CuCo₂Be 表面等离子喷涂制备 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层成形机理及界面扩散研究

李 惠^{1,2},程晓农¹,谢春生²,焦 雷¹

(1. 江苏大学 江苏省摩擦学重点实验室, 江苏 镇江 212003)(2. 江苏科技大学 先进焊接技术省级重点实验室, 江苏 镇江 212003)

摘 要:选用等离子喷涂技术在 CuCo₂Be 合金表面制备 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层。选用 DTA、XRD、SEM、EDS 等 分析手段探讨 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层的形成机理及其组成涂层的化合物、物相的形成特点及规律。结果表明:DTA 分析发现镍铝打底层在热喷涂过程中由于系放热反应,可能生成 Ni₂Al₃、NiAl₃、NiAl 等物相;SEM、EDS 分析发现复 合涂层组织呈现明显的层状,在镍铝打底层中镍铝化合物为角状;XRD 分析发现涂层物相在成形的不同阶段和时间内 其生成的化合物类型、数量都呈现不同的变化。利用 XRD、EDS 分析界面处各相的生成及元素的分布、扩散情况,表 明在界面处存在一定的元素扩散,界面为微冶金结合。

关键词:等离子喷涂; Cr₃C₂-NiCr/NiAl 涂层; 物相; 形成机理; 界面扩散 中图法分类号: TG174.443 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2014)02-0423-06

现代化钢铁冶金、电工、电力及航空等行业的大 力发展极大地带动了国际及国内高强高导铜合金的研 发与生产,CuCo₂Be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 作的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、划伤和腐蚀等失效形式^[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 进行表面改性,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, 达到降低生产成本,节约资源的目的。等离子喷涂技 术是利用热源等离子弧将喷涂材料加热至熔融或半熔 融状态,用高速气流将其雾化、加速,高速喷射到零 件表面形成涂层,是目前研究并应用较多的涂层加工 技术^[5],本研究在利用等离子喷涂工艺,实现在 CuCo₂Be 的表面喷涂制备 0.5 mm 厚的 Cr₃C₂-NiCr/ NiAl 复合涂层。并利用 SEM、EDS 等分析手段系统 研究 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层的微观形貌特征,成分 及界面扩散行为,利用 XRD 对 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合 涂层进行分层研究其物相的组成,揭示在等离子喷涂 过程中复合涂层的形成机理及特征。

1 实 验

喷涂用基体材料为自行设计和真空熔炼浇注的 CuCo₂Be,成分如表1所示。

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,成分如表 2 所示。

Cr₃C₂-30NiCr 复合粉末涂层坚硬致密,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,成分如表 3 所示。

表 1 合金化学成分					
Table 1Chemical composition of alloys (ω /%)					
Alloy	Composite				
	Co	Be	Cu	Other	
CuCo ₂ Be	2.2	0.5	< 96.8	< 0.5	
表 2 Cr ₃ C ₂ -NiCr 喷涂材料 Table 2 Cr ₃ C ₂ -NiCr coating material					
Code	Name		Composite	e, ω/%	
KF-70	Cr ₃ C ₂ -NiCr		70Cr ₃ C ₂ , 3	0NiCr	

作者简介: 李 惠, 女, 1979 年生, 讲师, 江苏科技大学, 江苏 镇江 212003, 电话: 0511-84401188, E-mail: lihuiwind@163.com

收稿日期: 2013-05-02

基金项目: 江苏高校省级重点实验室开放课题(Kjsmcx2012001)

表 3 NiAl(打底层)喷涂材料

Table 3 NiAl (coating) material				
Code	Name	Composite, ω /%		
KF-2	Ni coated Al	80Ni, 20Al		

镍包铝复合粉(NiAl)是最常用的打底层材料之一。镍包铝在喷涂过程中,在Ni与Al通过固固反应、 液固之间的反应,生成成分均匀的Ni-Al金属间化合物(Ni₃Al、Ni₂Al₃、NiAl等),并放出大量热。利用 Ni-Al之间的反应热,提高了喷射粒子的温度,并对 基体的表面薄层补充加热,有利于喷射熔滴撞击基体 表面时的变形与铺展,形成具有微区扩散层结合的自 粘结涂层,提高NiAl涂层与基体的结合力^[5-7]。

将初加工(铸造、热处理、线切割)的基体 CuCo₂Be 试样经过线切割得到厚度约为 5 mm,直径约为 25 mm 的圆柱形,再进行打磨,去除表面杂质及油质物,用 乙醇冲洗去除表面油污,清洗吹干后要用喷砂机进行 喷砂粗化。粗化使用白刚玉砂进行。

本实验使用的等离子喷涂系统为 Praxair 公司生产的 3710 型等离子喷涂系统,主要包括 HF-2210 型等离子喷涂专用电源,SG-100 型等离子喷枪,3710 型控制柜,1264 型送粉器和 AMS3265 型制冷热交换器,上海的维肯螺旋空气压缩机等。打底层 NiAl 喷涂 工艺为优化后的参数:功率 30 kW、送粉速率 28 g/min、喷涂距离为 110 mm、主气流量 55 L/min,得到的涂层 与基体结合强度为 42 MPa,涂层厚度为 0.2 mm;工作 层 Cr₃C₂-NiCr 优化后的喷涂工艺参数为 28 kW、送粉 速率 22 g min、喷涂距离为 90 mm、主气流量 62 L/min。

选用优化后的喷涂参数制备 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 涂 层,对喷涂好的试样用乙醇进行清洗,打磨抛光,用 SEM、EDS 分析观察喷涂层表面及涂层截面组织,界 面结合状态。研究 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层的形成机 理,利用 XRD 对涂层不同深度处复合涂层的物相进 行分析。

根据 GB/T8642-2002《热喷涂抗拉结合强度的测 定》,用来测试涂层与基体结合强度,用 MNT5205 型 拉伸试验机测试喷涂涂层的拉伸强度。每组试样进行 3次以上的测定,取算数平均值;根据 HB7269-96《热 喷涂热障涂层质量检验》,对试样热震性能进行测试。 选择 3 个试样在 500 ℃保温 10 min 后淬入冷水,研究 其失效机理。

2 结果与讨论

2.1 NiAl 粉末 DTA 测试分析

选用 DTA, 以 15 ℃/min 的升温速率,测试了镍

包覆铝复合粉末在 500~1000 ℃范围内的放热吸热反应,如图 1 所示。

当加热温度低于铝熔点(660 ℃)时, 镍铝之间 的反应以固-固方式进行, Ni-Al 低温扩散反应首先生 成的是 NiAl^[8,9]:

 $Al + Ni \rightarrow NiAl_3 + 150.6 \text{ kJ/mol}$ (1)

随着温度的升高及 NiAl₃ 反应生成的热量,使得局部 Al 达到其熔点,Al 开始熔化,铝镍之间反应以固-液方式进行,在此温度范围内先后生成了 Ni₂Al₃及 NiAl 两种物相:

 $Al(L) + Ni \rightarrow Ni_2Al_3 + 293.2 \text{ kJ/mol}$ (2)

 $Al(L) + Ni \rightarrow NiAl + 129.2 \text{ kJ/mol}$ (3)

由于 Al 的熔化使其易于向 Ni 扩散,首先在 Ni 层外侧生成 Ni₂Al₃,随着 Al 向 Ni 层内部扩散, Ni 的浓度逐渐上升开始生成 NiAl。

通过图 1 还可以看出在 855.86 ℃出现吸热峰顶, 这个吸热峰出现的温度和镍铝二元相图的包晶温度 857 ℃相对应反应,说明此吸热峰是由于逆包晶反应 造成。其反应表达式为:

$$NiAl_3 \rightarrow Lp + Ni_2Al_3 - Q \tag{4}$$

由此可以推测在等离子喷涂过程中镍铝打底层中可能存在 Ni₂Al₃、NiAl₃、NiAl 等物相,本实验将对制得的涂层进行 XRD 分析,进一步验证在热喷涂的过程中涂层是否存在上述 3 种物相。

2.2 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层及界面微观组织结构 分析

图 2 为 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层外表面及截面的 SEM 照片。从图 2a, 2b 可看出:涂层最外层表面粗 糙度高,颗粒粗大,颗粒之间有一定数量的孔隙,造 成如此微观形貌的主要原因是:喷涂层最外表面是喷 涂过程中最后成形的,其在喷涂后的冷却速度较大, 热量散失比较大,造成喷涂表面大部分仍然为完全熔 化的扁平颗粒、少量的部分熔化及未来得及熔化的颗



图 1 镍/铝复合粉末 DTA 分析





图 2 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层外表面及截面的 SEM 照片

Fig.2 SEM image for the outer surface and cross section of the composite coating made of Cr₃C₂-NiCr/NiAl:
(a) micro-morphology about the outer surface,
(b) micro-morphology about Flat particles in the composite coating, (c) micro-morphology about cross section of the composite coating, and (d) micro-morphology about interphase from NiAl coating to Cr₃C₂-NiCr coating

粒,并在喷涂过程中形成了一定数量的粒度为 2~3 μm 的小颗粒,这些小颗粒为喷涂过程中形成的熔滴在冷 却的过程中结晶而成,沉积在扁平粒子上。

从图 2c, 2d 可明显看出 NiAl 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。在打底层上方为 Cr₃C₂-NiCr 涂层,从图 2c 可以看出 Cr₃C₂-NiCr 工作层与 NiAl 打底层界面结合 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。

Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层中不同显微组织成分 分析

图 3 为 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层 EDS 点扫描 分析。从图 3 可以看出,谱图 B 对应的衬度较深的区 域为单相铝的分布,且在基体与界面结合处首先形成 铝的区域,图中可看出单相铝的分布呈现比较完整的 层状区域,分层分布,造成这种分布的主要原因是在 热喷涂的过程中,铝的熔点较低,先熔化形成液态,





易冲破镍的包覆层,迅速铺展形成一定区域的层状组 织,并且呈现一定规律的分布,而镍包覆层破裂分布 在铝区域的周围,由于液态 Al 迅速的铺展,使得形成 的喷涂层更加致密,这种层状分布可以使热量更加均 匀的过渡到工作层,同时也可以提高在涂层抗高温氧 化性能,可以避免在高温环境下由于涂层中存在孔隙 和疏松就会导致涂层溶进过多的氧,使涂层过早出现 氧化失效。

从谱图 A 分析可看出白色衬度的区域为单相镍及 可能是由于放热反应形成相应的 Al₃Ni₂ 或 AlNi₃、AlNi 等化合物,其中镍铝化合物呈现角状颗粒分布,其在 图中颜色介于镍、铝的衬度之间。从图 3 中的谱图 C 可以看出在涂层中存在的具有不同形状的颗粒的成分 为 Cr 及 C 元素,可以断定为 Cr₃C₂ 或 Cr₇C₃等陶瓷颗 粒硬质相。

2.4 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层成分 EDS 线扫描

图4为Cr₃C₂-NiCr/NiAl复合涂层成分EDS线扫描。 从图4可以看出打底层与工作层之间铝元素及镍元素 存在一定的互扩散,而在界面处铝元素与铜元素也出 现了微量的扩散,这就说明在涂层与涂层,涂层与基 体之间的结合方式除了机械锚和之外还存在微冶金的 结合,而打底层与工作层界面处元素扩散比较充分, 形成结合牢固的过渡区域。这使涂层的结合强度提高, 能更好的满足生产实践的需要。

2.5 Cr₃C₂-NiCr/NiAl 复合涂层不同层深处的物相组 成分析

图 5 为原始 Cr₃C₂-NiCr 粉末的 XRD 图谱。从图 5 可以看出粉末主要由 Cr₃C₂ 陶瓷相和 NiCr 的粘结相 组成。





涂层的性能取决于涂层的组织,为了更好的研究 涂层中物相的组成,本研究对通过较佳工艺热喷涂的 试样进行了以下的实验:(1)用游标卡尺准确测得涂





层的厚度有 0.5 mm; (2)分步测量涂层的物相:首先 测量涂层最外表面,其次用砂纸分别打磨至涂层厚度 为 0.4, 0.3, 0.2, 0.15, 0.05 mm,分别测量该位置处 涂层的物相组成;通过以上实验获得 XRD 的数据分 别如图 6 所示。

从图 6a~6d 中衍射峰的规律可看出,涂层在热喷 涂的过程中形成了 Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, Cr₃C₂ 等物相。其 中图 6a 为外表面的 XRD 图谱,可以看出涂层主要还 是由 Cr₃C₂、Cr₇C₃、Cr₂₃C₆及 NiCr 的化合物组成,涂 层呈现非晶态^[10],主要原因是:在喷涂的过程中,扁 平粒子的成形是要通过快速凝固及冷却的,尤其是涂 层的最外表面冷却速度更快,经常在凝固的过程中形







(b) 0.4 mm, (c) 0.3 mm, (d) 0.2 mm, (e) 0.15 mm, and (f) 0.05 mm

成 Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, Cr₃C₂的非晶趋势越明显; 从图 6a~6d 可以看出随着涂层进一步深入, 形成的 Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, Cr₃C₂ 非晶的趋势趋缓, Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, Cr₃C₂ 更多呈 现晶态, 从强度变化可以看出其物相的量也随之增加。 出现这种现象的主要原因是涂层是在喷枪进行多次重 复且间歇操作形成的, 而非一次性成形, 所以先形成 的涂层在后续喷涂的过程中又被等离子弧重新加热, 进行了再结晶, 而其冷却速度随着涂层厚度的增加而 减慢, 所以涂层越深入形成的 Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, Cr₃C₂ 越呈现晶化, 且数量也增多。

当打磨至涂层 0.2 mm 时,由图 6d 可看出,此处 是 Cr₃C₂-NiCr 涂层与 NiAl 涂层的结合处,两种涂层 在高温喷涂的过程中存在一定的元素扩散^[11,12],通过 微量的扩散可以得到在两种涂层的结合处生成了新的 物相:AlCr₂,Cr₃Ni₂,而打底层通过放热反应也生成 了 AlNi₃,涂层自身 也会形成(Cr,Ni)的固溶体,及单 质镍存在。图 6e 为打磨至涂层 0.15 mm 的 XRD 图谱, 可以看出至涂层厚度为 0.15 mm 处的物相为镍铝涂 层,涂层的物相主要由 Ni、Al、Al₃Ni₂、AlNi₃、AlNi 等结晶相组成。这些化合物相是镍包铝粉末在喷涂的 过程中发生放热反应生成的。图 6f 为打磨至涂层厚度 为 0.05 mm XRD 分析,涂层主要物相为:Cu、Ni、 Al、Al₃Ni₂、AlNi₃、AlNi、Al₂Cu 等,可以看出涂层 与界面形成的冶金结合主要为微区冶金结合。

2.6 涂层抗拉强度,热震性能及其失效机理分析

经过拉伸实验测得在实验中喷涂工艺下制备的复 合涂层界面结合强度达到 51 MPa,抗拉强度优良。选 择在 500 ℃保温 10 min 后反复淬入冷水,发现其冷热 循环疲劳寿命大于 255 次,该涂层性能优良,满足质 量要求。

图 7 为失效后涂层内表面的 XRD 图谱。从图中 可以看出失效后的涂层内表面存在着大量的 CuO、



图 7 500 ℃ 255 次循环热震条件下的失效涂层 XRD 图谱



Cu₂O 等氧化后的产物,由氧化物的种类来看,其氧化 过程是以基体氧化为主导的,其原因是铜在常温下便 能被氧化,Ni 虽然在室温下能被氧化,但形成氧化膜 起保护作用,氧化物的生成使得涂层与基体的集合强 度大大的降低,氧化物是涂层的脆弱点,随着氧化程 度的不断加大,涂层在循环热应力的作用下很容易产 生裂纹,随着涂层上裂纹的扩展和结合处氧化剥落的 共同作用,使得涂层出现许多小块涂层的剥落,最终 导致剥落超过 1/3 的整面积。因此,500 ℃热震温度 条件下 Cr₃C₂/NiCr 涂层失效是由于涂层与基体结合处 是氧化萌生起源,致使基体的氧化导致基体与涂层开 裂失效。

3 结 论

 1)通过DTA测试验证了NiAl复合粉末在600 ℃ 至671.8 ℃发生2次放热反应,结合XRD分析得知 在此温度范围内生成了AlNi₃、Al₃Ni₂、AlNi 相。

2) 通过 SEM, EDS 分析可知复合涂层界面结合 紧密,涂层呈现层状分布,组织致密,涂层中有角状 镍铝化合物生成,在涂层与基体有微冶金结合,涂层 与打底层的之间是微冶金结合。

3) 利用 XRD 分析了涂层不同层深处的物相,发 现在不同的位置涂层物相的分布呈现如下的变化规律: 涂层外表面主要由 Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, Cr₃C₂ 非晶相组成, 涂层越深入,形成的 Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, Cr₃C₂ 越呈现晶 化,且数量也增多。涂层 0.2 mm 处生成了一定数量, 类型不同的金属间化合物 AlCr₂, Cr₃Ni₂,深入到涂层 0.15 mm 时涂层中化合物数量减少;在接近与界面的 涂层为 0.05 mm 处,检测到铜、镍、铝元素通过扩散 形成了 Al₂Cu 等相。

4) 经测试,涂层抗拉强度达到 51 MPa,500 ℃ 冷热循环疲劳寿命大于 255 次,涂层性能优良;其失 效主要是由于涂层与基体界面处的氧化。

参考文献 References

- [1] Hong Chang(洪昌), Zhu Caijin(朱才进), Xie Chunsheng(谢春生). Hot Working Technology(热加工工艺)[J], 2011, 40(4):
 115
- [2] Wang Jiheng(王冀恒), Hong Chang(洪昌), Xie Chunsheng (谢春生). Hot Working Technology(热加工工艺)[J], 2011, 40(1):169
- [3] Wen Weixin(温维新), Diao Chengmin(刁承民). Continuous Casting(连铸)[J], 2009(1): 24
- [4] Xu Binshi(徐滨士). Surface Engineering(表面工程)[M].Beijing: China Machine Press, 2000: 34

- [5] 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
- [6] Li Xingzhi(李行志). Thesis for Master Degree(硕士论文)[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2004: 25
- [7] Chen Jian(陈 健), Liu Xuepiao(刘雪飘), Liang Huan(梁 欢). Materials Review(材料导报)[J], 2010, S2: 525
- [8] Du Shanyi(杜善义). Acta Metallrugica Sinica(金属学报)[J], 1998, 34(9): 992
- [9] Wang Huabin(王华彬), Han Jiecai(韩杰才), Zhang Xinghong (张幸红). Material Science and Technology(材料科学与工艺)

[J], 1998, 6(3): 58

- [10] 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
- [11] Li Jinglong(李京龙), Li Changjiu(李长久). Mechanical Science and Technology(机械科学与技术)[J], 2000, 19(1): 88
- [12] Li Jinglong(李京龙), Li Changjiu(李长久). Journal of Xi'an Jiaotong University(西安交通大学学报)[J], 1999, 33(12): 30

Study on Formation Mechanism about the Cr₃C₂-NiCr/NiAl Coating of CuCo₂Be Alloy by Plasma Spraying

Li Hui^{1,2}, Cheng Xiaonong¹, Xie Chunsheng², Jiao Lei¹

(1. Jiangsu Province Key Laboratory of Tribology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

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

Abstract: Cr_3C_2 -NiCr/NiAl coating on the CuCo₂Be alloy was prepared by plasma spraying. The formation mechanism, phase composition in the Cr_3C_2 -NiCr/NiAl coating and the phase characteristics were analyzed by DTA, XRD, SEM, EDS etc. The DTA analysis shows that in thermal spray process, Ni₂Al₃, NiAl₃, NiAl phase may be generated for the exothermic reaction. SEM, EDS analysis results showed that the coating displays an obviously layered structure and nickel-aluminum compounds exhibit a angular. XRD analysis shows that the compounds of the coating conformed exhibit different changes and types in the different forming stages and time. The phase formation at the interface and the distribution of elements were investigated by XRD, EDS, it is shown that a certain element diffusion appears in the boundary, So the interface has the micro-metallurgical bonding.

Key words: plasma spraying; Cr₃C₂-NiCr/NiAl coating; phase; formation mechanism; interfacial diffusion

Corresponding author: Cheng Xiaonong, Professor, School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212003, P. R. China, Tel: 0086-511-84426291, E-mail: xncheng@ujs.edu.cn