

Ni60 与 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的机械和热冲击性能对比研究

赵青山¹, 宋学平¹, 李来军¹, 曹文辉¹, 柴廷玺²

(1. 兰州石化职业技术大学 机械工程学院, 兰州 730060;

2. 兰州城市学院 培黎机械工程学院, 兰州 730070)

摘要:目的 合理选择涂层材料,以提高 5CrNiMo 热作模具的使用寿命。方法 采用超音速火焰喷涂制备 Ni60 和 NiCr-Cr₃C₂ 涂层,对比研究 2 种粉末所获涂层的微观组织结构、力学性能及机械冲击和热冲击性能。结果 Cr₃C₂ 硬质颗粒可大幅度提高涂层的硬度,在喷涂过程中,Cr₃C₂ 硬质颗粒在撞击过程中具有更高的压应力,促进了喷丸效应,使 20%NiCr-80%Cr₃C₂ 涂层内部及与基体结合界面无明显裂纹。因而,与 Ni60 涂层相比,20%NiCr-80%Cr₃C₂ 涂层具有较高的表面显微硬度(818.9HV)和结合强度(64.04 MPa)。机械冲击试验后,20%NiCr-80%Cr₃C₂ 涂层因具有优异的力学性能,被冲击区域的宏观裂纹较少,且未发生明显剥落。2 种涂层机械冲击失效的主要机理为高载荷冲击所致的涂层塑性损伤与断裂。由于 20%NiCr-80%Cr₃C₂ 涂层中存在大量的 Cr₃C₂ 脆性相,使其同时发生次要的脆性断裂。100 次循环热冲击后,2 种涂层均未发生剥落,但 Ni60 涂层表面呈黑蓝色和凹凸不平,表明 NiCr-Cr₃C₂ 涂层具有更好的抗热冲击能力。结论 20%NiCr-80%Cr₃C₂ 涂层具有更优的微观组织、力学性能、机械冲击和热冲击性能。

关键词: 涂层; HVOF; 模具钢; 机械冲击; 热冲击

中图分类号: TH117.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)04-0436-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.04.040

Comparative Study on Mechanical Impact and Thermal Shock Properties of Ni60 and NiCr-Cr₃C₂ Coatings

ZHAO Qing-shan¹, SONG Xue-ping¹, LI Lai-jun¹, CAO Wen-hui¹, CHAI Ting-xi²

(1. School of Mechanical Engineering, Lanzhou Petrochemical University of Vocational Technology, Gansu Lanzhou 730060, China; 2. Peili School of Mechanical Engineering, Lanzhou City University, Gansu Lanzhou 730070, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the service life of hot-work dies (5CrNiMo) by selecting coating material reasonably. Ni60 and NiCr-Cr₃C₂ coatings were prepared through the supersonic flame spraying technology, and the microstructure,

收稿日期: 2022-04-09; 修订日期: 2022-08-29

Received: 2022-04-09; Revised: 2022-08-29

基金项目: 甘肃省自然科学基金项目(17JR5RA006); 甘肃省高等学校创新能力提升项目(2019A-198); 甘肃省高等学校科研项目(2020A-128); 甘肃省重点人才项目(2020-0623-RCC-0463)

Fund: Gansu Natural Science Foundation Project (17JR5RA006); The Innovation Capacity Improvement Project for Colleges and Universities in Gansu Province (2019A-198); Scientific Research Project of Colleges and Universities in Gansu Province (2020A-128); Key talent project of Gansu Province (2020-0623-RCC-0463)

作者简介: 赵青山(1987—),男,硕士,讲师,主要研究方向为焊接工艺和表面工程。

Biography: ZHAO Qing-shan (1987-), Male, Master, Lecturer, Research focus: bonding technology and surface engineering.

引文格式: 赵青山, 宋学平, 李来军, 等. Ni60 与 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的机械和热冲击性能对比研究[J]. 表面技术, 2023, 52(4): 436-445.

ZHAO Qing-shan, SONG Xue-ping, LI Lai-jun, et al. Comparative Study on Mechanical Impact and Thermal Shock Properties of Ni60 and NiCr-Cr₃C₂ Coatings[J]. Surface Technology, 2023, 52(4): 436-445.

mechanical properties, mechanical impact and thermal shock properties of those coatings were studied. It was found that the two powders were spherical and the particle size ranged from 15 μm to 45 μm , which met the basic requirements of supersonic flame spraying. After spraying, the Ni60 coating had a compact structure without obvious cracks, and the porosity and surface roughness of the coating were 1.05% and 0.106 μm , respectively. However, there were many microcracks at the interface between the coating and matrix. Compared with the Ni60 coating, the porosity and surface roughness of the NiCr-Cr₃C₂ coating were slightly higher (3.08 % and 0.147 μm , respectively), while there were no obvious cracks in the coating and the interface between NiCr-Cr₃C₂ coating and the matrix, indicating that the mechanical bite between NiCr-Cr₃C₂ coating and the matrix was stronger. During the spraying process, Cr₃C₂ hard particles had higher compressive stress in the impact process, which promoted the shot peening effect. And there was no obvious cracks in the interior of the coating and interface of the 20% NiCr-80% Cr₃C₂ coating and matrix. Therefore, 20% NiCr-80% Cr₃C₂ coating had higher surface microhardness (818.9HV) and bonding strength (64.04 MPa) than Ni60 coating (611.1HV and 34.89 MPa, respectively). After the mechanical impact test, the cracks in these two kinds of coatings were basically the same (surface arc crack and transverse crack), and their failure mechanisms were plastic deformation and fracture of the coating caused by high load impact. When the arc crack and transverse crack were connected, spalling failure occurred. From the perspective of coating peeling, the interface between Ni60 coating and matrix produced a lot of cracking, and a large chunk of coating directly peeled off from the matrix, indicating that the failure mechanism of Ni60 coating was the failure of binding force, while the impact surface of NiCr-Cr₃C₂ coating had only a few peeling holes, indicating that the failure mechanism of NiCr-Cr₃C₂ coating was cohesion failure. This was mainly due to the presence of a large amount of Cr₃C₂ brittle phase in 20% NiCr-80% Cr₃C₂ coating, which caused secondary brittle fracture simultaneously. After 100 cycles of thermal shock experiment, neither of these two coatings peeled off. The oxide layer was generated at the interface between the Ni60 coating and the matrix. Although the oxide layer replaced the microcrack at the interface between the Ni60 coating and the matrix, the bonding between the coating and the matrix was not improved, and it could be found that there were microcracks in the oxide layer. The NiCr-Cr₃C₂ coating and matrix interface also showed an oxide layer after 100 thermal shock cycle tests, but the oxide layer was continuous and compacted, and combined well with both the matrix and coating, which showed better thermal shock resistance. It was also found that the surface of Ni60 coating was black blue and uneven, which also indicated that NiCr-Cr₃C₂ coating had better thermal shock resistance. Thus, the 20%NiCr-80%Cr₃C₂ coating has better microstructure, mechanical properties, mechanical impact and thermal shock properties.

KEY WORDS: coating; HVOF; die steel; mechanical impact; thermal shock

热作模具钢常用于金属热变形加工领域,如热锻模、热墩模、压铸模等。热作模具在服役过程中常遭受高压、高温、氧化和热冲击等作用,使其失效和破坏主要发生在模具的表面和近表面。因此,其表面的力学性能、抗氧化性能、机械冲击和热冲击性能决定着模具的使用寿命^[1-3]。为改善热作模具的表面性能,常采用物理气相沉积技术(PVD)和化学气相沉积技术(CVD),通过氮、硫、碳元素的表面扩渗进行改性^[4-5]。研究表明,扩渗元素通过与热作模具钢中的Fe元素反应形成硬质相,从而显著提高渗层的表面性能。然而,实现这种扩渗反应的条件相对苛刻,需要真空、高温等环境,而且会产生一定的废液,并危害环境。最重要的是,扩渗层性能的提高是在降低模具钢自身力学性能的基础上,且扩渗反应耗时通常为数小时,渗层厚度仅为几个微米,在高应力服役工况下极易发生氧化和剥落等问题,造成模具的过早失效。

热喷涂工艺因操作简单,喷涂材料种类繁多,沉积效率高,且涂层厚度范围广(几十微米至几百微米),被广泛认可并应用在各种表面防护领域^[6-9]。崔

永静等^[10]采用爆炸喷涂法制备了35NiCr-Cr₃C₂涂层,并发现其在高温(750℃)和室温(强制水冷)循环条件下经50次的热冲击试验后,因涂层表面形成了NiCr的氧化物,有效提高了基体的抗热冲击性能。曹玉霞等^[11]考察了空气等离子喷涂NiCr-Cr₃C₂涂层在700、800、900℃时快速冷却条件下(水冷)涂层的抗热震性能,结果表明,由于NiCr-Cr₃C₂涂层与Ni基高温合金基体的热膨胀系数匹配良好,经过10次冷热循环后,涂层仍未发生明显开裂或脱落等现象。贾利军等^[12]采用火焰喷涂制备了Ni60涂层,并对其进行了电接触强化处理,然后对比了强化处理前后涂层在600℃-室温(水冷)循环条件下的抗热震性能。结果表明,由于强化处理提高了Ni60涂层与基体的结合力,试验过程中强化处理后涂层出现裂纹、剥落的热震次数分别为热喷涂Ni60涂层的2.45倍和3.64倍。汤鹏君等^[13]分别在316L和38CrMoAl基体上制备了NiCr-Cr₃C₂涂层,发现不同基体上2种涂层的机械冲击失效形式相同,主要为涂层中硬质颗粒剥脱和层间开裂。此外,因316L基体硬度更高,

沉积粒子变形更加充分,使涂层具有高的结合强度和低的孔隙率,在 600 ℃-空冷条件下,循环 102 次后,38CrMoAl 基体与涂层界面处出现连续扩展的裂纹,而 316L 基体与涂层界面处部分区域仍呈现紧密结合状态,仅部分结合处发生不连续扩展裂纹。以上研究表明,涂层的微观组织结构、力学性能、涂层和基体间的热失配应力等特性对涂层的机械冲击和热冲击性能影响显著。目前,关于 NiCr-Cr₃C₂ 和 Ni60 合金这 2 种传统涂层的研究多集中在其力学性能、高温摩擦和耐腐蚀性能等方面^[14-16],少数有关热冲击性能的研究也主要是高温-急冷(600 ℃以上-水冷)循环下的快速冷却行为。对于 Al 和 Zn 等低熔点合金的热挤压模或压铸模,其挤压过程或浇注到开模的冷却速率相对较慢,且工作表面温度不超过 550 ℃,对这类模具在相应工况下的热冲击行为研究报道还非常少。此外,对于这 2 种传统涂层机械冲击性能的研究更是鲜有报道。

本文以 Ni60 合金和 NiCr/Cr₃C₂ 金属陶瓷粉末为喷涂喂料,采用 HVOF 技术在 5CrNiMo 热作模具钢基体上分别制备了涂层,系统对比研究了 2 种涂层的微观组织结构、力学性能,并着重探讨了涂层的相结构和力学性能对其机械冲击和热冲击性能的影响,为 5CrNiMo 热作模具钢的表面改性和涂层的合理选择提供了理论依据。

1 试验

1.1 涂层制备

以尺寸为 150 mm×150 mm×10 mm 的热作模具钢(5CrNiMo)为基体材料。将基材表面打磨平整,并除去油污,随后进行喷砂处理以备喷涂使用。喷涂粉末为 Ni60 粉末和 20%NiCr-80%Cr₃C₂(包覆型)粉末。采用 JP8000 型 HVOF 喷涂设备在优化的喷涂参数下(见表 1)制备涂层,喷涂燃料为航空煤油,助燃气体为高压氧气,送粉气体为氮气。

表 1 HVOF 喷涂参数
Tab.1 HVOF spray parameters

| Parameter | Value |
|--|--------|
| Nitrogen carrier gas flow/(L·min ⁻¹) | 104.17 |
| Oxygen flow/(L·min ⁻¹) | 869.50 |
| Powder feed rate/(g·min ⁻¹) | 38 |
| Gun speed/(mm·s ⁻¹) | 300 |
| Spraying distance/cm | 16 |

1.2 涂层测试

将涂层试样用电火花线切割加工成试验所需尺寸。选用维氏显微硬度计(HV-1000)在施加载荷为

5 N、保压时间为 10 s 条件下测定涂层的表面显微硬度,其值为随机选取 10 处所测的平均值。利用万能试验机(WE-300),按照 GB/T 8642—2002 规定,在拉伸速率为 2 mm/min 条件下表征涂层的结合强度,取 3 次拉伸试验结果的平均值。选取放大倍数为 500 的涂层截面背散射照片,用图像分析软件(Image Pro Plus 6.0)统计涂层的孔隙率,每组试验选取 10 个不同位置,并求平均值。采用激光共聚焦显微镜(LSM-800)测试喷涂涂层的粗糙度。采用纳米压痕仪(TTX-NHT3)测定涂层和基体的弹性模量,每组试样重复 10 次,并取平均值。分别利用激光闪光法导热仪(LFA427, NETZSCH)和膨胀计(DIL402PC, NETZSCH)测定试样的热导率和热膨胀系数。本研究所用的平均杨氏模量、热导率和热膨胀系数见表 2。采用自制的冲击试验机,在室温下将不锈钢球(1 000 g)置于距待测涂层样品 200 mm 高处,通过不锈钢球连续冲击涂层,以测试涂层的冲击性能,其试验结果为 10 次的平均值。采用氩气保护的真空管式炉测试涂层的热冲击性能。真空管式炉以 10 ℃/min 的速度由室温逐步升至 550 ℃,并保温 10 min,然后以同样的速度降至 250 ℃,再保温 10 min,最后再次升至 550 ℃,并保温 10 min。以上述过程为 1 次完整热循环,涂层试样经 100 次热循环后,随炉冷却至室温。采用 ANSYS 软件通过有限元模拟的方法分别计算机械冲击和热冲击过程中 2 种涂层的等效应力分布和涂层与基体界面处的热应力分布,构建的三维数值模型包括 5 mm×5 mm×5 mm 的基体和 200 μm 厚的涂层,具体物理参数见表 2。采用 X 射线衍射仪(D/max-2400 型)、光学显微镜(Nicon-300 型)和附带能谱仪(EDS)的场发射扫描电子显微镜(SEM,JSM-6700F 型)表征喷涂涂层及经热循环处理后涂层的物相结构、微观组织结构及特征区域元素分布。

表 2 涂层和 5CrNiMo 基体的物理性能
Tab.2 Physical properties of coatings and 5CrNiMo substrate

| Materials | Young's modulus/GPa | Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹) | Thermal expansion/(10 ⁻⁵ K ⁻¹) |
|---|---------------------|--|---|
| Ni60 coating | 213 | 14 | 1.20 |
| NiCr-Cr ₃ C ₂ coating | 240 | 37 | 1.07 |
| 5CrNiMo substrate | 209.7 | 44 | 1.25 |

2 结果和讨论

2.1 喷涂粉末及涂层微观组织与形貌

Ni60 和 NiCr-Cr₃C₂ 喷涂粉末的 SEM 形貌如图 1 所示。可以看出,2 种粉末均呈球形,从而保证了喷涂粉末良好的流动性,为粉末稳定地进入焰流中心并

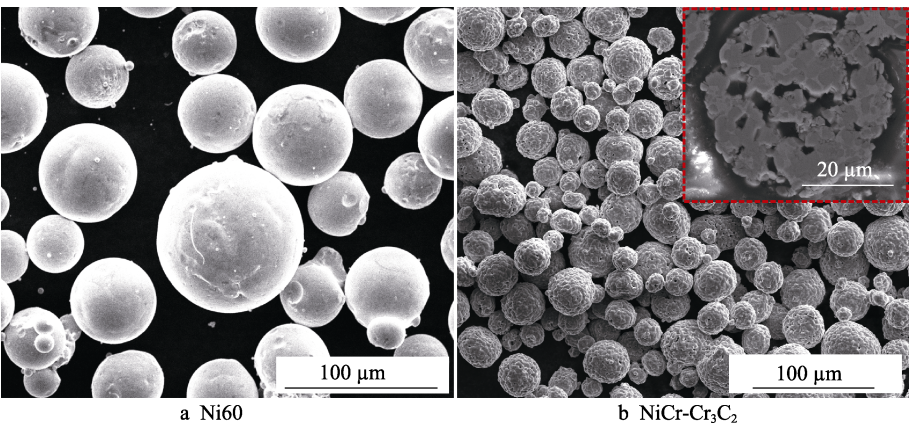


图 1 2 种喷涂粉末的微观形貌
Fig.1 SEM micrographs for two kinds of sprayed powders

充分、均匀地熔化起到保障。此外, 20% NiCr-80 % Cr₃C₂ 为包覆型粉末, 能有效降低 Cr₃C₂ 硬质颗粒在焰流中的脱碳现象。表 3 为 2 种喷涂粉末的物理性能, 可以看出, 2 种粉末的流动性好, 粒径均在 15~45 μm, 符合超音速火焰喷涂对喷涂粉末的基本要求。

表 3 喷涂粉末物理性能
Tab.3 Physical properties of sprayed powders

| Physical properties | Ni60 powders | NiCr-Cr ₃ C ₂ powders |
|--|--------------|---|
| Apparent density/(g·cm ⁻³) | 4.19 | 4.52 |
| Tap density/(g·cm ⁻³) | 4.51 | 4.75 |
| Flowability/(s·50 ⁻¹ ·g ⁻¹) | 16.19 | 18.11 |
| Particle size distribution/μm | 17-45 | 20-40 |

Ni60 涂层截面的微观组织及形貌照片如图 2a 所示。由图 2a1 可以看出, 由于 Ni60 粉末在喷涂过程中熔化较为充分, 涂层结构致密, 内部无明显裂纹。经 Image Pro Plus 6.0 图像分析软件和激光共聚焦显微镜测定, 该涂层孔隙率为 1.05%, 表面粗糙度为 0.106 μm。观察图 2a2 可以发现, 在涂层与基体结合界面存在多处微裂纹, 这表明 Ni60 涂层与基体的界面结合较差, 为机械咬合。分析 Ni60 涂层 XRD 图谱 (图 2a3) 可知, 该涂层的物相主要包括 FeNi₃ 固溶体相和 CrB₂、Cr₂₃C₆ 和 Cr₃Ni₂Si 等富 Cr 的硬质相。由此可见, Ni60 涂层的组织结构主要为 FeNi₃ 的固溶体上分布着富 Cr 的增强相。图 2b 为 20%NiCr-80%Cr₃C₂ (简称为 NiCr-Cr₃C₂) 涂层截面的微观组织及形貌照

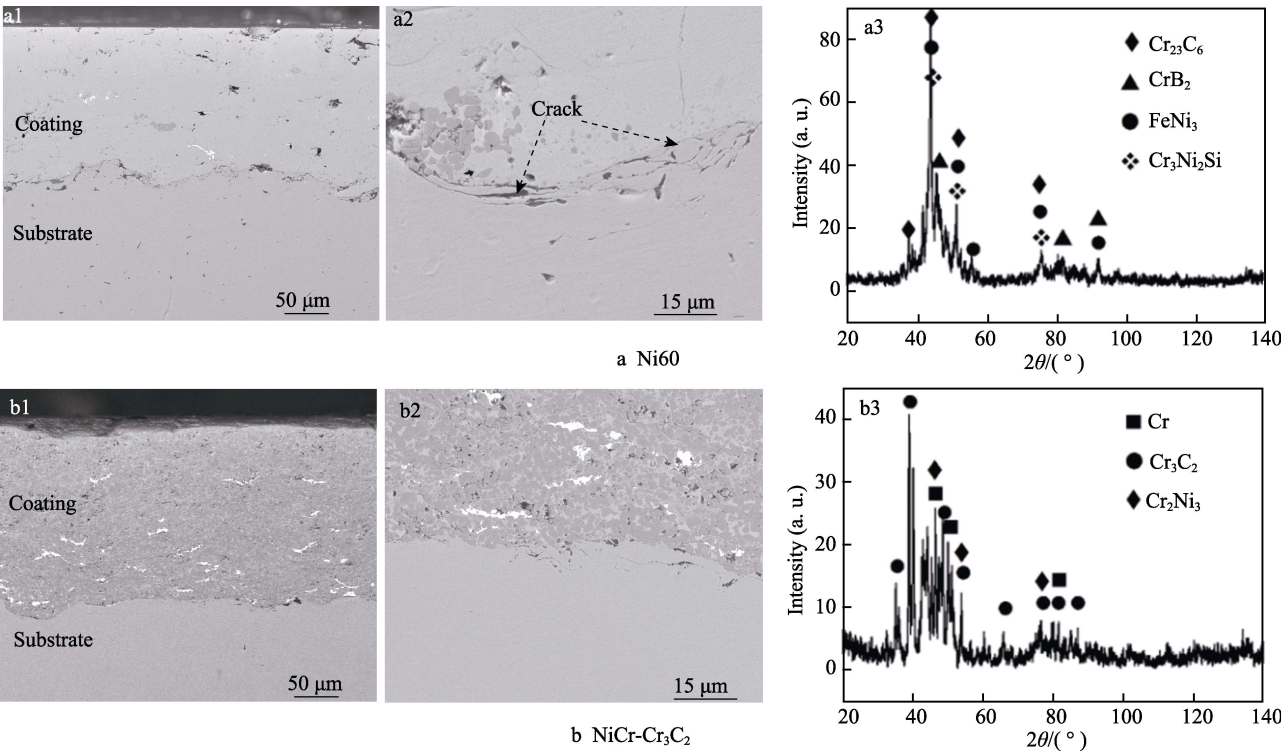


图 2 2 种涂层截面形貌及表面 XRD 图谱
Fig.2 SEM micrographs of cross section and XRD patterns of the surface for two coatings

片。相比 Ni60 涂层, NiCr-Cr₃C₂ 涂层的孔隙率和表面粗糙度均略高, 分别为 3.08% 和 0.147 μm , 但涂层内部及与基体的界面之间均无明显裂纹存在, 表明 NiCr-Cr₃C₂ 涂层与基体间的机械咬合作用更强。结合 EDS 能谱和 XRD 谱图 (图 2b3) 分析可知, 深灰色相为 Cr₃C₂ 硬质陶瓷相, 灰白色相为 Cr₂Ni₃ 合金相。比较发现, 除 Ni60 涂层中的 FeNi₃ 相外, 2 种涂层的物相均以富含 Cr 的化合物存在, 且 2 种涂层组织均为固溶体粘接相上分布着硬质强化相的结构。此外, 由图 2a3 和 2b3 可以看出, 在 2θ 为 $35^\circ\sim 55^\circ$ 内, 2 种涂层的衍射峰均发生明显的宽化。这是由于超音速火焰喷涂过程中的快速冷却导致熔融粒子来不及结晶, 使涂层中形成一定量的非晶相。

2.2 力学性能

Ni60 涂层和 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的表面维氏显微硬度见表 4。可以看出, 2 种涂层均表现出较高的显微硬度, Ni60 涂层和 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的平均表面显微硬度分别为 611.1HV 和 818.9HV。

表 4 Ni60 涂层和 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的显微硬度 (HV)

Tab.4 Microhardness (HV) of Ni60 and NiCr-Cr₃C₂ coatings

| Coating | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Average |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|
| Ni60 | 585.4 | 615.9 | 612.8 | 628.8 | 612.8 | 611.1 \pm 15.8 |
| NiCr-Cr ₃ C ₂ | 831.2 | 797.4 | 846.3 | 788.2 | 831.6 | 818.9 \pm 24.8 |

NiCr-Cr₃C₂ 涂层显微硬度明显较 Ni60 涂层高, 这主要是由于 NiCr-Cr₃C₂ 涂层中存在高含量的 Cr₃C₂ 硬质陶瓷相所致^[17]。HVOF 喷涂的焰流速度高达 2 000 m/s, 且其焰流温度相对较低, 约为 3 000 $^\circ\text{C}$ 。因此, 在喷涂过程中, 喷涂粒子变形程度高, 且氧化程度低, 使 2 种涂层均具有较高的硬度。同时, 由表 4 可以发现, 2 种涂层的表面显微硬度分布均匀, 表明 HVOF 工艺制备的 Ni60 涂层和 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的微观组织结构非常均匀。

涂层的结合强度是确保涂层应用的基本前提, 是评价涂层质量的重要依据, 也是涂层力学性能的重要组成部分^[18-19]。Ni60 涂层和 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的拉伸结合强度测试结果见表 5。可以看出, Ni60 涂层与基体的结合性能较差, 其结合强度约为 34.89 MPa。观察其拉伸断面可知, Ni60 涂层的断裂失效发生在涂层与基体界面之间, 即所测结合强度均为粘接强度而非内聚强度, 如图 3a 所示。相比 Ni60 涂层, NiCr-Cr₃C₂ 涂层则表现出较高的结合强度, 约为 64.04 MPa, 约为 Ni60 涂层的 1.84 倍。由图 3b 可以看出, NiCr-Cr₃C₂ 涂层部分被拉掉, 且部分发生胶断现象, 表明 NiCr-Cr₃C₂ 涂层与基体的结合强度与粘接强度相近。

结合涂层截面微观形貌可以看出, 由于 Ni60 涂层与基体界面上存在大量微裂纹 (如图 2b 所示), 在

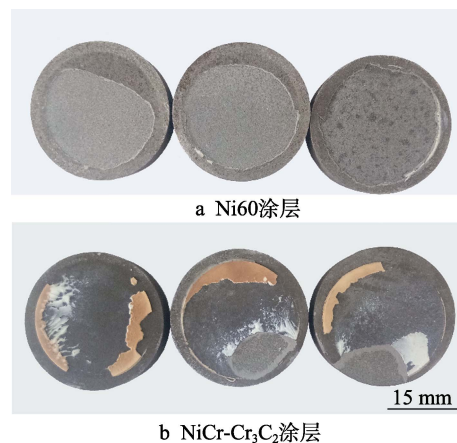


图 3 涂层拉伸断面形貌

Fig.3 Morphologies of tensile cross section

表 5 Ni60 涂层和 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的结合强度

Tab.5 Bonding strength of Ni60 and NiCr-Cr₃C₂ coatings MPa

| Coating | 1# | 2# | 3# | Average |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|------------------|
| Ni60 | 33.35 | 39.88 | 31.43 | 34.89 \pm 4.43 |
| NiCr-Cr ₃ C ₂ | 62.50 | 56.53 | 73.08 | 64.04 \pm 8.38 |

拉应力作用下, 使得涂层中原本存在的裂纹因尖端应力集中而易于扩展, 致使涂层容易从基体上剥离。NiCr-Cr₃C₂ 涂层与基体结合良好, 涂层内部及与基体界面上均无明显裂纹存在, 因此需要更大的拉应力致使裂纹萌生。此外, 涂层与基体的结合强度和粒子撞击基体的行为密切相关。NiCr-Cr₃C₂ 粉末中含有的有效固相 (Cr₃C₂ 硬质相) 质量较高, 喷涂过程中硬质相颗粒对基体撞击产生的压应力更强, 促进了喷丸效应的形成, 有效提高了 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的结合强度^[20-22]。

2.3 机械冲击性能

机械冲击后 Ni60 和 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的表面和截面形貌如图 4 所示。由图 4a1 和 b1 可以看出, 冲击试验后, 2 种样品的表面均存在环绕冲坑中心的弧形裂纹。不同的是, Ni60 涂层表面的环状裂纹较为明显, 且小部分区域存在涂层剥落现象; 而 NiCr-Cr₃C₂ 涂层被冲击区域产生的宏观裂纹较少, 也无明显的涂层剥落现象发生。这个差异的产生主要是由于 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的结合强度和硬度远高于 Ni60 涂层。由图 4a1 和 b1 右上角插图中的环形裂纹局部放大形貌可以看出, Ni60 涂层表面弧形裂纹间距为 0.5 mm 左右; 而 NiCr-Cr₃C₂ 涂层裂纹较为密集, 间距为 0.25 mm 左右, 同时存在许多垂直于弧形裂纹的细小裂纹, 而垂直于弧形裂纹的细小裂纹出现, 表明涂层已经达到临界失效状态。

图 4a2 和 b2 为冲击样品的截面形貌, 在磨抛过程中, 2 种涂层均有少量剥落。比较发现, 2 种样品的基体均发生较为明显的塑性变形, 且从截面形貌上均可以观察到从表面开裂的纵向裂纹 (表面弧形裂

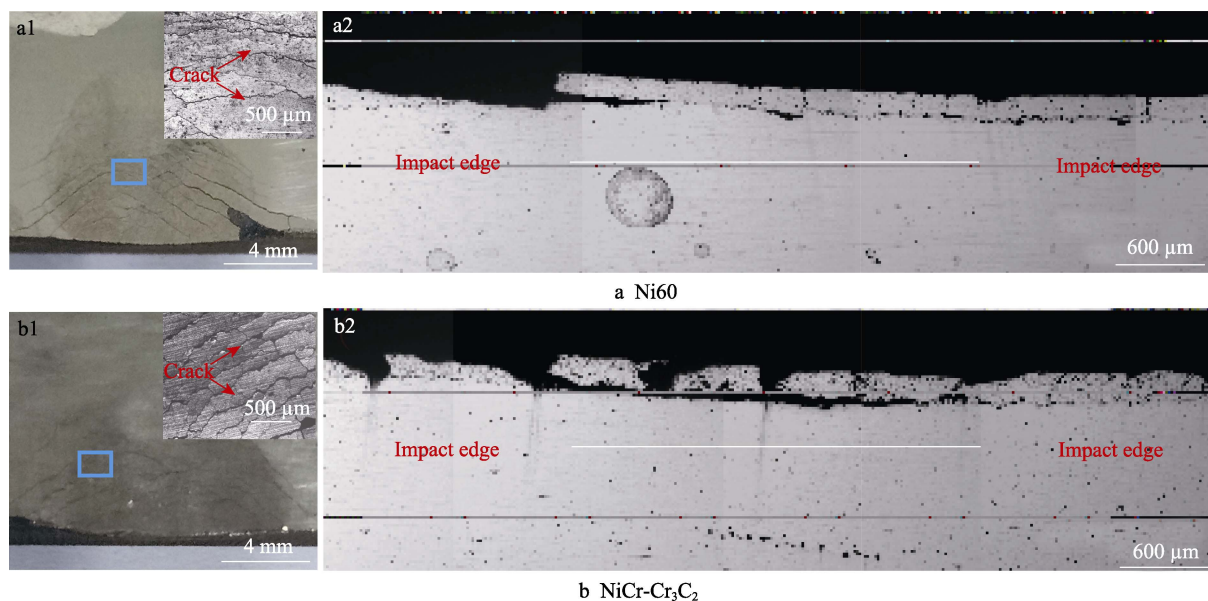


图 4 机械冲击后涂层的表面和截面形貌

Fig.4 Morphologies of surface and cross-section of coatings after mechanical impact

纹)和涂层内部开裂的横向裂纹。横向裂纹主要是涂层与基体的界面裂纹,但 NiCr-Cr₃C₂ 涂层中也有少量涂层内部的横向裂纹出现。此外, Ni60 涂层的界面裂纹存在一个明显特征,其几乎贯穿整个冲击区域,且冲击边缘区域的界面裂纹明显大于中心区域。相比于 Ni60 涂层, NiCr-Cr₃C₂ 涂层内部的横向裂纹明显较少。

本研究中,冲击球和涂层的接触方式为典型的球-板接触,符合赫兹接触特征^[23]。Ni60 涂层和 NiCr-Cr₃C₂ 涂层在冲击过程中的等效应力分布如图 5 所示。可以看出,在冲击中心区域附近产生了一个较高的弧形应力区,处于这一区域的材料极易受到破坏。这个应力区的产生主要是由于在机械冲击过程中,涂层表面所产生的高接触应力。在冲击过程中,冲击中心承受压应力,致使涂层表面发生塑性变形,而冲击中心周围涂层除了受到较小压应力和摩擦力外,还受到因其塑性变形产生的径向拉应力。虽然超音速火焰喷涂

涂层中存在较大的残余压应力^[24],但在涂层受到多次较大冲击后,塑性变形和拉应力不断积累,当残余压应力不足以抵消沿径向的拉应力,且超过涂层抗拉强度时,涂层表面会产生开裂现象,进而产生了环绕冲击中心的弧形裂纹,在涂层截面上则表现为纵向裂纹。对于 NiCr-Cr₂C₃ 这种脆性材料而言,在冲击过程中,极易在拉应力的作用下产生开裂,形成如图 4b1 所示的密集环形裂纹。横向裂纹的产生主要有 2 个原因:1) 由于涂层受到冲击时,涂层内部受拉应力,此时会在涂层内部层间产生径向的剪切应力,在剪切应力作用下,层间结合处会产生横向微裂纹。2) 由于热喷涂涂层与基体的结合方式主要以机械结合为主,界面之间在循环载荷作用下易造成应力集中,致使裂纹萌生和扩展;其次在剪切应力作用下,被冲击边缘最先产生裂纹,随之向冲击中心区域扩展,这是冲击边缘区域界面裂纹大于中心区域裂纹的原因。

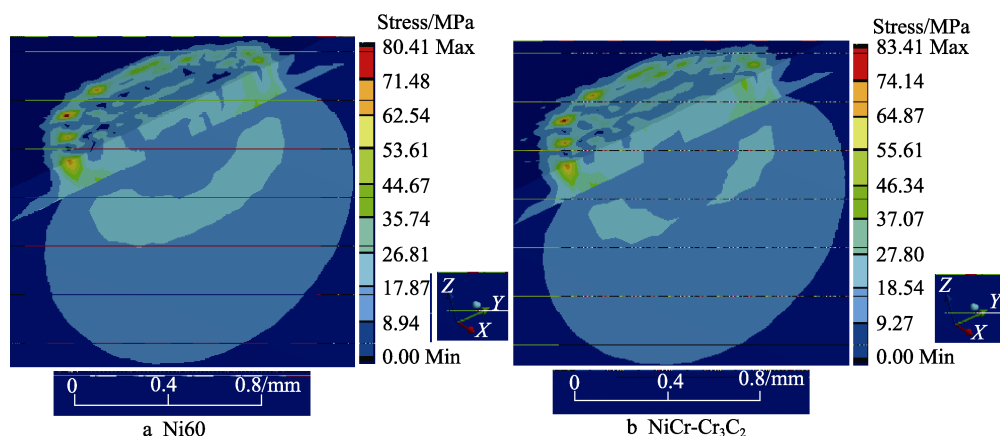


图 5 冲击等效应力分布

Fig.5 Equivalent stress distribution of impact

在冲击过程中, Ni60 涂层与基体界面产生大量开裂, 还有大块涂层直接从基体上剥落, 这表明 Ni60 涂层的失效机理为结合力失效。此外, NiCr-Cr₃C₂ 涂层中除了存在与 Ni60 涂层相同的裂纹形式外, 还存在较多垂直于弧形裂纹的细小裂纹和少量涂层内部横向裂纹。从图 4b 可以看出, 除了在磨抛过程中导致的涂层剥落外, NiCr-Cr₃C₂ 涂层冲击表面仅有少量剥落坑, 这表明 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的失效机理为内聚力失效。Ni60 涂层和 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的具体失效机理如图 6 所示, 并对 2 种涂层的裂纹扩展方式进行了具体的讨论。相比于 NiCr-Cr₃C₂ 涂层, Ni60 涂层具有较低的结合强度, 在冲击过程中, 其内部的横向裂纹沿着涂层和基体的界面处进行扩展, 但是受限于 Ni60 较高的韧性, 涂层内部的横向微裂纹并未产生。但由于 Ni60 涂层较低的硬度, 抑制裂纹萌生的能力较弱, 在冲击中心附近区域会产生数量较多的纵向微裂纹, 在多次的冲击过程中, 纵向微裂纹不断扩展, 并与横

向裂纹连通, 导致涂层直接从基体上大块剥落。涂层的固有缺陷和孔隙对材料的抗冲击性能有较大的影响^[24]。由于 NiCr-Cr₃C₂ 涂层存在较 Ni60 涂层更高的孔隙率, 涂层内部存在应力集中的缺陷较多, 在多次冲击导致的循环应力下, 裂纹在这些缺陷处萌生和扩展, 最后相互连通, 在涂层内部形成裂纹。垂直于弧形裂纹的细小裂纹的产生, 是由于 NiCr-Cr₃C₂ 涂层中存在高含量(质量分数为 80%)的脆性 Cr₃C₂ 陶瓷相, 使得涂层在连续冲击载荷作用下发生龟裂, 该种裂纹应是涂层脆性断裂所致。当涂层内部裂纹、弧形裂纹和与之垂直的脆性断裂裂纹相互连通时, 就造成了 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的小块剥落, 导致该部分涂层剥落失效, 产生在图 4b 中观察到的剥落坑。可以看出, 弧形裂纹的尺寸和数量均远大于龟裂的细小裂纹, 其依然对涂层破坏起主导作用。因此, 脆性断裂所致的细小裂纹和剥落对 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的失效起次要作用。

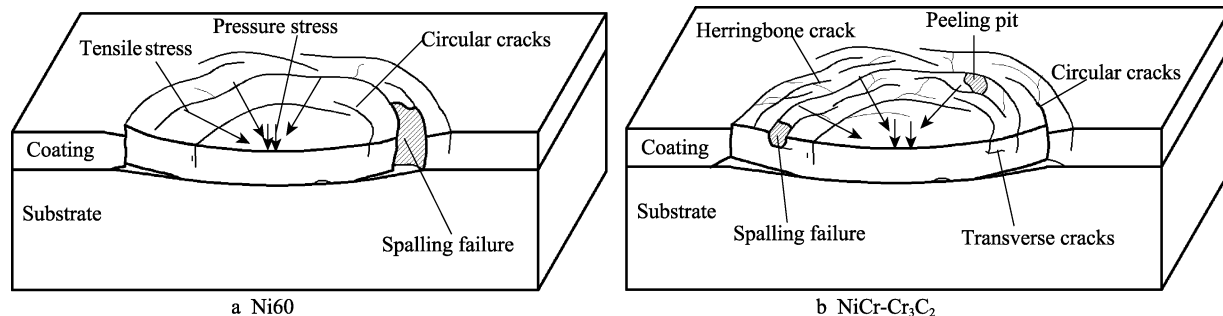


图 6 机械冲击下涂层失效机理
Fig.6 Failure mechanism of coating under mechanical impact

2.4 热冲击性能

Ni60 涂层和 NiCr-Cr₃C₂ 涂层热冲击后的样品宏观形貌如图 7 所示。可以看出, 2 种涂层在 100 次热循环后, 均无明显剥落、鼓包或翘起。Ni60 涂层样品表面明显呈现蓝黑色, 且凹凸不平, 如图 7a 所示。NiCr-Cr₃C₂ 涂层表面仍保持光亮和平整, 如图 7b 所示。以上宏观形貌的对比说明, NiCr-Cr₃C₂ 涂层的抗热冲击性能优于 Ni60 涂层。

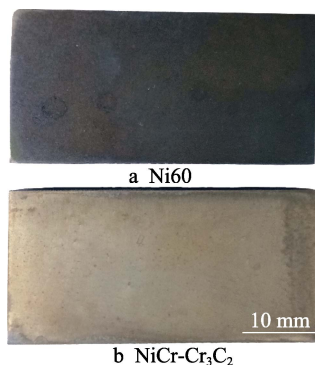


图 7 100 次热循环后涂层宏观形貌
Fig.7 Macroscopic morphology of coatings after 100 cycles of thermal cycling

Ni60 涂层和 NiCr-Cr₃C₂ 涂层样品经 100 次热循环试验后的截面微观形貌和能谱分析结果如图 8 所示。从图 8a 可以看出, 相比于涂层初始截面形貌(见图 2a), 受热冲击后, Ni60 涂层内部产生了热疲劳裂纹, 微裂纹萌生于未完全熔化的颗粒之间, 扩展至完全熔融颗粒的结合处后停止。但是, 一些裂纹则贯穿整个颗粒边界, 或与相邻颗粒边界裂纹发生相互联通。通常涂层内部裂纹的产生, 会大大降低其内聚结合强度, 同时也会增加外界物质向涂层内部的扩散通道。涂层与基体结合界面之间存在一层灰色层, 根据 EDS 能谱分析, 其是由 Ni、Cr 和 Fe 的氧化物组成的氧化层。这说明在热冲击循环过程中, 涂层内部产生的微裂纹未能有效抑制氧的扩散, 致使 Ni60 涂层与基体界面处产生了氧化层。尽管氧化层取代了 Ni60 涂层与基体界面处的微裂纹, 但是两者的结合情况并未得到改善, 氧化层与涂层和基体之间均存在微裂纹。相比 Ni60 涂层, NiCr-Cr₃C₂ 涂层内部未发现明显裂纹产生, 且与初始涂层截面形貌相比(见图 2b), NiCr-Cr₃C₂ 涂层内部孔隙有所减少。由图 9 可以看出, NiCr-Cr₃C₂ 涂层经 100 次热冲击循环试验后, 涂层中出现了强的 Cr₂O₃ 和 NiCr₂O₄ 衍射峰。Steven 等^[25]研

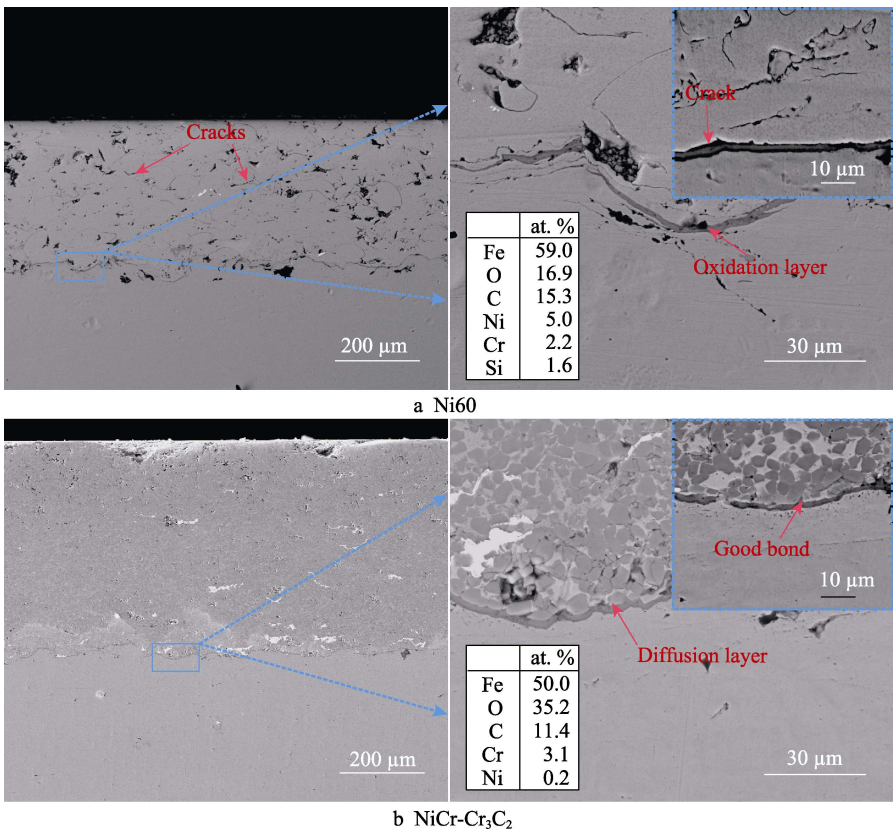


图 8 涂层试样截面微观形貌和能谱分析结果

Fig.8 Cross-sectional micromorphology and EDS analysis results of coating samples

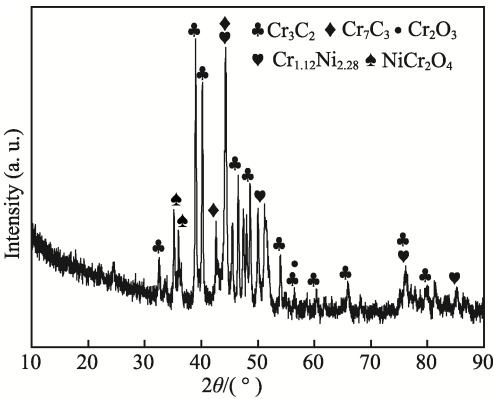


图 9 NiCr-Cr₃C₂ 涂层经 100 次热循环后的表面 XRD 图谱
Fig.9 XRD pattern of surface for NiCr-Cr₃C₂ coating after 100 thermal cycles

究表明, 在热冲击过程中, 涂层本身存在的孔洞、裂纹等缺陷作为扩散通道, 有助于氧元素从涂层表面向涂层内部扩散, 并与涂层中的 Ni 和 Cr 元素反应, 形成 Cr₂O₃ 和 NiCr₂O₄ 氧化物, 这些氧化物分散在涂层内部, 起“封孔作用”, 能有效降低涂层的孔隙率。NiCr-Cr₃C₂ 涂层和基体界面在 100 次热冲击循环试验后也出现了氧化层, 但该氧化层连续致密, 与基体和涂层均结合良好, 表现出良好的抗热冲击性能。

为进一步阐明 Ni60 和 NiCr-Cr₃C₂ 涂层在热冲击试验中涂层与基体结合处裂纹萌生及失效的原因, 采用有限元模拟的方法计算了热冲击过程中 2 种涂层界面处的热应力分布。由图 10 可以看出, Ni60 涂层的热应力为 70.85 MPa, 而 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的热应力

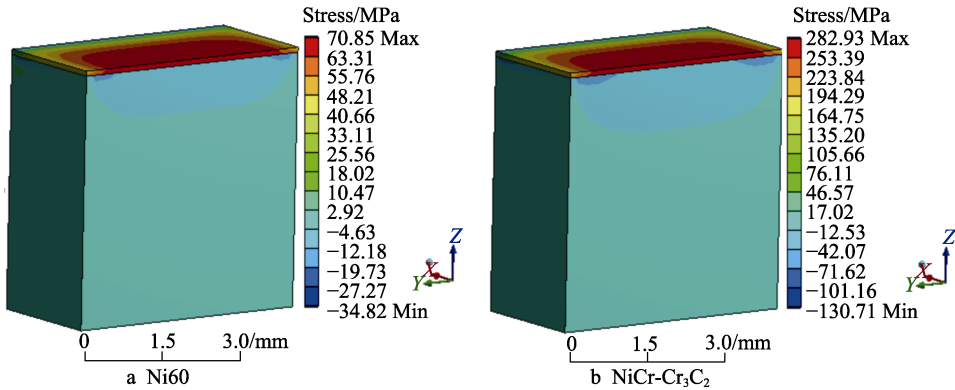


图 10 热冲击过程中涂层和基体界面处的热应力分布

Fig.10 Thermal stress distribution at interface between coating and substrate during thermal shock

高达 282.93 MPa, 并且 2 种涂层的热应力值均明显高于其结合强度。这主要是由于模拟过程中涂层材料和界面结合都趋于完美状态, 所以模拟状态下的结合强度也要比试验值高。此外, NiCr-Cr₃C₂ 涂层所受到的热冲击虽然比较大, 但其涂层致密, 且界面结合良好, 未发现明显裂纹等缺陷, 所以在受到较大热应力的情况下并没有产生过多的裂纹。相比于 NiCr-Cr₃C₂ 涂层, Ni60 涂层承受的热应力值要小得多, 但从图 2 中观察到其界面处存在较多的裂纹源, 这些裂纹源是 Ni60 涂层在热冲击试验后出现大量裂纹的根本原因。综上所述, 通过试验与模拟相结合, 推断裂纹源是导致涂层抗热冲击性能差的根本原因。

3 结论

1) 超音速火焰喷涂制备的 Ni60 涂层和 NiCr-Cr₃C₂ 涂层均表现为固溶体粘接相上分布着硬质强化相的结构。相比 Ni60 涂层, NiCr-Cr₃C₂ 涂层与基体具有更优的界面结合, 且 NiCr-Cr₃C₂ 涂层与基体界面上不存在微裂纹。NiCr-Cr₃C₂ 涂层的硬度和结合强度均高于 Ni60 涂层, 分别为 Ni60 涂层的 1.33 倍和 1.84 倍。

2) Ni60 涂层和 NiCr-Cr₃C₂ 涂层经机械冲击后, 2 种涂层内产生的裂纹形式基本相同(表面弧形裂纹和横向裂纹), 其失效机理均为高载荷冲击所致的涂层塑性变形与断裂, 当弧形裂纹和横向裂纹贯通后, 发生剥落失效。但 NiCr-Cr₃C₂ 涂层裂纹相对较少, 且涂层未有明显剥落, 表明 NiCr-Cr₃C₂ 涂层具有更好的抗机械冲击性能。

3) Ni60 涂层和 NiCr-Cr₃C₂ 涂层在循环热冲击 100 次后均未发生明显剥落, 但 Ni60 涂层表面呈黑蓝色和凹凸不平, 表明 NiCr-Cr₃C₂ 涂层具有更好的抗热冲击能力。

参考文献:

- [1] 王邦杰. 实用模具材料与热处理速查手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2014.
WANG Bang-jie. Practical Quick Check Manual for Mould Materials and Heat Treatment[M]. Beijing: China Machine Press, 2014.
- [2] 周泽杰, 邱英, 熊光耀. QPQ 技术对 5CrNiMo 热锻模具钢组织及性能的影响[J]. 模具工业, 2007, 33(4): 64-67.
ZHOU Ze-jie, QIU Ying, XIONG Guang-yao. Effect of QPQ Technology on Microstructure and Performance of Hot Forging Die Steel 5CrNiMo[J]. Die & Mould Industry, 2007, 33(4): 64-67.
- [3] DU Wen-hua, DU Cong, WANG Hua-chang, et al. Carbide Coating Preparation of Hot Forging Die by Plasma Processing[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2012, 27(6): 1110-1114.
- [4] PODGRAJŠEK M, GLODEŽ S, REN Z. Failure Analysis

- of Forging Die Insert Protected with Diffusion Layer and PVD Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 276: 521-528.
- [5] 叶良武, 张群莉, 姚建华, 等. 热锻模表面宽带激光熔覆超细碳化钨试验研究[J]. 应用激光, 2007, 27(3): 164-168.
YE Liang-wu, ZHANG Qun-li, YAO Jian-hua, et al. Research of Superfine WC Coating on the Surface of Hot Die Made by Wide-Band Laser[J]. Applied Laser, 2007, 27(3): 164-168.
- [6] 张家华. 探究模具行业中热喷涂技术的应用[J]. 科技展望, 2015, 25(6): 113.
ZHANG Jia-hua. Explore the Application of Thermal Spraying Technology in Mold Industry[J]. Science and Technology, 2015, 25(6): 113.
- [7] 封亚明, 何柏林, 江明明, 等. 表面技术在模具制造和修复中的应用[J]. 热加工工艺, 2018, 47(4): 30-34.
FENG Ya-ming, HE Bo-lin, JIANG Ming-ming, et al. Application of Surface Technology in Manufacture and Repair of Die[J]. Hot Working Technology, 2018, 47(4): 30-34.
- [8] 王跃明, 唐求豪, 夏运朝, 等. 超音速火焰喷涂 TiB₂-50Ni 复合涂层的高温摩擦磨损性能[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 89-98.
WANG Yue-ming, TANG Qiu-hao, XIA Yun-zhao, et al. Friction and Wear Properties of TiB₂-50Ni Composite Coating Fabricated by High Velocity Oxygen Flame Spraying at High Temperature[J]. Surface Technology, 2020, 49(10): 89-98.
- [9] 黄博, 吴庆丹, 魏新龙, 等. 超音速火焰喷涂 WC-10Co-4Cr 涂层的摩擦腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(1): 285-293.
HUANG Bo, WU Qing-dan, WEI Xin-long, et al. Tribocorrosion Behaviors of High Velocity Oxygen-Fuel Sprayed WC-10Co-4Cr Coatings[J]. Surface Technology, 2020, 49(1): 285-293.
- [10] 崔永静, 孙晓萍, 陈斌, 等. 爆炸喷涂 Cr₃C₂-35NiCr 涂层的组织及性能研究[J]. 热喷涂技术, 2014, 6(1): 30-34.
CUI Yong-jing, SUN Xiao-ping, CHEN Bin, et al. Characteristic of Cr₃C₂-35NiCr Coating Fabricated by Detonation Gun Spray[J]. Thermal Spray Technology, 2014, 6(1): 30-34.
- [11] 曹玉霞, 孙景卫, 郝斌, 等. 空气等离子喷涂 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的制备及抗热震性能[J]. 化学工程与技术, 2018, 8(5): 336-341.
CAO Yu-xia, SUN Jing-wei, HAO Bin, et al. Preparation and Thermal Shock Resistance Properties of the APS Sprayed NiCr/Cr₃C₂ Coatings[J]. Hans Journal of Chemical Engineering and Technology, 2018, 8(5): 336-341.
- [12] 贾利军, 李秀玲. 汽车发动机热端表面涂层与应用性能研究[J]. 铸造技术, 2018, 39(8): 1833-1835.
JIA Li-jun, LI Xiu-ling. Study on Surface Coating and Application Performance of Hot End of Automobile

- Engine[J]. Foundry Technology, 2018, 39(8): 1833-1835.
- [13] 汤鹏君, 李旭强, 翟海民, 等. 不同基体超音速火焰喷涂 Cr₃C₂-20NiCr 涂层的性能[J]. 材料导报, 2020, 34(12): 12115-12121.
TANG Peng-jun, LI Xu-qiang, ZHAI Hai-min, et al. Properties of Cr₃C₂-20NiCr Coatings Sprayed on Different Substrates by High Velocity Oxygen Fuel (HVOF)[J]. Materials Reports, 2020, 34(12): 12115-12121.
- [14] SARCAR M M M, SUMAN K N S, KAMALUDDIN S. Tribological and Corrosion Behavior of HVOF Sprayed WC-Co, NiCrBSi and Cr₃C₂-NiCr Coatings and Analysis Using Design of Experiments[J]. Materials Today: Proceedings, 2015, 2(4/5): 2654-2665.
- [15] 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.
- [16] RENDON BELMONTE M, PEREZ QUIROZ J T, TERAN GUILLEN J, et al. Evaluation of a Cr₃C₂(NiCr) Coating Deposited on S4400 by Means of an HVOF Process and Used for Flow Plates of PEM Fuel[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2012, 7(2): 1079-1092.
- [17] 肇国锋, 张佳平, 岳阳, 等. 用烧结型粉末喷涂的镍铬-碳化铬耐磨涂层[J]. 热喷涂技术, 2012, 4(2): 16-19.
ZHAO Guo-feng, ZHANG Jia-ping, YUE Yang, et al. Atmospheric Plasma Sprayed Cr₃C₂-NiCr Wear Resistant Coating[J]. Thermal Spray Technology, 2012, 4(2): 16-19.
- [18] 柳建, 孟凡军, 殷凤良, 等. 热喷涂涂层与基体结合界面研究进展[J]. 材料工程, 2017, 45(1): 101-110.
LIU Jian, MENG Fan-jun, YIN Feng-liang, et al. Progress in Research on Bonding Interface between Thermal Spraying Coating and Substrate[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(1): 101-110.
- [19] 陈永雄, 梁秀兵, 商俊超, 等. 高速电弧喷涂高碳钢涂层内聚结合强度的评价[J]. 装甲兵工程学院学报, 2013, 27(5): 86-89.
CHEN Yong-xiong, LIANG Xiu-bing, SHANG Jun-chao, et al. Estimation on Cohesive Strength of the High Velocity Arc Spraying High-Carbon Steel Coating[J]. Journal of Academy of Armored Force Engineering, 2013, 27(5): 86-89.
- [20] 邝子奇, 邓畅光, 牛少鹏, 等. 超音速火焰喷涂 NiCr-Cr₃C₂-BaF₂-CaF₂/NiCr-Cr₃C₂ 涂层的制备及抗热震性能[J]. 材料科学与工程学报, 2015, 33(3): 319-323.
KUANG Zi-qi, DENG Chang-guang, NIU Shao-peng, et al. HVOF Fabrication and Thermal Shock Resistance of NiCr-Cr₃C₂-BaF₂-CaF₂/NiCr-Cr₃C₂ Coating[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2015, 33(3): 319-323.
- [21] KURODA S, TASHIRO Y, YUMOTO H, et al. Peening Action and Residual Stresses in High-Velocity Oxygen Fuel Thermal Spraying of 316L Stainless Steel[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2001, 10(2): 367-374.
- [22] POIRIER D, LEGOUX J G, LIMA R S. Engineering HVOF-Sprayed Cr₃C₂-NiCr Coatings: The Effect of Particle Morphology and Spraying Parameters on the Microstructure, Properties, and High Temperature Wear Performance[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2013, 22(2): 280-289.
- [23] BOBZIN K, ZHAO L, ÖTE M, et al. Impact Wear of an HVOF-Sprayed Cr₃C₂-NiCr Coating[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018, 70: 191-196.
- [24] LI X M, YANG Y Y, SHAO T M, et al. Impact Wear Performances of Cr₃C₂-NiCr Coatings by Plasma and HVOF Spraying[J]. Wear, 1997, 202(2): 208-214.
- [25] MATTHEWS S, BERGER L M. Long-Term Compositional/Microstructural Development of Cr₃C₂-NiCr Coatings at 500 °C, 700 °C and 900 °C[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, 59: 1-18.

责任编辑: 刘世忠

(上接第 435 页)

- [31] 林秋生. Ti-Ni 合金涂层的制备及抗空蚀性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2014.
LIN Qiu-sheng. Preparation and Cavitation Corrosion Resistance of Ti-Ni Alloy Coating[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2014.
- [32] 韩培培, 焦清洋, 权纯逸, 等. 激光冲击强化对 7050 铝合金小孔结构残余应力和疲劳性能的影响[J]. 金属热处理, 2021, 46(11): 202-206.
HAN Pei-pei, JIAO Qing-yang, QUAN Chun-yi, et al. Effect of Laser Shock Peening on Residual Stress and Fatigue Property of 7050 Aluminium Alloy with Hole[J]. Heat Treatment of Metals, 2021, 46(11): 202-206.
- [33] WANG Yan-zhong, ZHANG Ya-ping, SONG Guan-hua, et al. Effect of Shot Peening on Fatigue Crack Propagation of Ti6Al4V[J]. Materials Today Communications, 2020, 25: 101430.
- [34] 周珣玉. 冷轧 AA6061 铝合金的织构、微米压痕与腐蚀性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
ZHOU Diao-yu. Study on Texture, Micro-Indentation and Corrosion Properties of Cold-Rolled AA6061 Aluminum Alloy[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- [35] SUN Qing-qing, HAN Qing-you, LIU Xing-tao, et al. The Effect of Surface Contamination on Corrosion Performance of Ultrasonic Shot Peened 7150 Al Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 328: 469-479.

责任编辑: 万长清