基于大气等离子喷涂的镍铬基粉末制备及其涂层组织结构

胡伟[1,2]，张振宇[1]，梁补女[1]，胡春霞[1,2]，龚成功[1]，陈百明[1]，司凤娟[2]

（1. 兰州工业学院，甘肃 兰州 730050; 2. 兰州理工大学，甘肃 兰州 730050）

摘要：以高能球磨后的镍基合金、银、氟化物共晶复合粉末为原料，采用喷雾干燥和烧结技术制备了粒径为20~110μm 的热喷涂喂料，利用等离子喷涂技术制备了镍基复合涂层。分析了喂料粒子物理性能及涂层的微观组织结构。结果表明：造粒后的粉末球形度较好，流动性大为提高。造粒烧结处理过程中，随着温度增加，粉末的流动性和松装密度均提高。经 800℃热处理烧结后形貌圆整光滑，密实，平均粒径为 32.92μm，松装密度为 1.37g/cm^3，流动性为 12.18s/50g，适合用作热喷涂喂料。制备的涂层为典型的层状结构，厚度约为 320μm。涂层总体比较致密，局部存在孔洞，涂层孔隙率约 3.6%。所含物相为 NiCr、Ni_3Al、NiAl、Ag，BaF_2、CaF_2 等相，喷涂过程中未见新物相生成。

关键词：团聚造粒；流动性；热喷涂喂料；等离子喷涂；层状结构

中图分类号：TG174.4 文献标识码：A **文章编号**：1674-7127（2019）06-0007-07

DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2019.02.007

Preparation of Nickel-Chromium Based Powder and Microstructure of Its Atmospheric Plasma Spraying Coating

Wei Hu[1,2], Zhenyu Zhang[1], Bunv Liang[1], Chunxia Hu[1,2], Chenggong Gong[1], Baiming Chen[1], Fengjuan Si[2]

(1. Lanzhou Institute of Technology, Lanzhou, China, 730050;
2. Lanzhou University of Technology, Lanzhou, China, 730050)

Abstract：The high-energy ball-milled nickel-based alloy with silver and fluoride eutectic composite powders were used as raw materials to prepare thermal spray materials with particle size of 20~110μm by spray drying and sintering technology. Nickel-based composite coating was prepared by plasma spraying technology. The physical properties of the feed particles and the microstructure of the coating were analyzed. The results show that the powder after granulation has good sphericity and the fluidity. As the temperature increases during the granulation and sintering process, the fluidity and bulk density increased. After heat treatment at 800℃, the morphology of powder are round and smooth, with the average particle size of bulk density of 1.37 g/cm^3, and fluidity of 12.18 s/50 g, respectively, which is suitable for thermal spray feeding. As-coating with typical layered structure and the thickness of it is about 320μm. The porosity of the coating is about 3.6%. The phase contained is NiCr, Ni_3Al, NiAl, Ag, BaF_2 and CaF_2, etc. No new phase is formed during the spraying process.

Key words: Agglomeration Granulation; Fluidity; Thermal Spraying Feed; Plasma Spraying; Layered Structure

第一作者：胡伟（1984-），男，硕士，讲师， E-mail：394998046@qq.com。

基金项目：2018 年度甘肃省高等学校科研项目 (2018A-126)；2017 年度兰州工业学院青年科技创新项目 (17K-001)；兰州市人才创新创业项目 (2017-RC-50)；兰州工业学院“开物”科研团队支持计划 (2018KW-11).

0 引 言

高温固体自润滑材料和技术不仅是当前摩擦学领域的前沿课题，也是高技术领域（如箔片空气轴承）的关键技术，箔片轴承已经成功应用于航空航天高速转动机械 [1-2]，美国 NASA 格林研究中心于 1995~1997 年在 PS300 的基础上研制成功耐高温（室温 ~650℃）箔片空气轴承的 PS 系列涂层 [3]，但该系列涂层中润滑相尺寸较大，尺寸为 5-15μm，且分布不均匀 [4]。这种大尺寸相在制备涂层的沉积过程和涂层后续使用过程中，容易因热膨胀系数的不同而与基体之间产生裂纹，以致在使用中过早地剥离脱落而失去润滑作用，并且等离子喷涂层中将不可避免地产生较大的热应力 [5]，文献 [6] 表明，涂层中的自润滑相粒子尺寸显著细化时，涂层的耐摩擦磨损性能及力学性能都有显著提高 [7]。

高能球磨能够制备组织均匀的复合粉体。可以实现机械合金化，使得硬质颗粒在软质颗粒内部均匀弥散，还可以使球磨粉体中存在大量晶格畸变和基体缺陷，从而使得粉体在喷涂过程中易于熔化 [8]。高能球磨后的粉料（一次粒子）为超细粉体，易自发团聚，且角形的氟化物共晶不利于流动，造成热喷涂送粉困难，需要二次造粒。

团聚烧结法是目前制备热喷涂粉末较常用的造粒方法，该法制备的颗粒具有窄的尺寸分布，良好的流动性，可控形貌和成分等优点 [9-10]。主要包含两个过程：1) 将原料粉末与有机粘结剂溶液混合配成料浆，然后喷雾干燥形成含有机粘接剂的固态团聚体颗粒；2) 对所得喷雾干燥粉末进行热处理，去除有机物成分，同时实现初始微颗粒间的固相烧结，即获得可用于热喷涂的粉末。在表征团聚造粒粉末特性的参数中，粉体的松装密度是综合评价热喷涂粉末质量的关键参数 [10]。

等离子喷涂是改善材料表面性能的热喷涂技术之一，采用等离子喷涂技术，基体材料变形小，涂层成分可在较大范围内变化，厚度容易控制 [11]。目前，已有关于使用等离子喷涂超细粉体涂层的报道 [12-13]。

1 试验

1.1 混粉及球磨

将镍基自润滑复合粉末，成分为：Ni72Cr15Mo5Al8(77.5wt.%)，Ag(12.5wt.%)，BaF_2/CaF_2(10wt.%)。原料为国药集团化学试剂有限公司生产的镍粉（200 目），铬粉（250-300 目），钼粉（100-200 目），铝粉（100-200 目），银粉（200 目），自制 BaF_2/CaF_2 共晶粉末（按 68:32 混合后在真空环境下 1050℃烧结 20min 后破碎），按以上名义配方称重混合，置于 QM-3SP2 型高能球磨罐中球磨。球磨参数如下：WC/Co 硬质合金球，250ml 硬质合金球磨罐，球料比 2.5:1.0，转速 250r/min，采用氩气保护，球磨 8h 得到复合材料原始粉末（以下简称 NAF）。

1.2 喷雾造粒及烧结

将球磨得到的 NAF 复合粉末置于 2wt% 的 PVA 溶液中，采用超声分散 30min 后置于 SL-2 型搅拌式球磨机中球磨，磨球为 Φ10mm 的氧化锆陶瓷球，球料比 3:1。球磨 2h 后，获得组分均匀的浆料，再采用 LX-5 型离心造粒喷雾干燥机将浆料进行喷雾造粒；具体参数为：进口温度 230℃，出口温度 120℃，离心转盘 18000r/min；最后将喷雾干燥粉末置于氧化铝瓷舟中，置于 GSL1600X 真空管式炉中烧结 1h，氮气保护。烧结温度分别为 700℃、800℃、900℃，升温速率为 2℃ /min，得到 NAF 复合粉末的团聚造粒颗粒。用 Mastesizar-2000 激光粒度测试仪测试其粒度。

1.3 粉末物理性能的测试与表征

采用 GB1482-84 标准，用霍尔流量计测定 NAF 粉末的流动性。松装密度采用标准漏斗法进行测试。上述测量值均取三次的平均值。利用扫描 Quanta FEG-450 和 JSM-6700F 电子显微镜观察其形貌与结构。

1.4 涂层制备

预先将 1Cr18Ni9Ti 不锈钢加工成 Φ20×5mm 的原片试样，经丙酮超声清洗后喷砂粗化。采用 DH-2080 等离子喷涂设备在喷砂后的试样表面制备 NAF 涂层，喷涂工艺参数见表 1。喷涂前利用喷枪射流将基体预热至 150~200℃。

表 1 等离子喷涂工艺参数

Table 1 Plasma spraying parameters

涂层名称	电压 /V	电流 /A	Ar 流速 /(L/min)	H_2 流速 /(L/min)	喷涂距离 /(mm)
NAF	140V	370	130	7	100

2 结果及分析

2.1 粉末团聚造粒前后形貌

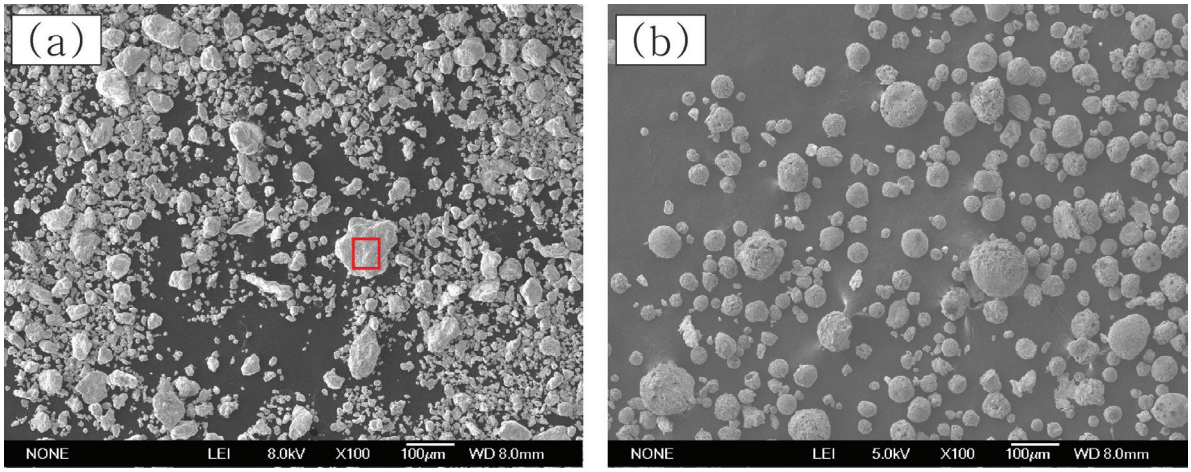


图 1 团聚造粒前后粉末 SEM 形貌：(a) 造粒前原始粉末；(b) 团聚造粒后粉末

Fig.1 SEM morphology of powder before and after agglomeration granulation: (a) Raw powder before agglomeration, (b) Powder after agglomeration

从图 1(a) 为经 8 h 高能球磨处理的混合粉末，高能球磨过程中混合粉末颗粒经与磨球间不断的碰撞后形貌规则不整，大小不一。图 1(a) 中红色方框为能谱区域，EDS 结果为 F31.33Al2.31Mo2.27Ag1.07Ca17.14Ba34.77Ni11.11(wt%)，表明混合粉末经高能球磨处理后实现了机械活化和合金化，转变为复合粉体 [14]。图 1(b) 为团聚造粒后粉末形貌，可以看出整体球形度较好，表面光滑，大部分粒径在 20-85μm 之间。个别大颗粒粒径在 100μm 左右，这是因为团聚前混合粉末粒径不同，在造粒过程中大颗粒在粘结剂作用下表面粘附细小的粉末所致。个别较大颗粒表面存在清晰可见的孔洞。

2.2 烧结温度对团聚粉末的影响

团聚的粉末颗粒（二次颗粒），由不规则的一次颗粒在粘结剂作用下相互粘结而成，为了将有机粘结剂去除并提高粒子内聚强度，需要对团聚后的粉末进行适当的烧结处理。图 2 为相应的热处理工艺曲线。团聚粒子经氮气气氛保护，在真空管式炉中经 600℃初始保温后再加热至 700，800，900℃不同温度处理 1h。

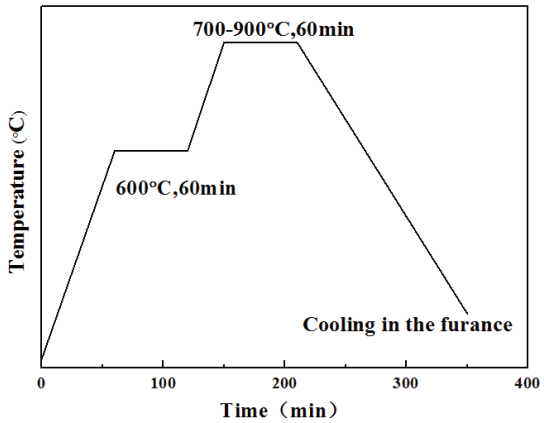


图 2 团聚造粒后粒子的热处理曲线

Fig. 2 Heat treatment curve of particles after agglomeration

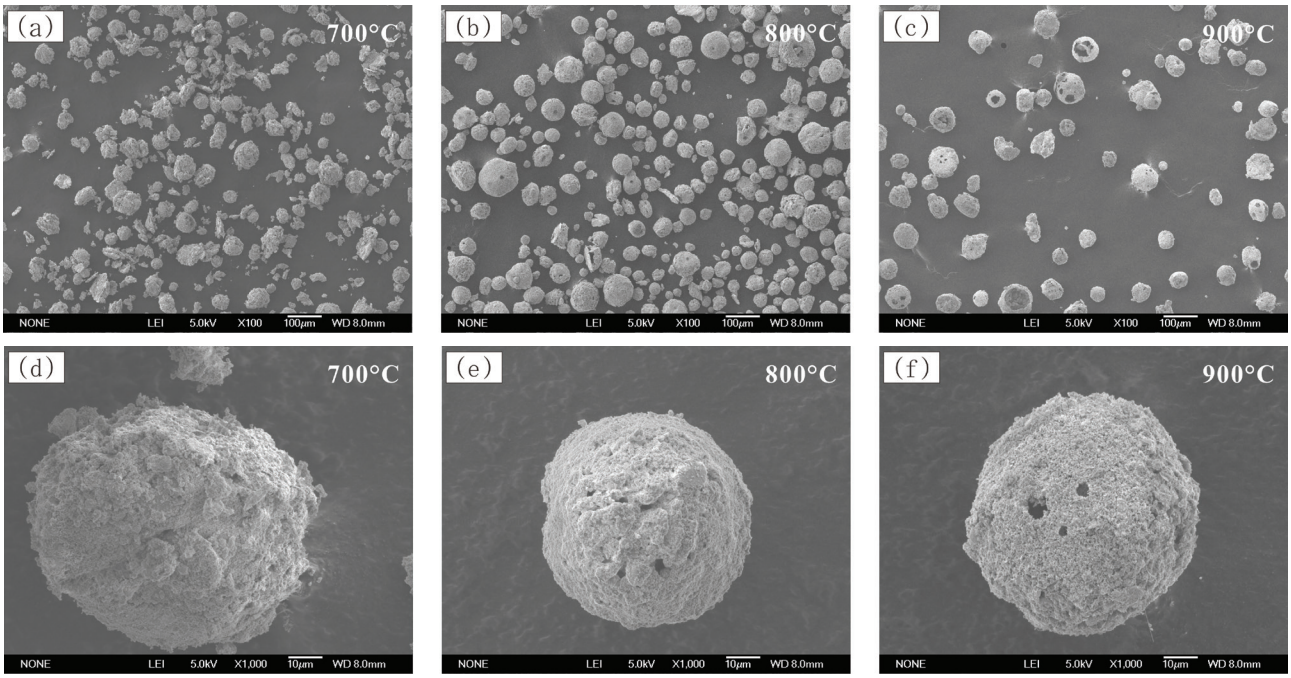


图 3 不同温度烧结后粉末 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphology of powder after sintering at different temperatures

从图 3 (a)、(b)、(c) 可以看出, 不同烧结温度下, 颗粒形貌不同。700℃烧结处理后，粉末球形度较差并出现了大量破碎颗粒；经 800℃烧结处理后，粉末粒子表面光洁且球形度良好；经 900℃热处理后部分粒子出现破碎，且表面存在明显孔洞。从图 3(d)、(e)、(f) 单个粒子 SEM 形貌照片也可以看出，不同温度烧结后单个粒子的表面光洁度和致密度不同 : 经 700℃和 800℃热处理后颗粒表面相对疏松，表面可见团聚前不规则的一次颗粒；经 900℃处理后颗粒表面最光滑，致密度最高，表面出现孔洞的原因是：在较高的温度下，颗粒表面物质迅速发生迁移，形成致密结构，颗粒内的结晶水产生的水蒸气不能及时排出，造成内部气压增大，从而粉末球壳出现表面破裂，形成“ 破损型 ” 空心球壳；温度越高，球壳破碎的越多 [15]。这种空心粉的存在减少了喷涂过程中的热传导，影响了粒子的熔化，而且颗粒内部的气体在冷却过程中难以排除，最终在涂层内部形成空隙，影响了致密度和结合强度，因此在粉末的制备过程中应予以避免。

2.3 烧结前后粉末的物理特性

表 2 为粉末团聚前后的物理特性。造粒前，复合粉末不具有流动性。松装密度为 3.168 g/cm^3。造粒后，松装密度减小为 1.43 g/cm^3，流动性变化明显，为 12.42s/50g。一般来说，热喷涂所用的合金粉末的流动性约为 20-45s/50g[16]。烧结处理的过程中，随着温度的升高，松装密度出现了小范围的增加，流动性逐渐增强。其中，经 800℃烧结后粉末其松装密度较 700℃烧结后的提高了 6.2% 和 4.4%。

表 2 造粒前后及热处理后粉末物理特性

Table 2 Physical properties of powder before and after granulation and heat treatment

物性	造粒前	造粒后	700℃	800℃	900℃
松装密度 g/cm^3	3.168	1.43	1.35	1.37	1.41
流动性 s/50g	差，不可测	12.42	12.38	12.18	11.61

2.4 热处理前后粉末的粒度分布

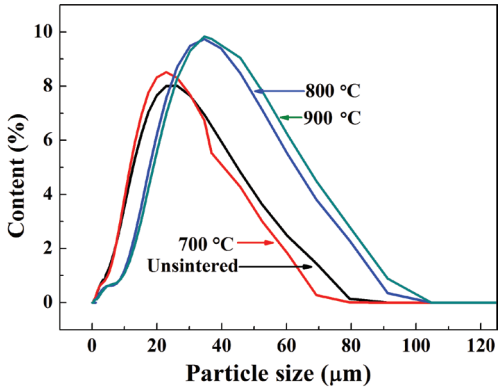
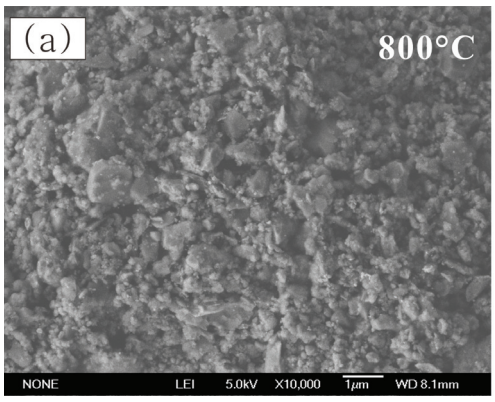


图 4 烧结前后粉末粒度分布曲线

Fig. 4 Powder particle size distribution curve before and after sintering

图 4 为团聚造粒后二次粒子烧结前后的粒度分布曲线，可以看出烧结前粉末的平均粒度为 22.77μm，随着加热温度的升高，粒度分布曲线先略向左偏移后又向右偏移，粉末平均粒径先减小后增大。其主要原因如下：团聚造粒后的粒子在 700℃烧结处理时，大量粒子出现破碎，所以较未烧结的粒子，平均粒径出现下降，曲线往左偏移；经 800 和 900℃烧结时，一方面随着温度升高，颗粒内外压力差增大，导致颗粒体积膨胀，粒径增加；另一方面，高温促进了粒子之间的扩散、团聚，导致单个粒子内部致密的结构出现空隙（见图 5a 和 b 图），变得疏松，粉末整体松装密度减小，平均粒径增大，曲线出现了右移。较宽的颗粒尺寸分布导致颗粒间间隙较大，可以容纳更多的填充物，增加了平均配位数，导致颗粒间的摩擦力增加[17]。经 800℃热处理后颗粒具有相对最佳的球形度及形貌，适合做热喷涂喂料。



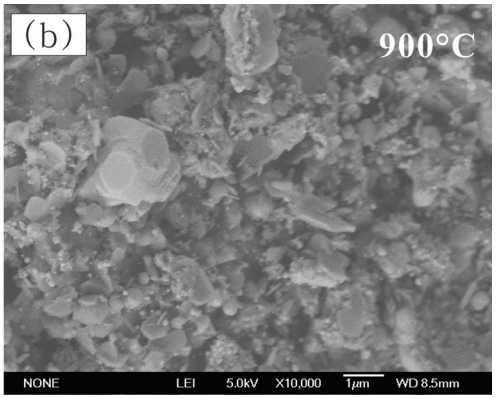


图 5 高温烧结处理后粉末粒子内部形貌：(a)800℃ , (b)900℃

Fig. 5 Internal morphology of powder particles after sintering：(a)800℃ , (b)900℃

2.5 造粒粉末及涂层物相分析

图 6 为造粒烧结后的喷涂粉末及等离子制备的涂层 XRD 衍射分析。涂层中有 NiCr、Ni_3Al、NiAl、Ag，BaF_2、CaF_2 等物相，可以发现各组分的衍射峰与喷涂粉末的衍射峰存在很好的对应关系，表明涂层较好地保留了喷涂喂料的组分。涂层的各衍射峰均出现不同程度的宽化，表面喷涂后晶粒发生了细化。涂层中氟化物峰强明显下降，这是由于其共晶密度与其他组分存在一定的差异，在喷涂过程中一部分氟化物以浮粉的形式损失[18]。

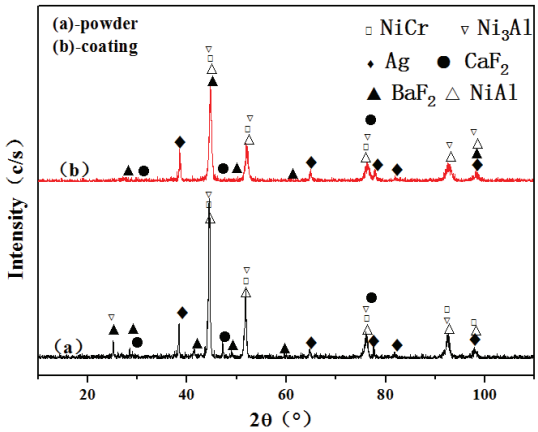


图 6 造粒后粉末及等离子制备的涂层 XRD 衍射图谱

Fig. 6 XRD diffraction pattern of powder prepared by agglomeration and plasma

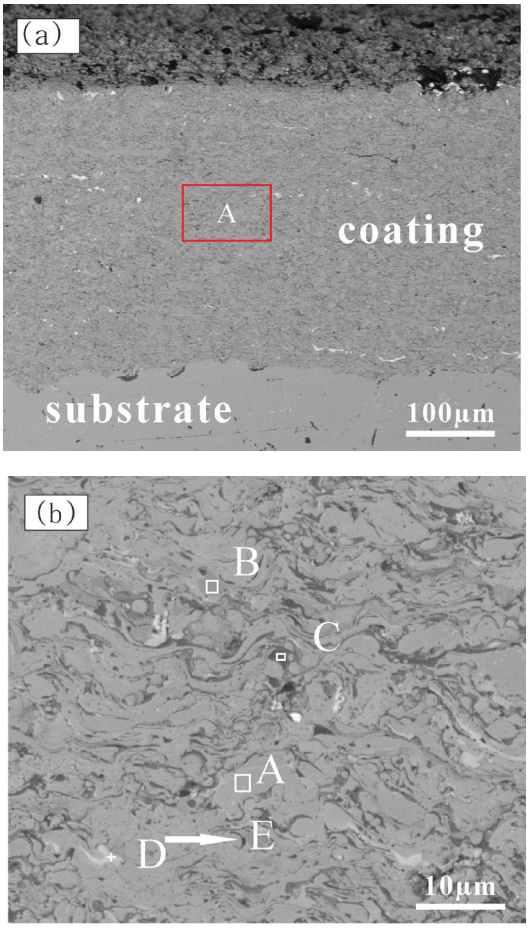


图 7 涂层形貌照片

Fig.7 SEM topography photo of Coating

图 7 为涂层扫面电镜形貌照片。团聚颗粒在等离子喷涂过程中，经过了加热、加速、变形和冷却等过程形成了典型的层状结构，厚度约为 320μm。涂层总体比较致密，局部存在孔洞。孔洞形成的原因主要有两个方面：一方面，粉末粒子经喷枪射出，粒子壳内的气体在碰撞基体的时刻排出；另一方面，涂层的形成过程是熔融粒子不断堆积的过程，后沉积的粒子和先沉积的粒子之间由于相容性及热膨胀系数存在差异导致熔融粒子冷却堆积过程中产生孔隙。涂层与基底的结合较好，结合处未见明显裂纹。图中 A 区域 EDS 结果为 Ni61.6Cr12.4Mo7.4Al7.1Ag1.5Ba3.1Ca2.6F4.3(wt%)，结合 EDS 分析结果可推测，涂层中浅灰色 A、B 区域为 NiCr、Ni_3Al、NiAl 基体相，深灰色 C 区富含 BaF_2/CaF_2 共晶相，白色 D 区为富 Ag 相区域，黑色 E 区域为孔隙。使用 Image-Pro Plus 6 软件测得涂层孔隙率约为 3.6%。

3 结 论

(1) 以高能球磨后的镍基合金、银、氟化物共晶超细复合粉末为原料，采用喷雾造粒和烧结技术制备了近球形粉末，其粒径为 20-110μm 的热喷涂喂料，利用等离子喷涂制备了镍基固体自润滑复合涂层。分析涂层的微观组织结构。研究结果表明：造粒后的粉末球形度较好，具有一定的流动性。烧结处理过程中，随着温度增加，粉末的流动型和松装密度均提高。经 800℃热处理烧结后形貌圆整光滑，密实，平均粒径为 32.92μm，松装密度为 1.37g/cm^3，流动性为 12.18s/50g，适合用作热喷涂喂料。

(2) 制备的涂层为典型的层状结构，厚度约为 250-300μm。涂层总体比较致密，局部存在孔洞，涂层孔隙率约为 3.6%。所含物相为 NiCr、Ni_3Al、NiAl、Ag，BaF_2、CaF_2 等相，喷涂过程中无新物相生成。

参考文献

[1] 陈祖均，任书芳，王静波，等 . Ti_3SiC_2/PM304 摩擦副的高温摩擦学性能 [J]. 摩擦学学报，2010, 30(2): 123-127.

[2] 薛群基，吕晋军 . 高温固体润滑研究的现状及发展趋势 [J]. 摩擦学学报，1999, 19(1): 91-96.

[3]Dellacorte C, Laskowski J A. Tribological evaluation of PS300: a new chrome oxide-based solid lubricant coating sliding against Al_2O_3 from 25 to 650 ℃ [J]. Tribology Transactions, 1997, 40(1): 163-167.

[4]Wang W. Application of a high temperature self-lubricating composite coating on steam turbine components [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 177: 12-17.

[5]Matejicek J, Sampath S, Gilmore D, et al. In situ measurement of residual stresses and elastic moduli in thermal sprayed coatings: Part 2: processing effects on properties of Mo coatings [J]. Acta Materialia, 2003, 51(3): 873-885.

[6]Fernandez J E, Rodriguez R, Wang Y, et al. Sliding wear of a plasma-sprayed Al_2O_3, coating [J]. Wear, 1995, 181-183(95): 417-425.

[7] 丁春华，王亚平，周敬恩 . 粉末冶金法制备 NiCr 基高温自润滑合金 PM304 涂层 [J]. 金属学报，2006, 42(11): 1212-1216.

[8] 张有茶 , 贾成厂 , 何利民 , 等 . 高能球磨制备 NiCr-Cr_2O_3-BaF_2/CaF_2 复合粉末及其爆炸喷涂层的性能 [J]. 粉末冶金工业 , 2010, 20(2): 1-6.

[9]Stunda-Zujeva A, Irbe Z, Berzina-Cimdina L. Controlling the morphology of ceramic and composite powders obtained via spray drying-A review[J]. Ceramics International, 2017, 43(15): 11543-11551.

[10] 王海滨 , 宋晓艳 , 刘雪梅 , 等 . WC-Co 复合粉的喷雾造粒及松装密度的影响因素 [J]. 中国有色金属学报 , 2012(11): 3241-3248.

[11] 颜建辉 , 张厚安 , 徐红梅 , 等 . 喷涂用 $MoSi_2$ 粉末的制备及其在等离子弧中的熔化特性 [J]. 中国有色金属学报 , 2011, 21(4): 836-842.

[12] 郭永锋 , 丁春华 , 张洪涛 , 等 . 高能球磨制备 PS304 纳米复合粉 [J]. 稀有金属材料与工程 , 2006, 35(12): 1995-1998.

[13]Lin X, Zeng Y, Lee S W, et al. Characterization of alumina-3 wt.% titania coating prepared by plasma spraying of nanostructured powders[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(4): 627-634.

[14]Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling[J]. Progress in Materials Science, 2006, 46(1): 1-184.

[15] 颜建辉 , 唐思文 , 张厚安 . 二硅化钼喷涂粉末的制备及其涂层组织结构 [J]. 无机材料学报 , 2011, 26(2): 203-208.

[16] 张建新 . 等离子喷涂纳米结构 Al_2O_3-13wt.%TiO_2 涂层组织及性能研究 [D]. 天津 : 河北工业大学 , 2007.

[17] 王林忠 , 林韶宁 , 侯予 , 等 . PS304 固体润滑镀层混和粉末流动特性的若干影响因素 [J]. 润滑与密封 , 2005(5): 177-180.

[18] 陈杰 , 周惠娣 , 安宇龙 , 等 . 微滑动条件下 PS304 涂层与 Si_3N_4 配副的摩擦学性能研究 [J]. 润滑与密封 , 2011, 36(9): 38-42.

（上接 30 页）

硬度、结合强度和飞行粒子状态的研究，分析了等离子喷涂工艺参数对 AlSi-hBN 封严涂层组织和性能的影响规律，并得到以下结论：

(1) 在送粉量和喷涂距离恒定条件下，随着喷涂功率由 22kW 增加到 34kW，飞行粒子温度和速度均增加，颗粒的熔化效果提升，增加了涂层致密化程度，涂层的孔隙率下降，硬度和结合强度提高，在高温、高速等离子焰流中轻质的 BN 颗粒易被吹散，涂层中 BN 含量降低。

(2) 在喷涂功率和喷涂距离恒定条件下，随送粉量由 30g/min 增加到 50g/min，飞行粒子温度和速度均降低，粒子熔化效果变差，BN 烧损减少、含量升高，颗粒之间堆叠搭接产生孔隙的几率增大，涂层孔隙率增加，硬度和结合强度降低。

(3) 随着喷涂距离的增加，颗粒获得更好的熔化效果, 而飞行速度显著下降, 涂层的孔隙率提高, 硬度和结合强度降低，表明在喷距增加过程中速度的影响大于温度的影响。颗粒速度低，不易导致 BN 吹散，其含量逐渐提高。

参考文献

[1] 漆文凯 , 陈伟 . 某型航空发动机高压涡轮叶尖间隙数值分析 [J]. 南京航空航天大学学报 , 2003, 35(1): 63-67.

[2] Novinski E R. The design thermal sprayed abradable sealcoating for gas turbine engines[C]//.Proceedings. Proceedings of 4th National Thermal Spray Conference. USA,1991: 451-454.

[3] 易茂中 , 张先龙 , 郑济宏 . 可磨耗封严涂层及其性能评价 [J]. 航空制造技术 ,1998,3: 3-5.

[4] 于月光 , 侯伟鹜 , 尹春雷 , 等 . 可磨封严涂层材料喷涂过程中石墨含量变化研究 [J]. 热喷涂技术 , 2009, 1(1): 20-24.

[5] 张娜 , 宣海军 , 卢斌 , 等 . 封严涂层可磨耗性测试用高温超高速可磨耗试验装置 [J]. 中国表面工程 , 2017, 30(3): 139-147.

[6] 易茂中 , 何家文 . 可磨耗封严涂层粉料喷涂工艺及基本性能的研究 [J]. 粉末冶金技术 ,1999, 17(1): 29-35.

[7] 赵丹 , 赵忠兴 , 杨景伟 . 封严涂层的性能评价及研究进展 [J]. 航空科学技术 , 2001, 4: 17-20.

[8] 陈志坤 , 刘自敬 , 朱晖朝 , 等 . 界面接触温度对等离子喷涂封严涂层性能的影响 [J]. 中国表面工程 , 2012, 25(6): 73-77.

[9] 程旭莹 , 章德铭 , 刘建明 , 等 . 不同粘结剂制备的铝硅氮化硼复合粉末材料及封严涂层性能研究 [J]. 热喷涂技术 , 2015, 7 (1) : 56-61.

[10] 黄春 , 闫坤坤 , 王文东 , 等 . 喷涂工艺参数对 Y_2O_3 飞行粒子状态及涂层性能的影响 [J]. 热加工工艺 ,2013, 24: 141-144.