大气等离子喷涂和超音速火焰喷涂制备的 CoMoCrSi 涂层组织结构和性能

黎红英，罗朝勇，谢善，刘雅朋

中国航发航空科技股份有限公司

摘要：本文采用大气等离子 (APS) 和超音速火焰 (HVOF) 两种喷涂工艺制备了高硬度、高结合强度 CoMoCrSi 耐磨涂层，并进行了性能和成本对比分析。结果表明，通过参数优化后，APS 制备的 CoMoCrSi 涂层硬度 86HR15N，464HV_{300gf}，结合强度 45MPa；HVOF 制备的 CoMoCrSi 涂层硬度 89HR15N，699HV_{300gf}，结合强度 69MPa。HVOF 制备的 CoMoCrSi 涂层，组织和各项性能均优于 APS。XRD 检测显示 HVOF 涂层为非晶态，APS 则为晶态和非晶态，这可能与两种喷涂方式不同冷速有关。非晶态组织的出现，也可印证涂层性能的优异。APS 生产效率为 HVOF 的 2 倍，每小时喷涂成本为 HVOF 的 80%。两种工艺各有优势，可针对不同应用环境和需求选择合适的工艺。

关键词：APS；HVOF；高结合强度；CoMoCrSi 涂层

中图分类号：TG174.4　文献标识码：A　**文章编号**：1674-7127(2020)03-0010-07

DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2020.01.010

Microstructures and Properties of CoMoCrSi Coatings Sprayed by HVOF and APS

Hongying Li, Chaoyong Luo, Shan Xie, Yapeng Liu

Aecc Aero Science and Technology Co., Ltd.

Abstract: Properties and cost comparison have been studied on high bond strength and high hardness CoMoCrSi coatings sprayed by APS and HVOF. The results show that, properties of CoMoCrSi coating sprayed by APS can be 86HR15N, 464HV_{300gf}, and bond strength 45 MPa. Properties of CoMoCrSi coating sprayed by HVOF can be 89 HR15N, 699 HV_{300gf}, and bond strength 69 MPa. The microstructures and properties of HVOF-sprayed coating were significantly better than APS-sprayed coating. CoMoCrSi coating sprayed by APS is amorphous and crystal composite structure,and HVOF-sprayed coating presents a complete amorphous structure according to XRD results. However, APS production efficiency is twice of HVOF with 80% cost. The two spraying methods have their own advantages, which can be chosen according to different application environments and needs.

Key words: APS; HVOF; High bond strength; CoMoCrSi coating

0 引言

Tribaloy 系列合金是一种典型的 Co 基体+Laves 相的两相钴基合金。Co 基体保证韧性，Laves 相保证其硬度。Tribaloy 系列合金最常用的为 T800 和 T400[1-3]，这两种合金涂层粉末，

第一作者：黎红英 (1983-)，女，硕士研究生，研究员级高级工程师，E-mail:89501611@qq.com。

也广泛用于航空航天飞行器热喷涂中。T800—CoMoCrSi 涂层是一种高 Co、高 Mo、高 Cr 的合金涂层，具有优异的耐腐蚀、抗氧化和耐磨损的高温性能，可以在 800℃以下长期稳定使用 [4-8]。采用 T800 涂层进行表面强化的工艺主要为堆焊工艺与激光熔覆技术，APS 和 HVOF 相关研究不多 [9-11]。该涂层在 GE、PW 等国外先进民用航空发动机上已获得广泛应用，国内民用发动机尚未正式使用。而由于该涂层成分复杂，对参数的敏感度高，导致喷涂参数可调整范围小，难以同时达到高结合强度、高硬度等要求，一直被誉为最难喷涂的涂层之一。王长亮等采用超级爆炸喷涂制备的 CoMoCrSi 涂层，涂层硬度 661HV_{300gf}，结合强度 63.3MPa；陈雄伟等采用超音速火焰喷涂 CoMoCrSi 涂层，HR15N 达到 92.3 时，结合强度为 47.2MPa；APS 喷涂，HR15N 达到 88.8 时，结合强度为 28.7MPa [12-14]。HVOF 喷涂和 APS 喷涂难以同时达到高结合强度、硬度。CoMoCrSi 涂层一般用于涡轮叶片、燃油喷嘴、燃烧室部件等的修复和飞机发动机转轴和密封圈区域，服役环境恶劣，多采用 APS 喷涂，部分对涂层致密性要求更高的零件则采用 HVOF 喷涂，两种工艺各有优劣。

本文采用 APS 和 HVOF 两种工艺制备了 CoMoCrSi 涂层，并对比了其组织和性能差异、生产效率和成本。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验粉末采用 Metco 公司生产的 Metco68F-NS-1 合金粉末，粒度为 20~45μm，主要成分、粒度组成见表 1 和表 2。试片材料选择 Incol 718，金相试样和硬度试样的尺寸为 25.4mm×25.4mm×2.5mm，粘接拉力强度试样的尺寸为 φ25mm×6mm。

表 1 Metco68F-NS-1 材料主要成分组成
Table 1 Chemical composition of Metco68F-NS-1 powder

主要元素	Co	Cr	Mo	Si
质量百分比 (100%)	49.4	17.55	28.6	3.5

表 2 Metco68F-NS-1 粉末粒度组成
Table 2 Size distribution of Metco68F-NS-1 powder

粒度分布	>45μm	20μm~45μm	<45μm
重量百分比 (100%)	0.1	64.6	99.9

1.2 试验方法和内容

分别采用 APS 和 HVOF 制备 CoMoCrSi 涂层。APS 喷涂设备采用 Praxair 公司生产的 3620 型，喷枪为 SG-100，HVOF 喷涂设备采用美国 Deloro Stellite 公司生产的 Jet-Kote Ⅲ型，喷枪为 JK3000。采用 ABB 机械手自动喷涂。气体采用高纯度的 Ar、H_2 和 O_2，送粉气体为氩气。喷涂前先用丙酮清洗试样表面，然后再采用自动吹砂机对试样表面进行粗化处理，砂粒选用 60# 的棕刚玉。

采用 WDW-100 拉伸试验机根据 ASTMC633 标准检测涂层结合强度；采用 Apreo.s 扫描电镜 (SEM) 和能谱分析仪 (EDS) 试样涂层断口形貌及成分进行分析；采用图像分析法测量涂层孔隙率，为 10 次测量的平均值；氧化物含量采用图像分析法测量，为 10 次测量平均值；采用 LM-700AT 显微硬度计测量涂层显微硬度，载荷为 300g，加载时间为 10s，测量结果为十点平均值；采用 M4R025G3 硬度计测量表面洛氏硬度，载荷为 HR15N，为十点测量平均值。

2 试验结果和分析

2.1 APS 和 HVOF 喷涂 CoMoCrSi 涂层的微观组织

从表 3 和图 1 中可以看出，APS 的涂层孔隙率较低，小于 5%，HVOF 涂层可低于 1%。APS 涂层的氧化物含量较高，约 20%，而 HVOF 仅 10%。对比图 1(a) 和 (b)，APS 喷涂的涂层层间氧化物含量、长度和宽度明显大于 HVOF 喷涂涂层，从图 2 (a) 和 (b) 可以更明显的看出两种工艺所喷涂层中氧化物形态上的差异。这和两种工艺自身喷涂特点有关。HVOF 喷涂粒子速度快，焰流温度低，在空气中氧化时间短，所以涂层致密，氧化物少；APS 喷涂焰流温度高，粒子速度比 HVOF 喷涂慢，造成氧化物较多，孔隙率偏高。

表 3 APS 和 HVOF 喷涂 CoMoCrSi 涂层的显微组织特性

Table 3 Microstructure characteristics of CoMoCrSi coating sprayed by APS and HVOF

工艺类别	孔隙率 (%)	最大孔径 (μm)	氧化物 (%)	氧化物最大直径 (μm)	未熔颗粒 (%)	未熔颗粒最大直径 (μm)
APS	5	10	20	23	5	25
HVOF	1	5	10	10	1	20

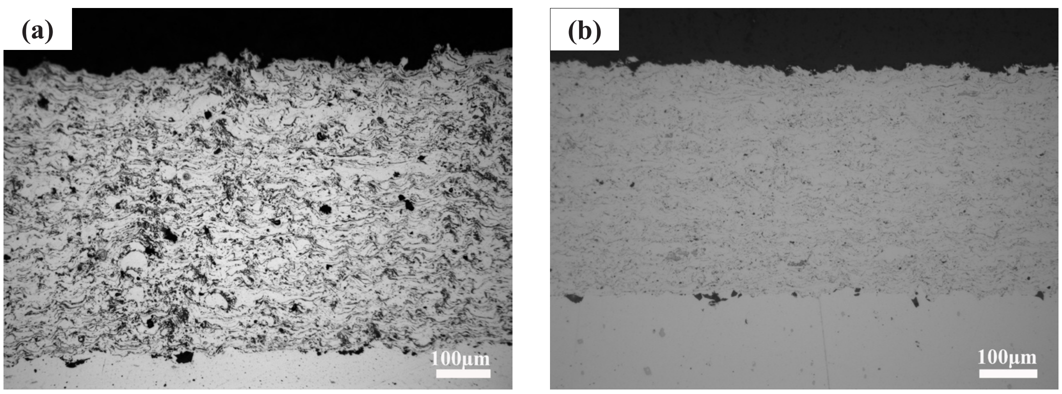


图 1 CoMoCrSi 涂层金相组织：(a) APS; (b) HVOF

Fig.1 Microstructure of CoMoCrSi coatings: (a)APS, (b)HVOF

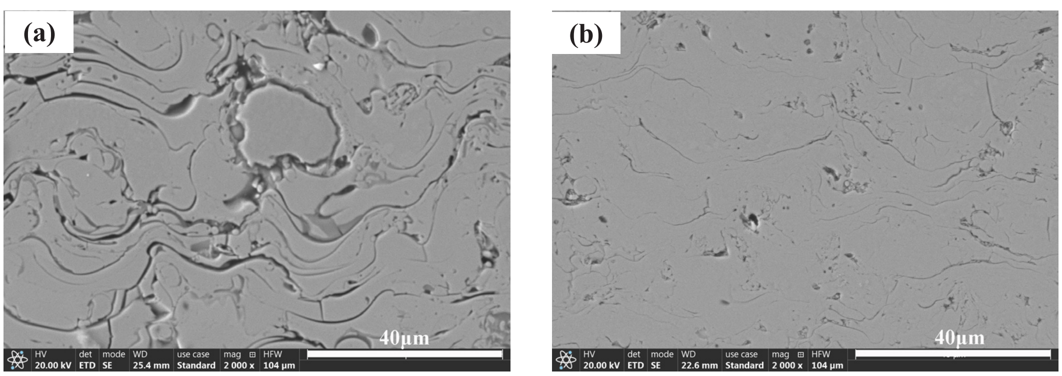


图 2 CoMoCrSi 涂层截面 SEM：(a)APS; (b)HVOF

Fig.2 Section SEM of CoMoCrSi coatings: (a)APS, (b)HVOF

总的说来，APS 喷涂的 CoMoCrSi 涂层垂直于轴向拉力方向的条状氧化物粗大，长度更长，断裂形貌为脆性断裂特征，且含量较高。说明涂层组织中氧化物与正常组织界面面积的增加，所以在较低应力下就能沿氧化物产生微裂纹，微裂纹沿脆性条状氧化物界面快速扩展产生断裂，垂直于轴向拉力氧化物条分布进一步促进裂纹扩展，断面上脆性断裂面积较大。为了提高涂层性能，

APS 涂层应避免产生粗大条状氧化物。HVOF 喷涂的 CoMoCrSi 涂层氧化物含量较少，条状较细且较短，在金属相产生的断裂面积较大，即塑性断裂面积较大，在裂纹的起源应力和扩展阻力方面均大于 APS 涂层。

2.2 APS 和 HVOF 喷涂 CoMoCrSi 涂层的结合强度和硬度

将两种喷涂方式的试片进行拉伸强度和硬度检测，结果见表 4。APS 制备的 CoMoCrSi 涂层结合强度为 45MPa，HVOF 为 69MPa，结合强度比 APS 高了 53%；APS 涂层显微硬度为 464HV_{300gf}，HVOF 为 699HV_{300gf}，比 APS 高了 50%。两种工艺涂层表面洛氏硬度分别为 86HR15N 和 89HR15N，差异不大。

沿拉断的试片截面制备金相试样观察，可见两种工艺的涂层断裂均主要沿条状氧化物分离的方式断开，条状氧化物之间沿金属相裂开，见图 3(a) 和 (b) 箭头所示。

表 4 结合强度和硬度检测结果

Table 4 Test results of bond strength and hardness

喷涂方式	结合强度 (MPa)	HR15N	HV_{300gf}
APS	45	86	464
HVOF	69	89	699

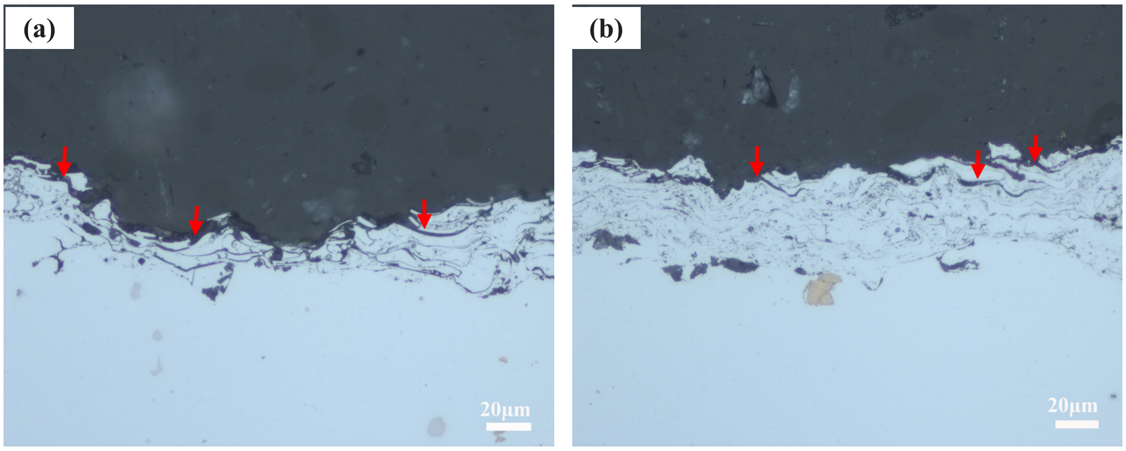
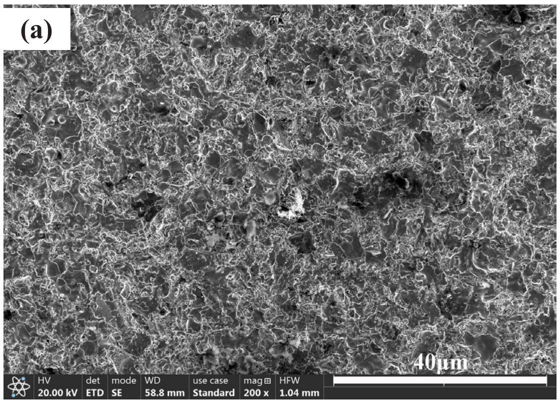


图 3 拉伸断口横截面金相照片：(a)APS; (b)HVOF

Fig.3 Cross-sections of fracture morphology: (a)APS, (b)HVOF

在 Apreo.s 扫描电镜下观察拉伸断口表面，断裂形貌见图 4(a) 和 (b)。从图中可以看出，APS 断面相对于 HVOF 断面，具有更多的灰色块状非晶体断裂形貌，断面光滑，具有沿条状氧化物的脆性断裂特征，该类型断裂特征强度较低，裂纹扩展速度快。而 HVOF 撕裂棱较多，为条状氧化物之间沿金属相的塑性断裂特征，强度较高，裂纹扩展速度较慢。图 5 为断面放大形貌。



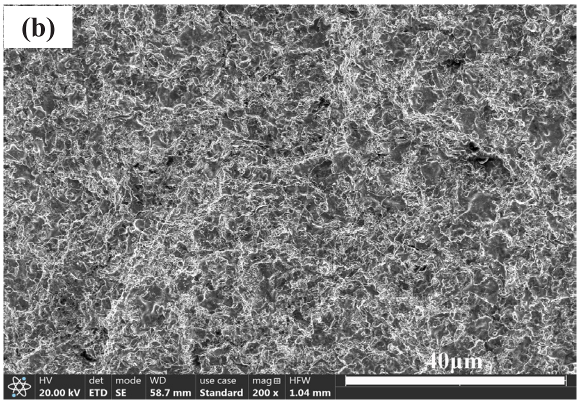


图 4 涂层拉伸断口形貌：(a)APS; (b)HVOF
Fig.4 Fracture morphology of coating:
(a)APS, (b)HVOF

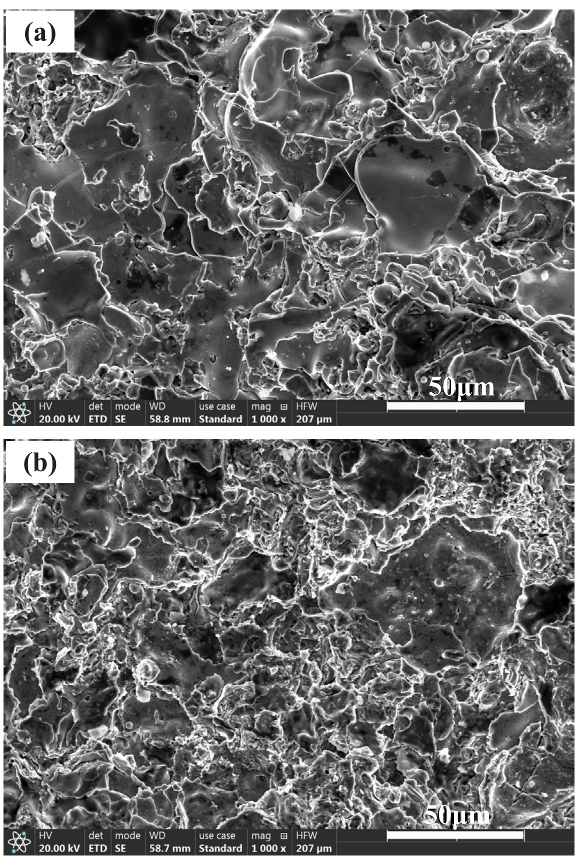


图 5 涂层拉伸断口放大形貌：(a)APS; (b)HVOF
Fig.5 Detailed cross-sectionals fracture morphology of coatings: (a)APS, (b)HVOF

两种涂层的微观硬度压痕形貌见图 6，观察发现，APS 涂层多数压痕形貌不对称，在涂层厚度方向压痕对角线长度沿氧化物层状方向滑移明显，在载荷压力作用下沿氧化物界面裂开趋势明显，导致压痕对角线长度增加，硬度值降低，见图 6(a)。而 HVOF 涂层压痕形貌基本和压头形貌类似，为对称的标准菱形特征，压痕附近开裂现象不明显，少量沿细氧化物条裂开的特征，硬度对角线无异常，见图 6(b)。为了提高显微硬度，制备涂层时应尽量减少粗条状氧化物的形成。

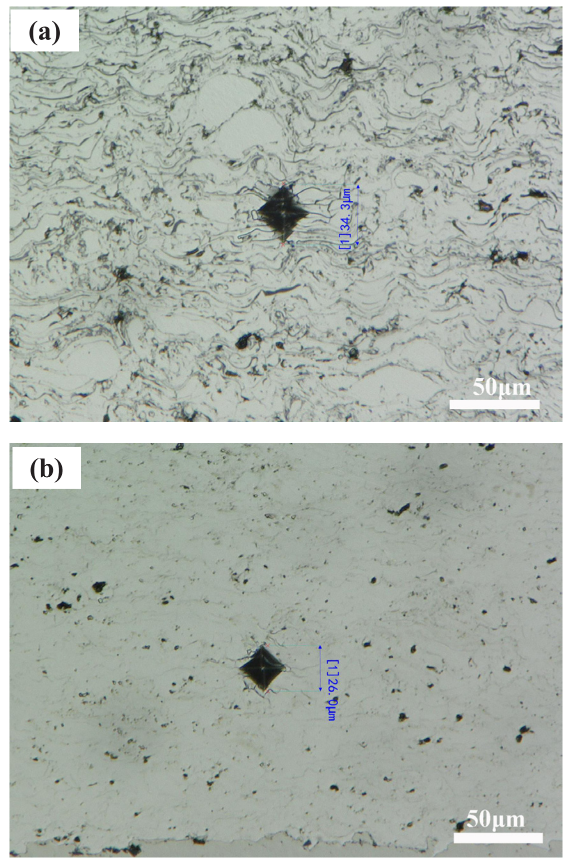


图 6 涂层显微压痕形貌：(a)APS; (b)HVOF
Fig. 6 Morphology of microhardness indentation:
(a)APS, (b)HVOF

2.3 APS 和 HVOF 喷涂 CoMoCrSi 涂层 XRD 分析

图 7 为 APS 和 HVOF 制备的 CoMoCrSi 涂层 XRD 图谱。从图中可以发现，APS 涂层有少量尖锐的衍射峰，为 Co_3Mo_2Si 相，同时有一个较宽的漫射衍峰，为明显的非晶态。Co_3Mo_2Si 是 Laves 相主要成分之一，由钴基固溶体析出大量富 Si 和 Mo 元素形成，为六方密排晶体结构。相比于 APS 涂层，HVOF 涂层 XRD 峰更为宽化，尖锐化程度更弱，这表明 HVOF 制备的 CoMoCrSi 涂层比

APS 的非晶化程度更高，涂层主要由非晶相组成。

分析认为，热喷涂火焰可以完全融化大部分喷涂粉末，但是离开火焰喷涂范围后，粉末颗粒会迅速冷却。如果冷却速率大于涂层合金非晶形成的临界冷速，则会形成非晶，反之形成晶体[15-16]。HVOF 冷却速率大于合金涂层非晶形成的临界冷速，因此 XRD 显示为非晶态。APS 工作温度高于 HVOF，过高的工作温度会导致喷涂粉末撞击基体形成涂层后，仍有大量热量残留在涂层中，基体温度更高，冷却速率低于 HVOF，会导致涂层内部部分晶化，产生了一定量的 Co_3Mo_2Si 相，因此 XRD 显示 APS 涂层非晶程度低于 HVOF。非晶体合金因其成分均匀，不存在晶体缺陷，具有独特而优异的性能，如较高的强度、硬度和优良的耐磨耐蚀性能，能够显著延长工件在恶劣环境下的使用寿命。HVOF 和 APS 制备的 CoMoCrSi 涂层有大量非晶态，正好与其前面的高硬度、高结合强度性能检测结果相呼应。

2.4 APS 和 HVOF 喷涂 CoMoCrSi 涂层生产效率和成本对比

APS 喷涂采用 SG-100 喷枪，主气氩气 50 PSI，辅气氦气 120 PSI，主气孔板 56#，辅气孔板 80#；HVOF 喷涂氢气流量 1420SCFH，氧气流量

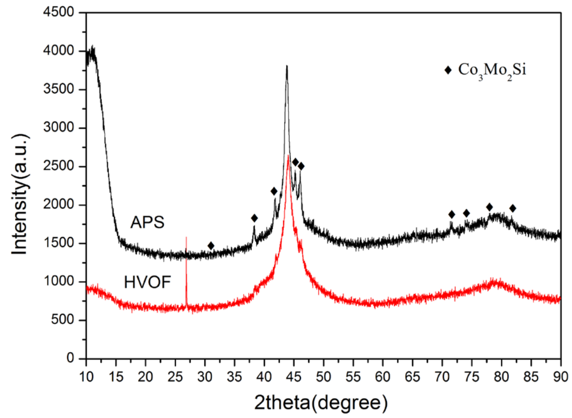


图 7 CoMoCrSi 涂层 XRD 结果
Fig.7 XRD pattern of CoMoCrSi coatings

480SCFH。当喷涂厚度均为 0.40mm 时，沉积速率分别为：APS≈0.01mm/pass；HVOF≈0.005mm/pass。APS 加工消耗成本 ≈1200 元 /h, HVOF 加工消耗成本 ≈1500 元 /h。（注：加工消耗成本包含水、电、气、粉末、备件损耗等）以 A 零件加工为例，零件 A 喷涂厚度为 0.4mm，APS 喷涂时间需要 2.5h，成本为 3750 元 / 件。HVOF 喷涂时间则是 APS 的 2 倍，成本接近 APS 的 3 倍，见表 5。

表 5 不同喷涂工艺对相同零件 A 加工成本对比
Table 5 Comparison of produce cost for two spraying methods

喷涂工艺	沉积速率	加工消耗成本	A 零件加工时间	A 零件加工成本
APS	0.01mm/pass	1500 元 /h	2.5h	3750 元
HVOF	0.005mm/pass	1800 元 /h	5h	9000 元

3 结论

(1) APS 制备的 CoMoCrSi 涂层硬度 86HR15N，464HV_{300gf}，结合强度 45MPa；HVOF 制备的 CoMoCrSi 涂层硬度 89HR15N，699HV_{300gf}，结合强度 69MPa。

(2) APS 制备的 CoMoCrSi 涂层孔隙率小于 5%, HVOF 可低于 1%。但 APS 的氧化物含量较高，约 20%，HVOF 仅 10%。APS 和 HVOF 喷涂的涂层层间氧化物形态上有明显差异。

(3) XRD 检测显示，APS 制备的 CoMoCrSi 涂层有晶态和非晶态，而 HVOF 制备的 CoMoCrSi 涂层主要为非晶态。

(4) 工艺参数优化后的 APS 沉积效率为 HVOF 的 2 倍，每小时的喷涂成本为 HVOF 的 80%。

参考文献

[1] 刘永雄 , 陈欣 , 尹付成 , 等 . Co-Mo-Cr-Si 合金组织及其铝液腐蚀性能 [J]. 中国有色金属报 , 2018, 28(10): 2033-2042.
[2] 赵金福 , 徐红军 , 罗川 , 等 . 钴基耐磨合金 TribaloyT-800 的组织与性能 [J]. 功能材料 , 1998, 10: 873-874.

[3] 朱朝刚 , 张建新 , 燕翙江 , 等 . 等离子喷涂 T800 钴基合金涂层的研究 [J]. 河北工业大学学报 , 2017, 46(1): 77-82.

[4] 李尚平 , 骆合力 , 曹栩 . 铸态 T800 合金及其焊层的组织和高温耐磨性 [J]. 稀有金属材料工程 , 2013, 3(42): 603-605.

[5] 侯宇清 , 高甲生 . 钴基合金等离子喷焊组织结构和性能研究 [J]. 机械工程材料 , 2004, 5(28): 4-7.

[6] 徐锟 , 斯松华 , 何宜柱 . 激光熔覆钴基合金和 Cr_3Cr_2/Co 涂层的组织性能 [J]. 安徽工业大学学报 , 2004, 21(3): 230-240.

[7]Yao M X, Wu B C, Yick S, et al. High temperature wear and corrosion resistance of a Laves Phase strengthened Co-Mo-Cr-Si alloy[J]. Materials science & engineering: A, 2006, 435-436: 78-83.

[8] Xu W, Liu R, Patnaik P C, et al. Mechanical and tribological properties of newly developed Tribaloy alloys[J]. Materials science & engineering: A, 2007, 452-453: 427-436.

[9] 揭晓华 , 宁志坚 , 罗天友 . 气门锥面等离子喷焊司太立钴基合金的组织性能 [J]. 材料保护 , 2007, 12(40): 12-14.

[10] Bolelli G, Lusvarghi L, Montorsi M, et al. Microstructure and tribological comparison of HVOF-Sprayed and post treated M-Mo-Cr-Si(M=Co,Ni)alloy coatings[J]. Wear, 2007, 263(7-12): 1397-1416.

[11] Bolelli G, Lusvarghi L, Barletta M. Heat treatment effects on the corrosion resistance of some HVOF-sprayed metal alloy coatings[J]. Surface&coatings technology, 2008, 202(19): 4839-4847.

[12] 陈宏伟 , 牟治国 , 陈利刚 , 等 . HVOF 和 APS 喷涂 T800 涂层性能研究 [J]. 材料研究与应用 , 2019, 13(2): 119-121.

[13] 王长亮 , 崔永静 , 汤智慧 , 等 . 超级爆炸喷涂镍基涂层高温氧化及摩擦磨损性能 [J]. 装备环境工程 , 2020, 17(1): 90-96.

[14] 朱朝刚 . 等离子喷涂 T800 钴基合金涂层的研究 [D]. 河北工业大学 , 2017.

[15] 黄飞 , 康嘉杰 , 岳文 , 等 . 超音速火焰喷涂制备铁基非晶合金涂层的研究现状 [J]. 材料导报 , 2018, 32(11): 3789-3794.

[16] 解路 , 熊翔 , 王跃明 . 不同热喷涂技术制备铁基非晶涂层的结构和耐磨性能 [J]. 粉末冶金材料科学与工程 , 2019, 24(3): 212-218.

（上接 50 页）

[6] 范丽 , 陈海龑 , 董耀华 , 等 . 激光熔覆铁基合金涂层在 HCl 溶液中的腐蚀行为 [J]. 金属学报 , 2018, 54(7): 1019-1030.

[7] Chen Q J, Hu L L, Zhou X L, et al. Effect of corrosive medium on the corrosion resistance of FeCrMoCB amorphous alloy coating [J]. Advanced Materials Research, 2011, 291-294: 65-71.

[8] Veinthal R, Sergejev F, Zikin A, et al. Abrasive impact wear and surface fatigue wear behavior of Fe-Cr-C PTA overlays [J]. Wear, 2013, 301(1-2): 102-108.

[9] Hou Q Y. Influence of molybdenum on the microstructure and properties of a FeCrBSi alloy coating deposited by plasma transferred arc hardfacing [J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 225: 11-20.

[10] 宋武林 , 周刚 . 铁基合金中对其激光熔覆层组织结构和开裂敏感性的影响 [J]. 激光技术 , 1999, 23(3): 142-145.

[11] 李胜 , 曾晓雁 , 胡乾午 . 合金元素及其含量对铁基合金激光熔覆层性能的影响 [J]. 热加工工艺 , 2006, 35(23): 67-69.

[12] 姚成武 , 徐滨士 , 黄坚 , 等 . 铁基合金激光熔覆层裂纹控制的组织设计 [J]. 中国表面工程 , 2010, 23(3): 73-84.

[13] 周尧和 . 凝固技术 [M]. 机械工业出版社 , 北京 , 1998: 121-122.

[14] 孙有政 , 刘帅 , 李进宝 , 等 . 铁含量对激光熔覆层微结构及性能的影响 [J]. 材料导报 , 2017, 31(2): 75-78.

[15] 张净宜 , 邱长军 , 贺沅玮 , 等 . 不同 Ni 含量铁基激光熔覆层组织和性能的研究 [J]. 表面技术 , 2017, 46(6): 221-225.

[16] 李瑞峰 , 黄坚 , 李铸国 , 等 . 镍含量对激光熔覆镍 – 铁基涂层结构与性能的影响 [J], 中国表面工程 , 2010, 23(2): 56-59.