

含有闭孔的镍基合金涂层微观结构及性能

丁坤英^{1,2}, 于建海¹

(1. 中国民航大学, 天津 300300)

(2. 天津市民用航空器适航与维修重点实验室, 天津 300300)

摘要: 利用等离子喷涂和重熔技术制备多孔型镍基自熔性合金涂层, 采用扫描电镜、显微硬度计、材料试验机、热膨胀仪等设备对涂层的微观组织、热膨胀系数和压缩过程中的力学性能进行分析。结果表明, 涂层中存在封闭孔洞, 大部分呈近似球形, 直径在 30~100 μm ; 孔隙率由 0.53% 上升至 30.6% 时, 涂层材料的弹性模量下降 69.5%, 弹性变形范围上升 68.7%; 在 40~220 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内, 多孔涂层的平均线膨胀系数随着孔隙率的增加而下降。近球形闭孔的存在提升了原有材料的弹性变形范围, 降低了热膨胀系数, 使其可以实现低膨胀、高回弹的功能。

关键词: 镍基合金; 封闭孔洞; 弹性模量; 弹性变形范围; 热膨胀系数

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0219-04

金属多孔材料是一种新型材料, 具有较低的相对密度, 较高的比强度, 同时兼具了吸附、过滤、隔热、隔音、抗冲击等功能, 成为当今材料领域内研究的热点之一^[1-3]。金属多孔材料的孔隙类型主要有开孔型和闭孔型。开孔型材料主要应用其功能材料属性, 可以应用于吸附、过滤等领域; 而闭孔材料往往兼具了功能材料和结构材料两种属性, 可以应用于隔热、隔音、抗冲击等领域^[4,5]。由于孔隙的存在, 闭孔型多孔材料往往在弹性模量、弹性变形范围、断裂韧性、热膨胀系数等方面呈现出特殊性, 使其可以应用在具有低应力、大应变、高回弹要求的工程环境中。在轴承内、外圈表层涂覆含有闭孔的多孔涂层材料, 可以提升基体合金的抗冲击性能, 使轴承内、外圈拥有更大的弹性变形范围, 避免高温时与轴颈、基座的咬合。

本实验利用大气等离子喷涂的方法在碳钢表面制备多孔型 Ni 基自熔性合金涂层, 通过涂层的重熔和造孔剂的气化制造独立的封闭气孔, 形成多孔型涂层。重点研究孔隙率对此种多孔涂层材料压缩过程中硬度、弹性模量、弹性变形范围的影响, 同时研究孔隙率对多孔涂层材料热膨胀系数的影响。

1 实验

采用的基体合金为平均含碳量 (质量分数) 0.45% 的碳钢材料, 涂层原材料为 Ni 基自熔性合金粉末和聚苯酯粉末的混合粉。Ni 基自熔性合金粉末由天津铸金表

面工程材料技术开发有限公司生产, 成分为 (质量分数, %): 0.2 C, 1.0~3.0 B, 3.0~4.5 Si, 14~17 Cr, 2.0~6.0 Fe, 其余为 Ni。自熔性合金粉末呈球形, 粒度为 15~45 μm , 外观形貌如图 1a 所示。聚苯酯粉末由中昊晨光化工研究院生产, 呈近似球形, 粒度为 100~200 μm , 外观形貌如图 1b 所示。为了制备不同孔隙含量的涂层, 聚苯酯粉末在混合粉中的质量含量分别为 0%, 10%, 25%。

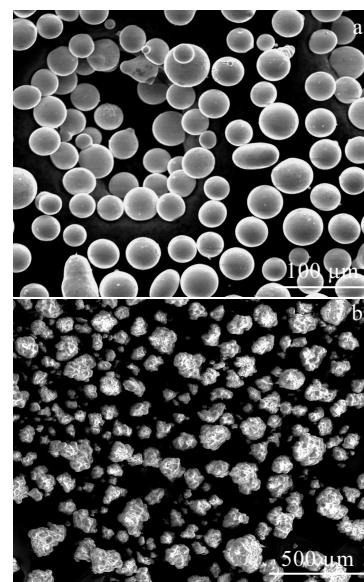


图 1 制备多孔涂层的粉末材料

Fig.1 SEM micrographs of starting powders: (a) Ni-based alloy powder and (b) polymer powder

收稿日期: 2017-01-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51501222); 天津市应用基础与前沿技术研究计划项目 (14JCNJC06800); 中央高校基本科研业务费中国民航大学专项资助项目 (3122015L001)

作者简介: 丁坤英, 男, 1981 年生, 博士, 中国民航大学理学院, 天津 300300, 电话: 022-24092074, E-mail: dingkunying@126.com

采用 Praxair3710 型等离子喷涂设备制备涂层，喷涂工艺参数如表 1 所示。利用等离子弧对喷涂后的涂层进行重熔，重熔时的工艺参数与喷涂时相同。涂层厚度大于 10 mm，采用线切割方法并按照图 2 所示的方式加工涂层力学性能测试样品。

利用美国 Instron 公司生产的 5982 型材料试验机并按照 GB/T 7314-2005 标准进行涂层的压缩试验，测量涂层的弹性模量和弹性变形范围；利用德国 LEO 公司的 1530VP 型场发射扫描电子显微镜进行微观组织观察，并利用 Axioimager.A1m 图像系统进行分析；利用美国 TA 公司生产的 Dil 802 型热膨胀仪测试 40~220 °C 范围内涂层的线膨胀系数，升温速率为 5 °C/min；利用 HVS-1000 型显微硬度仪测量涂层的显微硬度，载荷为 2.94 N，加载时间为 20 s。

2 结果与分析

Ni 基合金粉末和聚苯酯粉末按照一定比例混合后被喷涂到碳钢基体表面，喷涂态涂层的典型横截面形貌如图 3a 所示。由图可知，涂层呈层状结构，Ni 基合金粉末颗粒和聚苯酯粉末颗粒均呈扁平化状态。扁平后的聚苯酯颗粒的直径在 100~500 μm，显著大于聚苯酯原料粉末 100~200 μm 的粒径范围。喷涂态涂层经过等离子焰流加热后重熔，此时涂层横截面形貌如图 3b 所示。由图可知，原有涂层的层状结构消失，聚苯酯受热气化，留下近似球形的封闭孔洞。孔洞的直径在 30~100 μm 之间，小于原始聚苯酯粉末的粒径。

表 1 涂层制备工艺参数

Table 1 Coating spraying parameters

Spraying parameters	Values
Current rate/A	790
Voltage rate/V	40
Powder flow rate/g·min ⁻¹	50
Spray distance/mm	120
Gun movement speed/mm·s ⁻¹	300

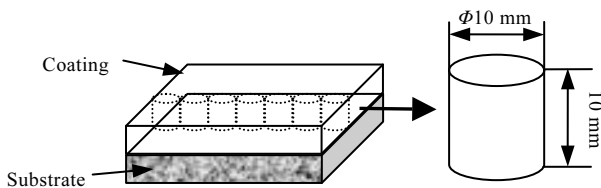


图 2 涂层力学性能测试样品的加工示意图

Fig.2 Sketch of coating specimens for mechanical testing

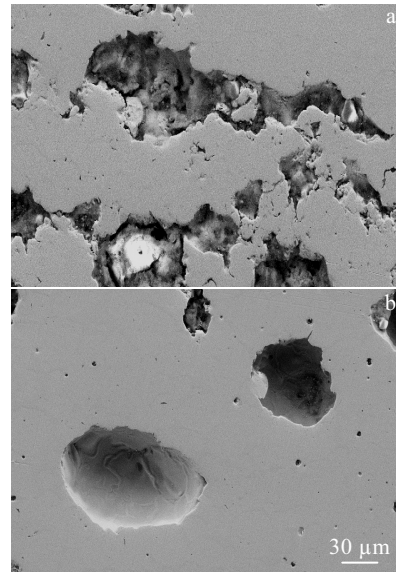


图 3 涂层的典型横截面形貌

Fig.3 Typical micrographs of coating cross section: (a) as-sprayed and (b) as-remelted

原始粉末的混合比例影响着涂层重熔后封闭孔洞的含量。本实验选用 3 种配比方式制备原始喷涂粉末，其中聚苯酯的质量含量分别为 0%，10%，25%。制备的 3 种涂层重熔后分别用“*A*”、“*B*”、“*C*”命名。*A*、*B*、*C* 涂层的横截面形貌如图 4 所示。

当原始喷涂粉末中不含聚苯酯时，重熔后的涂层中仅含有直径 10 μm 以下的微孔，并且孔隙率小于 1%（如图 4a 所示）；当原始喷涂粉末中聚苯酯含量为 10% 时，重熔后涂层中出现直径 30~100 μm 的近球形孔隙，并且孔隙率有所上升（如图 4b 所示）；当聚苯酯的含量增加到 25% 时，重熔后涂层的孔隙率显著增加，以直径 30~100 μm 的近球形孔隙为主，但同时出现了部分长条形孔隙（如图 4c 所示）。涂层孔隙形态和含量的变化影响着其压缩过程中的力学性能。*A*、*B*、*C* 3 种涂层的孔隙率、孔隙平均直径、显微硬度、弹性模量的测量值如表 2 所示。

由表 2 可知，孔隙含量的变化会引起涂层力学性能的变化，但是孔隙对各种力学性能的影响程度并不一致。其中，显微硬度受孔隙率的影响较小，当孔隙率从 0.53% 上升到 30.6% 时，显微硬度仅下降 7%。弹性模量受孔隙含量的影响比较显著，他们二者之间的关系可以用 R-A 球形孔模型进行计算^[6]，具体如公式(1)所示：

$$E = E_0 \left[\frac{(1 - \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon(2 - 3\gamma_0)} \right] \quad (1)$$

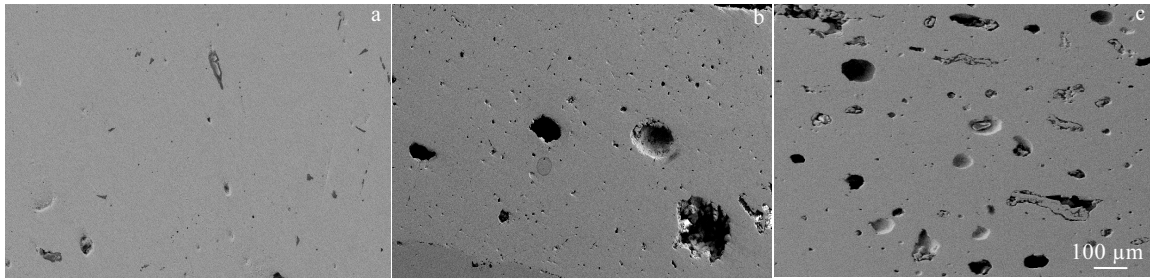


图 4 不同孔隙率含量重熔态涂层

Fig.4 Remelted coatings with different porosity: (a) coating A, (b) coating B, and (c) coating C

表 2 不同孔隙含量涂层的力学性能

Table 2 Mechanical properties of coating with different porosity

Coating	Porosity /%	Average pore size/μm	HV _{0.3} /MPa	E/GPa
A	0.53	1.6	1893	35.1
B	15.6	68.5	1835	20.4
C	30.6	56.8	1758	10.7

其中, E, E_0 分别为多孔材料和致密材料的弹性模量, ϵ 为多孔材料的孔隙率, γ_0 为致密材料的泊松比, 实验中取 0.3。本实验中 Ni 基自熔性合金实体材料的弹性模量为 37 GPa, 按照公式(1)计算出 A、B、C 3 种涂层材料的弹性模量分别为 36.4, 22.5, 13.3 GPa, 实测值与计算值的分布如图 5 所示。由图可知, 当孔隙率由 0.53% 上升到 30.6% 时, 涂层弹性模量的实测值下降 69.5%。同时弹性模量计算结果与实测值有比较好的吻合度, 这说明了本实验制备的多孔涂层材料内部的孔隙形态主要呈近似球形, 并且有较好的均匀

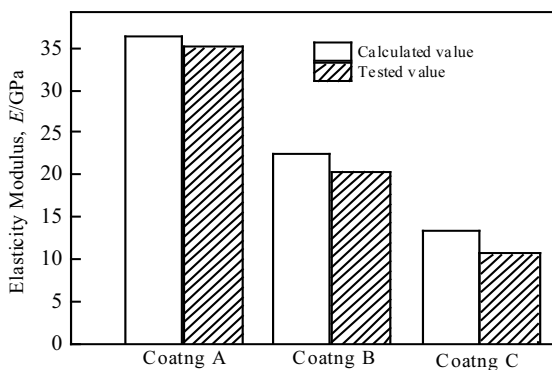


图 5 不同孔隙率涂层弹性模量的计算值和实测值

Fig.5 Calculated and tested elastic modulus of the coatings with different porosity

分散程度, 分布特征可以用 R-A 球形孔模型近似估计。

弹性模量是多孔涂层材料工程应用过程中比较重要的力学性能指标, 除此之外弹性变形范围也受到比较多的关注^[7,8]。在压缩过程中, 不同孔隙率 Ni 基自熔性合金的应力-应变曲线如图 6 所示。由图可知, A、B、C 3 种涂层压缩过程中的弹性变形范围分别为 0.16%、0.22%、0.27%。随着孔隙率的增加, 涂层的弹性范围扩大。当孔隙率由 0.53% 增加到 30.6% 时, 涂层的弹性变形范围扩大 68.7%。另外, 孔隙率还影响到了涂层材料的热膨胀系数。不同孔隙率 Ni 基自熔性合金在 40~220 °C 范围内的线膨胀系数变化趋势如图 7 所示。由图可知, 在 150 °C 以下, A、B、C 3 种材料的真线膨胀系数存在较明显的差异, 且数值上依次降低。但是温度在 200 °C 以上时, 3 种材料的真线膨胀系数趋于一致。在 40~220 °C 范围内, A、B、C 3 种材料的平均线膨胀系数依次为 9.99×10^{-6} 、 8.93×10^{-6} 、 $8.09 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 材料 C 与 A 相比下降 19%。平均线膨胀系数的差异反映了多孔材料在密度方面的差异^[9-11]。

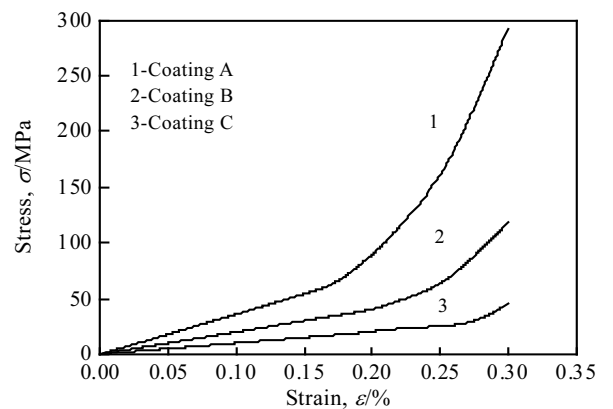


图 6 不同孔隙率涂层压缩过程中的应力-应变曲线

Fig.6 σ - ϵ curves of the coatings with different porosity during compression process

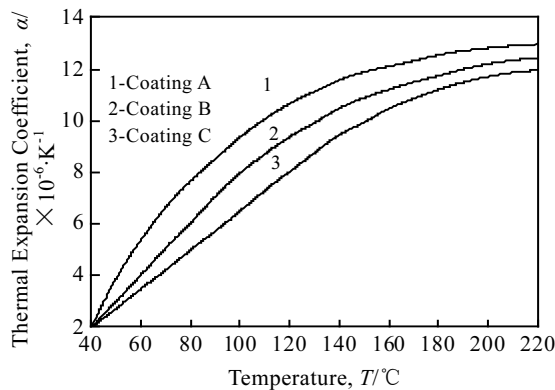


图 7 不同孔隙率涂层的热膨胀系数

Fig.7 Thermal expansion coefficient of the coatings with different porosity

3 讨论

涂层中的封闭孔洞改变了它的弹性模量、弹性变形范围、热膨胀系数。总体来说,利用重熔法制备的多孔金属涂层中,孔洞主要呈近似球形,直径范围在 30~100 μm 之间。本实验中 3 种多孔涂层材料的孔隙率分别为 0.53%、15.6%、30.6%。随着孔隙率的增加,多孔涂层材料在压缩过程中弹性模量下降,弹性范围上升。同时在加热过程中,随着孔隙率增加,多孔涂层材料的线膨胀系数下降。弹性模量和热膨胀系数的下降、弹性范围的增加有利于该种材料在轴承中的应用,提升轴承的弹性回复性能。另外在类似的工况中,含有闭孔的多孔涂层材料具有很好的潜在应用价值。

4 结论

1) 利用粒度为 15~45 μm 的 Ni 基自熔性合金粉末和粒度为 100~200 μm 的聚苯酯粉末混合后进行等离子喷涂,随后对涂层进行重熔,可以形成含有 30~100

μm 近球形孔洞的多孔型涂层。

2) 当涂层的孔隙含量从 0.53% 增加到 30.6% 时,显微硬度下降 7%,它在压缩过程中弹性模量下降 69.5%,弹性变形范围扩大 68.7%。

3) 当涂层的孔隙含量从 0.53% 增加到 30.6% 时,在 40~220 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,它的平均线膨胀系数下降 19%。

参考文献 References

- [1] Tang H P, Wang J Z, Ao Q B *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2015, 44(8): 1821
- [2] Zhao Y H, Zhan Q, Topping T D *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527: 1744
- [3] Sun Yexi(孙业熙), Ruan Jianming(阮建明), Li Jing(李婧) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2015, 44(2): 475
- [4] Harrigan J J, Reid S R, Yaghoubi A S. *International Journal of Impact Engineering*[J], 2010, 37(8): 918
- [5] Balla V K, Martinez S, Rogoz B T *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2011, 31(5): 945
- [6] Chawla N, Deng X. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 390(1, 2):98
- [7] Ghaleh H M, Allafi J K, Motlagh M S *et al.* *Journal of Material Science: Materials in Medicine* [J], 2014, 25: 2605
- [8] Bao Y, Zhang M, Liu Y *et al.* *Journal of Porous Material*[J], 2014, 21(6): 913
- [9] Yue Shan(岳珊), Yang Tianwu(杨天武), Li Zaijiu(李再久) *et al.* *Journal of Functional Materials(功能材料)*[J], 2011, 42(S2): 341
- [10] Mojahedin A, Joubaneh E F, Jabbari M. *Acta Mechanica*[J], 2014, 225(12): 3437
- [11] Rivalcoba V S, Landeros J G A, Castaño V M *et al.* *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*[J], 2015, 120(3): 1553

Microstructures and Properties of Porous Ni-based Coatings

Ding Kunying^{1,2}, Yu Jianhai¹

(1. Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

(2. Tianjin Key Laboratory for Civil Aircraft Airworthiness and Maintenance, Tianjin 300300, China)

Abstract: A porous Ni-based coating was fabricated by plasma spraying and subsequent remelting. The microstructure, thermal expansion coefficient and mechanical properties during compression process were analyzed by scanning electron microscope (SEM), micro-hardness tester, thermophysical properties instruments and so on. The results show that the closed and spherical pores with 30~100 μm in diameter are formed in the remelted coating. The elastic modulus of the porous coating descends by 69.5% and elastic deforming scope ascends by 68.7% with the porosity increasing to 30.6% from 0.53%. The average linear thermal expansion coefficient decreases with the increasing of porosity in the temperature scope between 40 and 220 $^{\circ}\text{C}$. The improvement of elastic deforming scope of Ni-based alloy due to the formation of closed pore results in the decline of thermal expansion coefficient, to achieve the purpose of low thermal expansion and high recoverability.

Key words: Ni-based alloy; closed pore; elastic modulus; elastic deforming scope; thermal expansion coefficient

Corresponding author: Ding Kunying, Ph. D., College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, P. R. China, Tel: 0086-22-24092074, E-mail: dingkunying@126.com