

论文分类号 TG456.2
密 级 内 部

单位代码 10183
研究生学号 2200515

吉 林 大 学

硕 士 学 位 论 文

等离子喷涂涂层的组织与性能研究

**The Study on the Microstructures and
Properties of Plasma Sprayed Coatings**

作者姓名：彭松林

专 业：材料加工工程

导师姓名：孙大谦

导师职称：教授

论文起止年月：2001年8月至2003年2月

提要

本文利用机器人控制等离子喷涂设备，采用扫描电镜、射线衍射仪、显微硬度计和 VIDAS 型图像分析仪等仪器，研究了镍包铝粉末在等离子喷涂过程中的行为；等离子喷涂工艺参数（喷涂距离、喷涂电流、喷涂主、次气流量和喷枪移动速度）对 Ni-Al 涂层组织与性能的影响；同时也研究了微米级和纳米级喷涂材料热障涂层的组织与性能。

研究表明：镍包铝粉末粒子在等离子喷涂过程中经历了被加热、熔化、镍铝间的互扩散及与周围介质发生作用等复杂的物化反应过程，它们将对涂层的组织与性能产生重要的影响。纳米材料热障涂层与微米材料热障涂层相比其抗热冲击性能显著提高，而抗高温氧化性能的优势不显著。但两者的抗高温氧化性能均明显优于无陶瓷涂层的 NiCrAlY 涂层。

本文揭示了镍包铝喷涂粉末等离子喷涂工艺参数对 Ni-Al 涂层组织和性能的影响规律，并获得了最佳工艺参数；同时也系统的阐述了微米喷涂材料热障涂层与纳米喷涂材料热障涂层的组织与性能的异同。

关键词： 等离子喷涂 热障涂层 组织 性能

目录

第一章 绪论	3
1.1 表面工程概述.....	5
1.2 热喷涂概述.....	5
1.3 等离子喷涂简介.....	6
1.3.1 气稳非转移直流等离子喷涂.....	7
1.3.2 真空等离子喷涂.....	7
1.3.3 水稳等离子喷涂.....	9
1.3.4 超音速等离子喷涂.....	10
1.4 等离子喷涂材料.....	10
1.4.1 陶瓷粉末.....	10
1.4.2 复合粉末.....	12
1.4.3 自熔性合金粉末.....	13
1.5 等离子喷涂工艺.....	14
1.6 课题背景及意义.....	15
1.7 本文主要研究内容.....	16
第二章 试验材料、设备及方法	15
2.1 试验材料.....	15
2.1.1 Ni - Al 涂层试验材料.....	15
2.1.2 热障涂层试验材料.....	15
2.2 试验设备.....	15
2.3 试验方法.....	16
2.3.1 喷涂方法.....	16
2.3.2 粉末收集及处理方法.....	16
2.3.3 涂层厚度测量方法.....	16
2.3.4 涂层孔隙率测量方法.....	17
2.3.5 涂层显微硬度测量方法.....	17
2.3.6 涂层热冲击性能试验方法.....	17
2.3.7 涂层高温抗氧化试验方法.....	17
2.3.8 金相试样制备方法.....	17
第三章 镍包铝粉末在等离子喷涂过程中的行为	18
3.1 原始镍包铝粉末形貌及组成.....	18
3.2 镍包铝粉末在等离子喷涂过程中的行为.....	20
第四章 工艺参数对 Ni-Al 涂层组织与性能的影响	25
4.1 Ni-Al 涂层的组织结构特点.....	25

4.2 工艺参数对 Ni-Al 涂层组织的影响	26
4.2.1 工艺参数对 Ni-Al 涂层孔隙率的影响	26
4.2.2 工艺参数对 Ni-Al 涂层含氧量、氧化物夹杂的影响	34
4.3 工艺参数对 Ni-Al 涂层硬度的影响	36
4.4 工艺参数对 Ni-Al 涂层厚度的影响	42
第五章 热障涂层的组织与性能	48
5.1 微米级喷涂材料热障涂层的组织与性能	48
5.1.1 喷涂粉末的形貌及组成	48
5.1.2 微米级喷涂材料热障涂层的组织结构特点	51
5.1.3 微米级喷涂材料热障涂层的性能特点	52
5.1.3.1 微米级喷涂材料热障涂层的抗热冲击性能	53
5.1.3.2 微米级喷涂材料热障涂层的抗高温氧化性能	54
5.2 纳米级陶瓷喷涂材料热障涂层的组织与性能	57
5.2.1 球形团聚纳米喷涂粉末的形貌及组成	57
5.2.2 纳米级陶瓷喷涂材料热障涂层的组织特点	59
5.2.3 纳米级陶瓷喷涂材料热障涂层的性能特点	60
5.2.3.1 纳米级陶瓷喷涂材料热障涂层的抗热冲击性能	60
5.2.3.2 纳米级喷涂材料热障涂层的抗高温氧化性能	61
第六章 结论	64
参考文献	65
致谢	69
摘要	I
ABSTRACT	3

第一章 绪论

1.1 表面工程概述

表面工程是表面经预处理后,通过表面涂覆、表面改性或多种表面工程技术复合处理,改变固体金属表面或非金属表面的形态、化学成分、组织结构和应力状态,以获得所需要表面性能的系统工程^[1]。工业现代化的发展对各种设备零部件表面性能的要求越来越高,特别是在高速、高温、高压、重载、腐蚀介质等条件下工作的零件,其材料的破坏往往自表面开始,诸如磨损、腐蚀、高温氧化等,表面的局部损坏又往往造成整个零件失效,最终导致设备停产。因此,改善材料的表面性能将有效地延长其使用寿命、节约资源、提高生产力、减少环境污染。许多国家都在努力研究各种提高零件表面性能的新技术、新工艺,开发出了大批实用先进、高效的表面技术,并通过与微电子及计算机控制技术的结合使表面技术的水平大大提高。诸多表面技术不仅成为现代制造技术中的重要工艺方法,而且在设备的技术改造和维修方面发挥了重要作用。一些国内外知名专家预言,表面工程将成为主导 21 世纪工业发展的关键技术之一。

表面工程的最大优势是能够以多种方法制备出优于本体材料性能的表面功能薄层,其厚度一般为几微米到几毫米,仅为结构尺寸的几分之一到几十分之一,却使零件具有了比本体材料更高的耐磨、抗腐蚀性和耐高温等性能^[2]。并且,它能直接针对许多贵重零部件的失效原因,实行局部表面强化、修复、预保护,以达到延长使用寿命或重新恢复使用价值的目的。若再考虑在能源、原材料和停机等方面节约的费用,其经济效益和社会效益更是显而易见。

常用的表面技术有:堆焊技术,熔结技术(低真空熔结、激光熔覆等),电镀、电刷镀及化学镀技术,热喷涂技术(火焰喷涂、电弧喷涂、等离子喷涂、爆炸喷涂等),粘接技术,涂装技术,物理与化学气相沉积技术(真空蒸镀、离子溅射、离子镀等),以及化学热处理、激光相变硬化、激光非晶化、激光合金化、电子束相变硬化、离子注入等^[3,4]。

1.2 热喷涂概述

热喷涂是表面工程中重要的表面技术,是表面工程发展的重要基础。热喷涂是通过火焰、电弧或等离子体等热源将某种线状或粉末状的材料加热至熔化或半熔化状态,并通过气流吹动使其雾化高速喷射到基体表面,以形成喷涂层的表面加工技术。可以对材料表面性能(如耐磨性、耐腐蚀性、耐高温隔热性等)进行强化或再生,起到保护作用,并能对因磨损腐蚀或加工超差引起的零件尺寸减小进行恢复。同时,还可以赋予材料表面以特殊性能(如

电学、光学等性能)。

自 20 世纪初火焰喷涂应用以来,已有 80 多年的历史^[5]。目前已广泛用于如航天、航空、冶金、机械、造纸、石油化工等工业领域。热喷涂技术的发展主要依赖于热喷涂方法的不断开发和完善,现在生产实际中应用比较广泛的方法主要有火焰喷涂,电弧喷涂和等离子喷涂^[6,7]。

火焰喷涂的优势在于设备投资少,操作容易,设备可携带到现场施工,无电力要求,沉积效率高等,至今仍是喷涂纯钼涂层的最好选择。但是涂层氧含量较高,孔隙较多,涂层结合强度偏低,涂层质量不高。

电弧喷涂只能用于有导电性能的金属线材,电弧喷涂的涂层密度可达 70%~90%理论密度,比同样的火焰喷涂涂层要致密,结合强度要高。而且电弧喷涂的运行费用较低,喷涂速度和沉积效率都很高。当前主要用于喷涂锌铝防腐涂层、不锈钢涂层、高铬钢涂层,用于大型零件的修复和表面强化。

等离子喷涂的最大优势是焰流温度高,喷涂材料适应面广,特别适合喷涂高熔点材料。等离子喷涂层的密度可达理论密度的 85%~98%,真空喷涂可达到 95%~99.5%,结合强度也很高,而且涂层中夹杂较少,喷涂质量远优于火焰喷涂涂层^[8]。

1.3 等离子喷涂简介

等离子弧是一种高能密束热源,电弧在等离子喷枪中受到压缩,能量集中,其横截面的能量密度可提高到 $10^5-10^6\text{W}/\text{cm}^2$,弧柱中心温度可升高到 15000-34000K。在这种情况下,弧柱中气体随着电离度的提高而成为等离子体,这种压缩型电弧为等离子弧。等离子弧和自由电弧相比,显著的不同是弧柱细,电流密度大,气体电离充分,温度高、能量集中;在弧柱较长时仍能保持稳定燃烧,没有自由电弧易飘动的缺点,稳定性好;通过气体的选择和改变压缩效应的外因条件,容易获得所需要的气氛和电弧参数,可控性好。

等离子喷涂是采用等离子弧为热源,以喷涂粉末材料为主的热喷涂方法。近一、二十年来等离子喷涂技术有了飞速地发展,已开发出高能等离子喷涂、低压等离子喷涂、水稳等离子喷涂、超音速等离子喷涂,计算机控制的等离子喷涂设备,以及一系列新的喷涂用粉末材料和功能涂层,这些新技术在工业生产上应用日益显示出优越性和重要性。

等离子喷涂技术最早在航空、航天部门得到应用,迄今为止,等离子喷涂在上述领域的应用仍超过其它领域。航天、航空作为等离子喷涂最大最稳定的应用市场,今后将保持稳定并得到增长,在涂层技术及喷涂工艺方面也将不断得到改进和完善。随着汽车工业的发展,汽车新型发动机热喷涂市场

潜力很大，其市场容量今后有可能与航空、航天涂层市场相匹敌^[9-14]。

1.3.1 气稳非转移直流等离子喷涂

气稳等离子喷涂是用气体产生等离子体并稳定等离子弧的等离子喷涂。喷涂原理如图 1-1 所示。图的右侧是等离子体发生器又叫等离子喷枪，左侧为工件和涂层。根据工艺的需要经进气管通入氮气或氩气，也可以再通入 5%-10% 的氢气。这些气体进入弧柱区后，将发生电离，成为等离子体。由于钨极与前枪体有一段距离，故在电源的空

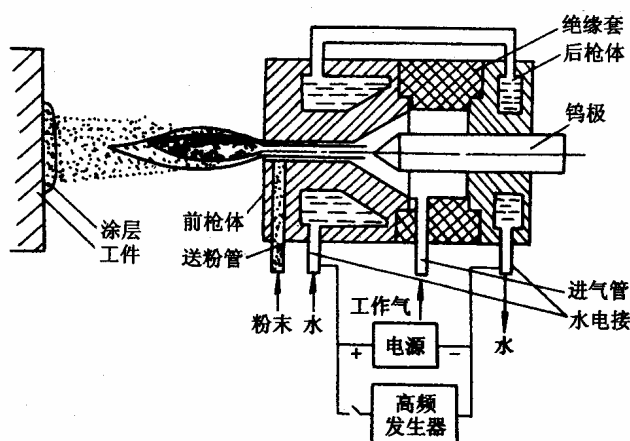


图 1-1 气稳等离子喷涂原理

Fig.1-1 Principle of Air Plasma Spray

载电压加到喷枪上以后，并不能立即产生电弧，还须在前枪体与后枪体之间并联一个高频电源。高频电源接通使钨极端部与前枪体之间产生火花放电，于是电弧便被引燃。电弧引燃后，切断高频电路。引燃后的电弧在孔道中受到热收缩效应、自磁收缩效应和机械压缩效应三种压缩效应，温度升高，喷射速度加大。高温等离子气体从喷嘴喷出后，体积迅速膨胀，形成高温等离子射流。送粉气流推动粉末进入等离子射流后，被迅速加热到熔融或半熔融状态，并被等离子射流加速，形成高速飞向基材的喷涂粒子束，陆续撞击到经预处理的基材表面形成涂层。其主要特点是：零件无变形，不改变基体金属的热处理性质；涂层的种类多；由于等离子焰流的温度高，可以将多种喷涂材料加热到熔融状态，工艺稳定，涂层质量高；在等离子喷涂中，熔融状态粒子的飞行速度可达 180-480m/s；等离子喷涂层与基体金属的法向结合强度也较高。

1.3.2 真空等离子喷涂

真空等离子喷涂又称低压等离子喷涂，是在低于大气压的低真空的密闭空间里进行的等离子喷涂，其原理如图 1-2 所示。将等离子喷枪、工件及其运转机械置于低真空的密闭室里，在室外控制喷涂过程。通过抽真空和过滤

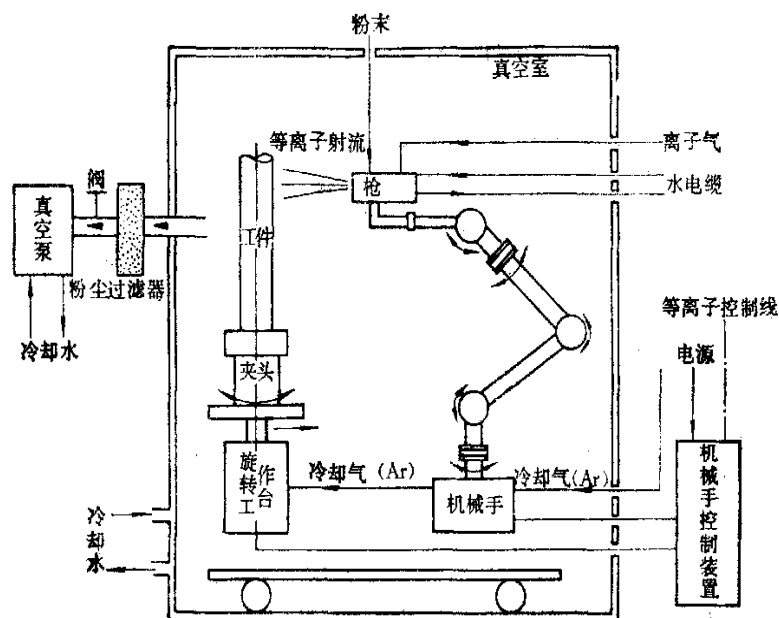


图 1-2 真空等离子喷涂示意图

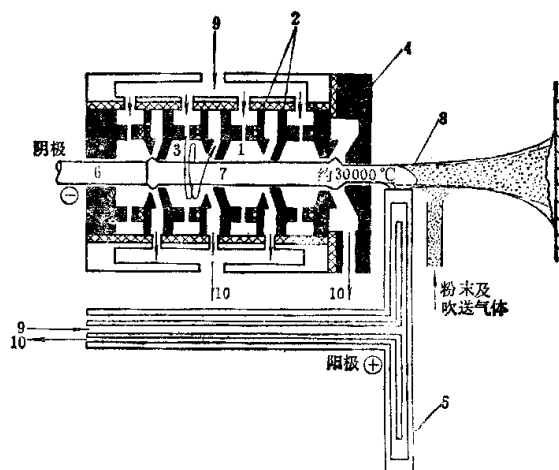
Fig.1-2 Schematic of Vacuum

系统，保持密闭室的真空度。当喷枪产生等离子弧后，等离子射流进入低真空环境，其形态和特性都将发生变化。首先，射流比在大气环境里体积更加膨胀，使等离子射流密度变小，射流的速度相应提高，又由于低真空环境传热性差，射流的温度提高，高温区域扩大。压力愈低，射流温度愈高，从而使等离子射流的温度场和速度场都发生很大变化。进入等离子射流中的粉末在高温区域滞留的时间增加，粉粒束受热更加均匀，同时熔粒的飞行速度也显著提高，加之是在密闭的惰性气氛里喷涂，喷涂粒子以及工件表面完全避免了氧化，工件温度也比在大气气氛里高。由于以上原因，使得涂层结合强度大幅度提高，孔隙率大幅度降低，涂层残余应力亦降低，涂层质量显著改善。在低真空的环境里，由于非转移型等离子弧射流变粗拉长，一直接触到工件表面，形成导电通道，因而可在其上迭加转移弧，利用转移弧对工件表面进行溅蚀，去掉表面氧化层和污染，并且工件可以加热到较高温度，使得涂层在光滑的表面上就可结合，并在界面上产生扩散，提高了结合强度，涂层厚度亦可不受限制。真空等离子喷涂的特点是：涂层结合强度高，孔隙率极低；热能利用率高，粉末沉积效率高；涂层残余应力小，可以制备厚涂层；

在喷涂过程中喷涂粒子没有氧化和污染，涂层无氧化物。由于真空等离子喷涂设备比较复杂，要求有良好的真空系统，因此设备的价格很高。目前主要用于尖端技术部门，喷涂一些难熔金属、活性金属和碳化物等材料。

1.3.3 水稳等离子喷涂

水稳等离子喷涂是用水作电离工质，产生并稳定等离子弧，利用其高温等离子射流熔化粉末材料进行喷涂的方法。与气稳等离子喷涂一样，水稳等离子喷涂也是利用喷枪产生等离子射流进行喷涂的。水稳等离子喷枪是根据液流旋涡的构思来设计的。喷枪结构原理如图 1-3 所示，在电弧腔的轴向组装着几只金属导流环，彼此间用隔膜绝缘。一定压力的水进入喷枪后，分配到各导流环，经导流环的切向小孔进入电弧腔，沿导流环的壁面产生液流旋涡，而后流出腔室，通过抽吸回到贮槽。水流旋涡依附在壁面上，在电弧腔里形成空心。在喷腔的前端有水冷喷嘴并在喷嘴出口边缘安装有旋



1-电弧腔 2-导流环 3-水流旋涡 4-喷嘴 5-旋转阳极 6-碳棒（阴极）7-电弧 8-等离子射流 9-进水 10-出水

1-3 水稳等离子喷涂原理

Fig.1-3 Principle of Water Plasma Spray

转的水冷阳极。在喷枪的后端插入碳棒，碳棒与旋涡腔密封，但能通过电极带动向前推进。碳棒接整流电源阴极，旋转阳极接电源正极，借助金属丝短接产生电弧。电弧穿过液流旋涡的空心芯子，落在旋转阳极上。液流旋涡使弧柱和电弧腔的金属壁绝缘并冷却电弧对电弧起到强烈地压缩作用。在电弧的加热下旋涡表面的部分水被蒸发，蒸气向喷嘴方向流动，在流动过程中被电离，形成电弧等离子体。产生的等离子弧离开喷嘴后体积迅速膨胀，产生高速等离子射流。在喷嘴出口处往等离子射流中送入粉末，粉末被加热熔化和加速形成喷涂粒子束。

水稳弧的弧柱长度取决电弧腔的长度，几乎保持不变（碳棒烧损后随即送进），因而弧压是不变的。由于弧长是气稳弧的数倍，而且是将水蒸汽中的氢和氧电离，因而弧压很高，可达 340KV，电弧电流即便只有 450A，电弧功率也达到 153KW。因而水稳等离子射流热焓很高，相应的射流温度和速度都极高，是气稳等离子射流所不及的。由于弧压高，整流电源的空载电压

亦需很高，达 600V。

水稳等离子喷涂可以达到很高的喷涂速率，并可使用较粗的粉末，喷涂很厚的涂层。但射流具有氧化气氛，对喷涂金属不利，主要用于喷涂陶瓷涂层。水稳等离子喷涂与气稳等离子喷涂相比较，具有功率大，生产效率高，成本低廉等特点。水稳等离子喷涂适合于大面积喷涂陶瓷涂层，国外已有应用，但国内还用得不多^[15]。

1.3.4 超音速等离子喷涂

超音速等离子喷涂是由美国在 20 世纪 80 年代推出的一种喷涂方法。它是利用转移型等离子弧与高速气流混合时出现的“扩展弧”，得到稳定聚集的高热焓、超高速等离子焰流进行喷涂的方法。超音速等离子喷涂腔体结构如图 1-4 所示。其工作原理如下：由后枪体输入主气（Ar）（氩气）和大流量的次级气（氮气或氮与氢的混合气），经气体旋流环作用，通过拉乌尔管型的二次喷嘴射出；钨极接负极，引弧时一次喷嘴接正极，在初级气中经高频引弧，正级转接二次喷嘴，即在钨极与二次喷嘴内壁间产生电弧，在旋转的次级气强烈作用下电弧被压缩在喷嘴中心并被拉长至喷嘴外缘，形成弧压高达 400V 的扩展等离子弧；大

功率（80~200KV）的扩展弧有效地加热气体，从喷嘴中射出稳定集聚的超音速等离子射流，送入的喷涂粉末被有效地加温、加速撞击工件形成涂层。超音速等离子弧喷涂功率高，气流量大，焰流热焓速度极高，可喷涂任何高熔点陶瓷粉末，得到结合强度高、致密坚硬的涂层。

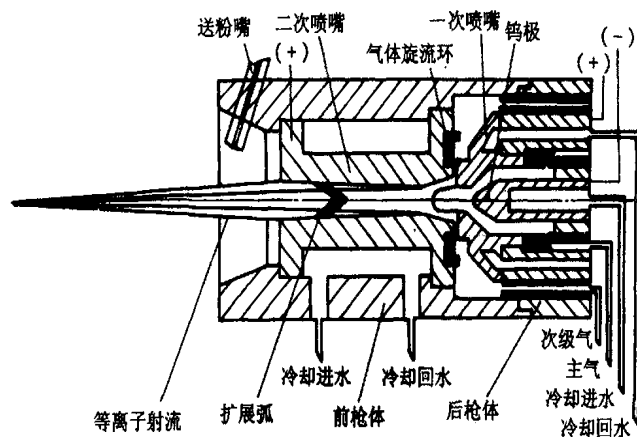


图 1-4 超音速等离子喷枪示意图

Fig.1-4 Schematic of supersonic

1.4 等离子喷涂材料

等离子喷涂材料都是粉末材料。等离子喷涂过程中，常用的粉末材料按其材料的种类可分为：陶瓷粉末、复合粉末和自熔性合金粉末三种。

1.4.1 陶瓷粉末

陶瓷粉末的熔点和硬度都很高，最高熔点可达 3500~4000℃，硬度一般

在 HRC60 以上。因此，它具有很高的耐热、绝热、抗氧化、耐磨和耐蚀等性能。但陶瓷材料是由无数细小的晶聚集而成的，它的延展性、抗冲击性、抗拉伸、抗剪切、抗疲劳等机械性能都较差。因此，在应用时有一定的局限性。等离子喷涂中常用的陶瓷粉末主要包括金属氧化物、碳化物、硼化物、硅化物和氮化物等。

1. 氧化物

氧化物是等离子喷涂技术中常用的粉末材料，一般可分为单一氧化物和复合氧化物。单一氧化物是一种金属的化合物，它包括氧化铝(Al_2O_3)、氧化锆(ZrO_2)、氧化铬(Cr_2O_3)、氧化钛(TiO_2)、氧化镍(NiO)、氧化铍(BeO)、氧化铪(HfO_2)、氧化镁(MgO)、氧化钍(ThO_2)、氧化铈(CeO_2)、氧化镧(La_2O_3)等。复合氧化物是两种或两种以上金属元素生成的化合物，它包括钛酸铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$)、硅酸锆($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)、硅酸铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)、铝酸镁($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、钛酸钡($\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$)、锆酸镁($\text{MgO} \cdot \text{ZrO}_2$)、钛酸钙($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$)等。这些金属氧化物互相形成化合物或形成固熔体，耐高温的主要是单一氧化物。复合氧化物也有许多高熔点材料，但没有其中金属元素各自单独形成氧化物的熔点高。

在高温条件下，氧化物的化学稳定性一般都比较高。但有些氧化物在高温时的化学稳定性与喷涂时气体介质的气氛有关，如铈、铬、镍、锡、钴、锌、钛等金属的高熔点氧化物，在还原气氛中容易被还原成低熔点的氧化物或原来的金属。而锰、钒、铌、铀等高熔点的氧化物，如放置在氧化性气氛的介质中，容易被氧化形成更高价态的氧化物，致使熔点降低。另外，氧化铬被加热到 2000 时开始急剧蒸发。而氧化镁、氧化铍、氧化钍、氧化锆等在高温时的化学性能十分稳定，是重要的耐高温涂层材料。

2. 碳化物

碳化物的特点是熔点高，硬度高，热稳定性和化学稳定性好，热传导率和导电率都比较高。它在高温条件下的氧化性气氛中容易发生碳的氧化。但是，多数碳化物比耐热合金的抗氧化性能好，特别在高温时的机械性能比较高。所以，碳化物可作为很好的耐热涂层材料。硼、硅、钛、钨的碳化物具有很高的硬度，可作为很好的耐磨涂层材料。

常用的碳化物材料有碳化硼(B_4C)、碳化铬(Cr_3C_2)、碳化钛(TiC)、碳化锆(ZrC)、碳化钨(WC)、碳化钽(TaC)、碳化钼(Mo_2C)、碳化硅(SiC)、碳化铪(HfC)、碳化铌(NbC)、碳化钒(VC)等。

3. 硼化物

高熔点金属元素的硼化物具有高熔点和高硬度等特点，同时又是电的良导体。但是，硼化物在 1300 ~ 1500 时的氧化性气体介质中有被氧化的缺陷。所以，作为耐热涂层材料时需在还原介质气氛中或在真空中使用。

硼化物吸收中子的能力很强，所以在宇航工业和原子能工业中的应用是

有着特殊的作用，多用作防中子的辐射涂层。

硼化物包括硼化铬(CrB_2)、硼化钛(TiB_2)、硼化锆(ZrB_2)、硼化钒(VB_2)、硼化铪(HfB_2)、硼化钽(TaB_2)、硼化钨(WB)等。

4. 硅化物

相对于氧化物、碳化物、硼化物而言，多数硅化物的熔点都偏低。但在高温条件下使用时，这种性质可使涂层产生自封孔作用。硅化物可作为耐热涂层材料，但在工业中的应用还不多。硅化钼具有很好的高温抗氧化性能，在空气中直至 1700 时仍可使用。

硅化物包括硅化钼(MoSi_2)、硅化铬(Cr_3Si)、硅化钽(TaSi_2)、硅化钛(TiSi_2)、硅化钨(WSi_2)等。

5. 氮化物

氮化物的硬度高，耐热性能好，但质脆，抗氧化性能差，因此不能在氧化性气氛中作为耐热涂层材料。如在其它材料中加入氮化物，可使其性能得到改善。

氮化物包括氮化钛(TiN)、氮化锆(ZrN)、氮化铪(HfN)、氮化铝(AlN)等。

1.4.2 复合粉末

包覆型复合粉末，是在一种核心粉末材料的颗粒表面均匀而完整地包覆上一种或多种其它金属、合金或化合物，而形成由核心体与外包金属所组成的包覆型复合粉末，广义地简称为复合粉末。复合粉末是一种非均质的多相粉末，每颗粉粒由两种以上的异相材质组成，而颗粒间的成分基本上是相对均匀的，并具有独特的物理化学性质。增效复合粉末(镍包铝复合粉末)、镍包石墨复合粉末、钴包碳化钨复合粉末是最常用的几种复合粉末。

1. 增效复合粉末(镍包铝复合粉末)

增效复合粉末是指在热喷涂过程中，包覆层与核心材料之间发生化学反应，生成金属间化合物并伴随着放出大量的热量，促进涂层与基体形成冶金结合。增效复合粉末的发现成功地解决了涂层与基体的结合强度，简化了喷涂前的表面“粗化”处理，获得致密低孔隙率的涂层结构，因而在热喷涂技术领域获得了广泛的应用。目前最常用的增效复合粉末是镍包铝粉末以及镍包铝与其它粉末材料的混合粉末。

镍包铝粉末是在等离子喷涂技术中应用最广泛的一种复合粉末。它具有特殊的物理化学性能。在等离子喷涂过程中，当铝粉在熔化温度(660)附近的温度时，会与镍产生剧烈的化学反应，生成铝化镍金属间化合物(NiAl 和 Ni_3Al)以及少量的镍和铝的氧化物等，并放出大量的热量。这种热量实际上是对基体表面加热，使基体表面出现微观薄层熔融状态，与高速、高温和高冲击力的粉末微粒形成微观的冶金结合。喷涂后的镍包铝涂层表面很粗糙，这就形成了一个理想的可以连接其它喷涂材料的表面，而且镍铝金属间化合

物的膨胀系数与一般金属材料相近。因此,镍包铝是一种理想的打底层材料。

2. 镍包石墨复合粉末

在镍包石墨复合粉末中,由于石墨具有质软、易磨损相良好的润滑性等特点,镍在热喷涂时,可作为石墨的保护层,防止过多的碳损失,镍又与基体及颗粒之间形成良好的结合。

因此,该粉末特别适用于耐磨性密封材料。但是,在温度超过 460 时,天然石墨在空气中会缓慢氧化,因而在高于 500 的工作条件下,可采用镍包二硫化钼和镍包硅藻土。

3. 钴包碳化钨复合粉末

钴包碳化钨复合粉是一种具有特殊物理化学性能的新型金属粉末材料,这种粉末中的钴与碳化钨之间有较大的接触界面,有效地增强了钴相对碳化钨相的粘结作用。在热喷涂过程中,锚层对碳化钨起着防止氧化和脱碳的保护作用。所形成的涂层具有很高的硬度和耐磨性。钴包碳化钨复合粉主要用于涡轮叶片、端面密封轴颈、轴承座、火车、汽车、拖拉机等耐磨损零件。

1.4.3 自熔性合金粉末

自熔性合金粉具有熔点比较低、固态流动性好、松装比重较高、抗裂性好等特点。采用自熔性合金粉末喷涂后的涂层具有耐磨、耐热和耐腐蚀等特性。自熔性合金粉主要有以下几类:

1. 镍基合金粉末(Ni-Cr-B-Si 系列)

镍基自熔性合金粉末是以镍为主的碳化物、硼化物、硅化物和镍基固溶体以及低熔点的镍基共晶体所组成。一般镍含量在 60~85%之间,铬含量在 10~20%之间,硼和硅含量分别在 1.5~5%之间。在使用过程中,镍基合金粉末具有良好的工艺性能,广泛适用于各种不同厚度的喷涂层。镍基合金粉末除具有耐磨性能外,还具有很好的耐腐蚀性能和较高的红硬性,可以用于抗大气、海水、蒸汽及弱酸的腐蚀等方面。

2. 钴基合金粉末(Co-Cr-W 系列)

钴基合金粉末是以钴元素为基体,另加铬、钨、碳等元素而组成。国外称钴基合金为司太利合金(Stellite)。在钴基合金中,钴具有很强的耐腐蚀特性,铬是起抗氧化作用,钨能使合金具有很高的红硬性。因此,钴基合金具有耐腐蚀、耐磨损及抗氧化等特性。

3. 铁基合金粉末(Fe-Cr-B-Si 系列)

铁基合金粉末是以铁元素为基体,另加铬、硼、硅和碳等元素而组成。镍基和钴基粉末都具有良好的综合性能。但是,由于镍和钴元素比较稀缺,粉末的成本比较贵,因此,这类合金要在一般工业中普通推广使用还有一定的困难。对于大量在常温下(或温度低于 400)和腐蚀条件不太严重的情况下,又要求具有良好的耐磨性能的工件,不必采用钴基和镍基合金粉末,铁

基合金粉末往往是能满足要求的。近几年来，在等离子喷涂工艺中，铁基合金粉末获得了广泛的应用^[16,17]。

1.5 等离子喷涂工艺

等离子喷涂过程中，影响涂层质量的工艺参数很多，有人估计有 60 多个。因此，对不同工件、不同基体和不同涂层，其工艺的优化是极复杂的，一般需经过反复试验才能得到。下面介绍几个主要工艺参数。

1. 等离子气体

气体的选择原则主要根据可用性和经济性。可用性是指不与工件和喷涂材料发生有害反应，且能满足喷涂的基本要求；经济性即尽可能价廉。N₂ 气便宜、离子焰热焓高且传热快，利于粉末的加热和熔化。但对于易发生氮化反应的粉末或基体则不可采用。Ar 气电离电位较低，等离子弧稳定且易于引燃，弧焰较短，适于小件和薄件的喷涂。此外，Ar 气还有很好的保护作用，例如选用 Ar 气喷涂 Cr₃C₂，WC，TiC，ZrC 等可防止脱碳。对于理论研究，也宜于用 Ar 气。不过 Ar 气热焓较低，价格较贵。有时为了提高等离子弧焰流的焓值，在 N₂ 气或 Ar 气中可分别加入 5%~10% 的 H₂ 气。喷涂所用的气体要求具有一定的纯度，否则钨极很容易烧损，N₂ 气和 H₂ 气要求纯度不低于 99.9%，Ar 气不低于 99.99%。

工作气体的流量大小直接影响等离子焰流的热焓和流速，从而影响喷涂效率、涂层孔隙率和结合力等，是重要的工艺参数。在一定的功率下，往往有一个最佳工作气体流量值。气量过大，离子浓度减少，气体原子吸收了等离子焰流的热量，使温度和热焓下降，使粉末不能充分熔化，从而导致涂层组织疏松，孔隙增加，结合力降低；反之，气量过小，焰流软弱无力，温度下降，速度也将下降，且容易烧坏喷嘴和阴极。

送粉气体的流量要与工作气体流量相适应，一般为工作气体的 20% 左右。送粉气体的流量必须以能将粉末送入焰心为准。

2. 输入功率和电参数

输入功率大小的选择首先要确保粉末熔化良好。一般来说，采用较高的功率值比较好。功率确定后，应尽可能选用较高电压和较低电流，这对于喷枪寿命和减少热损失有利。弧电压可通过调节阴阳极距和变换工作气体的成分来调节。但在一般操作中，很少去调节电压，主要靠改变电流来控制输入功率。

3. 供粉

供粉速率和进入弧中的位置是影响涂层结构和喷涂效率的重要参数，喷涂粉末必须送至焰心才能使粉末获得最好的加热和最高的速率。供粉速率必须与输入功率相适应，过高会出现生粉(未熔粉)；过低则会使喷涂效率降低，粉末氧化严重，并造成基体过热。等离子喷涂常用粉粒度为 -120~+300 目。

粒度范围以窄为好。

4. 喷涂距离和喷涂角

金属粉末喷涂时，喷距常取 75 ~ 130mm；陶瓷粉末取 50 ~ 100mm。喷距太小，会使基体温升过高，影响涂层的结合；喷距太大，粉粒的温度和速率均将下降，结合力和喷涂效率都会明显降低。在基体温升允许的情况下，喷距适当小些为好。

焰流轴线与被喷涂工件表面之间的角度被称之为喷涂角。当喷涂角小于 45° 时，由于“遮蔽效应”的影响，涂层结构会恶化形成空穴，使涂层疏松。

5. 喷枪与工件的相对运动速度

喷枪速度在一定的范围内对涂层质量影响不明显，但一般来说喷枪速度以较快为好。

6. 基体温度控制

基体温度是很重要的工艺参数。较理想的喷涂工艺是在喷涂前把工件预热到喷涂过程中要达到的温度，然后在喷涂过程中对工件采用喷气冷却的措施，使其保持原来的温度^[18]。

1.6 课题背景及意义

热障涂层 (TBC) 是一种热导率非常低的涂层，将其涂覆于高温工况条件下的部件表面利用其隔热保护作用可降低涂层下基体金属的温度，提高部件的高温使用性能和使用寿命^[18]。其研究始于 20 世纪 40 年代，并首先用于航空发动机。现在 TBC 已成为一种经济有效的材料改性手段，应用范围不断扩大。随着现代武器装备的不断发展，武器装备推进系统热端部件工作条件越加苛刻，为了提高其高温使用性能和使用寿命，采用陶瓷热障涂层是主要的选择对策^[19-23]。

现阶段的研究结果表明，在众多热障涂层材料中陶瓷材料 Al_2O_3 和 ZrO_2 具有更优良的隔热和耐热性能^[24-27]。 Al_2O_3 在冷却时约在 1100 转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，之后保持 相到室温，因此，加热、冷却不会引起体积的突然变化，具有较高的抗热冲击性能。与 Al_2O_3 相比， ZrO_2 具有更高的隔热性能。但纯 ZrO_2 在 1100 会发生 ZrO_2 (单斜晶) \leftrightarrow ZrO_2 (正方晶) 相变，在加热和冷却过程中引起膨胀和收缩，使热障涂层开裂或剥离，抗热冲击性能降低。为解决这一问题国内外普遍采用的方法是在 ZrO_2 中加热适量的稳定剂 (Y_2O_3 、 CaO 、 MgO 等)，使加热过程中 ZrO_2 由单斜晶转变为正方晶，冷却后不再恢复单斜晶而仍然为正方晶，从而改善了 ZrO_2 热障涂层的抗热冲击性能。目前，国内外多在陶瓷涂层与基体金属间加一粘结层 (合金涂层) 来缓和陶瓷涂层与基体金属间热膨胀系数的差异，改善基体金属的抗高温腐蚀和氧化性能。粘结层材料主要为 NiCrAlY 、 CoAlY 、 NiCoAlY 等^[28-39]。为了进一步提高热障涂层的使用性能和使用寿命，德国 Wilden J. 教授根据 CeO_2 的热导率随温

度升高按指数规律降低的特点提出了一种 CeO_2 新型热障涂层体系, 但该涂层体系的抗热冲击性能较差^[40]。也有人认为, $\text{NiCrAlY}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ 热障涂层体系可能具有更高的使用性能, 但至今未见大量实际应用的相关报导。迄今为止, 部分稳定 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ 是国内外应用最为广泛的热障涂层材料 (热障涂层体系主要为 $\text{NiCrAlY}+\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$), 且应用范围及应用数量仍在不断扩大和增加^[41-45]。

但目前热障涂层材料的隔热性能和持久性能已难以满足要求。20 世纪 80 年代末期诞生并正在崛起的纳米科学技术使人们的注意力由传统尺度上的物理现象及其规律的研究逐渐转向纳米尺度物质的特性、运动规律的研究及实际应用可能性的探讨。由于纳米粒子具有大的比表面积、表面原子数及小尺寸效应等特点, 在一定条件下会引起材料宏观性能的明显变化。最新研究成果表明, 微米/纳米尺寸薄膜的热导率随薄膜厚度的减小而降低。这预示了纳米级陶瓷粒子涂层在降低热导率、提高隔热性能方面具有更大的潜力^[46-50]。

本论文研究内容是总装备部武器装备预研项目研究内容的一部分。其研究成果对于改善我国现代武器装备推进系统热端部件的高温使用性能和使用寿命, 促进我国武器装备现代化和国防现代化具有重要的实际意义。在陆、海、空现代武器装备推进系统等军事领域据具有广阔的应用前景。同时对于提高热机工作温度及热机效率具有重要的实际意义, 对汽车等需用到热机的产业的发展也具有重要的作用。

1.7 本文主要研究内容

1. 镍包铝粉末在等离子喷涂过程中的行为;
2. 等离子喷涂工艺参数对 Ni-Al 涂层组织与性能的影响;
3. 微米级喷涂材料热障涂层的组织与性能;
4. 纳米级陶瓷喷涂材料热障涂层的组织与性能。

第二章 试验材料、设备及方法

2.1 试验材料

2.1.1 Ni - Al 涂层试验材料

基材:本实验所采用的基材为普通低碳钢($\text{Ø}25\text{mm}\times 5\text{mm}$),该基材试样经车削和磨削加工后得到,平行度为 $\pm 0.02\text{mm}$ 。

喷涂材料:F502 镍包铝粉末。

2.1.2 热障涂层试验材料

基材:本实验所采用的基材为 $40\text{mm}\times 40\text{mm}\times 4\text{mm}$ 镍基高温合金 (GH30),其化学成分如表 2-1 所示。

表 2-1 镍基高温合金(GH30)的化学成分 (%)

Table2-1 Chemical compositions of nickel-based alloy (GH30) (%)

C	Cr	Al	Ti	Fe	Ni
0.12	19.0 ~ 22.0	0.15	0.15 ~ 0.35	1.0	余

喷涂材料: NiCrAlY 粉末, $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末。球形团聚纳米陶瓷粉末 $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 。

2.2 试验设备

本次实验中所采用的设备主要有:

1. 等离子喷涂设备 (包括等离子喷枪、GDP-K 型等离子喷涂控制柜、DPSF-2 型送粉器、XRC UP6 喷涂用机器人、SR-1 型热交换器和 GP-80 型电源);
2. 等离子喷涂辅助设备(喷砂设备、空气压缩机和油水分离器);
3. XJZ-6 型光学显微镜;
4. P-2 型金相试样抛光机;

5. JSM-53 型扫描电镜分析仪、 Link 能谱仪；
6. D/MAX- A 型 射线衍射仪；
7. 游标卡尺(精确度 0.02mm)；
8. HX-1000 型显微硬度计；
9. VIDAS 图像分析仪；
10. 金相试样切片机；
11. XG-5-12 型电阻炉；
12. LIBROR AEU-210 型电子分析天平(精确度为万分之一克)。

2.3 试验方法

2.3.1 喷涂方法

在喷涂前,要喷涂的表面必须经过净化和粗化处理。将基材待喷面用 0.5MPa 压缩空气在 100 ~ 300mm 范围内进行喷砂(16#棕刚玉砂)处理,直至试样表面无反光后停止送砂。再用压缩空气将喷砂表面镶嵌的砂粒清除干净。喷涂时等离子弧对试样具有较大的吹力,为了防止基体试样移位,将基体试样固定。试验均采用 XRC UP6 机器人控制喷枪进行喷涂,喷枪移动速度、步距、喷涂距离以及试样的长、宽均可调整。

2.3.2 粉末收集及处理方法

喷涂 F502 镍包铝粉末时不同喷涂距离的收集粉末方法如下:将一半充满洁净水的杯子放置在 UP6 机器人控制的等离子喷枪之下,再在杯子之上放置一有孔($\text{Ø}16\text{mm}$)的平直不锈钢板,喷枪与孔对正,且与板垂直;定时若干秒喷涂并收集粉末;将收集有粉末的水静置一段时间待其沉淀,然后倒掉绝大部分上面澄清的水,最后将有少量水的沉淀物烘干即得收集的粉末。

粉末处理方法如下:将少量粉末均匀的散放在平滑玻璃板上;再将 AB 胶淋在其上,放置 24 小时待其凝固硬化后将其取下;用砂纸打磨有粉末的一面直至粉末中心处。

2.3.3 涂层厚度测量方法

用游标卡尺不同方位 10 次测量喷砂后的试样,取其平均值为原始厚

度，喷涂后再如此测量，最后取其前后两次平均值之差作为涂层厚度。

2.3.4 涂层孔隙率测量方法

孔隙率用涂层表面黑色的孔洞占所选视场的面积比来衡量。测量前先将喷涂后的试样表面按金相试样要求处理，之后利用 VIDAS 图像分析仪至少在 2 个视场测定其孔隙率，取其平均值。

2.3.5 涂层显微硬度测量方法

将喷涂后的试样断面按金相试样要求处理，之后用 HX-1000 型显微硬度计测定其显微硬度，载荷为 200g，测量至少 4 点取其平均值。

2.3.6 涂层热冲击性能试验方法

将电阻炉温度升到 1100、1200，把试样放置电阻炉中保温 5 分钟取出浸入水中冷却。再取出用电风吹干，观察有无裂纹。重复以上过程，直至有裂纹为止。若始终无裂纹，则 20 次为止。

2.3.7 涂层高温抗氧化试验方法

先用 LIBROR AEU-210 型电子分析天平称出试样原始重量及坩埚重量，再将电阻炉温度升到 1100，把试样置于坩埚中放入电阻炉中保温 10 小时，随炉冷却后取出用电子分析天平测量其增重。重复此过程至少 110 小时，直至发现试样高温氧化重量变化规律。试样两面均喷上涂层。

2.3.8 金相试样制备方法

金相检验是评定涂层质量的主要手段之一。通过金相检验可直接观察到涂层的组织结构，涂层与基体的结合状况，以及涂层中微观缺陷情况等，以鉴定涂层质量。涂层试样的要求与一般的金相试样有所不同，制备过程中要特别注意不能破坏涂层中微观组织结构。为此，切样时须从涂层向基体切，抛光时所用的力尽可能小，切样、磨样时要防止涂层过热。

喷涂后的试样，用砂轮切片机将其切开，切样时采用自来水进行冷却。将试样断面或涂层表面用粗砂纸磨平，再依次用 400#、600#、800#、1000# 金相砂纸进行打磨，然后进行抛光处理，用光学显微镜观察涂层的金相显微组织，直到试样的涂层组织清晰可见且划痕较少为止。

第三章 镍包铝粉末在等离子喷涂过程中的行为

本论文采用扫描电镜和能谱仪首先分析研究了原始镍包铝粉末的形貌及组成,而后将原始粉末通过等离子喷枪以不同距离(100mm、120mm和150mm)喷入水中,收集水中的粉末,通过粉末形貌及成分的变化揭示镍包铝粉末在等离子喷涂过程中的行为规律,其目的旨在为涂层组织与性能的研究提供必要的理论依据。等离子喷涂工艺参数为:喷涂电流600A,喷涂电压50V, $H_2(99.999\%)0.3MPa$, $Ar(99.99\%)0.8MPa$,送粉气流量200l/h,主气(Ar)流量 $100\text{ft}^3/h$,次气(H_2)流量 $10\text{ft}^3/h$,喷涂角度 90° ,喷枪移动速度1000 cm/min。

3.1 原始镍包铝粉末形貌及组成

图 3-1 和图 3-2 分别为原始镍包铝粉末的形貌图和能谱分析图。

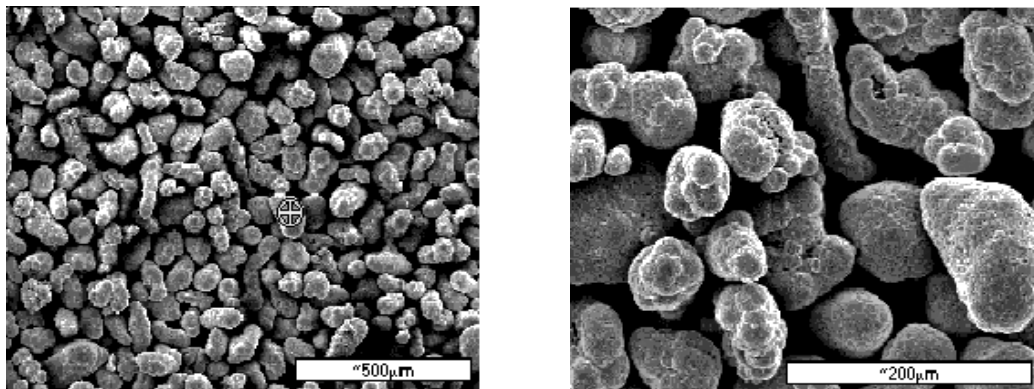


图 3-1 原始镍包铝粉末形貌

Fig.3-1 Morphologies of Ni/Al feedstock powder

由图 3-1 可看出,原始镍包铝粉末颗粒大都呈不规则椭球状,有团聚颗粒存在,粒径分布也不是很均匀。由图 3-2 的分析结果可知,原始镍包铝粉末表面主要成份是镍。

原始镍包铝粉末剖面结构及能谱面扫描结果如 3-3 所示。

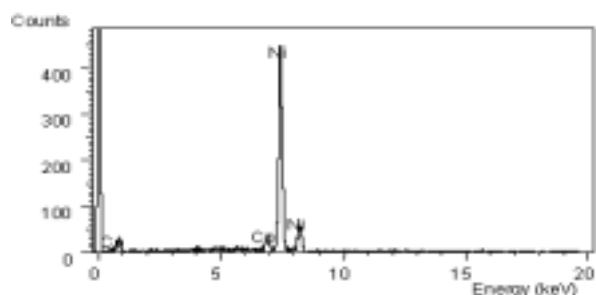


图 3-2 原始镍包铝喷涂粉未能谱分析结果

Fig.3-2 Result of EDX analysis of Ni/Al feedstock powder

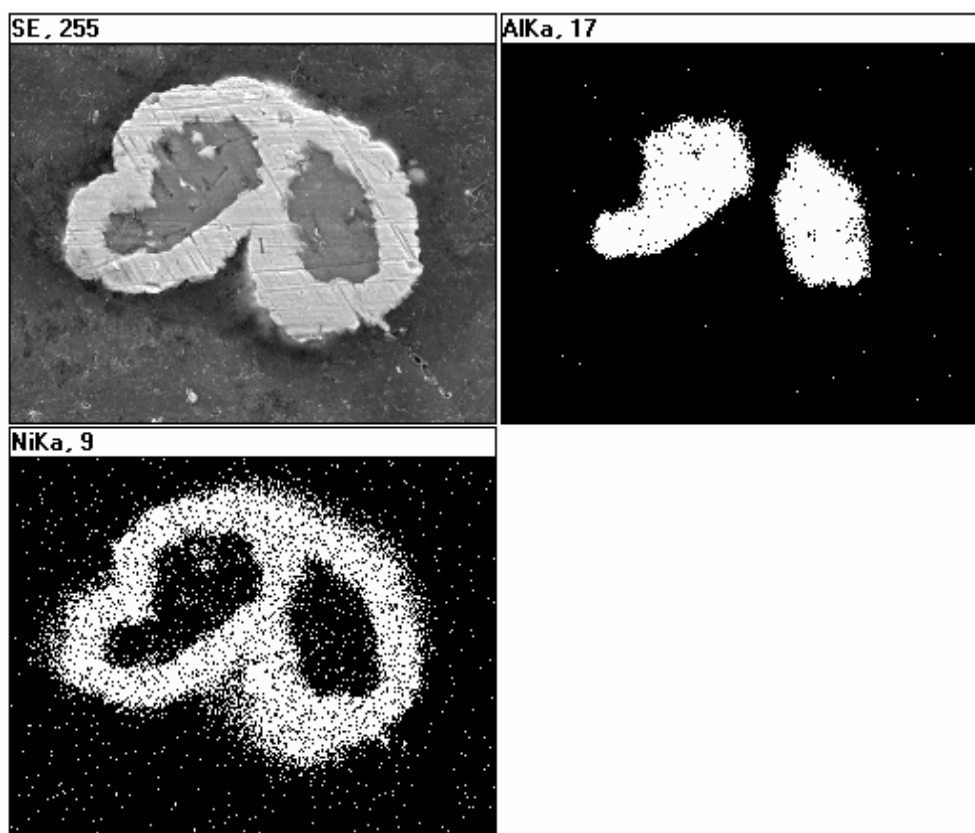


图 3-3 原始镍包铝粉末剖面结构及能谱面扫描结果

Fig.3-3 Results of EDX surface scanning analysis of cross-section of Ni/Al feedstock powder

由图 3-3 的分析结果可确证，原始粉末是由镍将铝完整包覆于其中。由图 3-3 也可以看出，镍的含量要多于铝的含量，考虑到镍、铝的物理性能可，推断原始镍包铝粉末的成分为 80%Ni 和 20%Al。

3.2 镍包铝粉末在等离子喷涂过程中的行为

图 3-4, 图 3-5 和图 3-6 分别为在不同喷涂距离下收集的粉末的形貌及能谱成分分析结果。

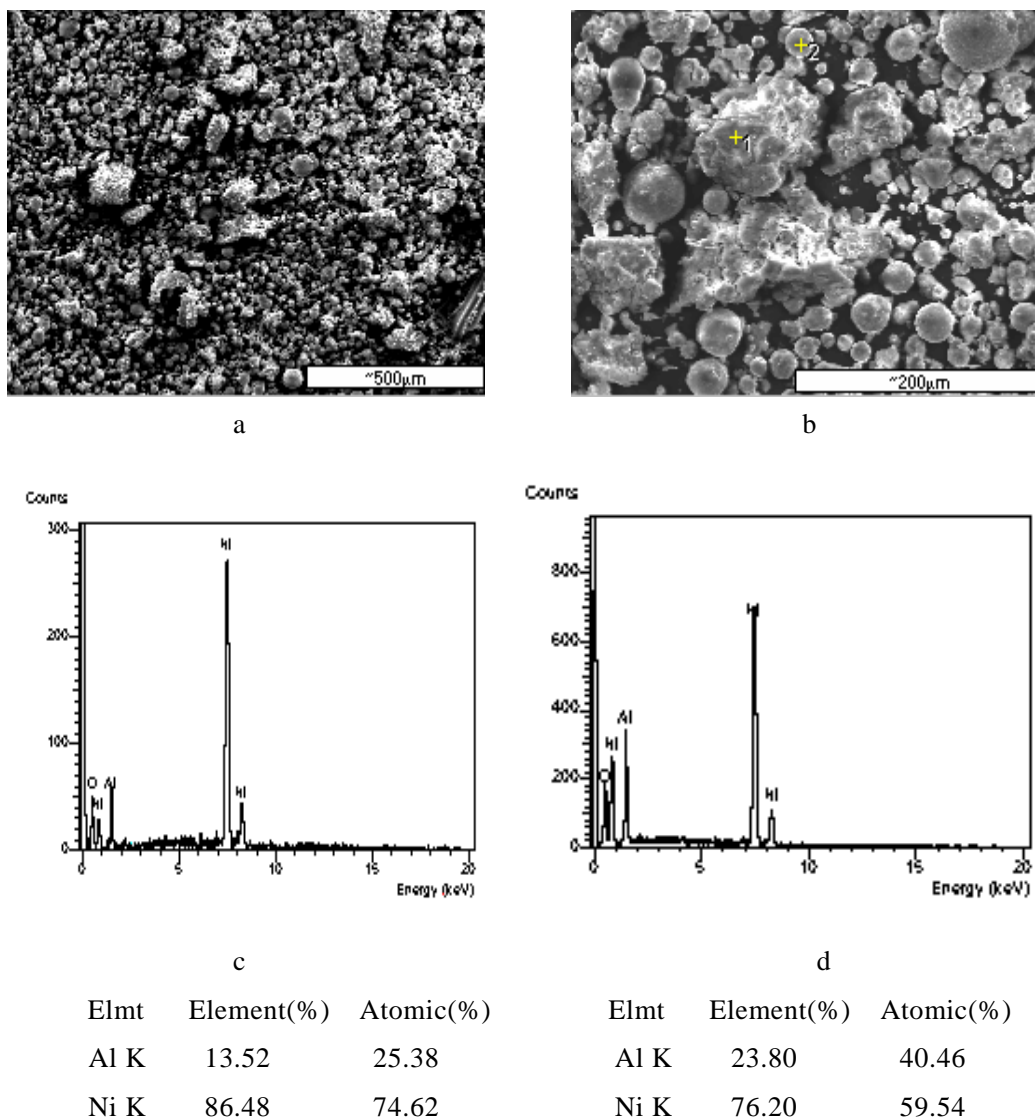
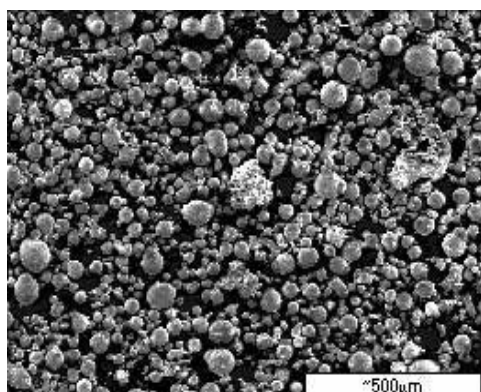


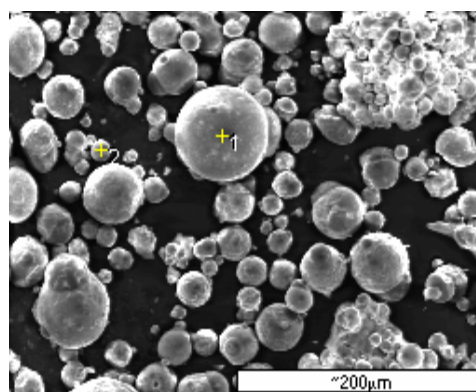
图 3-4 喷涂距离为 100mm 时粉末形貌及能谱分析结果 (a、 b , 粉末形貌 ; c , 点 1 成分分析 ; d , 点 2 成分分析)

Fig.3-4 Results of EDX analysis of Ni/Al powder with

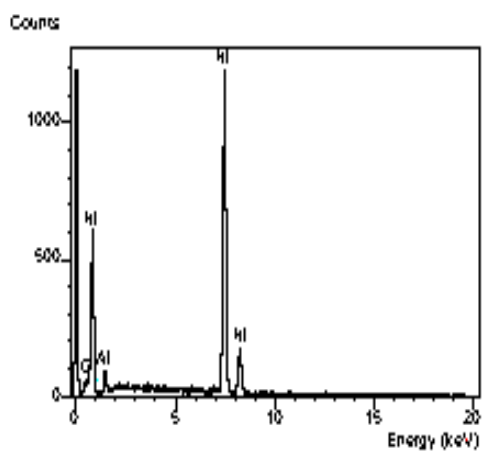
spray distance 100mm(a , b:Morphology of powder ; c , d: Composition of different location)



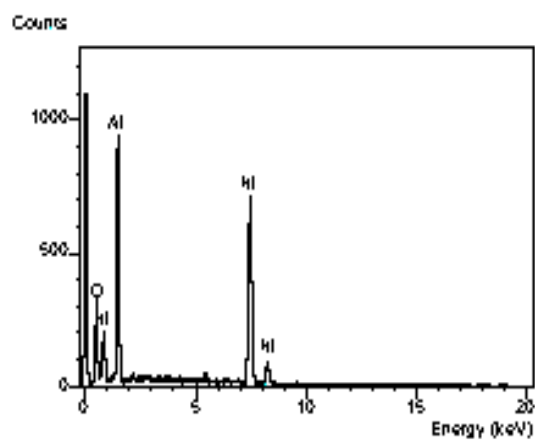
a



b



c



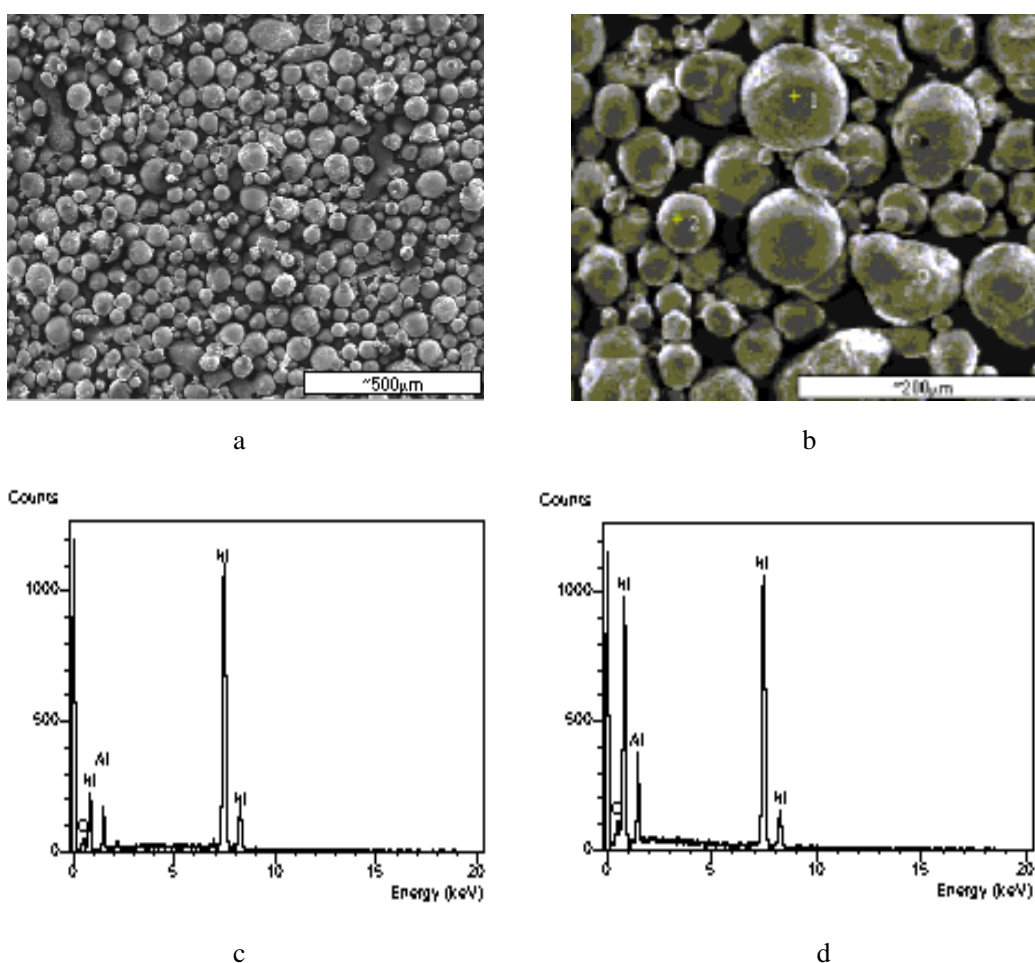
d

Elmt	Element(%)	Atomic(%)
Al K	4.85	9.98
Ni K	95.15	90.02

Elmt	Element(%)	Atomic(%)
Al K	44.50	63.57
Ni K	55.50	36.43

图 3-5 喷涂距离为 120mm 时粉末形貌及能谱分析结果 (a、 b , 粉末形貌 ; c , 点 1 成分分析 ; d , 点 2 成分分析)

Fig.3-5 Results of EDX analysis of Ni/Al powder with spray distance 120mm(a , b:Morphology of powder ; c , d: Composition of different location)



Elmt	Element(%)	Atomic(%)	Elmt	Element(%)	Atomic(%)
Al K	10.24	19.89	Al K	19.47	34.47
Ni K	89.76	80.11	Ni K	80.53	65.53

图 3-6 喷涂距离为 150mm 时粉末形貌及能谱分析结果 (a、b , 粉末形貌 ; c , 点 1 成分分析 ; d , 点 2 成分分析)

Fig.3-6 Results of EDX analysis of Ni/Al powder with spray distance 150mm(a , b:Morphology of powder ; c , d: Composition of different location)

图 3-7 为喷涂距离为 120mm 时收集的粉末剖面结构及能谱面扫描成分分析结果。

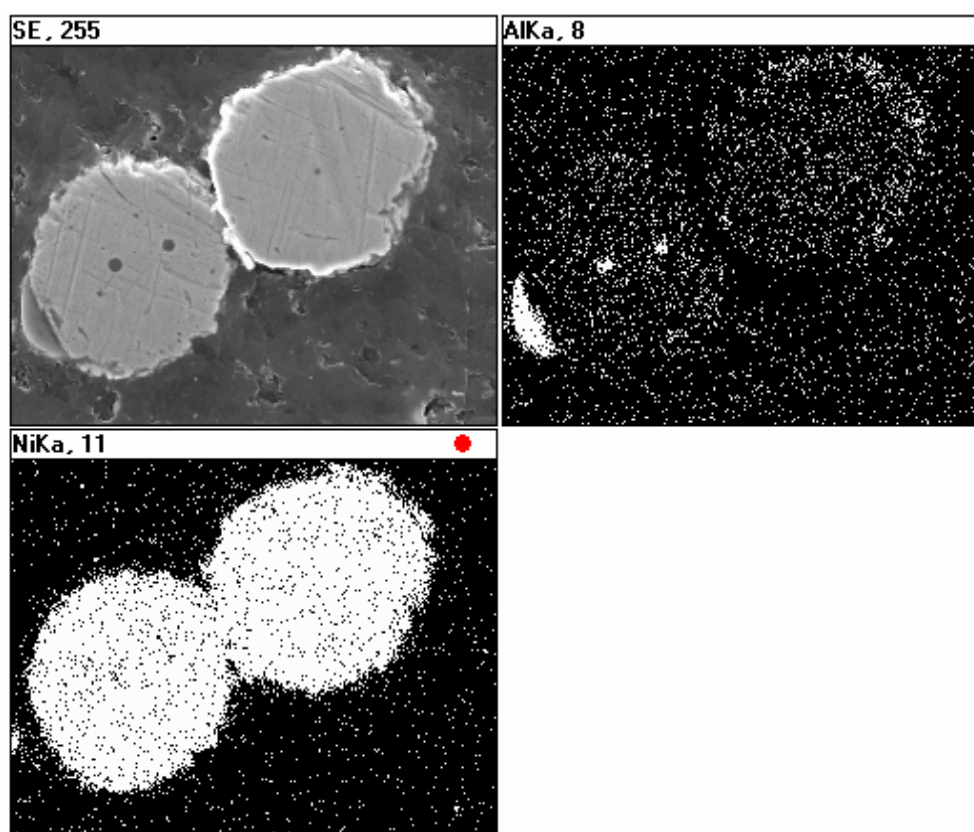


图 3-7 喷涂距离为 120mm 时粉末剖面结构及能谱面扫描结果

Fig.3-7 Results of EDX surface scanning analysis of cross-section of Ni/Al powder with spray distance 120mm

从图 3-4、图 3-5 和 3-6 所示的收集粉末形貌发现，收集的粉末多呈

球形,随喷涂距离从 100mm 到 150mm 变化时,收集的粉末粒径逐渐变大,变均匀,团聚大颗粒逐渐减少。但收集粉末的粒径均小于原始镍包铝粉末(图 3-1)。粉末成分分析结果表明,在粉末中镍、铝含量的差异较大,但随喷涂距离的增加镍、铝含量有接近原始粉末镍、铝含量的趋势(80% Ni + 20% Al)。此外,粉末中除含有镍、铝外均含有一定量的氧。

由图 3-7 可知,喷涂距离为 120mm 时收集粉末的镍、铝成分分布较为均匀,故喷涂距离为 120mm 时原始镍包铝粉末已经完全熔化。由此可肯定,喷涂距离为 150mm 时原始镍包铝粉末已经完全熔化。根据粉末形貌可推断,喷涂距离为 100mm 时原始镍包铝粉末也大部分处于熔化状态。

收集粉末多呈球形主要是因为粉末在高温的等离子弧中受热熔化或部分熔化后,液态金属在表面张力作用下自发收缩形成的。与原始镍包铝粉末相比收集粉末的粒径小主要是因为等离子弧对熔融的粉末有雾化破碎作用。此外,高温液化粉末粒子喷入水中也存在破碎作用。这使得收集粉末的粒径都要小于原始镍包铝粉末。因粉末粒径整个都变小了,相应的粒径差别变小了,粒径也就变均匀了。随喷涂距离从 100mm 到 150mm 变化时,收集的粉末粒径逐渐变大,团聚大颗粒逐渐减少。一种可能是因喷涂时采用外送粉方式,在这种方式下粉末存在两个方向的速度。一个是水平方向的送粉速度,一个是竖直向下的高速等离子弧气流引起的速度。因送粉气流量、高速等离子气流流速基本一定,它们对粉末的推动力基本上也都一定,只不过送粉气流量的推动力很小,而高速等离子气流的推动力相对送粉气流量的推动力而言要大得多。故两者都存在加速度,但后者要大得多。由于原始粉末粒径分布不均,粉末质量也存在差异。由牛顿第二定律可知质量小的粉末的加速度大,质量大的加速度小。这样就使得小颗粒轻的粉末因加速度大赶上了前面的大颗粒粉末混合在一起形成一个更大的颗粒,并且这种可能性随喷涂距离的增加而增大。另一种可能就是在 100mm 到 150mm 范围内,粉末粒子随喷涂距离增加其速度和温度降低使入水后的破碎作用减少,故使粉末粒子的粒径增加。

在一定喷涂距离下粉末中镍、铝含量的差异较大可能是由于在等离子弧中粉末粒子外部的镍和内部的铝未能混合扩散均匀,而当喷涂距离为 150mm 时由于其在高温等离子弧中的存在时间增加,促进了镍、铝间的扩散均匀化,使其成分更接近于原始粉末的成分。所收集的粉末中含有一定量的氧意味着在等离子喷涂过程中粉末粒子与大气中的氧发生作用。

因此，镍包铝粉末粒子在等离子喷涂过程中经历了加热、熔化、镍、铝间的互扩散及与周围介质发生作用等复杂的物化反应过程，它们将对涂层的组织与性能产生重要的影响。

第四章 工艺参数对 Ni-Al 涂层组织与性能的影响

众所周知，涂层的性能主要取决于其组织结构，而组织结构又有联系于等离子喷涂工艺参数。本文研究了 Ni-Al 涂层的组织结构特点，并通过改变喷涂电流、主气 (Ar) 流量、次气 (H₂) 流量、喷涂距离及喷枪移动速度研究了工艺参数对涂层组织与性能的影响。其目的旨在揭示其影响规律，为确定最佳的等离子喷涂工艺提供必要的理论依据。

本研究基本工艺参数为：喷涂电流 600A，喷涂电压 50V，H₂(99.999%)0.3MPa，Ar(99.99%)0.8MPa，喷涂距离为 100mm，送粉气流量 200l/h，主气 (Ar) 流量 100 ft³/h，次气 (H₂) 流量 10ft³/h，喷涂角度 90°，喷枪移动速度 1200 cm/min。

4.1 Ni-Al 涂层的组织结构特点

典型的 Ni-Al 涂层组织结构如图 4-1 所示。

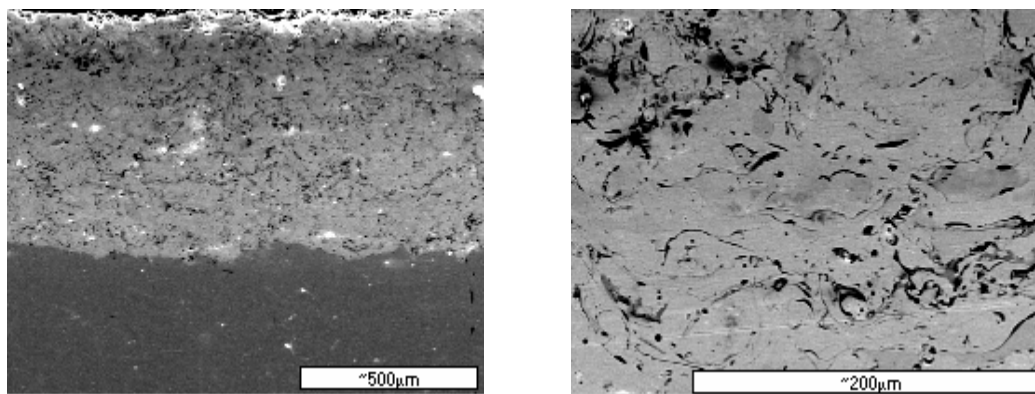


图 4-1 典型的 Ni - Al 涂层组织结构

Fig.4-1 Typical microstructures of Ni - Al coating

由图 4-1 可明显区分出涂层与基体，且涂层与基体间无明显的冶金结合特征，基体无明显的热影响区特征。从这一特点可看出，喷涂涂层与基体的结合机理与熔化焊接头结合机理是不同的。涂层与基体的结合主要是机械结合，而熔化焊接头的结合是冶金结合。

涂层存在明显的层状结构，并含有一定量的孔隙和氧化物夹杂。根据 Al-Ni 合金相图，镍包铝粉末在等离子喷涂过程中可反应生成 $(NiAl)$ 和 (Ni_3Al) 化合物。因此，涂层的微观组织主要为 Ni-Al 固溶体、 $(NiAl)$ 和 (Ni_3Al) 。

4.2 工艺参数对 Ni-Al 涂层组织的影响

喷距太小，会使基体温升过高，影响涂层的结合；喷距太大，粉粒的温度和速率均将下降，结合力、喷涂效率都会明显降低。等离子弧的热焓取主要决于喷枪输入功率和等离子气流量。因此，热源参数（包括气参数和电参数）是等离子喷涂的关键参数。等离子气流量中次气（ H_2 ）流量对等离子弧热焓影响很大，流量过小则温度低，粉末不能充分熔化，流量过大则温度高粉末易烧损。实际操作中一般很少改变喷涂电压，改变电功率大多是通过改变喷涂电流。这几个工艺参数对涂层组织的影响很大，故本论文着重研究了这几个工艺参数对涂层组织结构的影响。

4.2.1 工艺参数对 Ni-Al 涂层孔隙率的影响

不同喷涂距离下涂层孔隙率的测试结果如表 4-1 所示。

表 4-1 不同喷涂距离下涂层的孔隙率

Table4-1 Coating porosity at the different spray distance

试样号	喷涂距离(mm)	测量值(%)	平均值(%)
B	60	6.43 4.01 5.13 7.87	5.86
K	80	6.09 3.73 6.78 5.71	5.58
FF	100	2.55 2.84 1.23 1.57	2.05
M	120	5.49 7.05 7.40 4.48 6.83	6.25
KK	150	9.77 5.87 3.83 7.44 6.34	6.65

以喷涂距离为横轴，以涂层孔隙率为纵轴制成随喷涂距离增加涂层孔隙率的变化趋势图，如图 4-2 所示。

从图 4-2 可发现，随着喷涂距离的增加孔隙率先下降然后又升高，在喷涂距离为 100mm 时孔隙率最小。这是因为喷涂距离从 60mm 逐渐增加到 100mm 时，粉末粒子在空中运行时间逐渐加长，镍包铝发生放热反应

的时间也相应加长，粉末也就相应熔化得更充分，撞击到基体上就更加平整，孔隙率也就随之降低。喷涂距离从 100mm 逐渐增加到 150mm 时，粉末在空中运行时间更长，粉末熔化完全后温度开始逐渐降低，熔融液滴表面张力逐渐变大，撞击到基体上后平整度变差，甚至有少部分粉末凝固撞击基体后发生反弹现象，使孔隙率增大。因此，为降低 Ni-Al 涂层孔隙率选择喷涂距离为 100mm 是合适的。

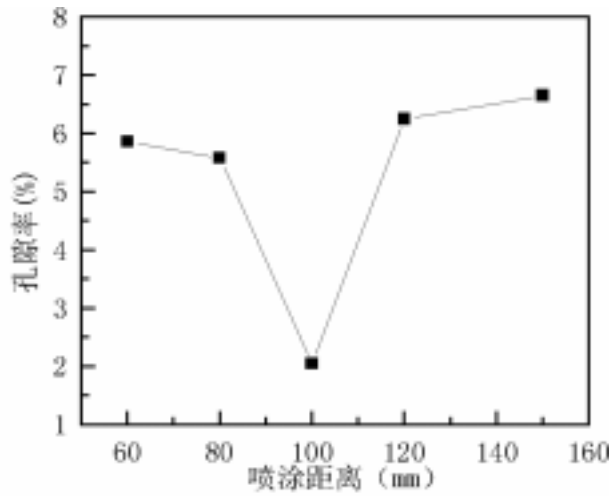


图 4-2 不同喷涂距离下涂层孔隙率的变化趋势

Fig.4-2 Variation of coating porosity with spray distance

图 4-3 为不同喷涂电流下 Ni-Al 涂层的组织。

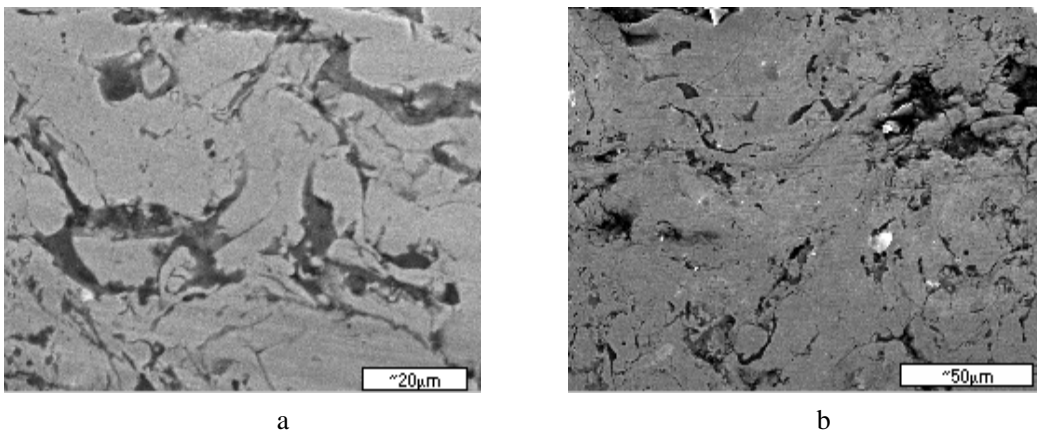


图 4-3 不同喷涂电流下 Ni-Al 涂层的组织(a.450A , b.600A)

Fig.4-3 Microstructures of Ni-Al coating at the different current(a.450A , b.600A)

表 4-2 为不同喷涂电流下涂层孔隙率的测试结果。

表 4-2 不同喷涂电流下涂层的孔隙率

Table4-2 Coating porosity at the different current

试样号	喷涂电流 I (A)	测量值(%)	平均值(%)
Y	450	4.57 4.38 2.35	3.78
K	500	2.72 3.49 2.32	2.84
M	550	1.85 2.41 2.52	2.26
F	600	3.65 4.46 6.60	4.90

以喷涂电流为横轴，以涂层孔隙率为纵轴制成随喷涂电流增加涂层孔隙率的变化趋势图，如图 4-4 所示。

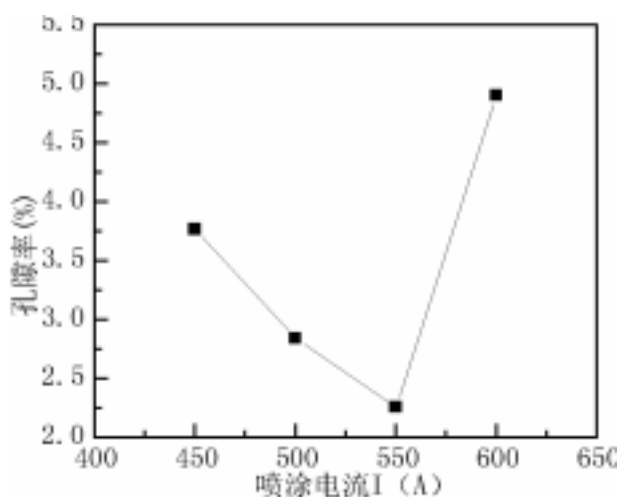


图 4-4 不同喷涂电流下涂层孔隙率的变化趋势

Fig. 4-4 Variation of coating porosity with current

从图 4-3 和图 4-4 可看出，随着喷涂电流的增加孔隙率先下降然后又升高，在喷涂电流为 550 A 时孔隙率最小。这是因为喷涂电流从 450A 逐渐增加到 550A 时，在电压不变的条件下，电功率逐渐增加，等离子弧热焓逐渐增加，等离子焰流速也逐渐增加，粉末熔化情况变好，熔融的液滴表面张力减小，冲击力增大，使孔隙率逐渐减小。当喷涂电流从 550A 逐

渐增加到 600A 时，电功率继续增加，等离子弧热焓继续增加，等离子焰流速也继续增加，粉末熔化情况变得更好，熔融的液滴表面张力进一步减小，冲击力也进一步增大，撞击到基体表面发生飞溅，使涂层孔隙率反而逐渐增大。因此，为降低 Ni-Al 涂层孔隙率选择喷涂电流为 550 A 是合适的。

图 4-5 为不同次气 (H₂) 流量下 Ni-Al 涂层的组织。

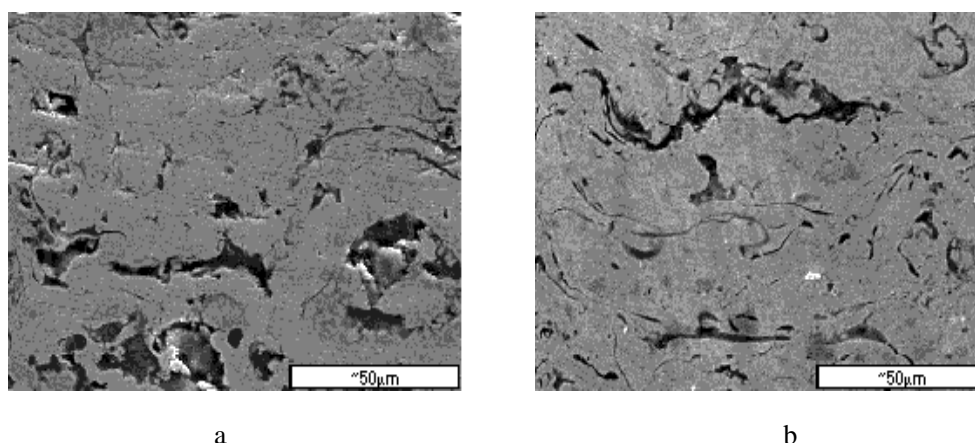


图 4-5 为不同次气流量下 Ni-Al 涂层的组织 (a. 0 ft³/h , b.6 ft³/h)

Fig.4-3 Microstructures of Ni-Al coating at the different flow of secondary gas (a. 0 ft³/h , .6 ft³/h)

不同次气 (H₂) 流量下涂层孔隙率的测试结果如表 4-3 所示。

表 4-3 不同次气流量下涂层的孔隙率

Table4-3 Coating porosity at the different flow of secondary gas

试样号	次气流量(ft ³ /h)	测量值 (%)	平均值 (%)
B1	0	2.15 4.63	3.44
N1	6	1.36 2.12	1.74
M1	10	1.44 1.64	1.54
X1	15	3.42 5.51	4.47

以次气流量为横轴，以涂层孔隙率为纵轴制成随次气流量增加涂层孔隙率的变化趋势图，如图 4-6 所示。

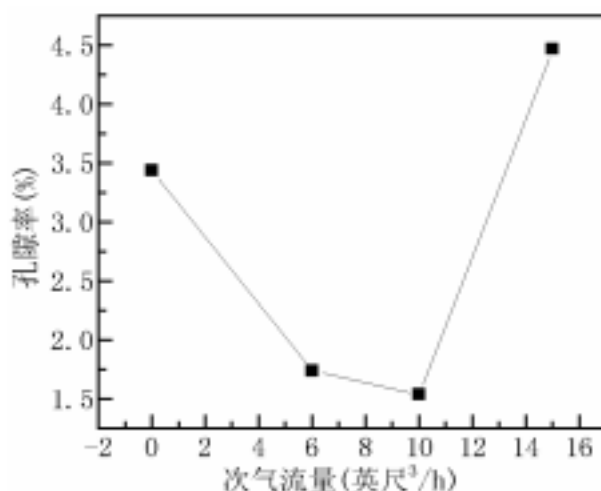


图 4-6 不同次气流量下涂层孔隙率的变化趋势

Fig.4-6 Variation of coating porosity with flow of secondary gas

从图 4-6 可发现，随着次气流量的增加孔隙率先下降然后又升高，在次气流量为 10 ft³/h 时孔隙率最小。这是因为次气流量从 0 逐渐增加到 10 ft³/h 时，等离子弧热焓逐渐增加，等离子焰流速也逐渐增加，粉末熔化情况变好，熔融的液滴表面张力减小，冲击力增大，孔隙率逐渐减小。当次气流量从 10 ft³/h 增至 15 ft³/h 时，等离子弧热焓继续增加，等离子焰流速也继续增加，粉末熔化情况变得更好，熔融的液滴表面张力进一步减小，冲击力进一步增大，撞击到基体表面发生飞溅，使涂层孔隙率反而增大。因此，为降低 Ni-Al 涂层孔隙率选择次气流量为 10 ft³/h 是合适的。

表 4-4 为不同主气 (Ar) 流量下涂层孔隙率的测试结果。

表 4-4 不同主气流量下涂层的孔隙率

Table4-4 Coating porosity at the different flow of primary gas

试样号	主气流量(ft ³ /h)	测量值 (%)	平均值 (%)	备注
M3	100	3.29 2.24	2.77	U=50V
BN1	150	4.52 2.86	3.69	U=58V
KN1	200	4.34 1.79	3.07	U=70V

以主气流量为横轴，以涂层孔隙率为纵轴制成随主气流量增加涂层孔隙率的变化趋势图，如图 4-7 所示。

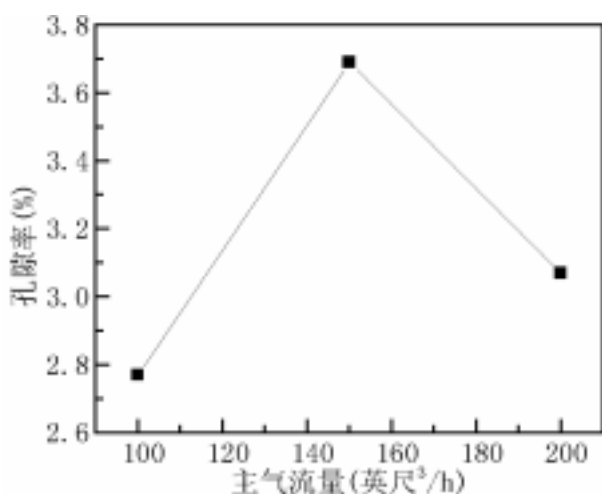


图 4-7 不同主气流量下涂层孔隙率的变化趋势

Fig. 4-7 Variation of coating porosity with flow of primary gas

从图 4-7 可看出，随着主气流量的增加孔隙率先升高然后又下降，在主气流量为 150 ft³/h 时孔隙率最大。这是因为主气流量从 100 ft³/h 逐渐增加到 150 ft³/h 时，喷涂电压略有增加，电功率也相应的略有增加，等离子弧的温度应略有提高，等离子焰流速也应略有提高，但由于氢气流量对这两方面的影响都很大，随着主气流量从 100 ft³/h 逐渐增加到 150 ft³/h，次气流量本身很小等离子弧中次气比例降低，等离子弧的温度下降，等离子焰流速也下降，孔隙率也就逐渐提高。主气流量从 150 ft³/h 逐渐增加到 200 ft³/h 时，喷涂电压增加较多，电功率也相应的增加较大，等离子弧的温度提高较多，等离子焰流速也提高较多，这可能是涂层孔隙率随之降低的原因之一。因此，为降低 Ni-Al 涂层孔隙率选择主气流量为 100 ft³/h 是合适的。

表 4-5 为不同喷枪移动速度下涂层孔隙率的测试结果。

表 4-5 不同喷枪移动速度下涂层的孔隙率

Table4-4 Coating porosity at the different spray gun moving speed

试样号	移动速度(cm/min)	测量值 (%)	平均值 (%)
BY3	800	5.1 7.73 3.39	5.41
M3	1200	1.48 1.83	1.66

FY	1600	0.98 1.22	1.1
KY	2000	3.11 4.8	3.96

以喷枪移动速度为横轴，以涂层孔隙率为纵轴制成随喷枪移动速度增加涂层孔隙率的变化趋势图，如图 4-8 所示。

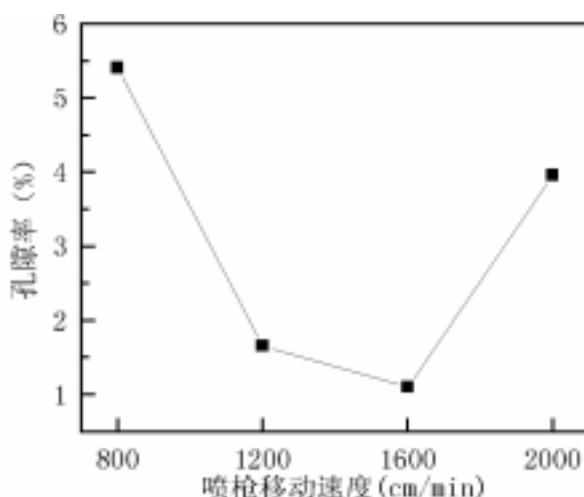


图 4-8 不同喷枪移动速度下涂层孔隙率的变化趋势

Fig. 4-8 Variation of coating porosity with spray gun moving speed

从图 4-8 可发现，随着喷枪移动速度的增加孔隙率先下降然后又升高，在喷枪移动速度为 1600cm/min 时孔隙率最小。在喷枪轴线垂直于基体平面进行喷涂时，粉末微粒飞行的轨迹呈圆锥状，在平面上的圆形涂层中，涂层厚度以圆形涂层的圆心处为最大，而沿着半径方向的涂层厚度逐渐减小，其涂层厚度的分布大致可用高斯分布曲线表示。在基体平面外的一点对基体平面进行垂直喷涂，其喷涂时间为 dt ，则在距底面圆心 r 处的涂层厚度为 dy ，可用下列公式表示：

$$dy = y_0 e^{-\frac{r^2}{2^2}} dt$$

式中 y_0 一是平面圆心 O 处的粉末沉积速度，即在一秒钟内形成的涂层厚度； 2 一是标准偏差。

喷枪移动速度越快则涂层中心厚度越小。可以简化近似的认为涂层厚度是由两个相距 μ 的高斯曲线叠加而成即：

$$dy = y_0 e^{-\frac{r^2}{2^2}} dt + y_0 e^{-\frac{(r-\mu)^2}{2^2}} dt$$

μ 是与喷枪移动速度有关的常量。

由于 y_0 、 dt 和 2 是常数可以令其为 1 则上式可简化为：

$$dy = e^{-\frac{r^2}{2^2}} + e^{-\frac{(r-\mu)^2}{2^2}}$$

令 $r \in (-10, 10)$ 步进为 0.5 用 Matlab 做出其图形如图 4-9 所示^[51,52]。

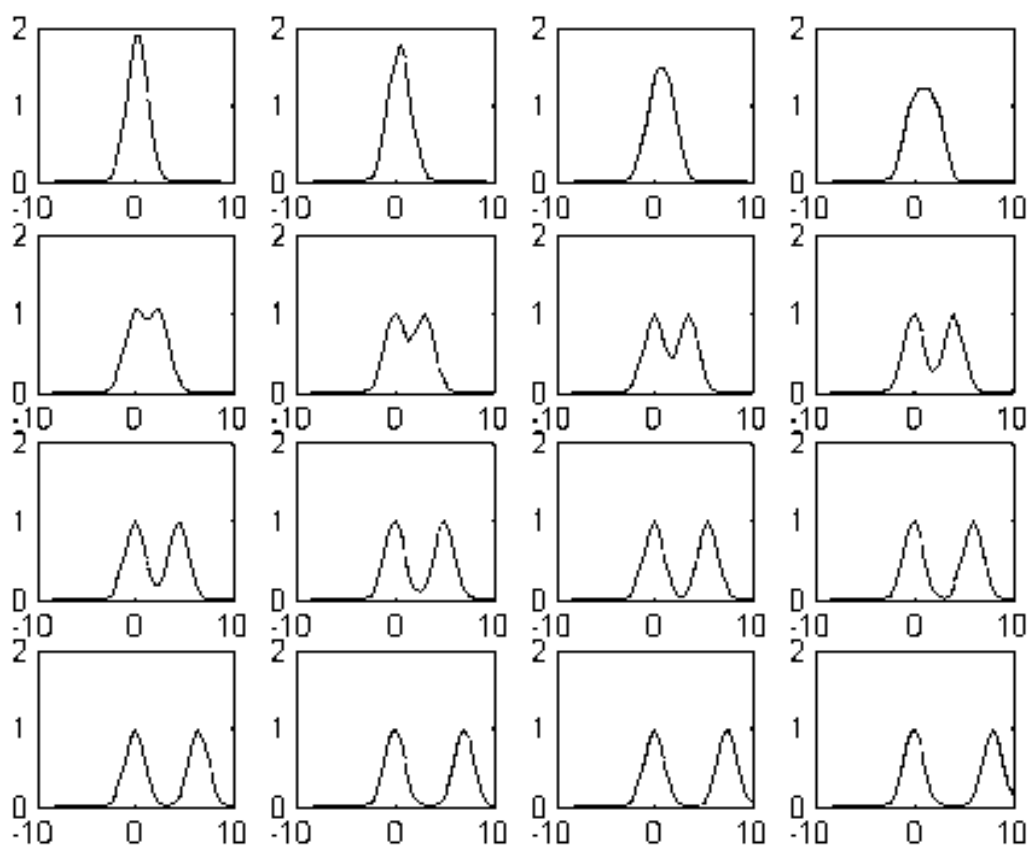


图 4-9 不同喷枪移动速度下涂层厚度变化趋势模拟图

Fig. 4-9 Simulation curves of variation of coating thickness with spray gun moving speed

图 4-9 从左至右、从上至下 μ 是逐渐增加的。由图 4 - 14 可看出， μ 极小时曲线是单峰的，叠加效果非常明显，厚度分布更加不均，但还是随 μ 的增加而逐渐变得平滑；当 μ 增加到一定程度时，曲线出现双峰，叠加

的平均效果非常明显， μ 继续增加时双峰距离增加峰谷变深，到最后两高斯曲线叠加基本不互相影响。由此可说明喷枪移动速度较小和较大时厚度分布不均，容易出现孔隙。而喷枪移动速度适当时厚度分布均匀，出现孔隙的机会较少。这可能是随喷枪移动速度变化孔隙率变化的原因。因此，为降低 Ni-Al 涂层孔隙率喷枪移动速度选择在 1200 ~ 1600 cm/min 是合适的。

4.2.2 工艺参数对 Ni-Al 涂层含氧量、氧化物夹杂的影响

图 4-10、图 4-11 和图 4-12 为不同喷涂距离下 Ni-Al 涂层组织和能谱面扫描试验结果。

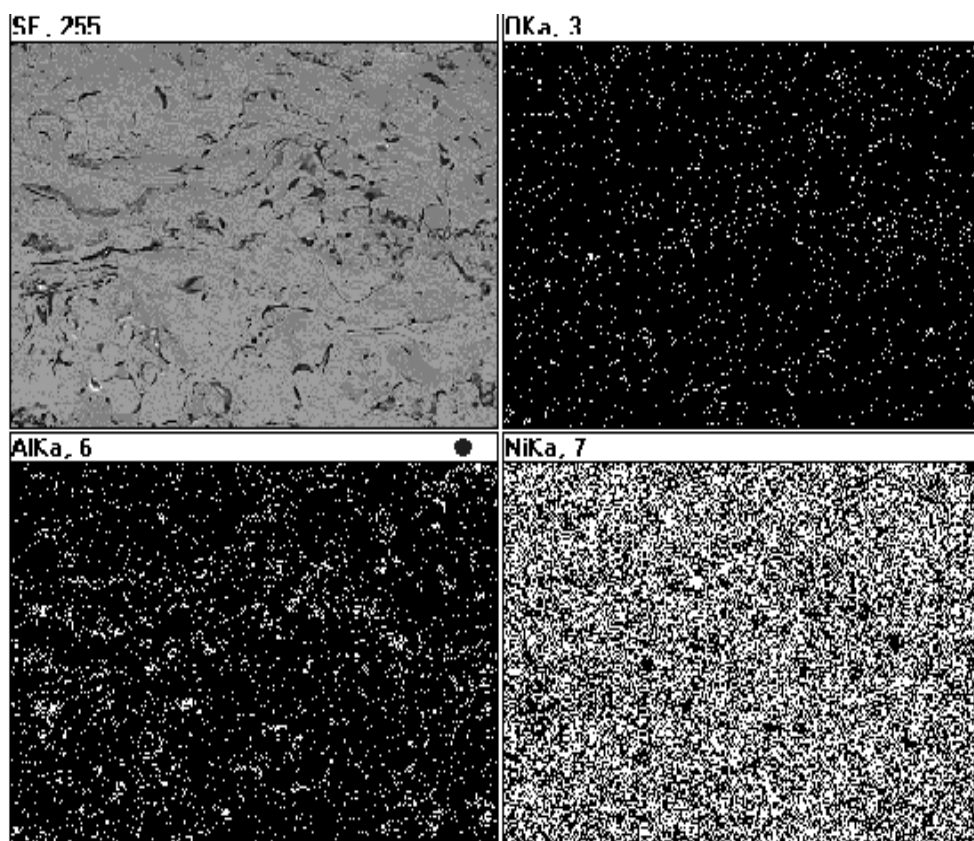


图 4-10 喷涂距离为 80mm 时涂层组织和能谱面扫描结果
Fig.4-10 Results of EDX surface scanning and microstructure
of coating for spray distance of 80mm

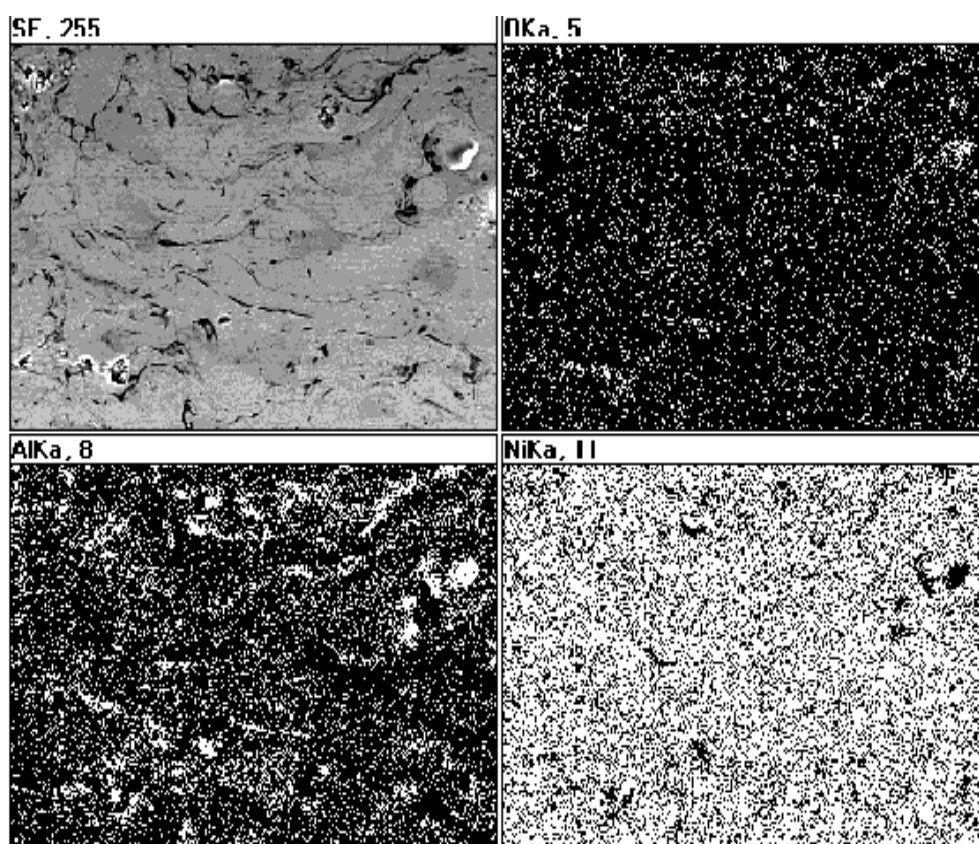
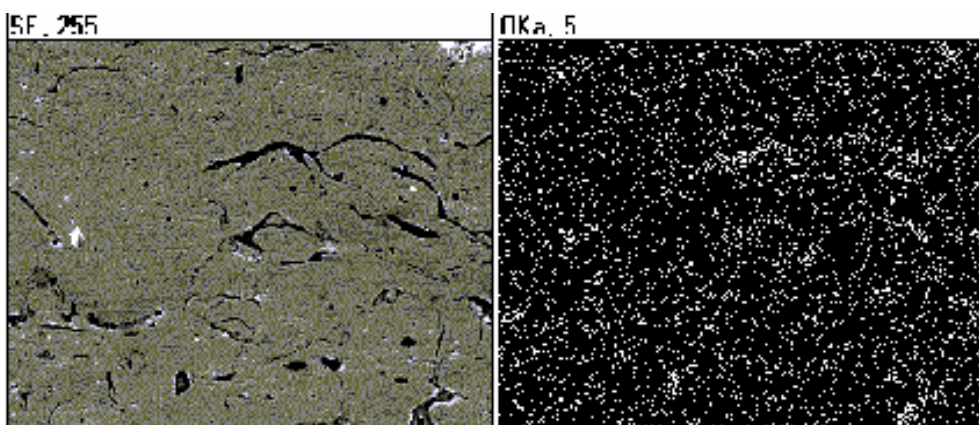


图 4-11 喷涂距离为 120mm 时涂层组织和能谱面扫描结果
Fig.4-11 Results of EDX surface scanning and microstructure
of coating for spray distance of 120mm



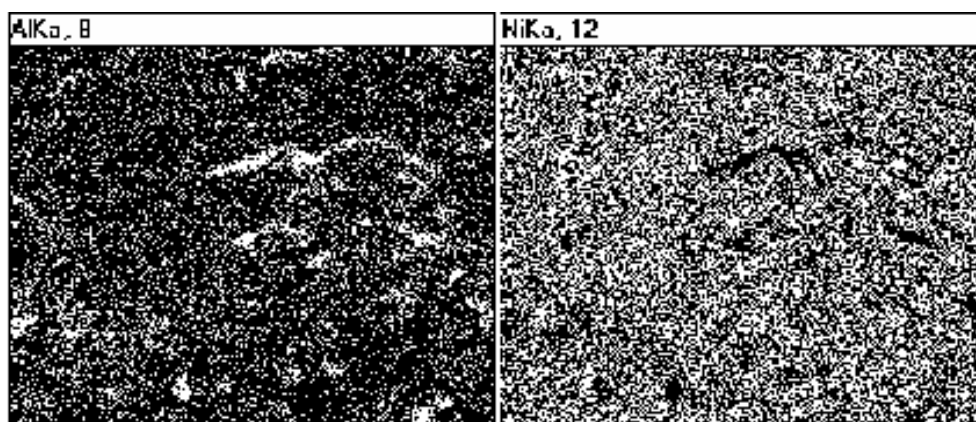


图 4-12 喷涂距离为 150mm 时涂层组织和能谱面扫描结果

Fig.4-12 Results of EDX surface scanning and microstructure of coating for spray distance of 150mm

由试验结果可以看出,不同喷涂距离下,涂层组织主要成份是镍和铝,且镍、铝成份分布较为均匀。涂层中存在着一定量的孔隙和氧化物夹杂。

喷涂距离为 80mm 和 100mm 时,涂层中含氧量、氧化物夹杂较少;喷涂距离为 120mm 时,涂层中含氧量、氧化物夹杂明显增加;进一步增加喷涂距离至 150mm,涂层中含氧量无明显变化,与喷涂距离为 120mm 时相当。

粉末在等离子弧中运行时间一定而在无保护气氛的空中运行时间随喷涂距离的增加逐渐增长,氧化逐渐加重。因此,涂层中含氧量、氧化物夹杂也逐渐增多。喷涂距离为 120mm 和 150mm 时,涂层的氧含量基本相当,这是由于粉末在空中运行时间较长,熔化的液滴表面基本上均已氧化,进一步增加喷涂距离也不易产生明显的氧化反应。因此,为减少 Ni-Al 涂层含氧量、氧化物夹杂选择相对较短的喷涂距离是有利的。

4.3 工艺参数对 Ni-Al 涂层硬度的影响

不同喷涂距离下涂层显微硬度的测试结果如表 4-6 所示。

从表 4-6 的试验结果可以看出,不同喷涂距离下各个试样涂层从靠近基体一侧(内侧)到涂层外侧的显微硬度都有逐渐增加的趋势。这可能与后续的高温粒子对先形成的涂层的热作用有关。

以喷涂距离为横轴,以涂层平均显微硬度值为纵轴制成随喷涂距离

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/28523131200011111>