

超音速等离子喷涂 $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2/\text{Mo}$ 复合涂层的高温摩擦磨损性能^{*}

郭永明¹, 李绪强², 王海军¹, 刘 明¹

(1. 装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室, 北京 100072; 2. 中国白城兵器试验中心, 吉林 白城 137001)

摘 要: 采用超音速等离子喷涂制备了 $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2/\text{Mo}$ 复合涂层, 借助扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、显微硬度计、高温摩擦磨损试验机等手段, 研究了涂层的微观组织、显微硬度及涂层在 25、300、500、750 °C 下的摩擦磨损性能。结果表明: 制备的 $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2/\text{Mo}$ 复合涂层 Mo 相分布均匀, 组织致密、硬度高; 温度对涂层的摩擦因数影响显著, 随温度的升高, 摩擦因数呈先下降后上升再下降的趋势, 750 °C 时因摩擦界面生成 MoO_3 减摩相使摩擦因数最低; $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2/\text{Mo}$ 复合涂层在高温下以氧化疲劳剥落为主要失效机制, 涂层表面复合氧化膜的形成特点将直接影响涂层的摩擦磨损性能, MoO_3 的形成是显著提高涂层减摩效果的主要因素。

关键词: $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2/\text{Mo}$; 复合涂层; 显微组织; 高温摩擦磨损; 失效机理

中图分类号: TG174.442; TG115.58 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)05-0031-06

Tribological Behavior of Supersonic Plasma Spraying $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2/\text{Mo}$ Compositated Coatings at High Temperature

GUO Yong-ming¹, LI Xu-qiang², WANG Hai-jun¹, LIU Ming¹

(1. Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072; 2. Baicheng Ordnance Test Center of China, Baicheng 137001, Jilin)

Abstract: $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2/\text{Mo}$ compositated coating was prepared by the supersonic plasma spraying system. The microstructure and composition of the coating were characterized by SEM and EDS, and the hardness and tribological behavior at 25, 300, 500 and 750 °C were measured by a micro-hardness tester and high temperature tribometer. The results show that Mo phase is uniformly distributed in the coating that is dense with high hardness. The temperature exhibits a marked effect on the friction coefficient of the coating. The friction drops then rises and drops again with increasing temperature and it attains the lowest when MoO_3 phase forms at the frictional pairs interface at 750 °C. Oxidation-fatigue spalling is the main failure mechanism of the coating at high temperature. The friction and wear properties of the coating are directly affected by the characteristics of the composite oxide that forms on the surface of the coating. The MoO_3 phase is the main factor to increase friction-reducing effect of the coating.

Key words: $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2/\text{Mo}$; compositated coatings; microstructure; high temperature tribological behavior; failure mechanism

收稿日期: 2012-08-23; 修回日期: 2012-09-06; 基金项目: * 再制造技术重点实验室基金(9140C850206120C8501)

作者简介: 郭永明(1980—), 男(汉), 山东潍坊人, 讲师, 硕士; 研究方向: 表面工程与再制造

网络出版日期: 2012-09-10 09:19; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120910.0919.001.html>

引文格式: 郭永明, 李绪强, 王海军, 等. 超音速等离子喷涂 $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2/\text{Mo}$ 复合涂层的高温摩擦磨损性能 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(5): 31-36.

0 引言

NiCr-Cr₃C₂ 作为一种应用比较广泛的金属陶瓷复合材料,其热喷涂涂层具有优良的高温耐磨、抗腐蚀性能^[1-4],广泛应用于火力发电、冶金、航空航天等工业领域的高温部件表面的耐磨、抗腐蚀防护,涂层最高使用温度可达 930 ℃^[5]。超音速火焰喷涂技术火焰温度 2 300 ℃ 以上,火焰速度高达 2~3 Ma,可以获得组织致密的金属陶瓷涂层,常用来制备 NiCr-Cr₃C₂ 涂层^[4-5]。但因强氧化性气氛的特点,涂层沉积效率偏低。超音速等离子喷涂具有射流温度高、速度快、还原性气氛强等特点,制备 NiCr-Cr₃C₂ 涂层时,在涂层结合强度、致密度、显微硬度方面与超音速火焰喷涂技术相当,但涂层的沉积效率高达 50% 以上,优势明显,将成为今后制备 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的重要手段之一^[6-7]。

NiCr-Cr₃C₂ 涂层在高温环境中,因涂层中碳化物硬质相分解、韧性金属相氧化等原因,致使涂层的耐磨性能显著下降。Mo 常温时具有优异的抗粘结、耐磨特性^[8-9],高温下生成的氧化钼也具有较好的自润滑减摩效果^[10]。目前,已有文献研究表明,Mo 添加于 NiCr 系金属合金涂层中,可显著改善涂层在常温下耐磨损、抗咬死性能^[11-12],但鲜有 Mo 添加于 NiCr-Cr₃C₂ 类高温耐磨涂层中的研究报道。因此,开展 NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层在高温环境中的摩擦磨损规律研究具有重要意义。

采用超音速等离子喷涂制备 NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层,分析了涂层的微观结构和基本性能,重点研究了涂层在不同温度下的高温摩擦磨损性能及失效机理。

1 试验部分

1.1 基体材料准备

基体材料选用 1Cr18Ni9Ti 耐热不锈钢。试样制成 $\Phi 24 \times 7.8$ mm 的圆盘。喷涂前先用砂纸将试样磨平,再用无水乙醇清洁试样表面,接着用白刚玉(700 μ m,即 24 目)对其进行喷砂处理。

1.2 喷涂粉末

NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层的喷涂材料为 NiCr-Cr₃C₂+10%Mo 混合粉末。喷涂前采用混

粉器将 NiCr-Cr₃C₂ 和 Mo 粉按 9:1 的质量比充分混合,以确保相对均匀性。NiCr-Cr₃C₂ (22~50 μ m)与 Mo(22~63 μ m)均为类球形粉末,其形貌分别如图 1 和图 2 所示。

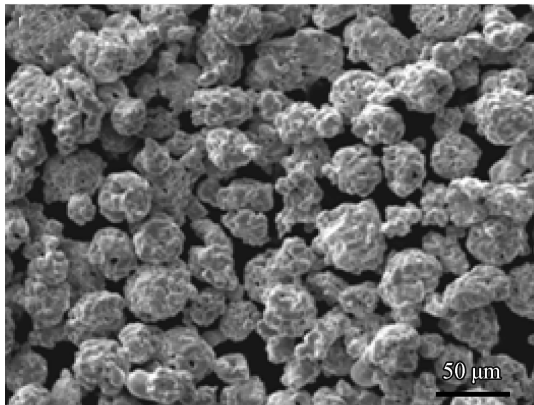


图 1 NiCr-Cr₃C₂ 粉末形貌

Fig. 1 SEM micrograph of NiCr-Cr₃C₂ powder

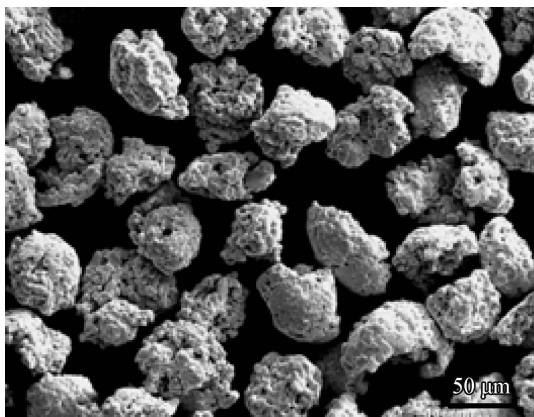


图 2 Mo 粉末形貌

Fig. 2 SEM micrograph of Mo powder

1.3 涂层制备与性能测试

采用超音速等离子喷涂系统(HEPJ)制备厚度约 400 μ m 的 NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层。将已经喷砂处理的试件固定在筒形夹具上,夹具由转台带动旋转,喷涂过程中和喷涂后,用压缩空气对试样进行冷却^[7]。

喷涂过程中,保持表 1 所列的喷涂参数不变,喷涂线速度为 36 m/min。

采用 Quanta 200 型扫描电子显微镜观察涂层的截面形貌;涂层显微硬度由 HVS-1000 型数显显微硬度计(载荷 300 g,加载 15 s,平均显微硬度值取 5 次测量的平均值)测得;涂层孔隙率采用灰度法近似估计。

涂层的高温摩擦磨损试验在球盘式高温摩擦磨损试验机 (THT-07, CSM, Switzerland) 上进行。根据 ASTM G99 & DIN 50324 标准, 球采用直径 6 mm 的 Al₂O₃ 球。为去除涂层表面粗糙度的影响, 试验前将试样进行抛光预处理, 使其粗糙度小于 Ra 0.8 μm。摩擦磨损试验分别在 25、300、500、750 ℃ 的条件下进行, 其他摩擦条件不变, 具体见表 2。试验过程仪器自动采集试样的摩擦因数, 并实时记录。

表 1 超音速等离子喷涂 NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层的工艺参数

Table 1 The parameters of NiCr-Cr₃C₂/Mo composited coating by supersonic plasma spraying system

Parameters	Value
Spraying distance /mm	100
Voltage/V	140
Current/A	370
Ar Pressure /MPa	1.1
Ar flow/(L · min ⁻¹)	140
H ₂ Pressure /MPa	1.0
H ₂ flow/(L · min ⁻¹)	12
N ₂ Pressure/MPa	0.6
N ₂ flow/(L · min ⁻¹)	25
Powder feeding rate /(g · min ⁻¹)	45

表 2 NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层的摩擦磨损测试条件

Table 2 The tribological experiment conditions of NiCr-Cr₃C₂/Mo composited coating

Parameters	Value
Loading/N	10
Friction radius/mm	4
Friction line speed/(cm · s ⁻¹)	25
Friction distance/m	450
Acquisition frequency /Hz	6.5

2 试验结果与分析

2.1 涂层组织形貌和基本性能

超音速等离子喷涂制备 NiCr-Cr₃C₂/Mo 涂层的截面 SEM 形貌及其 EDS 能谱分析见图 3。

从图中可以看出, 所制备的 NiCr-Cr₃C₂/Mo 涂层组织均匀, 较为致密。结合 EDS 分析可知涂层中均匀分布的白色相为 Mo。涂层孔隙率低, 硬度较高 (约 872 HV_{0.3}), 比相同条件下制备的纯 NiCr-Cr₃C₂ 涂层硬度 (约 800 HV_{0.3}) 提高约 10%, 基本性能见表 3。

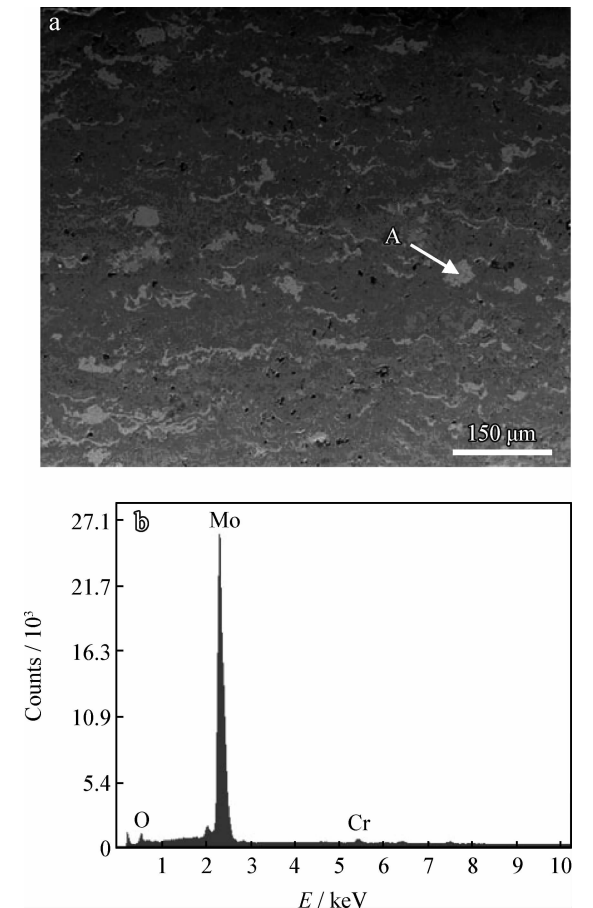


图 3 NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层横截面 SEM 形貌 (a) 及 EDS 能谱 (b)

Fig. 3 The cross-sectional SEM micrograph (a) and EDS analysis (b) of NiCr-Cr₃C₂/Mo composited coating

表 3 NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层的显微硬度及孔隙率

Table 3 The microhardness and porosity rate of NiCr-Cr₃C₂/Mo composited coating

Spraying material	Microhardness/ HV _{0.3}	Porosity/ %
NiCr-Cr ₃ C ₂ + 10% Mo	872	0.69

2.2 涂层的高温摩擦磨损性能

图 4 为 NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层在 25、300、500、750 ℃ 下的摩擦因数曲线。从图中可以

看出,涂层摩擦因数变化曲线有共同的变化趋势,即磨合阶段摩擦因数迅速升高,然后下降,再上升,并逐渐趋于稳定。从室温升到 300 ℃,摩擦因数略有下降,但变化不大;温度继续升高,摩擦因数上升,并在 500 ℃ 时达到最大摩擦因数。在 750 ℃ 条件下,磨合阶段不明显,涂层摩擦因数在磨合阶段上升,但上升幅度较小,接着下降并趋于稳定。稳定阶段涂层摩擦因数在 750 ℃ 时最低,约为 0.325,比相同条件下纯 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的摩擦因数(0.475)^[13]下降约 32%。图 5 为 Al₂O₃ 摩擦球在 750 ℃ 条件下与 NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层对摩后的表面形貌。从图中可以看出 Al₂O₃ 摩擦球表面覆盖有白色物质,其高倍放大形貌如图 5(b)所示,白色物质为具有润滑效果且易升华的 MoO₃ 针状结晶体,涂层摩擦因数的降低与其有直接关系。

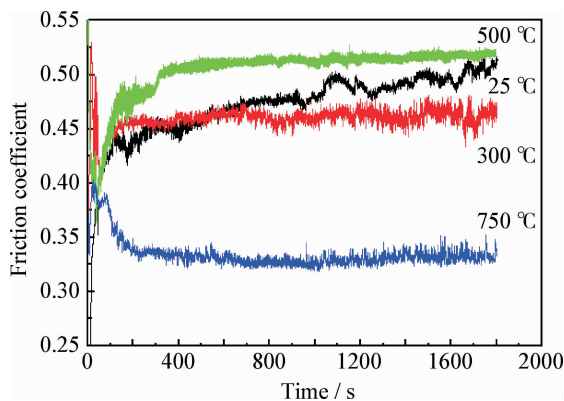


图 4 不同温度下 NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层摩擦因数曲线
Fig. 4 Friction coefficient curves of NiCr-Cr₃C₂/Mo composited coating under different temperature

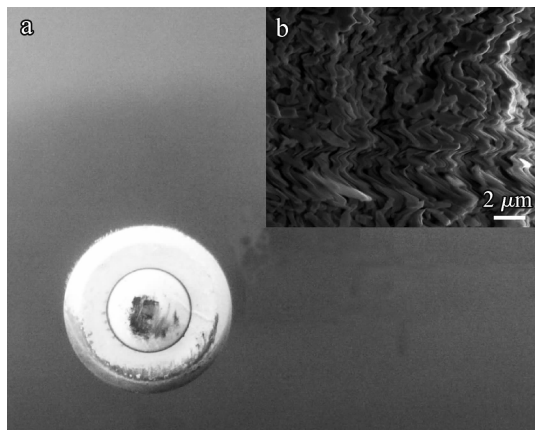


图 5 Al₂O₃ 摩擦球表面形貌

Fig. 5 Surface micrographs of the Al₂O₃ friction ball

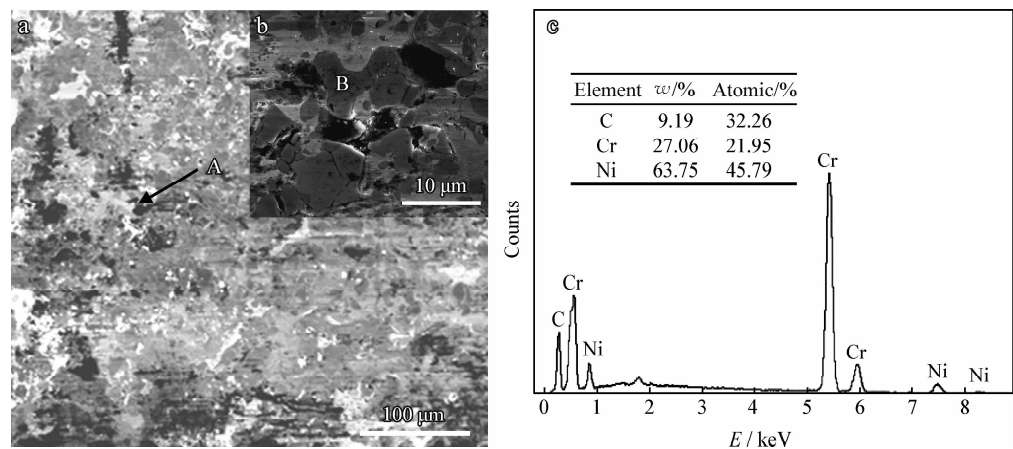
2.3 涂层的高温摩擦磨损机理

图 6~9 为 NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层在 25、300、500、750 ℃ 下的磨痕 SEM 形貌及 EDS 能谱分析。从图中可以看出,25 ℃ 条件下,涂层磨痕中有明显的灰色凸台,结合 EDS 能谱(图 6(c))推测凸台主要组织应为 Cr₃C₂ 硬质相,Cr₃C₂ 因硬度高,具有良好的抗磨损性能,因此涂层磨痕较浅。

300 ℃ 条件下,涂层磨痕表面开始出现一层深灰色物质(见图 7),主要为 Cr、Ni 的氧化物^[14]。在深灰色氧化物上有白亮的点状物,从放大图可知,其为氧化膜剥落后的剥落坑。从磨痕高倍 SEM 形貌(图 7(b))可以看到,涂层表层在循环载荷的作用下出现裂纹萌生、扩展,并发生剥落。剥落的氧化物颗粒成为摩擦过程中的磨粒,在放大图中可以看到有犁沟出现。

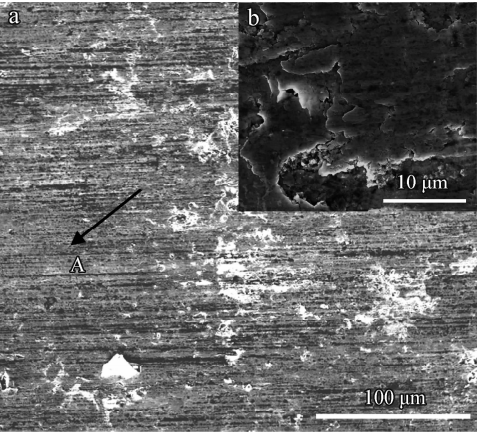
500 ℃ 下,NiCr-Cr₃C₂/Mo 涂层摩擦后,涂层氧化加重,磨痕表面被黑色的含镍的氧化物所覆盖^[13](见图 8)。在黑色氧化物上,沿摩擦方向的白亮的磨痕是涂层剥落后露出的尖锐的边缘。摩擦过程中,磨痕中间部分为摩擦球的顶端接触部分,所受压力最大,在循环载荷下,涂层中间部分的氧化膜被压碎(见图 8(b)),并发生裂纹的萌生和扩展。剥落的硬质颗粒作为磨损过程中的磨粒,加剧了磨损。磨痕边缘的涂层与摩擦球接触面积大,粘着作用明显,主要磨损形式为粘着条件下的氧化膜呈片状剥落。

750 ℃ 下,NiCr-Cr₃C₂/Mo 涂层磨痕宽度很窄,见图 9,磨痕没有明显的犁沟和粘着现象。从磨痕高倍 SEM 形貌,见图 9(a)可以看出磨痕上有很薄的一层氧化膜发生剥落,露出的密实的新鲜表面,新鲜表面未发生磨损和破坏。从 EDS 能谱(图 9(c))上可知,密实表面主要为氧化物。在 750 ℃ 条件下,Cr 元素被氧化为 Cr₂O₃,产生一层致密的 Cr₂O₃ 膜,氧化膜有阻碍 O 元素向涂层内部扩散的作用,同时 Cr₂O₃ 本身也是一种良好的润滑相,有利于涂层摩擦性能的改善。另外,在高温环境下 Mo 元素也存在氧化现象,通过摩擦副表面的白色物质可以推断(见图 5),在高温摩擦过程中产生了易升华的 MoO₃。MoO₃ 为六方晶体结构,晶体中层与层间结合力小,具有良好的润滑效果。摩擦表面形成的相对致密的 Cr₂O₃/MoO₃ 复合转移膜,以及摩擦球表面粘附的 MoO₃ 粉末是涂层呈现出较好摩擦效果的直接原因。

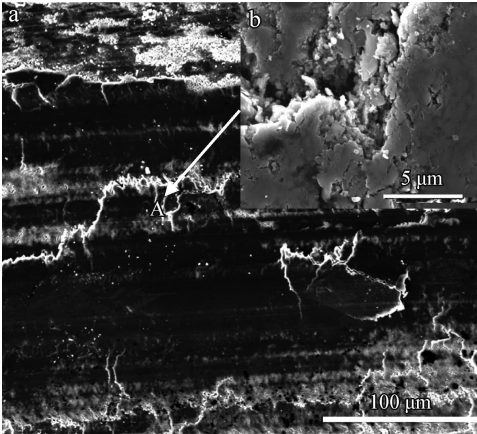


(a) Worn micrographs of coating surface at 25 °C (b) Enlargement of area A (c) EDS spectrum of area B
图 6 25 °C 下 NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层磨痕 SEM 形貌及 EDS 能谱

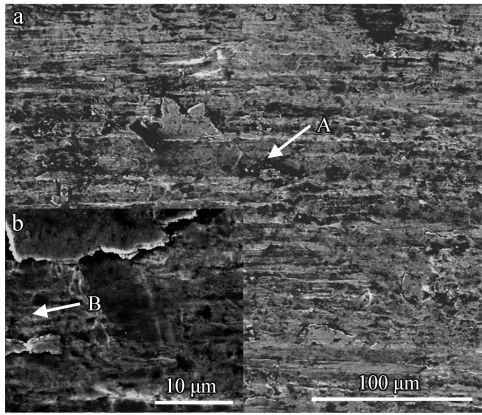
Fig. 6 SEM micrographs and EDS spectrum of the worn scar of NiCr-Cr₃C₂/Mo coating surface at 25 °C



(a) Worn micrograph of coating surface at 300 °C
(b) Enlargement of area A
图 7 300 °C 下 NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层磨痕 SEM 形貌
Fig. 7 SEM micrographs of the worn scar of NiCr - Cr₃C₂/Mo coating surface at 300 °C

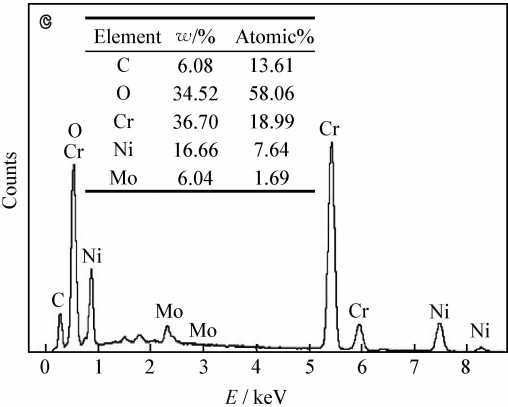


(a) Worn micrograph of coating surface at 500 °C
(b) Enlargement of area A
图 8 500 °C 下 NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层磨痕 SEM 形貌
Fig. 8 SEM micrographs of the worn scar of NiCr - Cr₃C₂/Mo coating surface at 500 °C



(a) Worn micrograph of coating surface at 750 °C (b) Enlargement of area A (c) EDS spectrum of area B
图 9 750 °C 下 NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层磨痕 SEM 形貌及 EDS 能谱

Fig. 9 SEM micrographs and EDS spectrum of the worn scar of NiCr-Cr₃C₂/Mo coating surface at 750 °C



3 结 论

文中采用超音速等离子喷涂技术制备了 NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层,分析了涂层的形貌、成分与基本性能,研究了涂层在 25、300、500、750℃ 下的摩擦因数变化规律,并结合涂层磨痕形貌与成分初步探讨了涂层的失效机理,结论如下:

(1) 超音速等离子喷涂制备的 NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层孔隙率约 0.69%,组织致密,显微硬度高(约 872 HV_{0.3})。

(2) 温度对 NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层的摩擦因数影响显著,涂层的摩擦因数随温度升高呈先降后升再下降的趋势;750℃ 时,Mo 氧化产生的 MoO₃ 相使摩擦界面形成 Cr₂O₃/MoO₃ 复合膜,显著降低了涂层的摩擦因数,比 25℃ 时下降 30%,为最低。

(3) NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层在高温环境中以氧化疲劳剥落为主要失效机制;与 Cr、Ni 的氧化物或复合氧化物相比,Cr₂O₃/MoO₃ 复合膜更有助于改善涂层的耐高温摩擦磨损性能,这为如何提高 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的高温耐磨性能提供了思路。

参考文献

[1] Wirojanupatump S, Shipway P H, McCartney D G. The influence of HVOF powder feedstock characteristics on the abrasive wear behaviour of Cr_xC_y-NiCr coatings [J]. Wear, 2001, 249: 829-837.

[2] Ji G C, Li C J, Wang Y Y, et al. Effect of spray conditions on erosion performance of high velocity oxygen fuel sprayed Cr₃C₂-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 Cr₃C₂-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 Cr₃C₂-NiCr cermet coating [J]. Wear, 1994, 174: 177-185.

[5] Matthaues G, Picas J A. Effect of feedstock powder size on the sliding wear behaviour of thermal sprayed HVOF Cr₃C₂-NiCr coatings [C]. ITSC 2004 International Thermal Spray Conference. Osaka Japan, 2004: 10-12.

[6] 王海军,谢兆钱,郭永明,等. 高效能超音速等离子喷涂粒子特性及涂层特点 [J]. 中国表面工程, 2010, 23 (3): 84-87.

[7] Li Xuqiang, Wang Haijun, Guo Yongming, et al. Tribological properties of supersonic plasma sprayed Ni/MoS₂+NiCr-Cr₃C₂ coating under different temperatures [J]. Advanced materials Research, 2012, 399-401: 2061-6.

[8] Uyulgan B, Cetinel H, Ozdemir I. Friction and wear properties of Mo coatings on cast-iron substrates [J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 174-175: 1082-8.

[9] 刘宁,刘灿楼,赵兴中,等. Mo、Ni 含量与 Ti(C,N)基金属陶瓷组织和性能之间的关系 [J]. 硬质合金, 1994, 11 (2): 74-78.

[10] 张平,王海军,韩志海. 热喷涂材料 [M]. 国防工业出版社, 2006.

[11] 王海军,潘荣辰,韩志海. 超音速等离子喷涂 Mo-30% NiCrBSi 涂层耐磨性能研究 [J]. 金属热处理, 2005, 30 (5): 16-19.

[12] 王建,王海军,韩志海,等. NiCrBSi-Mo 与 QSn-Ni/C 涂层摩擦副摩擦磨损性能研究 [J]. 中国表面工程, 2006, 19(1): 33-35.

[13] 李绪强,王海军,郭永明,等. 超音速等离子喷涂制备 NiCr-Cr₃C₂ 涂层高温氧化剂摩擦磨损性能研究 [C]. 第六届全国腐蚀大会会议论文集. 银川: 2011: 21-25.

[14] Calvarin G, Molins R, Huntz A M. Oxidation mechanism of Ni-20Cr foils and its relation to the oxide-scale microstructure [J]. Oxidation of Materials, 2000, 53: 25-48.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号
装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室
Tel: (010) 6671 8540
E-mail: gym8014@163.com

100072