



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111097903 A

(43)申请公布日 2020.05.05

(21)申请号 202010117541.8

(22)申请日 2020.02.25

(71)申请人 邵阳学院

地址 422000 湖南省邵阳市大祥区学院路

(72)发明人 谷籽旺 郭文敏 李文娟 张弘鳞
赵珊

(74)专利代理机构 苏州市中南伟业知识产权代
理事务所(普通合伙) 32257

代理人 王倩

(51)Int.Cl.

B22F 1/02(2006.01)

B22F 9/04(2006.01)

C23C 4/06(2016.01)

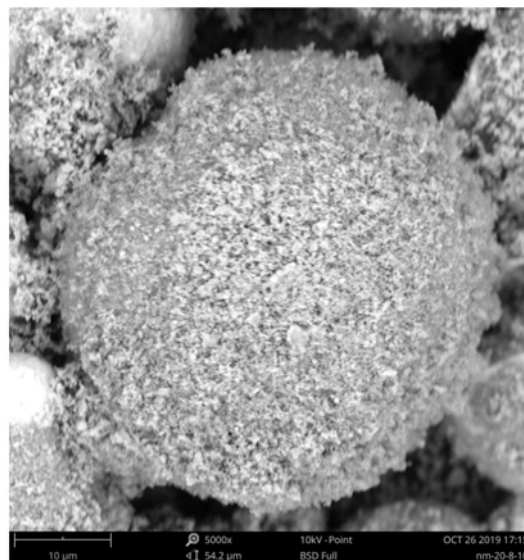
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种用于制备热喷涂涂层的核壳结构粉体及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于制备热喷涂涂层的核壳结构粉体及其制备方法,属于材料加工工程领域,旨在提供一种表面包覆完整且粒度分布均匀的用于制备热喷涂涂层的核壳结构粉体,其技术方案要点如下,按照质量份数计算,包括如下组分: NiCrCoAlY粉末12-15份, α -Al₂O₃粉末3-5份, α -Al₂O₃粉末的粒径分布范围50 nm~10 μ m。本发明适用于采用热喷涂技术制备热喷涂涂层,本发明公开的核壳结构粉体粒形圆润、流动性好,工艺简单,具有产业价值。



1. 一种用于制备热喷涂涂层的核壳结构粉体,其特征在於,按照质量份数计算,包括如下组分:NiCrCoAlY粉末12-15份, α -Al₂O₃粉末3-5份;所述 α -Al₂O₃粉末的粒径分布范围是50nm-10 μ m,所述NiCrCoAlY粉末的粒径为15 μ m~45 μ m。

2. 一种用于制备热喷涂涂层的核壳结构粉体的制备方法,其特征在於,包括如下操作步骤:

S1. 将NiCoCrAlY球形粉末以及 α -Al₂O₃粉末进行干燥;

S2. 将S1中干燥好的NiCrCoAlY粉末以及 α -Al₂O₃粉末与磨球放入球磨机中,进行球磨,得到NiCrCoAlY-Al₂O₃核壳复合粉末。

3. 根据权利要求2所述的用于制备热喷涂涂层的核壳结构粉体的制备方法,其特征在於,所述球磨处理采用的磨球为直径15 mm、直径8 mm和直径5 mm的316不锈钢球。

4. 根据权利要求2所述的用于制备热喷涂涂层的核壳结构粉体的制备方法,其特征在於,所述直径15 mm的316不锈钢球体积占比范围为70%~80%、直径8 mm的316不锈钢球体积占比范围为15%~20%、直径5 mm的316 不锈钢球体积占比范围为5%~10%。

5. 根据权利要求2所述的用于制备热喷涂涂层的核壳结构粉体的制备方法,其特征在於,所述球磨处理的过程中磨球和混合粉末的质量比为1:1~10:1。

6. 根据权利要求2所述的用于制备热喷涂涂层的核壳结构粉体的制备方法,其特征在於,所述球磨处理的转速为120 r/min~240 r/min,时间为4 h~24 h。

一种用于制备热喷涂涂层的核壳结构粉体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及材料加工技术领域,特别涉及一种用于制备热喷涂涂层的核壳结构粉体及其制备方法。

背景技术

[0002] 表面涂层技术是目前工业领域改善材料表面性能,延长结构服役寿命的重要技术手段(Pham Thi Hong Nga. H13钢表面激光熔覆TiC/Co基涂层及其高温磨损性能研究[D]. 昆明理工大学,2013.)。其优势在于不改变整体结构材料的前提下,仅通过制备高性能表面涂层以改变材料的表面特性,进而能大幅提高材料性能与服役寿命,节约贵重材料,降低成本。通过涂层技术实现材料表面性能复合化,解决了单一结构材料无法满足的性能需求,在新型工程装备设计与开发领域起着重大作用。金属粉末是表面改性涂层制备的常用原料。在涂层制备过程中,金属粉体原料通常需要通过各种不同的热源加热至熔化或部分熔化状态,并以高速气体为载体对熔滴粒子加速,最终连续喷射沉积于基体材料表面形成涂层。在金属粉末与基体表面撞击之前需要经历一段飞行时间,不可避免的与氧气接触,从而导致在金属熔滴表面形成一层氧化物,最终导致涂层呈现典型的层状结构。研究表明金属熔滴在飞行过程中形成的表面氧化层对热喷涂涂层的性能有重大影响,如降低了熔滴粒子之间润湿性、降低涂层的结合强度、导致涂层内部出现大量的机械结合(Deshpande, S., et al., Mechanisms of oxidation and its role in microstructural evolution of metallic thermal spray coatings--Case study for Ni-Al[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(18): 5395-5406.)。熔滴粒子的氧化同时会导致材料局部化学成分变化并引发相变(Choi, H., et al., Effect of in-flight particle oxidation on the phase evolution of HVOF NiTiZrSiSn bulk amorphous coating [J]. Journal of materials science, 2005, 40(23): 6121-6126.)。此外,涂层内部氧化物富集区通常成为裂纹产生源导致涂层断裂韧性较差(Zhang, C., et al., Wear behavior of HVOF-sprayed Fe-based amorphous coatings[J]. Intermetallics, 2012, 29: 80-85.Peng, Y., et al., On the bonding strength in thermally sprayed Fe-based amorphous coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 218: 17-22.)。由氧化物导致的层状结构的界面通常是腐蚀优先通道,降低涂层使用寿命(Guo, W., et al., A comparative study of cyclic oxidation and sulfates-induced hot corrosion behavior of arc-sprayed Ni-Cr-Ti coatings at moderate temperatures [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2015, 24(5): 789-797.)。

[0003] 为了解决在涂层制备过程中出现氧化问题,许多专家学者做了很多的尝试,其中制备核壳结构粉体材料是一种有效的解决方案。核壳结构复合材料由芯核材料与外壳材料组成。通过表面改性技术在粉体表面制备一层厚度较薄的抗氧化层,则可轻易实现易氧化或易分解材料在飞行过程中与氧气有效隔离。早期核壳结构设计多用于纳米材料,解决纳

米粒子因其极大的表面能和表面活性易发生氧化和团聚的问题。张景德等通过核壳结构的设计,使用化学镀法成功制备了核(Al)-壳(Fe)结构复合粉体,在喷涂过程中生成Fe-Al金属间化合物,避免Fe-Al金属间化和物的氧化(张景德, et al., 原位生成Fe-Al/Al₂O₃复合陶瓷涂层[J]. 人工晶体学报, 2015(03): p. 616-620+626.)。马传博等使用化学法制备了纳米C@MnO₂核壳结构,提高了提高电极材料的导电性。(马传博,易红宏,唐晓龙,赵顺征,宋灵灵.新型核壳材料的性能及其在环境相关领域的研究进展[J].化工新型材料,2019,47(09):1-5.)。Yin等主要对比了4种不同壳材料包覆Au纳米粒子催化转化CO。研究发现,4种核壳材料对于CO的脱除转化率都相对较高,尤其是Au@Fe₂O₃/SiO₂,在室温下CO的转化率就高达100%(Hongfeng Yin,Zhen Ma,Miaofang Chi,Sheng Dai. Heterostructured catalysts prepared by dispersing Au@Fe₂O₃ core-shell structures on supports and their performance in CO oxidation[J]. Catalysis Today,2010,160(1).)。

[0004] 由于制备大颗粒的核壳结构较为困难,目前针对热喷涂粉末进行核壳结构设计的相关报道较少。华南理工大学的王记中采用湿磨法,以形状不规则、多棱角、颗粒大小不一、球形度差的TiB₂粉末和呈球形或椭球形NiCrCoAlY粉末为原料制备了纳米混合粉体,得到的粉体球形度差,导致粉末流动性较差。(曾德长,吴姚莎,王记中.一种纳米复合结构喂料及其制备方法:中国,201610466748.X)。华南理工大学的欧阳卓采用湿磨工艺直接将CoNiCrAlY合金粉末和MoSi₂陶瓷粉末球磨复合,(欧阳卓.GH4169合金等离子喷涂(MoSi₂-CoNiCrAlY)复合涂层及其高温氧化性能研究[D].华南理工大学,2015)。兰州理工大学的蔡龙龙使用球磨法用Al₂O₃粉末和Ni60A合金粉末为原料制成Ni60A-Al₂O₃复合粉末。(蔡龙龙.Al₂O₃颗粒增强Ni60A复合涂层组织与耐磨性能研究[D].兰州理工大学,2016.)。长安大学的刘王强使用球磨法制备了Ni包Al包覆Fe基非晶合金复合粉末。(姜超平,刘王强.Ni包Al包覆Fe基非晶合金复合粉末及其制备方法和应用:中国,201810079700.2 [P]. 2018-07-06)。上述核壳结构粉体制备方法普遍存在制备过程复杂、核壳结构粉末球形度较差、包覆效果不好等问题。

[0005] 采用热喷涂技术制备热喷涂涂层的粉末通常需要具备较完整的球形度以获得较好的流动性。目前核壳结构粉体广泛应用于纳米颗粒,而粗颗粒核壳结构粉体制备较为困难。同时,热喷涂粉体粒径有较为严格的要求,超音速火焰喷涂粉末粒径约为15~45 μm。化学法制备核壳结构粉末有产量小,对环境有污染等缺点。现有的球磨法制备核壳结构普遍存在包覆效果不好(包覆率30%~60%),制备过程复杂,球形度较差等问题。

发明内容

[0006] 本发明提供了一种用于热喷涂的NiCrCoAlY-Al₂O₃核壳粉体及其制备工艺,所获得的复合粉体包覆效果好,粉体制备过程简单,球形度好。

[0007] 本发明提供了一种用于热喷涂的NiCrCoAlY-Al₂O₃核壳粉体,其技术方案如下:

一种用于制备热喷涂涂层的核壳结构粉体,按照质量份数计算,包括如下组分: NiCrCoAlY粉末12-15份,α-Al₂O₃粉末3-5份,α-Al₂O₃粉末的粒径分布范围50nm~10μm, NiCrCoAlY粉末的粒径为15 μm~45 μm。

[0008] 进一步的,一种用于制备热喷涂涂层的核壳结构粉体的制备方法,包括如下操作步骤:

S1. 将NiCrCoAlY球形粉末以及 α -Al₂O₃粉末进行干燥;

S2. 将S1中干燥好的NiCrCoAlY粉末以及 α -Al₂O₃粉末与磨球放入球磨机中,进行球磨,得到NiCrCoAlY-Al₂O₃核壳复合粉末。在热喷涂过程中,壳层形成一层致密的陶瓷,将金属核层与外界空气隔离开,防止了金属的氧化。同时,核壳结构粉体在涂层沉积过程中的变形可以使Al₂O₃外壳均匀分布于热喷涂涂层中,提高涂层的力学性能与抗腐蚀性能。此外,球磨过程可使NiCrCoAlY粉末表层由于受到碰撞挤压而形成晶粒细化层,可使粉体获得内部粗晶表面细晶的亚稳态结构。

[0009] 进一步的,球磨处理采用的磨球为直径15 mm、直径8 mm和直径5 mm的316不锈钢球。

[0010] 直径15 mm的316不锈钢球体积占比范围为70%~80%、直径8 mm的316不锈钢球体积占比范围为15%~20%、直径5 mm的316 不锈钢球体积占比范围为5%~10%。

[0011] 进一步的,球磨处理的过程中磨球和混合粉末的质量比为1: 1~10:1。球料比为1: 1~10:1制备的核壳结构粉体包覆最完整、球形度最好、粉体流动性最好。

[0012] 进一步的,球磨处理的转速为120 r/min~240 r/min,时间为4 h~24 h。

[0013] 综上所述,本发明具有以下有益效果:

1. 在本发明的球磨的过程中,粉末被磨球强烈的撞击、碾压、揉搓后,产生了过量的塑性变形,形成了强烈畸变、含有大量位错的球磨颗粒,硬度大的Al₂O₃粉末被挤压入NiCrCoAlY粉,得到了包覆完全的核壳结构粉体,粒度分布均匀、粒形圆润、流动性好,可适用于热喷涂涂层制备。

[0014] 2. 本发明中的核壳结构粉体可有效防止NiCrCoAlY热喷涂金属粉末在喷涂过程中的氧化,Al₂O₃外壳材料跟随粉体变形,可有效提高涂层的力学性能与抗腐蚀性能。

[0015] 3. 本发明属于亚稳态工程领域,通过球磨的撞击,导致粉末表面的冷变形,可以使热喷涂金属粉末达到内部粗晶粒表层细晶粒的效果,可以有效提高涂层的力学性能。

附图说明

[0016] 图1是本发明实施例1的NiCrCoAlY粉末的SEM图。

[0017] 图2是本发明实施例1的 α -Al₂O₃粉末的SEM图。

[0018] 图3是本发明实施例1制备得到NiCrCoAlY-Al₂O₃核壳复合粉末的宏观SEM 图。

[0019] 图4是本发明实施例1制备得到NiCrCoAlY-Al₂O₃核壳复合粉末的5000倍SEM图。

[0020] 图5是本发明实施例1中NiCrCoAlY粉末、 α -Al₂O₃粉末以及核壳结构粉末X射线衍射图谱。

具体实施方式

[0021] 以下结合附图对本发明作进一步详细说明。

[0022] 实施例1

本实施例的NiCrCoAlY-Al₂O₃核壳复合粉末由NiCrCoAlY粉末为芯核材料和包覆在NiCrCoAlY的 α -Al₂O₃粉末壳体组成,所述复合粉末中NiCrCoAlY,粒径为15 μ m~45 μ m, α -Al₂O₃粉末粒径为50 nm~ 10 μ m。

[0023] 本实施例的NiCrCoAlY-Al₂O₃核壳复合粉末的制备的主要参数为球磨机转速180

r/min、球磨时间6 h、球料比5:1,制备方法的具体过程如下:将NiCrCoAlY粉末在80 °C的条件下干燥2 h, α -Al₂O₃粉末在200 °C的条件下干燥3 h,然后称取2袋11.2 g NiCrCoAlY粉末、2袋10.2gNiCrCoAlY粉末、1袋1.1 g的纳米 α -Al₂O₃粉末、1袋1.1g的微米 α -Al₂O₃粉末、1袋2 g的纳米 α -Al₂O₃粉末、1袋2 g的微米 α -Al₂O₃粉末;将316不锈钢磨球在150°C的条件下烘干4h,然后拿出4组3颗直径15 mm的316不锈钢球、6颗直径8 mm的316不锈钢球、12颗直径5 mm的316 不锈钢球(总质量61.7 g)组成的混合磨球;将称取的NiCrCoAlY粉末、 α -Al₂O₃粉末和混合磨球置于4个罐中,一组纳米 α -Al₂O₃粉末与NiCrCoAlY粉末的质量比为10 %,一组纳米 α -Al₂O₃粉末与NiCrCoAlY粉末的质量比为20 %,一组微米 α -Al₂O₃粉末与NiCrCoAlY粉末的质量比为10 %,一组微米 α -Al₂O₃粉末与NiCrCoAlY粉末的质量比为20 %。然后安装在行星式球磨机中,在转速为180 r/min的条件下球磨处理6 h,球磨结束后得到NiCrCoAlY-Al₂O₃核壳结构复合粉末。

[0024] 图1是本实施例的NiCrCoAlY的SEM图,由图1可以看出,本实施例的NiCrCoAlY粉末为球形且表面光滑,其粒度范围为15 μ m~45 μ m。

[0025] 图2是本实施例的微米 α -Al₂O₃粉末的SEM图,由图2可以看出,本实施例的微米 α -Al₂O₃粉末的粒度为1 μ m~10 μ m。

[0026] 实施例2

本实施例的NiCrCoAlY-Al₂O₃核壳复合粉末由NiCrCoAlY粉末为芯核材料和包覆在NiCrCoAlY的 α -Al₂O₃粉末壳体组成,所述复合粉末中NiCrCoAlY,粒径为15 μ m~45 μ m, α -Al₂O₃粉末粒径为50 nm~ 10 μ m。

[0027] 本实施例的NiCrCoAlY-Al₂O₃核壳复合粉末的制备的主要参数为球磨机转速120 r/min、球磨时间8 h、球料比10:1,制备方法的具体过程如下:将NiCrCoAlY粉末在80°C的条件下干燥2 h, α -Al₂O₃粉末在200 °C的条件下干燥3 h,然后称取2袋11.2 g NiCrCoAlY粉末、2袋10.2gNiCrCoAlY粉末、1袋1.1 g的纳米 α -Al₂O₃粉末、1袋1.1g的微米 α -Al₂O₃粉末、1袋2 g的纳米 α -Al₂O₃粉末、1袋2 g的微米 α -Al₂O₃粉末;将316不锈钢磨球在150 °C的条件下烘干4 h,然后拿出4组6颗直径15 mm的316不锈钢球、12颗直径8 mm的316不锈钢球、24颗直径5 mm的316 不锈钢球(总质量123.4g)组成的混合磨球;将称取的NiCrCoAlY粉末、 α -Al₂O₃粉末和混合磨球置于4个罐中,一组纳米 α -Al₂O₃粉末与NiCrCoAlY粉末的质量比为10 %,一组纳米 α -Al₂O₃粉末与NiCrCoAlY粉末的质量比为20 %,一组微米 α -Al₂O₃粉末与NiCrCoAlY粉末的质量比为10 %,一组微米 α -Al₂O₃粉末与NiCrCoAlY粉末的质量比为20 %。然后安装在行星式球磨机中,在转速为120 r/min的条件下球磨处理8 h,球磨结束后得到NiCrCoAlY-Al₂O₃核壳复合粉末。

[0028] 实施例3

本实施例的NiCrCoAlY-Al₂O₃核壳复合粉末由NiCrCoAlY粉末为芯核材料和包覆在NiCrCoAlY的 α -Al₂O₃粉末壳体组成,所述复合粉末中NiCrCoAlY,粒径为15 μ m~45 μ m, α -Al₂O₃粉末粒径为50 nm~ 10 μ m。

[0029] 本实施例的NiCrCoAlY-Al₂O₃核壳复合粉末的制备的主要参数为球磨机转速240 r/min、球磨时间4 h、球料比2:1,制备方法的具体过程如下:将NiCrCoAlY粉末在80 °C的条件下干燥2 h, α -Al₂O₃粉末在200 °C的条件下干燥3 h,然后称取2袋28g NiCrCoAlY粉末、2袋25.7g NiCrCoAlY粉末、1袋2.8g的纳米 α -Al₂O₃粉末、2.8g的微米 α -Al₂O₃粉末、1袋5.1g的

纳米 α - Al_2O_3 粉末、1袋5.1g的微米 α - Al_2O_3 粉末;将316不锈钢磨球在 150 °C的条件下烘干4 h,然后拿出4组3颗直径15 mm的316不锈钢球、6颗直径8 mm的316不锈钢球、12颗直径5 mm的316 不锈钢球(总质量61.7 g)组成的混合磨球;将称取的NiCrCoAlY粉末、 α - Al_2O_3 粉末和混合磨球置于4个罐中,一组纳米 α - Al_2O_3 粉末与NiCrCoAlY粉末的质量比为10 %,一组纳米 α - Al_2O_3 粉末与NiCrCoAlY粉末的质量比为20 %,一组微米 α - Al_2O_3 粉末与NiCrCoAlY粉末的质量比为10 %,一组微米 α - Al_2O_3 粉末与NiCrCoAlY粉末的质量比为20 %。然后安装在行星式球磨机中,在转速为240 r/min的条件下球磨处理4 h,球磨结束后得到NiCrCoAlY- Al_2O_3 核壳复合粉末。

[0030] 本具体实施例仅仅是对本发明的解释,其并不是对本发明的限制,本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改,但只要在本发明的权利要求范围内都受到专利法的保护。

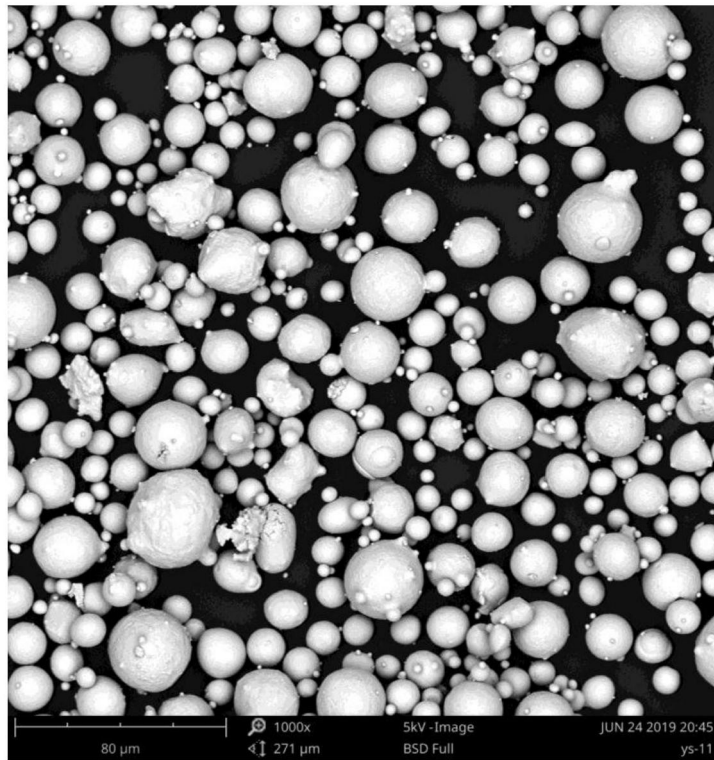


图1

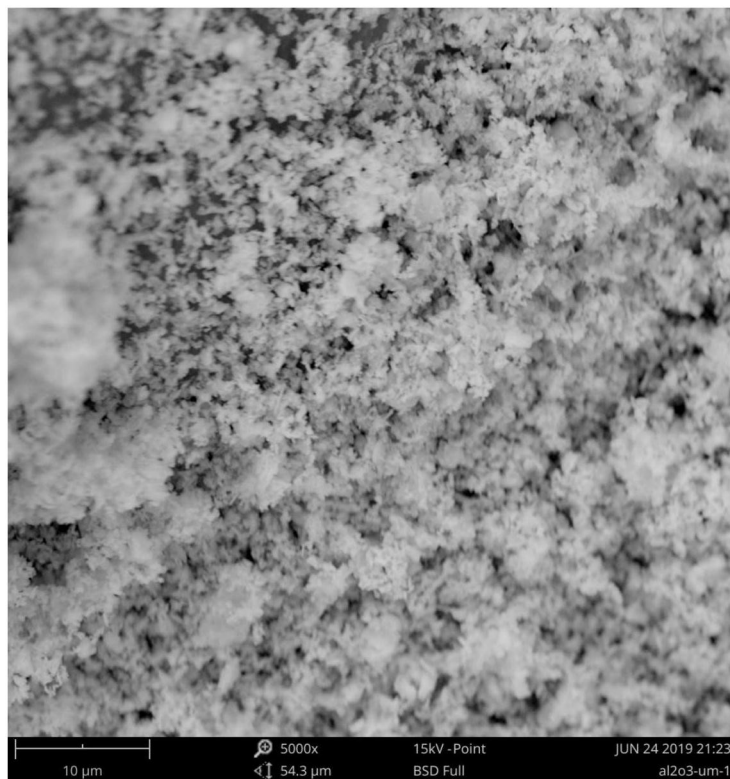


图2

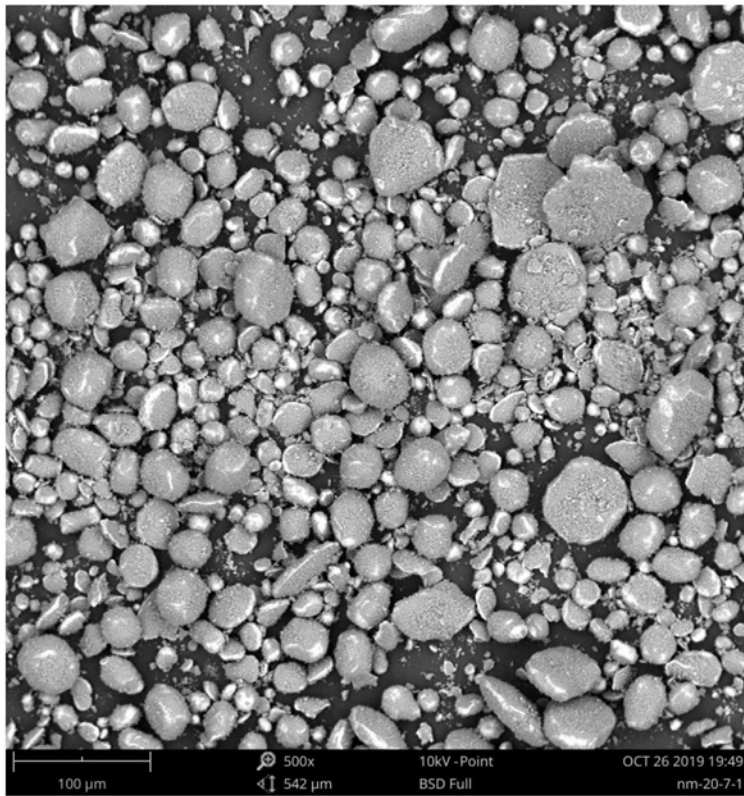


图3

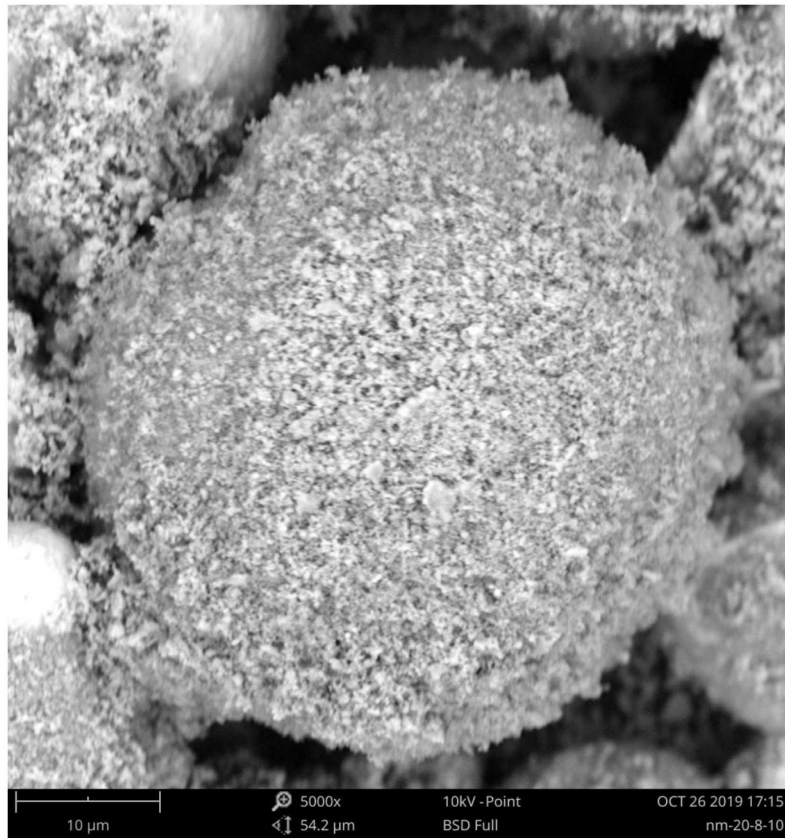


图4

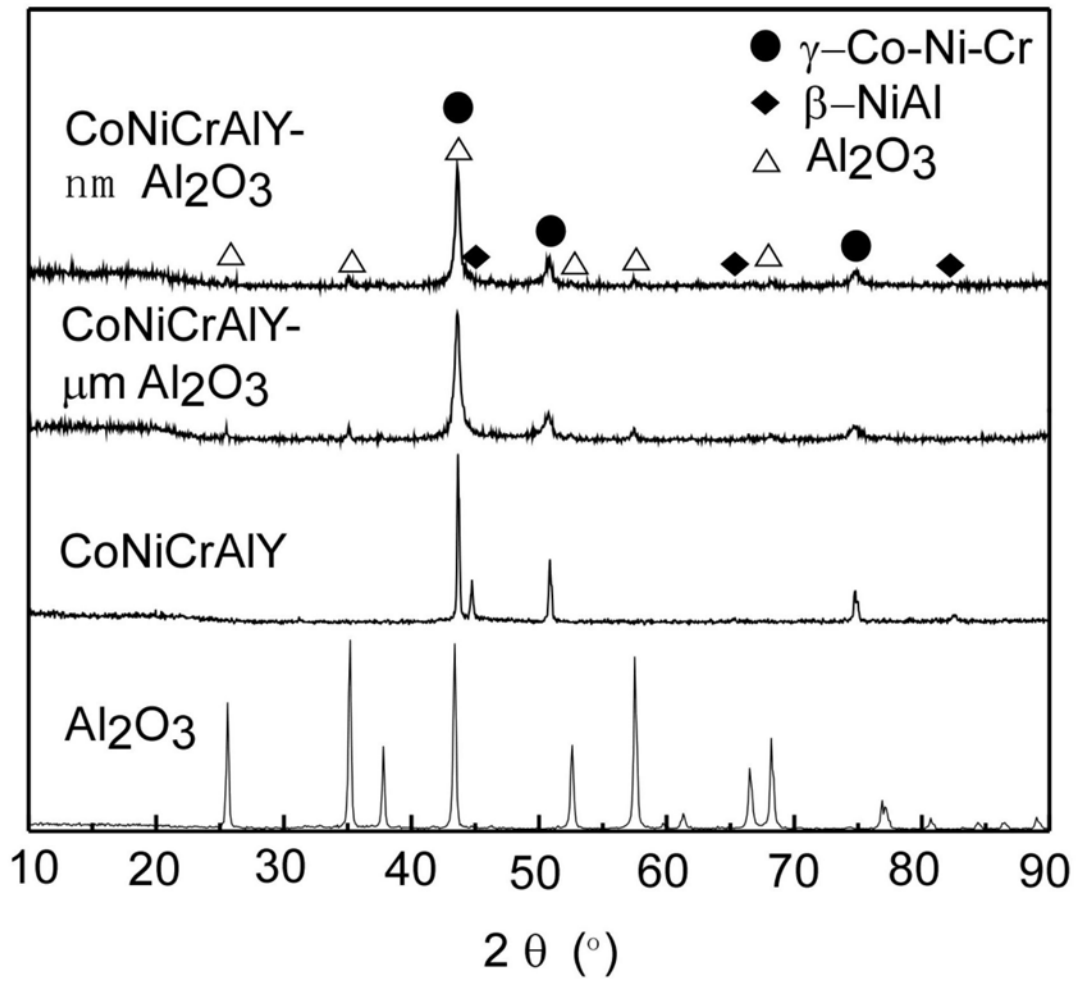


图5