.6
2	32.7	17.3	15.0	6.4	0.5	3.0	12.5	4.3	1.5	3.5	3.3

表 2 等离子喷涂参数

Table 2 Plasma spraying parameters

Parameters	Values	Parameters	Values
Ar / NLPM	45	Power feed / (g / min)	45
H ₂ / NLPM	3	Spraying distance / mm	130
Current / A	600	Traverse speed / (mm / s)	600
Plasma power / kW	27	Gap between passes / mm	3
Carrier gas (Ar) / NLPM	6	Stirrer / %	60

表 3 部分激光辅助热喷涂参数

Table 3 Part of the laser laser process parameters

Powders	Composite coating	Laser power / W	Scan velocity / (mm / s)	Laser spot
Powders 1	C1-1	160	10	-1
	C1-2	100	10	-1
	C1-3	80	10	-1
	C1-4	80	12	-1
Powders 2	C2-1	160	10	-1
	C2-2	80	10	-1
	C2-3	80	15	-1
	C2-4	80	12	-1
	C2-5	80	8	-1

NiCoCrAlYTa : 25 % ZrO₂/BaF₂·CaF₂。基体材料为 GH4169 镍基高温合金, 尺寸为 30 mm × 15 mm × 3 mm。

1.2 涂层的制备

在喷涂前, 先用丙酮清洗 GH4169 样品表面去除油污, 随后用白刚玉进行喷砂处理以提高涂层与基体的结合强度。试验装置由 Multi Coat 系统 F4 等离子喷涂枪与 TRUMPF TruDiode 4006 4000 W 激光器组合而成。所有激光辅助热喷涂试验的大气等离子喷涂参数(表 2)相同, 然后分别辅以不同功率和扫描速度的激光(表 3)对粉末 1、粉末 2 进行激光辅助热喷涂, 并将得到的复合涂层依次标记为 C1-1、C1-2、C1-3、C1-4, C2-1、C2-2、C2-3、C2-4、C2-5。

采用大气等离子喷涂粉末 1、2 制备复合涂层(标记为 C1-0、C2-0)来作为对比试验, 喷涂参数同上(表 2)。

1.3 涂层的表征

利用 Quanta 600 型扫描电镜(SEM)观察复合涂层截面的组织形貌, 并利用配套的能谱仪进行元素分析。

1.4 涂层的纳米压痕试验

采用纳米压痕仪测量了 C1-X、C2-X 复合涂层的力学性能, 得到加载—卸载曲线。测量位置: C1-1、…、C1-4、C2-1、…、C2-5 在涂层近表面横截面上进行, C1-0、C2-0 在涂层横截面中间较致密处进行; 试验最大载荷为 50 mN, 加载/卸载速率为 100 mN / min, 恒定加载时间为 10 s, 每个试样至少选取 3 个点进行测量。然后根据 Oliver-Pharr 模型^[6, 25], 分别计算涂层的纳米硬度(H_{IT})、弹性模量(E_{IT})、塑性变形抗力(H^3 / E^2)和弹性回复率(Re), 并求取平均值。

$$Re = (d_{max} - d_{res}) / d_{max} \times 100\%$$

式中, d_{max} 为最大压入深度, d_{res} 为残余压深^[26]。

1.5 涂层的高温摩擦磨损试验

采用球盘式高温摩擦磨损试验机研究了复合涂层与 Si₃N₄ 球的高温磨损行为。试验条件: 载荷 5 N,

温度 800 °C, 旋转半径 12 mm, 转速 116 r/min, 试验时间 120 min。待测试样在给定试验条件下进行摩擦磨损试验, 然后使用白光干涉仪对磨痕进行测试分析, 得到涂层的平均磨损体积, 计算涂层的磨损率, 磨损率计算公式为:

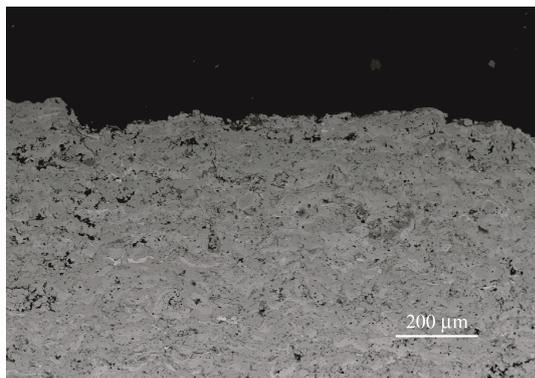
$$w=V/SF$$

式中, w 为磨损率, V 为磨损体积, F 为所施加的载荷, S 为滑动距离。

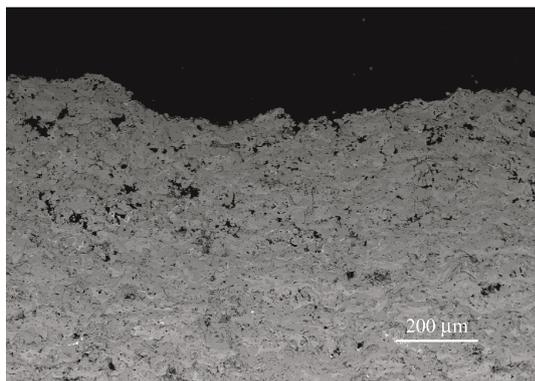
2 结果与讨论

2.1 等离子喷涂高温耐磨涂层的显微组织

图 1 为等离子喷涂涂层 C1-0、C2-0 截面显微组织的 SEM 图片。两种涂层均具有典型的等离子喷涂层状结构, 涂层中存在未完全熔融的颗粒以及喷涂过程中形成的孔洞和裂纹。



(a) C1-0, 20% ZrO₂ / BaF₂ · CaF₂



(b) C2-0, 50% ZrO₂ / BaF₂ · CaF₂

图 1 等离子喷涂涂层截面 SEM 图片

Fig. 1 SEM images of cross-section of plasma-sprayed coatings

2.2 激光辅助热喷涂高温耐磨涂层的显微组织

图 2、图 3 分别为涂层 C1-1、C1-2、C1-3、C1-4 和涂层 C2-1、C2-2、C2-3、C2-4、C2-5 截面显微组织的 SEM 图片。在不同的激光功率、扫描速度条件

下, 涂层顶部均形成了树枝状的结构(如图 2a、2c、2e、2g 和图 3a、3c、3e、3g、3i), 这是因为激光处理会使熔体前沿出现较大的温度梯度产生较大的过冷所致^[27]。结合表 4 所列 EDS 成分可知, 树枝状结构(No. 1)主要为 ZrO₂, 枝晶间隙(No. 2)主要富集 Al₂O₃ 及 Ba 和 Ca。

在涂层中心区域具有与喷涂态相似的层状结构, 含有未熔融的颗粒、孔洞(图 2b、2d、2f、2h 和图 3b、d、3f、3h、3j)。在各涂层中心区域还能观察到因为热应力而产生的较大的裂纹。结合 EDS 分析结果可知, No. 3 和 No. 9 处为 Ni 基体, 并且与 No. 3 相比, No. 9 处的 Al 和 Ta 元素显著减少。No. 6 处主要为 ZrO₂、CaF₂、BaF₂。涂层截面上还存在一些白色颗粒状和薄片状物质(No. 5), 这些物质中含有较多的 Ta 元素, 说明 Ta 在涂层中并没有充分固溶, 而是存在偏聚现象。另外, 在喷涂过程中不可避免地会发生元素的氧化, 因此在涂层中还存在较多的氧化物。涂层中 F 元素含量极少, 这可能是由喷涂过程能量过高而导致 F 烧蚀或氧化。

激光辅助热喷涂过程中, 涂层在激光的作用下形成熔池后, 由于镍基熔体与已喷涂的涂层亲和力强, ZrO₂ 的密度低, 在对流的推动下, 镍基熔体在熔池下部偏析, ZrO₂ 陶瓷在熔池上部偏析, 所以观察到结构分层的现象^[28]。在此过程中密度较小的 Al、Ca、Ba 也会上浮至涂层的表面位置并固溶到枝晶间隙中, 这些均匀分布在涂层上部枝晶间隙中的元素, 可以在高温下发生反应, 生成具有润滑作用的氧化物, 有效降低磨损^[29-30]。

对比图 1 和图 2、3 可以发现, 与等离子喷涂涂层相比, 激光辅助热喷涂的层状结构得到了明显的改善, 并且在涂层顶部形成了具有树枝状结构的 ZrO₂ 陶瓷层, 它的形貌与激光工艺参数密切相关: 对于涂层 C1-X, 当激光扫描速度为 10 mm/s 时, 随着激光功率从 160 W 降至 80 W, 涂层顶部陶瓷层的枝晶逐渐变得致密均匀(如图 2a、2c、2e), 当激光功率为 80 W, 激光扫描速度从 12 mm/s 降至 10 mm/s 时, 陶瓷层的枝晶也逐渐变得致密均匀(如图 2e、2g); 分析 C2-X 涂层也可得出相同的结论。根据激光能量密度与激光功率成正比, 与激光扫描速度成反比^[31]可以推知, 激光能量密度太大或太小都不利于在涂层顶部陶瓷层中得到致密均匀的枝晶, 并且过大的激光功率还会引起涂层中心区域开裂(如 C1-1、C1-2 涂层), 这些裂纹的扩展会恶化涂层的性能。

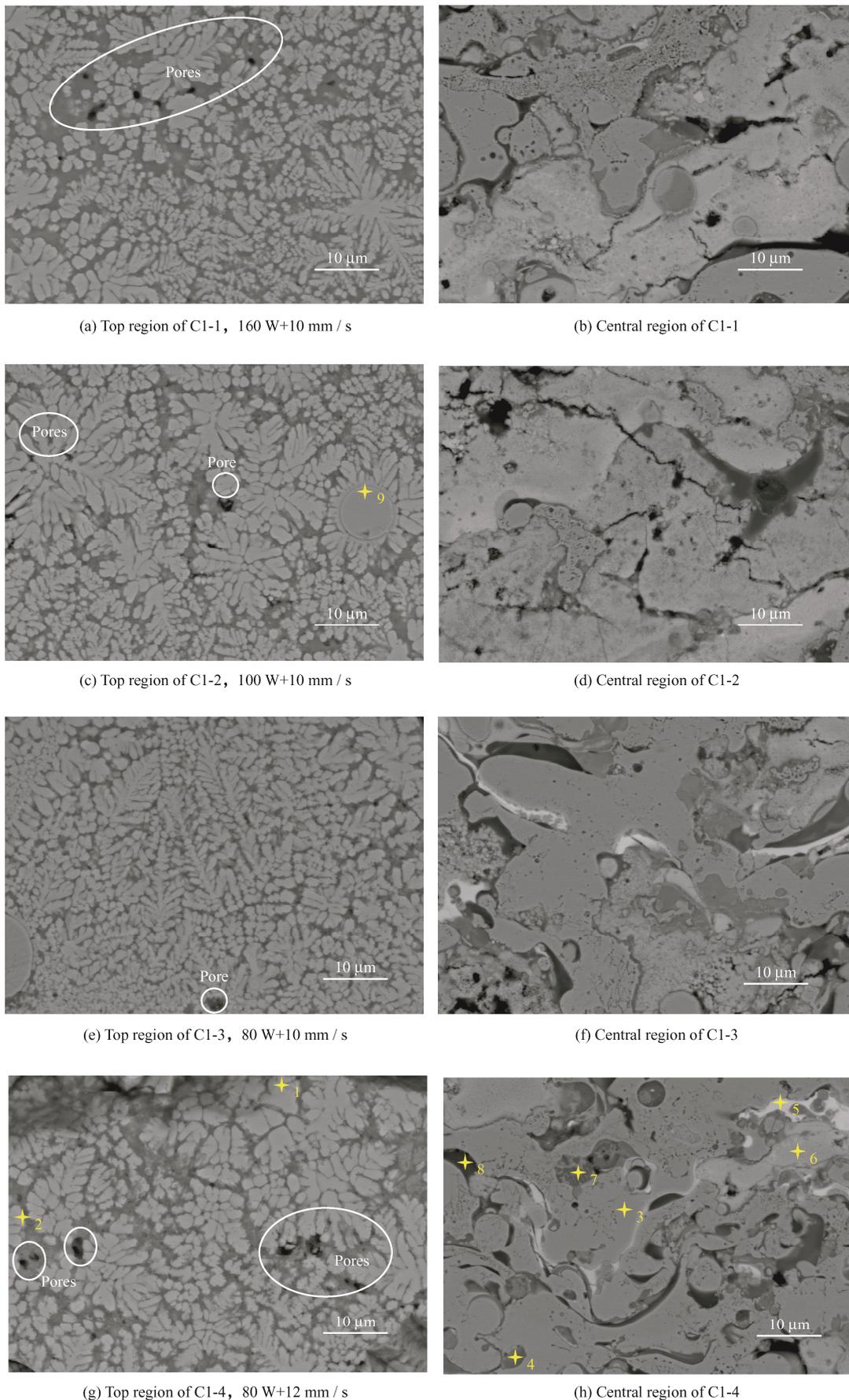
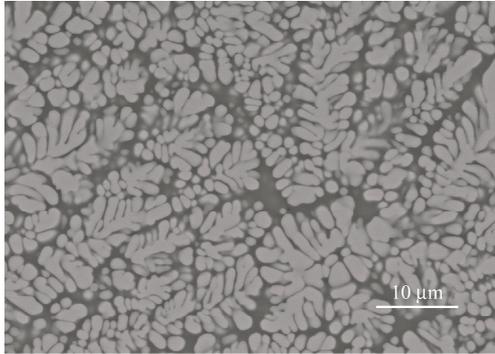


图2 不同激光参数下激光辅助热喷涂制备的 20% ZrO_2 / BaF_2 CaF_2 -NiCoCrAlYTa 涂层截面 SEM 图片
 Fig. 2 SEM images of cross-section of laser-assisted thermal sprayed 20% ZrO_2 / BaF_2 CaF_2 -NiCoCrAlYTa coatings at various laser parameter

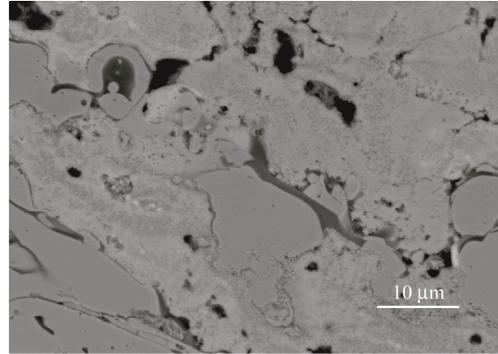
另一方面, 涂层的成分对涂层顶部陶瓷层的形貌也有很大影响。可以发现, C1-X 陶瓷层中含有较多的孔洞, C2-X 陶瓷层则没有发现类似的孔洞, 组织也更为致密; C1-X 陶瓷层中散布的球状 Ni 基相尺寸更大。这些结果表明, ZrO₂ 含量多更有利于形

成致密的陶瓷层, 并且抑制球状 Ni 基相的长大, 从而得到质量良好的涂层。

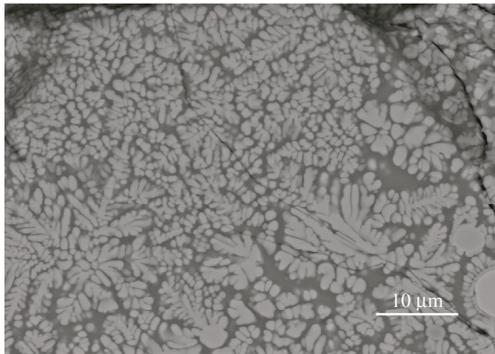
在两种成分的涂层中, 涂层 C1-3、C2-5 相比于同组其他涂层组织更加致密均匀, 缺陷更少。



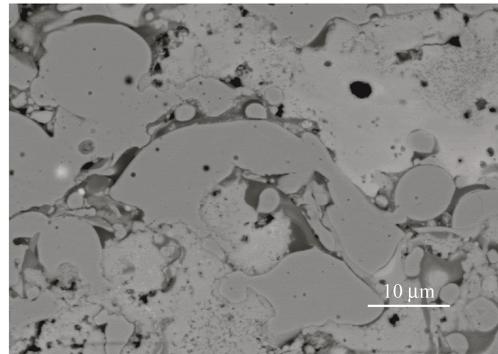
(a) Top region of C2-1, 160 W+10 mm / s



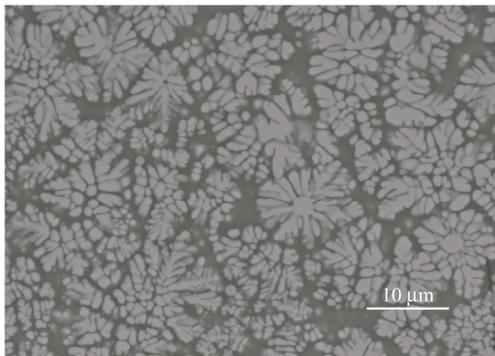
(b) Central region of C2-1



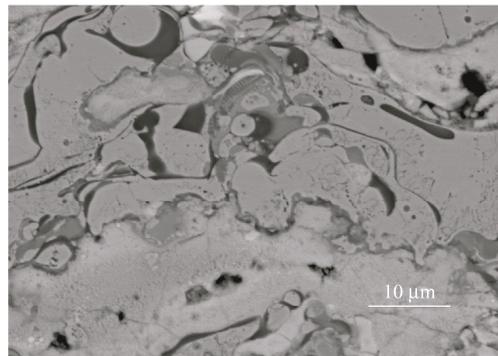
(c) Top region of C2-2, 80 W+10 mm / s



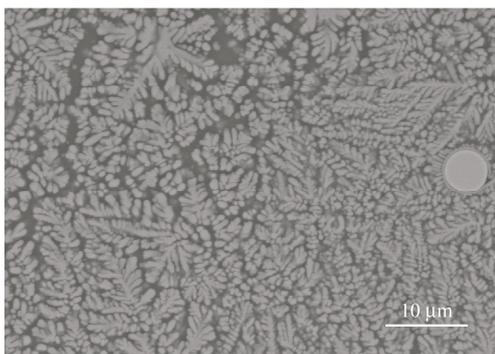
(d) Central region of C2-2



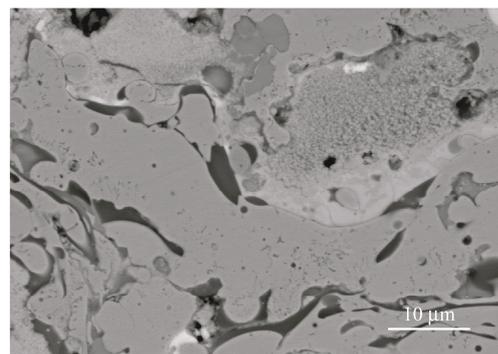
(e) Top region of C2-3, 80 W+15 mm / s



(f) Central region of C2-3



(g) Top region of C2-4, 80 W+12 mm / s



(h) Central region of C2-4

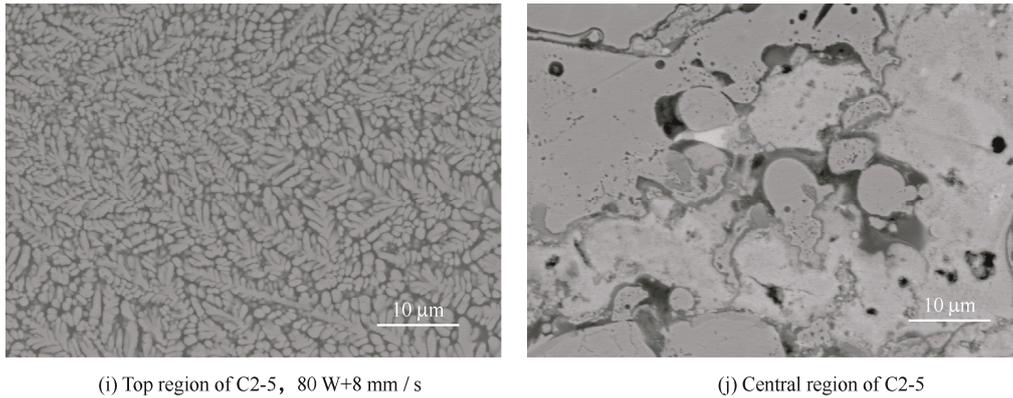


图3 不同激光参数下激光辅助热喷涂制备的 25% $ZrO_2 / BaF_2 CaF_2-NiCoCrAlYTa$ 涂层截面 SEM 图片
Fig. 3 SEM images of cross-section of laser-assisted thermal sprayed 25% $ZrO_2 / BaF_2 CaF_2-NiCoCrAlYTa$ coatings at various laser parameter

表4 20% $ZrO_2 / BaF_2 CaF_2-NiCoCrAlYTa$ 涂层图2 标记各相的化学成分 (EDS) (at.%)

Table 4 Chemical composition of the marked phase of 20% $ZrO_2 / BaF_2 CaF_2-NiCoCrAlYTa$ coatings in Fig. 2 by EDS(at.%)

Region No.	O	F	Al	Y	Zr	Ca	Ba	Cr	Co	Ni	Ta
1	38.32	0.43	0.80	10.81	38.69	4.88	0.55	2.20	-	-	3.32
2	36.27	1.00	24.51	1.70	3.89	13.70	6.25	7.02	-	-	5.66
3	2.51	0	7.91	0.74	0.56	0.73	0.46	18.92	24.26	41.65	2.25
4	20.02	0.17	6.63	0.68	0.6	0.5	0.4	21.11	8.47	37.87	3.55
5	32.86	0	0.57	3.32	6.59	18.93	5.58	1.83	1.97	1.96	26.39
6	30.08	0.49	0.51	6.77	27.78	11.44	10.95	1.14	1.22	2.18	7.43
7	23.75	0.31	21.27	1.38	0.18	1.84	0.95	18.8	10.61	17.05	3.85
8	34.37	0.47	40.43	9.27	0.55	0.8	0.44	5.22	3.1	4.73	0.63
9	2.15	0.46	1.09	0.58	0.55	0.60	0.23	17.07	28.08	48.46	0.74

2.3 高温耐磨涂层的力学性能

涂层的力学性能对涂层的耐磨性能有显著影响,而且摩擦通常发生在涂层的表面,所以采用纳米压痕法测量了激光辅助热喷涂涂层近表面横截面的力学性能。图 4a、5a 分别为在 50 mN 载荷下涂层 C1-X、C2-X 横截面的加载—卸载曲线,可以看到曲线平滑,无突进或突退,说明在加载、卸载过程中涂层内部并未产生裂纹或脆性断裂。

图 4b、5b 分别为涂层 C1-X、C2-X 的弹性模量和纳米硬度柱状图,可以看到涂层 C1-0 的平均纳米硬度为 9.2 GPa,平均弹性模量为 211.0 GPa,涂层 C2-0 的平均纳米硬度为 7.2 GPa,平均弹性模量为 162.6 GPa,即涂层 C1-0 的力学性能更好,这是因为在表 2 的喷涂工艺下, Powder 2 中 $ZrO_2 / BaF_2 \cdot CaF_2$ 含量较高,相比 powder1 在焰流中熔融的少,涂层中的未熔颗粒、孔洞以及裂纹等

缺陷较多,致使涂层的弹性模量和纳米硬度值较低。

涂层 C1-X 和 C2-X 的平均纳米硬度值表明,激光辅助处理可以使涂层的纳米硬度显著提高。相较于涂层 C1-0,涂层 C1-1、C1-2、C1-3、C1-4 的平均纳米硬度提升了 31.5%~50.0%,相较于涂层 C2-0,涂层 C2-1、C2-2、C2-3、C2-4、C2-5 的平均纳米硬度提高了 61.1%~88.9%,表明激光辅助处理对涂层 C2-X 的影响更大。涂层纳米硬度的提高主要是因为激光辅助热喷涂得到的涂层表面形成了树枝状的 ZrO_2 陶瓷层,其纳米硬度要高于喷涂态的涂层。对比发现,在试验所选参数下,激光扫描速度对涂层纳米硬度的影响要大于功率影响,降低激光扫描速度有利于气孔、裂纹以及未熔颗粒等缺陷的消除,从而提高涂层的纳米硬度。

与 C1-0 相比,激光辅助热喷涂涂层 C1-X 的平均弹性模量均发生了不同程度的下降,功率较小(80 W)时,弹性模量下降幅度较大。而对于涂层

C2-X, 与 C2-0 相比, 涂层 C2-1、C2-5 的平均弹性模量明显提高, 涂层 C2-3、C2-4 的平均弹性模量降低。从结果中还可以看出, 激光辅助热喷涂涂层的弹性模量与 $\text{ZrO}_2 / \text{BaF}_2 \cdot \text{CaF}_2$ 的含量并没有表现出明显的相关性, 说明激光辅助热喷涂可以明显改善等离子喷涂涂层的性能。另外, 涂层 C2-4 的弹性模量明显低于其他涂层, 其值仅为 118.9 GPa, 这是因

为制备涂层 C2-4 所选用的激光扫描速度 (12 mm/s) 较快, 未能充分熔化粉末, 而且熔池中产生的气体也来不及排出, 使得 ZrO_2 陶瓷层不致密、不连续, 存在大量的缺陷, 最终导致涂层弹性模量大幅降低。而扫描速度更快 (15 mm/s) 的涂层 C2-3, 由于扫描速度过快, 与原始喷涂涂层相比, 形成的熔池较小, 因此受到的影响也较小。

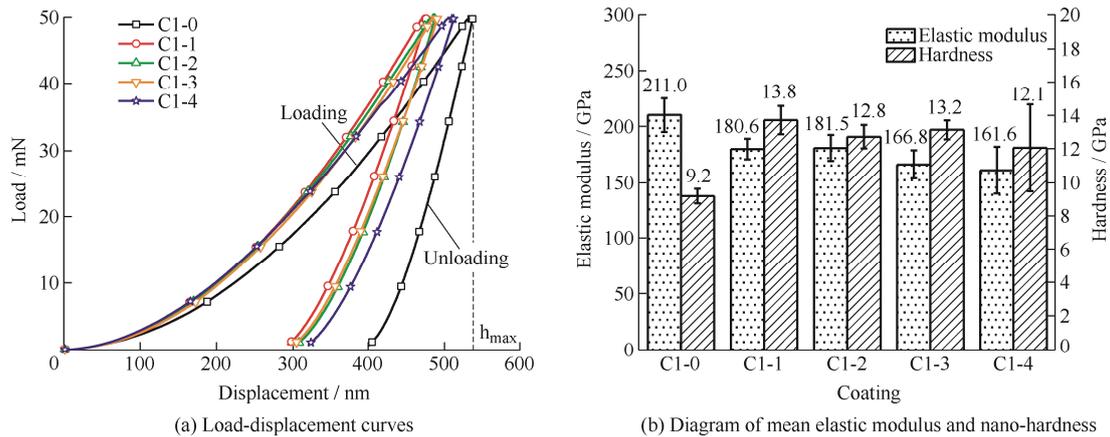


图4 20% $\text{ZrO}_2 / \text{BaF}_2 \text{CaF}_2\text{-NiCoCrAlYTa}$ 涂层截面力学性能

Fig. 4 Mechanical properties of the cross-section of 20% $\text{ZrO}_2 / \text{BaF}_2 \text{CaF}_2\text{-NiCoCrAlYTa}$ coatings

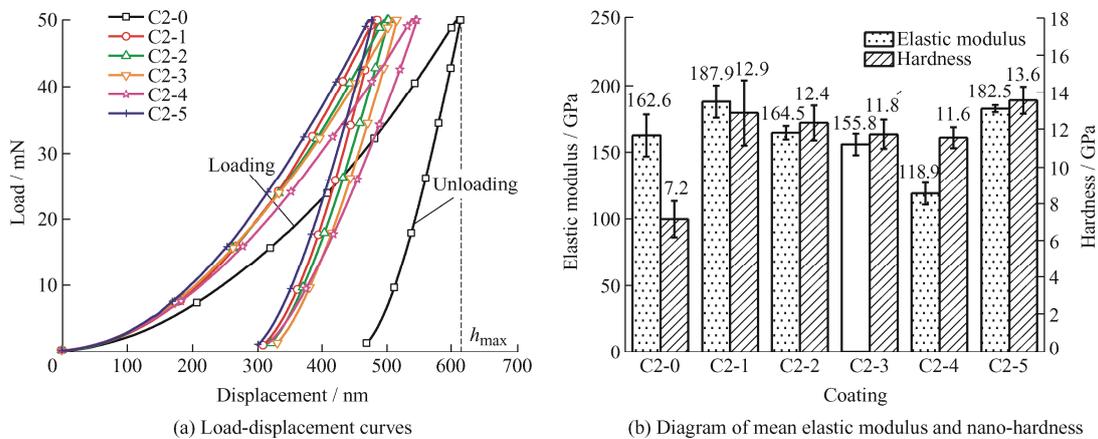


图5 25% $\text{ZrO}_2 / \text{BaF}_2 \text{CaF}_2\text{-NiCoCrAlYTa}$ 涂层截面力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of the cross-section of 25% $\text{ZrO}_2 / \text{BaF}_2 \text{CaF}_2\text{-NiCoCrAlYTa}$ coatings

在一定条件下, 硬度和弹性模量的值越大, 材料的耐磨性能越好^[26]。对比发现, 涂层 C1-1、C1-3 和 C2-5 的平均纳米硬度最高, 分别为 13.8 GPa、13.2 GPa、13.6 GPa, 平均弹性模量分别为 180.6 GPa、166.8 GPa、182.5 GPa。由前节可知, C2-5 陶瓷层致密均匀, C1-1、C1-3 的陶瓷层中存在气孔等微观缺陷, 而与涂层 C1-3 相比, 制备涂层 C1-1 所选用的激光功率更大, 所以熔池存在的时间更长, 金属熔液波动更为剧烈, 陶瓷相形成的枝晶较为粗大, 因此硬度和弹性模量都高于涂层 C1-3。

表 5 列出了各涂层的塑性变形抗力 H^3 / E^2 和弹性回复率 Re , 可以发现激光辅助热喷涂涂层的塑性变形抗力和弹性回复率均高于等离子喷涂涂层。在所有涂层中, C2-4 的塑性变形抗力和弹性回复率最大, 但其弹性模量和纳米硬度是所有激光辅助等离子喷涂涂层中最小的。除此之外, 涂层 C1-1、C1-3 和 C2-5 也具有较大的塑性变形抗力和弹性回复率。一般认为塑性变形抗力和弹性回复率也可以反映涂层的耐磨性能, H^3 / E^2 越大, 涂层的耐磨性越好^[26, 32]。

表5 复合涂层的塑性变形抗力和弹性回复率

Table 5 Plastic deformation resistance and elastic recovery rate of composite coatings

Properties	C1-0	C1-1	C1-2	C1-3	C1-4	C2-0	C2-1	C2-2	C2-3	C2-4	C2-5
H^3/E^2	0.017	0.081	0.064	0.083	0.068	0.014	0.061	0.070	0.068	0.110	0.076
Re	24.9	38.4	37.4	38.6	37.5	23.9	36.2	36.6	36.4	41.9	37.3

综上所述,涂层 C1-1、C1-3 和 C2-5 具有较好的综合力学性能,其中,C2-5 涂层的综合力学性能最好,即当喷涂粉末为 75 wt.% NiCoCrAlYTa +25 wt.% ZrO₂ / BaF₂ · CaF₂,激光功率为 80 W,扫描速度为 8 mm / s 时,所获得的激光辅助热喷涂涂层综合力学性能最好,其平均纳米硬度为 13.6 GPa,平均弹性模量为 182.5 GPa。

由上一节可知,C1-1 涂层中心区域存在较大的裂纹,这对于涂层的耐磨性能十分不利,所以综合考虑涂层组织与力学性能的影响,在 C1-X 涂层中选择 C1-3,涂层 C2-X 中选择 C2-5 来进行高温摩擦磨损试验,进一步对比这两种工艺参数下所制备涂层的高温磨损行为。

2.4 高温耐磨涂层的高温耐磨性能

研究了涂层 C1-3 和 C2-5 在 800 °C 下与 Si₃N₄ 球的高温磨损行为。图 6 为试验温度为 800 °C 时,涂层 C1-3 和 C2-5 磨痕的二维、三维轮廓。从图中可以看到,涂层 C1-3 的磨痕宽且深(最大深度约 25 μm),在磨痕上还布有大量的平行“犁”,这说明涂层 C1-3 在高温摩擦过程中经历了严重的磨粒磨损,这种现象的发生可能是由于涂层表面的陶瓷材料质脆,陶瓷层在摩擦过程中由于载荷和摩擦热的反复作用逐渐开裂、剥落,虽然大部分的剥落碎片在离心力的作用下从磨痕表面移除,但仍有一小部分碎片残留在摩擦表面继续充当硬质颗粒,这些硬质颗粒在 Si₃N₄ 球的推动下犁削涂层,从而加剧涂层的磨损,并在磨痕表面上留下大量的平行“犁”。

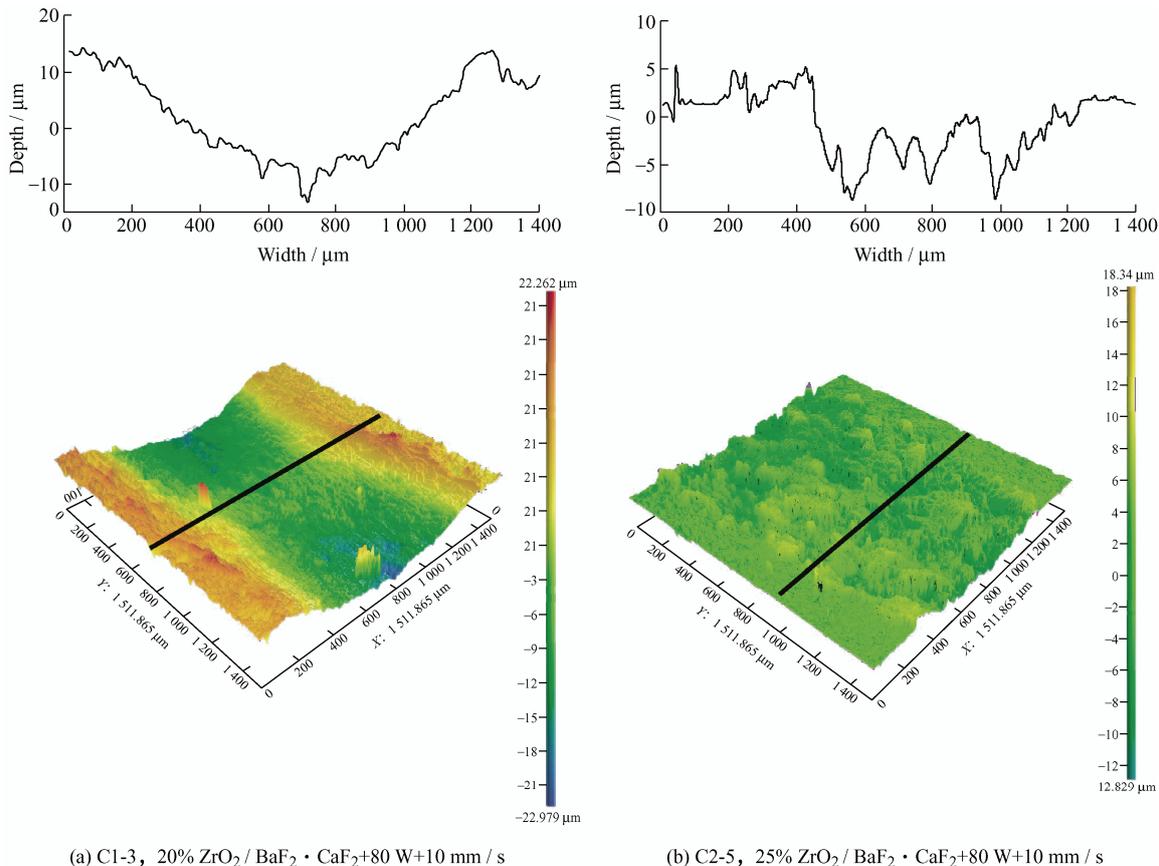


图6 试验温度为 800 °C 时涂层磨痕的三维、二维轮廓

Fig. 6 3D and 2D topographies of wear traces of the coatings after sliding under 800 °C

C2-5 涂层的磨痕深度(最大磨损深度约为 10 μm)明显小于 C1-3 涂层,并且磨痕表面形貌也

与 C1-3 涂层有很大不同,它在高温摩擦过程中表面并没有形成大量的平行“犁”,而是形成了许多剥落

坑, 这些剥落坑可能是由于疲劳磨损所造成的。OUYANG 等^[24]利用激光辅助热喷涂在 AISI 304 不锈钢表面制备了 ZrO₂-Y₂O₃ 涂层, 并研究了其与 Al₂O₃ 球的摩擦磨损行为。试验条件为: 载荷 50 N、频率 10 Hz、持续时间 1 h。结果表明, 当试验温度为 800 °C 时, 涂层的磨损深度高达 170.0±15.0 μm。本文研究的 C2-5 涂层的磨损深度远低于对比文献中的涂层试验结果。

表 6 列出了涂层 C1-3 和 C2-5 的磨损率, 发现 C2-5 具有更好的耐磨性, 其磨损率为 $2.7 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 比 C1-3 涂层的磨损率 ($3.2 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) 低一个数量级。结合前文的分析可知, 磨损率的差异可能是由它们微观结构的差异引起的: 从图 2e 中可以看到, C1-3 陶瓷层中含有一些孔洞, 这对于涂层的耐磨性能非常不利, 因为在摩擦过程中应力集中甚至裂纹更易在这些位置产生; 再者, 陶瓷层中尺寸较大的球状 Ni 基相与陶瓷基体的润湿性差, 在应力的反复作用下, 裂纹极易在它们的界面处萌生扩展, 这些因素导致涂层 C1-3 在摩擦过程中更易被破坏, 表现为磨损率高。而 C2-5 涂层的组织更为致密均匀, 综合力学性能更好, 在摩擦过程中不会在出现短时间、较大范围内的陶瓷层开裂现象, 分布在陶瓷相枝晶间隙的润滑相有效降低了磨损, 所以 C2-5 涂层在试验条件下与 C1-3 涂层相比, 表现出了更好的耐磨性。

表 6 试验温度为 800 °C 时 C1-3 和 C2-5 的磨损率

Table 6 Wear rates of C1-3 and C2-5 coatings after sliding under 800 °C

Composite coating	Wear rates / ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
C1-3	3.2×10^{-4}
C2-5	2.7×10^{-5}

3 结论

采用激光辅助热喷涂技术成功制备 NiCoCrAlYTa / ZrO₂ / BaF₂ · CaF₂ 高温耐磨涂层, 得到以下结论:

(1) NiCoCrAlYTa 作为黏结相, ZrO₂ 作为增强相, BaF₂ · CaF₂ 作为润滑相的材料体系可以制备出具有良好高温耐磨性能的涂层。

(2) 激光辅助热喷涂技术可以改善涂层的微观组织, 在涂层表面得到具有树枝状结构的 ZrO₂ 陶瓷层, 润滑相元素分布在枝晶间隙, 通过调节激光能量密度以及涂层成分质量比可以得到具有良好的力

学性能及高温耐磨性能的涂层。

(3) 由于激光辅助热喷涂工艺具有一定的实施难度, 为获得足够的涂层厚度, 本文试验只在涂层上部制备了较优性能的涂层组织, 未来需进一步验证制备厚度可控的工艺参数范围。

参 考 文 献

- [1] 曹玉霞, 杜令忠, 张伟刚, 等. 等离子喷涂 NiCoCrAlY / Al₂O₃ 高温固体润滑耐磨涂层的抗氧化性能研究[J]. 表面技术, 2015, 44(4): 48-53.
CAO Yuxia, DU Lingzong, ZHANG Weigang, et al. Study on oxidation resistance of atmospheric plasma-sprayed NiCoCrAlY / Al₂O₃ wear-resistant coatings at elevated temperature[J]. Surface Technology, 2015, 44(4): 48-53. (in Chinese)
- [2] 郝恩康, 安宇龙, 赵晓琴, 等. 热喷涂高温自润滑涂层研究现状[J]. 表面技术, 2018, 47(6): 104-111.
HAO Enkang, AN Yulong, ZHAO Xiaoqin, et al. High temperature self-lubricating coatings prepared by thermal spraying[J]. Surface Technology, 2018, 47(6): 104-111. (in Chinese)
- [3] YANG H, ZOU J, SHI Q, et al. Comprehensive study on the microstructure evolution and oxidation resistance performance of NiCoCrAlYTa coating during isothermal oxidation at High temperature[J]. Corrosion Science, 2020, 175: 108889.
- [4] SAHITH M S, GIRIDHARA G, KUMAR R S. Development and analysis of thermal barrier coatings on gas turbine blades — A review[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(1): 2746-2751.
- [5] JAFARI R, SADEGHI E. High-temperature corrosion performance of HVOF-sprayed NiCr, NiAl, and NiCrAlY coatings with alkali sulfate / chloride exposed to ambient air[J]. Corrosion Science, 2019, 160: 108066.
- [6] HAO E, ZHAO X, AN Y, et al. The effect of pre-oxidation on microstructure, mechanical properties and high-temperature tribological behaviors of HVOF-sprayed NiCoCrAlYTa coating[J]. Applied Surface Science, 2019, 489: 187-197.
- [7] 刘自敬, 曾威, 杨焜. 超音速等离子喷涂 NiCoCrAlYTa-10% Al₂O₃ 涂层性能的研究[J]. 材料研究与应用, 2017, 11(1): 23-29.
LIU Zijing, ZENG Wei, YANG Kun. Properties of NiCoCrAlYTa-10% Al₂O₃ coating prepared by supersonic atmospheric plasma spraying[J]. Materials Research and Application, 2017, 11(1): 23-29. (in Chinese)

- [8] HUANG X, ZHANG J, CHENG Y, et al. Effect of h-BN addition on the microstructure characteristics, residual stress and tribological behavior of WC-reinforced Ni-based composite coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 405: 126534.
- [9] DU L, HUANG C, ZHANG W, et al. Preparation and wear performance of NiCr/Cr₃C₂-NiCr/hBN plasma sprayed composite coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(12): 3722-3728.
- [10] DELLACORTE C, EDMONDS B J. NASA PS400: A new temperature solid lubricant coating for high temperature wear applications[R]. NASA, 2009.
- [11] BOBZIN K, SCHLÄFER T, RICHARDT K, et al. Development of oxide dispersion strengthened MCrAlY coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2008, 17(5): 853-857.
- [12] HOU G L, AN Y L, ZHAO X Q, et al. Effect of alumina dispersion on oxidation behavior as well as friction and wear behavior of HVOF-sprayed CoCrAlYTaSi coating at elevated temperature up to 1 000 °C[J]. *Acta Materialia*, 2015, 95: 164-175.
- [13] 李学娇, 张聘, 张娜. 热障涂层研究进展[J]. *中国陶瓷*, 2013, 49(3): 1-4.
LI Xuejiao, ZHANG Cheng, ZHANG Na. Research development of thermal barrier coatings[J]. *China Ceramics*, 2013, 49(3): 1-4. (in Chinese)
- [14] LIU X B, LIU H Q, LIU Y F, et al. Effects of temperature and normal load on tribological behavior of nickel-based high temperature self-lubricating wear-resistant composite coating[J]. *Composites Part B*, 2013, 53(7): 347-354.
- [15] MAZUMDER S, METSELAAR H S C, SUKIMAN N L, et al. An overview of fluoride-based solid lubricants in sliding contacts[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(15): 4974-4996.
- [16] TORRES H, RODRÍGUEZ RIPOLL M, PRAKASH B. Tribological behaviour of self-lubricating materials at high temperatures[J]. *International Materials Reviews*, 2017, 63(5): 309-340.
- [17] RADIL K, DELLACORTE C. The performance of PS400 subjected to sliding contact at temperatures from 260 to 927 °C[J]. *Tribology Transactions*, 2017, 60(6): 957-964.
- [18] SUN H W, YI G W, WAN S H, et al. Effect of adding soft Bi₂O₃ on structural modification and tribological regulation of Ni-5 wt% Al composite coating in wide temperatures range [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2021, 405: 126517.
- [19] SUN H, YI G, WAN S, et al. Effect of Cr₂O₃ addition on mechanical and tribological properties of atmospheric plasma-sprayed NiAl-Bi₂O₃ composite coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 427: 127818.
- [20] ZHAO Y, FENG K, YAO C, et al. Effect of MoO₃ on the microstructure and tribological properties of laser-clad Ni60/nanoCu/h-BN/MoO₃ composite coatings over wide temperature range[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 387: 125477.
- [21] WANG A H, ZHANG X L, ZHANG X F, et al. Ni-based alloy / submicron WS₂ self-lubricating composite coating synthesized by Nd: YAG laser cladding[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 475(1-2): 312-318.
- [22] SUUTALA J, TUOMINEN J, VUORISTO P. Laser-assisted spraying and laser treatment of thermally sprayed coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(5): 1981-1987.
- [23] GARCIA-ALONSO D, SERRES N, DEMIAN C, et al. Pre- / during- / post-laser processes to enhance the adhesion and mechanical properties of thermal-sprayed coatings with a reduced environmental impact[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, 20(4): 719-735.
- [24] OUYANG J H, SASAKI S. Microstructure and tribological characteristics of ZrO₂-Y₂O₃ ceramic coatings deposited by laser-assisted plasma hybrid spraying[J]. *Tribology International*, 2002, 35(4): 255-264.
- [25] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. *Journal of Materials Research*, 1992, 7(6): 1564-1583.
- [26] DENG W, LI S, HOU G, et al. Comparative study on wear behavior of plasma sprayed Al₂O₃ coatings sliding against different counterparts[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(9): 6976-6986.
- [27] ANTOU G, MONTAVON G, HLAWKA F, et al. Microstructures of partially stabilized zirconia manufactured via hybrid plasma spray process[J]. *Ceramics International*, 2005, 31(4): 611-619.
- [28] PEI Y T, OUYANG J H, LEI T C. Laser cladding of ZrO₂-(Ni alloy) composite coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 81(2): 131-135.
- [29] SU W, ZHANG J, ZHANG J, et al. Microstructure of HVOF-sprayed Ag-BaF₂-CaF₂-Cr₃C₂-NiCr coating and its tribological behavior in a wide temperature range (25 °C to 800 °C)[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(1):

865-876.

- [30] ZHU S, BI Q, YANG J, et al. Ni₃Al matrix high temperature self-lubricating composites[J]. Tribology International, 2011, 44(4): 445-453.
- [31] DAS B, NATH A K, BANDYOPADHYAY P P. Online monitoring of laser remelting of plasma sprayed coatings to study the effect of cooling rate on residual stress and mechanical properties[J]. Ceramics International, 2018,

44(7): 7524-7534.

- [32] DU H, WANG L, YOUNG M, et al. Structure and properties of lanthanum doped AlCrN coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 337: 439-446.

作者简介: 王长亮, 男, 1981 年出生, 博士, 研究员。主要研究方向为热喷涂技术。

E-mail: cliiangwang@126.com