

# B<sub>4</sub>C 含量对等离子喷涂 NiCoCrAlY/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C 复合涂层力学性能的影响

曹玉霞<sup>1,2</sup>

(1. 唐山学院 环境与化学工程系, 唐山 063000;

2. 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)

**摘要:** 目的 提高等离子喷涂 NiCoCrAlY/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层的摩擦性能。方法 采用离心喷雾造粒、化学冶金包覆和固相合金化技术制备 NiCoCrAlY/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NiCoCrAlY/B<sub>4</sub>C 复合粉体,通过等离子喷涂技术制备 NiCoCrAlY/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C 复合涂层。对涂层的显微结构、结合强度和显微硬度进行表征,研究 B<sub>4</sub>C 含量对等离子喷涂 NiCoCrAlY/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C 复合涂层力学性能的影响。结果 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 B<sub>4</sub>C 颗粒包覆了致密的 NiCoCrAlY 合金层,包覆层厚约 3~5 μm。等离子喷涂 NiCoCrAlY/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C 复合涂层呈典型的层状结构,涂层结构致密,各层间结合良好。随着 B<sub>4</sub>C 含量的增加,复合涂层的显微硬度逐渐增大,结合强度逐渐降低,当 B<sub>4</sub>C 质量分数达到 30% 时,涂层的显微硬度比未添加 B<sub>4</sub>C 时提高了 1.4 倍,结合强度比未添加 B<sub>4</sub>C 时降低了 26%。涂层在拉伸试验中发生了典型的脆性断裂,断裂位置发生在涂层内部。结论 向等离子喷涂 NiCoCrAlY/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层中添加 B<sub>4</sub>C,可显著提高涂层的显微硬度,但会使涂层的结合强度有一定程度降低。

**关键词:** NiCoCrAlY/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C 复合涂层; 等离子喷涂; 显微硬度; 结合强度

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)08-0020-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.08.004

## Effect of B<sub>4</sub>C Content on the Mechanical Properties of Atmospheric Plasma-sprayed NiCoCrAlY/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C Composite Coatings

CAO Yu-xia<sup>1,2</sup>

(1. Department of Environmental and Chemical Engineering, Tangshan College, Tangshan 063000, China;

2. State Key Laboratory of Multi-phase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To improve the tribological properties of NiCoCrAlY/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating. **Methods** The NiCoCrAlY/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiCoCrAlY/B<sub>4</sub>C composite powders were prepared by the technology of spray granulation, chemical and metallurgical

收稿日期: 2015-04-21; 修订日期: 2015-05-11

Received: 2015-04-21; Revised: 2015-05-11

基金项目: 河北省自然科学基金项目(E2015105068); 唐山市科技计划项目(14130286a); 唐山学院材料科学与工程重点学科项目(TSC2013003)

Fund: Supported by National Science Foundation of Hebei(E2015105068); Science and Technology Plans of Tangshan(14130286a); Key Disciplines of Materials Science and Engineering of Tangshan College(TSC2013003)

作者简介: 曹玉霞(1980—),女,博士,讲师,主要研究方向为复合材料。

Biography: CAO Yu-xia(1980—), Female, Ph. D., Lecturer, Research focus: composite materials.

coating and solid state alloying. The  $NiCoCrAlY/Al_2O_3-B_4C$  composite coatings were prepared by atmospheric plasma-spray technology. The microstructure, tensile strength and microhardness were studied in order to investigate the effect of  $B_4C$  content on the mechanical properties of atmospheric plasma-sprayed  $NiCoCrAlY/Al_2O_3-B_4C$  composite coatings. **Results** The  $Al_2O_3$  and  $B_4C$  were coated by  $NiCoCrAlY$  alloy, respectively, and the thickness of  $NiCoCrAlY$  alloy was  $3 \sim 5 \mu m$ . The composite coatings consisted of elongated lamellae and they integrated with each other very well. The microhardness of the coatings increased and the tensile strength of the coatings decreased with the increasing  $B_4C$  content. The microhardness of the coatings was 1.4 times higher than that of the coatings without  $B_4C$  and the tensile strength of the coatings decreased by 26% as compared with that of the coatings without  $B_4C$ , when the  $B_4C$  content was 30%. Typical brittle fracture occurred in the coatings in the tensile test and the fracture locations were inside the coatings. **Conclusion** The addition of  $B_4C$  into the atmospheric plasma-sprayed  $NiCoCrAlY/Al_2O_3$  could improve the microhardness of the coatings, but it also destroyed the tensile strength of the coatings.

**KEY WORDS:**  $NiCoCrAlY/Al_2O_3-B_4C$  composite coatings; APS; microhardness; tensile strength

随着工业的快速发展,对航空航天、热能和电力等领域高速运转部件的表面涂层的要求也相应提高,不仅要求具有很好的抗高温热腐蚀性能,还要求具有良好的耐磨润滑性能。 $NiCoCrAlY$  合金具有很好的抗高温热腐蚀性能,是目前应用较多的高温固体润滑耐磨涂层的基体材料<sup>[1-3]</sup>,但是其硬度较低,耐磨性较差,因此人们将一些硬质耐磨相,如  $Cr_3C_2$ ,  $B_4C$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  等加入到合金中,以改善合金的硬度和耐磨性能,进一步拓展合金的应用领域<sup>[4-8]</sup>。

$B_4C$  具有超高的硬度和良好的物理化学性能,已作为耐磨材料被广泛应用于航天、军事和民用等领域。近期研究发现,由于在氧化气氛和湿热的环境下可以生成具有良好润滑性能的  $H_3BO_3$ ,  $B_4C$  在湿空气气氛下的摩擦系数比在干空气气氛下降低 95% 左右<sup>[9-13]</sup>,从而起到高温润滑的作用。因此,  $B_4C$  在高温固体润滑剂方面具有很大的应用潜能,受到国内外科学工作者的广泛关注。A. Araghi 等人<sup>[14]</sup>采用化学沉积法制备了  $Ni-P-B_4C$  涂层,并研究了涂层的摩擦磨损行为,发现该涂层具有高的硬度和很好的耐磨性能。A. Erdemir 等人<sup>[10]</sup>研究了钢与  $B_4C$  陶瓷的摩擦磨损行为,发现在高温、高湿、氧化环境下,  $B_4C$  可与  $O_2$  反应生成  $B_2O_3$ ,同时  $B_2O_3$  可以进一步与水反应生成  $H_3BO_3$  润滑膜,  $B_2O_3$  和  $H_3BO_3$  润滑膜能够起到显著的减摩作用。M. Rafiei 等<sup>[15]</sup>研究了超音速火焰喷涂  $B_4C-Ni$  和  $B_4C-TiB_2-TiC-Ni$  复合涂层的氧化行为,发现前者在 500, 700, 900  $^{\circ}C$  均发生了开裂,而后者在所有温度下均未开裂。Ozkan Sarikaya 等人<sup>[16]</sup>研究了  $B_4C$  的加入对  $AlSi-B_4C$  复合涂层性能的影响,发现  $B_4C$  的加入可以显著改善涂层的摩擦磨损性能和力学性能。

目前,热喷涂技术是制备高温固体润滑耐磨涂层材料的主要技术之一,其中的等离子喷涂技术应用较

为广泛。与其他制备方法相比,等离子喷涂技术具有诸多优点<sup>[3-4]</sup>:可用于等离子喷涂的材料非常广泛,涂层种类多;工艺稳定灵活,制备出的涂层质量高;涂层无变形,不改变基体材料的热处理性质;基体材料广泛,不受零件尺寸的限制。文中以  $NiCoCrAlY$  为基体相,  $Al_2O_3$  为耐磨相,  $B_4C$  为润滑相,采用离心喷雾造粒、化工冶金包覆和固态合金化技术分别制备包覆型的  $NiCoCrAlY/Al_2O_3$  和  $NiCoCrAlY/B_4C$  复合粉体,并采用等离子喷涂技术制备  $NiCoCrAlY/Al_2O_3-B_4C$  复合涂层材料,研究了  $B_4C$  的含量对该复合涂层力学性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 粉体制备及喷涂

采用离心喷雾造粒技术将  $Al_2O_3$  细粉制备成粒度为  $45 \sim 125 \mu m$  的球状颗粒,然后采用化工冶金包覆技术分别在  $Al_2O_3$  和  $B_4C$  颗粒表面包覆致密的  $Ni$  层,最后采用固相合金化技术分别对  $Ni/Al_2O_3$  和  $Ni/B_4C$  的  $Ni$  层渗  $CoCrAlY$ ,制得包覆型的  $NiCoCrAlY/Al_2O_3$  和  $NiCoCrAlY/B_4C$  复合粉体。粉体的组分(以质量分数计)如下:  $Ni$  37%,  $Co$  1.25%,  $Cr$  8.75%,  $Al$  2.75%,  $Y$  0.25%,  $Al_2O_3$  或  $B_4C$  50%。将制得的  $NiCoCrAlY/Al_2O_3$  和  $NiCoCrAlY/B_4C$  复合粉体分别按质量比 1:0, 4:1, 3:2, 2:3 混合,得到  $B_4C$  质量分数分别为 0%, 10%, 20%, 30% 的四种  $NiCoCrAlY/Al_2O_3-B_4C$  复合粉体。

喷涂基材为  $40 mm \times 30 mm \times 3 mm$  的 45#钢板,为了获得清洁且活性高的喷涂表面,喷涂之前进行喷砂预处理。采用 APS-2000 型等离子喷涂设备先喷涂一层厚约 0.1 mm 的  $NiCrAl$  打底层,再喷涂  $NiCoCrAlY/$

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$  复合涂层材料。喷涂复合涂层的工艺参数为:电压 65 V, 电流 500 A, 喷涂距离 120 mm, 送粉率 30 g/min, 氢气流速 30 L/min, 氢气压力 0.6 MPa, 氩气流速 40 L/min, 氩气压力 0.6 MPa。

## 1.2 表征及测试

复合粉体和涂层的组织结构在 FEI Quanta 200 FEG 电子扫描显微镜上观察, 物相在 Philips X' PERT X 射线衍射仪上测试分析。

涂层的结合强度按照 CB/T 8642—2002 标准, 采用拉伸法在 WDW-100E 微机控制电子式万能材料试验机上测试, 拉伸速率为 1 mm/min。同种试样分别测试 3 次, 取平均值。

涂层截面的显微硬度在 HX-1000TM 型显微硬度计上测试, 荷载 200 g, 作用时间 15 s。同种试样分别测试 10 次, 取平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 粉体的显微结构分析

图 1 是复合粉体的扫描形貌。由图 1a 可以看出,  $\text{NiCoCrAlY}/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合粉体呈球形,  $\text{NiCoCrAlY}/\text{B}_4\text{C}$  复合粉体为不规则形状, 粒径均在 45 ~ 125  $\mu\text{m}$  之间。从图 1b 和 c 可以看出,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒表面均包覆着一层均匀、致密的  $\text{NiCoCrAlY}$  合金层, 包覆层的厚度约为 3 ~ 5  $\mu\text{m}$ 。

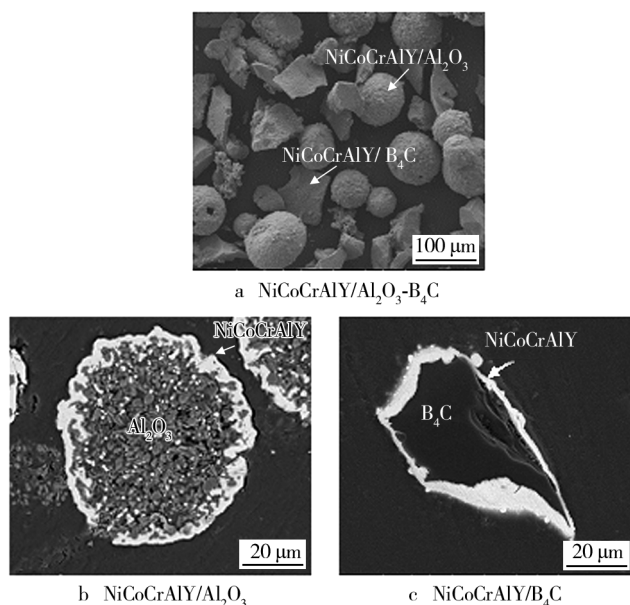


图 1 复合粉体的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphologies of the APS composite powders

### 2.2 涂层的显微结构

图 2 是等离子喷涂  $\text{NiCoCrAlY}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20\% B}_4\text{C}$  复合涂层的 SEM 形貌。从图 2a 可以看出, 涂层与结合层以及结合层与基体间均结合良好。涂层呈典型的层状结构, 各层之间结合良好, 未发现大的裂纹和孔洞等缺陷存在。从图 2b 可以看出,  $\text{NiCoCrAlY}$  合金相和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相均呈层状分布,  $\text{B}_4\text{C}$  相呈点状分布。同时, 涂层中还存在着一些未熔融的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒。

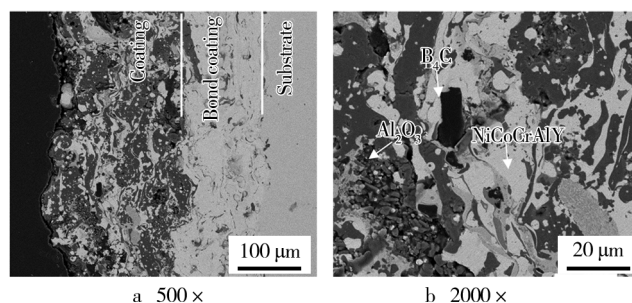


图 2  $\text{NiCoCrAlY}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20\% B}_4\text{C}$  复合涂层的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphologies of APS sprayed  $\text{NiCoCrAlY}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20\% B}_4\text{C}$  composite coatings

图 3 是等离子喷涂  $\text{NiCoCrAlY}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20\% B}_4\text{C}$  复合粉体和涂层的 XRD 图谱。可以看出, 复合粉体和涂层的主晶相为  $\text{NiCoCrAlY}$  合金和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_4\text{C}$  相, 此外, 粉体中还存在少量的  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$  相。涂层与粉体相比, 各物质的衍射峰发生了宽化, 这主要是由于等离子喷涂过程中, 喷涂温度较高, 颗粒发生了熔融, 在冷却过程中, 颗粒冷却速度较快, 来不及重新结晶的缘故。

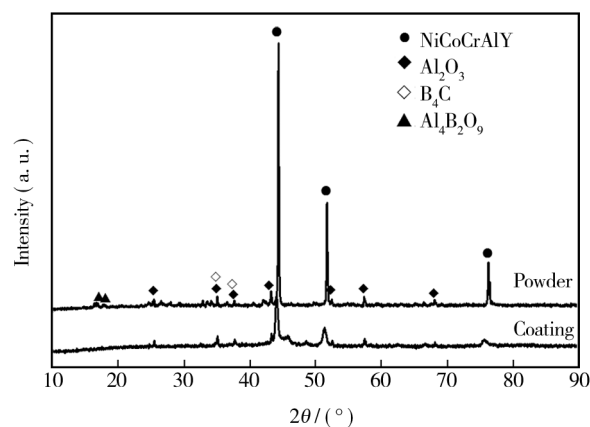


图 3  $\text{NiCoCrAlY}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20\% B}_4\text{C}$  复合粉体和涂层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the APS  $\text{NiCoCrAlY}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20\% B}_4\text{C}$  composite powder and coatings

## 2.3 涂层的显微硬度

图4给出了  $B_4C$  含量对  $NiCoCrAlY/Al_2O_3-B_4C$  复合涂层显微硬度的影响。可以看出,随着  $B_4C$  含量的增加,复合涂层的显微硬度逐渐增大。未添加  $B_4C$  时,复合涂层显微硬度最小,为  $(263 \pm 24) HV0.2$ ; 当  $B_4C$  的质量分数为 30% 时,复合涂层的显微硬度最大,为  $(625.7 \pm 40) HV0.2$ , 比  $NiCoCrAlY/Al_2O_3$  复合涂层的显微硬度提高了 1.4 倍。这主要是因为  $B_4C$  的硬度大于  $Al_2O_3$ , 随着涂层中  $B_4C$  的含量增加,涂层的显微硬度也随之增加。

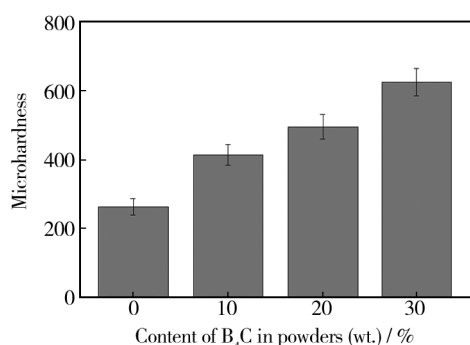


图4  $NiCoCrAlY/Al_2O_3-B_4C$  复合涂层的显微硬度

Fig. 4 Influences of  $B_4C$  contents on the microhardness of the  $NiCoCrAlY/Al_2O_3-B_4C$  composite coatings

如图5的截面显微硬度测试结果所示,等离子喷涂  $NiCoCrAlY/Al_2O_3-20\% B_4C$  复合涂层的显微硬度约为  $500HV0.2$ , 是基体的 2 倍, 是  $NiCrAl$  结合层的 1.6 倍。复合涂层中显微硬度分布不均匀, 存在一些硬度较大和较小的区域, 这主要是因为涂层中  $Al_2O_3$  相、 $B_4C$  相、 $NiCoCrAlY$  合金相和孔隙分布不均。

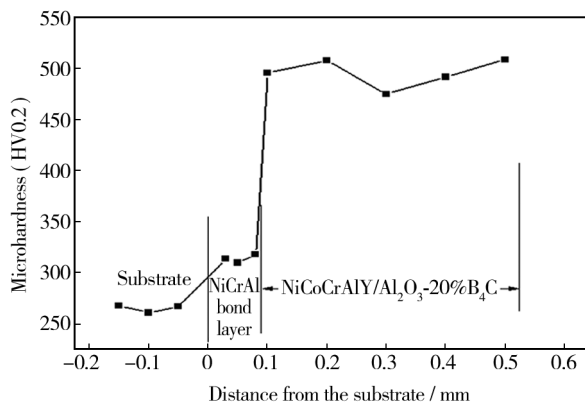


图5  $NiCoCrAlY/Al_2O_3-20\% B_4C$  复合涂层截面显微硬度分布

Fig. 5 Distribution of microhardness of the  $NiCoCrAlY/Al_2O_3-20\% B_4C$  composite coating

## 2.4 涂层的结合强度

图6给出了  $B_4C$  含量对等离子喷涂  $NiCoCrAlY/Al_2O_3-B_4C$  复合涂层结合强度的影响。可以看出,随着  $B_4C$  含量的增加,复合涂层的结合强度逐渐降低。 $NiCoCrAlY/Al_2O_3$  复合涂层结合强度最高,为  $(27.4 \pm 3) MPa$ ;  $NiCoCrAlY/Al_2O_3-30\% B_4C$  复合涂层结合强度最低,为  $(20.3 \pm 1.8) MPa$ , 约为  $NiCoCrAlY/Al_2O_3$  复合涂层的 74%。这主要是因为随着  $B_4C$  含量的增加,涂层的孔隙率逐渐增加,涂层中出现大孔隙的几率增加,在涂层受到拉应力的时候,裂纹首先沿着大孔隙向四周扩展。

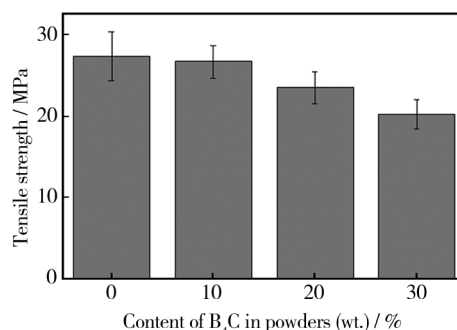


图6  $NiCoCrAlY/Al_2O_3-B_4C$  复合涂层的结合强度

Fig. 6 Influences of  $B_4C$  contents on the tensile strength of the APS  $NiCoCrAlY/Al_2O_3-B_4C$  composite coatings

图7是等离子喷涂  $NiCoCrAlY/Al_2O_3-20\% B_4C$  复合涂层拉伸断口的 SEM 形貌。可以看出,该复合涂层发生了典型的脆性断裂,断裂位置在涂层的层与层之间。涂层在进行拉伸实验时,首先在结合强度较为薄弱的孔隙周围出现裂纹,然后裂纹沿着层与层之间的孔隙扩展,当裂纹扩展达到一定程度,涂层就会发生断裂。因为  $Al_2O_3$  和  $B_4C$  颗粒均为  $NiCoCrAlY$

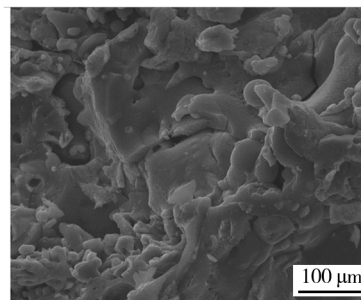


图7 等离子喷涂  $NiCoCrAlY/Al_2O_3-20\% B_4C$  复合涂层拉伸断口 SEM 形貌

Fig. 7 SEM morphologies of the fracture of the APS sprayed  $NiCoCrAlY/Al_2O_3-B_4C$  composite coatings



包覆的颗粒,颗粒和 NiCoCrAlY 包覆层之间的结合强度较高,相对而言,涂层中层与层之间的结合强度较低,所以在拉伸试验中,涂层沿着层与层之间发生断裂。

### 3 结论

1) 等离子喷涂 NiCoCrAlY/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_4\text{C}$  复合涂层呈典型的层状结构,各层间结合良好。

2) 随着  $\text{B}_4\text{C}$  含量的增加, NiCoCrAlY/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_4\text{C}$  复合涂层的显微硬度逐渐增大,结合强度逐渐减小。与不含  $\text{B}_4\text{C}$  的 NiCoCrAlY/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合涂层相比,添加 30%  $\text{B}_4\text{C}$  的 NiCoCrAlY/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_4\text{C}$  复合涂层显微硬度提高了 1.4 倍,结合强度降低了 26%。

3) 复合涂层在拉伸试验中发生了典型的脆性断裂,断裂位置在涂层的层与层之间。

### 参考文献

- [1] LI Zhi-ming, QIAN Shi-qiang, WANG Wei. Characterization and Oxidation Behavior of NiCoCrAlY Coating Fabricated by Electrophoretic Deposition and Vacuum Heat Treatment [J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 4616—4620.
- [2] MERCIER D, GAUNTT B D, BROCHU M. Thermal Stability and Oxidation Behavior of Nanostructured NiCoCrAlY Coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205: 4162—4168.
- [3] 曹玉霞. 航空发动机高温固体润滑耐磨涂层的制备与性能研究 [D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2012. CAO Yu-xia. Preparation and Performance Study on the Solid Lubricating and Wear-resistant Coatings in Turbo-engine at Elevated Temperatures [D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2012.
- [4] 黄传兵, 杜令忠, 刘伟, 等. 等离子喷涂 CoCrAl- $\text{B}_4\text{C}$  涂层的微观结构与性能 [J]. 表面技术, 2012, 41(3): 1—4. HUANG Chuan-bing, DU Ling-zhong, LIU wei, et al. Microstructure and Properties of Plasma Sprayed CoCrAl- $\text{B}_4\text{C}$  Coating [J]. Surface Technology, 2012, 41(3): 1—4.
- [5] CAO Yu-xia, HUANG Chuan-bing, LIU Wei, et al. Effects of Boron Carbide Content on the Microstructure and Properties of Atmospheric Plasma-sprayed NiCoCrAlY/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_4\text{C}$  Composite Coatings [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2014, 23(4): 716—724.
- [6] DU Ling-zhong, HUANG Chuan-bing, ZHANG Wei-gang, et al. Effect of NiCr Clad  $\text{BaF}_2 \cdot \text{CaF}_2$  Addition on Wera Performance of Plasma Sprayed Chromium Carbide-Nichrome Coating [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2009, 203: 3058—3065.
- [7] HUANG Chuan-bing, DU Ling-zhong, ZHANG Wei-gang. Preparation and Characterization of Atmospheric Plasma-sprayed NiCr/ $\text{Cr}_2\text{C}_3$ - $\text{BaF}_2 \cdot \text{CaF}_2$  Composite Coating [J]. Surface and Coating Technology, 2009, 203: 3058—3063.
- [8] 毛杰, 宋进兵, 邓畅光, 等. 氧化铝涂层的超音速等离子喷涂参数影响及硬度分析 [J]. 表面技术, 2014, 43(4): 110—114. MAO Jie, SONG Jin-bing, DENG Chang-guang, et al. Parameter Effect and Microhardness Analysis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Coatings Prepared by the Supersonic Plasma Spraying Technique [J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 110—114.
- [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] ERDEMIR A, BINDAL C, FENSKE G R. Formation of Ultralow Friction Surface Films on Boron Carbide [J]. Applied Physics Letters, 1996, 68: 1637.
- [11] CHEN C M, ZHANG L T, ZHOU W C, et al. High Temperature Oxidation of  $\text{LaB}_6$ -ZrB<sub>2</sub> Eutectic in situ Composite [J]. Acta Materialia, 1999, 47(6): 1945—1952.
- [12] KURIAKOSE A K, MARGRAVE J L. The Oxidation Kinetics of Zirconium Diboride and Zirconium Carbide at High Temperatures [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1964, 111(7): 827—831.
- [13] REIGADA D C, PRIOLI R, JACOBSON L G, et al. Boron Carbide Films Deposited by a Magnetron Sputter-ion Plating Process: Film Composition and Tribological Properties [J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9(3—6): 489—493.
- [14] CHEN Hai-ying, WANG Jing, YANG Hai, et al. Synthesis of Boron Carbide Films by Ion Beam Sputtering [J]. Surface and Coating Technology, 2000, 128/129: 329—333.
- [15] RAFIEI M, SALEHI M, SHAMANIAN M, et al. Preparation and Oxidation Behavior of  $\text{B}_4\text{C}$ -Ni and  $\text{B}_4\text{C}$ -TiB<sub>2</sub>-TiC-Ni Composite Coatings Produced by an HVOF Process [J]. Ceramics International, 2014, 40: 13599—13609.
- [16] SARIKAYA O, ANIK S, CELIK E, et al. Wear Behaviour of Plasma-sprayed AlSi/ $\text{B}_4\text{C}$  Composite Coatings [J]. Materials and Design, 2007, 28: 2177—2183.