材料研究与应用　2024,18(4):643-648
Materials Research and Application
http://mra.ijournals.cn
Email:clyjyyy@gdinm.com

DOI:10.20038/j.cnki.mra.2024.000007

冷喷涂CoNiCrAlY涂层制备工艺及组织性能研究

邹旸[1],王高民[2*],张志远[1],邓春明[2],褚欣[2],谢迎春[2]

(1. 中国航发南方工业有限公司,湖南 株洲 412002; 2. 广东省科学院新材料研究所/广东省现代表面工程技术重点实验室/粤港现代表面工程技术联合实验室,广东 广州 510650)

摘要: CoNiCrAlY合金可用于航空发动机热端部件的高温涂层,其使用性能因制备工艺的不同而呈现出差异。传统热喷涂技术在制备涂层过程中会引入高温热源,可导致材料发生相变,且产生一定的热应力。为消除热应力,需在喷涂至一定厚度后对涂层进行热处理,这导致了热喷涂技术制备大厚度涂层时喷涂效率的降低和成本的增加。围绕航空发动机涡轮外环高温封严涂层新一代制备技术需求,采用高压冷喷涂技术,以氮气为载气,国产CoNiCrAlY粉末为原料,开展了低成本冷喷涂CoNiCrAlY涂层的制备工艺及组织性能研究。实验采用φ100.50 mm 304不锈钢管基体,在69°喷涂角度、5 MPa喷涂压力下,分别在800、850和900 ℃喷涂温度条件下沉积制备了CoNiCrAlY涂层。测量了粉末在不同喷涂温度下的沉积效率,表征了涂层的微观结构、显微硬度和摩擦磨损性能,以1 050 ℃保温5 h随炉冷却方式对涂层进行了真空热处理,研究了热处理后涂层的组织与性能变化。结果显示,涂层孔隙率随喷涂温度的升高而降低(2.07%、0.81%和0.44%),粉末颗粒的沉积效率随喷涂温度的升高而提高(29.7%、32.5%和36.1%),喷涂态涂层的显微硬度与喷涂温度之间无线性关系(585.32、526.21和563.52 $HV_{0.3}$)。经真空热处理后,冷喷涂CoNiCrAlY涂层孔隙率均显著降低,均下降至0.4%左右。显微硬度显著下降,保持在360 $HV_{0.3}$左右。摩擦磨损测试结果表明,较低喷涂温度制备的CoNiCrAlY涂层,经真空热处理后具有更低的磨损率。

关键词: 冷喷涂;CoNiCrAlY涂层;气体温度;孔隙率;真空热处理;显微硬度;摩擦磨损;沉积效率

中图分类号: TG146　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1673-9981(2024)04-0643-06

引文格式: 邹旸,王高民,张志远,等. 冷喷涂CoNiCrAlY涂层制备工艺及组织性能研究[J]. 材料研究与应用,2024,18(4):643-648.

ZOU Yang,WANG Gaomin,ZHANG Zhiyuan,et al. Preparation, Microstructure and Properties of Cold Sprayed CoNiCrAlY Coatings[J]. Materials Research and Application,2024,18(4):643-648.

0 引言

CoNiCrAlY合金可用于航空发动机热端部件的高温涂层,包括粘接层、高温可磨耗封严层和包覆层等[1]。CoNiCrAlY涂层的使用性能因制备工艺的不同而呈现出差异。当前CoNiCrAlY涂层的主要制备工艺有等离子喷涂(APS)、超音速火焰喷涂(HVOF)[2]和真空/低压等离子喷涂(VPS/LPPS)[3]等热喷涂技术。上述热喷涂技术在制备涂层过程中会引入高温热源,可导致材料发生相变,且产生一定的热应力。随着涂层厚度的增加,若未及时消除热应力会引起涂层开裂导致涂层失效[4]。为消除热应力,需在喷涂到一定厚度后对涂层进行热处理,这导致了热喷涂技术制备大厚度(≥1 mm)涂层时喷涂效率的降低和成本的增加。

冷喷涂技术是近年来发展起来的一种新型涂层制备技术。其工作原理是固态粉末颗粒通过收缩-扩张Laval喷嘴被加速到超音速(500—1 200 $m\cdot s^{-1}$)[5],具有高动能的颗粒在冲击到基底表面时发生剧烈的塑性变形,并在颗粒和基底间的界面处产生绝热剪切不稳定性(ASI),导致颗粒粘附到基底上形成致

收稿日期: 2024-04-23

基金项目: 中法政府间科技合作项目国家重点研发计划项目(2023YFE0108000);广东省特支计划项目(2019BT02C629);广东省科学院打造综合产业技术创新中心专项(2022GDASZH-2022010107);广东省科学院发展专项资金项目(2022GDASZH-2022010203-003);广东省科技计划项目(2023B1212060045;2023B1212120008)

作者简介: 邹旸,本科,高级工程师,研究方向为特种工艺技术。E-mail:zy19810820@163.com。

通信作者: 王高民,硕士,工程师,研究方向为冷喷涂技术。E-mail:wanggaomin@gdinm.com。

密的涂层[6-8]。相比热喷涂技术,冷喷涂技术在工艺过程中粉末颗粒材料不会发生熔化-凝固过程,对基体的热输入较小,能够以相对较高的速率获得大厚度的涂层[9-10],适用于对热输入敏感的薄壁零件涂层的制备,有望成为低成本高效制备CoNiCrAlY涂层的补充技术手段。

当前,已有学者对冷喷涂制备的CoNiCrAlY涂层进行了工艺研究。谌等[11]研究了喷涂气体种类、温度、压力及粉末粒径分布对CoNiCrAlY涂层粉末粒子温度和速度变化的影响规律。张等[12]研究了冷喷涂CoNiCrAlY涂层在熔盐中的热腐蚀行为,发现真空预氧化对涂层的耐熔盐腐蚀性能有提高的作用。李等[13]对比了冷喷涂与热喷涂制备的MCrAlY涂层在1 000 ℃下的氧化结果,以及在1 150 ℃下的热循环性能。结果表明,冷喷涂制备的CoNiCrAlY涂层在高温下会形成连续致密的氧化铝层,且其热循环寿命是LPPS制备样品的2倍。本研究采用冷喷涂技术,使用氮气作为喷涂气体,国产CoNiCrAlY合金粉末作为原材料,重点研究了喷涂气体温度对涂层孔隙率、沉积效率、显微硬度和摩擦磨损性能的影响,为低成本制备冷喷涂CoNiCrAlY涂层技术的应用推广提供技术和数据基础。

1 实验部分

1.1 涂层试样制备

CoNiCrAlY合金粉末(牌号XCL102.21)由广东省科学院新材料研究所生产。粉末的扫描电镜(SEM)形貌如图1所示,绝大多数呈近球形,少量呈椭球形。粉末粒度分布如图2所示,其平均粒径约为22 μm。粉末的化学成分列于表1。

使用广东省科学院新材料研究所自主开发的高压冷喷涂设备(CX510),在外径φ100.50 mm的304不锈钢管基体表面制备了涂层。在喷涂前,基体喷涂面使用无水乙醇除油和喷砂。喷涂工艺参数分为3组,喷涂气体温度分别设定为800、850和900 ℃,具体喷涂工艺参数列于表2。

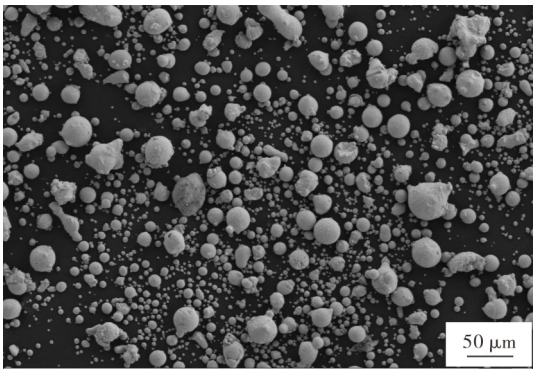


图1 CoNiCrAlY合金粉末形貌

Figure 1 SEM micrograph of CoNiCrAlY feedstock powder

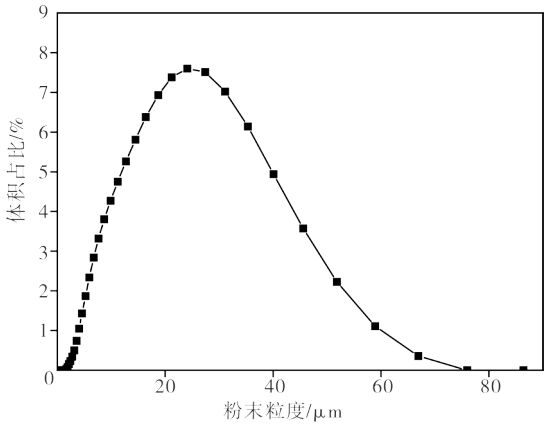


图2 CoNiCrAlY合金粉末粒度分布

Figure 2 Particle size distribution of CoNiCrAlY feedstock powder

表1 试验用CoNiCrAlY合金粉末化学成分

Table 1 Chemical compositions of CoNiCrAlY powder

元素	Co	Ni	Cr	Al	Y	O
含量w/%	余量	32.59	21.24	8.15	0.63	0.02

表2 冷喷涂工艺参数

Table 2 Cold spray process parameters

试样编号	气体温度/℃	气体压力/MPa	送粉速率/($g \cdot min^{-1}$)	喷涂距离/mm	喷涂角度/(°)	气体种类
1#	800	5	76.4	30	69	氮气
2#	850	5	76.4	30	69	氮气
3#	900	5	76.4	30	69	氮气

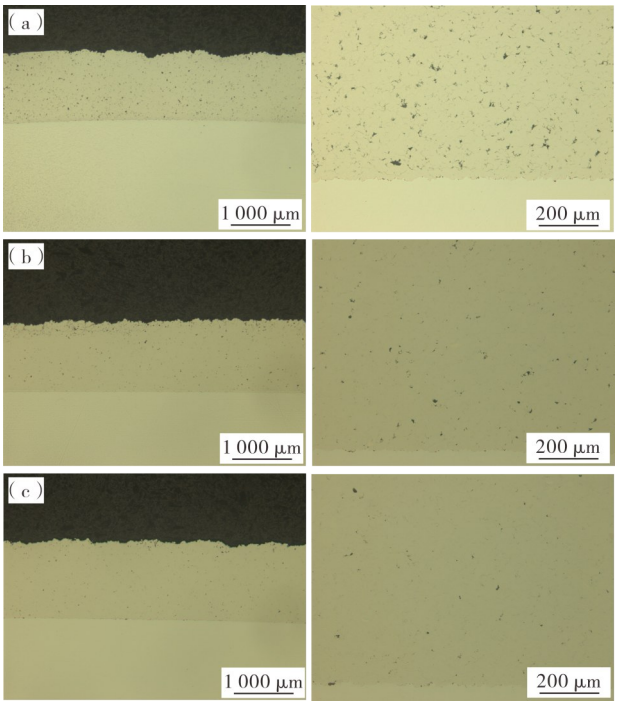
1.2 微观结构和性能表征

测试粉末颗粒的冷喷涂沉积效率。使用真空热处理炉(VH-446MMI,CNVAC)对每组部分喷涂样品进行真空热处理,试样放置于真空热处理炉抽真空,随炉升温至1 050 ℃,保温5 h,随炉冷却。采用倒置式金相显微镜(DMI 5000M,Lecia)和显微硬度仪(MH-500D,上海恒一)对喷涂态及热处理后的涂层截面进行微观组织及显微硬度表征。使用ImageJ软件测量喷涂态及热处理后的涂层的孔隙率。采用三体磨损试验机(MMH-5,济南翰森)在球盘接触的往复滑动模式下,以球径5 mm的YG6钨钢球为往复运动试样,10 mm往复滑动位移,在5 N载荷、5 Hz频率的条件下对热处理后的涂层样品进行摩擦磨损性能测试。

2 结果与讨论

2.1 金相显微组织分析

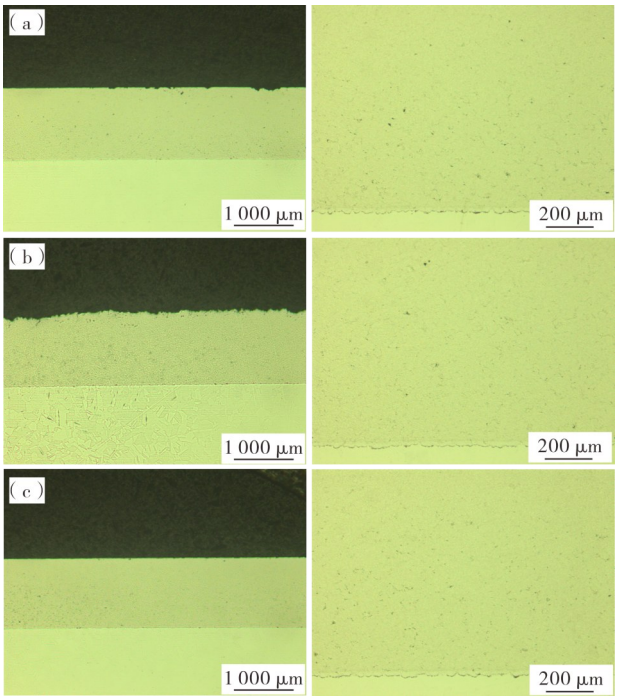
图3为冷喷涂CoNiCrAlY涂层截面金相显微组织结构图。从图3可见,在其他参数相同条件下,随着喷涂气体温度的升高,涂层孔隙逐渐减小,涂层的厚度逐渐变大,在喷涂气体温度分别为800、850和900 ℃时,对应的涂层厚度分别为1.028、1.126和1.249 mm。图4为涂层试样经真空热处理后的金相显微组织结构图。从图4可见,经过真空热处理后的涂层,内部孔隙均有一定降低,喷涂气体温度为800 ℃的样品内部孔隙率降低幅度最大,850 ℃的样品次之。对比热处理前后的金相显微组织结构图可见,热处理后涂层表面凹凸起伏程度显著下降,这表明热处理降低了涂层的表面粗糙度。其原因可能是涂层中低熔点组分铝在热处理温度下产生了熔融,且真空环境下铝氧化较弱,使涂层表面在重力和表面张力的共同作用下由较粗糙状态变为较平整状态。



(a)—800 ℃;(b)—850 ℃;(c)—900 ℃。

图3 冷喷涂CoNiCrAlY涂层喷涂态截面金相图

Figure 3 Optical microstructure of as-sprayed cold sprayed CoNiCrAlY coatings



(a)—800 ℃;(b)—850 ℃;(c)—900 ℃。

图4 冷喷涂CoNiCrAlY涂层热处理后截面金相图

Figure 4 Optical microstructure of cold sprayed CoNiCrAlY coatings after heat treatment

2.2 工艺参数对涂层孔隙率的影响

测量得到的各试样真空热处理前后的孔隙率对比如图5所示。从图5可见,对于喷涂态涂层,随着喷涂气体温度的上升,涂层样品的孔隙率逐渐下降,在喷涂气体温度为800、850和900 ℃时,对应的涂层孔隙率分别为2.07%、0.81%和0.44%。当喷涂气体温度由800 ℃升至850 ℃时,涂层孔隙率显著下降;当喷涂气体温度由850 ℃进一步升至900 ℃时,涂层孔隙率继续下降,但降幅不及由800 ℃升至850 ℃时对应降幅。而热处理后3种喷涂气体温度对

应的涂层样品的孔隙率均下降至0.4%左右，这说明在热处理过程中，涂层内部的孔隙发生了部分闭合，且喷涂态孔隙率较高的样品中孔隙闭合更明显。

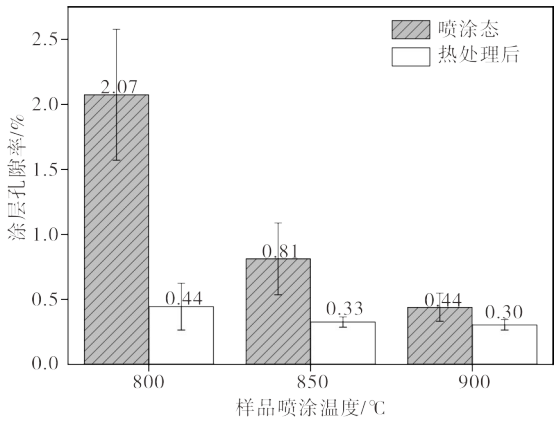


图5 冷喷涂CoNiCrAlY涂层孔隙率

Figure 5 Porosity of cold sprayed CoNiCrAlY coatings

2.3 工艺参数对粉末沉积效率的影响

图6为冷喷涂CoNiCrAlY喷涂气体温度变化与粉末沉积效率的关系图。从图6可见，喷涂气体温度为800、850和900 ℃时，对应的沉积效率分别是29.7%、32.5%和36.1%。需要说明的是，沉积效率数据是在69°的喷涂角度而非常见的90°喷涂角度下得到的。主要原因是当CoNiCrAlY材料作为封严层时，大多数应用场景是在圆环形工件内壁，如燃机的涡轮外环内壁封严涂层，而本研究制备涂层的设备是高压冷喷涂设备，在喷涂圆环形工件内壁时因喷枪尺寸限制无法保持垂直于圆环形工件内壁喷涂面，即无法在90°的喷涂角度下进行喷涂，因而选择了69°作为喷涂角度以适用于内径不小于300 mm的圆环形工件。

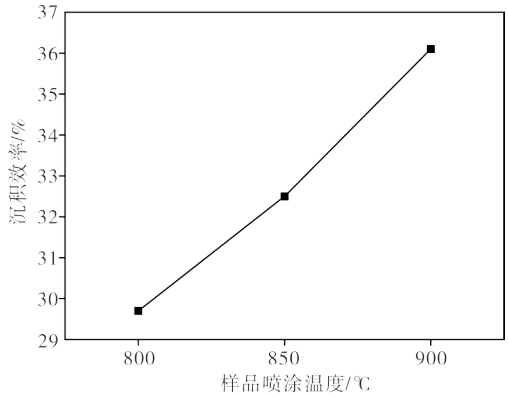


图6 冷喷涂CoNiCrAlY粉末沉积效率

Figure 6 Deposition efficiency of cold sprayed CoNiCrAlY feedstock powder

综合涂层孔隙率、涂层厚度和粉末沉积效率来看，在800—900 ℃的气体温度区间内，随着温度的升高，载气对粉末颗粒的软化效果更好，且粉末被加速到更高的沉积速率，进而使粉末颗粒在与基体发生碰撞时更容易产生更大的塑性变形，使涂层内部的孔隙降低，沉积效率增高。

2.4 工艺参数对涂层硬度和摩擦磨损性能的影响

图7为气体温度对冷喷涂CoNiCrAlY涂层显微硬度的影响。从图7可见，在喷涂气体温度为800、850和900 ℃时，喷涂态涂层的硬度分别为585.32、526.21和563.52 $HV_{0.3}$。喷涂气体温度为800和900 ℃下的涂层硬度差别不大，800 ℃下的喷涂态涂层硬度最高，900 ℃下的涂层次之，而850 ℃下的涂层硬度为3组试样中最低。未见涂层的显微硬度与喷涂气体温度之间存在线性关系。热处理后试样的显微硬度见图7中白色柱形图。从图中可见，经热处理后的试样显微硬度为361.90、356.74和365.66 $HV_{0.3}$，对应的喷涂气体温度分别为800、850和900 ℃。相比于喷涂态涂层，经过热处理后的涂层显微硬度显著下降，3种样品的硬度均降至360 $HV_{0.3}$左右。可能的原因是在该热处理制度下，涂层在喷涂过程中积累的残余应力通过再结晶的方式得到了释放。

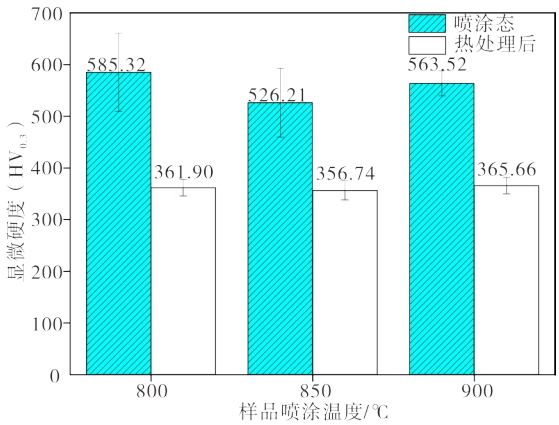


图7 冷喷涂CoNiCrAlY涂层硬度

Figure 7 Microhardness of cold sprayed CoNiCrAlY coatings

对热处理后的3组样品进行摩擦磨损性能测试，得到3组样品的磨损率如图8所示。从图8可见，喷涂气体温度为900 ℃时的样品经热处理后，磨损率最高，而800和850 ℃的样品有着相近的磨损率。结合涂层热处理后的硬度可知，在3组样品中，喷涂气体温度为900 ℃时的样品硬度最高的同时却有着最大的磨损量。这可能是在喷涂过程中，

CoNiCrAlY 粉末颗粒在碰撞到基体时发生的变形量随着喷涂温度的升高而增大,变形量的增大加剧了涂层内的加工硬化,导致硬度提高而塑性下降。因此喷涂气体温度为 900 ℃的样品在 3 组样品中塑性最差。真空热处理虽能消除粉末颗粒在沉积变形时产生的加工硬化,使涂层的硬度下降,但对涂层的塑性的改善有限。

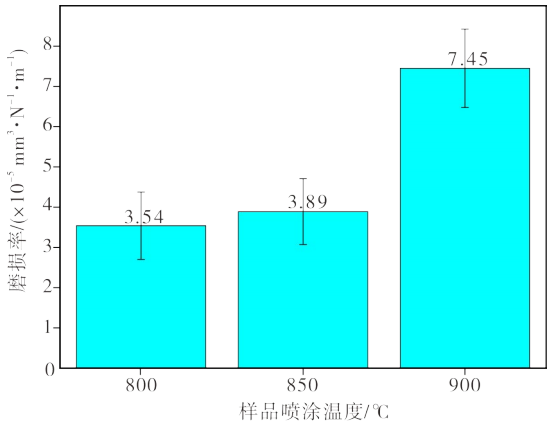


图 8 热处理后冷喷涂 CoNiCrAlY 涂层磨损率

Figure 8 Wear rate of cold sprayed CoNiCrAlY coatings after heat treatment

3 结语

采用高压冷喷涂技术,在 3 种不同的喷涂气体温度下制备了 CoNiCrAlY 涂层,并对 CoNiCrAlY 涂层微观结构和显微硬度进行了表征,研究了喷涂气体温度对涂层孔隙率、沉积效率、显微硬度及摩擦磨损性能的影响。

(1)随着喷涂气体温度升高,获得的涂层孔隙率逐渐降低,在 800、850 和 900 ℃时,涂层的孔隙率分别为 2.07%、0.81% 和 0.44%。在仅使用氮气的条件下,在 900 ℃下可获得相对致密的涂层。真空热处理后,三种喷涂气体温度对应的涂层样品的孔隙率均下降至 0.4% 左右。

(2)当喷涂气体温度为 800、850 和 900 ℃时,喷涂态涂层的显微硬度分别为 585.32、526.21 和 563.52 $HV_{0.3}$。从趋势上看,在此温度范围内涂层的显微硬度先下降后上升,喷涂气体温度与涂层显微硬度之间无线性相关关系。经真空热处理后的涂层试样显微硬度分别为 361.90、356.74 和 365.66 $HV_{0.3}$,较喷涂态显微硬度均有显著下降,且不同喷涂气体温度的涂层硬度均在 360 $HV_{0.3}$左右。

(3)当喷涂气体温度为 800、850 和 900 ℃时,在 69°的喷涂角度下,冷喷涂 CoNiCrAlY 涂层的粉末沉积效率分别为 29.7%、32.5% 和 36.1%。

(4)经过真空热处理的涂层样品,摩擦磨损率随喷涂气体温度升高而加大。

参考文献:

[1] 运广涛,李其连,程旭东. MCrAlY 涂层在航空发动机热端部件上的应用[J]. 热喷涂技术,2015,7(2):6-11.

[2] 刘修苹,杨素媛,郭丹. 超音速火焰喷涂 CoNiCrAlY 涂层的动态力学性能研究[J]. 稀有金属,2021,47(4):475-483.

[3] 赵宇,毛熙烨,吕伯文,等. 低压等离子喷涂 NiCoCrAlYTa 涂层的抗燃气热冲击性能研究[J]. 材料研究与应用,2024,18(1):123-132.

[4] RICHER P, YANDOUZI M, BEAUVAIS L, et al. Oxidation behaviour of CoNiCrAlY bond coats produced by plasma, HVOF and cold gas dynamic spraying [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(24): 3962-3974.

[5] XIE Y, PLANCHE M, RAOELISON R , et al. Investigation on the influence of partical preheating temperature on bonding of cold-sprayed nickel coatings [J] . Surface Coatings Technology, 2016, 3(18): 99-105.

[6] XIE Y, YIN S, CHEN C, et al. New insights into the coating/substrate interfacial bonding mechanism in cold spray [J] .Scripta Materialia, 2016, 125: 1-4.

[7] ASSADI H, GARTNER F, STOLTENHOFF T. Bonding mechanism in cold gas spraying [J]. Acta materialia, 2003, 51(15):4379-4394.

[8] XIE Y, PLANCHE M P, RAOELISON R , et al, Effect of substrate preheating on adhesive strength of SS 316L cold spray coatings [J] .Journal of Thermal Spray Technology, 2016, 25(1-2): 123-130.

[9] 黄仁忠,孙文,郭双全,等. 冷喷涂技术的研究进展与应用[J]. 中国表面工程,2020,33(4):16-25.

[10] SUN W, TAN W A, WU K , et al. Post-process treatments on supersonic cold sprayed coatings: A review [J]. Coatings,2020,10(2):123.

[11] 谌曲平,孙文,江柱中,等. 冷喷涂工艺参数对 CoNiCrAlY 涂层沉积影响[J]. 材料研究与应用,2021, 15(5):496-501.

[12] 张林伟,王鲁,王全胜,等. 冷喷涂 CoNiCrAlY 涂层在 Na_2SO_4 熔盐中的热腐蚀行为[J]. 材料工程,2016,44(11): 45-50.

[13] 李磊,王娟. 冷喷涂制备 MCrAlY 涂层的研究进展[J]. 腐蚀与防护,2017,38(8):625-630.

Preparation, Microstructure and Properties of Cold Sprayed CoNiCrAlY Coatings

ZOU Yang[1], WANG Gaomin[2*], ZHANG Zhiyuan[1], DENG Chunming[2], CHU Xin[2], XIE Yingchun[2]
(1. Aecc South Industry Company Limited, Zhuzhou 412002 China; 2. Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences/National Engineering Laboratory of Modern Materials Surface Engineering Technology/ Guangdong Key Laboratory of Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650, China)

Abstract: CoNiCrAlY alloy can be used as a high-temperature coating for hot end components of aircraft engines, and its performance varies due to different preparation processes. General thermal spraying techniques introduce high-temperature heat sources during the preparation of coatings, which can cause material phase transitions and generate certain thermal stresses. To eliminate thermal stress, it is necessary to heat treat the coating after spraying to a certain thickness, which leads to a decrease in spraying efficiency and an increase in cost when preparing thick coatings using thermal spraying technology. This work focuses on the new generation of preparation technology requirements for high-temperature sealing coatings on the outer ring of aircraft engine turbines. Using high-pressure cold spraying technology and nitrogen as the carrier gas, the preparation process and microstructure properties of low-cost cold spraying CoNiCrAlY coating technology were studied. The experiment used 304 stainless steel pipes with a diameter of 100.50 mm. CoNiCrAlY coatings were deposited at spray temperatures of 800, 850, and 900 ℃ at a spray angle of 69° and a spray pressure of 5 MPa. The deposition efficiency of the powder was measured at different working gas temperatures, and the microstructure, microhardness, and friction and wear properties of the coating were characterized. Three sets of coating samples with different spraying temperatures were subjected to vacuum heat treatment at 1 050 ℃ for 5 hours while cooling in the furnace, and the changes in the microstructure and properties of the coatings after heat treatment were studied. The results show that the porosity of the coating decreases with the increase of spraying temperature, and the deposition efficiency of powder particles increases with the increase of spraying temperature. There is no linear relationship between the microhardness of the sprayed coating and the spraying temperature. After vacuum heat treatment, the porosity of the cold sprayed CoNiCrAlY coating significantly decreased to around 0.4%; The microhardness significantly decreased and remained around 360 $HV_{0.3}$; The friction and wear test results show that CoNiCrAlY coatings prepared at lower working gas temperatures have lower wear rates after vacuum heat treatment.

Keywords: cold spray; CoNiCrAlY coating; gas temperature; porosity; microhardness; vacuum heat treatment; friction and wear; deposition efficiency

(学术编辑:罗永皓)