HVOF 喷涂 Ni 基涂层性能的研究*

李方坡，王引真，王　纬

（中国石油大学(华东) 机电工程学院，山东 青岛 266555）

摘 要：采用超音速火焰喷涂技术(HVOF)制备了 3 种镍基涂层，并对涂层的性能进行测试。结果表明：烧结粉末Ni60制备的涂层结合强度达 44.6 MPa、显微硬度 963.8 HV，均明显优于包覆粉末Ni包C、Ni包MoS_2制备的涂层；Ni包C涂层孔隙率最高，达 5.4 %，并含有许多的未熔软质相；涂层中的镍起粘结作用，能显著提高涂层的结合强度和显微硬度；起减磨作用的MoS_2和C相会明显降低涂层的结合强度。

关键词：超音速火焰喷涂(HVOF); Ni 基涂层; 涂层性能

中图分类号: TG174.442　　文献标识码: A　　文章编号: 1007−9289(2006)04−0025−03

Research on the Properties of HVOF Ni-based Coatings

LI Fang-po,　WANG Yin-zhen,　WANG wei

(College of Mechanical and Electron Engineering, China University of Petroleum, Qingdao Shandong 266555)

Abstract: Three Ni-base coatings by High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) spraying were prepared, and their properties were examined in this paper. The results showed that the bonding strength and micro-hardness of Ni60 coating reached 44.6MPa and 963.8HV respectively, which were obviously higher than Ni wrapped C and Ni wrapped MoS_2 coatings. The porosity of Ni wrapped C coating was highest of all up to 5.4 %. There was plenty of non-melted phase in the coating; Ni in coatings played the role of adhesion, which can increase bonding strength and micro-hardness of coatings; However, MoS_2 and C might decrease bonding strength and micro-hardness obviously.

Key words: high velocity oxygen Fuel (HVOF) spraying; Ni-based coatings; properties of coatings

0　引　言

机械零部件经常以腐蚀、磨损等方式失效，严重影响了机器的正常运行，许多生产线被迫停产以更换新件，这不仅降低了生产效率，而且大大提高了生产成本[1]。采用热喷涂方法在工件表面制备耐磨、耐蚀涂层是延长工件寿命的一种有效手段。超音速火焰喷涂(简称HVOF)作为一种最新发展起来的一种高速火焰喷涂方法，具有高速和相对低温两大特征，可以将加热至熔化或半熔化状态的喷涂粒子加速到 300～500 m/s，获得结合强度高、组织致密、性能优越的涂层，同时还大大减少了涂层中氧化物的含量，近年来受到极大的关注[2]。HVOF涂层的高密度和低氧化物含量的特性使其在有高腐蚀、高磨损环境的石油化工领域得到了广泛的应用[3]。为寻求适合油田环境的具有减磨、自润滑性能的喷涂材料，文中采用HVOF喷涂方法制备了几种Ni基涂层，并对涂层性能进行了研究。

收稿日期：2006−02−17；修回日期：2006−04−14

基金项目：*东营市科学技术发展计划项目(T050313)。

作者简介：李方坡(1982−)，男(汉)，山东曹县人，硕士生。

1　试验材料与方法

1.1　喷涂粉末材料

基体为 45#钢，3 种镍基合金粉末：Ni60，Ni包C，Ni包MoS_2，其化学成分见表 1。

表 1　喷涂粉末的化学成分(%)

Table 1　The composition of spraying powders(%)

粉末代号	C	Ni	Cr	B	Si	Fe	MoS_2
1#		75.0					25.0
2#	20.0	80.0					
3#	0.5~1.0	余量	14~19	3.0~4.5	3.5~5.0	<7.0	

注：1#、2#、3#分别为Ni包MoS_2、Ni包C、Ni60

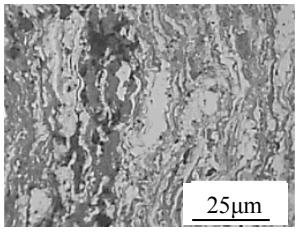
1.2 试验方法

采用西安交通大学研制的 CH−2000 型 HVOF 喷涂系统制备喷涂试样，以丙烷为燃料气体，高压氧气作助燃气体，氮气作送粉气体。在喷涂过程中，保持燃气流量为 31.1 L/min，喷涂距离 200～220 mm，对于 1#粉末，氧气流量为 442 L/min，送粉气流量为 28.6 L/min，对于 2#和 3#粉末，氧气流量为 522.7 L/min，送粉气流量为 35.8 L/min。1#粉末制得的涂层成为 1#涂层，依次命名，涂层厚度为 280~ 320 μm。使用 WE−300 型液压式万能试验机测试涂层结合强度，拉伸速度为 1 mm/min。采用 HXD− 1000 型显微硬度计测定涂层的维氏硬度，测试载荷为 4.9 N，载荷持续时间为 20 s。采用灰度法测定涂层孔隙率，用 Nicon−300 型立式金相显微镜进行拍照，分析照片所用参数为：对比度为 152；光亮度为 176。

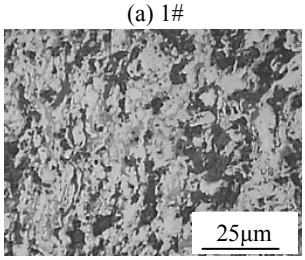
2 试验结果与分析

2.1 涂层微观组织结构

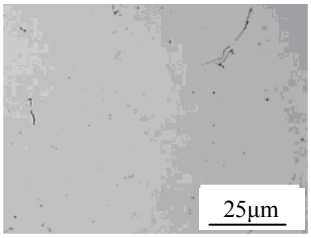
3 种涂层的显微组织形貌如图 1 所示。由图可见，1 号、2 号涂层显微结构大体是迭层分布，



(a) 1#



(b) 2#



(c) 3#

图 1 3 种涂层的金相组织

Fig.1 Opitical metallogragh of coatings

但 2 号涂层不如 1 号涂层迭层明显。3 号涂层已看不出迭层状组织，涂层组织致密、均匀，几乎全为白色镍相，涂层中气孔、氧化夹杂较少，明显优于 1 号、2 号涂层。这主要由于 Ni60 粉末粒度小，流动性好，喷涂过程中工艺参数稳定。

2 号涂层松散且存在着大量的气孔，并且涂层中存在较多黑色未熔 1# 的石墨软质相。产生这种现象的原因是：由于 2#粉末为包覆型粉末，在外层镍的保护下，喷涂过程中内层的许多石墨来不及熔化便到达基体表面形成涂层，导致涂层中含有较多未熔软质相；而燃烧掉的石墨，在有氧环境中产生许多气体，涂层冷却时，涂层内部的气体来不及溢出，形成大量的气孔。从而导致 2 号涂层比较松散，致密度差。而 1 号涂层致密性介于 2 号、3 号涂层之间，涂层中存在少量的条形黑色未熔软质相，也存在着较多的气孔，但与 2#涂层相比，气孔较小且分散。其中的 2#条形黑色相为未熔的 MoS_2。同样由于在外层镍的保护下，内层MoS_2来不及熔化分解便到达基体表面形成涂层，导致涂层中含有一些黑色未熔软质相；而熔化分解掉的 MoS_2，在有氧环境中产生少量气体，涂层内部的气体来不及溢出，涂层便冷却，便形成了一定量的气孔。

2.2 涂层孔隙率的测定结果及分析

涂层的孔隙率是涂层的主要特征之一，对涂层的性能有显著的影响。涂层孔隙率能够反映涂层内部的缺陷情况、残余 3# 应力的大小[4,8]。喷涂过程中，涂层孔隙率的大小受粒子的熔化状态、熔滴的铺展程度、凝固时的体积变化等因素影响。其中粒子的熔化状态和熔滴撞击基材表面时的铺展程度是影响孔隙率的最主要因素。

采用灰度法测得的涂层孔隙率结果如表2。由表可见：1号、2号涂层孔隙率明显大于3号涂层，其中2号涂层空隙率最大为5.40 %比3号涂层的4倍还大。由于1#和2#粉末为包敷粉，被包敷的MoS_2和C软质相易被加热，不利于粒子的熔化，在撞击表面的时刻粒子不能充分铺展，降低了涂层的致密化塑性变形程度，不利于涂层孔隙率的降低[5]，因而使涂层的孔隙率明显增大。另外2#粉末中的石墨燃烧生成大量CO_2和CO气体存在于熔融颗粒中，当温度降低时，融熔颗粒凝固收缩，过饱和的气体也从涂层中溢出，从而使得2#涂层的二次孔隙增加。

表2　3种涂层的孔隙率

Table2　The porosity of spraying coatings

涂层编号	孔隙率/%			
	P1	P2	P3	平均值
1号	2.88	2.82	2.90	2.87
2号	5.52	5.37	5.30	5.40
3号	1.37	1.25	1.41	1.35

2.3　涂层显微硬度的测定结果及分析

涂层的显微硬度与涂层的致密性有着非常密切的关系，涂层致密性越好，其硬度就越高[3]。3种涂层的显微硬度见表3。由表可见，1号、3号涂层显微硬度明显大于2号涂层。造成这种现象的原因主要是3号涂层中粘结相Ni含量最高，且均匀分布，从而使得其显微硬度大大提高。1号涂层中的MoS_2分解出的Mo是硬质相，涂层中Ni均匀分布在硬质相颗粒周围，使硬质相颗粒粘结的比较牢靠。而2号涂层中存在较多的软相石墨，另外镍被大量氧化形成了氧化物，不能发挥粘结作用，致使硬质相颗粒之间区域“软化”，以致其硬度明显减小。另外1号、3号涂层的致密性和空隙率都明显优于2号涂层，从而使得2#涂层硬度明显偏低。

表3　显微硬度试验数据记录表

Table3　The micro-harness of spraying coatings

涂层编号	显微硬度/HV			
	1	2	3	平均值
1号	1000.9	955.7	841.0	932.5
2号	190.7	203.9	192.4	195.7
3号	942.8	962.3	986.4	963.8

2.4　结合强度试验结果与分析

拉伸结合强度试验结果如表4所示。由表可以看出，3号涂层结合强度平均值为44.6 MPa远大于1号涂层的20.8 MPa和2号涂层的9.2 MPa。拉伸结合强度可分为粘结强度和内聚强度。涂层与基体的粘结强度主要与基体或粘结层的表面活化程度、涂层边界上的应力状态相关[5,6]。3#粉末熔点较高，流动性好，熔化较为均匀，喷涂过程较为稳定，有力地避免了在喷涂过程中出现粒子的未熔化和过熔化，使粒子以很大的动能和高塑性状态形成喷涂粘结层，从而降低涂层与粘结底层间的残余应力，增强基体与涂层之间的活化程度，结果使涂层与基体之间的粘结强度明显提高。

表4　涂层的结合强度

Table4　The binding strength of coatings

成 分	结合强度/MPa			
	σ_1	σ_2	σ_3	σ
1 号	20.8	20.0	21.2	20.8
2 号	9.8	10.0	7.8	9.2
3 号	53.8	40.8	39.1	44.6

涂层的内聚强度主要受涂层的物相、残余应力、孔隙率的大小及涂层结构的均匀性等影响[7,8]。首先，试验制备的3种涂层的孔隙率大小顺序为2#>1#>3#。其次，由金相显微组织分析可知，3#粉末的熔化均匀性明显较1#和2#好，从而使涂层的结构均匀性3#优于1#优于2#。再者，如前所述，3#涂层的残余应力明显小于1#和2#涂层。这3种因素有促使3#涂层的内聚强度增大的趋势。涂层的粘结强度和内聚强度增大趋向，从理论上揭示3#涂层结合强度明显高于1#涂层，1#涂层结合强度高于2#涂层的本质。

3　结　论

(1) 烧结粉末Ni60 制备的涂层结合强度高达 44.6 MPa、显微硬度 963.8 HV，均明显优于包覆粉Ni包C、Ni包MoS_2 制备的涂层。Ni包C粉末在形成涂层时，会产生大量的气体，致使其孔隙率大大增加，达 5.4 %，并且涂层中含有大量的未熔软质相致使其结合强度仅为 9.2 MPa、显微硬度仅为 195.7 HV。

(2) 镍在涂层中起粘结作用，镍含量的增加能明显提高涂层的结合强度和显微硬度；在涂层中起减磨作用的MoS_2 和C为软相，它们的加入会降低涂层的结合强度、增加孔隙率。

参考文献：

[1] 徐滨士，刘世参, 等. 表面工程 [M]. 北京：机械工业出版社，2001,7: 64-82.

[2] Kuroda S, Kawakita J, Fukushima T. Importance of the adhesion of HVOF sprayed coatings for aqueous corrosion resistance [C]. Thermal Spray. Ohio USA: ASM International，Materials Park，2001, 9: 117-121.

(下转第31页)

（上接第27页）

[3] Moskowitz L N. Application of HVOF Thermal Spraying to Solve Corrosion Problems in the Petroleum–An Industry Note [J]. Journal of Thermal Spraying Technoligy.1993(1):21-29.

[4] WANG Zhi-ping. Residual stress evaluation of thermal sprayed coatings by a modified method [J]. China Welding, 1998, 7(2):130-138.

[5] 高阳. 节能高效等离子喷涂设备的开发和喷涂组织 [J]. 中国表面工程, 1999, 12(2):24-27.

[6] 廖恒成, 张春燕, 等. 离子喷涂与先进材料研制 [J]. 材料研究导报, 1999,13(2):119-124.

[7] RUSSO L, DORFMANN M. A structural evaluation of HVOF sprayed N iCr2-Cr3C2 coatings [A]. Proceedings of the 14th International Thermal Spray Conference [C]. A.Ohmori: Japan High Temperature Society, 1995. 681-687.

[8] 王志平, 董祖玉, 李丽. 热喷涂涂层残余应力的测试与分析 [J]. 焊接学报, 1999, 20(4):278-283.

作者地址：山东省青岛市长江西路66号 266555
黄岛开发区 中国石油大学研究生院
Tel：(0532) 86980922
E-mail: lifangpo@163.com

（上接第 24 页）

Materials, Special Tech. Pub. 1975, 567: 152.

[6] Brennen C E. Cavitation, Bubble Dynamics [M]. New York: Oxford University Press, 1995: 91.

[7] John R Blak, Giles S Keen, Robert P Tong. Acoustic cavitation: the fluid dynamics of non-spherical bubbles [J]. Phil. Trans.R. Soc.Lord A, 1999, 357: 251-267.

[8] 黄继汤. 空化与空蚀的原理及应用 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1991.

[9] Hammit F G. Mechanical Cavitation Damage Phenomena and Corrosion-Fatigues [C]. UMICH Report, No 03371- 7-T, University of Michigan, 1971.

[10] 段昌国．水轮机沙粒磨损 [M]．北京：清华太学出版社，1981.

[11] Verstak A, Baranovski V. Deposition of carbides by activated combustion HVAF spraying [C]. Proceedings of the International Thermal Spray Conference, 2004: 551-555.

作者地址：北京海淀区学院路 30 号 100083
北京科技大学腐蚀防护中心
Tel:（010）62399707 13691369843
E-mail: ssnabi@126.com