

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170214001

AC-HVAF 制备 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ 涂层的高温氧化及摩擦磨损行为

周小龙¹, 曾德长¹, 王 刚^{1,2}, 张友生²

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640; 2. 广东正德材料表面科技有限公司, 广东 中山 528437)

摘 要: 为提高热作模具的高温氧化和高温耐磨性能, 采用活性燃烧高速燃气喷涂 (AC-HVAF) 技术于 H13 钢基体上分别制备了 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ 涂层, 并对比研究两种涂层的高温氧化和摩擦磨损行为, 利用 SEM、EDS 和 XRD 分析其组织形貌与结构。结果表明: 在 800 °C 循环氧化 100 h 后, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 涂层比 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ 涂层表面生成的氧化保护膜更致密, 并生成大量高温稳定性好的尖晶石相, 前者的氧化增重 (0.80 mg/cm^2) 略小于后者 (0.87 mg/cm^2), 说明 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 涂层的抗高温氧化能力略优; 在 700 °C 下, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 涂层也具有更低的摩擦系数和磨损率, 这归因于 γ -matrix 相 (Co-Ni-Cr 固溶体) 具有很好的高温强度和热疲劳性能, 对碳化物硬质相起到更强的联结支撑作用, 提高了涂层的抗剥落能力。

关键词: 活性燃烧高速燃气喷涂; $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 涂层; $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ 涂层; 高温氧化; 摩擦磨损

中图分类号: TG174.442; TG115.58

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)05-0102-08

High Temperature Oxidation and Tribological Behavior of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ and $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ Coatings Prepared by AC-HVAF

ZHOU Xiao-long¹, ZENG De-chang¹, WANG Gang^{1,2}, ZHANG You-sheng²

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640; 2. Gent Materials Surface Technology (Guangdong) Co., Ltd., Zhongshan 528437, Guangdong)

Abstract: To improve the high temperature oxidation and wear resistance of hot working dies, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ and $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ coatings were prepared by activated combustion high velocity air fuel (AC-HVAF) spraying on H13 steel, respectively. The high temperature oxidation and wear resistance performances of the coatings were contrastively studied. The microstructure and phase structure were investigated by SEM, EDS and XRD. The results show that the $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ coating provides superior high temperature oxidation resistance compared with the $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ coating. The oxidation weight gain of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ coating (0.80 mg/cm^2) is less than that of the $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ coating (0.87 mg/cm^2) after cyclic oxidation at 800 °C for 100 h, which is attributed to the formation of the denser oxidation layer and spinel phase with excellent high temperature stability on surface of the $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ coating. The $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ coating has lower friction coefficient and wear rate than that of the $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ coating at 700 °C due to the γ -matrix phase (Co-Ni-Cr solid solution) in the $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ coating having great high temperature strength and thermal fatigue properties, which is better supportive for carbide hard phase and enhances the spalling resistance of the coating.

Keywords: AC-HVAF; $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ coating; $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ coating; high temperature oxidation; friction and wear

收稿日期: 2017-02-14; 修回日期: 2017-06-25

网络出版日期: 2017-09-11 17:07; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170911.1707.016.html>

通讯作者: 曾德长 (1963—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 材料表面技术、磁性材料等; E-mail: medczeng@scut.edu.cn

基金项目: 广东省中山市科技计划项目 (2015F1FC00036)

Fund: Supported by Zhongshan Science and Technology Program of Guangdong Province (2015F1FC00036)

引文格式: 周小龙, 曾德长, 王刚, 等. AC-HVAF 制备 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ 涂层的高温氧化及摩擦磨损行为[J]. 中国表面工程, 2017, 30(5): 102-109.

ZHOU X L, ZENG D C, WANG G, et al. High temperature oxidation and tribological behavior of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ and $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ coatings prepared by AC-HVAF[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(5): 102-109.

0 引 言

模具是制造业的核心装备,在电子电力、交通运输以及航空航天等领域有着极其重要的地位,一半以上的零件都要通过模具进行成形^[1]。然而,模具的失效 80% 以上由表面损伤造成,如磨损、疲劳、腐蚀等^[2-3]。因此,对模具进行表面强化是提高其寿命的关键。相对于镀铬、PVD 和 CVD 等表面技术而言,热喷涂技术具有高效率、基本不受零件尺寸限制和基体受热影响小等特点,近几年在模具表面处理及修复上的应用越来越广泛。Tillmann^[4]等采用 HVOF 工艺在拉伸模表面喷涂 WC-12Co 涂层后的实际工况测试表明:有涂层模具成型 10 000 个零件后仍完好,而无涂层模具成型 3 200 个零件后其表面已出现明显的磨损。Henke^[5]在瓦楞钢模具表面喷涂金属陶瓷涂层后,减少了混凝土板和成型部件之间的摩擦,延长了模具使用寿命。

目前,热喷涂在模具表面的改性与修复主要集中于冷作模具,而在热作模具上的应用才刚起步。这主要由于热作模具在高温、高磨损和高应力等恶劣环境下服役,对涂层性能提出了更为苛刻的要求^[6-8]。常用的 WC 基涂层在 500 ℃ 以上会出现严重的氧化脱碳,大大降低了涂层的性能和使用寿命^[9-10]。而 Cr_3C_2 是众多金属碳化物中抗高温氧化能力最强,

且在高温下仍具有良好耐磨性的物质,其热膨胀系数为 $1.03\times 10^{-5}/\text{℃}$,与钢的热膨胀系数 ($1.0\times 10^{-5}\sim 1.3\times 10^{-5}/\text{℃}$) 接近,有较好的热膨胀匹配性能,有潜力作为热作模具表面强化涂层。其中, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 涂层已广泛用于提高电力、能源等领域中关键部件的高温性能^[11-12];而 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-CoNiCrAlY}$ 涂层是近几年出现的新型涂层,其粘结相 CoNiCrAlY 合金具有很好的高温性能^[13-15],宝钢将此涂层应用于连续退火炉辊,表现出优异的高温稳定性和耐磨性能^[16],但国内外鲜有对以上两种涂层的高温性能进行对比研究。因此,文中采用活性燃烧高速燃气喷涂 (AC-HVAF) 技术在 H13 钢上了 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 涂层,较系统地对比研究了两种涂层的高温氧化和摩擦磨损行为,期望为碳化铬涂层在热作模具的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试样基体为常用的热作模具钢 H13 钢,其尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm。喷涂粉末分别为 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 团聚烧结型粉末,其粒度分布为 15~45 μm,形状近似球形,如图 1 所示。两种粉末化学成分见表 1。

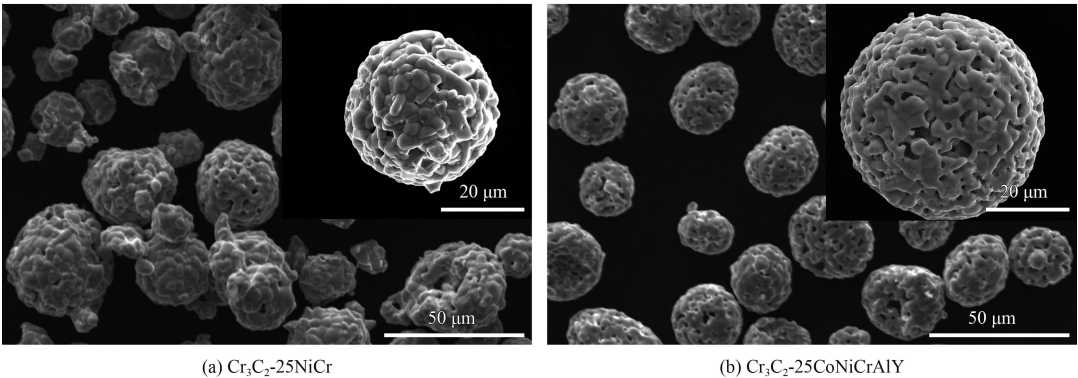


图 1 粉末喂料的微观结构
Fig.1 Morphologies of the feedstock powders

表 1 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ and $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ powders (w/%)

Powders	Co	Ni	Al	Y	C	O	Cr
$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$		19–21			9.1–10.1	<0.5	Bal.
$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$	8.0–11.0	6.5–9.0	1.5–2.5	0.05–0.20	9.0–11.0	<1.5	Bal.

1.2 涂层制备

H13 钢基体喷涂前先进行表面打磨,再用丙

酮超声清洗,最后喷砂粗化处理。采用美国 UNIQUECOAT 公司生产的新型 AC-HVAF-M3 喷

枪进行喷涂，喷涂参数见表 2。喷涂前基体需预热到 100~150 ℃，喷涂过程中采用压缩空气对试样表面进行冷却，以防温升过高。

表 2 喷涂工艺参数		
Table 2 Parameters of spraying process	(a/%)	
Parameters	Cr ₃ C ₂ -25NiCr	Cr ₃ C ₂ -25CoNiCrAlY
Fuel	Propane	Propane
Fuel 1 pressure / MPa	0.669	0.710
Fuel 2 pressure / MPa	0.703	0.724
Air pressure / MPa	0.745	0.745
Nitrogen carrier rate / (L·min ⁻¹)	70	70
Powder feed rate / (g·min ⁻¹)	72	53
Spray distance / mm	320	320
Spray angle / (°)	90	90

1.3 性能测试

为保持一致性，所有样品在试验前都经过抛磨至粗糙度 $Ra \leq 0.2 \mu\text{m}$ 。涂层样品经线切割剥离并去除残余基材后，制得约为 20 mm×20 mm×0.20 mm 的片状涂层氧化试样。循环氧化试验在 800 ℃ 箱式电阻炉中进行，每隔一定时间 (5、5、5、5、10、10、20、20、20 h) 依次将试样取出空冷 30 min，用灵敏度为 0.1 mg 的分析天平对其称重后，再入炉继续氧化，依次循环，总氧化时间为 100 h。

涂层的摩擦磨损试验在球-盘式高温摩擦磨损试验机 (HT-1000 高温摩擦磨损试验机) 上进行，所用的摩擦副为直径 6 mm 的 Si₃N₄ 陶瓷球，其硬度为 1 600 HV、表面粗糙度为 $Ra \leq 0.2 \mu\text{m}$ ，测试载荷为 10 N，转速为 400 r/min，温度为 700 ℃，磨损时间为 30 min。试验结束后，利用 Dektak XT 三维表面轮廓仪对试验磨损表面进行观测，并采用公式 (1) 计算涂层的磨损率，

$$K = V/SF$$

(1)

式中 K 为磨损率，mm³/Nm； V 为磨损体积，mm³； S 为滑动总距离，m； F 为试验载荷，N。

利用 PANalytical EMPYREAN X 射线衍射仪分析氧化前后涂层的物相构成，参数为：Cu $K\alpha$ 射线 ($\lambda=1.540\,56\text{ \AA}$)、步长 0.013°、每步扫描时间 20 s、扫描角度范围 20°~90°。采用 Quanta 型扫描电镜 (SEM) 观察涂层氧化前后及磨损后的表面形貌，并利用 X 射线能谱仪 (EDS) 分析涂层成分。

2 结果与分析

2.1 涂层的物相与显微结构分析

图 2 为 Cr₃C₂-25NiCr 和 Cr₃C₂-25CoNiCrAlY 的原始粉末及涂层的 X 射线衍射图谱。由图中可知，Cr₃C₂-25CoNiCrAlY 涂层的主相为 Cr₃C₂ 和 γ -matrix 相 (Co-Ni-Cr 固溶体)，并没有检测到氧化物的存在，这与 AC-HVAF 喷涂自身高速、低温的特点有关^[17]。Cr₃C₂-25CoNiCrAlY 涂层在 $2\theta=43^\circ$ 和 50° 附近的衍射峰出现一定的宽化，可能是由于喷涂过程中熔融粒子撞击到基材表面后，以极快的速度冷却导致来不及形核长大而形成少量的非晶相或纳米晶相所致^[18-19]。Cr₃C₂-25NiCr 涂层的主相则是 Cr₃C₂ 和 NiCr 相，类似地在 $2\theta=36^\circ$ 和 51° 附近存在一定宽化的衍射峰。此外，原粉末中微弱的 Cr₇C₃ 衍射峰在喷涂后可能被宽化的峰所掩盖。

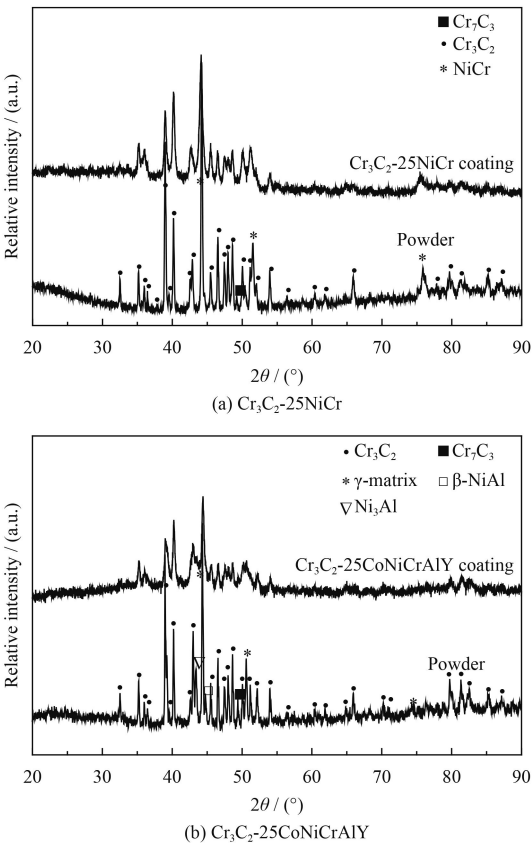


图 2 原始粉末和涂层的 XRD 衍射图谱

Fig.2 XRD patterns of powder and as-sprayed coatings

图 3 是 Cr₃C₂-25NiCr 和 Cr₃C₂-25CoNiCrAlY 两种涂层的截面和表面形貌。由涂层截面形貌可

以看出,两种涂层与基体结合良好,组织均匀致密,无明显的微裂纹,仅存在少量微小孔隙;按 GB/T 8642-2002 对偶拉伸法测得两种涂层的结合强度分别为 70.7 MPa 和 72.3 MPa;从图 3(a₃)和图 3(b₃) 可以看到,涂层表面大部分颗粒充分熔化变形,呈扁平状沉积在基体表面,只出现少量未

熔颗粒。这说明 AC-HVAF 喷涂过程中,粉末颗粒在高速焰流中充分熔融并获得极高的动能,撞击到基体表面时具有良好的变形和填充缝隙能力,从而形成致密涂层。出现的未熔颗粒可能是由于部分位于焰流边缘的粉末受热不充分和熔化程度低所导致的。

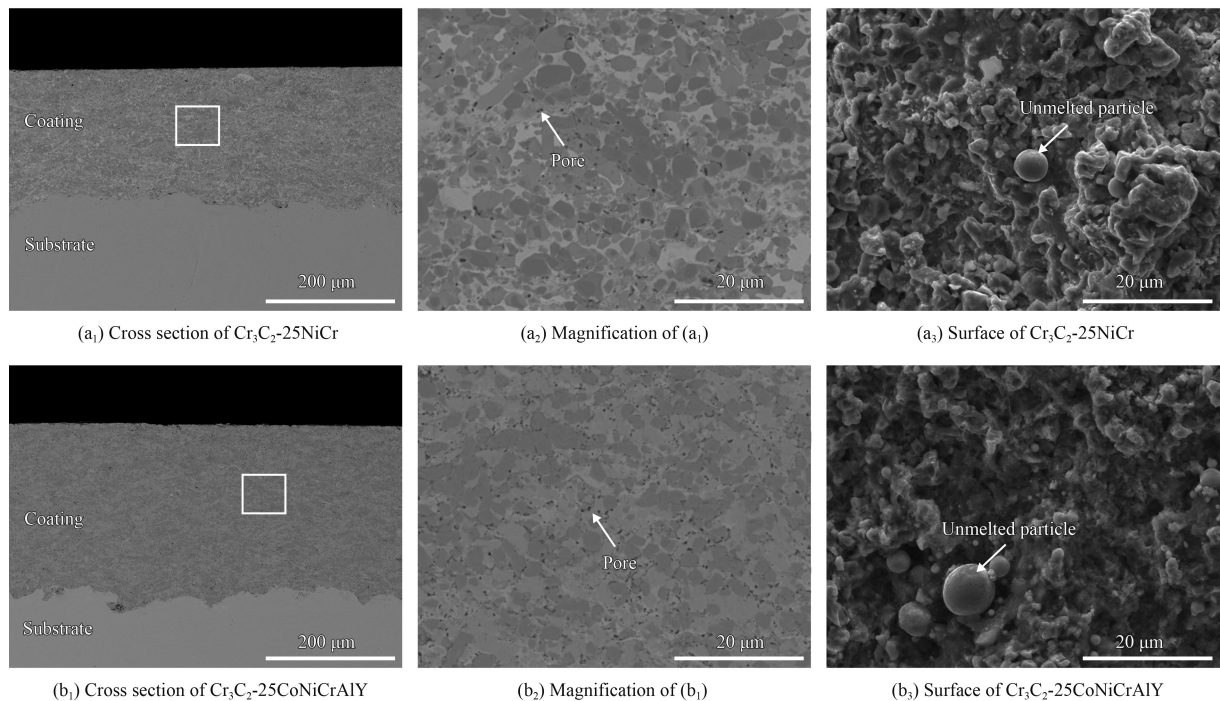


图 3 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 涂层的截面与表面形貌

Fig.3 Cross section and surface morphologies of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ and $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ coatings

2.2 高温氧化试验

图 4 给出了 800 ℃ 下两种涂层的等温氧化动力学曲线。图中可以看出, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ 涂层的氧化增重曲线均可划分为两个阶段——快速氧化阶段和稳定氧化阶段。涂层表面在前 20 h 快速氧化,氧化增重较快;随着氧化的进行,涂层表面逐渐生成一层连续的氧化膜,致使氧化速率逐渐减小并趋于平缓,进入稳定氧化阶段。经过 800 ℃ 下 100 h 氧化后, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 涂层的氧化增重分别仅为 0.87 mg/cm^2 和 0.80 mg/cm^2 ,说明两种涂层在此温度下均具有良好的抗高温氧化性能,但 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 涂层要略优于 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ 涂层。

$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ 涂层高温氧化前后的 XRD 图谱如图 5 所示。从图 5 可见,涂层中碳化物仍是 Cr_3C_2 相,没发生脱碳现

象,说明 Cr_3C_2 在 800 ℃ 高温下具有良好的稳定性。与氧化前相比, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 涂层表面生成了 Cr_2O_3 和尖晶石型氧化物 (Spinel 相有可能是 NiCr_2O_4 、 CoCr_2O_4 、 NiCo_2O_4 、 NiAl_2O_4 或 CoAl_2O_4)^[20];而 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ 涂层氧化后的表面

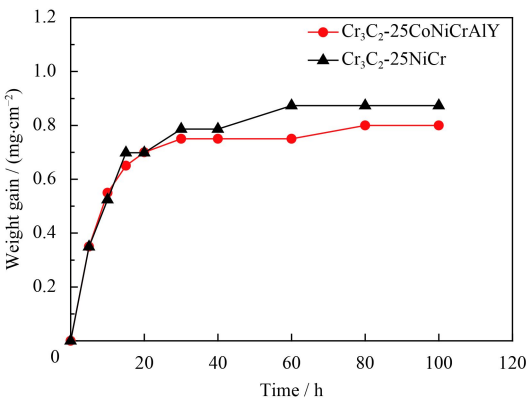


图 4 800 ℃ 下涂层的氧化动力学曲线

Fig.4 Oxidation kinetic curves of the coatings at 800 ℃

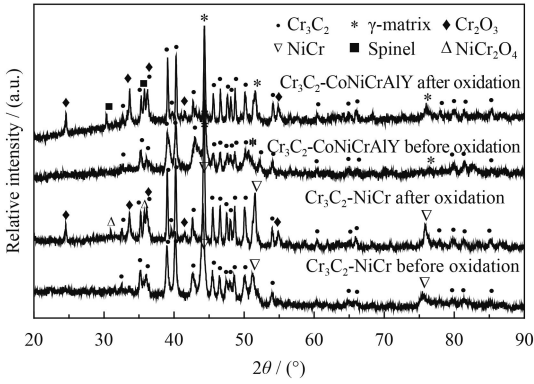
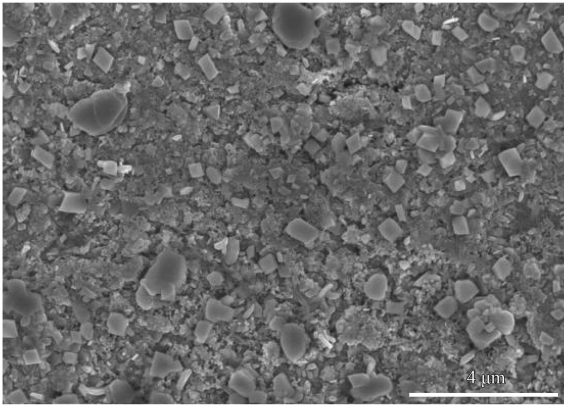


图 5 涂层氧化前后的 XRD 衍射图谱

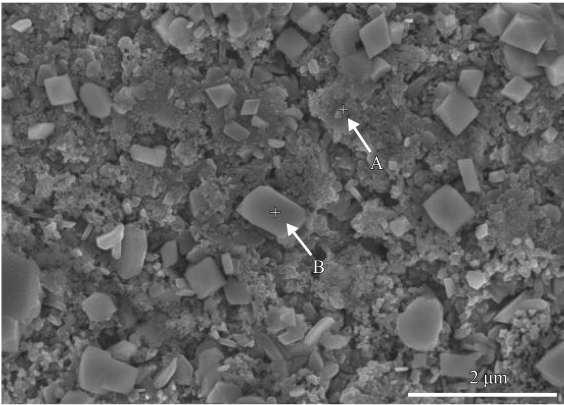
Fig.5 XRD patterns of the coatings before and after oxidation

出现的是 Cr_2O_3 和少量 NiCr_2O_4 尖晶石新相。

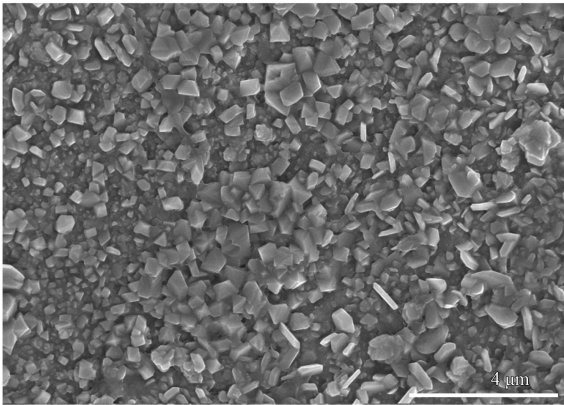
图 6 是经过抛磨的 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 涂层在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下氧化 100 h 后的表面形貌，可以看到涂层表面均有一层连续的氧化膜。不同的是， $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ 涂层表面的氧化膜主要由较疏松的团簇状物质 (A) 和零散的尖晶状物质 (B) 组成；而 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 涂层表面的氧化膜是由致密的连接物 (C) 和大量的尖晶状物质 (D) 组成。结合能谱 (见表 3) 和 XRD 分析可知，A 和 C 物质主要是 Cr_2O_3 ，B 和 D 物质主要为尖晶石型氧化物。 Cr_2O_3 相具有较好的高温稳定



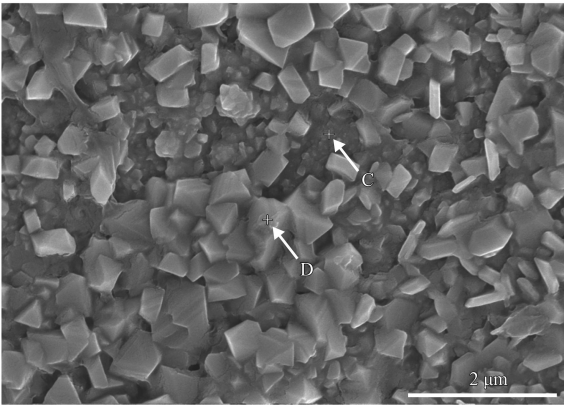
(a₁) $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$



(a₂) Magnification of (a₁)



(b₁) $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$



(b₂) Magnification of (b₁)

图 6 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 涂层氧化后的表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ and $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ coatings after oxidation

表 3 图 6 中各区域能谱分析结果

Table 3	EDS analysis results of the zones in Fig. 6					(a/%)
Zone	C	O	Cr	Ni	Co	Al
A	14.05	57.82	26.76	1.37		
B	8.67	61.28	21.23	8.83		
C	16.01	56.94	25.81	1.24		
D	8.51	56.03	22.80	5.66	6.04	0.96

性和抗氧化性，连续氧化铬膜的形成可以阻止氧原子进一步向涂层内扩散^[21-22]。与 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ 涂层相比， $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 涂层表面的氧化膜更加致密，且无明显的裂纹，可更有效的防止氧气往内部渗透。这可能是 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25CoNiCrAlY}$ 涂层中稀土 Y 可促进氧化膜形成元素 Cr 向氧化前沿扩散，有利于 Cr_2O_3 膜的快速形成和致密化^[23-24]，

同时稀土元素还能改善氧化膜/合金界面的微观界面, 防止氧化膜在氧化循环过程中开裂^[25]。此外, Cr₃C₂-25CoNiCrAlY 涂层表面生成了大量高温稳定性好的尖晶石相, 进一步提高了涂层的抗高温氧化性能。这也解释了 Cr₃C₂-25CoNiCrAlY 涂层氧化增重比 Cr₃C₂-25NiCr 涂层小的原因。

2.3 高温摩擦磨损试验

图 7 为 Cr₃C₂-25NiCr 和 Cr₃C₂-25CoNiCrAlY 涂层在 700 ℃ 下摩擦因数随时间的变化。从图中可以看到, 两种涂层摩擦因数变化整体趋势是相似的。在摩擦开始阶段, 受材料表面粗糙度和表面结构不稳定的影响, 加上刚开始对摩球与被磨面是点接触, 接触应力大, 导致摩擦因数波动较大; 随着摩擦试验的继续进行, 对摩球慢慢压入涂层, 与涂层的接触面积增大, 摩擦也变得越来越剧烈, 所以摩擦因数出现一个迅速上升的过程; 之后, 涂层内部结构趋于稳定, 磨损也趋于稳定, 摩擦因数最终达到一个相对平稳的状态。其中, Cr₃C₂-25CoNiCrAlY 涂层的平均摩擦因数为 0.391, 明显低于 Cr₃C₂-25NiCr 涂层的 0.443, 且其摩擦因数变化更加平稳。这主要归功于 Cr₃C₂-25CoNiCrAlY 涂层具有更好的高温稳定性, 不易产生大的磨屑和剥落坑, 因而磨痕表面相对较光滑, 如图 9 所示。

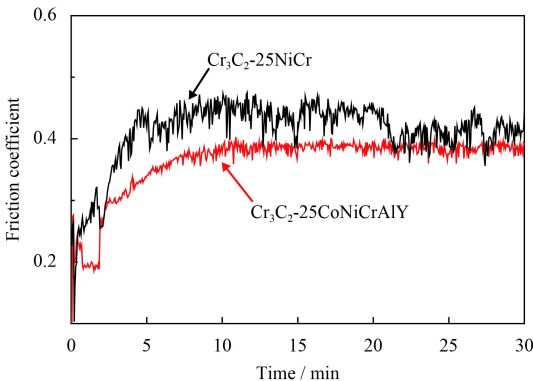


图 7 700 ℃ 下两种涂层的摩擦因数

Fig.7 Friction coefficient of two coatings at 700 ℃

图 8 给出了 700℃ 下 Cr₃C₂-25NiCr 和 Cr₃C₂-25CoNiCrAlY 两种涂层的磨损率, 分别约为 23.78×10⁻⁶ mm³/Nm 和 19.83×10⁻⁶ mm³/Nm。通常, 在高温磨损下, 涂层会出现软化趋势, 抗剥离能力大幅下降。从图 8 可见, Cr₃C₂-25CoNiCrAlY 涂层的磨损率比 Cr₃C₂-25NiCr 涂层的小, 主要是

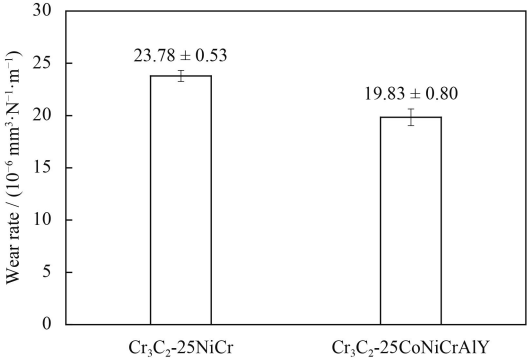


图 8 700 ℃ 下两种涂层的磨损率

Fig.8 Wear rates of two coatings at 700 ℃

因为前者涂层中的 Co 与 Ni、Cr 形成 γ -matrix 相 (Co-Ni-Cr 固溶体), 其相对于 Cr₃C₂-25NiCr 涂层中的 NiCr, 具有更好的高温强度和热疲劳性能^[26-27], 从而提高了涂层的抗剥落能力。

图 9 是 Cr₃C₂-25NiCr 和 Cr₃C₂-25CoNiCrAlY 涂层的摩擦磨损形貌。从图 9(a₁)(a₂) 可以看出: Cr₃C₂-25NiCr 涂层的磨痕中出现较深的犁沟和一些剥落坑, 表面还存在少量的细小磨粒。这是因为涂层中 NiCr 粘结相的硬度比 Cr₃C₂ 硬质相低, 其在摩擦过程中优先被切削, 随后周边粘结相较少的 Cr₃C₂ 在剪切力作用下易发生剥落, 而脱落的 Cr₃C₂ 颗粒又为磨粒磨损提供磨料, 形成“三体”磨粒磨损, 导致涂层表面出现犁沟。另一方面, 在高温下, 涂层 (尤其是粘结相) 发生软化, 强度降低, 在摩擦副的挤压下发生塑性变形, 变形区在反复摩擦的应力作用下会产生大块的疲劳剥落形成剥落坑。与 Cr₃C₂-25NiCr 涂层相比, Cr₃C₂-25CoNiCrAlY 涂层的磨损表面相对较光滑, 划痕较浅, 没出现大块的剥落。这是由于在高温下 γ -matrix 相比 NiCr 相具有更好的高温强度和热疲劳性能, 使涂层在高温下的软化程度减小, 从而对碳化物硬质相起到更强的联结支撑作用, 有效阻止碳化物颗粒的剥落。这也揭示了 Cr₃C₂-25CoNiCrAlY 涂层高温磨损率小于 Cr₃C₂-25NiCr 涂层的原因。表 4 列出了两种涂层的磨屑及磨损表面的能谱分析结果。结果表明, 磨屑及磨损表面含有大量的氧元素, 说明磨损过程中涂层表面发生了氧化, 生成了 Cr₂O₃ 等氧化物。Cr₂O₃ 是一种良好的润滑剂, 有助于改善涂层的摩擦性能^[28-29]。因此, 两种涂层在 700 ℃ 下的磨损机制是磨粒磨损机制和氧化磨损机制并存。

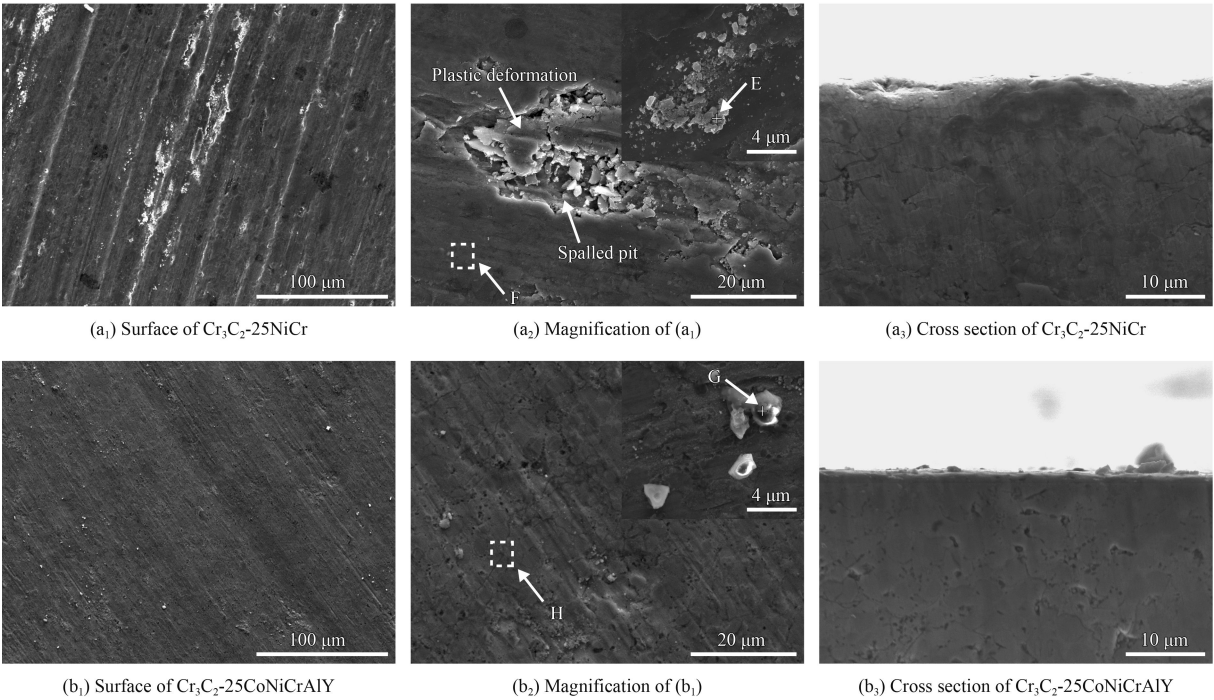


图 9 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$ 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{CoNiCrAlY}$ 涂层的磨损形貌
Fig.9 Wear morphologies of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$ and $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{CoNiCrAlY}$ coatings

表 4 图 9 中各区域能谱分析结果

Table 4	EDS analysis results of the zones in Fig. 9 (a/%)					
Zone	O	Cr	Ni	Si	Co	Al
E	69.62	15.6	4.96	9.82		
F	42.23	43.52	14.52			
G	66.05	17.19	2.89	8.73	2.53	2.61
H	28.45	45.96	9.54		9.69	6.36

3 结 论

(1) 采用 AC-HVAF 工艺可以制备出与基体结合良好、组织均匀致密、无氧化脱碳的 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{CoNiCrAlY}$ 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$ 涂层。

(2) $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{CoNiCrAlY}$ 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$ 涂层在 800 ℃ 高温氧化下，表面均生成连续的 Cr_2O_3 保护膜，有效阻止氧元素进一步向内部扩散，从而提高涂层的抗高温氧化性能。与 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$ 涂层相比， $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{CoNiCrAlY}$ 涂层表面的氧化膜更致密，并存在大量高温稳定性好的尖晶石相，导致其抗高温氧化能力优于 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$ 涂层。

(3) 在高温摩擦磨损中， $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{CoNiCrAlY}$ 涂层的摩擦因素和磨损率都比 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$ 涂层的低。这主要归因于前者的 γ -matrix 相 (Co-Ni-Cr 固溶体) 在高温下具有更好的高温强度和热疲

劳性能，对碳化物硬质相起到更强的联结支撑作用，提高了涂层的抗剥落能力，使得表面更平整。

(4) $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{CoNiCrAlY}$ 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$ 涂层在 700 ℃ 下的磨损机制为磨粒磨损和氧化磨损并存。

参考文献

[1] JHAVAR S, PAUL C P, JAIN N K. Causes of failure and re-
pairing options for dies and molds: A review[J]. Engineering
Failure Analysis, 2013, 34(8): 519-535.

[2] JHAVAR S, PAUL C P, JAIN N K. Causes of failure and re-
pairing options for dies and molds: A review[J]. Engineering
Failure Analysis, 2013, 34: 519-535.

[3] HE B. Reseach on the failure and material selection of plastic
mold[J]. Procedia Engineering, 2011, 23: 46-52.

[4] TILLMANN W, HOLLINGSWORTH P, BAUMANN I, et
al. Thermally sprayed finestructured WC-12Co coatings fin-
ished by ball burnishing and grinding as an innovative ap-
proach to protect forming tools against wear[J]. Surface &
Coatings Technology, 2014, 268: 134-141.

[5] HENKE H, ADAM D, KOHLER A, et al. Development and
testing of HVOF-sprayed tungsten carbide coatings applied
to moulds for concrete roof tiles[J]. Wear, 2004, 256(1-2):
81-87.

[6] CHANDER S, CHAWLA V. Enhancing durability of hot
work tool steel by duplex treatments: A review[J]. Asian
Journal of Engineering and Applied Technology, 2016, 5(1):

- 23-28.
- [7] PAPAGEORGIOU D, MEDREA C, KYRIAKOU N. Failure analysis of H13 working die used in plastic injection moulding[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2013, 35: 355-359.
- [8] MELLOULI D, HADDAR N, KÖSTER A, et al. Thermal fatigue failure of brass die-casting dies[J]. *Engineering failure analysis*, 2012, 20: 137-146.
- [9] GENG Z, LI S, DUAN D L, et al. Wear behaviour of WC-Co HVOF coatings at different temperatures in air and argon[J]. *Wear*, 2015, S330-S331: 348-353.
- [10] YANG Q, SENDA T, HIROSE A. Sliding wear behavior of WC-12% Co coatings at elevated temperatures[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200(14-15): 4208-4212.
- [11] MATTHEWS S, JAMES B, HYLAND M. High temperature erosion-oxidation of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ thermal spray coatings under simulated turbine conditions[J]. *Corrosion Science*, 2013, 70(3): 203-211.
- [12] GOYAL D. Erosive wear study of HVOF spray $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coated CA6NM turbine steel[J]. *Journal of Tribology*, 2014, 136(4): 216-223.
- [13] KUMAR D, PANDEY K N, DAS D K. Microstructure studies of air-plasma-spray-deposited CoNiCrAlY coatings before and after thermal cyclic loading for high-temperature application[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2016, 23(8): 934-942.
- [14] MARGINEAN G, UTU D. Cyclic oxidation behaviour of different treated CoNiCrAlY coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(258): 8307-8311.
- [15] CHEN W R, IRISSOU E, WU X, et al. The oxidation behavior of TBC with cold spray CoNiCrAlY bond coat[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, 20(1): 132-138.
- [16] 顾轶蓉, 刘荣慧, 毕刚. 用于热喷涂的金属陶瓷粉末及制备方法: CN200910049440[P]. 2010-10-20.
- GU Y R, LIU R H, BI G. Metal ceramic powder for thermal spraying and preparation method: CN200910049440[P]. 2010-10-20 (in Chinese).
- [17] LIU S L, ZHENG X P, GENG G Q. Influence of nano-WC-12Co powder addition in WC-10Co-4Cr AC-AC-HVAF sprayed coatings on wear and erosion behaviour[J]. *Wear*, 2010, 269(5-6): 362-367.
- [18] POIRIER D, LEGOUX J G, LIMA R S. Engineering HVOF-sprayed $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings: the effect of particle morphology and spraying parameters on the microstructure, properties, and high temperature wear performance[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, 22(2): 280-289.
- [19] MATTHEWS S, HYLAND M, JAMES B. Long-term carbide development in high-velocity oxygen fuel/high-velocity air fuel $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings heat treated at 900 °C[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2004, 13(4): 526-536.
- [20] TANG F, AJDELSZTAJN L, SCHOENUNG J M. Influence of cryomilling on the morphology and composition of the oxide scales formed on HVOF CoNiCrAlY coatings[J]. *Oxidation of Metals*, 2004, 61(3): 219-238.
- [21] MATTHEWS S, JAMES B, HYLAND M. The role of microstructure in the high temperature oxidation mechanism of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ composite coatings[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(5): 1172-1180.
- [22] MATTHEWS S, JAMES B, HYLAND M. High temperature erosion-oxidation of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ thermal spray coatings under simulated turbine conditions[J]. *Corrosion Science*, 2013, 70(3): 203-211.
- [23] WANG W, YU P, WANG F, et al. The effect of yttrium addition on the isothermal oxidation behavior of sputtered K38 nanocrystalline coating at 1273 K in air[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201(16): 7425-7431.
- [24] 肖旋, 徐乐, 秦学智, 等. 稀土元素 Y 和 Ce 对定向凝固镍基高温合金高温氧化行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2014(11): 2769-2776.
- XIAO X, XU L, QIN X Z, et al. Effect of elements Y and Ce on high temperature oxidation behavior of directionally-solidified Ni based superalloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014(11): 2769-2776 (in Chinese).
- [25] 杨珍, 鲁金涛, 赵新宝, 等. 稀土元素对合金高温氧化的影响[J]. *中国稀土学报*, 2014, 32(6): 641-649.
- YANG Z, LU J T, ZHAO X B, et al. Effect of rare earth elements on high temperature oxidation of metals[J]. *Journal of Rare Earths*, 2014, 32(6): 641-649 (in Chinese).
- [26] SMITH G D, BAKER B A. Ni-Co-Cr high temperature strength and corrosion resistant alloy[P]. US: US 6491769 B1, 2002.
- [27] PATTERSON T, LEON A, JAYARAJ B, et al. Thermal cyclic lifetime and oxidation behavior of air plasma sprayed CoNiCrAlY bond coats for thermal barrier coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 203(5-7): 437-441.
- [28] WANG W. Application of a high temperature self-lubricating composite coating on steam turbine components[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 177: 12-17.
- [29] YIN B, LIU G, ZHOU H, et al. Sliding wear behavior of HVOF-sprayed $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr/CeO}_2$ composite coatings at elevated temperature up to 800 °C[J]. *Tribology Letters*, 2010, 37(2): 463-475.