

爆炸喷涂 NiCrAlTaY 涂层的微观组织分析 *

张玉娟¹⁾ 孙晓峰¹⁾ 金涛¹⁾ 韩松²⁾
段绪海²⁾ 赵乃仁¹⁾ 管恒荣¹⁾ 胡壮麒¹⁾

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

2) 沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司, 沈阳 110015

摘要 采用爆炸喷涂工艺在单晶镍基高温合金上制备 NiCrAlTaY 抗氧化防护涂层. 借助 XRD, SEM 和 EDS 等技术对涂层的组织结构、表面硬度与粘结强度进行分析. 结果显示: 涂层由 γ -Ni, γ' -Ni₃Al, β -NiAl 和喷涂过程中的氧化产物 α -Al₂O₃ 组成. 涂层呈典型的扁片层状结构, 片层中存在柱状晶组织, 层与层之间结合紧密, α -Al₂O₃ 夹在片层间. 涂层内的孔洞残留有空气. 涂层的显微硬度大, 涂层 / 基体界面咬合紧密, 结合力强.

关键词 爆炸喷涂, NiCrAlTaY 涂层, 单晶镍基高温合金

中图分类号 TG174.44

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)02-0185-04

MICROSTRUCTURE OF DS NiCrAlTaY COATING

ZHANG Yujuan¹⁾, SUN Xiaofeng¹⁾, JIN Tao¹⁾, HAN Song²⁾, DUAN Xuhan²⁾, ZHAO Nairen¹⁾,
GUAN Hengrong¹⁾, HU Zhuangqi¹⁾

1) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) Shenyang Liming Aeroengine (Group) Ltd., Shenyang 110015

Correspondent: ZHANG Yujuan, Tel: (024)23971767, Fax: (024)23891320, E-mail: yjzhang@imr.ac.cn

Manuscript received 2002-04-26, in revised form 2002-07-05

ABSTRACT Detonation gun spraying (DS) was used to deposit NiCrAlTaY oxidation resistant coating on a single crystal Ni-base superalloy. A fundamental study was carried out on the microstructure, surface hardness and adhesion strength of DS NiCrAlTaY coating by means of XRD, SEM and EDS. The experimental results show the DS NiCrAlTaY coating composes of γ -Ni, γ' -Ni₃Al, β -NiAl and the oxidation product α -Al₂O₃ during spraying, which disperses on the splat boundaries. Columnar crystal structure is formed in the splats under the large thermal gradient. Porosity of the as-sprayed coating contains the residual air. Both the hardness and adhesion strength of DS NiCrAlY coating are high.

KEY WORDS detonation gun spraying, NiCrAlTaY coating, single crystal Ni-base superalloy

爆炸喷涂 (DS) 是一种很有发展前景的涂层制备技术, 其优异的工艺特性决定了爆炸喷涂广泛的应用范围和所制备涂层的良好性能^[1]. 当爆炸喷枪被点燃时, 瞬间爆炸温度可高达 3000 ℃ 以上. 在强大的爆炸冲击波推动下, 粉末粒子以 600—1000 m/s 的速度飞离枪口, 而常用的低压等离子喷涂和超音速火焰喷涂中粉末粒子速度只有 400—500 m/s^[2,3]. 如此高的喷射速度决定了爆炸喷涂涂层良好的结合性能和致密的组织结构, 而足够高的加热温度使涂层材料的选择范围很广, 可由普通合金到难熔陶瓷^[4,5]. 此外, 爆炸喷涂与等离子喷涂或超音速火焰

喷涂比较, 还有一个极大的优势, 就是爆炸喷涂的沉积率很高而能耗极低, 所耗电功率只有等离子喷涂的百分之一左右^[1,6,7].

目前 MCrAlX (M=Ni, Co or Ni-Co; X=Y, Ta, Hf, Ti 等) 作为一种应用最广的高温防护涂层, 主要制备工艺是低压等离子喷涂^[8,9]. 而由上述比较可见, 爆炸喷涂完全有可能代替低压等离子喷涂, 成为一种更为节能高效的涂层制备工艺. 因此, 本文采用爆炸喷涂技术, 在单晶高温合金上沉积 NiCrAlTaY 涂层, 并分析了涂层的显微组织特性.

1 实验方法

基体材料是含 Cr, Ti, Mo, W, Ta 等元素的单晶镍基高温合金. 试样尺寸: 14 mm×10 mm×3 mm. 喷涂前, 合金试样表面用 80 目的 Al₂O₃ 进行喷砂处理, 随后

* 收到初稿日期: 2002-04-26, 收到修改稿日期: 2002-07-05

作者简介: 张玉娟, 女, 1974 年生, 博士生

用丙酮超声波清洗。涂层材料选用超声雾化的 NiCrAlTaY 合金粉末, 其名义成分 (质量分数, %) 为: Ni-20Cr-10Al-4Ta-0.5Y。扫描电镜观察, 粉末颗粒球状度好, 呈铸态枝晶结构 (图 1), 粒度分布在 15—40 μm。

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, 载体气是氮气。喷涂工艺参数见表 1。涂层厚度约 (120±5) μm。涂层试样在 1080 °C 下真空退火 4 h, 使涂层组织均匀, 消除内应力, 增加粘结强度。

在金相显微镜和扫描电镜 (SEM) 下观察涂层显微组织, 应用 XRD (CuK α) 和 EDS 确定涂层的元素与相成分。应用 FM-7 显微硬度计测试涂层的表面硬度, 测试条件: 2.94 N, 15 s。采用磨削法定性测试涂层的粘结强度, 并与低压等离子喷涂的 NiCrAlTaY 涂层比较。

2 实验结果与讨论

2.1 喷涂态涂层组织与相成分

DS 涂层表面粗糙度较大, $R_a \approx 10.5 \mu\text{m}$, 涂层若用于精密部件的表面防护, 在使用前应进行抛光处理。经 XRD 分析, 涂层由 γ -Ni, γ' -Ni $_3$ Al, β -NiAl 和氧化产物 α -Al $_2$ O $_3$ 组成 (图 2)。从图中可见, β -NiAl 的衍射峰很弱, 说明 β -NiAl 含量较少。

涂层为典型的扁片层状结构, 层与层之间结合紧密, 但有明显界线, 个别界面上有微小孔洞 (图 3a)。EDS 测试表明片层界面上的灰暗线状区为 Al $_2$ O $_3$, 但在微孔内未发现氧化物 (表 2)。在较薄的片层区, 可以观察到超细的

柱状晶 (如图 3b 中箭头所示), 柱状晶长轴方向与柱晶带 / Al $_2$ O $_3$ 带界面垂直。由于喷涂过程中, 粉末颗粒可被加热至 3000 °C 左右 [3], 而基体合金处于室温下, 即使在喷涂中受热, 最高温度也未超过 400 °C。当粉末颗粒接触到基体的瞬间, 二者间形成极大的温度梯度, 在这一大温度梯度下, 熔态颗粒会垂直沉积界面向外定向凝固, 即出现

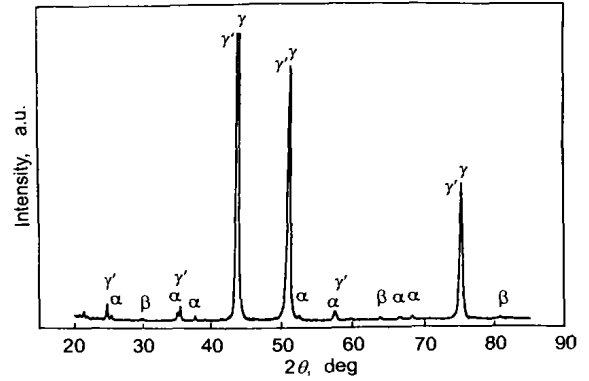


图 2 喷涂态 DS NiCrAlTaY 涂层的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of DS NiCrAlTaY coating (CuK α)

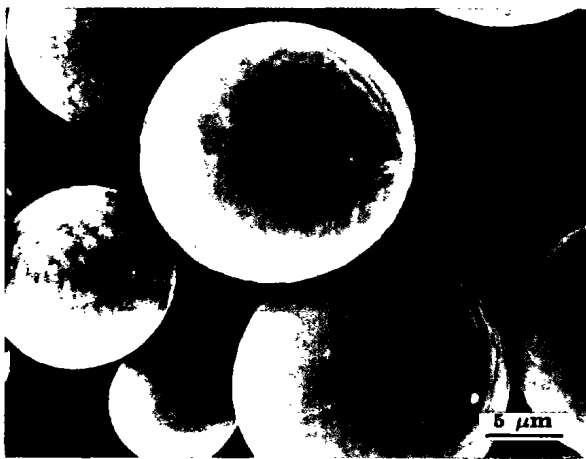


图 1 喷涂用 NiCrAlTaY 合金粉末的形貌
Fig.1 Morphology of NiCrAlTaY alloy powder

表 1 爆炸喷涂工艺参数

Table 1 Process parameters of detonation gun spraying

Gas flow rate l/min		Powder feed rate g/min	Spray distance mm	Firing frequency Hz	Firing gun cycle
C $_2$ H $_2$	O $_2$	N $_2$			
45	35	15	20	2—4	20



图 3 喷涂层 DS NiCrAlTaY 涂层剖面组织和柱状晶带
Fig.3 Microstructure of DS NiCrAlTaY coating
(a) cross section of coating (b) columnar crystal belts (arrows pointed)

表 2 DS NiCrAlTaY 涂层微观结构的 EDS 成分 (质量分数, %) 分析数据

Table 2 EDS results of DS NiCrAlTaY coating

Region	(mass fraction, %)				
	O	Al	Cr	Ta	Ni
Splat boundary	27.47	28.81	12.63	0	31.09
Microporosity	0	0.28	18.69	3.92	77.11
Columnar crystal belt	0	8.98	19.32	6.01	65.69

了柱状晶带。

尽管涂层的凝固是一个急冷过程, 涂层中依然存在成分偏析, 个别区域的元素含量与喷涂前的粉末组分有所区别。EDS 测试表明图 3b 中的柱状晶带贫 Al、富 Ta(表 2)。这可能与涂层喷涂过程中的氧化有关。粉末颗粒在飞行过程中, 与氧反应, 表面附近的 Al 被消耗, 合金中 β -NiAl 减少, γ 与 γ' 的含量相应增加。由于 Ta 大多固溶在 γ 里, 因而含量也相应提高。

2.2 显微孔洞与氧化反应

DS NiCrAlTaY 涂层孔隙率约为 3.5%。喷涂态涂层的微孔内探测不到氧化物(表 2), 但真空退火后孔洞内出现了 Al_2O_3 , 说明孔洞内有空气残留。

喷涂态涂层中的 Al_2O_3 只存在于层片界面, 而孔洞周边无氧化物。由此可以推断, 喷涂过程中的氧化是发生在粉末飞行途中, 合金粉末与空气接触发生反应, 生成的氧化物夹在涂层的沉积界面上。而粉末一经沉积在基体合金上, 迅速冷却凝固, 不再与气体作用, 因而即使孔洞中残留有空气, 在其周围无氧化物形成。但试样一经再加热到足够温度, 残留气体即会与合金作用, 因此真空退火后孔洞内出现了 Al_2O_3 。

涂层内的闭合孔洞会成为残留空气的隐蔽场所, 使涂层内过早地发生氧化; 而开放式孔洞会增加外界气体进入涂层的通道, 同样加速了涂层的内氧化, 消耗涂层中的 Al, 降低了涂层的抗氧化能力。文章 [6,10] 指出, 适当提高燃气 (C_2H_2) 流量, 可减少涂层的孔隙度。本工作中涂层的孔隙度比文献 [11,12] 中的所得值偏大, 可推断在现有基础上适当增加燃气 (C_2H_2) 流量, 涂层的致密度可进一步提高, 涂层的抗氧化效果会更好。

2.3 枝晶结构

喷涂态涂层内有球状枝晶区(图 4a), 对比喷涂前的粉末形貌(图 1), 可知此为未熔化或未完全熔化的粉末颗粒。这种未熔化粉球使涂层的沉积厚度不均, 表面粗糙度增大。真空退火后, 枝晶消除, 球的边界附近出现了扩散空隙(图 4b 中箭头所示)。已知空隙对涂层的抗氧化不利, 因此未熔枝晶组织在涂层中应尽量消除。有关工艺参数的研究文献指出: 增加喷距 [6,11] 或燃气流量 (C_2H_2) [10], 可使粉末颗粒受热时间延长或受热温度升高进而熔化充分, 涂层表面趋于平整, 涂层的微观组织亦得到改善。

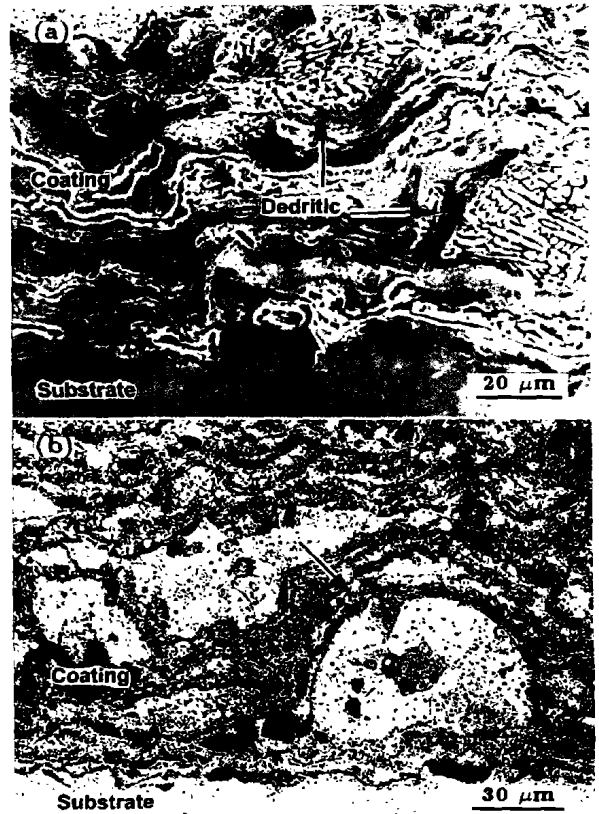


图 4 喷涂态涂层的枝晶组织与其真空退火后的变化

Fig.4 Dendritic structure of as-sprayed coating (a) and its change after vacuum annealing (arrow showing interface cavity) (b)

2.4 粘结强度

涂层与基体合金界面结合得很好, 在界面附近看不到大的空隙(图 3a)。实验中定性测试了涂层与基体合金的粘结强度, 并与同成分的低压等离子喷涂 (LPPS) 涂层进行比较。喷涂后不经任何处理的涂层试样, 以涂层 / 基体界面垂直砂轮面的放置方式进行磨削, 沿磨削方向基体在前, 涂层在后, 涂层受到背离基体方向的摩擦力。磨削 30s 左右, 发现 LPPS 涂层与基体分离, 而 DS 涂层磨削 1 min, 与基体依然粘结完好。说明, 与通常使用的 LPPS 工艺比较, 爆炸喷涂制备的涂层结合力更强。

2.5 表面硬度

涂层的表面硬度在真空退火前后变化很大, 退火态涂层较原始喷涂态涂层硬度下降近 70 HV(表 3)。从 DS 喷涂工艺特点可知, 喷涂态的涂层内残余应力较大, 因而导致退火前涂层表面硬度的测量值偏大。真空退火后, 内应力消失, 涂层硬度下降。尽管如此, 涂层的硬度依然高出基体合金近 100 MPa。与同样采用爆炸喷涂方法制备的 Ni-20Cr-10Al-0.5Y 涂层比较, NiCrAlTaY 涂层的表面硬度也要高出 50 MPa 左右。反映出 Ta 的加入, 带来明显的第二相 (γ') 强化效果。

表 3 爆炸喷涂 NiCrAlTaY 涂层真空退火前后的表面硬度 (HV)
Table 3 Surface hardness of DS NiCrAlTaY coatings (HV)

	DS NiCrAlTaY coating	DS NiCrAlY coating	Single crystal Ni-base superalloy
As-sprayed	535.5	502.3	410.1
Vacuum annealed	477.7	421.0	397.3

涂层表面硬度高,涂层的耐磨功能强.由此可见,涂覆 DS NiCrAlTaY 涂层不仅是具有抗氧化作用,还能大幅度提高工件的耐磨蚀能力.

3 结论

(1) 采用爆炸喷涂技术制备的 DS NiCrAlTaY 涂层由 γ -Ni, γ' -Ni₃Al, β -NiAl 和 α -Al₂O₃ 组成.涂层呈典型的扁片层状结构,层层之间焊接紧密,孔隙率低.涂层的沉积片层内有定向凝固形成的柱状晶带;片层界面上夹杂有喷涂过程中形成的氧化产物 Al₂O₃.爆炸喷涂涂层与基体的结合力强,粘结强度远大于常用的低压等离子涂层. DS NiCrAlTaY 涂层的表面硬度大于镍基单晶高温合金.

(2) DS NiCrAlTaY 涂层耐磨,抗变形,能有效阻止外界气体的进入,提高合金抗氧化性能;加之涂层与基体结合力强,能承受较高的机械热应力而不脱落,起到持久

的保护效果.

参考文献

- [1] Kadyrov V, Margarita Y, Sen D, Rao D S, Rao K P, Saibara A V. *Trans Powder Metall (India)*, 1993; 20: 1
- [2] Zhang A B, Liu R Y. *Symp National Int Proseminar on Thermal Spraying Technology*, Shenyang, 1998: 154 (张爱斌, 刘若愚. 全国热喷涂技术交流研讨会论文集, 沈阳, 1998: 154)
- [3] Kharlamov Y A. *Mater Sci Eng*, 1987; 93: 1
- [4] Guest C J S. *Trans IMF*, 1986; 64: 33
- [5] Kharlamov Y U. *Sov Powder Metall Met Ceram*, 1974; 13: 820
- [6] Saravanan P, Selarajan V, Rao D S, Joshi S V, Sundararajan G. *Mater Manuf Proc*, 2000; 15: 139
- [7] Gill B J, Tucker R C Jr. *Mater Sci Technol*, 1986; 2: 207
- [8] Bose S, DeMashi-Marcin J. *J Thermal Spray Technol*, 1997; 6: 99
- [9] Rhys-Jones T N. *Conf on Mater Develop in Furborechinery Design*, The Institute of Metals, Churchill College, Combridge, UK, 1988
- [10] Ramous E, Zambon A, Magrini M, Badan B, Bianco M. *Surf Eng*, 1997; 13: 310
- [11] Sundararajan G, Prasad K U M, Rao D S, Joshi S V. *J Mater Eng Perform*, 1998; 7: 343
- [12] Wang J, Zhang L, Sun B D, Zhou Y H. *Surf Coat Technol*, 2000; 130: 69