

GH864 表面爆炸喷涂 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 涂层的显微组织和高温摩擦性能研究

刘文朝, 牛显明, 李佐政, 曹洋

(兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要:采用爆炸喷涂技术在 GH864 基体上制备了 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/NiCrAl}$ 复合金属陶瓷涂层。运用 HT-1000 高温摩擦磨损试验机,以 Si_3N_4 陶瓷球为摩擦副对基体和涂层进行高温摩擦磨损实验。选用扫描电镜、能谱仪、X 衍射等分析手段,研究了在 GH864 表面爆炸喷涂涂层的组织形貌、相组成及涂层和基体的高温摩擦行为。对 800 °C 时涂层和基体摩擦性能进行研究。结果表明:该涂层组织致密呈叠层堆砌,其显微组织为 Cr_3C_2 硬质相及周围缝隙中充填的 NiCr γ 相和少量的 Cr_7C_3 分解形成的 Cr_7C_3 相。涂层在高温下的磨损形式主要为磨粒磨损、疲劳磨损以及粘着磨损和氧化磨损,涂层中大量分布的具有热稳定性的 Cr_3C_2 硬质颗粒起主要的耐磨作用,复合涂层可提高 GH864 的高温耐磨性。

关键词:爆炸喷涂; $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/NiCrAl}$; 高温摩擦磨损

DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.20182531

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2020)18-0100-04

Study on Microstructure and High Temperature Friction Properties of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ Coating on GH864 Surface by Explosive Spraying

LIU Wenzhao, NIU Xianming, LI Zuozheng, CAO Yang

(College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/NiCrAl}$ composite cermet coatings were prepared on GH864 substrate by explosive spraying technique. Using HT-1000 high temperature friction and wear tester, Si_3N_4 ceramic ball was used as friction pair to carry out high temperature friction and wear test for the substrate and coating. The microstructure, phase composition and high temperature friction behavior of the coating and matrix were investigated by scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and X-ray diffraction. The friction properties of the coating and matrix at 800 °C were investigated. The results show that the microstructure of the coating is densely stacked, and its microstructure is Cr_3C_2 hard phase and NiCr γ phase filled in the surrounding gap and a small amount of Cr_7C_3 phase formed by the decomposition of Cr_3C_2 . The wear form of the coating at high temperature is mainly abrasive wear, fatigue wear, adhesive wear and oxidative wear. The heat-stabilized Cr_3C_2 hard particles distributed in the coating play a major role in wear resistance, and the composite coating can improve the high temperature wear resistance of GH864.

Key words: explosive spraying; $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/NiCrAl}$; high temperature friction and wear

$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 涂层具备优异的抗腐蚀、高温耐磨性能,是目前最好的高温耐磨损涂层之一^[1-4],其涂层最高使用温度为 930 °C,在石油工业、航空航天、冶金和火力发电等工业领域被大量使用^[5]。针对烟气轮机叶片的表面改性要求,利用爆炸喷涂技术在 GH864 基体上制备了 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/NiCrAl}$ 复合金属陶瓷涂层,此复合涂层具有良好的涂 / 基匹配^[6],涂

层与基体的热膨胀系数差异小,热振性好。本文研究了在 800 °C 下该复合涂层的高温摩擦磨损性能。

1 实验

1.1 基体材料准备

实验基体材料选用烟气轮机叶片用 GH864 镍基高温合金,试样尺寸为 $\phi 60\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的圆盘,喷涂前先对其进行碱洗,再用棕刚玉 (Al_2O_3) 进行喷砂处理,最后进行基体材料和粉末的预热。

1.2 粉末材料准备

工作层选用 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 金属陶瓷粉末,其形貌

收稿日期:2018-07-31

作者简介:刘文朝(1993-),男,陕西宝鸡人,硕士研究生,主要研究方向

为材料表面改性;电话:15294208024;

E-mail:lgdlwz@163.com

如图 1(a)所示,粒度 15~45 μm,其成分(质量分数,%)为 75Cr₃C₂、25NiCr;打底层选用 NiCrAl 粉末,其形貌如图 1(b)所示,粒度 38~74 μm,其成分如表 1 所示。

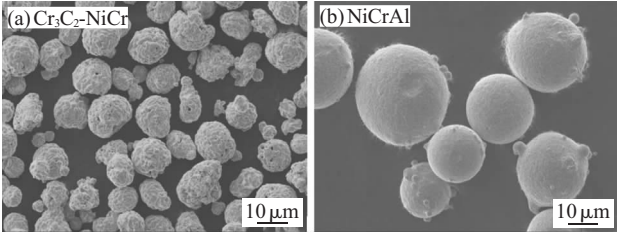


图 1 喷涂粉末的 SEM 形貌
Fig.1 SEM images of sprayed powder

表 1 NiCrAl 粉末的成分(质量分数,%)
Tab.1 Composition of NiCrAl powder (wt%)

| Cr | Al | O | Ni |
|-------|------|-------|----|
| 18.97 | 6.11 | 0.047 | 余量 |

1.3 涂层制备与性能测试

使用 ADM-4D 型设备在基体表面爆炸喷涂制备厚度 150 μm 的涂层,主要工艺参数为:氧气流量 58 m³/h、丙烷流量为 18 m³/h、喷涂距离 150 mm。在制备件上截取电镜表征试样和摩擦磨损试样,尺寸分别为 10 mm×10 mm×10 mm,φ20 mm×5 mm。

采用 JSM6700F 场发射电镜(SEM)观察涂层的表面形貌;采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪进行物相结构分析;采用 HV 数字显微硬度计(载荷 980 g,加载时间 15 s)对涂层和基体进行维氏硬度测定,取 5 次测定的平均值。

涂层的高温摩擦磨损实验在 HT-1000 型球盘式高温摩擦磨损试验机上进行,采用 φ6 mm 的 Si₃N₄ 陶瓷球为摩擦副,提前对试样进行预磨,以排除表面粗糙度的影响。在 800 °C 下对涂层和基体进行摩擦磨损测试,磨损结果取三组数据的平均值,测试所用的实验参数如表 2 所示。

表 2 高温摩擦磨损实验参数

| 加载 / N | 摩擦半径 / mm | 频率 / Hz | 摩擦时间 / min | 温度 / °C |
|--------|-----------|---------|------------|---------|
| 5 | 3.5 | 27.3 | 30 | 800 |

2 实验结果与分析

2.1 涂层截面和表面组织分析

图 2 为该复合涂层的截面形貌。图 2(a)为涂层的截面 SEM 微观形貌图。图 2 (b) 为涂层的表面 SEM 微观形貌。从图 2(a)可看出,涂层截面经腐蚀后,打底层呈黑色带状如图 2(a)中点 1 所示,与基

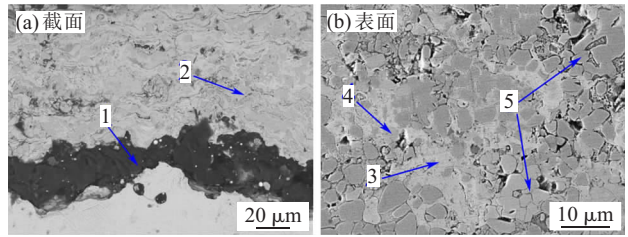


图 2 复合涂层的组织
Fig.2 Microstructure of composite coating

体和工件层呈锯齿嵌合状结合,界面结合良好;打底层上面的 Cr₃C₂-NiCr 涂层如图 2(a)中点 2 所示,涂层呈叠层堆砌,层间组织致密,无明显缺陷,涂层组织均匀。在图 2(b)中,图 2(b)中点 3 所示的浅白色和图 2(b)中点 4 所示的浅灰组织为 NiCr 粘结相,粘结相包覆在大量不规则的图 2(b)中点 5 所示的黑色块状 Cr₃C₂ 颗粒周围,并存在少量未完全熔化的 Cr₃C₂ 颗粒团。这是由于,在爆炸喷涂过程中,颗粒飞行速度快,表面层的冷却速度也是最大的,NiCr 粘结相在喷涂过程中最先熔化铺展在接触表面,接着熔点较高的 Cr₃C₂ 颗粒再熔化变形、破碎分布在粘结相上^[7];使用较乙炔燃烧温度低 300~500 °C 的丙烷燃料,使得喷涂表面大部分为熔化的扁平颗粒和少量的未完全熔化的形貌。其组织特征为 Cr₃C₂ 硬质相及周围缝隙中充填的 NiCr γ 相和少量的 Cr₃C₂ 分解形成的 Cr₇C₃ 相。

2.2 涂层的 X 射线衍射分析

图 3 为涂层外表面的 XRD 图谱。可看出,该涂层主要是由 Cr₃C₂、Cr₇C₃、(Ni,Cr) 三种物相组成,未发现 Cr₂₃C₆ 及 Cr 的氧化物。这说明采用丙烷做燃气,可在一定程度上改善 Cr₃C₂ 的高温脱碳行为,保证了 Cr₃C₂ 颗粒的完整性。

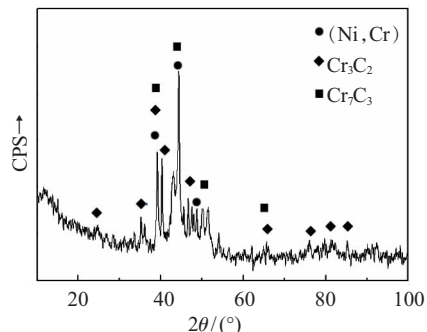


图 3 涂层外表面的 XRD 图谱
Fig.3 XRD pattern of outer surface of the coating

2.3 涂层与基体高温磨损形貌和磨损机制分析

2.3.1 硬度对涂层与基体高温摩擦性能的影响

测得涂层的维氏硬度平均值为 686.5 HV1,基

体的维氏硬度平均值为 372.3 HV1。硬度是影响耐磨性能的重要因素,作为燃气轮机叶片的基体材料在运行过程中会出现超温现象。有研究表明:GH864 合金中的 γ' 相^[8]在温度升高过程中会逐渐发生溶解,尺寸和数量的降低会导致其不能有效地阻碍位错运动,析出强化效果降低,导致材料硬度降低,对材料的高温耐磨性能产生影响。 Cr_3C_2 不仅在常温下具有较高硬度,在 1000 °C 下也能保持较高的硬度^[9],其热稳定性很好,保证了高温摩擦性能。

2.3.2 涂层与基体的高温摩擦性能测试

图 4 为涂层和基体材料在 800 °C 同等摩擦条件下的摩擦系数。涂层的摩擦系数在经历最初的磨合阶段,1 min 后进入稳定摩擦阶段,摩擦系数基本保持不变,具有较好的摩擦稳定性,计算得出涂层的摩擦系数平均值为 0.2498;基体的摩擦系数在经历很快的磨合阶段后就进入稳定的摩擦阶段,摩擦系数很稳定,计算得出基体摩擦系数平均值为 0.1529。在同等实验条件下对试样摩擦前后质量进行称量(三次平均值),最终测得涂层的磨损量 0.0152 g 比基体的磨损量 0.0256 g 降低了 0.0104 g。

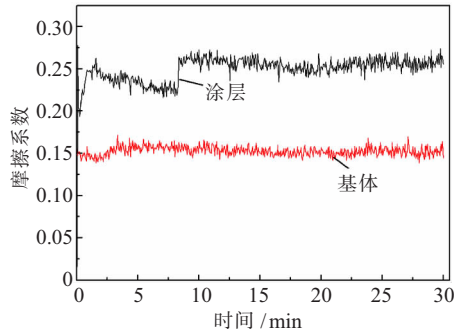


图 4 涂层与基体的摩擦系数(800 °C)
Fig.4 Friction coefficient of the coating and the substrate (800 °C)

2.3.3 涂层与基体高温磨损形貌

通过扫描电镜观察了涂层和基体的磨痕表面形貌,图 5(a)为爆炸喷涂后涂层在 800 °C 摩擦后磨痕表面形貌,图 5(b)为基体在 800 °C 摩擦后磨痕表面形貌。从表面形貌可看出,同样在加载 5 N、摩擦半径相同、摩擦 30 min 的条件下,涂层的磨痕表面较光滑、平整,而基体磨痕边缘有材料的堆积;基体的磨痕宽度比涂层的宽 1.5 倍,从磨痕深度作比较,基体的磨痕深度比涂层的深,显而易见,基体的磨痕磨损程度更大一些,这说明采用爆炸喷涂在基体表面喷涂复合涂层可显著提升基体的高温耐磨性。

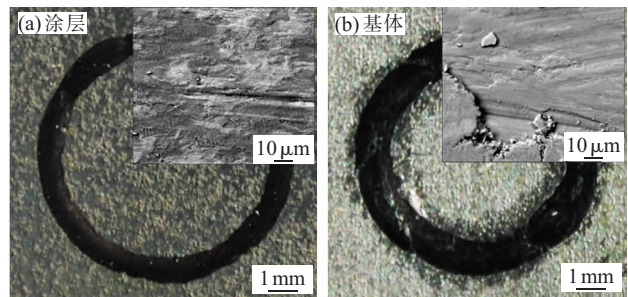


图 5 涂层与基体 800 °C 高温摩擦磨损后的形貌
Fig.5 Morphologies of coating and substrate after friction and wear at 800 °C

2.3.4 涂层和基体磨痕能谱分析

图 6 为摩擦温度 800 °C、时间 30 min、加载 5 N 下涂层和基体的磨痕能谱成分分析。可看出,在 800 °C 高温摩擦环境下,涂层的磨痕能谱检测出主要成分有 Ni、Cr、O;基体的磨痕能谱检测出主要成分有 Ni、Cr、Co、Ti、Al、O。这说明涂层和基体在 800 °C 高温磨损过程中,都出现了氧化物,且存在着不同程度的氧化磨损。

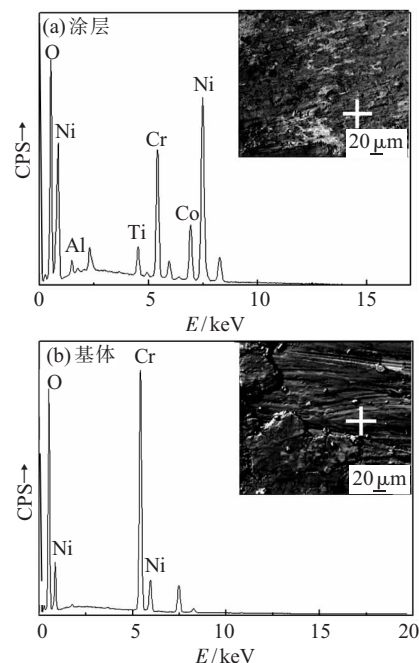


图 6 涂层和基体的磨痕能谱图
Fig.6 Wear spectrum of coating and substrate

2.3.5 涂层和基体的磨损机制分析

从图 5(a)的涂层可看出,涂层在磨损过程中形成了犁沟,磨痕在高倍视场下涂层孔隙、空洞处有明显的疲劳磨损特征形貌。还可得出涂层的磨损形式主要是疲劳磨损和磨粒磨损,以及少量的粘着磨损;而根据材料的疲劳理论^[10-12]:在疲劳磨损过程中,其裂纹最开始形核的地方是孔隙、空洞、夹杂处,而在

爆炸喷涂过程中,层与层之间属于薄弱结合部位,会不可避免的出现少量的孔隙等缺陷,易生成疲劳裂纹,在高温摩擦过程中疲劳裂纹最终会扩展运动,从而产生了疲劳磨损。涂层表面没有剥落的薄片,磨粒磨损形成的犁沟较基体的浅,磨损量也比基体的低,这是由于涂层表面弥散分布的 Cr_3C_2 硬质颗粒抵抗切削、推撵作用力能力强,颗粒不易切断以及发生塑性变形,在磨损过程中起到抗磨的作用。

从图 5(b)基体的磨痕可见,沿滑动方向的犁沟和滑动过后留下的垂直于滑动方向的裂纹以及碎屑,磨损较为严重。造成这种现象的原因是,对磨副对较软基体的挤压力和剪切力更加明显,在微观上表现为基体呈薄层状碎屑从基体上脱落;而脱落的较大碎屑会在摩擦过程中进一步被磨碎,就在磨痕基体上出现散落的碎屑。在开始的磨损阶段主要是剥层磨损机制^[13],可将氮化硅球整体看作一个较大的硬质点,在摩擦过程中会对较软的基体表面产生挤压、推撵,使表面发生塑性变形。随表层附近塑性变形的累积,在亚表面层中将形成微裂纹核,一旦在亚表面中形成裂纹,进一步的变形将使裂纹扩展、长大,而临近的裂纹联通。当这些裂纹在某些薄弱位置最终切向表面时,就有一个碎片式磨屑从表面剥落下来,造成磨痕边缘处有材料的堆积,通过摩擦系数和磨损量可知,当法向力对材料表面的推撵达到一定程度后,这种磨损形式会由新形成的磨屑发展成新的磨粒磨损,可以观察到沿摩擦滑动方向形成的犁沟。

结合磨痕、磨损量可知,基体的稳定磨损机制主要为剥层磨损机制,会造成基体材料的持续大量磨损,因此基体一般不单独作为燃气轮机叶片材料使用。分析知,通过喷涂耐磨损复合涂层可有效改善基体材料在高温摩擦环境下的磨损情况。

3 结论

(1) 采用爆炸喷涂技术在基体表面制备 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/NiCrAl}$ 复合涂层,涂层呈叠层堆砌,结合良好,其显微组织主要为 Cr_3C_2 硬质相及周围缝隙中充填的 NiCr γ 相和少量的 Cr_3C_2 分解形成的

Cr_7C_3 相。

(2) 复合涂层的维氏硬度为 686.5HV1,明显高于基体的维氏硬度 372.3HV1;800℃ 高温摩擦磨损测得, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/NiCrAl}$ 复合涂层比 GH864 基体的高温磨损量降低 0.0104g,复合涂层较基体具有更好的耐磨性。

(3) 涂层的磨损形式是以疲劳磨损和磨粒磨损为主,存在粘着磨损;基体的磨损机制是剥层磨损机制。

参考文献:

- [1] Wirojanupatump S, Shipay P H, McCartney D G. The influence of HVOF powder feedstock characteristics on the abrasive wear behaviour of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings [J]. *Wear*, 2001, 2:829-837.
- [2] Ji G C, Li C J, Wang Y Y, et al. Effect of spray conditings on erosion performance of high velocity oxygen fuel sprayed $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings [J]. *Tribology*, 2002, 22(6):424-428.
- [3] 李剑锋,丁传贤. 水润滑下等离子喷涂 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 涂层增韧 SiC 陶瓷摩擦副的摩擦学特性[J]. *摩擦学学报*, 2001, 21(2): 90-93.
- [4] Wang B Q, Luer K. The erosion-oxidation behavior of HVOF $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ cermet coating[J]. *Wear*, 1994, 174:177-185.
- [5] Matthaus G, Picas J A. Effect of feedstock powder size on the sliding wear behaviour of thermal sprayed HVOF $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings [C]// ITSC 2004 International Thermal Spray Conference. Osaka Japan, 2004: 10-12.
- [6] 孙金贵,叶锐曾,吴和元,等. 燃气轮机叶片高温防护涂层研究[J]. *中外能源*, 2008, 13(S1):37-39.
- [7] 李惠,程晓农,谢春生,等. CuCo_2Be 表面热喷涂制备 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 涂层的微观结构及高温摩擦磨损行为[J]. *稀有金属材料与工程*, 2014, 43(8):2011-2016.
- [8] 赵钺,盖秀颖,宋贵宏. GH864 合金在超温条件下的组织性能变化[J]. *理化检验(物理分册)*, 2007(10):498-501.
- [9] 孟祥红. 耐固体颗粒冲蚀 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 涂层的工艺选择及性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学, 2009.
- [10] 束德林. 金属力学性能[M]. 北京:中国机械出版社, 1989.
- [11] 杨中元,李学锋,张彬,等. 超音速火焰喷涂 CoCrW 涂层的磨损特性[J]. *热喷涂技术*, 2012, 4(4):31-36.
- [12] 金云学, Lee Jung-Moo, Kang Suk-Bong. T6 态 A356/SiC 与 Semi-Metallic Pad 的干滑动摩擦磨损特性[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(12):2147-2151.
- [13] 李建民. 磨损金属学[M]. 北京:冶金工业出版社, 1990. □