

等离子喷涂 NiCoCrAlYTa-Al₂O₃ 复合涂层的高温摩擦性能

刘海军¹, 高伟民¹, 陶 翀²

(1. 酒钢集团宏兴股份公司碳钢薄板厂, 甘肃 嘉峪关 735100;
2. 宝钢研究院梅钢技术中心, 江苏 南京 210039)

摘要: 采用大气等离子喷涂 (APS) 技术在 0Cr25Ni20 奥氏体不锈钢表面制备了 NiCoCrAlYTa-Al₂O₃ 涂层, 并对该涂层的显微组织、相组成、显微硬度以及在 500 °C 时涂层的高温摩擦性能进行了研究。结果表明, NiCoCrAlYTa-Al₂O₃ 涂层呈典型层状结构, 各层间结合良好。涂层内存在大量微孔隙, 且硬质相与软质相分散分布, 有效抑制了高温摩擦过程中裂纹的产生和扩展。涂层耐磨性能较奥氏体不锈钢基体材料显著提高。高温磨损过程中, 涂层表面形成氧化产物, 起到固体润滑作用。NiCoCrAlYTa-Al₂O₃ 涂层的磨损失效形式主要是磨粒磨损、疲劳磨损和粘着磨损。

关键词: 等离子喷涂; NiCoCrAlYTa-Al₂O₃ 复合涂层; 高温磨损

中图分类号: TG174.44 **文献标志码:** A **文章编号:** 0254-6051(2020)04-0194-05

High temperature friction properties of NiCoCrAlYTa-Al₂O₃ composite coating by atmospheric plasma spraying

Liu Haijun¹, Gao Weimin¹, Tao Chong²

(1. Carbon Steel Sheet Plant, JISCO Hongxing Iron & Steel Co., Ltd., Jiayuguan Gansu 735100, China;
2. Meishan Technical Center, Baosteel Research Institute, Nanjing Jiangsu 210039, China)

Abstract: NiCoCrAlYTa-Al₂O₃ composite coatings were prepared on 0Cr25Ni20 austenitic stainless steel by atmospheric plasma spraying (APS). The microstructure, phase composition, micro-hardness and high temperature (500 °C) friction properties of the coatings were studied. The results show that the NiCoCrAlYTa-Al₂O₃ coating has typical layered microstructure and good bonding among layers. There are a large number of micropores in the coating, and the hard phase and the soft phase are dispersedly distributed, which effectively inhibits the generation and propagation of cracks during high temperature wear process. The wear resistance of the coating is significantly better than that of the austenitic stainless steel. During the high temperature wear process, oxidation products are formed on the coating surface, which act as solid lubrications. The wear failure modes of the NiCoCrAlYTa-Al₂O₃ coating are abrasive wear, fatigue wear and adhesion wear.

Keywords: atmospheric plasma spraying (APS); NiCoCrAlYTa-Al₂O₃ composite coating; high temperature friction

表面改性可有效提高金属材料的摩擦磨损性能, 目前表面改性多采用热喷涂、化学镀、离子沉积等方法, 其中的大气等离子喷涂 (APS) 涂层因其具有高效、经济的特点, 常被用于制备金属陶瓷涂层。等离子喷涂 NiCoCrAlY 涂层作为一种高温抗氧化涂层被广泛使用。NiCoCrAlY 涂层材料具有良好抗高温氧化性能及抗高温腐蚀性能, 其作为一种涂层材料被广泛应用于发动机的涡轮、叶片、冶金设备、核能发电等高温部件^[1-2]。随着金属基复合材料涂层在高温防护涂层中应用, 在 NiCoCrAlY 涂层中增加氧化物陶瓷增强相, 从而增加其高温耐摩擦性能已经成为一个重要的趋势。在其中添加一些耐磨相, 如 Cr₂O₃、WC、Cr₃C₂ 等, 从而提高涂层的硬度, NiCoCrAlY 材料充当涂层中的结合

材料, 此时涂层具有更好的耐磨性能^[3-4]。

有研究发现, 在高温滑动干摩擦下, 超音速喷涂 (HVOF) 微米 Al₂O₃ 分散强化 NiCoCrAlY 涂层具有比普通 NiCoCrAlY 涂层更稳定的摩擦因数^[5]。此外, 有学者^[6]通过激光熔覆技术将 CeO₂ 引入 NiCrBSiFe 涂层, 在高温下获得良好的耐磨性能。可以得出, 通过引入其他氧化物颗粒可以获得具有良好高温摩擦磨损性能的涂层^[7-8]。

Al₂O₃ 具有高硬度和良好物理化学性能, 被广泛应用于耐磨涂层材料。研究发现, Al₂O₃ 在高温和富氧气氛下的摩擦过程中具有良好润滑性能, 起到润滑、减磨作用。然而, 通过使用 APS 对微米级 Al₂O₃ 分散强化 NiCoCrAlYTa 涂层的高温摩擦磨损行为的研究仍属空白。因此, 本课题研究了 APS 喷涂 NiCoCrAlYTa-Al₂O₃ 的微观结构、热稳定性和摩擦行为, 并讨论了涂层的高温磨损机理。

收稿日期: 2019-09-24

作者简介: 刘海军 (1976—), 男, 高级工程师, 主要从事表面工程技术研究, 发表论文 10 余篇, E-mail: navy112@163.com

DOI: 10.13251/j.issn.0254-6051.2020.04.041

1 试验材料与方法

1.1 材料及等离子喷涂过程

采用大气等离子喷涂技术在 0Cr25Ni20 奥氏体耐热不锈钢基体上制备了 NiCoCrAlYTa-Al₂O₃ 金属陶瓷复合涂层,其中 Al₂O₃ 的含量为 30%。作为基体材料的 0Cr25Ni20 具有较高铬和镍含量,其具有良好的抗高温氧化和抗腐蚀性,常用于工业设备高温部件。采用的微米级 Al₂O₃、NiCoCrAlYTa 粉末均为商业粉末。图 1 为两种粉末的 SEM 照片,从图 1 可以发现粉末粒度范围均为 15~45 μm。在喷涂之前,需对基体材料进行脱脂、喷砂处理,处理后的基体材料表面粗糙度为 15~20 μm。采用 Atmosphere-3710 等离子喷涂设备进行涂层制备,采用上述粉末获得 NiCoCrAlYTa-30Al₂O₃ (wt%) 涂层。经过 8 道次喷涂后,涂层淀积厚度为 (2000±20) μm。等离子喷涂参数如表 1 所示。

表 1 等离子喷涂工艺参数
Table 1 Spraying parameters of the APS

参数	数值
主气流量/(L·min ⁻¹)	55
辅气流量/(L·min ⁻¹)	18
送粉速率/(g·min ⁻¹)	45
电弧电压/V	40
电弧电流/A	500
喷涂距离/mm	80

由式(1)得出涂层的等离子喷涂关键参数(CPSP)值为 172。等离子喷涂关键参数对部分熔融的颗粒结构的体积分数具有较大的影响^[9-11]。

$$CPSP = \frac{\text{电压(V)} \times \text{电流(A)}}{\text{主气(Ar)流量(SCFH)}} \quad (1)$$

通过压痕的方法测试维氏硬度的涂层和基材,显微硬度计型号为 MHV-2000,选用的载荷砝码为 100 g,加载时间为 15 s。通过德国 Bruker 公司 D8-Advanced 型 X 射线衍射(XRD),日本 JEOL 公司 6510A 型扫描电镜(SEM)和美国 FEI 公司 Tecnai G20 型透射电镜(TEM)对涂层的微观结构进行了表征。

1.2 高温摩擦磨损试验

涂层的高温摩擦磨损试验在 MG-2000 销盘摩擦磨损试验机上进行,该试验设备原理如图 2 所示。在摩擦销的一端进行喷涂,并使摩擦销与摩擦副保持垂直,在摩擦销的另一端施加一定压力的同时使之与摩擦副进行相对滑动摩擦。摩擦副的材料为 GCr15 钢,硬度约为 60 HRC。试验在 500 °C 静态空气中进行。

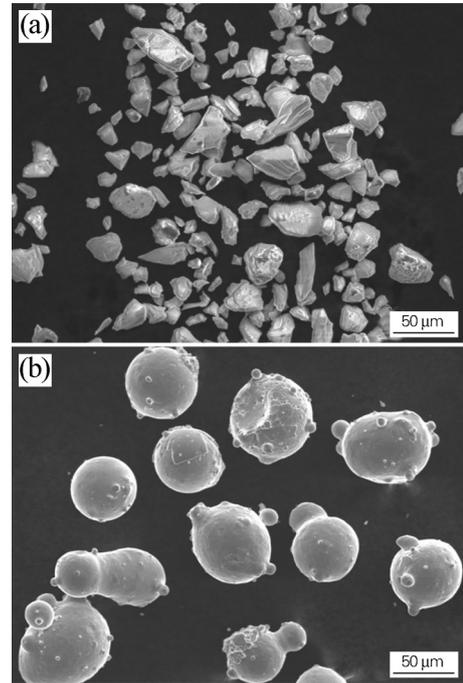


图 1 等离子喷涂粉末颗粒形态
Fig. 1 Particle morphologies of the APS powders
(a) Al₂O₃; (b) NiCoCrAlYTa

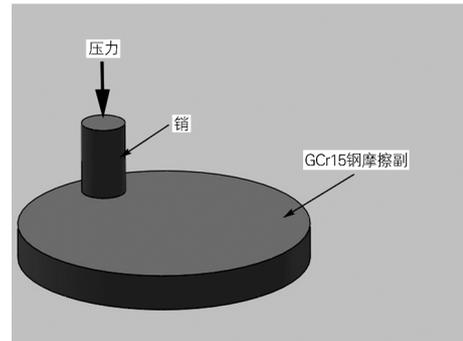


图 2 销盘磨损试验示意图
Fig. 2 Schematic of the pin wear test

负载力为 10 N,滑动速度为 250 r/m。摩擦转动圆周数分别为 1500、3000 和 4500 r。为了获得平均质量损失,测试每个涂层的 3 个平行样品。

在高温摩擦磨损试验前,用丙酮清洗样品表面,使用精密度为 10⁻¹ mg 的 FA2004 分析天平测量样品的初始质量,待样品完成一阶段的试验后再次测量样品的质量。磨损质量损失(Δw_i)通过公式(2)计算为

$$\Delta w_i = w_i - w_0 \quad (2)$$

式中:*i* 是摩擦转数, *w_i* 是磨损后样品的质量; *w₀* 是磨损前样品的质量。磨损试验后画出磨损量随转数变化的高温磨损行为曲线,使用 SEM 和 EDS 表征涂层磨损状态。

2 试验结果与分析

2.1 涂层相组成

图3是原始粉末和涂层的XRD图,从中可以发现,在原始粉末中检测到 Cr_2O_3 、 Ni_3Al 和 Al_2O_3 。然而,在喷涂之后,涂层的XRD曲线在 $2\theta \approx 45^\circ$ 的位置发生了明显的宽化现象,说明涂层中存在非晶/纳米晶体 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 相,这是由于喷涂火焰温度高,粉末颗粒被加热到熔融状态,粉末颗粒到达基体材料时,以较高的冷却速率固化,其冷却速率已经达到非晶形成速率,早期的报告也提到了类似的结论^[9-11]。通常认为在等离子喷涂过程中,粉末颗粒的冷却速率高于 $10^6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$,此过程有利于形成非晶相。

部分非晶化也可以通过TEM图像和相应的SAED图来说明(图4所示)。基于NiCoCrAlYTa合金系统由多种金属元素成分组成,这些成分的原子半径大小不一致,并且在构成元素之间具有负的混合热^[12],这也对涂层中形成非晶相有着积极的促进作用。

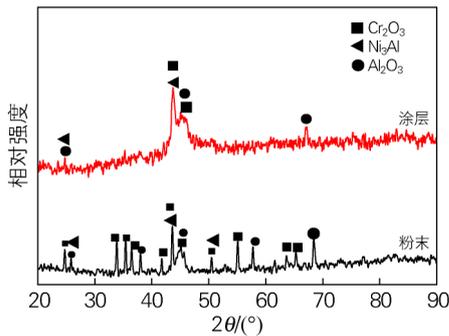


图3 等离子粉末和涂层的XRD图

Fig. 3 XRD patterns of the APS powder and coating

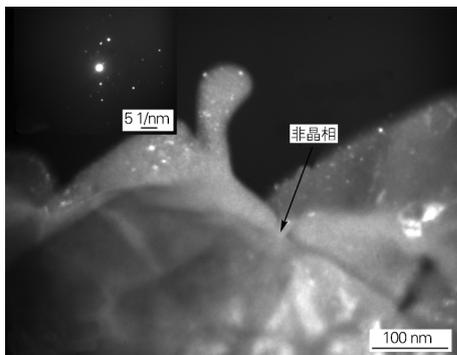


图4 NiCoCrAlYTa- Al_2O_3 涂层非晶相的TEM形貌和SAED图

Fig. 4 TEM image and SAED pattern of the amorphous phase in NiCoCrAlYTa- Al_2O_3 coating

2.2 涂层表征

图5是涂层的横截面整体视图,涂层结构致密

且与基体结合良好,涂层的厚度约为 $200 \mu\text{m}$ 。涂层呈现出与涂层和基材之间的界面几乎平行的层状叠加结构。此外,图5中可以发现一些熔融或半熔化的颗粒和微裂纹,这是由于粉末颗粒具有比较高的熔点,颗粒在高度飞行过程中被加热,但由于加热时间较短,一些粉末颗粒并没有被完全融化,在到达基体后原始形貌被保留下来。该涂层具有等离子喷涂涂层的典型特征,如孔、裂纹和部分熔融或半熔融颗粒,这种结构是提高涂层韧性的方法^[2,8,13]。涂层的平均孔隙率约为16.26%。如图6所示,涂层的平均显微硬度为420 HV0.1,为基体(232 HV0.1)的1.8倍。

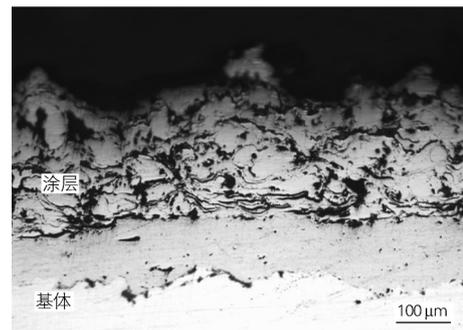


图5 NiCoCrAlYTa- Al_2O_3 涂层的截面形貌

Fig. 5 Section morphology of the NiCoCrAlYTa- Al_2O_3 coating

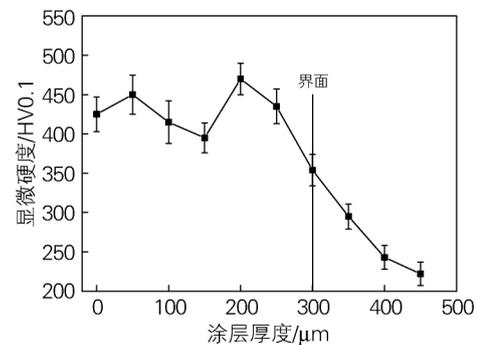


图6 NiCoCrAlYTa- Al_2O_3 涂层的显微硬度曲线

Fig. 6 Micro-hardness curve of the NiCoCrAlYTa- Al_2O_3 coating

2.3 涂层高温磨损性能

图7是磨损不同距离的涂层和0Cr25Ni20不锈钢试件的质量损失。试验结果表明,NiCoCrAlYTa- Al_2O_3 涂层在该高温磨损试验过程中的质量损失相对稳定。磨损1500 r与3000 r后,质量损失并没有明显变化,4500 r后磨损量有一定的增加。但从试验的开始阶段,0Cr25Ni20奥氏体不锈钢的质量损失明显大于NiCoCrAlYTa- Al_2O_3 涂层的质量损失,并且随着试验的进行,其质量损失有加速趋势,当磨损4500 r后,

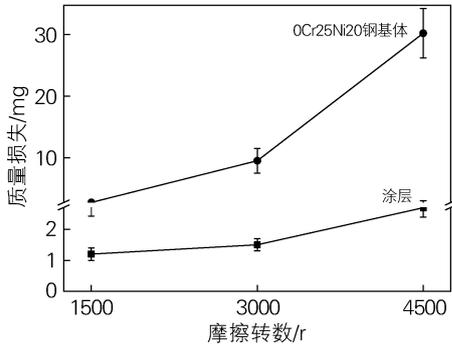


图 7 NiCoCrAlYT a-Al₂O₃ 涂层高温磨损重曲线
Fig. 7 Weight loss curve in high-temperature wear of the NiCoCrAlYT a-Al₂O₃ coating

0Cr25Ni20 奥氏体不锈钢的质量损失达到 30 mg,为涂层质量损失的 11 倍。

以往的研究结果表明,涂层的磨损机理主要是磨粒磨损、疲劳磨损、黏着磨损等。在图 8(a) 中,表明磨损 1500 r 后,涂层的磨损表面光滑,没有明显的裂纹和颗粒拉出现象,只是在平行于滑动方向出现了一些

浅表沟槽。涂层在高温摩擦的初始阶段表现出良好的耐磨性能,这表明在这种条件下,涂层有轻微的塑性变形^[14]。如图 8(b) 所示,氧含量达 30.53wt%,表明在涂层表面有氧化反应的发生。

如图 8(c) 所示,磨损 3000 r 后,涂层表面在滑动方向上出现了许多不同尺寸的凹坑和浅的表面划痕,同时也出现一些裂纹。EDS 结果(图 8(d))表明,涂层表面存在较多的氧化铝,其可以提高涂层的耐磨性。此时,磨损机制是磨粒磨损和疲劳磨损。

磨损 4500 r 后,如图 8(e) 所示,涂层表面的凹坑内充满磨屑,表面的裂纹并没有显著增加。从图 8(f) 中可以看出,Fe 从摩擦副转移到涂层表面,其质量分数约为 37.16%。此时的磨损机制是粘着磨损。

在整个高温摩擦过程中,NiCoCrAlYT a-Al₂O₃ 涂层的独特结构可以吸收裂纹生长能,有效防止裂纹产生及扩展,因此有利于提高涂层的韧性和耐磨性。当 NiCoCrAlYT a-Al₂O₃ 涂层与 GCr15 钢摩擦副摩擦时,涂层中的结合相硬度较低,首先产生沟槽和切削

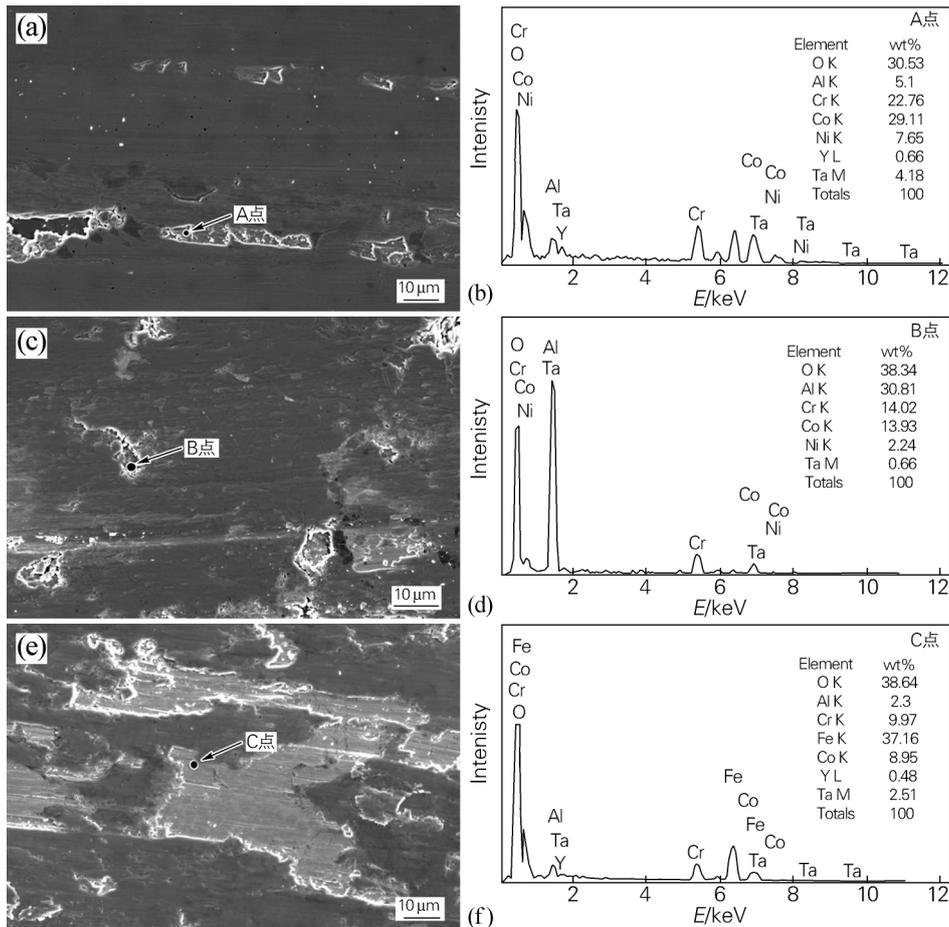


图 8 不同转数磨损后 NiCoCrAlYT a-Al₂O₃ 涂层表面的 SEM 形貌(a c e) 和 EDS 谱(b d f)
Fig. 8 SEM images(a c e) and EDS patterns(b d f) of the NiCoCrAlYT a-Al₂O₃ coating surface after wear of different turns
(a b) 1500 r; (c d) 3000 r; (e f) 4500 r

磨损,这使得涂层中氧化物陶瓷硬质相暴露于涂层表面,并直接与摩擦副接触,此时,作用于硬质相颗粒上的力可以被分解成垂直分力和水平分力。垂直分力将颗粒压入涂层中,水平分力使颗粒做切向运动。当 GCr15 钢对硬质相颗粒挤压并沿着涂层表面相对运动时,在涂层表面产生了磨擦和切削,其方向与摩擦方向相同。在周期性垂直力作用下,暴露的氧化物陶瓷颗粒容易破碎,并发生松动和断裂。当水平力超过涂层的粘结强度时,硬质相颗粒将从涂层表面拉出并形成凹坑。

从图 8(c) 可以看出,在氧化物陶瓷硬质相颗粒被拉出的地方,分散颗粒与结合相呈现不完全一体化,涂层的微观结构发生松动。因为硬质相颗粒和金属粘结相之间结合并不紧密,存在一些缺陷,导致缺陷旁边的硬质相颗粒在摩擦过程中容易被拉出。从图 8(e) 可以看出,存在两种不同磨损机制。一方面,在划痕起始位置存在颗粒剥落坑,这表明当氧化物颗粒硬质相从涂层表面拉出后,通过微切削,其在涂层表面形成划痕。另一方面,涂层表面没有明显凹坑,这表明在 GCr15 钢和 NiCoCrAlYTa-Al₂O₃ 涂层之间长时间相互作用后,在疲劳磨损下,GCr15 钢表面上的硬微小凸起形成已经被磨平,其对涂层表面的切削作用明显减小,而摩擦过程产生的微小碎屑对凹坑进行了填充,从而使此时的涂层表面变得较为平整。

3 结论

1) NiCoCrAlYTa-Al₂O₃ 涂层具有均匀的微观结构,并与基体材料 0Cr25Ni20 奥氏体不锈钢紧密结合。涂层的相由非晶相和 Cr₂O₃、Ni₃Al 和 Al₂O₃ 等几种氧化物组成。涂层的平均孔隙率为 16.26%。平均显微硬度为 420 HV0.1,为基体(232 HV0.1)的 1.8 倍。

2) 在 500 °C 时,NiCoCrAlYTa-Al₂O₃ 涂层的摩擦磨损性能在非润滑摩擦下优于 0Cr25Ni20 奥氏体不锈钢,经过 3000 r 后,NiCoCrAlYTa-Al₂O₃ 涂层的质量损失仅为 0Cr25Ni20 不锈钢的 1/11。

3) 在高温非润滑摩擦条件下,NiCoCrAlYTa-Al₂O₃ 涂层的主要磨损形式为磨粒磨损、疲劳磨损和黏着磨损。

参考文献:

[1] Li Zhiming, Qian Shiqiang, Wang Wei. Characterization and oxidation behavior of NiCoCrAlY coating fabricated by electrophoretic deposition and vacuum heat treatment [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(10): 4616-4620.
[2] 曹玉霞. 航空发动机高温固体润滑耐磨涂层的制备与性能研究

[D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2012.

Cao Yuxia. Preparation and performance study on the solid lubricating and wear-resistant coatings in turbo-engine at elevated temperatures [D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2012.

- [3] 李运初, 毛杰, 邓子谦, 等. 低温超音速火焰喷涂 MCrAlY 涂层的高温氧化[J]. 金属热处理, 2017, 42(6): 51-55.
Li Yunchu, Mao Jie, Deng Ziqian, et al. High temperature oxidation of MCrAlY coating prepared by low temperature high velocity oxygen-fuel spraying [J]. Heat Treatment of Metals, 2017, 42(6): 51-55.
[4] Wu Bin, Xu Binshi, Zhang Bin, et al. Preparation and properties of Ni/nano-Al₂O₃ composite coatings by automatic brush plating [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(16/17): 6933-6939.
[5] Zhao Lidong, Parco Maria, Lugscheider Erich. Wear behaviour of Al₂O₃ dispersion strengthened MCrAlY coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 184(23): 298-306.
[6] Song Chuanwang, Li Mingxi. Effect of nano-CeO₂ on the microstructure and properties of laser clad nickel-based alloy coating [J]. Laser Technology, 2006, 30(3): 228-231.
[7] 曹玉霞. 大气等离子喷涂 NiCoCrAlY/Al₂O₃-30% B₄C 复合涂层的抗氧化性能[J]. 金属热处理, 2016, 41(3): 147-150.
Cao Yuxia. Oxidation resistance of APS NiCoCrAlY/Al₂O₃-30% B₄C composite coating [J]. Heat Treatment of Metals, 2016, 41(3): 147-150.
[8] 曹玉霞. 等离子喷 NiCoCrAlY/Al₂O₃-30% B₄C 复合涂层的摩擦性能[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(4): 205-209.
Cao Yuxia. Tribological properties of atmospheric plasma-sprayed NiCoCrAlY/Al₂O₃-B₄C composite coatings [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2016, 37(4): 205-209.
[9] 李长青, 叶雄林, 邓智昌. 超音速等离子喷涂纳米结构 Al₂O₃-13% TiO₂ 涂层的形成机理[J]. 金属热处理, 2016, 41(10): 71-74.
Li Changqing, Ye Xionglin, Deng Zhichang. Formation mechanism of nanostructured Al₂O₃-13% TiO₂ coating fabricated by supersonic plasma spraying [J]. Heat Treatment of Metals, 2016, 37(10): 71-74.
[10] Liang Bo, Ding Chuanxian. Thermal shock resistances of nanostructured and conventional zirconia coatings deposited by atmospheric plasma spraying [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 197(2/3): 185-192.
[11] Zhu Yingchun, Yukimura Ken, Ding Chuanxian, et al. Tribological properties of nanostructured and conventional WC-Co coatings deposited by plasma spraying [J]. Thin Solid Films, 2001, 388(1/2): 277-282.
[12] Zhao Xiaolin, Zhou Huidi, Chen Jianmin. Comparative study of the friction and wear behavior of plasma sprayed conventional and nanostructured WC-12% Co coatings on stainless steel [J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 431(2): 290-297.
[13] Luo Hong, Goberman Daniel, Shaw Leon, et al. Indentation fracture behavior of plasma-sprayed nanostructured Al₂O₃-13wt.% TiO₂ coatings [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 346(1/2): 237-245.
[14] Zhang Hui, He Yizhu. Research progress on nano-particle reinforced metal matrix composite coatings [J]. Journal of Anhui University of Technology, 2006, 23(1): 21-25.