

碳纤维增强聚酰亚胺复合材料表面梯度涂层制备与组织性能研究

Study on Process, Microstructure and Properties of
Surface Graded Coating on C/PMR15 Composite

黄小婷^{1,2}, 王富耻², 马 壮², 王全胜²

(1 中原工学院, 郑州 450007;

2 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

HUANG Xiao-ting^{1,2}, WANG Fu-chi², MA Zhuang², WANG Quan-sheng²

(1 Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;

2 Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

摘要: 在碳纤维增强聚酰亚胺基体上设计了 Ni-Ni/Cr-WC/Co 和 Pt-Ni/Cr-WC/Co 两种表面梯度涂层, 并对其进行微观组织分析和抗热震性能测试, 结果表明, 采用化学镀镍和超音速火焰喷涂复合工艺得到的 Ni-Ni/Cr-WC/Co 梯度涂层结构较为致密, 与基体结合较好, 涂层经 300 次热震后无明显变化; 采用超音速火焰喷涂得到的 Pt-Ni/Cr-WC/Co 梯度涂层结构疏松, 与基体结合力差, 涂层经 273 次热震后完全脱落。镀镍层与基体能够通过机械力和原子力结合, 也可以与镍铬合金层通过冶金结合、机械嵌合结合, 同时在缓解涂层应力等方面起到重要作用, 从而有效提高了梯度涂层的结合强度。

关键词: 梯度涂层; 化学镀镍; 抗热震性

中图分类号: TB333 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)05-0007-04

Abstract: Two surface graded coatings on C/PMR15 substrate, Ni-Ni/Cr-WC/Co and Pt-Ni/Cr-WC/Co were designed. Microstructure and the ability of resistance thermal shock were tested. The results show that the Ni-Ni/Cr-WC/Co coatings by electroless nickel and HVOF are compacter, higher bond strength than the Pt-Ni/Cr-WC/Co coatings by HVOF. The former can resist 300 thermal cycles and have no visible changes, while the latter fail through delamination after 273 thermal cycles. The main reasons are that the layer of electroless nickel can be combined with the substrate through mechanical and atomic forces, and also with the Ni-Cr alloy layer by metallurgic and mechanical reaction, in addition efficiently relax the stress of the coating, so the bond strength of the graded coating is increased.

Key words: graded coating; electroless nickel; thermal shock resistance

碳纤维增强聚酰亚胺(C/PMR15)良好的综合性能能使其成为航空发动机涡轮叶片减重的主要材料之一,但其表面的抗氧化性及耐烧蚀性能尚不能满足实际工况要求,对其表面进行热喷涂钴包碳化钨(WC/Co)是提高该方面性能行之有效的途径^[1-4]。但钴包碳化钨与C/PMR15在物理、化学等性能方面都存在较大差异,且C/PMR15在喷涂过程中由于温度过高而发生碳化、分解,如何保持基体在喷涂过程中的稳定,提高涂层与基体间的结合力是目前存在的主要问题。进行合理的梯度涂层设计能在一定程度上缓解基体与涂层的性能匹配问题。国内在这一领域的研究还很少,为此,本研究在C/PMR15表面设计了Ni-Ni/Cr-WC/Co和Pt-Ni/Cr-WC/Co两种梯度功能涂层进

行喷涂,以实现基体与涂层的良好结合,扩大C/PMR15的应用领域。

1 实验方法

采用100mm×20mm×3mm长条形C/PMR15试样,碳纤维含量为60%~70%(体积分数)。喷涂粉末为颗粒度35~50μm的钴包碳化钨粉末和与基体结构相同的聚酰亚胺粉末,粒度为100~180μm。分析基体与粉末的性能,设计了如下两种涂层方案:(1)基体上先镀一层镍,之后喷涂镍铬合金打底,再喷涂钴包碳化钨层;(2)基体上喷涂一层聚酰亚胺,之后喷涂镍铬合金打底,再喷涂钴包碳化钨层。选用Praxair-

TAF 公司生产的 5500 型系列喷涂设备, 喷枪采用 SG-100 型。

本工作采用热震实验测试涂层的结合力, 同时评定涂层的隔热效率或涂层经受某种温度热循环的能力及抗氧化性。将四种涂层试样分别进行整体热震实验, 试样在 260℃ 箱式电阻炉内加热, 保温 2min 后将试样整体投入室温 (20℃) 水中完全冷却。循环进行以上步骤。若超过 300 次涂层仍未破坏, 则以 300 次为限。

2 结果与分析

2.1 涂层显微组织

2.1.1 Pt-Ni/Cr-WC/Co 复合涂层

图 1 为按方案 1 喷涂获得的聚酰亚胺喷涂层和 Pt-Ni/Cr-WC/Co 复合涂层表面形貌的扫描电镜照片。

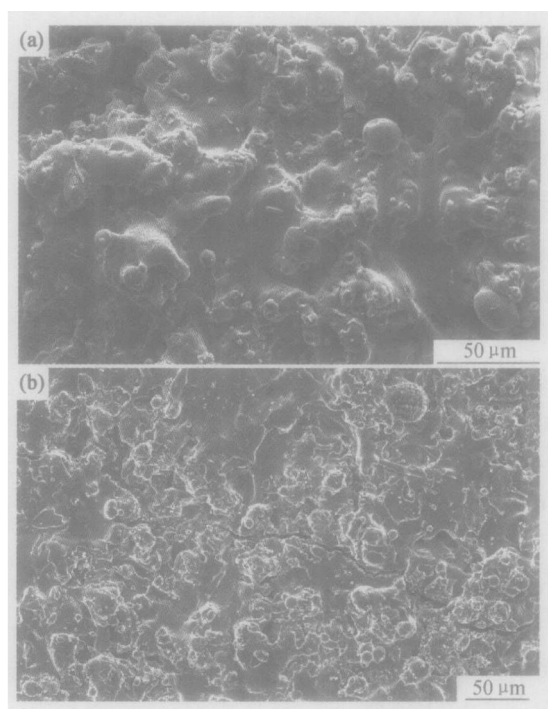


图 1 聚酰亚胺喷涂层和 Pt-Ni/Cr-WC/Co 复合涂层表面扫描电镜形貌图

(a) 聚酰亚胺喷涂层; (b) Pt-Ni/Cr-WC/Co 复合涂层

Fig. 1 SEM of the surface of polyimide spray coating and

Pt-Ni/Cr-WC/Co composite coatings

(a) polyimide spray coating;

(b) Pt-Ni/Cr-WC/Co composite coatings

宏观观察由方案 1 得到的涂层不致密, 聚酰亚胺以远大于粉末颗粒的团聚状附着于布满碳纤维的基体上, 团间有大小不等的空隙。显微照片显示该方法得到的涂层不理想, 图 1a 为只喷涂聚酰亚胺粉末后涂层

的表面形貌。图中小颗粒的尺寸远小于聚酰亚胺粉末尺寸, 说明聚酰亚胺粉末在到达基体前已完全熔化成液态撞击到基体表面。这是因为在喷涂第一层聚酰亚胺涂层时, 喷涂温度 (> 2000℃) 远远超过聚酰亚胺粉末的最高耐热温度 (500℃), 聚酰亚胺发生部分或完全熔化。在制粉过程中聚酰亚胺粉末体现出很强的粘性, 送粉和粉末飞行过程中的团聚导致了喷涂到基体上的涂层不均匀地团聚。

由于基体为有机物, 结合方式以机械嵌合及物理化学结合这两种热熔融涂层的结合方式为主, 而不是冶金结合和扩散结合。聚酰亚胺中含有醚键 (—O—) 等一些活性较高的化学键在喷涂时可能被加热活化, 当高活化能的分子与基体分子紧密接触时, 这些极性集团有利于与基体原子发生交联反应, 形成物理吸附, 获得一定的结合强度。但温度过高会破坏这些活性集团的结构使它们失去活性, 反而对涂层结合强度产生不利的影响。聚酰亚胺在 270~280℃ 能长期稳定使用, 超过 500℃ 发生裂解, 所以在 300~500℃ 之间聚酰亚胺体现出较高的活性。图 1b 显示了上述涂层继续喷涂 WC/Co 后的表面形貌, 可见涂层表面出现龟裂, 这是由于聚酰亚胺过渡层难以承受再次高温加热, 发生了熔化分解, 使碳化钨层不能很好地与过渡层结合。

2.1.2 Ni-Ni/Cr-WC/Co 梯度涂层

图 2a, b 分别为化学镀镍层质量良好和有少量鼓泡的基体上进行喷涂的截面显微照片, 由下到上依次为镀镍层、镍铬合金层、钴包碳化钨层。图 2a 中连续且致密的镀镍层使其上的镍铬合金层、钴包碳化钨层均匀致密, 涂层厚度相对于前两种梯度涂层有所增加。而在图 2b 中, 可以观察到涂层不连续, 而且很薄, 呈絮状。白亮的镀镍层质量也不好, 很薄而且也有不连续的地方, 宏观上表现为镀镍层上有一些小鼓包。这表明镀镍层质量的好坏成为影响后续涂层质量的关键。

有机物基体上镀镍其实质是在基体表面植入对次亚磷酸氧化和镍离子还原具有催化活性的金属离子, 目的是使有机物表面具有催化活性中心, 这样镍离子经过催化活性中心的活化才能被还原剂还原而沉积在有机物基体表面, 形成镀层^[4]。镀层的结合力主要有化学作用力、物理作用力和机械作用力。机械作用力是一种纯的机械咬合作用, 而化学作用力以强的化学键力为特征, 且仅存在于零点几个纳米的原子尺度范围内。在本实验中, C/PMR15 基体表面比较粗糙, 所以镀层与基体之间主要以机械作用力为主, 而镀镍层和其上的镍铬合金层之间同时存在着冶金结合和机械嵌合。Ni-Ni/Cr-WC/Co 梯度涂层比其他几个梯度涂层结合效果好的原因是镀镍层在与基体很好结合的同

时与镍铬合金层结合强度也很高。冶金结合在提高镀镍层与镍铬合金层的结合强度上起到重要的作用。

图 2b 中, 由于 C/PMR15 基体表面碳纤维的存在, 使表面凹凸不平, 加上化学作用的范围很小, 镀层生长就会有一定的方向性, 控制不好, 最终就呈现出一些厚薄不均甚至孔洞, 进而产生鼓包。另外, 基体与镀镍层之间的热膨胀系数分别为 $3 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 和 $1.7 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 相差较大, 喷涂过程中温度升高导致镀镍层的起泡或开裂也是镀镍层产生缺陷的原因, 这些缺陷影响了后面喷涂的涂层质量。

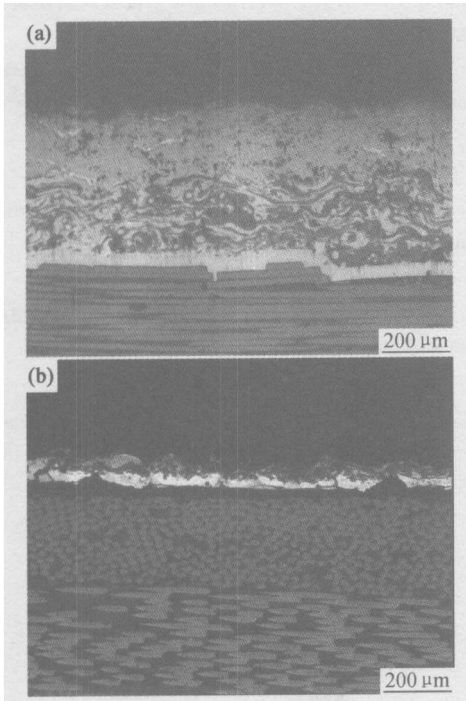


图 2 Ni/Ni/Cr-WC/Co 梯度涂层横截面显微结构
(a) 化学镀镍过渡层质量良好; (b) 化学镀镍过渡层有少量鼓泡
Fig. 2 Cross-section morphology of Ni/Ni/Cr-WC/Co graded coating
(a) layer of electroless nickel with good quality;
(b) layer of electroless nickel with a few bubbles

2.2 热震性能测试结果与分析

表 1 显示了随着热震次数增加不同涂层的破坏情

况。结果显示, 3 号试样喷涂效果最好。1 号试样结构疏松, 裂纹多, 在热震过程中破坏最快。2 号试样说明化学镀镍层具有一定的变形能力, 可以缓解基体与镍铬合金层、钴包碳化钨层之间的变形, 从而使复合涂层更加稳定。3 号试样经过 300 次热震试验, 涂层仍没有被破坏, 说明这个梯度设计使各个涂层之间得到了适中的过渡, 减小了涂层之间由于温度升高产生的形变应力, 宏观上涂层基本保持了热震前的状态。

2.2.1 涂层热应力分析

超音速火焰喷涂制备功能梯度涂层试样冷却过程与热震时的冷却十分相似, 都是在温度变化时由于基体与涂层间的热膨胀系数等差异产生热应力, 虽然热震时冷却速度较快, 但二者的热应力大小相当。基体和涂层界面位置产生径向残余应力是造成涂层剥落失效的主要原因, 对于 C/PMR15 基体, 其热膨胀系数与钴包碳化钨差别较大, 与涂层之间的残余热应力尤其严重, 而化学镀镍层将改变界面位置的结构, 有效缓和热应力。对有、无化学镀镍层基体的涂层分别进行制备过程残余应力有限元分析, 得到两种情况下涂层内部的径向应力分布基本没有变化, 但基体界面处应力变化较大^[5]。基体与镀层之间径向应力梯度绝对值比未镀镍基体与涂层之间的应力梯度绝对值有所增大, 而镀镍层与等离子涂层之间的径向应力梯度绝对值则明显减小, 同时发现, 这样的应力分布对等离子涂层而言是十分有利的, 最大的应力梯度位置由无涂层时的基体与涂层的界面位置转移到镀镍层与基体之间。同时镀镍层的塑性很好, 在发生 2.2% 的塑性变形时仍不产生微裂纹^[5], 因此在同样的工作条件下, 镀镍层使整个试样抵抗破坏的能力增强。

2.2.2 界面抗氧化性

化学镀镍层不但能缓和界面应力, 还具有很强的抗氧化腐蚀能力。化学镀镍可在基体表面形成一层均匀的非晶态 Ni-P 合金, 由于其结构上的特点, 具有很高的抗腐蚀能力^[6,7]。化学镀镍层的耐腐蚀性在盐雾介质中比电镀铬高5倍以上, 在酸性介质中比不锈钢

表 1 热震实验结果

Table 1 The result of thermal cycles

Sample	Thermal cycle	Destroy status
1# : C/PMR15-Pt-Ni/Cr-WC/Co	139	Some particles alienated from the surface
	204	Coating became black and black particles shed from substrate
	290	Moved easily by hand
2# : C/PMR15-Ni	123	Bubbles appeared on partial coating area
	235	More bubbles appeared on the coating and disappeared after dipped in the water
	300	More bubbles on the coating
3# : C/PMR15-Ni-Ni/Cr-WC/Co	300	Undestroyed

高 20 倍以上。同时化学镀镍层具有仿形性好, 镀层均匀, 抗热裂性好等优点^[6]。在进行喷涂时, 聚酰亚胺在高温时发生碳化, 聚合物分解产生的 CO_2 和 H_2O 成为气泡, 不断从基体溢出, 或残留在涂层中形成大的孔隙及缺陷, 严重影响了涂层与基体的结合。而化学镀镍层与镍铬合金层的存在, 在一定程度上减少了热量流入, 降低了基体材料的脱碳、分解现象, 喷涂过程中起到保护基体的作用。

镀层本身抗氧化性很强, 即使在热震过程中 400°C 加热时发生由非晶态向晶态的转化, 但晶化的镀层在各种环境介质中的耐腐蚀性仍然远高于电镀铬和不锈钢, 而且随时间延长, 晶粒会不断长大, 抗腐蚀性回升, 相同条件下镀层的氧化比 C/PMR15 基体要小很多。

化学镀镍层与金属过渡层及基体间均存在微区的相互扩散, 无论镀层和基体, 还是镀层和金属粘结层, 其结合力都大于粘结层与基体的直接结合。而且随着热震次数增加, 扩散逐渐深入, 界面结合不但没有受到破坏, 反而有所上升, 大幅度提高涂层的抗热震能力, 涂层性能得到改善。

3 结论

(1) C/PMR15 上制得的 Ni-Ni/Cr-WC/Co 梯度涂层结构较为致密, 与基体结合较好, 涂层经 300 次热震后基本保持原貌。

(2) Pt-Ni/Cr-WC/Co 梯度涂层结构疏松, 与基体结合力差, 涂层经 273 次热震后完全脱落。

(3) C/PMR15 基体经化学镀镍后喷涂镍铬合金层和钴包碳化钨层效果较好, 主要是因为镀镍层与基体能够通过机械力和原子力结合, 也可以与镍铬合金层通过冶金结合、机械嵌合结合, 同时在缓解涂层应力方面起到重要作用, 从而有效提高了整个梯度涂层的结合强度。

参考文献

- [1] 秦志敬. 耐高温聚酰亚胺的发展状况[J]. 材料工程, 1994, (4): 6-8.
- [2] 谭必恩, 益小苏. 航空发动机用 PMR 聚酰亚胺树脂基复合材料[J]. 航空材料学报, 2001, 21(3): 55-56.
- [3] BAO Y, GAWNE D T. Process modelling of thermal spray deposition of thermosets[J]. Surface Engineering, 1995, 11(3): 216-219.
- [4] LABRONICIM, ISHIDAH. Effect of degree of cure and fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of carbon fiber reinforced PMR15 polyimide composites[J]. Polymer Composites, 1999, 20(4): 515-523.
- [5] 马壮, 吕广庶, 王富耻, 等. 铝基体化学镀镍对热障涂层抗热震性影响研究[J]. 材料工程, 2003, (1): 21-23.
- [6] YANG S Y, GAO S Q, LI J Z. Short carbon fiber resin forced PMR15 polyimide composites[J]. Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 1998, 43(6): 181-189.
- [7] HIRTED. Mechanical properties of inter leaved PMR15 composites[J]. Adv Mater, 1995, 26(2): 48-53.

收稿日期: 2004-08-31; 修订日期: 2004-12-08

作者简介: 黄小婷(1976-), 女, 助教, 硕士研究生, 材料科学与工程专业, 联系地址: 北京理工大学材料科学与工程学院(100081)。

(上接第 6 页)

3 结论

(1) 以箔带形式使用的 D1F 中间层合金短时扩散连接接头组织较均匀, 而粉末形式的 D1P 中间层合金短时扩散连接接头从中间层合金流入处到流出端组织差别较大。

(2) 短时扩散 D1F 中间层合金扩散连接接头性能优于 D1P 中间层合金, 1250°C 扩散 4h 对应接头性能超过母材相应性能的 70%。

(3) DD3 合金扩散连接后若采用炉冷的冷速, 会导致母材析出的 γ' 相尺寸过大, 降低母材的高温持久性能。

参考文献

- [1] 中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册, 第 2 卷 变形高温合金 铸造高温合金[M]. 第 2 版. 北京: 中国标准出版社, 2002. 792-806.
- [2] 李晓红, 钟群鹏, 曹春晓, 等. DD3 单晶合金对开叶片 TLP 扩散连接工艺探索研究[J]. 材料工程, 2003, (6): 3-6.
- [3] 李晓红, 钟群鹏, 曹春晓. DD3 单晶合金瞬时过渡液相扩散焊接接头组织和性能[J]. 航空材料学报, 2003, 23(2): 1-5.

收稿日期: 2004-11-29; 修订日期: 2005-03-23

作者简介: 李晓红(1962-), 男, 硕士, 研究员, 主要从事新型材料的焊接研究工作, 联系地址: 北京 81 信箱院办(100095)。