

纳米晶 NiCrC 涂层长时加热的显微组织和硬度变化

陶凯^{1a,1b}, 韩璐^{1c}, 李峰辉^{1a}, 周香林², 张济山²

(1.河南工学院 a.材料科学与工程学院 b.河南省金属材料改性技术工程技术研究中心 c.校图书馆, 河南 新乡 453003; 2.北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: **目的** 探讨纳米晶 NiCrC 涂层长时高温条件下的显微组织和硬度演变规律。**方法** 采用超音速火焰 (HVOF) 喷涂低温球磨纳米晶合金粉末 (液氮介质) 制备了纳米晶 NiCrC 涂层, 在 650 °C 空气环境中对涂层进行总时长 200 h 的等温热处理。采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、透射电子显微镜、维氏显微硬度计等方法, 对涂层样品的显微组织、物相构成、晶粒尺寸和显微硬度进行了测试分析, 同时对原料粉末也进行了相同条件下的对比分析。**结果** NiCrC 涂层显微组织的主要特征为: 纳米晶金属相基体中弥散分布着细小的碳化物颗粒。在保温过程中, 纳米晶涂层发生了再结晶和晶粒长大, 并伴随有合金基体的脱溶及碳化物的析出、相变和后续生长等现象。该涂层显示出优良的高温热稳定性, 在 650 °C 保温 50 h 后, 晶粒平均尺寸由初始态的 41 nm 增长至相对稳定值约 100 nm。保温后涂层的硬度总体有所提升, 由初始的 697HV₃₀₀ (15 s) 先升高至最大值 801HV₃₀₀ (15 s), 而后降至相对稳定值 729HV₃₀₀ (15 s) 左右。纳米晶粉末的组织与硬度变化特点与涂层相似。**结论** 在 650 °C 保温过程中, 纳米晶 NiCrC 涂层中的合金相脱溶和晶粒长大导致涂层金属相基体的软化, 但细小碳化物颗粒的析出强化以及由相变 ($\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$) 引起的体积分数增加, 不但补偿了基体的软化, 而且使涂层的整体硬度有所提高。

关键词: 涂层; 硬度; 纳米晶; NiCr; 低温球磨; 超音速火焰喷涂; 粉末

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)09-0109-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.09.011

Microstructure and Hardness Variation of Nanocrystalline NiCrC Coating after Long-term Heating

TAO Kai^{1a,1b}, HAN Lu^{1c}, LI Feng-hui^{1a}, ZHOU Xiang-lin², ZHANG Ji-shan²

(1.a.School of Materials Science and Engineering, b.Henan Provincial Engineering Research Center for Metallic Materials Modification Technology, c.College Library, Henan Institute of Technology, Xinxian 453003, China;

2.State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to discuss the variation of microstructure and hardness of nanocrystalline NiCrC coating after

收稿日期: 2020-04-01; 修订日期: 2020-07-27

Received: 2020-04-01; Revised: 2020-07-27

基金项目: 河南工学院博士科研基金项目 (KQ1851)

Fund: Supported by the Doctoral Research Fund of Henan Institute of Technology (KQ1851)

作者简介: 陶凯 (1981—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为金属材料及表面工程。邮箱: kaitao321@163.com

Biography: TAO Kai (1981—), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: metals and surface engineering. E-mail: kaitao321@163.com

引文格式: 陶凯, 韩璐, 李峰辉, 等. 纳米晶 NiCrC 涂层长时加热的显微组织和硬度变化[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 109-117.

TAO Kai, HAN Lu, LI Feng-hui, et al. Microstructure and hardness variation of nanocrystalline NiCrC coating after long-term heating[J]. Surface technology, 2020, 49(9): 109-117.

long-term heat treatment. The coating was prepared by high velocity air-fuel (HVOF) spraying with cryomilled nanocrystalline NiCrC powder as the feedstock and then heated at 650 °C for up to 200 h. The microstructure, phase constitution, grain size and hardness of coating were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction analysis and a Vickers microhardness tester. In addition, the nanocrystalline NiCrC powder was also studied for comparison. The microstructure of coating was characterized by a nanocrystalline metallic matrix with dispersed small carbide particles. During long-term heat treatment, recrystallization and grain growth occurred in the coating material, together with exsolution of metal matrix and the precipitation, phase transformation and growth of the carbides. The NiCrC coating exhibited good thermal stability. The average grain size grew up to a relatively stable length of 100 nm from the original size of 41 nm after heat treatment for 50 h. The coating hardness increased to the maximum value of 801HV₃₀₀ (15 s) from the original hardness of 697HV₃₀₀(15 s) and then dropped to a relatively stable number of 729HV₃₀₀(15 s) after heat treatment. The nanocrystalline NiCrC powder possessed the similar variation trend of microstructure and hardness with the coating. The exsolution and grain growth of metallic phase cause the softening of nanocrystalline NiCrC coating matrix during thermal exposure at 650 °C. However, the precipitation of fine carbide particles and the carbide content increasing resulted from phase transformation ($\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$) compensate the matrix hardness softening, and further lead to the increase in the overall coating hardness.

KEY WORDS: coating; hardness; nanocrystalline; NiCr; cryomilling; HVOF; powder

燃煤电厂锅炉管道等设备部件长期处于高温腐蚀和冲蚀磨损的恶劣工况,其耐蚀耐磨的状况关系到发电系统的安全性、可靠性和经济性等一系列重要问题。这类环境的特点为高温并伴有腐蚀性的气氛,炉腔表面沉积带腐蚀性的灰分,同时受到飞灰颗粒的冲蚀磨损^[1-2]。为了进行经济有效的维护,普遍采用在服役部件表面制备防护涂层的方法,如热喷涂镍基和铁基合金涂层^[2-4]等。高铬含量的镍基合金是被广泛采用的耐蚀涂层材料体系,具有优秀的抗氧化、硫化及热腐蚀性能。此外,在合金中外加或原位生成 Cr_xC_y 陶瓷相,能起到有效强化基体的作用^[5-6]。 Cr_xC_y -NiCr 体系在 900 °C 以下具有优良的抗腐蚀性能和较高的耐磨损性能。因此,只要材料成分中的 Cr 和 C 含量得到合理的配置,就可得到兼具高抗蚀性和耐磨性的合金体系。

近年来,新兴的纳米技术与表面技术越来越多地得到融合发展,其中采用热喷涂技术^[7]制备的具有纳米晶或纳米结构特征的涂层相比传统涂层,表现出更高的强度、硬度、塑韧性以及更加优越的耐腐蚀和耐磨损性能,成为该领域的重要研究方向^[8-12]。已报道的关于热喷涂纳米涂层的研究大多以其常温或短期高温下的显微组织及性能的变化为关注点^[13-18],旨在为纳米材料的运输、贮存及常温下的应用提供参考和支持。然而,要实现纳米材料的高温服役,对其长时间处于高温环境中的组织和性能演变必须加以研究^[19],但目前报道较少。

本文针对超音速火焰喷涂(HVOF)制备的 Ni-Cr-C 合金纳米晶涂层,研究其在 650 °C 高温环境下长时间保温过程中的显微组织和硬度变化特征,以期对纳米晶材料的长时高温应用提供参考和借鉴。为了分析纳米晶涂层特性的影响因素,对喷涂原料纳米

晶 NiCrC 粉末也进行了相同条件下的对比实验。

1 实验

制备纳米晶 NiCrC 涂层采用 UniqueCoat 公司的 Intelli-Jet 超音速火焰热喷涂(HVOF)系统(空气助燃)。喷涂原料为液氮低温球磨 20 h 的纳米晶 NiCrC 合金粉末,成分(质量分数)为:Cr 45.88%,C 1.86%,Ni 余量。涂层和粉末样品的长时加热处理在 SX₂-8-10 型箱式电阻炉中进行,炉温设定为 650 °C(实际工况中工业锅炉传热管道外壁的常用运行温度),每次保温处理结束后,对样品进行炉外空冷至室温。对涂层样品分别进行了 10、30、50、100、150、200 h 的等温热处理。为对比纳米晶原材料本身的高温演变特性,将喷涂原料粉末样品装入高纯石英容器,抽真空并封装,然后分别进行 50 h 和 100 h 的 650 °C 保温处理,之后采用与胶木粉混合热压的方法制备金相试样,以进行显微组织和硬度检测。

粉体及涂层样品的 XRD 分析在 PHILIPS APD10 型 X 射线衍射仪(石墨单色仪, CuK_α 辐射源,步长 0.02°, 2θ 范围 10°~100°)上进行。SEM 分析使用 ZEISS SUPRA55 型场发射扫描电镜(附带能谱分析仪 EDS)。此外,使用离子减薄法制备涂层的 TEM 样品,并观察分析,设备为 HITACHI H800 型透射电子显微镜,加速电压为 200 kV。使用 LEICA VMHT30M 型维氏显微硬度计对涂层及粉末样品的横截面硬度进行测试,涂层样品载荷选用 300 g,加载时间为 15 s。在粉末样品的硬度测量中,由于热压样品中单个粉末粒子直径很小,胶木基体硬度不足,为减少干扰因素,选用较小的载荷(25 g),加载时间为 15 s,以保证压痕完全在粉体内部。考虑到热喷涂涂层及粉

末材料的非均匀性, 硬度结果以 20 个有效测量点的平均值显示。

2 结果与讨论

2.1 原始态纳米晶粉末和涂层的显微组织

低温球磨制备纳米晶 NiCrC 粉末的过程在充入液氮介质的搅拌球磨罐中进行, 粉末在搅拌棒和磨球的碰撞下不断发生断裂和冷焊, 同时粉末内部的显微组织也发生着剧烈的变化, 晶粒尺寸逐渐细化, 因此可获得均匀的纳米晶组织。图 1a 为初始态纳米晶粉末体的横截面显微组织 SEM 照片。粉体内部微观组织

较为均匀, 基体中含有细小的碳化物粒子, 片层状的结构特征对应着材料剧烈塑性变形的痕迹。球磨过程中, 粉末的外形也发生变化, 由雾化近球状先变化为条状或片状, 之后又向相对规则的外形演变, 热处理前的大部分粉末颗粒呈现近球形, 这也意味着该粉末具有较好的流动性。图 2 展示了纳米晶 NiCrC 粉末初始态和 650 °C 等温热处理不同时间后的 XRD 曲线。热处理前的 NiCrC 粉末物相组成主要包括 NiCr 固溶体和 Cr_7C_3 , 纳米级的细晶组织和球磨造成的微观应变引起各物相的衍射峰具有明显的宽化和矮化特征, 相邻各峰的边界相互叠加, 具有典型的非平衡态材料 XRD 图样特点。

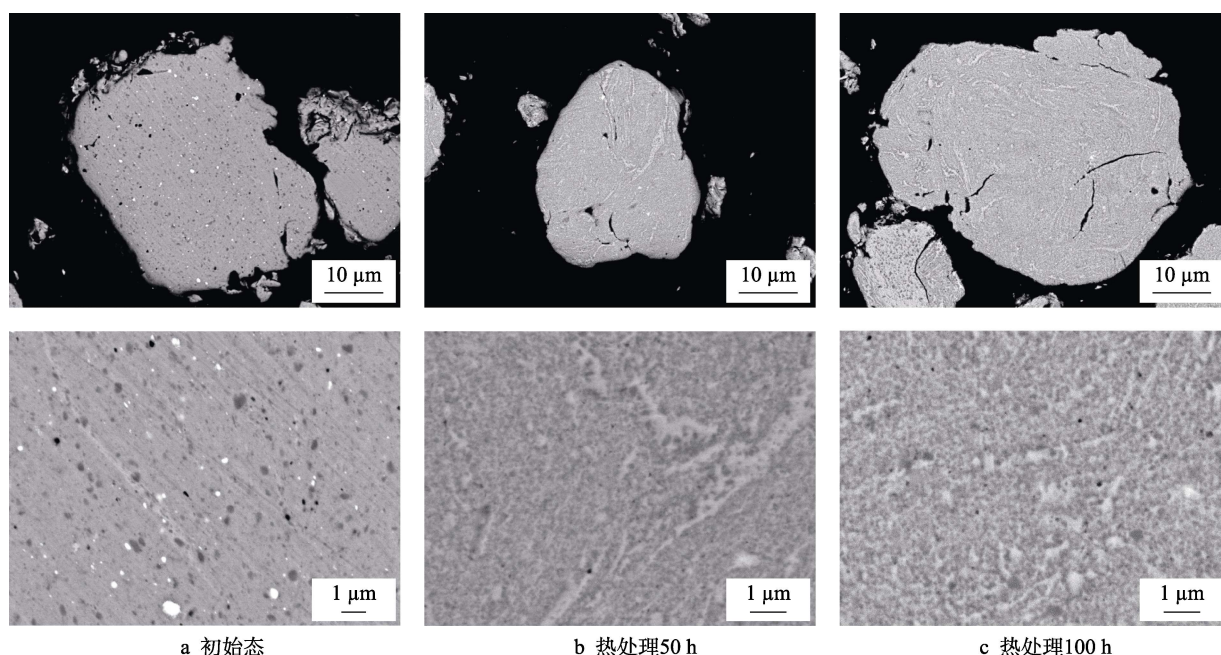


图 1 纳米晶 NiCrC 合金粉末在 650 °C 等温热处理过程中的显微组织变化的 SEM 照片

Fig.1 SEM photos of microstructure variation in nanocrystalline NiCrC powder during heat treatment at 650 °C: a) low temperature ball milling for 20 h (as-cryomilled); b) heat treatment for 50 h; c) heat treatment for 100 h

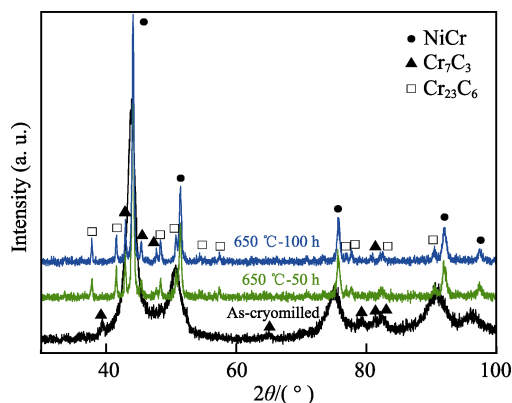


图 2 纳米晶 NiCrC 粉末初始态和 650 °C 等温热处理 50、100 h 后的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of nanocrystalline NiCrC powder in as-cryomilled state and after heat treatment at 650 °C for 50 h and 100 h respectively

原始态纳米晶 NiCrC 涂层的横截面显微组织 SEM 图像如图 3a 所示。可以看出, 微观组织结构较为均匀致密, 并呈层状结构, 但即使在高放大倍数下观察, 大部分颗粒间也未见明显的边界, 表现出很强的整体性。涂层的金属相基体中均匀地分布着微细的碳化物颗粒。由于涂层中第二相颗粒的分布和溶质原子浓度存在少许非均匀性, 图 3a 中不同区域在灰度上存在轻微的差异, 反映出相应成分的差别。初始态涂层的显微组织保留着纳米晶粉末的大体特征, 只是微细碳化物颗粒的分布更加明显。相对于传统的雾化粉体, 纳米晶粉体经过低温球磨加工后, 表面粗糙度较高, 更大的比表面积有利于其在喷涂飞行过程中被火焰气体均匀加热, 进而在沉积过程中充分软化形变, 得到均匀致密的涂层。此特点也导致纳米涂层在喷涂过程中氧化反应比较明显, 其 XRD 结果如图 4

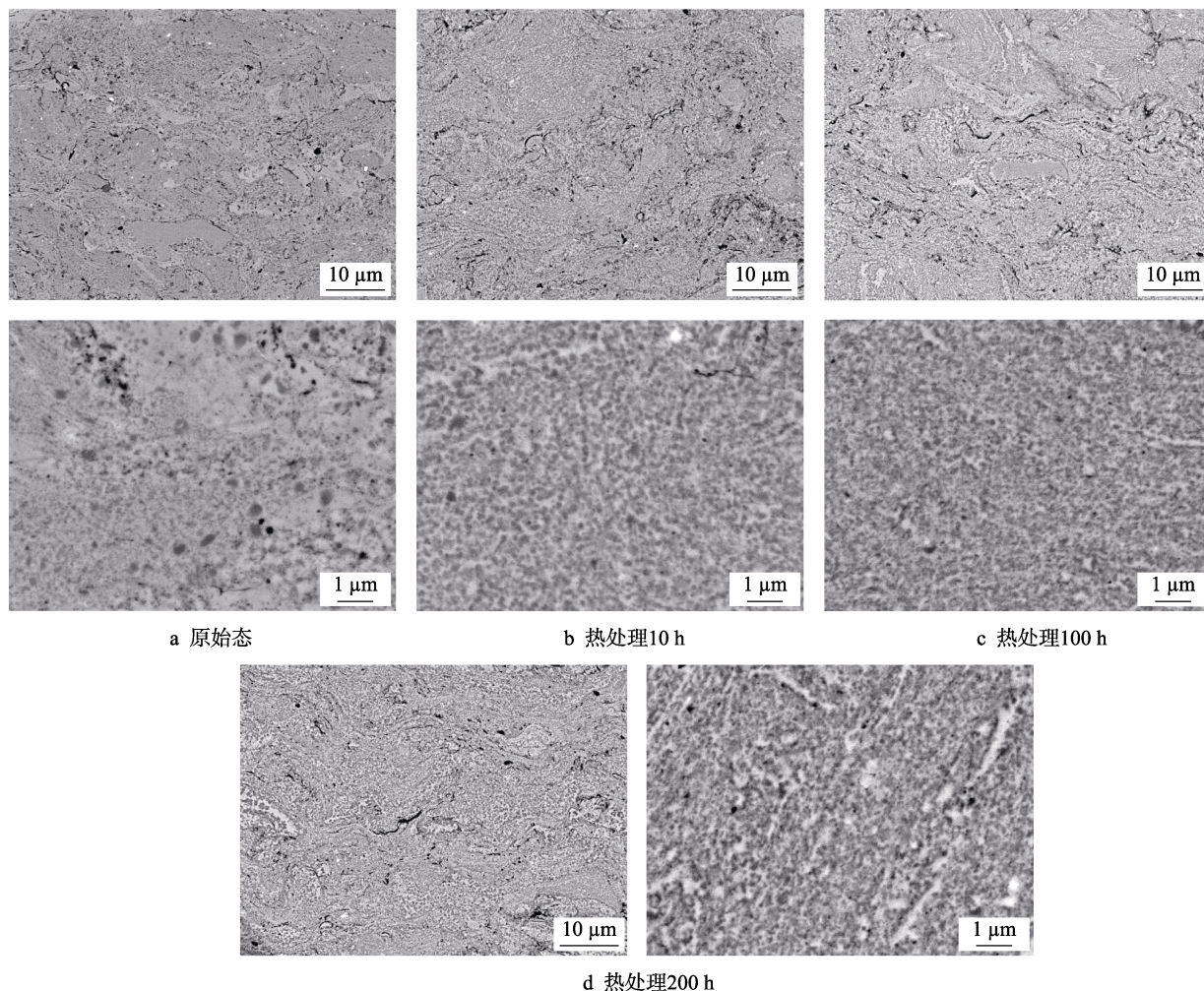


图3 纳米晶 NiCrC 涂层在 650 °C 等温热处理过程中的显微组织变化

Fig.3 Microstructure variation in nanocrystalline NiCrC coating during heat treatment at 650 °C: a) as-sprayed; c) heat treatment for 10 h; e) heat treatment for 100 h; g) heat treatment for 200 h

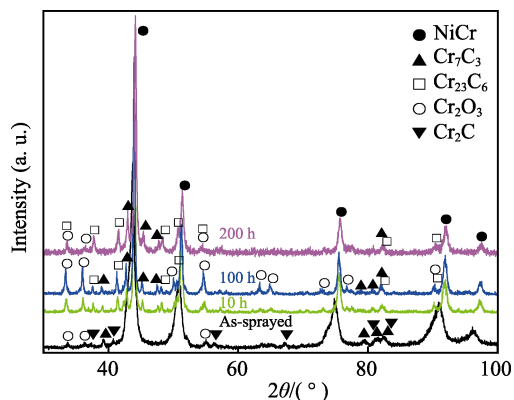


图4 纳米晶 NiCrC 涂层原始态和 650 °C 等温热处理 10、100、200 h 后的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of nanocrystalline NiCrC coating in as-sprayed state and after heat treatment at 650 °C for 50, 100 and 200 h respectively

所示。原始态纳米晶涂层的物相组成较为复杂,包括作为基体的 NiCr 固溶体相、 Cr_7C_3 、 Cr_2O_3 及一种亚稳相 Cr_2C (被喷涂焰流加热至部分熔化的颗粒,在沉积过程中发生快速冷却而形成)。

2.2 涂层在热处理过程中的物相变化

在 650 °C 热处理过程中,纳米晶 NiCrC 涂层的物相组成发生显著变化,如图 4 所示。原始状态涂层的基体是面心立方结构的过饱和 NiCr 固溶体。相比于纯 Ni,固溶体的 5 个衍射峰均存在向低衍射角方向的明显偏移。同时衍射曲线上还存在强度较弱的 Cr_7C_3 、 Cr_2O_3 及亚稳相 Cr_2C 衍射峰。保温至 10 h 过程中, NiCr 基体的衍射峰发生明显的尖锐化,这是晶粒长大和微观应变减小的结果。同时,由于脱溶引起的晶格尺寸减小,导致 NiCr 相的衍射峰向高衍射角度偏移。涂层的表面发生了氧化,相应地, Cr_2O_3 的衍射峰强度增大。涂层中生成了一种新的碳化物相 Cr_{23}C_6 ,该相也是铬碳化物中最稳定的形式,由 Cr_7C_3 结合 NiCr 基体中的 Cr 原子反应生成。衍射曲线中出现了更多 Cr_7C_3 的衍射峰,亚稳相 Cr_2C 在热处理后消失。随着加热过程的继续, NiCr 相对应的衍射峰更加尖锐化,并继续向高衍射角方向轻微偏移。保温 10 h 之后, NiCr 相的衍射峰特征变化很小,晶粒长大和脱溶过程进入一个平稳的状态。氧化反应在涂层

表面持续进行, 相应曲线中氧化物峰的强度不断增强。从衍射峰的强度比值粗略判断, 随热处理时间的延长, 由 Cr_7C_3 向 Cr_{23}C_6 的相变也逐渐接近平衡。需要指出的是, XRD 检测时, 对热处理 200 h 后的纳米涂层样品进行了打磨处理, 除去了表面暗灰色的氧化层, 旨在露出热处理后未受氧化影响的涂层组织。相应地, 在该样品的衍射曲线中, 氧化物衍射峰的数量和强度与热处理 100 h 后相比都有了减少, 但是涂层的物相组成与未除氧化层的样品, 仍保持一致, 碳化物都由 Cr_{23}C_6 和 Cr_7C_3 构成。

纳米晶粉末高温处理样品的 XRD 曲线与涂层有着一些相同的变化规律, 如图 2 所示。由于初始态球磨粉末衍射图中未显示出明显的氧化物和其他亚稳相, 且等温热处理过程处于真空封装状态, 因此没有氧化物相的变化。高温条件下, 粉末中的 NiCr 相衍射峰向尖锐化发展, 同时峰位向高衍射角移动, 生成了一种新的碳化物稳定相 Cr_{23}C_6 , 且 Cr_7C_3 仍然存在。衍射曲线的变化对应着固溶体脱溶、晶粒长大、微观应变减小以及碳化物演变的作用。

2.3 高温条件下涂层内碳化物的析出及演变

650 °C 保温过程中, 纳米晶 NiCrC 涂层发生了明显的碳化物析出及演变。在起初的 10 h 内, 微细的碳化物颗粒在金属相基体中均匀地析出, 涂层的 BSE 照片呈现出均一的衬度, 如图 3b 所示。由于 C 原子在 Ni 金属中的扩散速度 ($D_{\text{C-Ni}}^0=2.5\times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, 730~1020 °C) 远快于 Cr 原子的扩散速度 ($D_{\text{Cr-Ni}}^0=6\times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, 850~1020 °C), 因此涂层中碳化物的演变主要通过 C 原子向金属相基体扩散进行。在该阶段, 溶解的元素 (主要指 C 原子) 只扩散了较短的距离, 因此新碳化物相的形核和析出主要在靠近原有碳化物的区域内发生。涂层中碳化物的均匀析出可以归结为两个原因: 一方面, 液氮球磨过程使粉体中的 Cr 和 C 元素以固溶原子或细小碳化物颗粒的形式在金属相基体中均匀分布; 另一方面, 纳米晶涂层中的大量晶界发挥了快速扩散通道的作用, 提高了元素的扩散速度。保温 10 h 之后, 碳化物进入了缓慢演变阶段。热处理 100 h 后, 大量细小的碳化物粒子在各自所属颗粒内部趋向于重排, 并互相桥接, 呈现出近似片层状的特点。至热处理 200 h, 碳化物这种演变的特点更为明确, 之前形成的细小碳化物粒子间互相结合或桥接, 从而形成由片层状的金属相基体和碳化物交替叠加而成的层状组织特点, 如图 3c 所示。

纳米晶 NiCrC 粉末中的碳化物演变过程显示出与涂层一致的规律, 在 650 °C 保温 50 h 后, 大量细小的碳化物粒子在金属相基体中析出, 呈现出一些片层状的排列趋势, 100 h 后, 析出的细小碳化物颗粒稍许长大并互相桥接, 层状排列特征更加明显, 见图 1b—c。

纳米晶 NiCrC 粉末和涂层中的碳化物演变特征主要归因于粉体的低温球磨加工。在球磨过程中, 不断发生的断裂和冷焊导致原料粉体及构成涂层的颗粒中包含由大量形变带构成的片层状组织。当对样品进行高温热处理时, 这些形变带作为高能区, 成为碳化物优先形核析出和演变的区域。

2.4 纳米晶涂层在热处理过程中的晶粒长大

图 5 为纳米晶 NiCrC 涂层在热处理过程不同阶段的典型显微组织 TEM 明场像照片。初始态涂层大部分区域由均匀的等轴纳米晶组织构成, 其相应的选区衍射 (SAD) 花样呈多晶环, 说明涂层中各晶粒取向随机, 晶粒间由大角度晶界互相间隔。TEM 中大部分晶粒尺寸在 30~50 nm 的范围, 通过线性截线法对 135 个晶粒进行测量, 得到平均晶粒尺寸为 40.9 nm。均匀的晶粒尺寸也表明, 低温球磨 NiCrC 粉体中的纳米晶组织在 HVAF 喷涂过程中都得到很好的保留。在 650 °C 等温处理过程中, 纳米晶 NiCrC 涂层中发生了再结晶和晶粒长大现象, 10 h 后再结晶过程基本完成, 初始态时很多具有结构缺陷 (如形变孪晶) 的形变晶粒消失, 取而代之的是占据整个视场的较大尺寸的无缺陷晶粒, 其呈等轴状, 尺寸均匀。此后, 涂层的显微组织变化进入相对平稳的状态, 遵循晶粒正常长大的规律, 随加热时间的延长, 保持等轴状缓慢增长。对各涂层样品相应的 TEM 图像用线性截线法进行测量, 晶粒尺寸结果均取自不少于 200 个晶粒的平均值, 其结果随热处理时间的变化如图 6 所示。

使用晶粒生长动力学公式^[20-21] (式(1)), 对纳米晶 NiCrC 涂层晶粒度随热处理时间的变化数据进行数学拟合。

$$D^{1/n} - D_0^{1/n} = kt \quad (1)$$

式中, D 代表 t 时材料的平均晶粒尺寸, D_0 代表材料初始态的晶粒尺寸, k 代表速率常数 (与时间有关), n 代表指数常数 (≤ 0.5 , 由实验确定)。将与数据拟合最好的曲线绘制于图 6 中, 同时得到常数 n 的值为 0.11。由曲线可知, 在 650 °C 等温热处理的前 10 h, 涂层晶粒快速长大, 之后逐步进入慢速生长期。在保温 50 h 后, 涂层的平均晶粒度趋于稳定, 该稳定值约为 100 nm。

2.5 纳米晶粉末和涂层的硬度随热处理时间的变化

在 650 °C 等温热处理过程中, 纳米晶 NiCrC 粉末及涂层的硬度变化显示出相似的规律, 即硬度在初始阶段快速上升, 之后随着时间延长而逐渐趋于平稳, 如图 7、图 8 所示。涂层的初始态显微硬度值为 697.14HV₃₀₀ (加载时间 15 s, 下同), 在起初的 10 h 内, 硬度迅速提升, 然后进入缓慢增长阶段, 在热处理 100 h 后, 达到最大硬度值 801.12HV₃₀₀, 之后开始

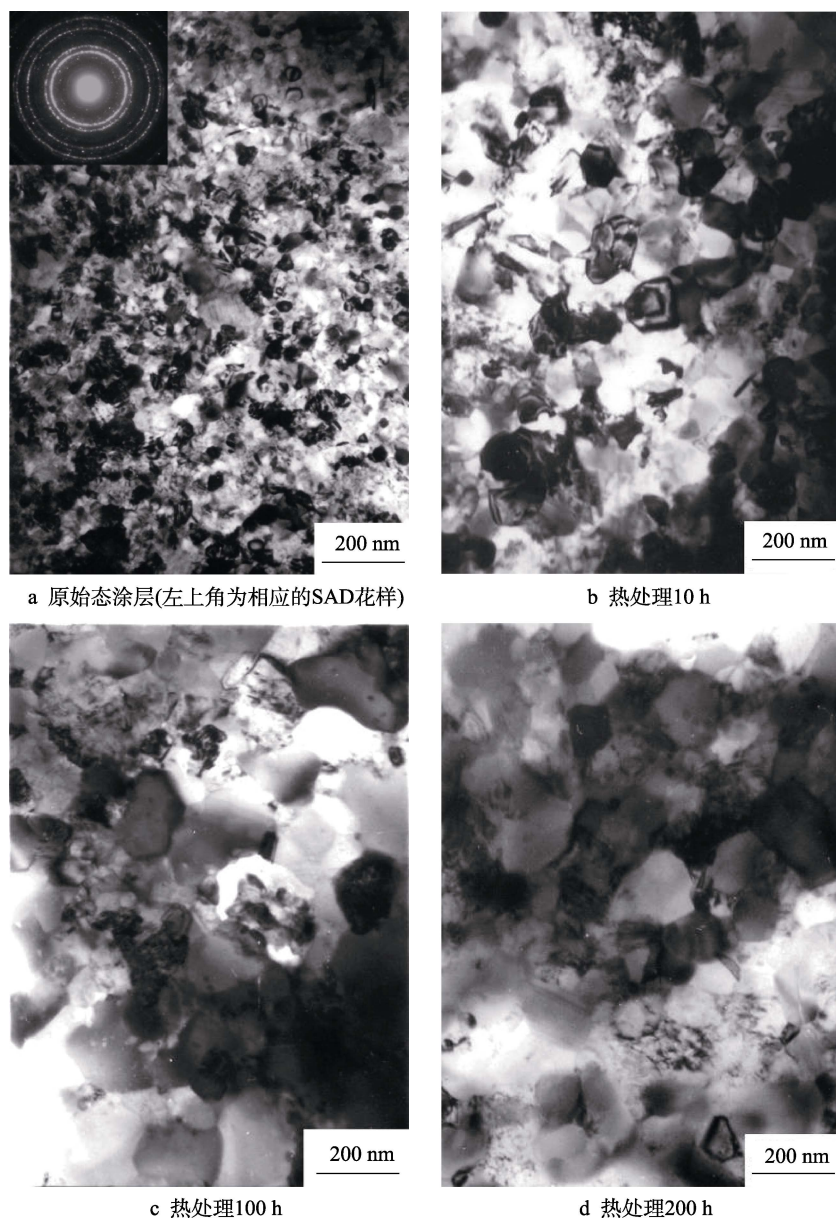


图5 650 °C等温热处理过程中纳米晶 NiCrC 涂层显微组织演变的 TEM 照片

Fig.5 TEM photos of microstructure variation in nanocrystalline NiCrC coating during heat treatment at 650 °C: a) as-sprayed (left corner is the corresponding SAD); b) heat treatment for 10 h; c) heat treatment for 100 h; d) heat treatment for 200 h

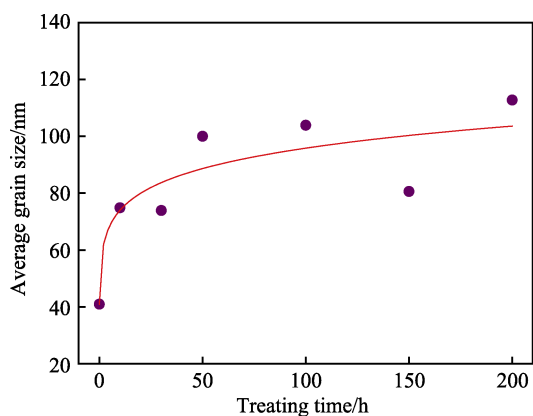


图6 纳米晶 NiCrC 涂层在 650 °C等温热处理过程中平均晶粒尺寸随时间的变化

Fig.6 Average grain size growth of nanocrystalline NiCrC coating with time during heat treatment at 650 °C

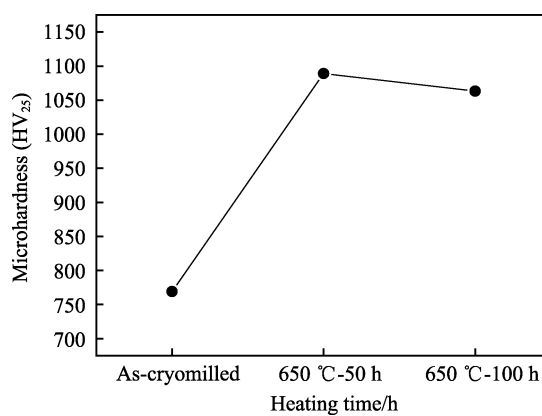


图7 纳米晶 NiCrC 粉末的显微硬度随 650 °C保温时间的变化

Fig.7 Microhardness variation of nanocrystalline NiCrC powder with time during heat treatment at 650 °C

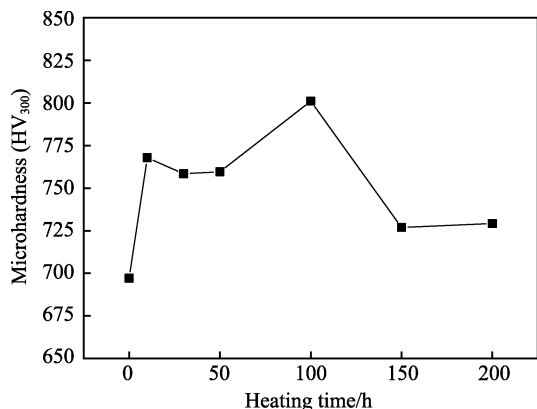


图 8 HVAF 喷涂纳米晶 NiCrC 涂层的显微硬度随 650 °C 保温时间的变化

Fig.8 Microhardness variation of nanocrystalline NiCrC coating with time during heat treatment at 650 °C

缓慢降低, 在热处理 150 h 后趋于相对稳定值 729.29HV₃₀₀。纳米晶粉末的初始硬度值为 769.03HV₂₅, 经过 650 °C 保温 50 h 后, 增高至 1089.10HV₂₅, 然后趋于稳定, 100 h 后硬度值为 1063.27HV₂₅ (15 s)。由于粉末样品颗粒尺寸 (直径平均值为 20.3 μm) 的限制, 显微硬度测试选取了较小的载荷值 (25 g), 因此硬度数值明显大于相应的涂层。虽然精准性上稍有欠缺, 但呈现出的规律仍可较好地反映纳米晶涂层硬度变化的影响因素中原材料本身的贡献。

材料的晶粒度对其机械性能有显著的影响, 屈服应力 σ_y 与晶粒度之间遵循 Hall-Petch 关系^[22], 如式(2)所示。

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (2)$$

式中, σ_0 为强度常数——摩擦应力, k 为系数, d 为材料的平均晶粒尺寸。对于加工应变不是很大的材料, 其维氏硬度值通常是屈服应力数值的 3 倍, 与其晶粒度之间也遵循 Hall-Petch 关系 (式(3))。

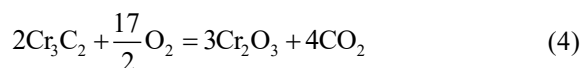
$$H_v = H_0 + k'd^{-1/2} \quad (3)$$

根据上述规律, 材料的硬度会随着晶粒尺寸的增长而降低^[14,23], 但本文中纳米晶 NiCrC 涂层显然并不遵循这种规律, 经过热处理后, 其晶粒长大的同时, 硬度值也有所增高。

第二相的析出是合金体系中常见的热力学现象, 析出相尺寸、分布及性能不同, 对材料的影响程度也不尽相同, 但通常会引起强化和硬化。HVAF 喷涂 NiCrC 涂层在原始状态下具有过饱和的固溶体合金基体, 其中的固溶原子在高温下以碳化物粒子的形式脱溶析出, 引起 NiCr 相晶格尺寸减小, 相应的 XRD 衍射峰发生位移和尖锐化。大量细小弥散的硬质相颗粒在金属基体中析出, 将显著提高材料的硬度。铬的碳化物通常以三种形式存在, 分别是 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 和 Cr_{23}C_6 , 它们的热稳定性可通过标准生成自由能来判定。其中 Cr_{23}C_6 最稳定, 由于其 Cr 含量最高, 因此 Cr_{23}C_6 也是低碳高铬合金中的碳化物在高温环境

中存在的最终稳定形式。在热处理过程中, 碳化铬类物相的结构转变遵循 $\text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 的顺序, 同时伴随着体积百分比的变化, 这些转变无疑会影响材料的性能^[24], 这也可以解释本文 NiCrC 涂层中由 Cr_7C_3 向 Cr_{23}C_6 的相变现象。根据化学分析结果, 本文 NiCrC 合金中 C 含量为 1.86%。假设所有的 C 元素均与合金中的 Cr 元素结合生成 Cr_7C_3 , 则合金中的物相组成体积分数约为 74.8%NiCr-25.2% Cr_7C_3 。高温时涂层中的碳化物发生了 $\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 转变。假设热处理后所有的碳化物均以 Cr_{23}C_6 的形式存在, 则材料的物相组成体积分数将变为 61.7%NiCr-38.3% Cr_{23}C_6 。该碳化物相变引起硬质相的含量显著增多, 这也是纳米晶 NiCrC 涂层硬度值在热处理后发生升高的原因之一。

热喷涂涂层的显微组织非常复杂, 对其在热处理前后硬度变化的解释也有多种理论。He 和 Lavernia 等^[13]利用 HVOF 喷涂技术制备了纳米晶 75% Cr_3C_2 -25%NiCr 涂层, 在空气环境中加热 8 h 后, 涂层硬度值发生了明显的变化, 由初始值 1020HV₃₀₀ 增至 1240HV₃₀₀。原因是在热处理过程中, 涂层发生了内氧化现象, 大量纳米尺度氧化物 Cr_2O_3 颗粒形成和弥散析出, 反应遵循方程式(4)。



Matthews 和 Hyland 等^[5]分别对采用 HVOF 和 HVAF 技术喷涂的两种 75% Cr_3C_2 -25%NiCr 涂层在 900 °C 下进行了长达 60 d 的热处理实验, 实验环境包括空气和氩气气氛。结果表明, 由于涂层在空气环境热处理过程中发生了内氧化, 两种样品的显微硬度值均高于在氩气环境中热处理的硬度值。本文中喷涂喂料采用 NiCrC 合金粉末, 根据其显微组织特点和较低的碳化物含量 (20%) 推断, 在喷涂及后续的热处理过程中, 合金中的金属相基体优先氧化, 并在涂层表面生成致密氧化膜。根据 XRD 分析结果可知, 由于该合金优异的抗氧化性能, 涂层在热处理过程中没有发生明显的内氧化。根据真空热处理的纳米晶 NiCrC 粉末的硬度变化特点, 可进一步排除内氧化机制对 NiCrC 涂层硬度变化的适用性。该研究^[5]还提到, 虽然利用 HVAF 技术制备的涂层中保留着更高含量的碳化物相, 但其硬度却低于 HVOF 技术制备的同成分涂层。这种现象与 Zimmermann 和 Kreye^[25]在其研究工作中所得的结果正好相反。后者利用三种不同的 HVOF 工艺制备了 75% Cr_3C_2 -25%NiCr 涂层, 发现涂层的硬度与涂层中保留的碳化物含量成一致性规律: 碳化物含量越高, 涂层的硬度就越高。前者^[5]把两种涂层原始状态下的硬度差异, 归结于涂层金属相基体的强化机制。在热喷涂过程中, 喂料粉体中的碳化物受热发生溶解, 温度不同, 溶解程度不同, 引起的合金基体固溶强化程度也有差异。在加热初始阶段, 基体固溶强化效应的减弱, 导致涂层硬度出现显

著下降。之后,由于发生了碳化物的析出和生长演变,致使涂层的硬度逐渐恢复,并有所提升,最终达到一个稳定的硬度值。

与氧气助燃的HVOF喷涂工艺相比,HVAF技术主要的特点之一就是焰流温度较低。该特点可使喷涂的粉末主要以未发生熔化的固体状态沉积,形成涂层,从而有效地减少了以往热喷涂过程中,由于温度过高所引起的一系列氧化和碳化物的脱碳等问题^[8,26]。本实验采用HVAF技术,且实验材料NiCrC合金中碳化物含量相对较少。因此在喷涂过程中,材料内部所发生的碳化物相溶解可以忽略。NiCrC涂层的合金相基体具有过饱和的固溶度,主要是在气雾化制粉过程及低温球磨过程中所产生。与利用HVOF工艺制备的具有高碳化物含量的金属陶瓷涂层相比,NiCrC涂层中由于碳化物溶解,产生的基体强化程度微弱。这也可以解释在热处理的初期阶段,NiCrC涂层的硬度值没有出现下降的现象。

综上所述,纳米晶NiCrC涂层在高温环境下的硬度变化现象是材料内部各种物相组织演变共同作用的结果,主要包括:1)金属相基体的脱溶以及回复、再结晶和晶粒长大;2)碳化物(Cr_xC_y)的析出、相变和后续生长变化。金属相基体的变化将导致涂层的软化,但细小碳化物颗粒的析出和相变所引起的体积分数增加,不但弥补了由晶粒长大等造成的软化,而且进一步提升了涂层的整体硬度。此外,涂层的孔隙率也会影响其硬度值。鉴于本文中NiCrC涂层具有极低的孔隙率(<0.5%),且热处理前后无明显变化,所以不予讨论。

3 结论

对HVAF喷涂低温球磨粉末制备的纳米晶NiCrC涂层在650℃空气环境中进行了长达200 h的热处理实验,并对其显微组织和硬度变化进行了研究。纳米晶NiCrC涂层具有均匀致密的微观组织结构,其纳米晶金属相基体中弥散分布着细小的碳化物颗粒。在高温条件下,纳米晶涂层发生了再结晶和晶粒长大,并伴随有合金基体的脱溶及碳化物的析出、相变和后续生长等现象。涂层显示出优良的高温热稳定性,在650℃保温50 h后,晶粒尺寸达到稳定值100 nm左右。

高温过程中,涂层的硬度总体有所提升,由初始的697HV₃₀₀先升高至最大值801HV₃₀₀,而后降至相对稳定值729HV₃₀₀左右。纳米晶NiCrC涂层在650℃热处理过程中的硬度变化是金属相基体和碳化物演变共同作用的结果。合金相的脱溶、回复、再结晶和晶粒长大大会导致涂层基体的软化,但细小碳化物颗粒的析出以及由相变($\text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$)引起的体积分数增加,不但补偿了金属基体的软化,而且使涂层的整体硬度有所提高。

参考文献:

- [1] STRINGER J. Coatings in the electricity supply industry: Past, present, and opportunities for the future[J]. Surface and coatings technology, 1998, 108-109(1-3): 1-9.
- [2] SIDHU T S, PRAKASH S, AGRAWAL R D. Characterisations of HVOF sprayed NiCrBSi coatings on Ni- and Fe-based superalloys and evaluation of cyclic oxidation behaviour of some Ni-based superalloys in molten salt environment[J]. Thin solid films, 2006, 515(1): 95-105.
- [3] SIDHU T S, PRAKASH S, AGRAWAL R D. Hot corrosion performance of a NiCr coated Ni-based alloy[J]. Scripta materialia, 2006, 55(2): 179-182.
- [4] BRANAGAN D J, BREITSAMETER M, MEACHAM B E, et al. High-performance nanoscale composite coatings for boiler applications[J]. Journal of thermal spray technology, 2005, 14(2): 196-204.
- [5] MATTHEWS S, HYLAND M, JAMES B. Microhardness variation in relation to carbide development in heat treated Cr_3C_2 -NiCr thermal spray coatings[J]. Acta materialia, 2003, 51(14): 4267-4277.
- [6] HAMATANI H, ICHIYAMA Y, KOBAYASHI J. Mechanical and thermal properties of HVOF sprayed Ni based alloys with carbide[J]. Science and technology of advanced materials, 2002, 3(4): 319-326.
- [7] 王钊. 热喷涂纳米涂层 20 年回顾与展望[J]. 表面技术, 2016, 45(9): 1-9.
WANG You. Review and prospects for 20-year development of thermal sprayed nanocoatings[J]. Surface technology, 2016, 45(9): 1-9.
- [8] 王大锋, 马冰, 马良超, 等. WC 颗粒尺寸对超音速火焰喷涂 WC-10Co4Cr 涂层组织及力学性能的影响[J]. 粉末冶金技术, 2019, 37(6): 434-443.
WANG Da-feng, MA Bing, MA Liang-chao, et al. Effect of WC grain size on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC-10Co4Cr coatings[J]. Powder metallurgy technology, 2019, 37(6): 434-443.
- [9] YAO H L, WANG H T, BAI X B, et al. Improvement in mechanical properties of nano-structured HA/TiO₂ multilayer coatings deposited by high velocity suspension flame spraying (HVSFS)[J]. Surface and coatings technology, 2018, 342: 94-104.
- [10] 邓子谦, 殷建安, 刘敏, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积用 YSZ 粉末制备及涂层表征[J]. 湘潭大学学报(自然科学版), 2019, 41(6): 52-60.
DENG Zi-qian, YIN Jian-an, LIU Min, et al. Preparation of YSZ powder for plasma spraying-physical vapor deposition and its coating characterization[J]. Journal of Xiangtan University (natural science edition), 2019, 41(6): 52-60.
- [11] MYALSKA H, LUSVARGHI L, BOLELLI G, et al. Tribological behavior of WC-Co HVAF-sprayed composite coatings modified by nano-sized TiC addition[J]. Surface and coatings technology, 2019, 371: 401-416.
- [12] ZHAO X, AN Y, HOU G, et al. Preparation and tribological properties of plasma sprayed nano and micro-structure alumina-reinforced CuAl composite coatings[J]. Tribology international, 2016, 101: 255-263.

- [13] HE J, LAVERNIA E J. Precipitation phenomenon in nanostructured Cr_3C_2 -NiCr coatings[J]. Materials science and engineering A, 2001, 301(1): 69-79.
- [14] LEWANDOWSKA M, KURZYDLOWSKI K J. Thermal stability of a nanostructured aluminium alloy[J]. Materials characterization, 2005, 55(4-5): 395-401.
- [15] CHUNG K, RODRIGUEZ R, LAVERNIA E, et al. Grain growth behavior of cryomilled INCONEL 625 powder during isothermal heat treatment[J]. Metallurgical and materials transactions A, 2002, 33(1): 125-134.
- [16] GHADAMI F, ZAKERI A, AGHDAM A S R, et al. Structural characteristics and high-temperature oxidation behavior of HVOF sprayed nano- CeO_2 reinforced NiCoCrAlY nanocomposite coatings[J]. Surface and coatings technology, 2019, 373: 7-16.
- [17] KUMAR M, SINGH H, SINGH N. Effect of increase in nano-particle addition on mechanical and microstructural behaviour of HVOF and cold-spray Ni-20Cr coatings on boiler steels[J]. Materials today: Proceedings, 2020, 21: 2035-2042.
- [18] MI P, ZHAO H, WANG T, et al. Sliding wear behavior of HVOF sprayed WC-(nano-WC-Co) coating at elevated temperatures[J]. Materials chemistry and physics, 2018, 206: 1-6.
- [19] 王铀, 刘勇, 周飞飞, 等. 热喷涂纳米结构热障涂层的高温长效服役性能研究进展[J]. 航空制造技术, 2019, 62(21): 14-21.
- WANG You, LIU Yong, ZHOU Fei-fei, et al. Research progress on high temperature and long service performance of thermal sprayed nanostructured thermal barrier coatings[J]. Aeronautical manufacturing technology, 2019, 62(21): 14-21.
- [20] MALOW T R, KOCH C C. Grain growth in nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition[J]. Acta materialia, 1997, 45(5): 2177-2186.
- [21] LIU F, YANG G, WANG H, et al. Nano-scale grain growth kinetics[J]. Thermochimica acta, 2006, 443(2): 212-216.
- [22] MEYERS M A, MISHRA A, BENSON D J. Mechanical properties of nanocrystalline materials[J]. Progress in materials science, 2006, 51(4): 427-556.
- [23] HU W, LI M, FUKUMOTO M. Preparation and properties of HVOF NiAl nanostructured coatings[J]. Materials science and engineering: A, 2008, 478(1-2): 1-8.
- [24] LAI G Y. Factors affecting the performances of sprayed chromium carbide coatings for gas-cooled reactor heat exchangers[J]. Thin solid films, 1979, 64(2): 271-280.
- [25] ZIMMERMANN S, KREYE H. Chromium carbide coatings produced with various HVOF spray systems[C]// Thermal spray: Practical solutions for engineering problems. USA: ASM International, 1996: 147-152.
- [26] VERSTAK A, BARANOVSKI V. Deposition of carbides by activated combustion HVOF spraying[C]// Thermal solution: Advances in technology and application. Osaka: DVS-German Welding Society, 2004: 551-555.

(上接第 80 页)

- [19] HUANG W, HOU B, LIU M, et al. Improvement in tribological performances of magnesium alloy using amide compounds as lubricating additives during sliding[J]. Tribology letters, 2005, 18(4): 445-451.
- [20] 赵畅畅, 陈闽杰, 丘晖饶. 合成润滑油基础油的红外光谱分析与特征峰辨识[J]. 润滑与密封, 2013, 38(10): 102-104.
- ZHAO Chang-chang, CHEN Min-jie, QIU Hui-rao. Infrared spectrograms analysis and typical absorption peaks identification of synthetic lubricants[J]. Lubrication engineering, 2013, 38(10): 102-104.
- [21] 夏迪, 陈国需, 程鹏, 等. 二烷基二硫代氨基甲酸钼作为润滑油添加剂的性能研究[J]. 石油学报(石油加工), 2016, 32(1): 125-131.
- XIA Di, CHEN Guo-xu, CHENG Peng, et al. Performance research of molybdenum dialky dithiocarbamate as additive in lubricant[J]. Acta petrolei sinica (petroleum processing section), 2016, 32(1): 125-131.
- [22] YAN L, YUE W, WANG C B, et al. Comparing tribological behaviors of sulfur- and phosphorus-free organomolybdenum additive with ZDDP and MoDTC[J]. Tribology international, 2012, 53: 150-158.
- [23] 段庆华, 刘端. 丁二酰亚胺与 ZDDP 的相互作用及对油品分散性能的影响[J]. 石油炼制与化工, 1992(5): 64-69.
- DUAN Qing-hua, LIU Duan. The interaction between succinimide and ZDDP and the effect of ZDDP on dispersive ability of succinimide[J]. Petroleum processing and petrochemicals, 1992(5): 64-69.
- [24] 张润香, 刘功德, 曹聪蕊, 等. ZDDP 热稳定性及其对抗磨性能的影响[J]. 润滑油, 2012, 27(6): 29-34.
- ZHANG Run-xiang, LIU Gong-de, CAO Cong-rui, et al. Thermal stability of zinc dialkyldithiophosphates and its influence on antiwear performance[J]. Lubricating oil, 2012, 27(6): 29-34.
- [25] 叶红, 武志强. 内燃机油用减摩剂及其复配规律[J]. 润滑与密封, 2005, 11(6): 122-126.
- YE Hong, WU Zhi-qiang. Friction modifiers and the rules of interactions among additives used in engine oils[J]. Lubrication engineering, 2005, 11(6): 122-126.
- [26] UNNIKRISHNAN R, JAIN M C, HARINARAYAN A K, et al. Additive-additive interaction: an XPS study of the effect of ZDDP on the AW/EP characteristics of molybdenum based additives[J]. Wear, 2002, 252(3): 240-249.
- [27] DE BARROUSBOUCHET M I, MARTIN J M, LEMOGNE T, et al. Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by MoDTC and ZDDP additives[J]. Tribology international, 2005, 38(3): 257-264.
- [28] MORINA A, NEVILLE A. Understanding the composition and low friction tribofilm formation/removal in boundary lubrication[J]. Tribology international, 2007, 40(10): 1696-1704.