doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2011.02.006

纳米结构 NiCrFeBSi 喷涂涂层组织及磨损性能*

马 光¹, 孙冬柏², 樊自拴²

(1. 中国电力科学研究院 电工与新材料研究所,北京 100192; 2. 北京科技大学 腐蚀与防护中心,北京 100083)

摘 要:利用 AC-HAVF 喷涂技术制备了纳米结构 NiCrFeBSi 涂层,对涂层微观结构及磨损性能进行研究。结果表明: 涂层主要由 γ-Ni 固溶体以及 FeNi₃, Ni₃B 等化合物组成,涂层颗粒主要由 80~100 nm 的纳米粒子组成,部分粒子达 到 20~30 nm;涂层与基体结合很好,孔隙率低,约为 3.25%;涂层具有较好的耐磨性,磨损失重约为基体的 1/2,较 基体有一定程度的提高;涂层磨损以疲劳磨损为主。

关键词: AC-HVAF; 纳米结构 NiCrFeBSi 涂层; 微观结构; 磨损性能 中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2011)02-0037-04

Microstructures and Wear Properties of Nanostructured NiCrFeBSi Sprayed Coatings

MA Guang¹, SUN Dong-bai², FAN Zi-shuan¹

(1. Department of Electrical Engineer and New Material Application, China Electric Power Research Institute, Beijing 100192;
 2. Beijing Corrosion and Protection Center, University of Scince and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract: Nanostructured NiCrFeBSi coatings were prepared by using AC–HVAF spraying technology, the microstructures and wear property were investigated. The results show that the coating consists of γ –Ni solid solution and FeNi₃, Ni₃B phases; the coatings are well combined with the substrates, the porosity rate is about 3.25 %; main particle sizes of the coatings are about 80~100 nm, parts of particle can reach 20~30 nm; the coatings have high hardness and good wear resistance, wear mass lost is about 1/2 of that of the substrate; the main wear mechanism is fatigue wear.

Key words: AC-HVAF; nanostructured Ni-based coatings; microstructures; wear property

0 引 言

近几年,利用热喷涂技术制备纳米结构涂层引 起了人们广泛兴趣,这种工艺制备的纳米结构涂层 相比传统涂层,在硬度、强度以及耐磨耐蚀性等方 面表现出优异的性能。目前,利用热喷涂技术成功 制备的纳米结构涂层包括陶瓷涂层、金属陶瓷涂 层、热障涂层、羟磷灰石涂层以及各种合金涂层^[1-5]。 研究结果表明,这些涂层在硬度、韧性、耐磨性、 耐蚀性、催化、生物等方面表现出独特的性能。

活性燃烧高速燃气 (AC-HVAF) 喷涂工艺是 近几年发展起来的超音速火焰喷涂的一种新技术, 具有粒子飞行速度高、火焰温度较低以及沉积效率 高等优点^[6]。正是基于以上优点,这种热喷涂技术 可以有效地抑制纳米粒子的长大,在制备纳米结构

收稿日期:2011-02-16;修回日期:2011-03-22 基金项目:*北京市重大科技项目子项目(H020420050020) 作者简介:马光(1979---),男(回),河北肃宁人,工程师,博士。 涂层方面具备独到的优势。文中利用 AC-HAVF 喷 涂 工 艺 在 LZ50 钢 基 体 上 制 备 了 纳 米 结 构 NiCrFeBSi 涂层,并对涂层的微观结构和磨损性能 进行了分析讨论。

1 试验材料及方法

试验采用 Ni 基喷涂粉末,其质量分数为: 0.2%~0.6%C,2.0%~3.0%B,3.0%~4.5%Si, 0.6%~0.8%Fe,7.0%~12.0%Cr,Ni余量;粉 末粒度小于48μm。采用美国 Unique Coating 公司 的 intelli-jet AC-HVAF 喷涂技术制备纳米结构涂 层,基体为 LZ50钢,涂层厚度在0.7~0.8 mm 之 间。喷涂前对基材表面进行除锈、除油、喷砂等处 理,AC-HVAF 喷涂工艺参数见表1。

采用日本理学(Rigaku)公司的 D/MaX-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)分析涂层相组成,英国 LEO1450 型扫描电镜 (SEM)和 Zeiss Supra55 场发射扫描电 镜(FESEM)对涂层的组织及磨损形貌进行观察。

表 1 AC-HVAF	表 I AC-HVAF 喷涂工艺参数 ale1 AC-HVAF process parameters			
Table1 AC-HVAF	process	parameters		

空气压	一级燃烧室	二级燃烧室	喷涂距离	送粉速度
力/ kPa	压力/ kPa	压力/ kPa	/mm	/(g/min)
595	504	280	150	35

采用济南试金集团有限公司生产的万能立式 摩擦磨损试验机 MM-W1 进行室温无润滑摩擦磨 损试验,磨损方式为球-盘磨损,磨球为 Φ13 mm 的硬质合金球,载荷为 50 N,转速为 200 r/min, 试验时间为 60 min。

2 试验结果及分析

2.1 XRD 分析

图 1 为纳米结构 NiCrFeBSi 涂层的 XRD 图, 从图可以看出,涂层主相为 γ-Ni 固溶体,其上分 布着 FeNi₃、Ni₃B 等化合物。γ-Ni 固溶体中固溶 Fe、 Cr、B、Si 等元素, B、Si 元素对涂层起固溶强化 作用。利用衍射峰的半高宽经谢乐公式分别计算了 主峰以及各种化合物的平均晶粒尺寸,各物相的晶 粒尺寸为 70~80 nm。



图 1 NiCrFeBSi 涂层的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of nanostructured NiCrFeBSi coatings

2.2 显微组织分析

图 2 为纳米结构 NiCrFeBSi 涂层截面的 SEM 图,涂层厚度约为 700~800 μm。由图 2(a)可以看 出,涂层与基体结合良好,孔隙率低。涂层由熔融 或半熔融的扁平颗粒相互堆积而形成,部分区域颗 粒呈互融状态,结合较好,部分颗粒之间的结合存 一定的缝隙 (图 2(b)A 处),部分区域出现孔洞 (图 2 (c) B 处),这与喷涂时溶解于熔融粒子中的气体 在涂层冷却至室温后的析出有关^[7],孔隙和缝隙等微 观缺陷对涂层的性能不利。从图 2(c)可以看出,γ–Ni 固溶体中分布着大量长条状粒子,能谱分析为富 Ni 区(图 3(a)),综合 XRD 分析应为 Ni₃B,这些粒子 细小密集分布,有助于提高涂层的耐磨性。图 3(a) 中,Cr 峰值较高,可能是由于该区域主相 γ–Ni 固溶 体中固溶 Cr 元素较高造成的。能谱分析未抛光表面 氧化程度非常低(见图 3(b)),低的氧化度有助于 制备高厚度涂层。利用灰度法测量涂层表面孔隙率 为 3.25 %,低孔隙率有益于提高涂层的耐磨性。



(a) 涂层横截面形貌(b) 局部形貌(c) 局部形貌

图 2 纳米结构 NiCrFeBSi 涂层截面背散射 SEM Fig.2 SEM of cross section of the NiCrFeBSi nanosturctured coating

高倍观察涂层微观组织,从未抛光表面的 FESEM 形貌看出,涂层部分区域粒子较大(图 4(a)B 区域,80~100 nm),部分区域粒子细小(图 4(a)A



(a) 图 2(c)白色区域能谱
 (b) 未抛光表面能谱
 图 3 纳米结构 NiCrFeBSi 涂层的 EDAX 能谱分析
 Fig.3 EDAX analysis of cross section of the NiCrFeBSi nanosturctured coating

区域,20~30 nm),大部分粒子保持纳米尺度。从 图 4(a)可以看出,γ-Ni 固溶体分布着非常细小的纳 米粒子。涂层经抛光腐蚀后进行 FESEM 观察,同 样,部分区域分布着非常细小的纳米粒子(图 4(b)A 区域,20~30 nm),部分区域则粒子较大(图 4(b) B 区域,80~100 nm)。总体来看,涂层主要结构 保持纳米尺寸。AC-HVAF 喷涂过程中,火焰温度 低(1 200 ℃左右),粒子飞行速度快(800 m/s 左 右),同时,粒子在高速碰撞过程中存在急冷的过 程,这些因素是涂层呈纳米结构的主要原因。

2.3 磨损性能分析

图 5 为涂层与基体的滑动磨损失重与摩擦因 数。从图 5(a)可以看出,基体的磨损失重约为涂层 的 2 倍,涂层耐磨性较基体有一定程度的提高,且 摩擦因数低于基体。从图 5(b)可以看出,涂层的摩 擦因数随着时间逐渐增大,增大到一定程度后趋于 稳定。涂层的摩擦因数与摩擦力、接触面积以及涂 层的缺陷等因素有关,在磨损初期,由于硬质合金 球的硬度比涂层高,涂层受硬质合金的切削作用导 致摩擦力增大,同时表面接触面积的增大而引起粘



(a) 未抛光表面形貌 (b)抛光表面形貌

图 4 纳米结构 NiCrFeBSi 涂层表面 FESEM 形貌 Fig.4 FESEM of the surface of the NiCrFeBSi nanosturctured coating



图 5 涂层和基体的磨损失重 (a) 及摩擦因数 (b)

Fig.5 Mass loss (a) and friction coefficient (b) of the coating and substrate

着力增加,双方面的作用导致了摩擦因数逐渐增 大,当涂层与摩擦球之间的接触表面趋于平滑时接 触面积达到最大,摩擦因数达到稳定。同时,涂层 的摩擦因数受涂层结构的影响,由于涂层中存在孔 隙、微裂纹等缺陷,在摩擦力的作用下产生裂纹, 裂纹沿结合力不高的层间和颗粒之间扩展导致涂 层剥落,这不但使接触表面变得粗糙,而且产生了 更多的磨粒,导致摩擦因数增大,当磨屑、磨球和 涂层之间达到平衡后,摩擦因数趋于稳定。

涂层的磨损形貌见图 6,因 Ni 基涂层硬度低 于硬质合金磨球,因此涂层受磨球的磨粒磨损作 用,硬质合金球在载荷作用下对涂层产生切削作 用,将表面挤压成层状或鳞片状的剥落,脱落的磨 屑形成三体磨粒,增加涂层表面的磨损程度。另外, 由于涂层呈层状分布,存在孔洞缺陷,在拉应力、 压应力的反复作用下易产生疲劳损伤,随着疲劳损 伤的不断积累,在层间结合不足存在孔洞等缺陷的 区域形成微裂纹(图 6);在交变应力的持续作用 下,这些微裂纹会长大、连接、扩展,裂纹扩展到 到一定程度时,会导致涂层成层状剥落,这些剥落 的碎屑在磨损过程中一部分损失,一部分成为二体 研磨颗粒,加重涂层的磨损。综合分析,涂层磨损 为磨粒磨损和疲劳磨损,以疲劳磨损为主。



图 6 涂层的磨损形貌 Fig.6 Worn morphology of the coating

3 结 论

(1)利用 AC-HVAF 喷涂技术制备了纳米结
 构的 NiCrFeBSi 涂层,涂层主相为 γ-Ni 固溶体并
 分布着 Ni₃B, Ni₃Fe 等化合物。

(2) SEM 观察涂层呈层状结构,与基体结合 很好,孔隙率较低。FESEM 观测涂层大部分粒子 由纳米粒子组成,主要结构保持纳米级。 (3)涂层都具有较高的磨损性能,其磨损失 重约为基体的 1/2,细小的纳米粒子是提高涂层耐 磨性主要原因。涂层磨损为磨粒磨损和疲劳磨损, 以疲劳磨损为主。

参考文献:

- [1] Guilemany J M, Dosta S, Miguel J R. The enhancement of the properties of WC–Co HVOF coatings through the use of nanostructured and microstructured feedstock powders [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 1180-1190.
- [2] Michiko S, Marisa A. Kalkhoran S, et al. Increased osteoblast functions on undoped and yttrium–doped nanocrystalline hydroxyapatite coatings on titanium [J]. Biomaterials, 2006, 27: 2358-2369.
- [3] Wang W Q, Sha C K, Sun D Q, et al. Microstructural feature, thermal shock resistance and isothermal oxidation resistance of nanostructured zirconia coating
 [J]. Materials Science and Engineering, 2006, A424: 1-5.
- [4] Lin X H, Zeng Y, Ding C X, et al. Effects of temperature on tribological properties of nanostructured and conventional Al₂O₃–3%TiO₂ coatings [J]. Wear, 2004, 256: 1018-1025.
- [5] Ajdelsztajn L, Ziga A, Jodoin B, et al. Cold–spray processing of a nanocrystalline Al–Cu–Mg–Fe–Ni alloy with Sc [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2006, 15(2): 184-190.
- [6] Jin H W, Kim M C, Park C G Friction–induced solid state amorphization from non–equilibrium solid solution phase in Fe–Cr–B–Ni–Mo spray coatings [C]. Electron Microscopy: Its Role in Materials Science. Mike Meshii Symposium. Proceedings of Symposia, 2003: 279-286.
- [7] 潘继岗, 樊自拴, 孙冬柏, 等. 等离子喷涂钥基非晶 纳米晶复合涂层的组织和电化学特性 [J]. 北京科技 大学学报, 2005, 27 (4): 453-457.

作者地址:北京市海淀区清河小营东路15号 100192 中国电力科学研究院 电工与新材料研究所 Tel: (010) 8281 3345 转 8509 E-mail: maguang@epri.sgcc.com.cn