

DOI: 10.11973/jxgccl202010011

等离子喷涂电流对 Cr_2O_3 涂层微观形貌与性能的影响

鞠少栋¹, 马认琦¹, 刘传刚¹, 李成龙², 孟金州², 赵忠贤², 李文戈²

(1. 中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司, 天津 300452;

2. 上海海事大学商船学院, 上海 201306)

摘要: 采用大气等离子喷涂技术在 Q235B 钢板上制备 Cr_2O_3 涂层, 研究了喷涂电流 (570~650 A) 对 Cr_2O_3 涂层孔隙率、微观形貌、物相组成、硬度、结合强度、耐磨性能的影响。结果表明: 随着喷涂电流的增大, Cr_2O_3 涂层的孔隙率减小; 当喷涂电流为 650 A 时, 涂层的孔隙率最低, 仅为 2.18%, 涂层表面平整, 与基体结合紧密, 未发现明显裂纹及未熔颗粒; 喷涂电流为 570 A 时, 涂层的物相为 Cr_2O_3 , 涂层与基体的结合方式为机械结合, 喷涂电流增至 650 A 时, 涂层主要由 Cr_2O_3 、 $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 组成, 涂层与基体间形成了冶金结合; 随着喷涂电流由 570 A 增大至 650 A, 涂层的显微硬度由 1 516.23 HV 升高至 1 760.71 HV, 结合强度由 15.60 MPa 增大至 23.60 MPa, 摩擦因数由 0.562 0 减小至 0.436 9, 磨损深度由 0.006 mm 减小至 0.004 mm, 涂层的耐磨性能变好。

关键词: 等离子喷涂; 等离子喷涂电流; Cr_2O_3 涂层; 孔隙率; 耐磨性能

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2020)10-0053-04

Effect of Plasma Spraying Current on Micromorphology and Properties of Cr_2O_3 Coating

JU Shaodong¹, MA Renqi¹, LIU Chuangang¹, LI Chenglong², MENG Jinzhou²,

ZHAO Zhongxian², LI Wenge²

(1. Engineering Technology Branch of CNOOC Energy Development Co., Ltd., Tianjin 300452, China;

2. Merchant Marine College, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Atmospheric plasma spraying technique was applied to prepare Cr_2O_3 coating on Q235B steel plate. The effect of spraying current (570—650 A) on the porosity, micromorphology, phase composition, hardness, bonding strength and wear resistance of the Cr_2O_3 coating was investigated. The results show that the porosity of Cr_2O_3 coating decreased with increasing spraying current. The porosity of the coating prepared at 650 A was the lowest of 2.18%, and the coating surface was flat; the coating and the substrate were tightly bonded, and no obvious cracks and unmelted particles appeared. The phase of the coating prepared at 570 A was Cr_2O_3 , and the combination of the coating and the substrate was mechanical bonding. The coating prepared at 650 A was mainly composed of Cr_2O_3 and $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$, and the metallurgical bonding was formed between the coating and the substrate. As the spraying current increased from 570 A to 650 A, the microhardness of the coating increased from 1 516.23 HV to 1 760.71 HV; the bonding strength increased from 15.60 MPa to 23.60 MPa; the friction factor decreased from 0.562 0 to 0.436 9, and the wear depth decreased from 0.006 mm to 0.004 mm, indicating that the wear resistance of the coating got better.

Key words: plasma spraying; plasma spraying current; Cr_2O_3 coating; porosity; wear resistance

收稿日期: 2019-10-18; 修订日期: 2020-08-13

基金项目: 国家重大科技专项项目 (2016ZX05025-004)

作者简介: 鞠少栋 (1984—), 男, 山东潍坊人, 高级工程师, 博士

通信作者: 李文戈教授

0 引言

等离子喷涂 Cr_2O_3 涂层具有硬度高、高温稳定性好、耐磨性与耐腐性能良好等优点, 广泛应用于航天、机械、海洋工程等领域^[1-5]。随着海洋工程装备

技术的不断发展,现有等离子喷涂 Cr_2O_3 涂层的质量已无法满足服役要求,因此需进一步提高涂层的质量。涂层孔隙率是评价其质量好坏的重要指标^[6-7]。喷涂粒子经加热后呈半熔状态堆积在基体表面,铺展状态的限制导致涂层的孔隙率过大,腐蚀元素可透过孔隙到达基体表面而造成界面腐蚀,从而导致涂层脱落,这严重限制了等离子喷涂涂层的应用范围^[8-10]。国内外学者对等离子喷涂涂层的孔隙率进行了相关研究。李力^[11]研究发现,喷涂距离与涂层孔隙率成正比。夏运朝等^[12]通过改变喷涂功率制备了等离子喷涂涂层,发现涂层孔隙率随着喷涂功率的增大而减小。LI等^[13]分别采用纳米级和微米级喷涂材料制备涂层,对比发现采用纳米级喷涂材料制备的涂层具有孔隙率低、缺陷少、结构紧凑、晶粒细小等特点。综上可知,喷涂参数对等离子喷涂涂层孔隙率具有显著的影响,而目前鲜见有关喷涂电流影响的报道。因此,作者采用大气等离子喷涂技术在Q235B钢板上制备了 Cr_2O_3 涂层,研究了喷涂电流对 Cr_2O_3 涂层微观形貌与性能的影响,以期获得结构与性能优异的 Cr_2O_3 涂层。

1 试样制备与试验方法

基体材料为Q235B钢板,尺寸分别为 $5\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 、 $5\text{ mm}\times 42\text{ mm}\times 30\text{ mm}$,显微硬度为167.82 HV,用酒精、丙酮溶液超声清洗并烘干,利用喷砂设备对钢板表面进行粗化处理,用压缩空气将其表面砂粒等残余物清理干净。涂层材料为 Cr_2O_3 粉,粒径为 $35\sim 200\text{ }\mu\text{m}$,纯度为99.9%,微观形貌如图1所示,可知 Cr_2O_3 颗粒呈无规则形貌,颗粒尺寸大小不一。采用大气等离子喷涂系统在基体上制备厚度为 $100\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ 的 Cr_2O_3 涂层,喷涂过程中通入氩气与氢气,流量分别为 $40, 4.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,喷涂距离为 110 mm ,送粉率为 $30\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$,喷涂电流分别为570,590,610,630,650 A。

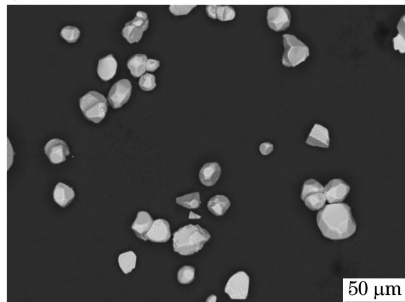


图1 Cr_2O_3 粉的微观形貌

Fig. 1 Micromorphology of Cr_2O_3 powder

采用Hitachi TM3030型扫描电子显微镜观察涂层表面与截面微观形貌,采用Image J软件对涂层表面孔隙的面积进行统计,得到孔隙率。利用Rigaku Ultima IV型X射线衍射仪(XRD)对涂层表面物相进行分析,采用铜靶, K_α 射线,电压为40 kV,电流为30 mA,扫描速率为 $5\text{ (}^\circ\text{)}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围为 $10^\circ\sim 100^\circ$ 。采用HXD-2000TM/LCD型数字式显微硬度计对涂层的硬度进行测试,载荷为2.94 N,保载时间为15 s,测3次取平均值。按照GB/T 5210—2006,用3M Scotch-Weld胶将直径为20 mm的圆形锭子粘到相同面积的 Cr_2O_3 涂层上,放入烘箱中进行 $100\text{ }^\circ\text{C}\times 2\text{ h}$ 固化处理,固化后采用BGD 500型数显拉开法附着力测试仪以恒定的速度平稳加载拉力,直至锭子与涂层发生断裂脱离,并根据断裂情况判断涂层的破坏类型,得到结合强度。采用Bruker-UMT Tribolab型摩擦磨损试验机对基体和涂层的耐磨性能进行研究,磨损方式为往复磨损,试样尺寸为 $25\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 5\text{ mm}$,载荷为50 N,滑动速度为 $5\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$,试验时间为600 s,对磨材料为直径8 mm的 Si_3N_4 球,采用BrukerContourGT-K1型白光干涉仪测定磨损深度。

2 试验结果与讨论

2.1 微观形貌

喷涂电流为570,590,610,630,650 A时,涂层表面平均孔隙率分别为5.68%,4.77%,4.26%,3.28%,2.18%。随着喷涂电流的增加,粉体颗粒获得的能量增大,颗粒的熔融程度增大,同时颗粒的飞行速度明显增大,撞击基体表面时的扁平化效果变好,因此所形成涂层的致密程度较高。以孔隙率最小(喷涂电流为650 A)和最大(喷涂电流为570 A)的涂层为例,对涂层试样的微观形貌进行观察。由图2可以看出:喷涂电流为650 A时,涂层表面平整,与基体结合紧密,孔隙较少,未发现明显裂纹及其他杂质;喷涂电流为570 A时,涂层表面凹凸不平,涂层与基体结合较差,孔隙较多,有明显裂纹及未熔颗粒存在。

2.2 物相组成

由图3可以看出:喷涂电流为570 A时,涂层的物相为 Cr_2O_3 ;喷涂电流为650 A时,涂层主要由 Cr_2O_3 相、 $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 相组成。在喷涂电流较低时,粉体颗粒因未获得足够的能量而未能与基体表层发生反应,因此涂层与基体的结合方式为机械结合。当喷涂电流较高时,撞击基体的颗粒获得足够的

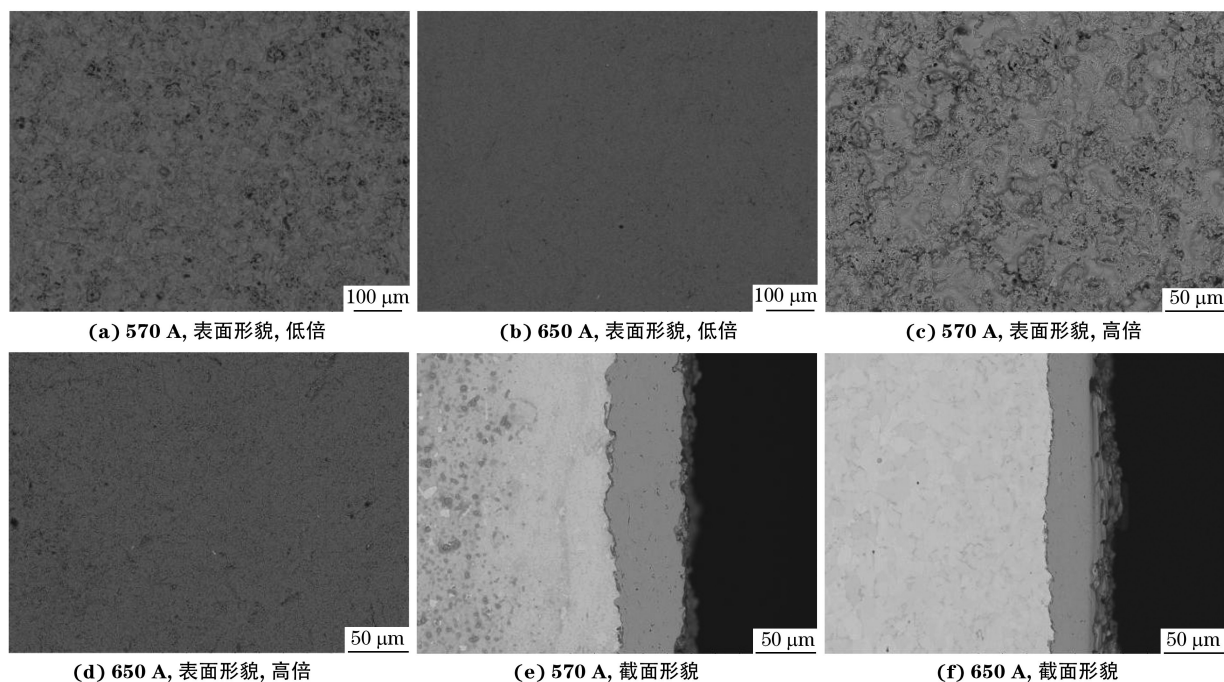


图2 不同喷涂电流下制备得到涂层试样的表面与截面形貌

Fig.2 Surface (a—d) and cross-section (e—f) morphology of coating samples prepared at different spraying currents: (a—b) at low magnification and (c—d) at high magnification

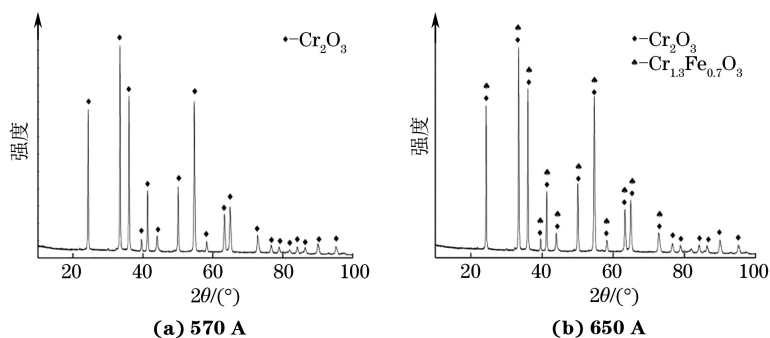


图3 不同喷涂电流下制备得到涂层的XRD谱

Fig.3 XRD patterns of coatings prepared at different spraying currents

能量,铬、氧元素渗透到基体表层与铁发生化学反应形成新的物相 $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$,此时涂层与基体间形成了冶金结合。

2.3 显微硬度与结合强度

当喷涂电流为570,590,610,630,650 A时,涂层的平均显微硬度分别为1 516.23,1 587.51,1 613.61,1 690.77,1 760.71 HV,基体硬度为167.82 HV。可以看出,涂层的显微硬度均高于基体的,且随着喷涂电流的增大,硬度增大。结合前文分析可知,涂层的孔隙率越低,致密程度越高,其显微硬度越高。

当喷涂电流为570,590,610,630,650 A时,涂层的平均结合强度分别为15.60,16.50,17.64,19.70,23.60 MPa,主要剥离形式均为涂层-基体界面剥离。可知随着喷涂电流的增大,涂层的结合强度增大。

喷涂电流较大时,涂层的致密程度较高,颗粒与颗粒间的结合非常紧密,并且涂层与基体形成冶金结合,因此结合强度较大;喷涂电流较小时,涂层的致密程度较差,颗粒与颗粒间结合较差,涂层与基体间也只是单一的机械结合,因此结合强度较小。

2.4 耐磨性能

当喷涂电流为570,590,610,630,650 A时,涂层的平均摩擦因数分别为0.562 0,0.511 0,0.477 8,0.455 5,0.436 9,均低于基体的(0.706 2)。由图4可知:在试验初期,基体的摩擦因数增加幅度较大,但是在超过450 s后摩擦因数迅速减小,这是因为在摩擦过程中,大量基体脱落导致产生较多磨粒,引起摩擦因数的下降;随着摩擦时间的延长,涂层的摩擦因数增加并最终趋于平稳,且高电流下的涂层具

有最小且最稳定的摩擦因数。随着喷涂电流的增大,涂层的孔隙率降低,颗粒间的内聚强度增大,因此摩擦因数减小。当喷涂电流为 570, 590, 610, 630, 650 A 时,涂层的平均磨损深度分别为 0.006, 0.006, 0.005, 0.004 mm, 而基体的平均磨损深度为 0.012 mm。由此可知,涂层的耐磨性能明显优于基体的,且涂层的致密程度越高,其耐磨性能越好。

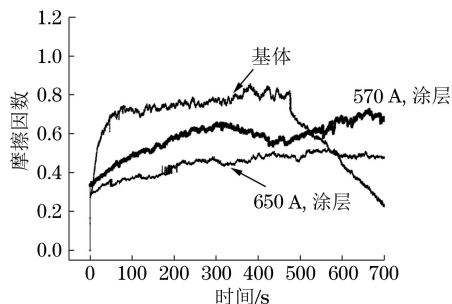


图4 基体与不同喷涂电流下制备得到涂层的摩擦因数随时间的变化曲线

Fig. 4 Curves of friction coefficient vs time of the substrate and the coatings prepared at different spraying currents

3 结论

(1) 随着喷涂电流的增大, Cr_2O_3 涂层的孔隙率减小;当喷涂电流为 650 A 时,涂层的孔隙率最低,仅为 2.18%,涂层表面平整,与基体结合紧密,未发现明显裂纹及未熔颗粒;喷涂电流为 570 A 时,涂层的物相为 Cr_2O_3 ,涂层与基体的结合方式为机械结合,当喷涂电流增至 650 A 时,涂层主要由 Cr_2O_3 相、 $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 相组成,涂层与基体间形成了冶金结合。

(2) 当喷涂电流由 570 A 增大至 650 A 时,涂层的显微硬度由 1 516.23 HV 升高至 1 760.71 HV,结合强度由 15.60 MPa 增大至 23.60 MPa,摩擦因数

由 0.562 0 减小至 0.436 9,磨损深度由 0.006 mm 减小至 0.004 mm,涂层的耐磨性能变好。

参考文献:

- [1] 陈春江,贾碧,徐榕.管道等离子喷涂 Cr_2O_3 复合涂层及其耐腐蚀性能[J].云南化工,2018,45(4):85-87.
- [2] 方勇,伏利,陈小明,等.40Cr 钢表面高熔等离子喷涂 Cr_2O_3 涂层的性能[J].粉末冶金材料科学与工程,2018,23(2):217-221.
- [3] 任伟.等离子喷涂 Cr_2O_3 涂层的显微硬度及耐磨性能研究[J].热加工工艺,2017,46(22):178-180.
- [4] 吴振亮.大功率等离子喷涂 Cr_2O_3 涂层组织结构及性能研究[D].秦皇岛:燕山大学,2016.
- [5] 张建,杨军,朱浪涛.超音速等离子喷涂 Cr_2O_3 陶瓷涂层的微观组织及其耐磨性能[J].兵器材料科学与工程,2012,35(2):4-9.
- [6] 毛杰,邓畅光,邓春明,等.基于孔隙率的 Cr_2O_3 涂层工艺优化及回归分析[J].中国表面工程,2013,26(4):38-43.
- [7] 黄继波,王卫泽.粉末粒径对等离子喷涂 YSZ 涂层孔隙结构的影响[J].表面技术,2018,47(4):29-34.
- [8] 司永礼,王幸福,韩福生,等. NiCrAlY 合金粉添加量对超音速火焰喷涂 WC-10Co4Cr 涂层组织及性能的影响[J].机械工程材料,2018,42(10):41-45.
- [9] 贾涵,高培虎,郭永春,等.热喷涂热障涂层孔隙与涂层性能关系研究进展[J].表面技术,2018,47(6):151-160.
- [10] 周泽华,刘立群,易于,等.杂化封孔剂中 KH-570 含量对等离子喷涂涂层封孔性能的影响[J].机械工程材料,2015,39(3):12-15.
- [11] 李力.喷涂距离对等离子喷涂 Al_2O_3 陶瓷涂层结构性能的影响[J].航天制造技术,2017(4):52-53+65.
- [12] 夏运朝,王跃明,刘东华,等.喷涂功率对等离子喷涂 TiB_2 -40Ni 涂层显微结构及性能的影响[J].金属材料与冶金工程,2018,46(1):59-64.
- [13] LI B, JIA J H, HAN M M, et al. Microstructure mechanical and tribological properties of plasma-sprayed NiCrAlY-Mo-Ag coatings from conventional and nanostructured powders[J]. Surface and Coatings Technology. 2017,324:552-559.

《金属热处理》2021 年征订启事

《金属热处理》杂志是中国热处理行业会刊,1958 年创刊。本刊由北京机电研究所有限公司、中国机械工程学会热处理学会、中国热处理行业协会合办,拥有高级顾问、资深编委 121 名,其中两院院士 22 名,180 多名通讯员遍布全国各省市,精英荟萃,已发表论文 15 000 余篇,800 余家中外客户刊登广告。长期入选 CA、MA、AJ、日速报等期刊检索系统,多次荣获全国优秀科技期刊一、二等奖,连续 5 次评为机械、冶金工业核心期刊,2001 年荣获中国期刊方阵双奖期刊,2003 年获第二届国家期刊奖,2005 年获第三届国家期刊奖提名奖期刊,2013 年、2015 年和 2017 年连续 3 次荣获中国百报强刊。主要栏目:综述、材料研究、表面工程、工艺研究、设备研制与改造、典型零件热处理、节能与环保、测试与分析、计算机应用、失效分析、标准化、行业信息动态等。

本刊每期 300 页,每月 25 日出版,国内统一刊号 CN11-1860/TG,国际刊号 ISSN 0254-6051, CODEN JRECD, 邮发代号 2-827, 国外代号 0687-MO(中国国际图书贸易总公司)。国内发行价 25 元/册,300 元/年;国外订价 300 美元/年。

欢迎订阅,欢迎赐稿,欢迎刊登广告!

地址:北京市海淀区学清路 18 号北京机电研究所 703 室

邮编:100083

电话:010-62935465,62923863,82415083

传真:010-62935465

投稿网址:www.jsrcl.net

E-mail: jsrcl@vip.sina.com(编辑部)

jsrclgg@vip.sina.com(广告部)