

研究与探索

等离子喷涂 CoCrAl-B₄C 涂层的微观结构与性能

黄传兵^{1,2}, 杜令忠¹, 刘伟¹, 张伟刚^{1,2}

(1. 中国科学院过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院过程工程研究所 扬州太阳能材料研发中心, 扬州 225009)

[摘要] 采用大气等离子喷涂技术制备了 CoCrAl-B₄C 涂层,测试了涂层的硬度、结合强度、热震性能及不同条件下的摩擦系数。结果表明:涂层的平均显微硬度为 980HV0.2,平均结合强度为 17.5 MPa,经 900 °C 水淬热震循环 10 次仍然完好;涂层经 700 °C 热处理后,摩擦系数较低且波动小,水蒸气的存在有利于涂层摩擦系数的降低,其主要原因是涂层表面在热处理与摩擦过程中生成了 B₂O₃ 和 H₃BO₃ 自润滑相。

[关键词] 等离子喷涂; 碳化硼; 微观结构; 力学性能; 自润滑

[中图分类号] TG174.453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)03-0001-04

Microstructure and Properties of Plasma Sprayed CoCrAl-B₄C Coating

HUANG Chuan-bing^{1,2}, DU Ling-zhong¹, LIU Wei¹, ZHANG Wei-gang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Multi-phase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Yangzhou Solar Materials Research and Development Center, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Yangzhou 225009, China)

[Abstract] CoCrAl-B₄C coating was successfully deposited by air plasma spray technology. The coating microstructure, microhardness, bonding strength, thermal shock and tribological performance were analyzed. The results show that the microhardness and bonding strength of CoCrAl-B₄C coating are 980HV0.2 and 17.5 MPa respectively, and no failure occurs after ten time's thermal shock tests at 900 °C; The lower friction coefficients of CoCrAl-B₄C coating appear when the coating in water vapor atmosphere or preheating treatment at 700 °C, which are attributed to the formation of B₂O₃ and H₃BO₃ lubricating phases on the worn surface.

[Key words] plasma spray; boron carbide; microstructure; mechanical properties; solid lubrication

碳化硼(B₄C)具有硬度高、熔点高、密度低、化学性质稳定、热电性能优异等一系列优良性能,在民用、宇航和军事领域得到了广泛的应用^[1-2]。近年来,国内外多家研究机构采用不同的工艺制备了碳化硼抗摩擦磨损涂层与陶瓷材料^[3-9]。但是纯 B₄C 陶瓷及涂层存在断裂韧性低、烧结温度高、抗氧化能力差、制品进一步加工困难等缺点,而且常用的气相沉积和热压方法不适宜制备大件、复杂件,成本也高,这制约了其进一步应用。等离子喷涂焰流温度高,粒子速度快,特别适合喷涂陶瓷涂层,但 B₄C 熔点高,比热高,且高温易氧化,难以获得相对致密的涂层;另外,等离子喷涂的

B₄C 涂层,抗热震温度仅能达到 550 °C^[10],而且涂层的孔隙率较高、热导率低,与基体的结合强度也较低^[11]。通过在 B₄C 涂层中添加合金元素,可增强涂层韧性,改善涂层与基体的结合,提高涂层的致密性。Ozkan Sarikaya 等^[12]研究了 B₄C 含量不同的 AlSi-B₄C 涂层的摩擦学性能,发现 AlSi 的引入显著改善了涂层的力学性能。

文中选用具有优异的抗高温氧化性、热腐蚀性及较好塑性的 CoCrAl 合金,将其与 B₄C 陶瓷粉末复合,通过离心喷雾造粒和高温热处理技术制备 CoCrAl-B₄C 复合颗粒,采用等离子喷涂沉积 CoCrAl-B₄C 复合涂层。

[收稿日期] 2012-02-13; **[修回日期]** 2012-04-24

[基金项目] 国家自然科学基金(51001093); 江苏省自然科学基金(BK2011452)

[作者简介] 黄传兵(1981-),男,湖北随州人,博士,助理研究员,主要研究方向为复合粉体材料和热喷涂涂层。

1 实验

1.1 粉体制备

将质量分数为 60% 的 CoCrAl 合金粉末和 40% 的 B₄C 粉末进行混合,装入行星式球磨机球磨 5 h,再加入一定量的粘结剂进行离心喷雾造粒干燥,将造粒后的粉末进行烘干处理,然后在 1 000 ℃ 高温管式炉中热处理 2 h,随炉冷却,即得 CoCrAl-B₄C 复合粉末。所用 CoCrAl 合金粉末为实验室自制,90% 的颗粒粒径小于 25 μm;B₄C 粉末购于牡丹江前进碳化硼有限

公司,规格为 W3.5。造粒设备为 GL-25 高速离心喷雾干燥机,购于无锡市宏达粉体干燥设备制造有限公司。

1.2 涂层制备

使用 APS-2000K 等离子喷涂设备制备 CoCrAl-B₄C 涂层。喷涂前先对不锈钢基体进行表面除油处理,然后用棕刚玉进行喷砂预处理,使不锈钢基体表面粗化,以获得高活性表面。为获得高的结合强度,首先等离子喷涂 0.08~0.15 mm 厚的 NiCrAl 粘结底层,然后采用优化的喷涂参数(见表 1)喷涂 CoCrAl-B₄C 面层。

表 1 等离子喷涂 CoCrAl-B₄C 涂层的工艺参数

Tab.1 Parameters of plasma sprayed CoCrAl-B₄C coating

电流/A	电压/V	喷涂距离/mm	送粉速率/(g·min ⁻¹)	Ar		H ₂	
				压力/MPa	流量/(L·min ⁻¹)	压力/MPa	流量/(L·min ⁻¹)
500	70	130	30~35	0.6	35	0.6	25

1.3 性能测试

1) 结合强度。按 GB/T 8642—2002,采用拉伸法在 WDW-100E 微机控制电子式万能材料试验机上进行测试,拉伸速率为 1 mm/min。

2) 硬度。经线切割将涂层切成小试样,然后镶嵌,对涂层截面进行抛光,采用 HX-1000TM 型显微硬度计测截面硬度。实验条件为:载荷 200 g,作用时间 15 s。

3) 热震性能。将涂层在马弗炉中加热到一定温度,然后迅速取出置于冷水中,记录涂层发生裂纹和脱落时所循环的次数。

4) 摩擦磨损性能。将涂层样品加工成 φ25 mm×5.4 mm 的试样,在 HT-1000 型高温摩擦磨损试验机上进行销盘接触摩擦实验,获得摩擦系数。实验条件如下:载荷 3 N,磨痕半径 5 mm,转速 364 r/min,测试温度分别为室温及 200,400,600,800 ℃,对偶材料为 NiCrAl 销试样,摩擦时间 20 min。

表 2 CoCrAl-B₄C 粉末的粒度分布

Tab.2 Size distribution of CoCrAl-B₄C powder

粒度/μm	105~108	63~105	45~63	<45
质量分数/%	17.6	62.6	11.4	8.4

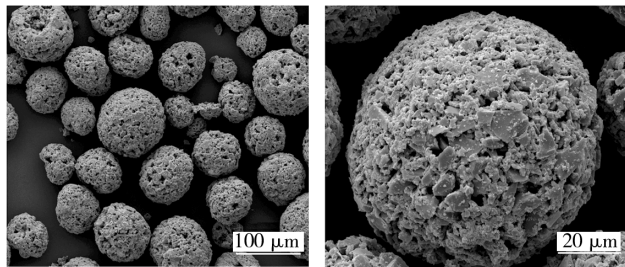


图 1 CoCrAl-B₄C 粉体的形貌

Fig.1 The morphology of CoCrAl-B₄C powder

形,表面及内部存在一定量的孔隙。采用标准 Hall 流量计测得粉末的松装密度为 0.984 g/cm³,流动性为 78.5 s/50 g。该粉末流动性较好,松装密度满足喷涂要求,有利于均匀送粉,减少堵塞,从而获得较高的沉积效率,涂层组织更加均匀、致密。

图 2 是 CoCrAl-B₄C 涂层的 SEM 形貌与 EDX 分析结果。从图 2 可以看出,等离子喷涂 CoCrAl-B₄C 涂层结构较为致密,孔隙率约为 8%,涂层中较大的气孔主要分布在层状颗粒结合界面处,较小的气孔则主要分布在层状颗粒内部。喷涂过程中,等离子气体和卷集的环境气体均有可能部分溶解在熔融液滴之中,在涂层沉积时,由于极快的冷却速率,溶解的气体来不及彻底释放,从而形成气孔;另外,喷涂过程中颗粒分解氧化生成的少量气体,也可能形成细小孔隙。EDX 分析表明,图 2b 中 1 区域主要是碳化硼颗粒,2 区域为 CoCrAl 合金,氧含量较少。EDX 图中出现 Au 峰,

2 结果与讨论

2.1 粉体与涂层的结构

实验设计的粉末中,CoCrAl 合金是高温粘结相,可以提供涂层的力学、抗氧化和腐蚀性能,熔化后铺展可以减少喷涂过程中 B₄C 颗粒的烧蚀及氧化;B₄C 是硬质耐磨相,能显著增强涂层的强度和抗磨损性能,它同时又是固体润滑相 B₂O₃ 和 H₃BO₃ 的来源,可减轻涂层与对磨件的摩擦磨损。CoCrAl-B₄C 粉末的粒度分布如表 2 所示,其表面 SEM 形貌见图 1。

从图 1 可以看出,CoCrAl-B₄C 粉末呈球形或近球

是因为涂层经过喷金处理的缘故。

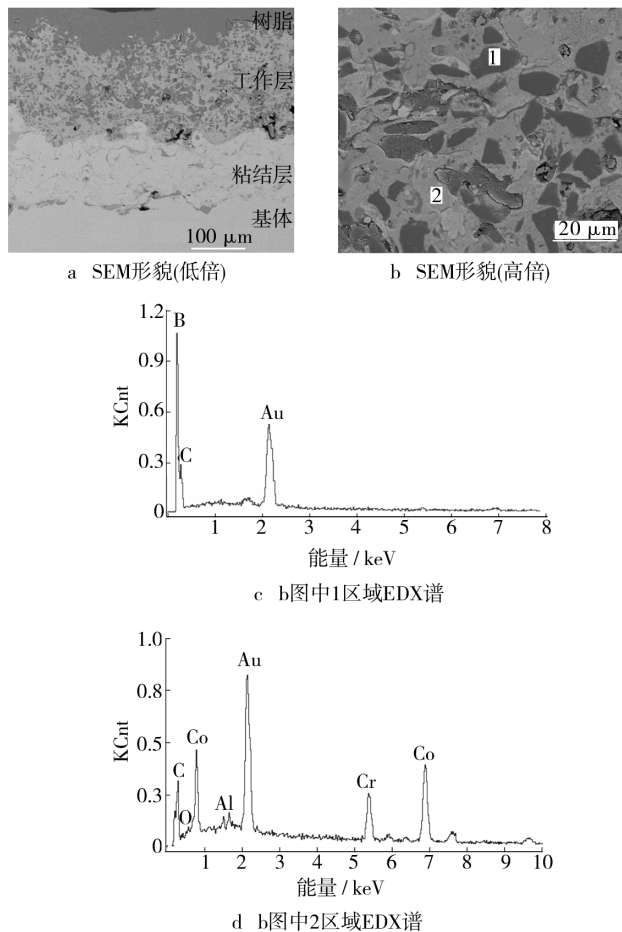


图 2 CoCrAl-B₄C 涂层的 SEM 形貌与 EDX 分析
Fig. 2 SEM morphology and EDX analysis
of CoCrAl-B₄C coating

2.2 涂层的性能

经测试,等离子喷涂 CoCrAl-B₄C 涂层的结合强度平均值为 17.5 MPa,相对于等离子喷涂纯 B₄C 涂层来说,该结合强度值较高。而粉末中 B₄C 含量较高,其熔点高,难变形,会导致涂层层间结合力较弱;另外,涂层孔隙率约为 8%,这也会影响 CoCrAl-B₄C 涂层的结合强度。

等离子喷涂 CoCrAl-B₄C 涂层的显微硬度较高,平均值为 980HV0.2。涂层的高硬度主要源于 B₄C 组分的高硬度,另外,喷涂过程中的氧化脱碳量少,也有利于保证涂层的高硬度。不过,涂层的显微硬度明显低于一般 B₄C 烧结材料,主要原因是涂层中存在一定数量的气孔和微裂纹,压头在涂层横截面上加载时,涂层层间界面处发生层间裂纹扩展,层间裂纹的扩展导致压痕面积增大和压头卸载后压痕的弹性恢复减小,从而使涂层的硬度变低。

900 °C 热震实验表明,等离子喷涂 CoCrAl-B₄C 涂层经历 10 次水淬仍然完好;继续升温至 1 000 °C 进行

热震试验,涂层经过 2~3 次循环,开始出现小坑剥落。由于 CoCrAl 合金与 B₄C 的热膨胀系数相差较大,由二者组成的复合涂层中会产生剪应力。在加热阶段,富陶瓷区受拉应力,富金属区受压应力,导致陶瓷内产生裂纹或开裂;冷却阶段,富陶瓷区受压应力,富金属区受拉应力,涂层内也可能产生裂纹或开裂。涂层经受反复加热和冷却,循环热应力作用将导致涂层内裂纹的不断产生和扩展,最终导致涂层的龟裂和脱落。1 000 °C 热震试验后,涂层并没有发生整体脱落,表明在 1 000 °C 以下,该涂层的抗热震性能良好。

等离子喷涂 CoCrAl-B₄C 涂层在不同实验条件下的摩擦系数如图 3 所示,可以看出,实验条件不同,涂层的摩擦系数差异较大。未进行处理的涂层,摩擦系数波动较大,基本随着温度的升高逐渐上升,室温下为 0.57,到 800 °C 升高至 1.0 左右。通入水蒸气后,涂层的摩擦系数变得相对稳定,各温度下的摩擦系数数值比未处理涂层有大幅降低,最低值仅 0.28,最高值约 0.62。经 700 °C 热处理 2 h 的涂层,摩擦系数更加稳定,各温度下的摩擦系数相差不太大,室温下为 0.37,至 800 °C 升高至约 0.51。由此可见,CoCrAl-B₄C 涂层所处的工况环境对其摩擦系数影响较大。

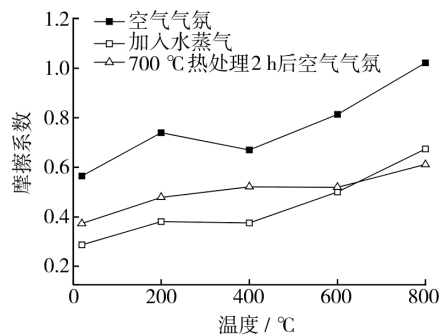


图 3 CoCrAl-B₄C 涂层的摩擦系数
Fig. 3 The friction coefficients of CoCrAl-B₄C coating

对摩擦前后的涂层表面进行 X 射线衍射分析,结果如图 4 所示。可以看出,在高温下,接触界面发生了明显的摩擦化学反应,生成了大量的 B₂O₃ 和 H₃BO₃。B₂O₃ 在空气中可强烈吸水,生成 H₃BO₃。由于 H₃BO₃ 具有层状原子结构,其键合特性与固体润滑剂 MoS₂ 和石墨非常相似,同层原子由强键联合在一起,但层与层之间由微弱的范德华力连接,在摩擦力作用下,片层状的原子层可调整方向使之与相对滑行的运动方向平行。由于层与层之间抗剪切作用弱,相对滑行较易进行,因而具有润滑性,这是使摩擦系数降低的主要原因。经预热处理的 CoCrAl-B₄C 涂层,具有低而稳定的摩擦系数,这主要是因为热处理促使涂层表面生成氧化膜 B₂O₃,在冷却过程中,B₂O₃ 自发地与空气中的水蒸气反应生成 H₃BO₃ 自润滑膜,使摩擦系数

进一步降低,且更加稳定。未经热处理的涂层,由于摩擦化学反应,在摩擦界面生成了部分 H_3BO_3 膜,薄而不连续,很快被破坏,因而摩擦系数较高且不太稳定。

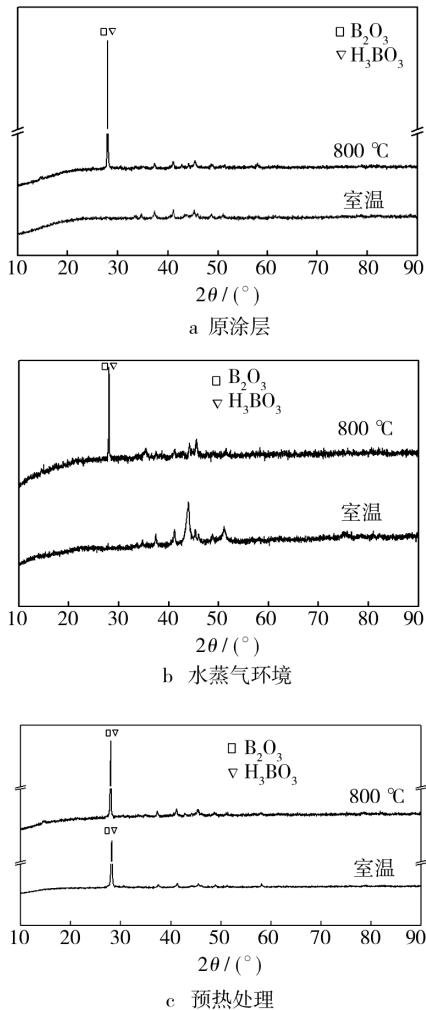


图4 $\text{CoCrAl-B}_4\text{C}$ 涂层表面的 XRD 谱

Fig. 4 XRD analysis of $\text{CoCrAl-B}_4\text{C}$ coating

3 结论

1) $\text{CoCrAl-B}_4\text{C}$ 涂层具有较高的硬度和结合强度,且高温热稳定性好。

2) $\text{CoCrAl-B}_4\text{C}$ 涂层经过预热处理或在水蒸气环境中,其摩擦系数较低,主要原因是涂层表面形成了 B_2O_3 和 H_3BO_3 自润滑相。

[参 考 文 献]

[1] CONDE O, SILVESTRE A J, OLIVEIRA J C. Influence

of Carbon Content on the Crystallographic Structure of Boron Carbide Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125(1/2/3): 141–146.

- [2] THÉVENOT Francois. Boron Carbide—a Comprehensive Review[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1990, 6: 205–225.
- [3] HARRIS S J, KRAUSS G G, SIMKO S J, et al. Abrasion and Chemical-mechanical Polishing between Steel and a Sputtered Boron Carbide Coating[J]. Wear, 2002, 252(1/2): 161–169.
- [4] GROSSMAN A A, DOERNER R P, LUCKHARDT S, et al. Transport Properties of Hydrogen Isotopes in Boron Carbide Structures[J]. Journal of Nuclear Materials, 1999 (266/267/268/269): 819–824.
- [5] REIGADA D C, PRIOLI R, JACOBSON L G, et al. Boron Carbide Films Deposited by a Magnetron Sputter Plating Process: Film Composition and Tribological Properties[J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9(3/4/5/6): 489–493.
- [6] HU Terry, STEIHL Lynn, RAFANIELLO William, et al. Structures and Properties of Disordered Boron Carbide Coatings Generated by Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 1998, 332(1/2): 80–86.
- [7] CHEN H Y, WANG J, YANG H, et al. Synthesis of Boron Carbide Films by Ion Beam Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 128/129: 329–333.
- [8] ERDEMIR A, BINDAL C, FENSKE G R. Formation of Ultralow Friction Surface Films on Boron Carbide[J]. Applied Physics Letters, 1996, 68(12): 1637–1639.
- [9] GOGOTSI Yu G, KOVAL'CHENKO A M, KOSSKO I A. Tribochemical Interactions of Boron Carbides Against Steel[J]. Wear, 1992, 154(1): 133–140.
- [10] BUZHINSKIY O I, SEMENETS Yu M. Thick Boron Carbide Coatings for Protection of Tokamak First Wall and Divertor[J]. Fusion Engineering and Design, 1999, 45(4): 343–360.
- [11] FUENTES C, BLAUMOSER M, BOTIJA J, et al. Development and Tests of B_4C Covered Heat Shields for TJ-II[J]. Fusion Engineering and Design, 2001, 56/57: 315–319.
- [12] SARIKAYA O, ANIK S, CELIK E, et al. Wear Behaviour of Plasma-sprayed $\text{AlSi/B}_4\text{C}$ Composite Coatings[J]. Materials and Design, 2007, 28(7): 2177–2183.