

复合电镀 MCrAlY 涂层研究进展

黄凌峰^{1,2}, 刘建明^{1,2}, 王帅^{1,2}, 刘通^{1,2}, 章德铭^{1,2}, 于月光¹

(1. 北京矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;
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 102206)

摘要: 作为 MCrAlY 高温防护涂层制备手段之一的复合电镀技术具有低能耗、低成本等诸多优点。在过去近四十年内, 该技术在海外得到了广泛的发展与应用。本文主要对比介绍了国内外 MCrAlY 涂层复合电镀工艺技术的研究进展, 并对国内 MCrAlY 涂层复合电镀技术的发展作了展望。

关键词: MCrAlY, 复合电镀, 高温抗氧化

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1674-7127 (2019) 06-0001-04

DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2019.02.001

Research Progress of Composite Electroplated MCrAlY Coating

Lingfeng Huang^{1,2}, Jianming Liu^{1,2}, Shuai Wang^{1,2},
Tong Liu^{1,2}, Deming Zhang^{1,2}, Yueguang Yu¹

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing, 100160.

2. Beijing Engineering Technology Research Center of Surface Strengthening and Repairing of Industry Parts, Beijing, 102206.)

Abstract: As one of the preparation methods of MCrAlY high temperature protective coating, the composite plating technology has many advantages such as low energy consumption and low cost. In the past 40 years, the technology has been widely developed and applied abroad. In this paper, the research progress of MCrAlY coating composite electroplate technology in home and abroad has been introduced, and the development of domestic MCrAlY coating composite electroplate technology is prospected.

Keywords: MCrAlY, Composite electroplate, High temperature oxidation resistance

0 引言

M (Ni、Co 或 NiCo) CrAlY 涂层因具有良好的抗高温氧化与耐腐蚀性能被广泛应用于航空发动机热端部件, 该类涂层涂覆在高温合金表面时, 可对合金基体形成良好的高温防护作用^[1]。例如, MCrAlY 涂层被广泛用于高温合金表面热障涂层体系中的金属粘结层^[2-4], 既能起到良好的抗氧化作用, 还能增加与陶瓷面层的匹配性,

提高涂层整体结合强度。MCrAlY 涂层还被广泛应用于航空发动机中可磨耗封严涂层的制备^{[5][6]}, 采用大气等离子喷涂的具有一定表面粗糙度的 MCrAlY 底层不仅能够为高温合金基体提供良好的抗氧化腐蚀防护作用, 还能增加与上层多孔封严涂层的结合力。

长期以来, MCrAlY 涂层大都采用物理手段进行沉积制备, 如: 大气等离子喷涂 (APS)^[7]、超音速火焰喷涂 (HVOF)^[8]、电子束物理气相沉积

(EB-PVD)^[9]、低压等离子喷涂 (LPPS)^[10] 等。尽管这些广泛应用的 MCrAlY 涂层制备手段各有优点, 但均面临着非“视线”区域涂层难以制备、能耗大、设备成本高等共同问题^[11]。据国内外研究报道, 复合电镀 MCrAlY 涂层制备工艺研究起始于上世纪 80 至 90 年代^[12-14]。这种涂层制备工艺是采用电化学的方式将 M 金属基质与 CrAlY 合金粉体在电镀液中共同沉积, 形成 M 镀层中均匀分布着 CrAlY 合金粉体的复合镀层结构, 通过热处理的方式使得 CrAlY 合金粉中金属元素在涂层中均匀扩散, 最终形成组织均匀、致密、抗氧化性能优异的 MCrAlY 涂层。

采用复合电镀工艺制备 MCrAlY 涂层的优势并非仅限于克服“视线”阻碍与低成本, 利用复合电镀工艺在高温合金表面制备 MCrAlY 涂层时, 不会对基体组织造成不利热影响, 其组织后续热处理工艺可以并入高温合金基体的时效处理或其他热处理工序中而不需单独增加热处理工序。复合电镀工艺制备 MCrAlY 涂层无需对高温合金基体进行吹砂等机械化处理, 不对基体造成损伤的同时却可获得显著高于传统喷涂涂层的结合强度^[15]。

尽管 MCrAlY 涂层的复合电镀制备工艺在高温防护涂层制备与应用方面相比各类热喷涂工艺具有诸多显著优势, 但长期以来并未在国内受到足够的重视。本文将回顾近 30 年来国内外复合电镀 MCrAlY 涂层制备工艺的主要发展历程, 并对该工艺未来可能的发展应用方向进行简单探讨。

2 国外复合电镀 MCrAlY 工艺研究进展

早在 1984 年 John Foster 等人即提交了题为“Metallic protective coatings and method of making”的专利申请^[16], 在专利中首次提出利用 CrAlY 粉末和 Ni、Co 或 Fe 的电镀液在单晶叶片表面通过复合电镀的方法制备 MCrAlY 复合镀层, 并通过热处理的方式使涂层组分扩散均匀。此后, John Foster 等人又^[15]报道了 Ni、Co 或 NiCo 为金属基的 MCrAlY 复合电镀工艺, 对复合电镀 MCrAlY 工艺的开创与研究发展产生了深远的影响。

1987 年, BAJ 公司申请了采用电沉积或无电沉积的方法制备 MCrAlY 涂层的专利^[17] (后转让给 Praxair 公司), 这意味着采用复合电镀工艺制备 MCrAlY 的涂层制备技术已收到航空制造商的关注, 为该技术在航空发动机中的应用奠定了基础。1988 年, BAJ 再次申请专利^[18] 阐述了一种 MCrAlY 复合电镀装置, 该装置通过设计旋转结构并控制其运动速度实现 CrAlY 粉末颗粒在工件上的均匀镀覆。当装置运动减慢或停止时, CrAlY 颗粒能够沉积并保留在工件的表面上, 以便被沉积的基质金属捕获, 装置运动时, CrAlY 颗粒在工件上的覆盖量降低, 从而保证基质金属能够正常生长。这种运动结构对于复杂结构工件的复合电镀是极为重要的, 特别是在工件边缘以及不同型面的过渡连接处。该专利表明国外航空制造商已开始将 MCrAlY 涂层的复合电镀技术从实验向实际应用方向发展。

尽管上世纪 80~90 年代部分国外学者和航空制造商对 MCrAlY 复合电镀工艺进行了大量研究并不断将该工艺向工程化应用方向发展, 但对 MCrAlY 复合电镀工艺的系统化研究、MCrAlY 复合电镀机理方面的研究以及 MCrAlY 复合镀层在服役工况下的性能研究等方面的报道都极为欠缺。本世纪初至今, 国外涌现出了较多关于复合电镀 MCrAlY 工艺、机理、性能研究的报道。

S. Mercier 等人^[19] 在 2006 年研究了复合电镀 NiCrAlYTa 涂层过程中溶液动力学参数对 CrAlYTa 颗粒在镀层中复合量的影响。作者通过实验研究发现, 溶液搅拌速率仅对 CrAlYTa 颗粒在镀层中的复合量有影响, 而电流密度对镀层生长速率有决定性作用, 并且会与溶液搅拌速率形成竞争关系。此外, 试样在镀液中摆放角度会影响镀层表面粗糙度, 提出了镀液中 CrAlYTa 颗粒的最优浓度, 以便获得较好镀层粉末复合量和镀层表面状态。

Praxair 公司的 T.A. Taylor 等人^[20,21] 分别在 2004、2006 年对包括复合电镀 MCrAlY 在内的十余种 MCrAlY 涂层的热膨胀行为进行了研究, 文中将热喷涂 MCrAlY 涂层与复合电镀 MCrAlY 涂层的热膨胀系数实验测得值与理论计算值进行了

对比分析,指出了同样条件下复合电镀 MCrAlY 涂层的热膨胀值高出 7% 可能是由于涂层组织形貌与物相分布不同。由此可知,身为航空材料制造商的 Praxair 公司也开始关注复合电镀 MCrAlY 涂层性能与机理方面的研究,可见机理性的研究对产品、工艺的优化与发展具有重要意义。

2012 年以来, Y. Zhang 系统地总结了过去 30 多年来复合电镀 MCrAlY 涂层在燃气轮机上的应用研究进展^[22],全面地论述了过去几十年里国外学者对复合电镀 MCrAlY 涂层工艺中的电镀装置、电流密度、搅拌速率、粉末浓度、后续热处理温度等影响因素的研究,对热处理后 MCrAlY 涂层的显微组织结构以及热处理后涂层在高温环境中的抗氧化性能与机理进行了介绍,并指出了 CrAlY 粉末粒径影响、镀层中 S 元素的控制、MCrAlY 复合镀层抗氧化腐蚀机理等当前仍有待继续深入研究的基础问题。

3 国内复合电镀 MCrAlY 工艺研究进展

早在 1992 年,中国科学院金属研究所耿学洪等人就开展了复合电镀 NiCrAlY 涂层的研究^[23],对镀液中的粒子浓度、搅拌方式、电流密度、镀液温度等多个影响因素进行了实验研究,并对涂层的高温抗氧化性能进行了测试。通过优化工艺参数,获得了 CrAlY 颗粒复合量达 25wt% 的 NiCrAlY 镀层。研究人员不仅在国内首次成功开展了 MCrAlY 涂层复合电镀工艺研究,还进行了涂层抗氧化性的研究与改进尝试,第一次揭示了复合镀层中孔隙对涂层高温抗氧化性能的不利影响。该项工作对国内复合电镀 MCrAlY 涂层研究工作的开展具有重要的启发作用。此后几年里,中国科学院金属研究所胡武生等人在师昌绪院士的指导下继续深入开展了复合电镀 MCrAlY 工艺研究与涂层抗氧化性能研究并积累了宝贵的数据与经验^[24]。

此后十多年间,国内却鲜有关于复合电镀 MCrAlY 涂层的公开报道。同时期里,国外研究机构开展了大量关于复合电镀 MCrAlY 涂层的实验与理论研究,Praxair 公司更是形成了 Tribomet 系列复合电镀涂层产品并在航空发动机中得到应

用。直至 2012 年,刘光明等人公开报道复合电镀 Ni/CrAl 涂层的相关研究,主要介绍了搅拌强度、电流密度、pH 值等参数对复合电镀的影响,并未涉及涂层的服役性能及相关机理性的研究^[25]。

2014 年,北京理工大学的陈为为等人申请了 MCrAlY 复合电镀涂层制备方法的专利^[26],其提出的 MCrAlY 复合电镀涂层制备方法与国外、中国科学院金属所早年报道的工艺路线相似,但并未公开报道更多关于 MCrAlY 复合镀层的性能与机理研究。

此外,中国科学院金属研究所 X. Peng 等人将纳米 Cr 颗粒通过复合电镀方式制成 Ni-Cr 复合镀层的研究工作非常值得关注^[27]。通过将常用的微米级颗粒尺寸降低至纳米级,可以极大降低复合镀层后续热处理温度或热处理时间,甚至可以省去复合镀层的热处理工序,作者对未经热处理工序的 Ni-Cr 复合镀层的 800 °C 氧化行为进行了研究并证实了该复合镀层具有很好的高温抗氧化性能。如果 MCrAlY 复合镀层不经过真空热处理,在服役工况下即自动形成抗氧化组织结构,那么将更加有利于高温防护涂层复合电镀工艺在航空工业等领域的应用。镀层热处理工序的取消将给被镀覆工件制造工序的设计带来极大的便利。

虽然国内有关 MCrAlY 涂层复合电镀技术研究的公开研究报道一直较少,但从专利申请上来看,也侧面反映了国内学者对 MCrAlY 涂层复合电镀技术的重视,体现了复合电镀工艺在 MCrAlY 等高温防护涂层制备方面的重要意义。

4 复合电镀 MCrAlY 工艺发展与应用展望

总体看来,目前国外复合电镀 MCrAlY 工艺已日臻发展成熟,Praxair、Parker 等国外公司都发展了包含 MCrAlY 涂层在内的多种复合电镀涂层产品,并形成了 Tribomet、TriCom 等丰富的产品系列,在航空发动机燃烧室、加力燃烧室、轴承、涡轮、压缩机等部位的许多零件上得到了应用,形成了稳定的复合电镀配套生产线与专业技术团队,并对有关技术严格保密。在复合电镀 MCrAlY 工艺研究发展的同时,国外研究人员还同时进行着 MCrAlY 复合镀层功能拓展研究,开

发了高温耐磨抗氧化、高温减摩抗氧化等多功能复合电镀涂层产品。

复合电镀 MCrAlY 目前在国内仍处于实验室研究阶段。由于缺少实际应用需求,近年来对复合电镀 MCrAlY 技术的相关研究进展非常缓慢。随着国外复合电镀 MCrAlY 技术在航空发动机热端部件的广泛应用并展现出优异的服役性能,国内相关单位已开始重视复合电镀 MCrAlY 技术的发展与应用,在发展复合电镀 MCrAlY 技术与产品的道路上,对国外相关技术发展道路进行借鉴显得十分必要。未来复合电镀 MCrAlY 技术在我国航空、船舶、电力、汽车等工业领域会得到越来越多的应用,为我国航空发动机、地面燃机等性能的提升贡献力量。

参考文献

- [1] Zhang Y, Witman J C. 2nd quarterly report April-June 2018 AESF research project. R-119 Electro-codeposition of MCrAlY Coatings for Advanced Gas Turbine Application. 2018.
- [2] Goward G W. Progress in coatings for gas turbine airfoils[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108: 73-79.
- [3] 唐健江,白宇,张平,等.热障涂层体系中 MCrAlY 合金粘接层结构设计及高温氧化行为研究[J].热喷涂技术, 2015(2): 22-33.
- [4] 章德铭,任先京,韩媛媛,等.YPSZ 陶瓷粉末在热喷涂过程中的有限元模拟[J].热喷涂技术, 2010(4): 41-44.
- [5] 于月光,任先京,章德铭,等.高温可磨耗封严涂层用团聚型复合粉末及其制备方法:中国,CN 103706784 A[P]. 2014-01-01[2014-04-09].
- [6] 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(2): 6-11.
- [7] Tao C, Wang L, Song X. High-temperature frictional wear behavior of MCrAlY-based coatings deposited by atmosphere plasma spraying[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2017, 24(2): 222-228.
- [8] Lugscheider E, Herbst C, Zhao L. Parameter studies on high-velocity oxy-fuel spraying of MCrAlY coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108: 16-23.
- [9] Weisenburger A, Rizzi G, Scrivani A, et al. Pulsed electron beam treatment of MCrAlY bondcoats for EB-PVD TBC systems part 1 of 2: Coating production[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202(4): 704-708.
- [10] Kubaszek T, Pytel M, Góral M. The influence of LPPS process parameters on porosity and microstructure of MCrAlY coatings[J]. Materials Science Forum, 2016, 844: 181-186.
- [11] Bates B L, Witman J C, Zhang Y. Electrolytic co-deposition of Ni-CrAlY composite coatings using different deposition configurations[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2016, 31(9): 1232-1237.
- [12] Singheiser L. High-temperature protective coating: U.S. Patent 4, 973, 445[P]. 1988-11-28[1990-11-27].
- [13] Honey F J, Kedward E C, Foster J. Overlay coating: U.S. Patent 4, 810, 334[P]. 1988-03-24[1989-03-07].
- [14] Kedward E C, Addison C A, Honey F J, et al. Processes for the electrodeposition of composite coatings: U.S. Patent 4, 305, 792[P]. 1980-08-20[1981-12-15].
- [15] Honey F J, Kedward E C, Wride V. The development of electrodeposits for high-temperature oxidation/corrosion resistance[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, 1986, 4(6): 2593-2597.
- [16] Foster J, Kedward E C, Honey F J, et al. Metallic protective coatings and method of making: U.S. Patent 4, 789, 441[P]. 1988-12-6.
- [17] Honey F J, Kedward E C, Foster J. Overlay coating: U.S. Patent 4, 810, 334[P]. 1989-3-7.
- [18] Lenz W, Sander H, Moeller D. Production of coatings: U.S. Patent 4, 578, 426[P]. 1984-06-25[1986-03-25].
- [19] Mercier S, Giovannetti I, Josso P, et al. Analysis of the co-deposition of CrAlYTa particles with nickel by an electrolytic-electroless route: The influence of solution and hydrodynamic parameters[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(1-2): 120-128.
- [20] Taylor T A, Walsh P N. Thermal expansion of MCrAlY alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177: 24-31.
- [21] Taylor T, Foster J. Thermal expansion of Tribomet MCrAlY coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(7): 3819-3823.
- [22] Zhang Y. Electrodeposited MCrAlY Coatings for Gas Turbine Engine Applications[J]. Jom, 2015, 67(11): 2599-2607.
- [23] 耿学洪.复合电镀 NiCrAlY 涂层及其高温氧化行为的研究[D].中国科学院金属腐蚀与防护研究所,中国科学院金属研究所,1992.
- [24] 胡武生.复合电镀 MCrAlY 涂层的研制及几种高温合金抗氧化和热腐蚀性能的研究[D].沈阳:中国科学院金属研究所,1997.
- [25] 刘光明,刘德强,汪元奎,等.T91 钢表面复合电沉积 Ni/CrAl 镀层的工艺研究[J].表面技术, 2012, 41(1): 68-70.
- [26] 陈为为,林翔,陈德华,等.一种 MCrAlY 合金涂层的制备方法:中国,CN 104099657[P]. 2014-06-25[2014-10-15].
- [27] Zhang Y, Peng X, Wang F. Development and oxidation at 800 C of a novel electrodeposited Ni-Cr nanocomposite film[J]. Materials Letters, 2004, 58(6): 1134-1138.