

CuCo₂Be 合金表面等离子喷涂 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层不同温度下的摩擦磨损特性

李 惠¹, 焦 雷², 陆鹏程¹, 张 毅¹

(1. 江苏科技大学 先进焊接技术省级重点实验室, 江苏 镇江 212003)

(2. 江苏大学, 江苏 镇江 212013)

摘要: 选用等离子喷涂技术在 CuCo₂Be 合金表面制备了 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层。以 Al₂O₃ 陶瓷球为对偶材料使用 UMT-2 摩擦磨损试验机对基体和复合涂层进行不同温度下的摩擦磨损试验, 并选用三维轮廓仪、扫描电镜、能谱仪、XRD 等分析测试手段详细研究了 CuCo₂Be 合金及涂层在不同温度下滑动摩擦磨损后的微观形貌以及摩擦磨损特性。结果表明: 等离子喷涂获得的复合涂层致密, 涂层为层状结构, 物相组成呈非晶态。500 °C 时涂层磨损体积远远小于铜合金磨损体积, 具有优良的抗摩擦耐磨损性能; 在室温时涂层磨损机制以磨粒磨损为主, 磨损较小; 随着温度的升高, 涂层磨损机制以氧化磨损和粘着磨损为主。

关键词: 等离子喷涂; Cr₃C₂-NiCr/NiAl 涂层; 摩擦磨损特性; 失效机制

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)02-0588-06

CuCo₂Be 合金因其导电、导热性稳定, 在电力、钢铁冶金等行业大量使用。大部分 CuCo₂Be 制品在工作过程中要经受极端的服役条件, 如巨大的温度梯度和反复的热应力、钢液的热侵蚀, 其表面易发生软化、热裂、磨损、剥落、划伤和腐蚀^[1-4], 致使使用寿命及可靠性大大降低。选择恰当的方法对 CuCo₂Be 合金进行表面喷涂, 可在保留原有特性的基础上使其具有更高的抗高温氧化能力、高温硬度、耐磨性及耐钢液腐蚀的能力, 延长 CuCo₂Be 制品的使用寿命。本实验利用等离子喷涂工艺, 实现了在 CuCo₂Be 合金的表面喷涂制备 0.5 mm 厚的 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层。这种复合涂层可以有效减小涂层与基体热膨胀系数和物理性能等方面的差异, 并且能大大提高涂层与基体的结合强度和耐高温摩擦磨损的性能。重点研究 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层在 500、300 °C、室温时涂层及 CuCo₂Be 基体的摩擦磨损特性及其磨损失效机制。

1 实验

喷涂用基体材料为自行设计和真空熔炼浇注的 CuCo₂Be 合金。选用的工作层喷涂粉末为北京矿冶研究总院金属材料研究所生产的 Cr₃C₂-NiCr 粉末。该粉末制备的涂层坚硬致密, 是中高温下理想的耐磨、抗氧化、

耐蚀涂层, 常用于中高温下的燃气冲蚀磨损、磨粒磨损、微动磨损、硬表面磨损等场合。选用的打底层喷涂粉末为北京矿冶研究总院金属材料研究所生产的 NiAl 粉末。NiAl 粉末在喷涂过程中, 通过 Ni 与 Al 固固反应、液固反应, 生成成分均匀的 Ni-Al 金属间化合物^[5,6], 并放出大量热, 对基体表面薄层补充加热, 有利于喷射熔滴撞击基体表面时的变形与铺展, 形成具有微区扩散结合的自粘结涂层, 提高涂层与基体的结合力^[7]。使用的等离子喷涂设备为 Praxair 公司生产的 3710 型等离子喷涂系统。采用美国 CETR 公司生产的 UMT-2 型球-盘式摩擦磨损试验装置进行干滑动摩擦磨损试验。

1.1 喷涂工艺参数

打底层 NiAl 喷涂工艺参数: 喷涂距离 110 mm, 主气流量 55 L/min, 送粉速率 28 g/min, 功率 30 kW。

由于本实验制备的 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层的耐磨性来源于工作层 Cr₃C₂-NiCr, 因此选取了喷涂距离、主气流量、送粉速率、功率 4 个主要因素, 以工作层的磨损体积和抗拉强度作为判据, 按照 L₉(4³) 正交表进行四因素三水平的正交试验, 研究了不同的等离子喷涂工艺参数对抗拉强度、涂层耐磨性能的影响规律, 同时测量了最佳工艺下涂层的硬度, 进一步验证了涂层的耐磨性。

收稿日期: 2017-02-23

基金项目: 国家自然科学基金(51605206); 江苏省高校自然科学基金面上项目(14KJD430001)

作者简介: 李 惠, 女, 1979 年生, 副教授, 江苏科技大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003, 电话: 0511-84426291, E-mail: lihuiwind@163.com

表 1 摩擦磨损试验选用参数

Temperature/°C	Load/N	Speed/r·min ⁻¹	Time/min	Diameter/mm
500				
300	15	50	40	8
RT				

1.2 NiCr-Cr₃C₂ 涂层摩擦磨损试验参数

涂层、基体摩擦磨损试验选用参数如表 1 所示。将试样放入磨损试验机内,采用球-盘接触方式,在表 1 所示工艺参数下,测试涂层与刚玉球圆周滑动的摩擦系数。通过扫描电镜、三维轮廓仪对摩擦磨损后的磨痕微观形貌、成分及其三维形貌、磨损体积进行观察与测量。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果与分析

通过正交试验得到耐磨性能优良的喷涂优化参数:喷涂距离 100 mm,主气流量 56 L/min,送粉速率 26 g/min,功率 30 kW;涂层抗拉强度较高的喷涂优化参数:喷涂距离 100 mm,主气流量 64 L/min,送粉速率 30 g/min,功率 20 kW。可以看出,要想获得结合强度较好,耐磨性较高的工作层就要适当地提高功率参数,降低主气流量,功率提高后配以恰当的主气流量将增大粉末的熔融程度,获得扁平度更好的涂层,缺陷减少,涂层耐磨性上升。将选用上述喷涂工艺制备的涂层进行显微硬度测试,其最高硬度达到 9 GPa,结合强度可以达到 48 MPa 以上。

2.2 最佳喷涂工艺下制备的 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 涂层磨损性能

2.2.1 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 涂层微观形貌及物相分析

图 1 为等离子喷涂 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 涂层截面的 SEM 形貌。从图 1 可看出,镍铝在较高的温度下发生放热反应,颗粒熔化较为充分,形成了与基体结合较好、组织致密、孔隙率较低的涂层,涂层呈现典型的层状结构。在粘结层上方为 Cr₃C₂-NiCr 涂层,可看出, Cr₃C₂-NiCr 工作层与 NiAl 粘结层结合紧密,无明显的孔隙和微裂纹,呈现一定的冶金结合。而工作层组织特征为连续的、变形充分的 NiCr 粘结相上分布着不同形状的 Cr₃C₂、Cr₂₃C₆ 硬质颗粒,其中硬质颗粒呈深灰色, NiCr 粘结相呈浅灰色,涂层组织致密,颗粒分布比较均匀。

图 2 为涂层外表面的 XRD 图谱。可以看出,涂层主要由 Cr₃C₂、Cr₇C₃、Cr₂₃C₆ 及 NiCr 等化合物组成,涂层呈现非晶态^[8]。主要原因是:在喷涂的过程中,涂层的最外表面冷却速度更快,在凝固的过程中形成 Cr₂₃C₆、Cr₇C₃、Cr₃C₂ 的非晶趋势更明显;涂层中这些

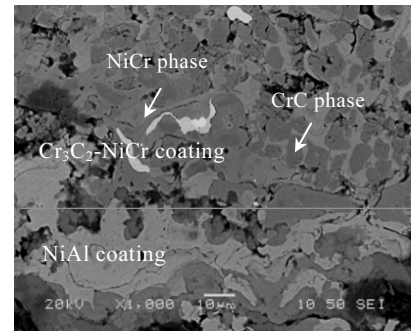


图 1 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 涂层截面的 SEM 形貌
Fig.1 SEM image of the cross section of the coating

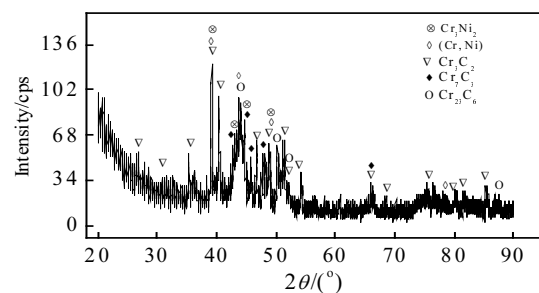


图 2 涂层外表面的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of coating appearance

碳化物相的存在可以有效提高材料的耐磨损,再加之表面物相呈现非晶,还可以增加材料的耐磨损性能^[8,9]。

2.2.2 500、300 °C、室温下基体及复合涂层磨损性能分析

(1) 基体与涂层在 500 °C 下摩擦磨损性能分析

通过 SEM 观察了基体与涂层在 500 °C 下摩擦磨损后的宏观形貌、微观形貌,如图 3 所示。图 3a~3d 分别是 500 °C 时基体及涂层在加载 15 N 下的磨痕的宏观形貌及磨痕某处放大后的微观形貌。由图可以看出,在 500 °C 时,基体磨痕深度较深,磨斑呈现连续的磨损和变形,磨斑有较深的犁沟。相比较而言,涂层的磨痕深度则较浅,磨痕磨削程度较小。说明在 500 °C 高温下,基体的磨损较严重,而通过对基体表面进行等离子喷涂复合涂层可以有效提高材料的耐磨损性能。

基体的高温磨损机制实际为多种磨损机制的共同作用,其中的磨屑充当磨粒磨损的角色。随着磨损的不断进行,在表面逐渐产生疲劳区,在摩擦力和剪切力的共同作用下,在表面及一定深度范围内产生剪切塑性变形。随着塑性变形的不断积累,将在一定范围内的应力

集中处萌生疲劳裂纹，致使涂层表面发生剥落，形成新的磨屑和剥落坑。再加之在 500 °C 长时间的磨损，铜合金易氧化，致使基体同时产生了少量的氧化磨损。图 4a 为基体在 500 °C、加载 15 N 高温摩擦 40 min 时磨屑 SEM-EDS 的点扫描分析，磨屑的主要成分有 Cu、Co、O，这说明基体在磨损过程中出现氧化物，基体在 500 °C 时除了粘着磨损还出现了一定的氧化磨损。

图 4b 为涂层在 500 °C、加载 15 N 高温摩擦 40 min 时磨屑 SEM-EDS 的点扫描分析，磨屑的主要成分有 Cr、Ni、C、O。由成分分析可以看出，涂层与基体在 500 °C 高温摩擦磨损下，存在少量的氧化磨损^[10-14]。

(2) 涂层在 300 °C、室温时磨损性能分析

图 5a~5d 为涂层试样分别在 300 °C、室温时加载

15 N 后磨损表面的宏观及微观形貌。可以看出，在相同加载情况下，温度越高，涂层磨损程度越大，磨痕深度也更大。从图 5 中还可以看出，涂层在室温下摩擦磨损时磨面呈现出干摩擦条件下的磨粒磨损，沿摩擦副对偶表面形成划痕，磨痕细而呈条纹状；当温度升高到 300 °C 时，磨痕表面相对较为平整，但出现由于摩擦和高温而产生的裂纹，磨痕上残留少量白色磨屑。可知，涂层在摩擦磨损过程中，多种磨损机制共同发挥作用，但随着温度的升高，涂层的磨损机制由磨粒磨损机制为主转变为粘着磨损机制。图 6a、6b 为涂层在 300 °C、室温加载 15 N 时磨屑 SEM-EDS 点扫描的分析，磨屑的主要成分有 Cr、Ni、C、O。可以看出，涂层通过摩擦磨损，都存在一定的氧化磨损。

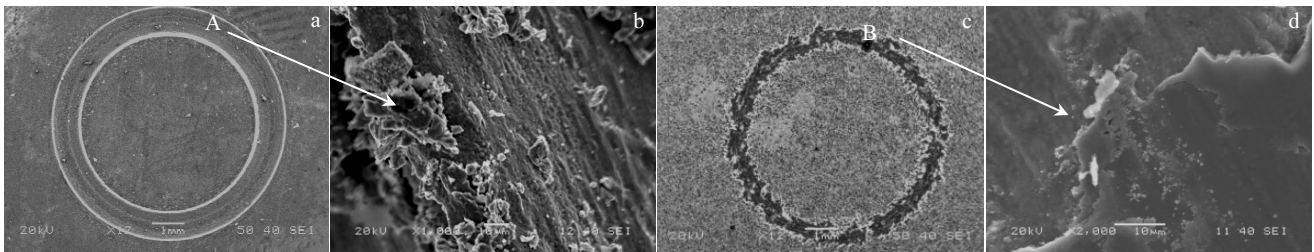


图 3 500 °C 下基体及涂层磨损后的 SEM 形貌

Fig.3 SEM images of grinding crack of the substrate and coating at 500 °C: (a) macro morphology of the substrate, (b) micro morphology of area A, (c) macro morphology of coating, and (d) micro morphology of area B

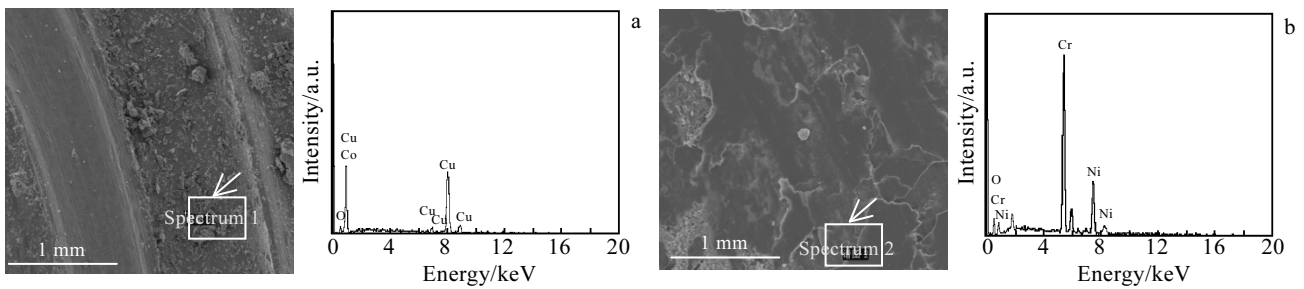


图 4 500 °C 基体及涂层磨痕的 SEM-EDS 分析

Fig.4 SEM-EDS analysis of grinding crack of the substrate (a) and coating (b) at 500 °C

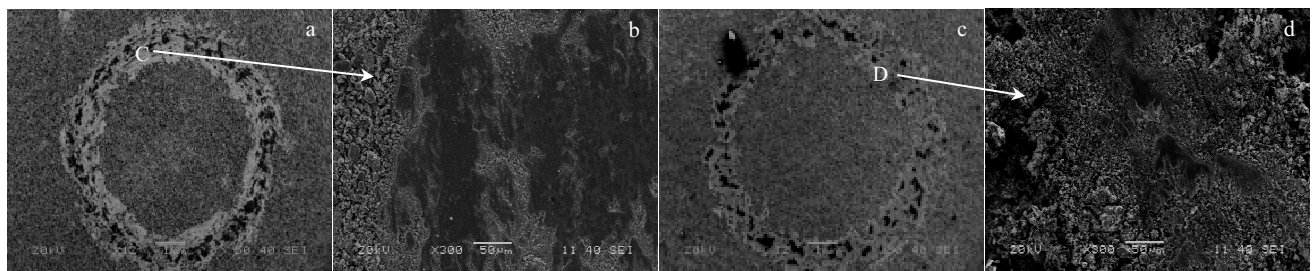


图 5 300 °C、室温时涂层磨损后的 SEM 形貌

Fig.5 SEM images of grinding crack of coating at 300 °C (a, b) and room temperature (c, d)

Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层的磨损机制分析: 根据材料的疲劳理论可以认为: 疲劳裂纹形核的主要位置是在孔洞、夹杂和擦伤等处, 夹杂和气孔会显著降低疲劳强度和疲劳寿命, 由于等离子喷涂 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层不可避免地存在孔隙等缺陷, 容易在材料的孔隙等缺陷处形成疲劳裂纹^[15-18]。

(3) 基体和涂层在 500、300 °C、室温时磨损体积及磨痕的三维形貌

运用德国布鲁克 DEKTAKXT 三维形貌仪对基体和涂层在 500、300 °C、室温时磨损体积及磨痕的三维形貌进行定性分析, 结果如图 7 所示。图 7a~7f 分别为基体和涂层在 500、300 °C、室温加载力为 15 N 时磨痕的三维形貌。从图中可以看出, 基体磨损体积明显高于涂层的磨损体积, 这说明在 CuCo₂Be 基体表面进行等离子喷涂制备 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层可以有效提高耐高温磨损性能。图 7a, 7c, 7e 为基体的不同温度下磨损后的三维形貌。当温度在 500 °C 时基

体的磨损程度最大, 呈现较大较深的磨损沟壑。随着温度的降低基体磨损沟壑变浅, 磨损程度降低。图 7b、7d、7f 为涂层在不同温度下磨损后的三维形貌。可以看出, 涂层在 500 °C 时磨损体积最大, 沟壑最深。在磨损试验的过程中涂层没有出现脱落, 说明涂层结合力满足高温使用要求; 随着温度降低, 涂层磨损程度下降, 室温时涂层磨损体积最小。比较涂层与基体的磨损体积, 可以看出, 相同磨损温度下, 涂层的磨损体积明显低于基体的, 这说明制备的涂层具有良好的耐磨性能。温度对涂层及基体的磨损机制的影响主要是: 500 °C 接近于基体材料的软化温度点, 另外, 高温下基体材料出现氧化; 对于涂层而言, 温度高, 涂层也会有软化倾向, 而且较高温度下, 氧元素也更容易通过涂层的孔隙使涂层氧化, 温度越高, 涂层和基体更容易出现严重磨损^[15]。

2.3 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 涂层摩擦性能

图 8 为 500 °C 加载 15 N, 基体和涂层的摩擦系数。

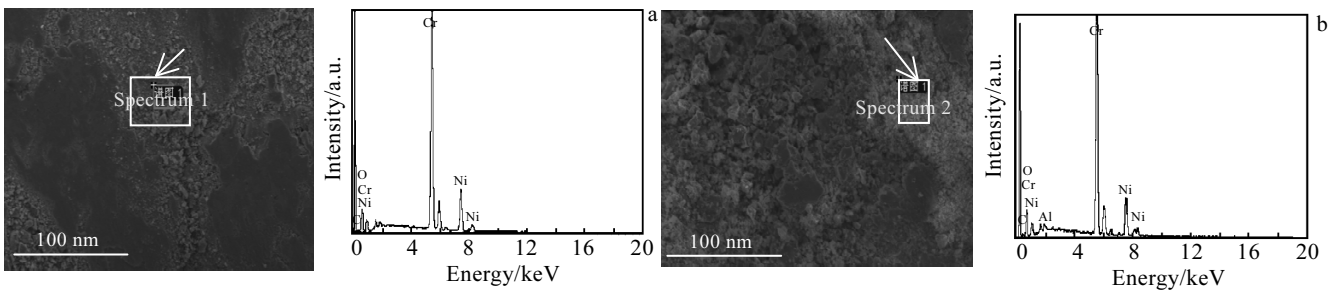


图 6 300 °C、室温时涂层磨损后的 SEM-EDS 分析

Fig.6 SEM-EDS analysis of grinding crack of the coating at 300 °C (a) and at room temperature (b)

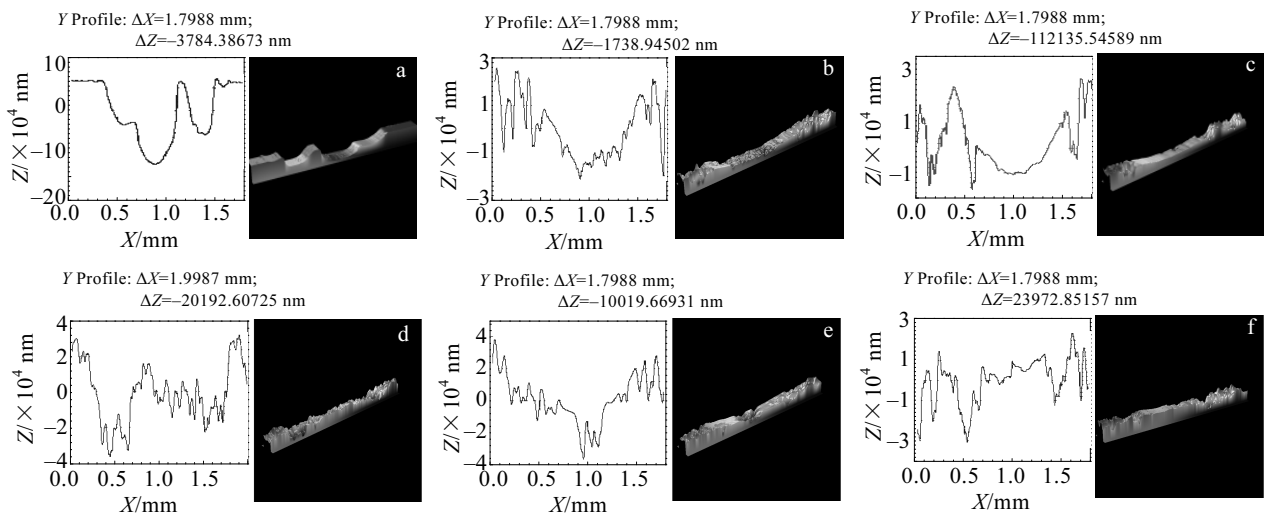


图 7 500、300 °C、室温下基体及涂层磨损体积及磨痕的三维形貌

Fig.7 Wear volume and the three-dimensional morphology of grinding crack of the substrate and coating at 500, 300 °C, room temperature: (a) substrate at 500 °C, (b) coating at 500 °C, (c) substrate at 300 °C, (d) coating at 300 °C, (e) substrate at room temperature, and (f) coating at room temperature

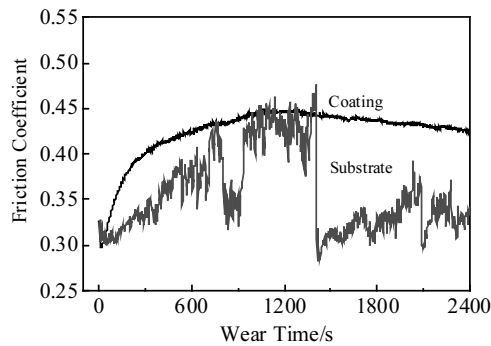


图 8 500 °C 基体、涂层的摩擦系数曲线

Fig.8 Friction coefficient curves of the substrate and coating at 500 °C

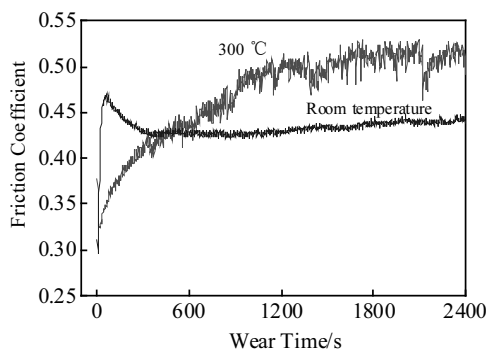


图 9 300 °C、室温下涂层摩擦系数曲线

Fig.9 Friction coefficient curves of the coating at 300 °C and room temperature

可以看出，铜合金基体的摩擦系数浮动范围很大，而且非常不稳定，在实践生产应用中将会严重影响生产质量，降低生产合格率。而涂层的摩擦系数在开始的磨合期之后基本保持不变，具有较好的摩擦稳定性，展现了优良的耐磨损性能。可以看出，表面涂层使得耐磨损性能得到了很大的改善。图 9 为加载 15 N，300 °C 和室温下，涂层的摩擦系数变化。与图 8 比较，可以看出，温度较低时摩擦系数变化平稳。

主要原因是由于不同温度下涂层的磨损机制不同，摩擦系数的变化则不同。较低温度时，磨损机制有粘着磨损，磨粒磨损，其中以磨粒磨损为主，摩擦系数较小且较稳定；高温时磨损机制以粘着磨损为主，同时因为氧化而产生氧化膜影响摩擦磨损性能，且在整个摩擦磨损过程中摩擦系数较大，且有一定的波动。

3 结 论

1) 以摩擦磨损体积的变化为判据，优化的工作层喷涂参数为：喷涂距离 100 mm，主气流量 56 L/min⁻¹，

送粉速率 26 g/min⁻¹，功率 30 kW。

2) 500 °C 时 CuCo₂Be 基体的摩擦系数浮动范围很大，且不稳定，而 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 涂层的摩擦系数在开始的磨合期之后基本保持不变；高温时铜合金磨损体积大，涂层磨损体积小；涂层展现了优良的抗摩擦耐磨损性能。

3) Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层的磨损机制有粘着磨损，磨粒磨损。室温时涂层磨损机制以磨粒磨损为主，磨损较小；高温时磨损机制以粘着磨损为主，同时由于氧化加重了涂层的磨损。

参考文献 References

[1] Lu Yang(路 阳), Shi Xiaoyu(施晓雨), Yang Xiaotian(杨效田) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2014, 35(6): 81

[2] Xu Binshi(徐滨士), *Surface Engineering*(表面工程)[M]. Beijing: China Machine Press, 2000: 34

[3] Wang Hongxing(王红星), Sheng Xiaobo(盛晓波), Chu Chenglin(储成林). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2007, 17(10): 1616

[4] Li Jinglong(李京龙), Li Changjiu(李长久). *Mechanical Science and Technology*(机械科学与技术)[J], 2000, 19(11): 88

[5] Li Hui(李 惠), Cheng Xiaonong(程晓农), Xie Chunsheng(谢春生) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(2): 423

[6] Lech Pawlowski. Translated by Li Hui(李 辉), He Dingyong(贺定勇). *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*(热喷涂科学与工程)[M]. Beijing: China Machine Press, 2011: 121

[7] Yao Xiaofei(姚小飞), Xie Faqin(谢发勤), Han Yong(韩 勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1464

[8] Jin Yunxue(金云学). Lee Jung Moo, Kan Suk Bong. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2008, 37(11): 1956

[9] Baker T N, Selamat M S. *Materials Science and Technology*[J], 2008, 24: 189

[10] Jin Yunxue, Li Jung Moo, Kang Suk Bong. *J Kor Inst Mer & Mater*[J], 2007, 45(4): 258

[11] Monticelli C, Balbo A, Zucchi F. *Surface & Coatings Technology*[J], 2011, 205: 3683

[12] Jin Yunxue, Li Jung Moo, Kang Suk Bong. *J Kor Inst Mer & Mater*[J], 2007, 45(3): 169

[13] Matthews S, James B, Hyland M T. *Corrosion Science*[J],

- 2009, 51: 1172
- [14] Yu Lihua, Zhao Hongjian, Xu Junhua. *Applied Surface Science*[J], 2014, 315: 380
- [15] Li Hui(李 惠), Cheng Xiaonong(程晓农), Xie Chunsheng(谢春生) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(8): 2011
- [16] Jiao Lei(焦 雷), Zhao Yutao(赵玉涛), Wang Xiaolu(王晓璐) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(7): 1769
- [17] Ju Hongbo, Xu Junhua. *Applied Surface Science*[J], 2015, 355: 878
- [18] Jin Yunxue(金云学), Tong Qiangqiang(童强强), Wang Xiaoya(王小丫) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(6): 1352

Friction and Wear Properties of Plasma Sprayed Cr₃C₂-NiCr/NiAl Composite Coating on CuCo₂Be Alloy at Different Temperatures

Li Hui¹, Jiao Lei², Lu Pengcheng¹, Zhang Yi¹

(1. Provincial Key Laboratory of Advanced Welding Technology, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

(2. Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Cr₃C₂-NiCr/NiAl composite coating was prepared by plasma spraying technique on the CuCo₂Be alloy. The high temperature dry sliding friction and wear tests of the Cr₃C₂-NiCr/NiAl coating and CuCo₂Be alloy was performed by UMT-2 tribometer with Al₂O₃ ceramic ball as dual material. The friction and wear behavior of the Cr₃C₂-NiCr/NiAl coating at different temperatures was investigated by three dimensional profile instrument, SEM, EDS, and XRD. The results show that the prepared Cr₃C₂-NiCr/NiAl composite coating is dense and layered, and the phase of the coating is amorphous. At 500 °C, the wear volume of the coating is significantly less than that of CuCo₂Be substrate; thus the Cr₃C₂-NiCr/NiAl coating has better high temperature wear resistance. At room temperature, the friction and wear mechanism of the composite coating is mainly abrasive wear, and wear is slight; with the increase of temperature, oxidation wear and adhesive wear are dominant in the coating.

Key words: plasma spraying; Cr₃C₂-NiCr/NiAl coating; friction and wear characteristics; failure mechanism

Corresponding author: Li Hui, Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, P. R. China, Tel: 0086-511-84426291, E-mail: lihuiwind@163.com