

煤油流量对 NiCrBSi-CrSi₂ 涂层微观结构及高温磨损性能的影响

王志强^{1,2}, 刘 侠¹, 张世宏^{1,2}, 任 奕^{1,2}, 杨 康¹, 杨 阳¹, 薛召露¹

(1. 安徽工业大学 先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

(2. 安徽工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘 要: 在 12CrMoVG 基体上通过超音速火焰喷涂(HVOF)技术, 分别采用不同煤油流量制备了 NiCrBSi-CrSi₂ 复合涂层。利用 XRD、SEM、EDS、Raman、维氏显微硬度计、电子拉伸试验机和高温旋转式摩擦磨损试验机分别表征了不同煤油流量下涂层物相、组织结构、力学性能和高温摩擦磨损性能。结果表明: 不同煤油流量涂层的物相组成基本相同, 均有 γ -Ni、Ni₃B、Cr₂B、CrSi₂ 和 Cr₅Si₃, 但随着煤油流量的升高, 涂层中的 CrSi₂ 和 Cr₂B 的部分会分别转变为 Cr₅Si₃ 和 CrB 相。涂层显微硬度和结合强度随着煤油流量的升高均呈现先增后减的趋势, 孔隙率和磨损率表现出先减后增的趋势。当煤油流量为 30 L/h 时, 粉末熔融效果最好, 涂层的孔隙率最低为 0.17%, 显微硬度 (HV_{0.3}) 最高达到 5576.2 MPa, 结合强度最高为 59 MPa, 磨损率最低为 $2.84 \times 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ 。磨痕表面产生的 Cr₂O₃、SiO₂ 和 NiCr₂O₄ 等氧化物以及较高的涂层硬度使得 30 L/h 的涂层显示出最优的耐高温摩擦磨损性能。涂层的磨损机制以氧化磨损和黏着磨损为主。

关键词: 超音速喷涂; NiCrBSi-CrSi₂ 复合涂层; 煤油流量; 显微组织; 高温磨损性能

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)03-0825-09

城市生活垃圾资源化、减量化和无害化处理的最有效方式是城市生活垃圾焚烧发电, 既处理了生活垃圾又同时为生产活动提供能量, 可谓是一举两得, 国内外大中城市处理日益增长的城市垃圾的首选便是建设高效无害处理的焚烧锅炉^[1]。然而垃圾燃烧过程产生的灰尘会对锅炉四管受热面造成严重的高温磨损问题, 因此提高锅炉四管的耐磨损性成为亟待解决的问题^[2]。研究表明, 利用表面涂层技术对锅炉四管表面进行高性能化的设计和强化, 是提高锅炉四管耐磨性的有效方式。

NiCrBSi 涂层因其优异的耐磨性和耐腐蚀性以及低廉的成本在表面工程中得到了广泛的应用^[3-4]。Tang 等^[5]采用内旋转等离子喷涂制备了 NiCrBSi 涂层, 进行了摩擦试验, 发现由于 NiCrBSi 硬度低, 耐高温磨损性能不佳, 涂层磨损机制为磨粒磨损和疲劳磨损。为了进一步提高 NiCrBSi 涂层的性能, 国内外均选择性添加一些增强相去提高 Ni 基涂层的性能。Xiao 等^[6]利用等离子喷涂制备了 NiCrBSi 和 NiCrBSi-Zr 涂层, 发现 NiCrBSi-Zr 比纯 NiCrBSi 涂层具有更好的耐磨性和耐腐蚀性, 但因为制备方式的限制, 涂层孔隙率较

高。Rachidi 等^[7]通过火焰喷涂制备了 NiCrBSi 和 NiCrBSi-WC 涂层, NiCrBSi-WC 涂层硬度升高, 但复合涂层的微观组织中存在孔隙、微裂纹和氧化物等缺陷, 造成了组织的不均匀性, 使得其耐高温磨损性能下降。Afsous 等^[8]通过超音速火焰喷涂制备了不同含量 Gr 的 NiCrBSi 涂层, 通过常温摩擦和高温摩擦试验, 发现添加 Gr 会使涂层的摩擦系数比 NiCrBSi 涂层的摩擦系数低, 但是 Gr 的添加降低了合金涂层的硬度, 进而降低了涂层的耐磨性能。

所以, 目前基于 NiCrBSi 的体系涂层均因为涂层间结构的限制影响了其作为高温磨损保护涂层的性能。而 CrSi₂ 作为一种金属间化合物, 由于其良好的耐高温氧化性能和高温力学性能, 已被广泛应用于高温抗氧化涂层^[9-11]。由于 CrSi₂ ($T_m=1490^\circ\text{C}$) 的低熔点可以降低涂层的孔隙率, 在高温下形成的氧化铬可以作为“粘结相”来抑制微裂纹的产生和扩散^[12-13], 且 CrSi₂ 在高温下可以在涂层表面形成致密复合氧化物玻璃层, 具有低挥发性和低氧渗透性^[14]。所以, 将 CrSi₂ 添加到 NiCrBSi 涂层中, 有望获得孔隙率低、结构致密以及耐磨耐蚀的复合涂层。然而超音速喷涂

收稿日期: 2023-03-16

基金项目: 国家自然科学基金 (52201058, U22A20110); 安徽省高校协同创新项目 (GXXT-2020-071)

作者简介: 王志强, 男, 1996 年生, 硕士生, 安徽工业大学, 安徽 马鞍山 243002, E-mail: 787147605@qq.com

NiCrBSi-CrSi₂ 涂层的制备及其高温下的摩擦磨损性能鲜有研究。另外,超音速喷涂具有超高的焰流速度和喷涂粒子速度、涂层材料选择广泛,制备的涂层致密和操作方便被广泛应用于制备锅炉四管防护涂层^[15-16]。然而,煤油流量在超音速喷涂过程中直接决定了喷涂时焰流温度,从而影响喷涂粉末的熔融程度,进一步影响涂层的结构和性能^[17]。煤油流量过低时,喷涂的焰流温度低,粉末熔融效果差,涂层堆叠不密集;煤油流量过高时,喷涂时焰流温度高,粉末熔融过度,涂层间夹杂物较多^[18]。以上现象都会对涂层的微观结构产生影响,进而影响涂层的力学性能。因此,研究不同煤油流量参数下的涂层的微观结构和高温摩擦磨损性能具有重要意义。

综上所述,本研究采用超音速火焰喷涂技术在 12CrMoV 锅炉钢上制备了不同煤油流量的 NiCrBSi-CrSi₂ 涂层,研究煤油流量对该涂层结构和力学性能的影响规律,并探索了该涂层的高温摩擦性能以及磨损机制,为提高 NiCrBSi-CrSi₂ 涂层的高温摩擦磨损性能提供试验和理论依据。

1 实 验

基体材料选用 12CrMoV 钢,其尺寸为 60 mm×30 mm×5 mm。喷涂试验所使用的粉末采用质量分数 30%的 CrSi₂ 和质量分数 70%的 NiCrBSi 粉末。通过机械球磨、搅拌混料、喷雾造粒、真空烧结和超声筛粉制备得到的 NiCrBSi-CrSi₂ 金属陶瓷复合粉末,其粒径范围在 15~45 μm。图 1 是其粉末形貌和 XRD 图谱,从图 1 中可以看出,粉末均为表面多孔的近球状结构,符合 HVOF 对粉末形貌的要求;粉末由 γ-Ni、Ni₃B、Cr₂B、CrB、CrSi₂ 和 Cr₅Si₃ 等物相组成。

在进行喷涂前,需要进行以下准备:通过无水乙醇对基体进行超声除油处理;在 100 ℃下对粉末进行除湿,时间在 2~3 h;对除油后的基体进行喷砂处理,所使用的砂的粒径均为 0.71 mm 的棕刚玉砂,喷砂压力 0.6~0.7 MPa,喷砂角度 50°~70°,喷砂距离 100~200 mm,喷砂后表面粗糙度 5.4~6.0 μm,通过无水乙醇超声波清洗其表面。

喷涂时,将预处理好的试样通过喷枪将其预热至 120 ℃左右。试验选用的热喷涂方法为超音速火焰喷涂,喷涂设备使用的是欧瑞康美科公司生产的 SPR-3000 系统,喷枪型号为 JP5000。喷涂参数见表 1。

涂层物相结构使用日本理学 Ultima IV 型 X 射线衍射仪(X-Ray Diffractometer, XRD)进行表征,衍射源为 Cu Kα (λ=0.1451 nm),加速电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,2θ 扫描范围在 10°~90°,扫描速度为

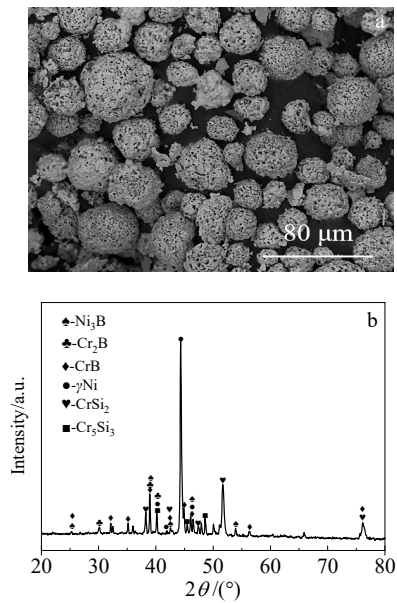


图 1 NiCrBSi-CrSi₂ 复合粉末 SEM 形貌和 XRD 图谱
Fig.1 SEM morphology (a) and XRD pattern (b) of NiCrBSi-CrSi₂ composite powder

表 1 超音速火焰喷涂参数

Table 1 Parameters of HVOF spraying				
Coating	26	28	30	32
Kerosene flow rate/L·h ⁻¹	26	28	30	32
Oxygen flow rate/m ³ ·h ⁻¹	53	53	53	53
Spray distance/mm	340	340	340	340
Powder feed rate/g·min ⁻¹	30	30	30	30

20°/min, 扫描步长为 0.02°。根据 GB/T 9790-2021 使用国产 MH-5LD 型显微硬度计测量涂层截面维氏显微硬度(HV),加载载荷 300 g,加载时间 15 s。每种涂层测试 20 个不同位置,取平均值作为涂层显微硬度。根据 GB/T8642-2002 使用 WDW-5E 电子拉伸试验机采用拉伸法测量热喷涂涂层的结合强度。设定拉伸速度为 5 mm/min,胶水采用环氧树脂 E-7 胶(上海华谊树脂有限公司),将带有涂层的试样通过 E-7 胶与喷砂粗化的对拉棒同心粘结,然后将粘结好的试样在烘箱中 130 ℃保温 3 h,静置 24 h,每种样品测试 3 次取平均值。采用 Image J 测量喷涂涂层的截面孔隙率。通过扫描电镜随机采集 1000 倍下的图片,用 Photo-shop 软件对图像进行灰度处理,每个涂层的孔隙率均测试 10 个数据取平均值。使用德国 Bruker UMT-TriboLab 型摩擦磨损试验机,采用旋转模块进行试样涂层高温摩擦磨损试验。试样尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm,试验前对试样进行磨抛处理,使试样表面粗糙度达到 R_a=(0.23±0.10) μm,摩擦副为半径为 6.35 mm 的 Al₂O₃

球, 实验温度 700 °C, 加载载荷 10 N, 转速 350 r/min, 试验时间 60 min, 磨痕半径 4 mm。试验结束后, 对磨痕和磨屑磨斑使用 SEM 进行观察分析, 同时使用美国 KLA-Tencor Alphastep P-7 探针接触式轮廓仪对涂层磨痕截面进行测量并通过公式(1)计算磨损体积, 再通过公式(2)计算磨损率:

$$V = \pi d S \quad (1)$$

$$W = V / PL \quad (2)$$

式中, V 为磨损体积(m^3), d 为磨痕轨道直径(m), S 为磨痕截面积(m^2), W 为磨损率 $[\text{m}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}]$, P 为加载载荷(N), L 为磨损距离(m)。

2 结果与讨论

2.1 涂层物相与微观结构分析

图 2 是喷涂涂层的 XRD 图谱。从图 2 可以发现, 与粉末的衍射形态相反, 所有涂层的峰都出现了一定程度的宽化现象, 这主要是由于是喷涂过程中冷却气体引起的高冷却速率和温度梯度, 使得涂层出现了晶粒细化现象^[19-20]。不同煤油流量下涂层与粉末的物相组成基本相同, 其组成均为 $\gamma\text{-Ni}$ 、 Ni_3B 、 Cr_2B 、 CrB 、 CrSi_2 和 Cr_5Si_3 相。但喷涂态的 CrB 、 CrSi_2 和 Cr_5Si_3 峰较粉末明显增多且随着煤油流量的升高, 涂层的 $\gamma\text{-Ni}$ 、 Cr_2B 和 CrSi_2 相的峰略微降低, CrB 和 Cr_5Si_3 相的峰增强。根据金属二元相图^[21], 可以推测出, 随着煤油流量的升高, 焰流温度升高, 会导致 CrSi_2 相部分转变为 Cr_5Si_3 相, Cr_2B 相部分转变为 CrB 相。

图 3 为 NiCrBSi-CrSi₂ 涂层的表面 SEM 形貌。从涂层表面形貌中可以观察到, 煤油流量为 26 L/h 时, 由于焰流温度较低, 粉末在喷涂过程处于未熔融或半熔融状态使得涂层表面具有较多的颗粒以及颗粒与熔融区域形成的缺陷; 当煤油流量上升到 28 L/h 时, 由于焰流温度的升高, 涂层表面的半熔融颗粒减少涂层

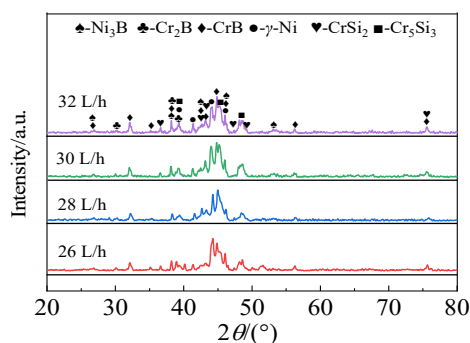


图 2 不同煤油流量下涂层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the coatings with different kerosene flow rates

慢慢变得平整; 煤油流量为 30 L/h 时, 粉末由于焰流温度的升高, 熔融程度好, 涂层表面基本没有未融颗粒和缺陷, 表面呈现平整熔化液滴铺展状态; 煤油流量为 32 L/h, 由于焰流温度过高, 粉末过度熔融, 过熔的粉末成液滴沉积在基体, 溅射的粉末液滴使得涂层表面变得不平整。通过观察可以发现, 当煤油流量为 30 L/h 时, 涂层表面的缺陷和未熔颗粒最少, 涂层表面最为平整。

图 4 为 NiCrBSi-CrSi₂ 涂层的断面 SEM。从涂层断面形貌可以明显看出, NiCrBSi-CrSi₂ 涂层内部粉末熔化均呈现热喷涂涂层典型的层状铺展堆叠状态。对比形貌可以看出, 26 L/h 的涂层断面含有最多的孔隙, 且熔融区域不连续; 28 L/h 和 32 L/h 的涂层断面明显具有较少的孔洞, 虽然 28 L/h 的涂层断面观察的孔隙较 32 L/h 涂层的多, 但对比 2 个参数涂层的断面中熔融区域可以明显发现, 28 L/h 的熔融区域较 32 L/h 的熔融区域更加连续; 30 L/h 涂层的断面虽然孔隙较多,

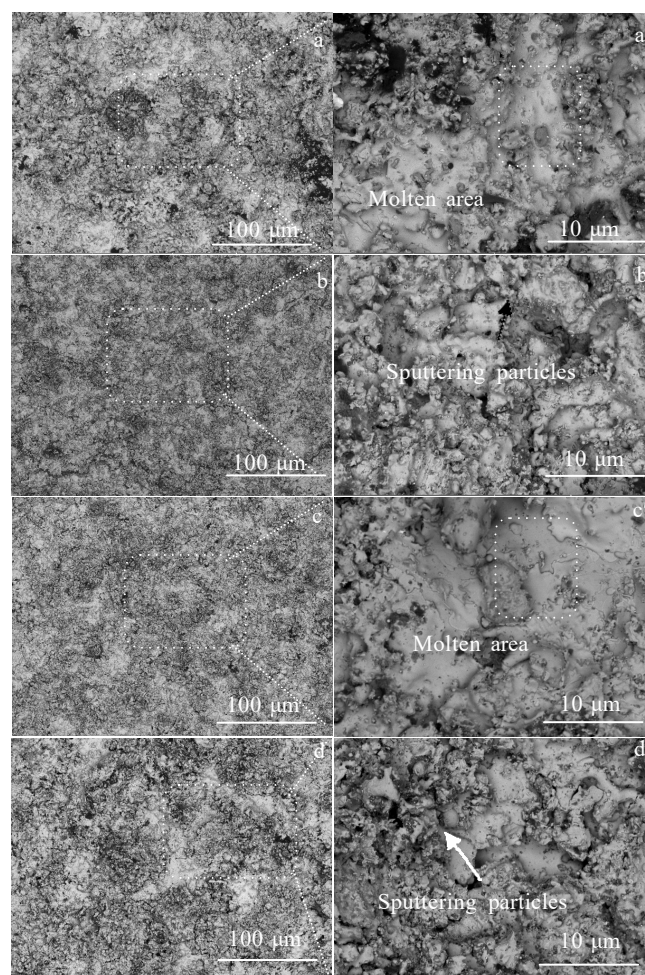


图 3 不同煤油流量的 NiCrBSi-CrSi₂ 涂层的表面 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies of the surface of NiCrBSi-CrSi₂ coating with different kerosene flow rates: (a, a') 26 L/h, (b, b') 28 L/h, (c, c') 30 L/h, and (d, d') 32 L/h

但该断面的熔融区域的熔融效果较好于其他 3 种涂层的熔融程度。

图 5 为不同煤油流量 NiCrBSi-CrSi₂ 涂层的截面 SEM 形貌。在低倍数照片观察, 4 种涂层的厚度均在 200 μm 左右; 26 和 32 L/h 煤油流量的涂层截面含有较多的缺陷和孔洞, 28 和 30 L/h 煤油流量的涂层截面比较致密, 没有明显的孔洞。且 4 种涂层截面均未存在明显的未熔融区域; 通过对高倍数的截面的观察发现, 28 L/h 煤油流量的涂层截面也存在一定的缺陷和孔洞, 30 L/h 煤油流量的涂层截面仍显示出较为致密的结构, 未显示出较为明显的缺陷和孔洞。说明涂层在 30 L/h 煤油流量时, 粉末熔融效果较好, 涂层堆叠致密化程度较高。另外, 4 种涂层截面均存在 3 种不同颜色的区域。分别对不同颜色的区域进行 EDS 点扫描分析, 其点扫描结果见表 2。结合表 2 元素含量可以看出, 对照截面图片的 1、4、7 和 10 的点主要为黑色点, 其元素主要为 Ni、Cr 和 Si 元素的富集区域; 截面图片的 2、5、8 和 11 的点主要为灰色点, 其元素

主要为 Cr 元素的富集区域; 截面图片的 3、6、9 和 12 的点主要为白色点, 其元素主要为 Ni 元素的富集区域。通过比较发现, 26、28 和 32 L/h 涂层中富 Ni 相和富 Cr 相分布不均匀且晶粒较大; 30 L/h 的涂层晶粒尺寸最小, 且富 Ni 相和富 Cr 相分布较为均匀。

2.2 力学性能

表 3 列出了不同煤油流量制备的涂层的截面显微硬度、孔隙率和结合强度。从孔隙率看, 涂层孔隙率随着煤油流量升高呈现先减后增的趋势, 这可能由于随着煤油流量的升高, 氧煤油火焰的温度逐渐升高, 粉末的熔化程度越来越好, 但是当煤油流量过高时, 粉末又出现了过熔的现象。其中 30 L/h 的涂层孔隙率最低, 达到了 0.16%, 这也与涂层微观形貌的观察结果一致。从显微硬度上看, 涂层显微硬度随着煤油流量的升高呈现先增后减的趋势, 在煤油流量为 28 L/h 时, 喷涂态涂层的显微硬度最大, 其值 ($\text{HV}_{0.3}$) 为 6156.75 MPa。结合强度随着煤油流量呈现先增后减的趋势。结合强度上升可能是由于煤油流量增加, 焰流

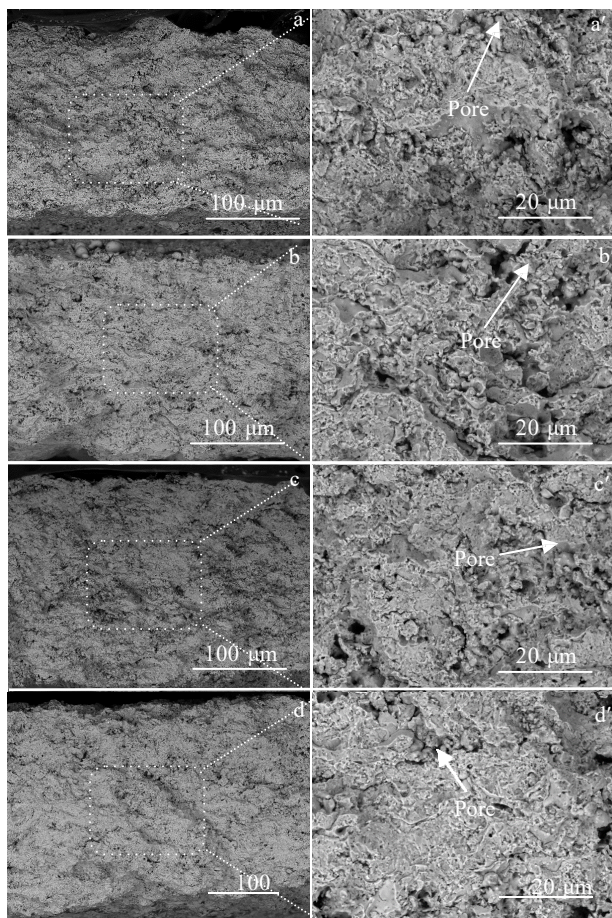


图 4 不同煤油流量的 NiCrBSi-CrSi₂ 涂层的断面 SEM 形貌
Fig.4 Fracture cross-section SEM morphologies of NiCrBSi-CrSi₂ coating with different kerosene flow rates: (a, a') 26 L/h, (b, b') 28 L/h, (c, c') 30 L/h, and (d, d') 32 L/h

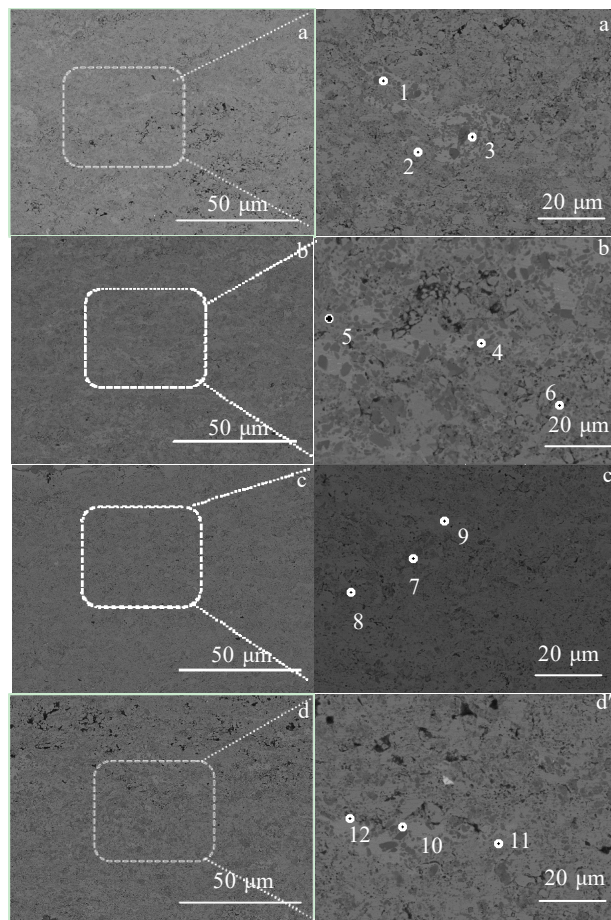


图 5 不同煤油流量的 NiCrBSi-CrSi₂ 涂层的截面 SEM 形貌
Fig.5 Cross-section SEM morphologies of NiCrBSi-CrSi₂ coating with different kerosene flow rates: (a, a') 26 L/h, (b, b') 28 L/h, (c, c') 30 L/h, and (d, d') 32 L/h

表2 图5a'~5d'中不同位置的EDS分析结果

Table 2 EDS analysis results of different positions marked in Fig.5a'-5d' (wt%)

Position	Ni	Cr	B	Si
1	36.33	44.67	-	19.01
2	31.98	50.16	-	17.86
3	73.83	5.64	-	20.83
4	52.79	30.41	-	16.80
5	20.45	64.40	-	15.15
6	84.66	9.32	-	6.02
7	57.14	26.90	-	15.96
8	34.83	55.96	-	9.21
9	88.46	5.56	-	5.97
10	46.71	34.75	-	18.54
11	33.56	50.95	2.07	12.81
12	75.52	4.00	-	20.48

温度升高,粉末熔融程度升高,粉末颗粒由未熔化状态向熔化状态的转变,有利于粉末之间发生冶金结合,使得涂层结合强度升高^[22]。其中32 L/h的涂层结合强度较差,是由于煤油流量过高,粉末过度熔融,在喷涂过程中易粘在枪管,导致制备的涂层间的夹杂物复杂,涂层堆叠不致密,致使涂层间结合力降低,涂层结合强度变差^[23]。

2.3 涂层高温摩擦磨损性能

图6为不同煤油流量下涂层的摩擦系数。图7为不同煤油流量涂层的磨损率。可以看到,4种煤油流量的涂层的摩擦系数均在0.3~0.5之间波动,当煤油流量为26 L/h时,粉末熔融效果差,涂层的孔隙率较大,涂层间缺陷多,摩擦系数变化大,此时高温摩擦涂层的磨损率最大;当煤油流量为28 L/h时,涂层的孔隙率较低,涂层间的缺陷减少,摩擦系数变得较为稳定,涂层磨损率减小;当煤油流量为30 L/h时,粉末熔融程度高,涂层间的缺陷最少,涂层的孔隙率最低,涂层的摩擦系数最为稳定,均维持在0.37左右,且涂层的磨损率最小为 $2.84 \times 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$;当煤油流量升到32 L/h时,由于粉末过熔,使得涂层的孔隙率增高,缺陷增多,导致摩擦系数变化较大,涂层磨损率又进一步升高。

表3 不同煤油流量涂层的孔隙率、显微硬度及结合强度

Table 3 Porosity, microhardness and bonding strength of coatings with different kerosene flow rates

Kerosene flow rate/L·h ⁻¹	Microhardness, HV _{0.3} /×9.8 MPa	Porosity /%	Bonding strength/MPa
26	526.88	0.78	43.45±6.35
28	628.24	0.55	59.40±8.50
30	569.46	0.16	58.50±7.95
32	569.52	0.67	36.60±8.70

为探究不同煤油流量涂层高温摩擦机制,分别对磨球和磨痕进行了SEM、EDS能谱以及拉曼分析。图8为不同煤油流量涂层高温摩擦磨痕内的SEM图。在低倍数观察磨痕可以发现,26、28和32 L/h涂层的磨痕存在明显的犁沟,说明3种涂层表现出明显的磨粒磨损特征^[24],而30 L/h涂层的磨痕没有发现明显的犁沟,说明该涂层表现出明显的耐磨粒磨损性能^[24]。从高倍数观察磨痕发现,26和32 L/h涂层的磨痕表面发生严重的塑性的变形,这是由于涂层的硬度较低,在与对偶球进行高温摩擦时,磨粒与涂层表面产生极高的接触应力,使涂层表面产生塑性变形^[24]。28和30 L/h的磨痕没有发现明显的塑性变形。同时发现4种涂层的磨痕均由黑色(见图8中的1、5、9和13点)、深灰色(见图8中的2、6、10和14点)、浅灰色区域(见图8中的3、7、11和15点)和白色区域(见图8中的4、8、12和16点)组成。结合表4的点EDS扫描结果表明,磨痕表面的黑色区域主要元素为O、Ni、Cr和Si元素;深灰色区域主要以Cr和O元素为主;浅灰色区域主要有Ni、Cr、Si和少量的O元素;白色区域主

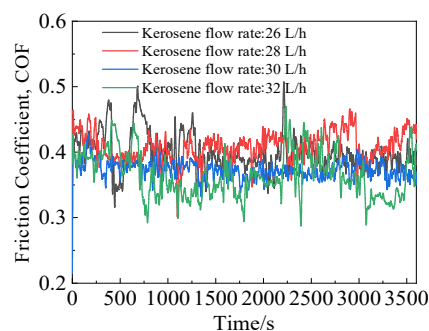


图6 不同煤油流量下涂层的摩擦系数

Fig.6 Friction coefficient of coatings with different kerosene flow rates

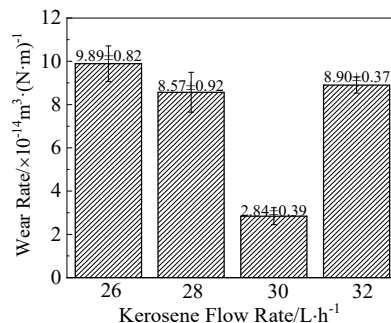


图7 不同煤油流量涂层的磨损率

Fig.7 Wear rate plot of coatings with different kerosene flow rates

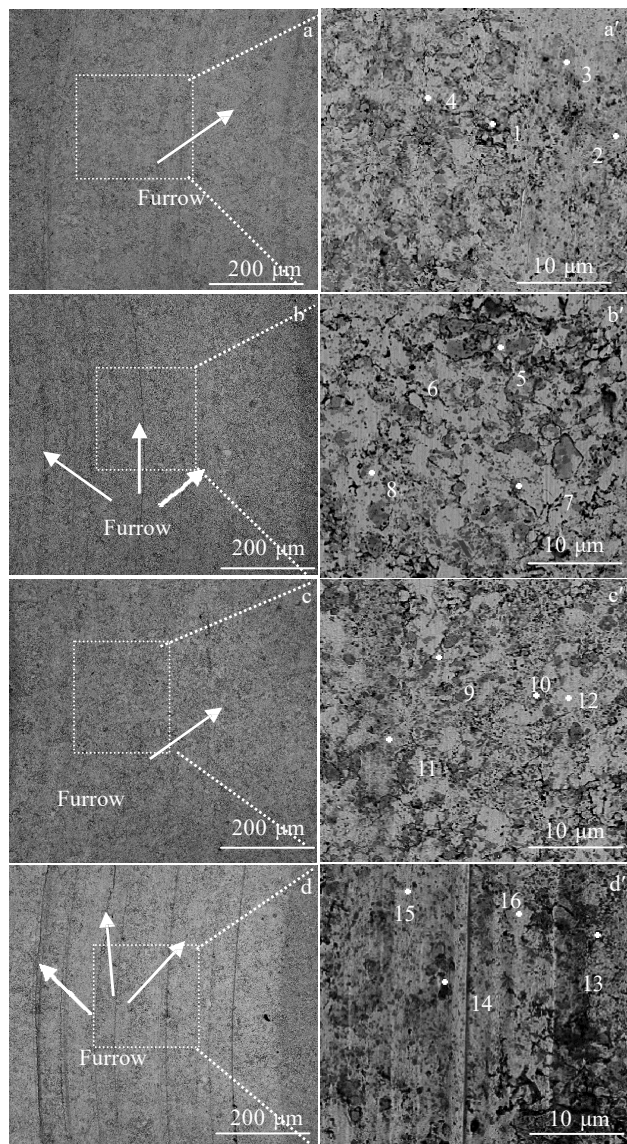


图 8 不同煤油流量涂层磨痕形貌

Fig.8 Morphologies of wear marks of coatings with different kerosene flow rates: (a, a') 26 L/h, (b, b') 28 L/h, (c, c') 30 L/h, and (d, d') 32 L/h

要有 Ni、Si 和微量的 O 3 种元素。说明 4 种涂层在高温和摩擦力的作用下均发生了氧化，且表现为不同的氧化物区域。且从氧化物的分布情况来看，30 L/h 涂层表面的氧化物分布较为均匀，这与涂层的物相分布一致。通过磨痕的变形及氧化发现，4 种涂层均发生了氧化磨损^[24]。

图 9 为不同煤油流量涂层高温磨擦后磨球宏观形貌图。从图 9 中可以看到，随着煤油流量的升高，磨球磨斑大小呈现逐渐减小的趋势。图 10 为磨球磨斑的 SEM 形貌。观察图 10 可以发现，4 种涂层的对磨球都粘有块状的涂层和颗粒，说明涂层在高温摩擦时发生

表 4 图 8a'~8d'中不同标记位置的 EDS 分析结果

Table 4 EDS analysis results of different marked positions in Fig.8a'~8d' (wt%)

Position	Ni	Cr	B	Si	O	Al	Fe
1	21.41	22.22	-	19.81	34.83	-	1.73
2	9.35	70.14	1.26	2.48	15.30	-	1.47
3	20.85	47.85	-	14.89	13.49	-	2.93
4	71.83	7.26	0.04	14.99	4.50	-	1.38
5	31.38	14.76	-	19.04	33.34	-	1.52
6	11.69	71.22	0.63	2.25	12.92	-	1.31
7	22.86	47.41	-	16.68	9.57	-	3.47
8	73.08	4.77	-	16.40	3.94	-	1.81
9	43.44	13.71	0.04	9.96	34.39	-	1.46
10	21.33	49.32	-	15.57	10.80	-	2.98
11	60.97	10.98	-	16.36	9.76	-	1.93
12	76.90	3.07	-	15.31	3.00	-	1.73
13	31.47	9.51	0.33	19.39	38.28	-	1.01
14	14.23	38.08	0.08	14.92	31.35	-	1.34
15	67.20	6.02	-	18.11	7.13	-	1.54
16	72.75	4.17	-	15.59	5.54	-	1.64

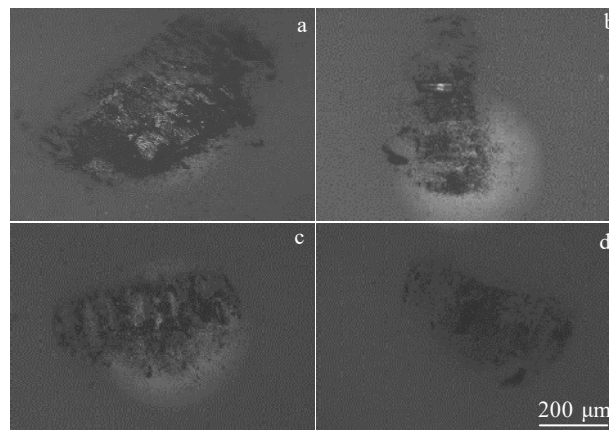


图 9 不同煤油流量涂层磨斑宏观形貌

Fig.9 Macroscopic morphologies of grinding spots of coating with different kerosene flow rates: (a) 26 L/h, (b) 28 L/h, (c) 30 L/h, and (d) 32 L/h

了黏着磨损^[24]。表 5 为磨斑点扫描的 EDS 元素分析。经过对比，发现 26 L/h 的磨斑主要为 Ni 的氧化物；28 L/h 和 32 L/h 的磨斑主要为 Ni、Cr 和 Si 的氧化物；30 L/h 的磨斑主要为 Cr 的氧化物。

图 11 为对偶球、磨痕内部及试样表面的拉曼光谱图。从图 11 中可以看出，在进行高温摩擦时，涂层表面发生了氧化，且磨球、磨痕内部和高温试样表面氧化均产生了 Cr_2O_3 、 NiCr_2O_4 、 NiO 和 SiO_2 。研究表明， NiCr_2O_4 、 SiO_2 和 Cr_2O_3 的形成可以有效阻止涂层的进一步磨损^[25]。结合表 4，通过对磨痕内外表面拉曼发

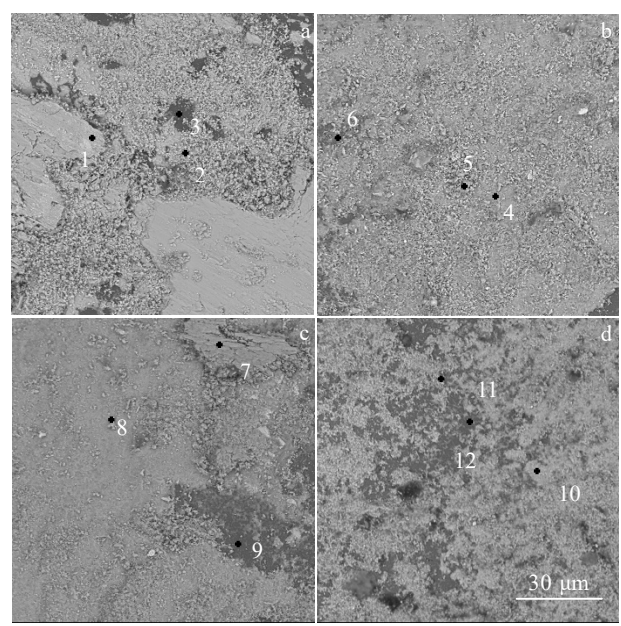


图 10 磨球磨斑 SEM 形貌
Fig.10 SEM morphologies of grinding ball spot: (a) 26 L/h, (b) 28 L/h, (c) 30 L/h, and (d) 32 L/h

表 5 图 10 中不同标记位置的 EDS 成分分析
Table 5 EDS analysis results of different marked positions in Fig.10 (wt%)

Position	Ni	Cr	B	Si	Al	O
1	55.12	8.65	-	3.64	2.50	30.09
2	37.65	8.43	-	2.90	2.74	48.33
3	1.62	0.47	0.03	0.02	41.89	55.97
4	11.45	6.40	-	6.85	17.19	58.11
5	15.93	11.56	-	10.36	2.70	59.44
6	1.83	0.99	-	0.90	38.27	58.01
7	9.27	7.23	-	8.14	5.11	70.26
8	6.31	55.36	-	5.42	1.90	41.02
9	0.43	0.39	-	0.07	59.81	39.30
10	16.47	9.90	-	10.89	4.69	58.05
11	13.42	9.46	-	9.95	13.42	60.98
12	0.42	0.37	-	0.02	40.57	58.62

现,磨痕内的主要氧化物成分为 NiCr₂O₄ 和 Cr₂O₃。在煤油流量为 30 L/h 时,氧化物含量最高,还有少量的 NiO 和 SiO₂ 生成,说明摩擦磨损过程进一步促进了氧化物的生成。对偶球黏着的氧化物主要成分为 NiCr₂O₄,且 26 L/h 和 32 L/h 的氧化物黏着程度较高,氧化物黏着程度最低的是 30 L/h 的涂层。从对偶球和磨痕的摩擦表面拉曼分析发现,30 L/h 涂层在摩擦时

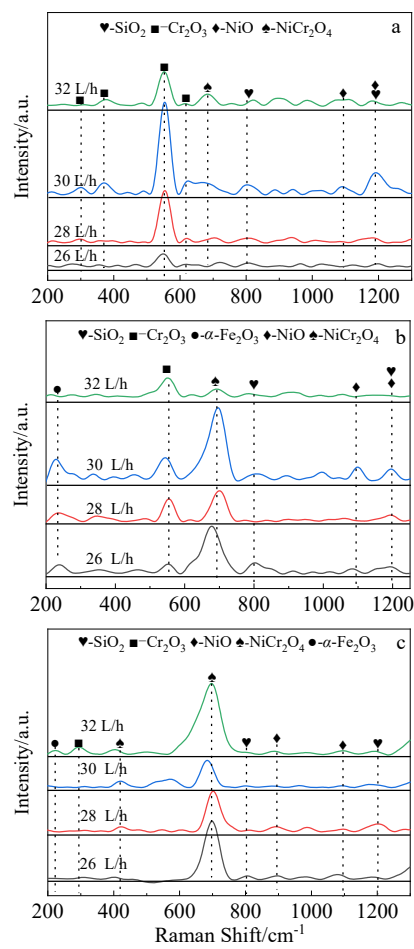


图 11 磨痕外表面、磨痕内表面及对偶球表面的拉曼光谱
Fig.11 Raman spectrum of the outer surface of the abrasion mark (a), inner surface of the grinding mark (b), and dual ball surface (c)

生成了较多保护性氧化物,且摩擦系数最为稳定,对偶球的氧化物黏着程度最低,所以该涂层获得了最低的磨损率。

3 结 论

- 1) 利用喷雾造粒技术成功制备了 NiCrBSi-CrSi₂ 粉末,然后采用超音速火焰喷涂技术制备了该涂层。涂层由 γ-Ni、Cr₂B、CrB、CrSi₂ 和 Cr₅Si₃ 组成。随着煤油流量的升高,涂层中的 CrSi₂ 部分转变为 Cr₅Si₃ 相,Cr₂B 部分转变为 CrB 相。当煤油流量为 30 L/h 时,粉末熔融效果最好,涂层孔隙率最低,涂层力学性能最为优异。
- 2) 当煤油流量为 30 L/h 时,涂层显示出最稳定的摩擦系数和最低的磨损率,表现出优异的耐高温摩

擦磨损性能。

3) 涂层主要磨损机制为氧化磨损和黏着磨损, 26、28 和 32 L/h 的涂层同时伴随少许的磨粒磨损。当煤油流量为 30 L/h 时, 涂层的抗黏着磨损和抗氧化磨损性能最好。这主要归因于较高的涂层硬度以及磨痕内较多的保护性氧化物。

参考文献 Reference

- [1] Myllyviita T, Leskinen P, Lahtinen K *et al.* *Biomass & Bioenergy*[J], 2013, 59: 293
- [2] Ma W, Wenga T, Frandsen F J *et al.* *Progress in Energy and Combustion Science*[J], 2020, 76: 100789.1
- [3] Reinaldo P R, D'Oliveira A S C M. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2013, 22(2): 590
- [4] Sidhu T S. *Acta Materialia*[J], 2006, 54(3): 773
- [5] Tang L, Kang J J, He P F *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 374: 625
- [6] Xiao J K, Wu Y Q, Zhang W *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 360: 172
- [7] Rachidi R, Kihel B E, Delaunoy F. *Materials Science and Engineering B*[J], 2019, 241: 13
- [8] Afsous M. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2020, 29(4): 773
- [9] Quan H F, Sui S Y, Wang L Y *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2021, 562: 149993
- [10] Li H J, Tao F, Fu Q G *et al.* *Carbon*[J], 2010, 48(5): 1636
- [11] Feng T, Li H J, Hu M H *et al.* *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2016, 662: 302
- [12] Zhang Jian(张 剑), Liu Zongde(刘宗德), Ma Herong(马荷蓉) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(10): 3602
- [13] Ma Y D, Guo M Y, Li W *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 412: 127011
- [14] Li K Z, Hu M H. *Ceramics International*[J], 2016, 43(6): 4880
- [15] Liu Baoguo(刘保国), Ke Peng(柯 鹏), Chen Pengfei(陈鹏飞) *et al.* *Heat Treatment*(热处理)[J], 2016, 31(3): 55
- [16] Luo Xing(罗 鑫), Wang Shaoyi(王韶毅), Hong Yuankun(洪源昆) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(12): 4682
- [17] Zhu Lin(祝 林), Zhang Li(张 立), Zhao Su(赵 素) *et al.* *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2011, 32(2): 242
- [18] Gong Yubing(龚玉兵), Wang Shanlin(王善林), Nie aogui(聂贵茂) *et al.* *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2016, 29(5): 87
- [19] Lindner T, M Löbel, Lampke T. *Metals-Open Access Metallurgy Journal*[J], 2018, 8(12): 1063
- [20] Liu S L, Zheng X P, Geng G Q. *Materials & Design*[J], 2010, 31(2): 913
- [21] Iatsyuk I V, Pogozhev Y S, Levashov E A *et al.* *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*[J], 2018, 59(3): 311
- [22] Han Tao(韩 滔). *Journal of Central South University(Science and Technology)*(中南大学学报, 自然科学版)[J], 2015, 46(3): 822
- [23] Liu Jie(刘 杰), Liu Xia(刘 侠), Hu Kai(胡 凯) *et al.* *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2020, 33(3): 119
- [24] Wen Shizhu(温诗铸), Huang Ping(黄 平). *Principles of Tribology Forth Edition*(摩擦学原理 第 4 版)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2012: 287
- [25] Kong D J, Zhao B G. *Surface Review & Letters*[J], 2017, 24(5): 1

Effect of Kerosene Flow on Microstructure and High Temperature Wear Properties of NiCrBSi-CrSi₂ Coating

Wang Zhiqiang^{1,2}, Liu Xia¹, Zhang Shihong^{1,2}, Ren Yi^{1,2}, Yang Kang¹, Yang Yang¹, Xue Zhaolu¹

(1. Key Laboratory of Green Preparation and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: The NiCrBSi-CrSi₂ composite coating was prepared by supersonic flame spraying (HVOF) technology on the 12CrMoVG substrate at different kerosene flow rates. The coating phase, microstructure, mechanical properties and high temperature friction and wear properties were characterized by XRD, SEM, EDS, Raman, Vickers microhardness tester, electronic tensile testing machine and high temperature rotational friction and wear testing machine at different kerosene flow rates. The results show that the phase composition of coatings is basically the same, all of which have γ -Ni, Ni₃B, Cr₂B, CrSi₂ and Cr₅Si₃. But as the kerosene flow increases, the CrSi₂ and Cr₂B parts in the coating will be transformed into Cr₅Si₃ and CrB phases, respectively. The microhardness and bonding strength of the coating show a trend of first increasing and then decreasing with the increase in kerosene flow, and the porosity and wear rate show a trend of first decreasing and then increasing. When the kerosene flow rate is 30 L/h, the powder melting effect is the best, the porosity of the coating is the lowest of 0.17%, the microhardness (HV_{0.3}) is the highest of 5576.2 MPa, the bonding strength is the highest of 59 MPa, and the wear rate is the lowest of $2.84 \times 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$. Oxides such as Cr₂O₃, SiO₂ and NiCr₂O₄ generated on the surface of the wear mark and the high coating hardness make the coating at the kerosene flow rate of 30 L/h show optimal high temperature friction and wear resistance. The wear mechanism of the coating is mainly oxidative wear and adhesive wear.

Key words: supersonic spraying; NiCrBSi-CrSi₂ composite coating; kerosene flow; microstructure; high temperature wear performance

Corresponding author: Liu Xia, Ph. D., Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, P. R. China, E-mail: lxtst01@ahut.edu.cn