

Cr₂₃C₆-NiCr 涂层制备及其高温氧化行为

周正¹, 姚海华¹, 高峰², 贺定勇¹, 任先京², 蒋建敏¹

(1. 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124; 2. 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

摘要: 针对传统高温防护涂层在长期服役环境中可靠性不足等问题, 设计了新型 Cr₂₃C₆-NiCr 金属陶瓷体系, 并采用超音速火焰喷涂 (High Velocity Oxy-fuel Spraying, HVOF) 技术制备了相应复合结构涂层。利用 XRD、SEM 和高温电阻炉等设备, 对比研究了其与传统 Cr₃C₂-NiCr 金属陶瓷涂层的微观组织结构特征及高温氧化行为。结果表明, 复合涂层具有 HVOF 喷涂涂层典型的致密层状结构, 喷涂过程中无明显相分解或氧化物生成。两种涂层在经过 800 °C 循环氧化后具有相似的氧化动力学曲线, 表面生成均匀致密的 Cr₂O₃ 钝化膜阻止了氧原子向涂层内部的扩散, 起到了较好的隔离防护作用, 呈现出较为优异的抗高温氧化性能。

关键词: Cr₂₃C₆-NiCr 涂层; HVOF; 微结构; 高温氧化

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)06-0019-05

Preparation and High Temperature Oxidation Behavior of Cr₂₃C₆-NiCr Thermal Sprayed Coatings

ZHOU Zheng¹, YAO Hai-hua¹, GAO Feng², HE Ding-yong¹, REN Xian-jing², JIANG Jian-min¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124; 2. Beijing General Institute of Mining Metallurgy, Beijing 100044)

Abstract: A new type of ceramic-metallic (cermet) with nominal composition of Cr₂₃C₆-NiCr was designed to improve the reliability of the high-temperature resistance, and the relative composite coatings were prepared by means of high velocity oxygen fuel (HVOF) thermal spraying. The microstructure and high-temperature oxidation behavior of the as-deposited coatings, as well as that of the traditional Cr₃C₂-NiCr coatings, were detected by XRD, SEM and high-temperature furnace. It is found that the composite coatings present dense layered structure typical of HVOF thermal sprayed deposits without visible phase decomposition or oxidation during spraying process. In addition, both of the coatings with similar oxidizing dynamics curves exhibit excellent high-temperature oxidation resistance, which are attributed to the formation of uniform and dense Cr₂O₃ passive film on the surfaces inhibiting the penetration of oxygen.

Key words: Cr₂₃C₆-NiCr coating; HVOF; microstructure; high-temperature oxidation

0 引言

随着现代核能、电力、冶金、航空航天等领域技术的快速发展, 新型装备往往在超出以往的高温环境下运行, 其关键结构件面临着更加严苛的高温腐蚀和磨损等问题。采用表面高温防护涂层赋予基材难以达到的优异高温耐磨抗蚀性能, 提高构件运行稳定性, 延长其服役寿命已成为该领域发展的必然趋势。基于对涂层服役性能, 如强度、韧性、腐蚀和磨损等的综合考虑, 金属陶瓷复合结构涂层体系的开发和应用得到了广泛关注。目前, WC-Co 和 Cr₃C₂-NiCr 是发展较为成

熟的金属陶瓷涂层体系, 并已在大量中高温服役环境中的结构部件上得到了成功应用, 能够显著提高其使用寿命^[1-5]。

其中, 相比于 WC-Co 涂层, Cr₃C₂-NiCr 涂层具有更为优异的高温结构稳定性、基材相容性、抗氧化性、抗腐蚀性和高温硬度等, 因此是目前在高温 (600~950 °C) 环境中最为有效的表面防护材料之一^[6-10]。然而, 近年来北京矿冶研究总院在研究中发现该涂层在长期高温服役过程中, Cr₃C₂ 陶瓷相易与粘结相或基体合金中的 Cr 反应转变为更为稳定的 Cr₂₃C₆ 相, 所引起的体积收缩造成涂层结构失稳, 成为导致涂层剥落失效的原因之一^[11]。因此, 开发新型金属陶瓷涂层体系, 以高温下更为稳定的 Cr₂₃C₆ 陶瓷相替代传统

收稿日期: 2011-09-07; 修回日期: 2011-11-10

作者简介: 周正 (1982—), 男 (汉), 吉林长春人, 助理研究员, 博士。

复合涂层中的 Cr_3C_2 陶瓷相,能够有利于改善涂层长期高温服役下的稳定性和可靠性。文中基于此开展了制备 Cr_{23}C_6 -NiCr 复合结构涂层的探索性工作,并探讨其微观组织结构形成特点和高温氧化行为,同时也与传统 Cr_3C_2 -NiCr 涂层进行了对比研究。

1 试验方法

喷涂材料为北京矿冶研究总院提供的 Cr_{23}C_6 -NiCr 和 Cr_3C_2 -NiCr 两种金属陶瓷复合粉末,粒度范围在 $25\sim 55\ \mu\text{m}$ 之间。基体材料选用 Q235 钢,尺寸为 $57\ \text{mm}\times 23\ \text{mm}\times 5\ \text{mm}$,喷涂前对其表面进行除锈、除油等净化处理,然后用白刚玉喷砂进一步粗化活化。涂层制备采用 Praxair-TAFA 公司的 JP-5000 型超音速火焰喷涂系统,两种涂层选用相同工艺参数(见表 1),涂层沉积厚度为 $200\sim 250\ \mu\text{m}$ 。

涂层相结构利用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)分析;涂层微结构通过 S-3400N 型扫描电镜(SEM)表征;采用 OLYMPUS-PMG3 型光学显微镜结合 Image J 定量分析软件测定涂层孔隙率。复合涂层的高温氧化行为研究在箱式电阻炉中进行,采用增重法测定试样单位表面积氧化增重与氧化时间的关系曲线。通过 BS224S 型分析天平(精确到 $0.1\ \text{mg}$)测定试样重量变化,称重前均对试样进行超声波清洗并烘干。循环氧化温度为 $800\ ^\circ\text{C}$,共计 $45\ \text{h}$,每间隔一段时间取出试样采集重量变化,绘制得到氧化动力学曲线。试验要求在富氧条件下进行,因此电炉不要求封闭处理。

表 1 HVOF 喷涂工艺参数

Table 1 HVOF spraying parameters

喷涂系统	煤油流量/ ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	氧气流量/ ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	送粉率/ ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)	喷涂距离/ mm
JP-5000	0.7	2.2	37.5	380

2 结果与分析

2.1 涂层相结构分析

图 1 为两种金属陶瓷复合结构涂层喷涂态及原始粉末的 XRD 图谱。可以看出喷涂态涂层与粉末均保持较为一致的相结构特征,表明喷涂过程中未发生明显的碳化物分解,这得益于

HVOF 较低的焰流温度和较高的粒子速度能够有效降低碳化物陶瓷的失碳和分解现象。但同时也发现涂层中的碳化物衍射峰强度较粉末均有不同程度的下降,尤其对于 Cr_{23}C_6 -NiCr 涂层则更为明显。这主要是由于烧结粉末的均匀性不够所造成的,在 HVOF 喷涂金属陶瓷过程中碳化物陶瓷颗粒保持固态而不发生熔化,只是靠金属合金相熔融变形而粘结得到复合结构涂层,因此包覆较差的碳化物颗粒在高速撞击基体时得不到有效保护产生反弹或飞溅,从而降低了涂层中碳化物相的含量,反应在 XRD 图谱上其衍射峰强度则有不同程度的下降。

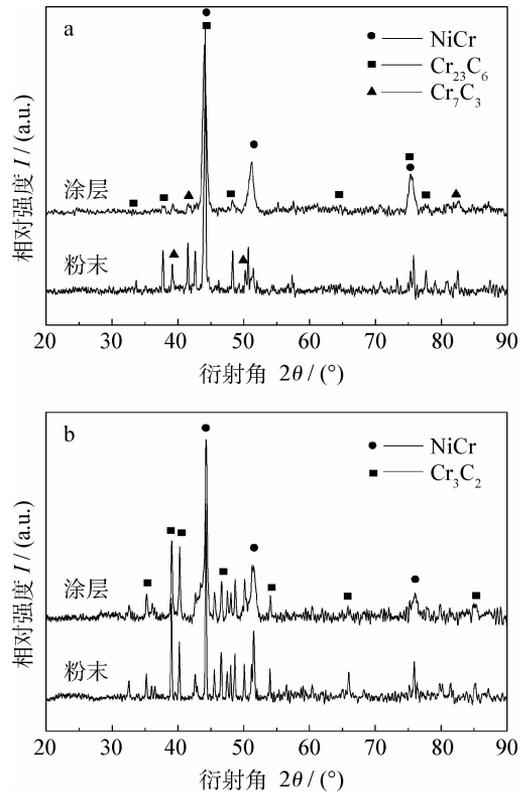


图 1 复合涂层及粉末的 XRD 图谱 (a) Cr_{23}C_6 -NiCr (b) Cr_3C_2 -NiCr

Fig. 1 XRD patterns of composite coatings and powders (a) Cr_{23}C_6 -NiCr (b) Cr_3C_2 -NiCr

2.2 涂层组织结构分析

图 2 为两种金属陶瓷复合结构涂层喷涂态表面及截面的典型形貌特征。从表面形貌(图 2(a)(b))中可以清楚看到粘结相铺展变形较为充分,覆盖包裹着大量堆积的硬质颗粒,起到了有效的粘结作用。截面形貌(图 2(c)(d))反应出涂层致密的层状堆积特征,未出现明显粗大孔隙或裂纹,

只是在一些微区存在少量细小的孔隙,可能是由于粒子冷却收缩或硬质相反弹、剥落等造成。但

总体上涂层组织结构均较为致密,通过定量分析软件统计其孔隙率差异不大,均低于 2%。

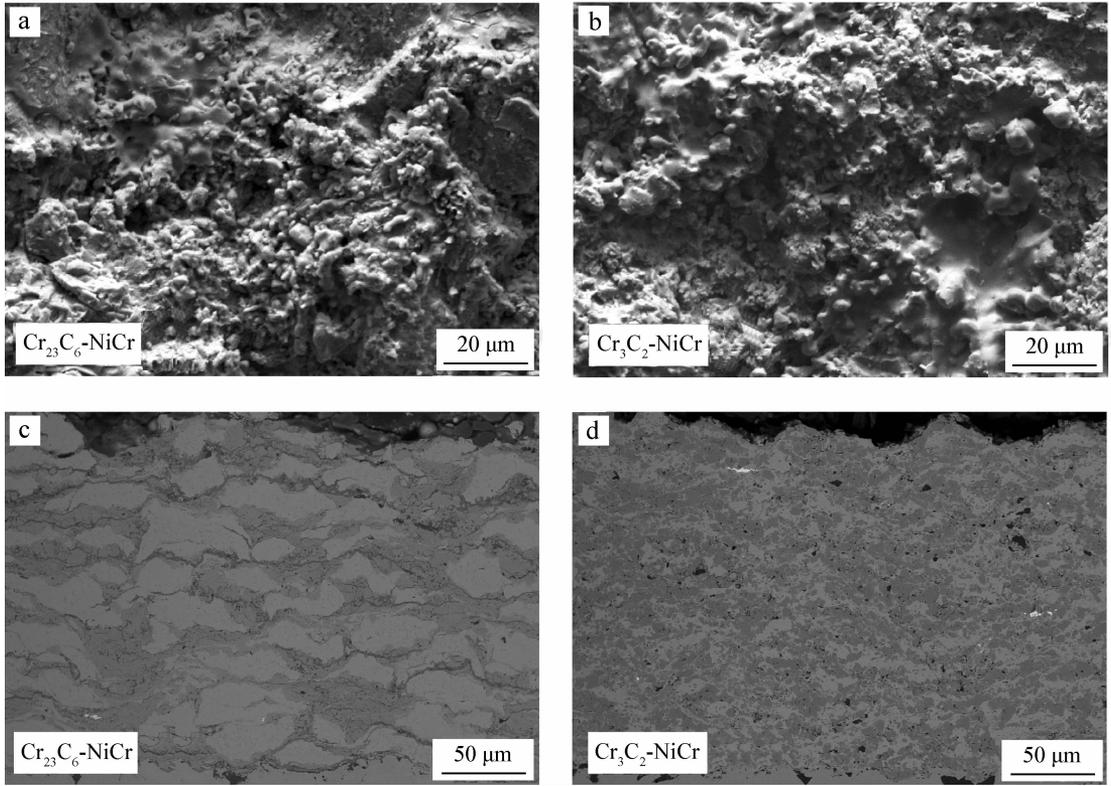


图 2 涂层表面(a) (b)及截面的 SEM 形貌(c) (d)

Fig. 2 SEM images of the surface (a) (b) and cross sections (c) (d) of the as-deposited coatings

另外,对比两种涂层截面的形貌特征发现其存在一定的差别,表现在 Cr_3C_2 -NiCr 涂层中碳化物颗粒均匀弥散地分布在金属合金粘结相基体上,如图 2(d)所示;而 Cr_{23}C_6 -NiCr 涂层中碳化物颗粒分布的均匀性则相对较差,大部分存在于粘结相变形粒子的界面附近,如图 2(c)所示。产生这种现象的原因主要是因为 Cr_{23}C_6 -NiCr 粉末包覆不充分,造成涂层沉积过程中两相相对独立堆积,同时也使得其碳化物颗粒反弹、飞溅现象会有所增多,这也与 XRD 分析结果具有较好的一致性。因此,后续将开展进一步相关研究以解决 Cr_{23}C_6 -NiCr 粉末包覆性较差的问题。

2.3 涂层高温氧化行为分析

图 3 为两种金属陶瓷涂层在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 富氧条件下服役 45 h 测得的氧化动力学曲线。曲线反应了涂层在苛刻的服役环境中呈现出较为优异的抗高温氧化性能。而对于两种金属陶瓷体系的涂层,其氧化行为相似,抗高温氧化性能也较

为接近,其中 Cr_{23}C_6 -NiCr 涂层表现出略低的氧化增重,其高温性能也更为优异。在氧化过程中,作为对比的 Q235 钢材试样发生严重的起皮、剥落现象,腐蚀极其严重,并且难以得到有效的对比数据。而表面沉积涂层的样品则未有明

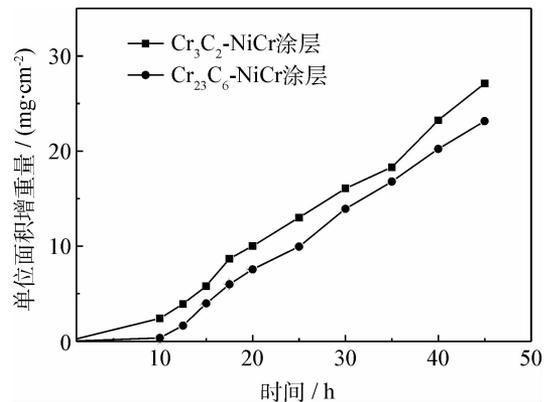


图 3 涂层在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时的氧化动力学曲线

Fig. 3 Oxidizing dynamics curves of the as-deposited coatings at $800\text{ }^\circ\text{C}$

显变化,只是表面颜色变深,依然保持完整的整体形貌,没有裂纹、翘起及涂层剥落发生,表明涂层起到了有效的防护作用。

图4为涂层高温氧化后表面的XRD图谱。对比喷涂态涂层的相结构发现,两种涂层表面均生成了大量的 Cr_2O_3 相。 Cr_2O_3 相具有较好的高温稳定性和耐蚀性,是高温材料中常见的表面防护相之一。进一步对两种金属陶瓷涂层在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 富氧条件下服役45 h后的表面和截面特征进行研究,如图5所示。可以看出两种涂层表面形貌较为相似(图5(a)(b)),同时与氧化试验前的喷涂态涂层表面存在显著差异,喷涂态表面大量出现的粘结相铺展变形形貌已基本消失,而是被大量团簇状致密的颗粒组织所取代。结合能谱分析可知其为 Cr_2O_3 相,也进一步验证了XRD的分析结果,并且说明在高温氧化过程中涂层表面能够形成均匀致密的 Cr_2O_3 钝化膜,有利于涂层保持较好的高温防护性能。观察涂层高温氧化后截面的形貌(图5(c)(d))可以发现,两种涂层内部组织均保持着高度的完整性,并没有明显裂纹产生、氧化渗透或涂层减薄现象,与各自喷涂态形貌对比也无显著变化。这说明两种涂层在服役过程中表面所生成的均匀致密 Cr_2O_3 钝化膜,

能够有效阻止氧原子向涂层内部的扩散渗透,起到了较好的隔离防护作用。同时,也进一步证明两种金属陶瓷复合结构涂层在较为恶劣的高温富氧环境中均具有优异的抗高温氧化性能。尽管开发的新型 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6\text{-NiCr}$ 涂层由于粉末包覆问题而使涂层的组织均匀性受到影响,但依然呈现出较为优异的抗高温氧化性能,一方面证明设计思想及方案的可行性,另一方面也体现出未来其作为传统 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 高温防护涂层替代材料的应用潜力。

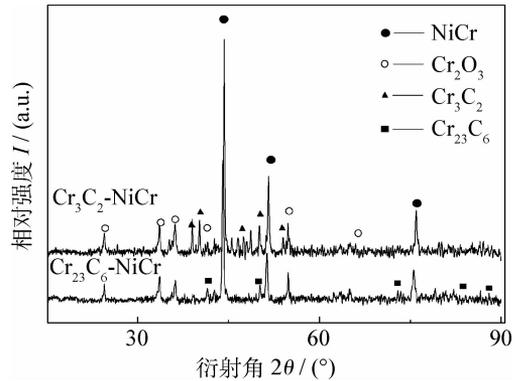


图4 涂层高温氧化后表面XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of the surfaces of the coatings after high temperature oxidation

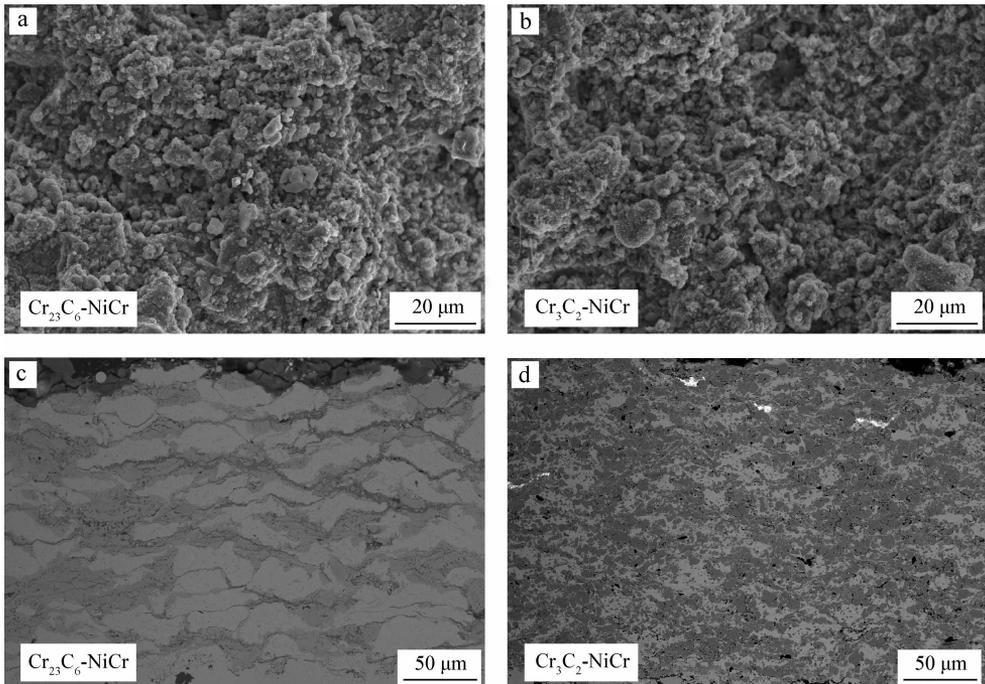


图5 涂层高温氧化后表面(a)(b)及截面的SEM形貌(c)(d)

Fig. 5 SEM images of the surface (a) (b) and cross sections (c) (d) of the as-deposited coatings after high temperature oxidation

3 结 论

(1) 开发了新型 Cr₂₃C₆-NiCr 金属陶瓷体系,并采用 HVOF 技术成功制备得到相应复合结构涂层。涂层具有典型的层状致密结构,孔隙率在 2% 以下,喷涂过程中无明显的相分解或氧化物生成,但由于粉末包覆不充分导致涂层组织均匀性有所降低。

(2) Cr₂₃C₆-NiCr 涂层在 800 °C 循环氧化环境中具有较为优异的抗高温氧化性能,略优于传统 Cr₃C₂-NiCr 高温防护涂层。服役过程中涂层表面生成了均匀致密的 Cr₂O₃ 钝化膜,能够阻止氧原子向涂层内部的扩散渗透,起到了较好的隔离防护作用。新型 Cr₂₃C₆-NiCr 涂层可以替代传统 Cr₃C₂-NiCr 涂层作为未来表面高温防护材料。

参考文献

- [1] 纪岗昌,李长久,王豫跃,等. 超音速火焰喷涂 Cr₃C₂-NiCr 涂层磨粒磨损行为 [J]. 材料热处理学报, 2002, 23(4): 34-37.
- [2] 程国东,王引真,秦清彬. 燃气流量对超音速火焰喷涂 Cr₃C₂-NiCr 涂层组织与冲蚀性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2008, 21(1): 41-44.
- [3] Guilemany J M, Miguel J M, Vizcaino S, et al. Role of three-body abrasion wear in the sliding wear behaviour of WC-Co coatings obtained by thermal spraying [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 140(2): 141-146.
- [4] Sahraoui T, Fenineche N E, Montavon G, et al. Structure and wear behaviour of HVOF sprayed Cr₃C₂-NiCr and WC-Co coatings [J]. Materials and Design, 2003, 24(5): 309-313.

- [5] Sidhu H S, Sidhu B S, Prakash S. Wear characteristics of Cr₃C₂-NiCr and WC-Co coatings deposited by LPG fueled HVOF [J]. Tribology International, 2010, 43(5/6): 887-890.
- [6] Prudenziati M, Gazzadi G C, Medici M, et al. Cr₃C₂-NiCr HVOF-sprayed coatings: Microstructure and properties versus powder characteristics and process parameters [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(3): 541-550.
- [7] Matthews S, James B, Hyland M. The role of microstructure in the mechanism of high velocity erosion of Cr₃C₂-NiCr thermal spray coatings; Part 1-As-sprayed coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(8): 1086-1093.
- [8] Matthews S, James B, Hyland M. The role of microstructure in the high temperature oxidation mechanism of Cr₃C₂-NiCr composite coatings [J]. Corrosion Science, 2009, 51(5): 1172-1180.
- [9] Marcano Z, Lesage J, Chicot D, et al. Microstructure and adhesion of Cr₃C₂-NiCr vacuum plasma sprayed coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(18): 4406-4410.
- [10] Sidhu T S, Prakash S, Agrawal R D. Hot corrosion studies of HVOF sprayed Cr₃C₂-NiCr and Ni-20Cr coatings on nickel-based superalloy at 900 °C [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3/4): 792-800.
- [11] 高峰,任先京,沈婕,等. 一种高稳定性碳化铬粉末制备方法 [P]. 中国: 201110070997.4. 2011-03-23.

作者地址: 北京市朝阳区平乐园 100 号 100124
北京工业大学 材料科学与工程学院
Tel: (010) 6739 2168
E-mail: zhouzhengbjut@bjut.edu.cn

• 学术动态 •

第十二次全国机械维修学术会议圆满结束

第十二次全国机械维修学术会议暨中国机械工程学会维修工程分会会员代表大会于 2011 年 11 月 15 日至 18 日在安徽黄山召开,大会圆满完成了各项议程,并选举产生第七届理事会。全国各高校、科研院所、企事业单位共 60 余名代表参加了会议。

在第七届理事会第一次会议上,装甲兵工程学院马世宁教授当选分会理事长,杜彦良等 5 人当选为副理事长,李长青当选为秘书长。马世宁理事长建议将“维修工程分会”更名为“维修与再制造工程分会”,并提请上级学会批复。

装甲兵工程学院刘世参教授,石家庄铁道大学副校长杜彦良教授,易新乾教授做了特邀报告。再制造技术重点实验室朱胜教授等 4 人做了大会报告。

(路凤芝 供稿)