

单枪共喷异种粒子涂层结构及结合强度分析

肖明颖,王引真,秦清彬,范振红
(中国石油大学(华东),山东 东营 257061)

[摘要] 选用 Cr_3C_2 -NiCr 粉末、Ni 包 MoS_2 粉、Ni60 粉末以及 3 种粉末的混合粉末,采用超音速火焰喷涂技术制备涂层试样。研究了异种粒子共喷对涂层的显微组织结构特征和涂层的结合强度的影响。研究结果表明:与喷涂单一粒子相比,单枪共喷异种粒子在堆叠过程中更容易形成孔隙,造成涂层组织疏松;与单一粒子涂层相比,单枪共喷异种粒子涂层的结合强度明显下降;异种粒子共喷涂层的结合强度与异种粒子的配比相关。

[关键词] 复合涂层;单枪共喷;超音速火焰喷涂;涂层结构;结合强度

[中图分类号] TG174.442;TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)02-0009-03

The Analysis of the Microstructure and Bond Strength of the Coatings Sprayed using Heterogeneity Particles at the Same time

XIAO Ming-ying, WANG Yin-zhen, QIN Qing-bin, FAN Zhen-hong

(China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

[Abstract] Choosing Cr_3C_2 -NiCr powder, Ni-coated MoS_2 powder, Ni60 powder and the mixture of the three, and using HVOF technology to prepare the coating sample. The microstructure and bond strength of the coatings were studied. The results indicate that compared with spraying single particle, spraying heterogeneity particles at the same time is easier to form holes which made the microstructure of coatings loosen and the bond strength of the coatings decline; the bond strength of the coatings which were sprayed using heterogeneity particles at the same time have some thing to do with the proportion of the heterogeneity particles.

[Key words] Compound coatings; Spraying at the same time; HVOF; Coating structure; Bond strength

0 引言

超音速火焰喷涂(High velocity oxy-fuel process)是本世纪 80 年代发展起来的一种热喷涂技术。采用该技术制备的金属陶瓷涂层(WC-Co, Cr_3C_2 -NiCr)具有孔隙率低、氧化物夹杂少、结合强度高特点。目前,该技术在航空、电力、冶金、石油化工、造纸等工业领域获得了广泛应用^[1-4]。涂层的结合强度是涂层性能最重要的指标之一,包括涂层与基体之间的结合强度以及涂层内粒子之间的内聚强度,它反映了涂层的力学性能。目前的研究^[5-6]表明:喷涂粒子碰撞基体前的状态(如熔化程度、粒子速度等)、喷涂粒子的热物理性能和结构、粒子碰撞基体或已经形成的涂层表面上的相貌、基体的状态以及涂层的残余应力都会对涂层的结合强度造成影响,但这些研究都是基于单一粒子涂层进行的。

涂层制备技术的发展趋势是利用多元粉末粒子制备功能复合涂层。单枪共喷异种粒子是制备复合涂层的一种方法^[7],但是由于共喷粉末粒子的热物理性能、粉末结构、颗粒尺寸大小不同,在同一种工艺条件下进行喷涂时,造成异种粒子的熔化状态

不同,这样得到的涂层的性能必将会受到影响,目前对这一方面的研究文献尚不多见。

笔者选用了粉末颗粒性能差别较大的 Cr_3C_2 -NiCr 粉末、Ni 包 MoS_2 粉末、Ni60 粉末以及 3 种粉末的混合粉末,采用超音速火焰喷涂技术制备了涂层试样,并研究了喷涂涂层结构特征和涂层的结合强度。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验基材为 45# 钢,按具体试验要求加工成相应试样。喷涂所用原材料为商用 Cr_3C_2 -NiCr 陶瓷粉末、Ni60 粉末、Ni 包 MoS_2 粉末。复合喷涂粉末由上述粉末经球磨混合制备获得,其具体配比见表 1。球磨工艺:球料比为 3:1,球磨时间为 2h,转速为 200r/min。

1.2 试验方法

采用西安交通大学研制的 CH-2000 型超音速火焰喷涂系统制备试样。以丙烷作燃料气体,氧气作助燃气体,氮气作送粉气体。喷涂涂层厚度为 0.3~0.4mm。喷涂工艺参数见表 2。

用线切割技术将喷涂试样沿试样的横截面切割成合适尺寸后镶嵌,制成金相试样,在 Nikon-300 型金相显微镜上拍照并观察涂层的组织结构特征。参照 ASTM C-633-79 标准,采用拉伸试验机测定涂层的抗拉结合强度。本试验采用 WE-300 型液压式万能材料试

[收稿日期] 2006-11-08

[基金项目] 东营市科学基金资助项目(2005126)

[作者简介] 肖明颖(1980-),男,山东平原人,在读硕士,从事材料表面防护技术的研究。

表1 粉末配比表
Table 1 Proportion of powder

编号	Ni 包 MoS ₂ (质量分数)/%	Cr ₃ C ₂ -NiCr (质量分数)/%	Ni60 (质量分数)/%
1 [#]	20	40	40
2 [#]	40	40	20
3 [#]	60	40	0
4 [#]	40	20	40
5 [#]	40	60	0

验机进行试验,试验原理如图1所示。为减小系统误差,拉伸试样每组3个平行试样,试验结果取3次断裂载荷的平均值。

图1 拉伸试验原理图

Figure 1 Tension test schematic diagram

表2 喷涂工艺参数表
Table 2 Spraying process parameters

粉末名称	喷涂距离/mm	氧气		丙烷		氮气	
		压力/MPa	流量/(L·min ⁻¹)	压力/MPa	流量/(L·min ⁻¹)	压力/MPa	流量/(L·min ⁻¹)
Cr ₃ C ₂ -NiCr	210	0.55~0.6	522.7	0.4	45.2	0.4	28.6
Ni60	210	0.55~0.6	479.5	0.4	42.4	0.4	28.6
Ni 包 MoS ₂	210	0.55~0.6	442.3	0.4	36.7	0.4	28.6
混合粉末	210	0.55~0.6	479.5	0.4	42.4	0.4	28.6

2 试验结果与分析

2.1 涂层的显微组织特征与分析

图2为Cr₃C₂-NiCr、Ni60、Ni包MoS₂和混合粉末等4种涂层的截面组织特征。由图2可见, Cr₃C₂-NiCr涂层由变形粒子搭接而成,涂层中的Cr₃C₂保存较为完整呈细小的多边形,粒子搭接处存在少量的气孔或氧化物夹杂; Ni60涂层未发现明显的层状组织,仅在涂层中粒子搭接处发现了微量的氧化物夹杂或气孔; Ni包MoS₂涂层中粒子变形充分,呈长条状,涂层扁平粒子搭接处存在一定量的夹杂和气孔;混合粉末涂层的结构十分复杂,涂层中既存在充分变形的扁平颗粒,也存在完整的多边形颗粒,涂层中的氧化物夹杂或气孔也较多,而且还存在着一定量的微裂纹。从以上结果来看,异种粒子涂层的致密度明显低于单一粒子涂层,孔隙率要明显高于单一粒子涂层。

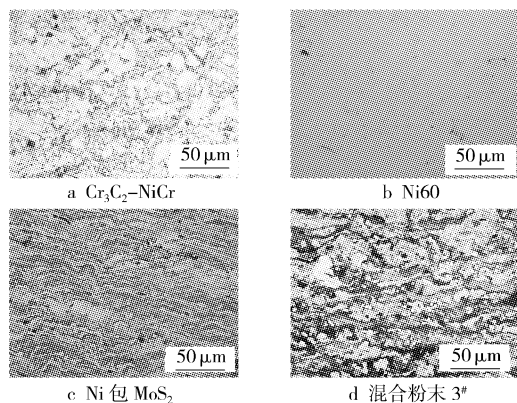


图2 涂层截面显微组织特征

Figure 2 Micrograph of section of coatings

超音速火焰喷涂涂层是由无数变形粒子相互交错呈波浪式堆叠在一起的层状组织结构。粒子在撞击基体前的状态(粒子的速度和粒子的熔化程度)都会对涂层的结构造成重要的影响。如果粒子在碰撞基体前仅处于半熔化状态(例如Cr₃C₂-NiCr),得到的涂层结构是变形不充分的颗粒堆叠而成的(如图

2a所示)。如果粒子在碰撞基体前处于完全熔融状态(例如Ni60和Ni包MoS₂),得到的涂层结构是充分变形的扁平颗粒堆叠而成的(如图2b和图2c所示)。如果把未发生充分变形的颗粒简化成椭圆形,充分变形的颗粒简化成长条,那么上述涂层的堆叠过程示意图可见图3。由图3可见,与单一粒子相比,单枪共喷异种粒子在堆叠过程中更容易形成孔隙,造成涂层组织疏松。由于不同的粒子喷涂的工艺参数不一样,单枪共喷异种粒子采用的工艺参数是一定的,因此必须选择适中的工艺参数,使两种粒子同时都能达到较好的熔化状态。然而与单一粒子的最佳工艺参数相比较,这样的工艺参数会造成熔点高的粒子变形程度更低,熔点低的粒子变形更加充分,甚至形成氧化物。这样的直接结果便是涂层组织的致密度降低。另外,由于异种粒子的热物理性能差异很大,异种粒子涂层在形成和冷却过程中因热胀失配,会形成一定量的热应力裂纹。

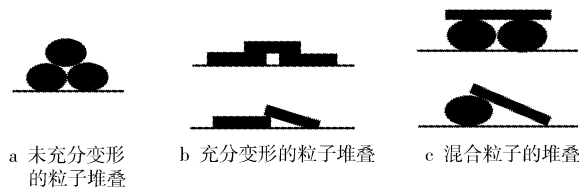


图3 不同类型的涂层堆叠过程示意图

Figure 3 Different kinds of coatings stack

2.2 涂层的结合强度试验结果与分析

2.2.1 单一粒子与异种粒子涂层结合强度的对比分析

图4为Cr₃C₂-NiCr、Ni60、Ni包MoS₂和混合粉末等4种涂层的结合强度。由图4可见,单一粒子涂层的结合强度均要比异种粒子涂层高;4种涂层的结合强度由大到小为Cr₃C₂-NiCr、Ni60、Ni包MoS₂和混合粉末涂层。王豫跃^[6]研究表明:由充分熔化的液态金属合金粒子而成的HVOF涂层与基体的结合机理是以机械结合为主;而由液固两相金属陶瓷粒子堆积而成的HVOF涂层与基体的结合机理则是机械结合与物理结合共同作用的结果。因此,超音速火焰喷涂金属陶瓷涂层的结合强度高于金属合金涂层。而Ni包MoS₂涂层的结合强度比Ni60涂层差则主要是片状的MoS₂造成的,片状MoS₂的强度和塑性几乎为零,可近似把它

看成为裂纹,由于层状 MoS_2 的切割作用, Ni 包 MoS_2 涂层的结合强度降低。混合粉末涂层的结合强度最低,这是由该涂层的组织结构造成的,由图 2d 可见混合涂层组织疏松且不均匀,涂层颗粒搭接处存在较多的孔隙或氧化物夹杂,涂层中存在一定量的裂纹,这些都会导致涂层的结合强度降低。

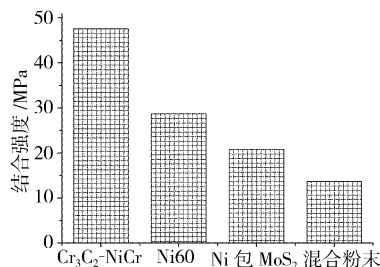


图4 4种涂层的结合强度

Figure 4 Bond strength of four kinds of coatings

2.2.2 混合粉末的比对涂层结合强度的影响

图5为 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 的含量一定时,涂层的结合强度随 Ni 包 MoS_2 含量增加的变化图。图6为 Ni 包 MoS_2 含量一定时,涂层的结合强度随 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 含量增加的变化图。由图5可见, Ni 包 MoS_2 含量对混合粉末涂层的结合强度影响不大,涂层的结合强度基本保持在13~15MPa,约为5种混合粒子涂层的平均结合强度。由图6可见, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 的含量对混合粉末涂层的结合强度影响较大,随着 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 含量的增加,涂层的结合强度呈增加趋势,但最高的结合强度也未达到20MPa,远低于超音速火焰喷涂涂层的常规结合强度(30~50MPa)。1[#]、2[#]和3[#]涂层中 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 的含量一定(质量分数约为40%),涂层的组织结构与图2d相似,因此涂层的结合强度相近。当 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 的含量改变时,涂层的组织结构有了较明显的改变。图7分别为4[#]和5[#]涂层截面组织结构特征。由图7可见:当 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 含量较低时,涂层组织更为疏松;而当 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 含量较高时,涂层组织变得致密。基于上述结果,分析认为处于半熔化状态的粒子对已经形成的涂层存在2种作用:一种作用与喷丸类似,使已经形成的涂层变得更为致密;另一种作用与喷砂类似,使已经形成的涂层刮削掉。当 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 含量较低时,上述2种作用均较弱,因此 Ni 包 MoS_2 得以保存,且涂层组织疏松;当 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 含量较高时,已经形成的 Ni 包 MoS_2 涂层被冲蚀掉,而且涂层组织变得致密。

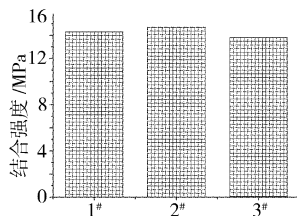


图5 1[#]、2[#]和3[#]涂层的结合强度

Figure 5 Bond strength of 1[#], 2[#] and 3[#] coatings

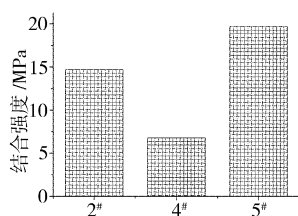
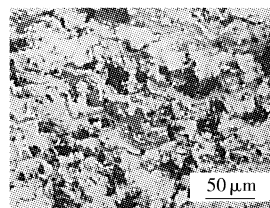


图6 2[#]、4[#]和5[#]涂层的结合强度

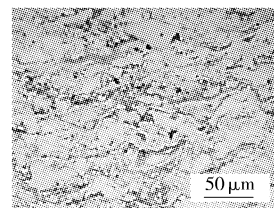
Figure 6 bond strength of 2[#], 4[#] and 5[#] coatings

3 结论

1) 与喷涂单一粒子相比,共喷异种粒子在堆叠过程中更容



a 4[#] 涂层



b 5[#] 涂层

图7 4[#]和5[#]涂层截面组织结构特征

Figure 7 Micrograph of 4[#] and 5[#] coatings

易形成孔隙或氧化物夹杂,造成涂层组织疏松。

2) 与单一粒子涂层相比,单枪共喷异种粒子涂层的结合强度明显下降;异种粒子共喷涂层的结合强度与异种粒子的配比相关。

[参考文献]

- [1] Ji Gang Chang, Li Chang Jiu, Wang Yu Yue. Microstructural characterization and abrasive wear performance of HVOF sprayed $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200 (24): 6749-6757
- [2] R Buzio, A Chierichetti, G Bianchi, et al. Morphological characterization and scaling behaviour of WC coatings deposited by HVOF thermal spray [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200 (22-23): 6430-6433
- [3] P K Aw, B H Tan. Study of microstructure, phase and microhardness distribution of HVOF sprayed multi-modal structured and conventional WC-17Co coatings [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 174 (1-3): 305-311
- [4] E Celik, O Culha, B Uyulgan, et al. Assessment of microstructural and mechanical properties of HVOF sprayed WC-based cermet coatings for a roller cylinder [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200 (14-15): 4320-4328
- [5] 李长久,王豫越,大森明. 粉末结构超音速火焰喷涂 WC 系金属陶瓷涂层结合强度的影响[J]. 中国表面工程, 2000, 13(2): 1-4
- [6] 王豫跃. 粒子状态对超音速火焰喷涂涂层结合强度的影响[D]. 西安: 西安交通大学出版社, 2001. 10-15
- [7] 张联盟. 材料学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2005. 133

(上接第8页)

- [12] Schwartz P V, Whitman L J. Capillary Force on a Nanoscale Tip in Dip-Pen Nanolithography [J]. Physical Review Letters, 2002, 88: 15-16
- [13] 李彦, Maynor Ben, 刘杰. 电化学“沾笔”纳米刻蚀及其他[J]. 无机化学学报, 2002, 18(1): 75-78
- [14] Joonkyung Jang, Seunghun Hong, George C Schatz, et al. Self-assembly of ink molecules in dip-pen nanolithography: A diffusion model [J]. Journal of Chemical Physics, 2001, 115: 2721-2729
- [15] L M Demers, D S Ginger, S-J Park, et al. Direct Patterning of Modified Oligonucleotides on Metals and Insulators by Dip-Pen Nanolithography [J]. Science, 2002, 296: 1836-1838