

球形烧结态 Cr_3C_2 -25%NiCr 复合粉末制备研究

李振铎, 于月光, 曾克里, 任先京, 贾贤赏

(北京矿冶研究总院, 北京 100044)

摘要: 试验通过添加高分子分散剂配制 Cr_3C_2 -25%NiCr 料浆, 采用喷雾干燥技术制备球形粉末, 在保护气氛下进行液相烧结, 气流粉碎分级后形成合适粒度粉末。实验研究了不同分散剂含量对喷雾干燥制备 Cr_3C_2 -25%NiCr 复合粉末性能的影响, 液相烧结工艺对 Cr_3C_2 与 NiCr 合金相之间冶金结合状态的影响。研究表明: 高分子分散剂能够很好的调解料浆性能, 使喷雾干燥粉末具有良好的物性。采用 SEM、XRD 及化学成分分析表明粉末物理性能与国外粉末相当, 超音速火焰喷涂涂层性能较好。

关键词: 喷雾干燥; 高分子分散剂; 液相烧结; 超音速火焰喷涂

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289-(2006)05-0182-05

Research on preparation of spheroidal sintered Cr_3C_2 -25%NiCr composite powder

LI Zhen-duo, YUE Yue-guang, ZENG Ke-li, REN Xian-jing, JIA Xian-shang

(Beijing General Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044)

Abstract: A type of high polymer disperser was added in slurry for preparing Cr_3C_2 -25%NiCr spheroidal powder by spray dried, which was liquid sintered under protective gas, and finally the suitable grain powder was obtained through comminution by gas stream. The effect of different content of disperser in the slurry to spray dried powder properties and liquid sinter process to metallurgical bonding of Cr_3C_2 and NiCr alloy was studied in this paper. The result indicates that the better physical properties of spray dried powder is obtained through high polymer disperser conciliated slurry. SEM and X-ray diffraction are used to analyze chemical component and physical properties of powder. Properties of nickel chrome chromium carbide powders are similar to the international powders, HVOF sprayed coating has excellent mechanical properties.

Key words: spray dried; high polymer disperser; liquid sintered; high velocity oxygen fuel spray

0 引言

通过热喷涂工艺制备的 Cr_3C_2 -25%NiCr 涂层已广泛应用于 540~900 °C 高温下零部件表面抗磨粒磨损涂层、抗高温腐蚀性气体及飞灰冲蚀磨损涂层和抗硬面磨损涂层^[1]。如航空发动机涡轮叶片、转子表面抗高温冲蚀磨损涂层, 连铸连轧生产线精轧辊表面抗高温硬面磨损涂层, 火电厂燃煤锅炉“四管”的高温含硫气体腐蚀及飞灰冲蚀磨损涂层^[2,3]。目前, Cr_3C_2 -25%NiCr 涂层通过大气等离子喷涂 (APS)、超音速火焰喷涂 (HVOF) 和爆炸喷涂等热喷涂工艺进行制备, 复合粉末在高温焰流中熔化加速, 高速撞击到基体表面形成涂层。 Cr_3C_2 -25%NiCr 复合粉末在焰流中的飞行方式、熔

化状态等都直接影响涂层性能, 而这些因素与粉末的制备工艺又密切相关^[4]。常用的 Cr_3C_2 -25%NiCr 粉末的制备工艺有: 机械混合法、加压氢还原包覆法、烧结破碎法等, 粉末形貌大多为不规则的块状形貌, 在焰流中的飞行轨迹不稳定, 混合粉末甚至在喷涂过程中发生飞散, 难以满足先进热喷涂技术的要求。欧美等发达国家已相继开发出高球形度烧结态 Cr_3C_2 -25%NiCr 复合粉末, 如 PRAXAIR 公司的 1375VM、METCO 公司的 5004NS 等粉末。喷雾干燥工艺制备球形 Cr_3C_2 -25%NiCr 粉末颗粒的主要问题在于料浆的分散性、流动性和含固量等关键因素的控制^[5,6], 文中对该工艺的主要控制点进行了研究。

1 实验过程

1.1 喷雾干燥制粒过程

收稿日期: 2006-08-01

修回日期: 2006-09-01

作者简介: 李振铎 (1974-), 男 (汉), 辽宁海城人, 工程师, 硕士。

将成份(w/%)配比为 25 %的 NiCr 合金粉和 75 % 的 Cr_3C_2 粉末在球磨混料机内混合 24 h, 球磨前与球磨后粉末粒度用 JL-1166 型激光粒度仪测量。在搅拌桶内按照粉末: 聚乙烯醇 (PVA): H_2O =3: 1: 1 的比例配制料浆, 实验过程中加入高分子分散

剂进行分散, 百分含量分别为 0.02%、0.04%、0.06%。由于粘合剂在搅拌过程中容易产生泡沫, 在搅拌过程中加入一定量的消泡剂。实验用高速离心式喷雾干燥工艺制备 Cr_3C_2 -25%NiCr 粉末, 其喷雾干燥工艺参数见表 1。

表 1 喷雾干燥制粒工艺参数

Table 1 Processing parameter of spray dried

工艺参数	含固量/%	雾化盘转速/(r/min)	进口温度/℃	出口温度/℃	送料量/(ml/min)	布袋滤压差/kPa
	60	15000	260	120	60~100	28~30

1.2 粉末及涂层性能检测

喷雾干燥后的 Cr_3C_2 -25%NiCr 粉末颗粒在气氛保护炉内 1 400 ℃下烧结 2 h, 取出破碎后用 325 目和 500 目标准筛进行筛分; 用 Scott 漏斗法检测粉末的流动性和松装密度; 用日立 HITACHI S-3500N 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析粉末表面及剖面形貌相; 用 X 射线衍射仪分析烧结后粉末的相组成; 化学法分析粉末中各元素成分含量。采用 JP-5000 超音速火焰喷涂设备 (HVOF) 制备 Cr_3C_2 -25%NiCr 涂层, 检测涂层的表面硬度及结合强度等物理性能, 涂层组织及孔隙率采用扫描电镜进行分析。

2 结果与讨论

2.1 球磨工艺对粉末粒度的影响

球磨前混合粉末的原始粒度分布呈单峰正态分布, 粉末平均粒径为 12.8 μm 。球磨后粉末粒度体积累积分布曲线呈现双峰样式, Cr_3C_2 粉末的平均粒度在 1.6 μm 处呈现峰值, NiCr 合金粉末的平均粒度在 7.0 μm 处的为峰值。在球磨过程中 NiCr 合金粉由于有较好的韧性而不宜被破碎, 脆性的 Cr_3C_2 粉末容易在球磨过程中被破碎成微细粉末。

2.2 分散剂含量对 Cr_3C_2 -25%NiCr 料浆喷雾干燥粉末物理性能影响

图 1 依次为未加 BXJ 分散剂和添加含量为 0.02 %, 0.04%, 0.06%BXJ 分散剂的 Cr_3C_2 -25%NiCr 料浆喷雾干燥粉末的扫描电镜形貌相。图 1 (a) 由于未加分散剂, 料浆流动性和分散性较差, 在雾化过程中难以分散形成均匀的液滴, 瞬间干燥后的粉末颗粒形状不规则; 由 (b) (c) 可以看出, 随着分散剂含量的提高, 球形粉末的数量明显增多。由于 BXJ 分散剂使料浆表面活性能增加, 改善了料浆的

流动性和分散性, 在雾化过程中分散成均匀的球形液滴; (d) 表明随着分散剂加入含量的增加, 液体料浆表面活性过大、雾化液滴的聚合力降低, 在喷雾干燥过程离心力作用下粉末颗粒较为松散, 不能形成致密化颗粒。

不同料浆参数的 Cr_3C_2 -25%NiCr 喷雾干燥粉末经 -100~+325 目粒度筛分后, 粉末流动性和松装密度变化见图 2 (a)、(b)。由结果可知, 加入 0.04 %分散剂的料浆所制备的复合粉末颗粒具有较好的流动性和较高的松装密度, 验证了扫描电镜的分析结果。松装密度与喷雾干燥密切相关, 料浆的表面活性和粘度两者达到平衡点时喷雾干燥粉末致密度最佳, 同时, 球形粉末具有较佳的流动性, 其松装密度测量值也较大。

2.3 液相烧结工艺对粉末的影响

图 3 所示是 Cr_3C_2 -25%NiCr 复合粉末液相烧结前后粉末的表面及剖面形貌相, 喷雾干燥制粒后的粉末是机械混合状态, 粉末内通过聚乙烯醇粘合剂将两相颗粒粘合在一起, 如图 3 (a)、(b)所示。在烧结过程的初始阶段有机粘合剂聚乙烯醇开始焦化挥发, 在粉末内部留下空洞, 当温度升高到 1000 ℃以上时, 镍铬合金表面氧化皮开始脱落, Cr_3C_2 与 NiCr 合金相之间通过固相扩散方式形成烧结颈。在 1 400 ℃烧结温度下, NiCr 合金形成液相在颗粒内毛细管作用下迅速润湿或充填在 Cr_3C_2 相周围形成冶金结合, 粉末表面相互接触的碳化铬相也通过固态扩散形成网络状骨架连接, 如 (c)、(d)所示。

Cr_3C_2 -25%NiCr 粉末在高温烧结过程中易发生脱碳氧化现象, 实验采用 N_2 保护方式很好的控制了碳化铬相分解趋势, 图 4 为粉末液相烧结后的

XRD 谱，最强峰为 NiCr 合金奥氏体相 (γ 相)，其余峰为 Cr_3C_2 相，未发现 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 等低碳化物

相存在。说明快速的液相烧结工艺很好的控制碳化物的分解，又使粉末内部形成冶金化结合。

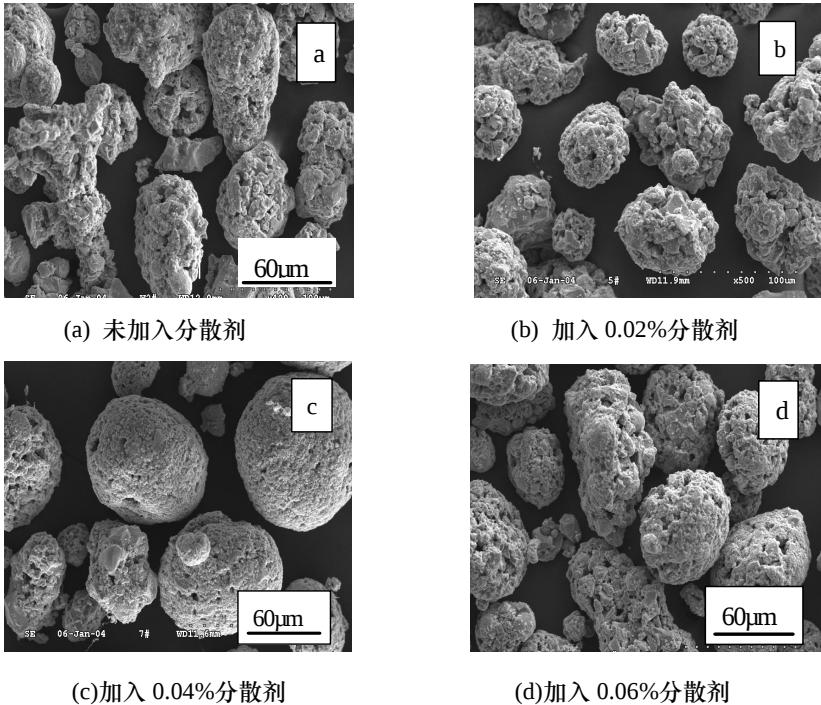


图 1 不同分散剂含量的 Cr_3C_2 -25%NiCr 料浆喷雾干燥粉末扫描电镜相 SEM
Fig.1 SEM of Cr_3C_2 -25%NiCr powder of different content disperser of slurry by spray dried

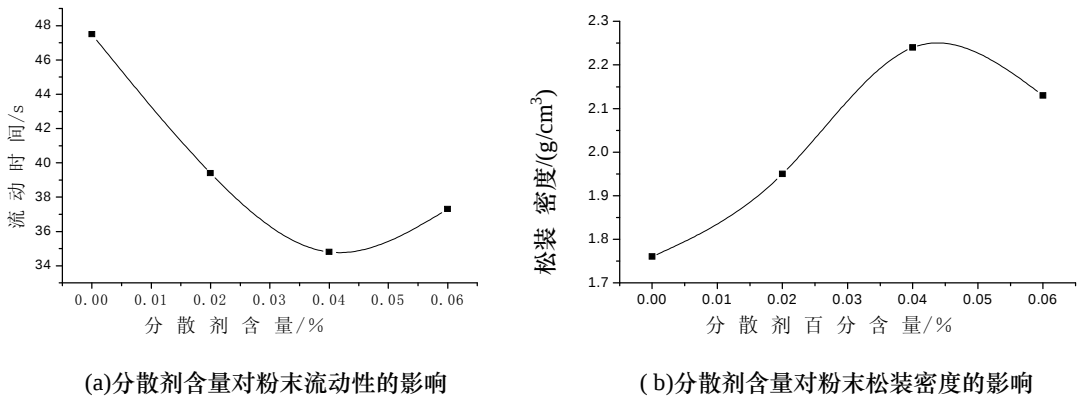


图 2 分散剂含量对 Cr_3C_2 -25%NiCr 粉末物理性能的影响
Fig.2 Effect of disperser content on physical properties of Cr_3C_2 -25%NiCr powder

2.4 粉末化学成分及物理性能分析

本实验研制的球形烧结态 Cr_3C_2 -25%NiCr 复合粉末与美国 PRAXAIR 公司同类商品化 1375VM 粉末化学成分和物理性能对比见表 2。可以看出成分上两种粉末相差不大，实验研制的粉末在流动性

和松装密度方面略好于 1375VM 粉末，因为 1375VM 粉末在 $-25\ \mu\text{m}$ 以下粉末含量较高 (54.2%)，影响其流动性和松装密度的提高。

2.5 超音速火焰喷涂涂层显微组织研究

采用 JP-5000 超音速火焰喷涂设备喷涂球形烧

结态 Cr_3C_2 -25%NiCr 复合粉末, 涂层的显微组织如图 5 所示, 其组织特点为 NiCr 合金基体上弥散分布 Cr_3C_2 粒子硬质相, 具有典型的热喷涂层状结构, 涂层与基体之间结合紧密, 没有明显的孔隙和显微

裂纹存在。通过扫描电镜图像分析软件分析涂层的孔隙率小于 1.5 %, 实验测定的涂层结合强度为 65.5 MPa, 涂层表面硬度为 (HR15N) 91.6。

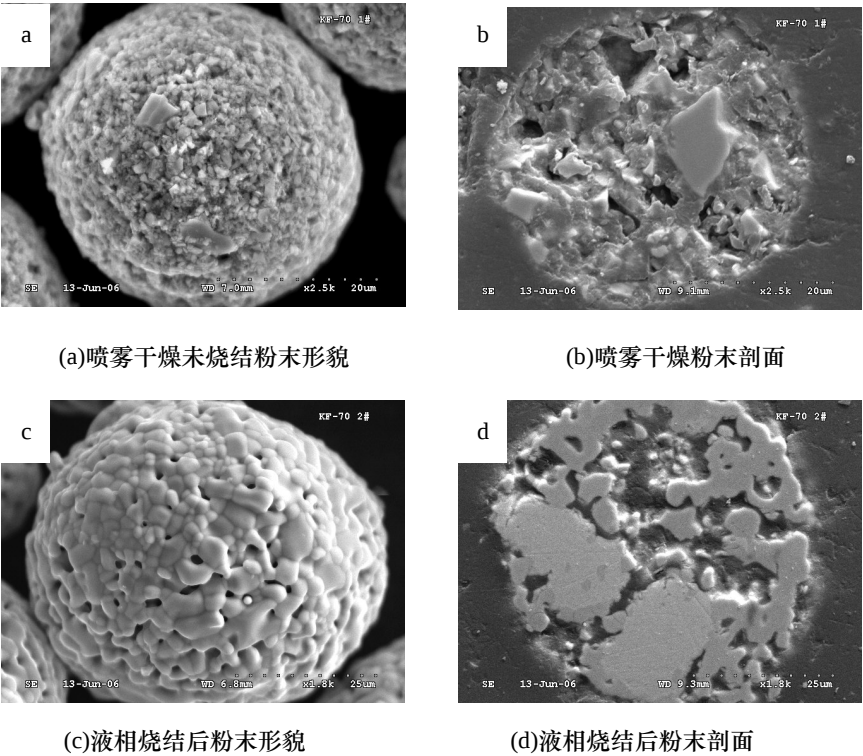


图 3 液相烧结前后 Cr_3C_2 -25%NiCr 粉末表面及剖面形貌 SEM

Fig.3 SEM of Cr_3C_2 -25%NiCr powder of surface and cross section before and after sinter

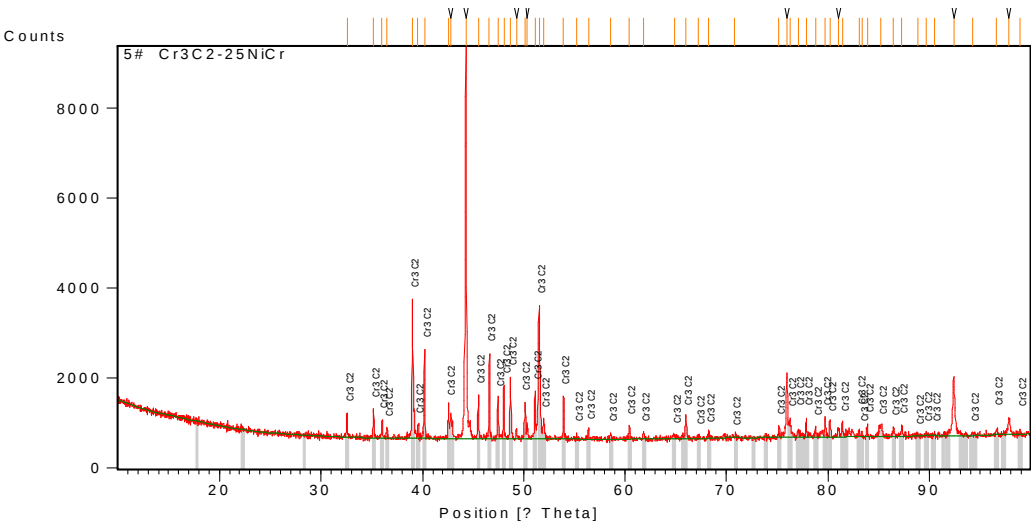


图 4 球形烧结态 Cr_3C_2 -25%NiCr 粉末 XRD 谱

Fig.4 XRD of spheroidal sintered Cr_3C_2 -25%NiCr powder

表 2 Cr₃C₂-25%NiCr 粉末化学成分及物理性能分析

Table 2 Percentage of chemical composition and physical properties of Cr₃C₂-25%NiCr powder

牌号	化学成份 w/%			粒度范围/%			流动性	松装密度
	Ni	Cr	C	+45μm	-45/+25μm	-25μm	s/50g	/(g/cm ³)
KF-70	18.97	67.12	9.93	0.1	72.0	27.9	33.7	2.24
1375VM	19.35	68.01	10.01	0	45.8	54.2	39.7	2.10



图 5 超音速火焰喷涂 Cr₃C₂-25%NiCr 涂层显微组织 SEM

Fig.5 SEM of microscopic structure of Cr₃C₂-25%NiCr coating by high velocity oxygen fuel spray

3 结 论

(1) 实验表明，高分子分散剂能够提高 Cr₃C₂-25%NiCr 料浆的流动性，降低材料因密度差异形成成份偏析趋势，当高分子分散剂含量在 0.04 %时，喷雾干燥粉末具有最佳的流动性和较高的松装密度，随着分散剂含量的增加，粉末的物理性能下降。

(2) 喷雾干燥粉末经液相烧结后，颗粒内部呈 NiCr 合金润湿 Cr₃C₂ 相冶金结合状态，XRD 分析表明烧结过程中未发生明显的氧化脱碳现象。球形烧结态 Cr₃C₂-25%NiCr 粉末流动性为 33.7 s/50 g，松装密度为 2.24 g/cm³。

(3) 超音速火焰喷涂 Cr₃C₂-25%NiCr 涂层显微组织呈层状，涂层与基体结合紧密，孔隙率为 1.5%，结合强度 65.5 MPa，表面硬度为 91.6HR₁₅N。

参考文献:

[1] 李振铎, 于月光, 曾克里, 等. 热喷涂 Cr₃C₂-25% NiCr 复合粉末涂层的研究进展 [C]. 第十六届全国热喷涂会议论文集, 2003.

[2] 王俊, 张立, 李克. 爆炸喷涂 Cr₃C₂-25%NiCr 涂层及其在连铸辊上的应用 [J]. 上海交通大学学报, 2000,34(8).

[3] Jianhong He, Enrique J, Lavernia. Precipitation phenomenon in nanostructured Cr₃C₂-25%NiCr coating [J]. Materials Science and Engineering, 2001, vol301:69-79.

[4] Li C J, SONOYA K, JI G . Effect of powder type on the relationship between spray parameters and properties of HVOF spray Cr₃C₂-NiCr coatings. proceedings of the 15th international spray conference, 1998 May, Nice France, 25-29.

[5] 卢旭晨, 袁启明, 杨正方. 氧化锆料浆性能对其喷雾造粒粉料性质的影响 [J]. 中国陶瓷. 199,33(5): 21-23.

[6] 樊增钊、顾中华. β"-Al₂O₃ 喷雾干燥料浆的组成对陶瓷显微结构的影响 [J]. 硅酸盐通报. 1999(2).

作者地址: 北京西直门外大街 1 号 100044

北京矿冶研究总院金属材料所

Tel: (010)88399166

Fax: (010)88324908

E-mail: li_zhd@bgrimm.com