Cr_7C_3-$(Ni,Cr)_3(Al,Cr)$ 热喷涂涂层残余应力状态及其来源分析

王玉，袁建鹏，高峰，沈婕

（1. 北京矿冶科技集团有限公司，北京，100160
2. 北京市工业部件表面强化与修复工程技术研究中心，北京，102206
3. 特种涂层材料与技术北京市重点实验室，北京，102206）

摘要: 采用热喷涂方法在灰铸铁基体沉积Cr_7C_3-$(Ni,Cr)_3(Al,Cr)$涂层。通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)分析涂层的形貌及结构，涂层厚度约235μm，涂层主要相成分为Cr_7C_3相和Ni_3Al相。纳米压痕仪测定涂层硬度为16.022± 2.125 GPa，弹性模量为247.75 ±16.873 GPa。利用$\sin^2\psi$法分析Cr_7C_3相在(522)晶面在不同夹角（Ψ=0°、±9°、±18°、±27°、±36° 和 ±45°）下的残余应力。结果表明涂层表面为残余压应力，残余应力大约为 -1375.9 MPa，其中本征应力为主要来源约 -1267.9 MPa，热应力为次要来源约 -108 MPa。

关键词：热喷涂涂层；Cr_7C_3；残余应力

中图分类号：TG174.4 文献标识码：A 文章编号：1674-7127（2019）06-0011-05

DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2019.02.011

The Residual Stress State and Source Analysis of the Cr_7C_3-$(Ni,Cr)_3(Al,Cr)$ Thermal Spraying Coating

Yu Wang, Jianpeng Yuan, Feng Gao, Jie Shen

(1.BGRIMM Technology Group，Beijing 100160,
2.Beijing Engineering Technology Research Center of Surface Strengthening and Repairing of Industry Parts，Beijing 102206,
3.Beijing Key Laboratory of Special Coating Materials and Technology，Beijing 102206)

Abstract: Cr_7C_3-$(Ni,Cr)_3(Al,Cr)$ coating was deposited on grey cast iron by thermal spraying. The morphology and microstructure of the coating were observed using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The thickness of coating was about 235μm. The coating was composed of Cr_7C_3 and Ni_3Al. The nanohardness and the elastic modulus of the coating were 16.022 ± 2.125 GPa and 247.75 ± 16.873 GPa, which was evaluated by nanoindentation. The diffraction peaks of Cr_7C_3 phase in (522) were measured under different tilt degrees (Ψ= 0°、±9°、±18°、±27°、±36° and ±45°). The result illustrated that the coating was compressive stress with about -1.4GPa. The intrinsic stress and the thermoelastic stress in the coating were about -1275.9 MPa and -108 MPa, respectively.

Keywords: Thermal spray coating; Cr_7C_3; Residual stress

0 引言

热喷涂涂层的残余应力对于涂层的结合强度 [1]、疲劳寿命 [2] 有着显著的影响，同时也是涂层表面裂纹产生、剥落失效 [3, 4] 的一个重要因素。在涂层热喷涂过程中由于温度分布不均匀，必然

第一作者：王玉 (1986-)，男，博士，高级工程师，Email：wangyu.bgrimm@gmail.com。

基金项目：国家重点研发计划 (2017YFB0306100) .

会产生残余应力。原位自生 Cr_7C_3-$(Ni,Cr)_3(Al,Cr)$ 粉末为北京矿冶科技集团有限公司自主研发的新型高温耐磨防护涂层材料 [5]，设计用于柴油机活塞环表面防护。一般热喷涂金属陶瓷耐磨涂层表面残余应力状态为拉应力 [6,7]，但是在活塞环装配过程中，需要将活塞环闭合，产生较大的形变量，过大的残余应力可能导致涂层中裂纹的产生和扩展，甚至可能导致涂层脱落。

常用的材料残余应力测试方法 [1] 主要有：取条法、剥层法、钻孔法、激光干涉法、X 射线衍射法、中子衍射法等多种手段。在这些残余应力检测方法中，取条法、剥层法、钻孔法为有损检测方法；激光干涉法 [8] 适用于表面抛光的样品；中子衍射法 [9] 对设备要求及成本均较高。XRD 残余应力测试方法为无损检测残余应力方法，且理论最为成熟、完善，因而成为当前应用范围最为广泛的测量表面残余应力的方法 [10]。

本文利用超音速火焰喷涂（HVOF）制备 Cr_7C_3-$(Ni,Cr)_3(Al,Cr)$ 涂层，通过 X 射线衍射（XRD）分析测定 Cr_7C_3-$(Ni,Cr)_3(Al,Cr)$ 涂层表面残余应力状态，并初步分析了涂层表面残余应力的来源。

1 实验

1.1 涂层制备

选用自制的 Cr_7C_3-$(Ni,Cr)_3(Al,Cr)$ 粉末 (其中 Cr_7C_3 含量为 77 vol%) 采用 GTV-K2 型超音速火焰喷涂 (HVOF) 喷枪在灰铸铁基体 (Φ25×8 mm) 表面制备涂层，喷涂工艺参数如表 1 所示。在喷涂前，使用 500-700μm 的 SiC 砂在 4.5 bar 气压下进行吹砂操作，然后依次在丙酮、去离子水中进行超声清洗各 10 min。

表 1 HVOF 制备 Cr_7C_3-$(Ni,Cr)_3(Al,Cr)$ 涂层工艺参数

Table1 The coating process parameters of Cr_7C_3-$(Ni,Cr)_3(Al,Cr)$ deposited by HVOF

工艺参数	数值
氧气流量 (L/min)	900
煤油 (L/h)	26
送粉速度 (g/min)	50
喷距 (mm)	380
预热温度 (℃)	300

2.2 涂层微观结构及残余应力分析

涂层表面及截面形貌通过扫描电子显微镜 (SEM，SU5000，Hitachi) 进行观察，SEM 配有能谱探测器 (EDX，Bruker)。涂层相成分使用 X 射线衍射仪 (D8 Advance，Bruker) 测量，其中 X 射线光源为 Cu K_α(λ= 0.1541 nm)，加速电压为 40KV，灯丝电流为 40 mA。Cr_7C_3-$(Ni,Cr)_3(Al,Cr)$ 涂层在 2θ =10.0 °~90.0 ° 连续扫描 XRD 图谱如图 1 所示，可以观察到涂层中主要相成分为 Cr_7C_3 相和 Ni_3Al 相，由于喷涂温度较低，有效避免了 Cr_7C_3 脱碳反应。根据 PDF 36-1482 卡片，Cr_7C_3 相在 (522) 晶面 (2θ=82.297°) 衍射强度较高，适合对涂层残余应力分析。分别测试五个不同样品的残余应力，取其平均值作为分析结果。

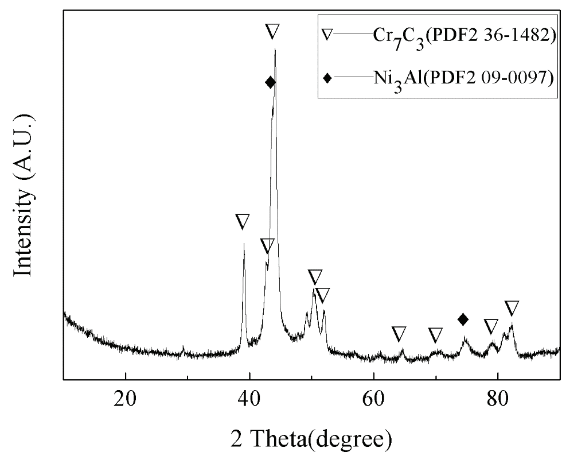

图 1 Cr_7C_3-$(Ni,Cr)_3(Al,Cr)$ 涂层 XRD 图谱

Fig.1 XRD of Cr_7C_3-$(Ni,Cr)_3(Al,Cr)$ coating

Cr_7C_3-$(Ni,Cr)_3(Al,Cr)$ 涂层无应力时，(522) 晶面间距为 0.1172nm，寻峰扫描过程中应力测试区域在涂层试样中心处，光斑尺寸为 1mm×1mm。分别选定入射角 Ψ =0°、±9°、±18°、±27°、±36° 和 ±45°，测取各自的 2θ-Ψ 角，由于每次反射都是由 X 射线与试样表面呈不同取向的 (522) 晶面所产生的，故可以测得处于涂层与 X 射线不同夹角下 (522) 晶面间距 d 的改变。涂层残余应力利用 XRD 通过 $\sin^2\psi$ 计算得到：

$$\sigma_{\Psi} = -\frac{E_f}{2(1+\vartheta_f)} \cot\theta_0 \frac{\pi}{180} \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2\Psi)} \qquad (1)$$

其中σ_Ψ为涂层残余应力，E_f和ϑ_f分别是涂层的弹性模量和泊松比，2θ 为 X 射线衍射角，Ψ为晶面法线和材料法线之间的夹角，涂层的泊松比假定为 0.3。分别计算每次残余应力的计算结果，并取平均值为最终结果。

2.3 涂层弹性模量测量

涂层弹性模量采用纳米压痕仪（Nano Indenter XP，Instron）测定，主要计算公式为 Oliver-Pharr 公式 [11]：

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A}} \tag{2}$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\vartheta^2}{E_f} + \frac{1-\vartheta_i^2}{E_i} \tag{3}$$

其中，Berkovich 压头的 β 常数为 1.034，*Er* 为有效弹性模量，E_f、E_i 和ϑ、ϑ_i 分别为涂层和压头的弹性模量和泊松比，金刚石压头的 E 和ϑ分别为 1141GPa 和 0.07。测试中最大载荷为 60 mN，保载时间 5s，测试点间距为 100μm，一共测量五次。

3 结果与讨论

3.1 Cr_7C_3-(Ni,Cr)$_3$(Al,Cr) 涂层结构及形貌分析

Cr_7C_3-(Ni,Cr)$_3$(Al,Cr) 涂层截面微观形貌背散射电子 (BSE) 图像如图 2(a) 所示。涂层厚度约为 235μm，涂层与基体之间的结合良好，涂层为明显的层状结构，在层间存在一定的裂纹和孔隙。图 2(b) 为涂层截面高倍二次电子像形貌，其中 Cr_7C_3 相较为均匀地分布在 Ni_3Al 基体中。

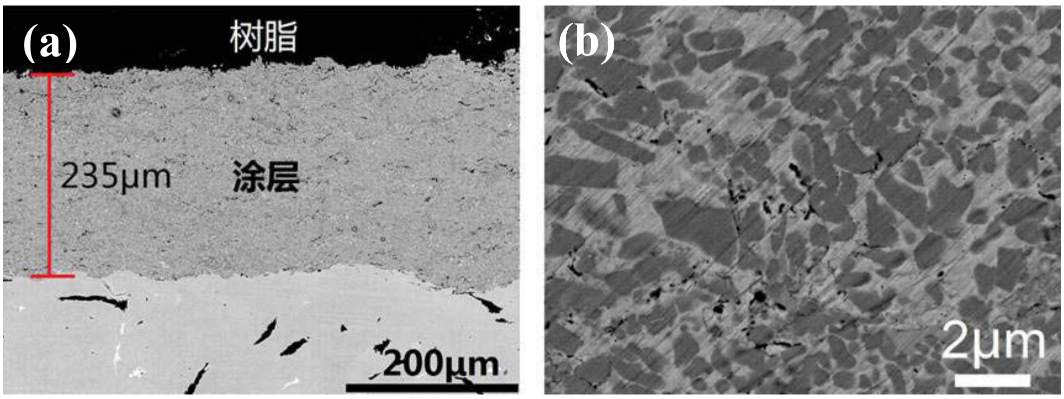

图 2 (a) BSE 模式下 Cr_7C_3-(Ni,Cr)$_3$(Al,Cr) 涂层截面形貌；(b) 涂层截面形貌。
Fig. 2 (a) BSE image of Cr_7C_3-(Ni,Cr)$_3$(Al,Cr) coating, (b) Cross-section image of coating.

3.2 Cr_7C_3-(Ni,Cr)$_3$(Al,Cr) 涂层弹性模量计算

纳米压痕载荷与位移深度曲线如图 3 所示。根据 Oliver-Pharr 公式可以计算得到涂层硬度和弹性模量（如图 4 所示），涂层的硬度为 16.022 ±2.125 GPa，弹性模量为 247.75±16.873 GPa。在纳米压痕测试中，为了保证测量结果准确，压痕的深度应该远小于涂层厚度。在本文中，纳米压痕深度约为 520nm，而涂层厚度超过 200μm，因而纳米压痕测得结果具有较高的准确性。但 Cr_7C_3-(Ni,Cr)$_3$(Al,Cr) 涂层并不是均匀单一材料，因此，涂层硬度及弹性模量的均方差较大。由于 Cr_7C_3 纳米相均匀弥散在粘结相中（如图 2b 所示），因此纳米压痕测量结果较准确地反应了涂层的实际情况。

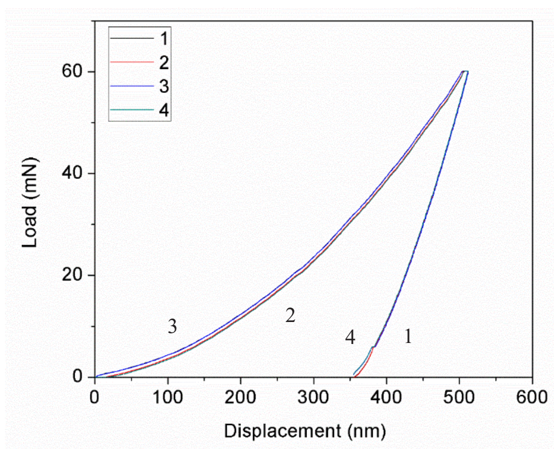

图 3 涂层纳米压痕载荷 - 位移深度曲线
Fig. 3 Load and depth curve of nanoindentation in the coating.

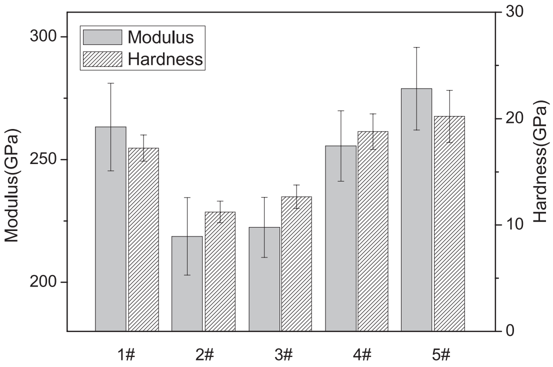

图 4 不同涂层样品弹性模量和硬度测量值

Fig.4 Moduli and hardness of samples measured by nanoindentation.

3.3 Cr_7C_3-(Ni,Cr)$_3$(Al,Cr) 涂层表面残余应力状态

Cr_7C_3 相 (522) 晶面应变与 $\sin^2\psi$ 关系如图 5 所示。图中各测点数据满足线性关系，与拟合线吻合良好，对于所有试样其线性相关系数均高于 0.99，表明 Cr_7C_3-(Ni,Cr)$_3$(Al,Cr) 涂层中残余应力处于平面应力状态。根据拟合直线可以计算得到涂层中的残余应力为 -1375.9±59.4 MPa，即涂层中存在一定的压应力。

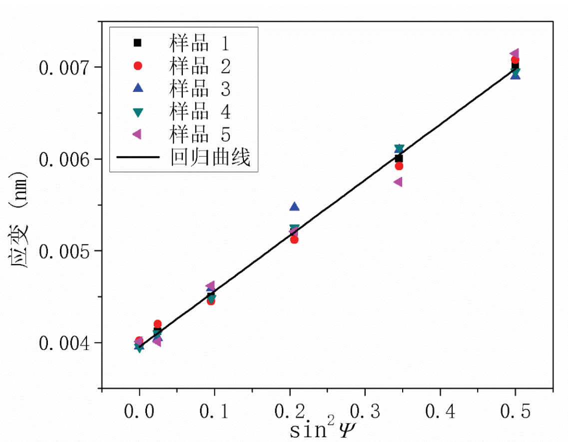

图 5 Cr_7C_3 相（522）晶面应变与 $\sin^2\psi$ 关系

Fig. 5 Relationship between strain of (522) face of Cr_7C_3 and $\sin^2\psi$.

3.4 Cr_7C_3-(Ni,Cr)$_3$(Al,Cr) 涂层残余应力来源

涂层的残余应力主要由本征应力 (σ_{in}) 和热应力 (σ_{th}) 组成。其中本征应力源于涂层生长过程的缺陷（包括杂质、空位、晶界和位错等）；而热应力主要因为涂层和基体的热膨胀系数的差别，以及在热喷涂后冷却过程产生的涂层热应变。热应力的计算可通过 Stoney 公式 [12] 计算得到：

$$\sigma_{th}=\frac{E_s(\alpha_s-\alpha_f)\Delta T}{1-\vartheta_s} \tag{4}$$

其中，下标 s、f 分别代表基体与涂层，E 为弹性模量，α 为热膨胀系数，ϑ为泊松比，ΔT 为温度变化量；其中灰铸铁 [13] 的弹性模量为 135 GPa，热膨胀系数为 9×10^{-6}/K，泊松比为 0.25；Cr_7C_3 相的热膨胀系数为 9.4×10^{-6} [14]；本研究中 ΔT 为热喷涂粉末温度与基体温度差，约为 1500K。

根据 Stoney 公式结算，Cr_7C_3-(Ni,Cr)$_3$(Al,Cr) 涂层中热应力为 -108 MPa，故涂层中本征应力为 -1275.9 MPa。涂层中的残余应力的主要来源为本征应力，这与 XRD 衍射图谱（图 1）中 Cr_7C_3 相晶格畸变量较大的结果相一致。Cr_7C_3 相衍射强度最高的 (151) 晶面在 PDF2 标准卡片 (PDF2 36-1482) 中晶面间距为 0.20489 nm，而在实际测量中其晶面间距增加 0.13%，达到 0.205161 nm。

HVOF 过程 [15] 中焰流速度以超过 2000 m/s，并连续撞击并沉积在基体及形成的涂层表面，熔融颗粒在非平衡快速凝固过程中铺展开并变形为扁平化的薄片，不断的连续冲击，使得涂层中的存在较大的冲击应力。而由于粒子在凝固时的急剧冷却对涂层产生一个淬火效应，同时涂层与基体热膨胀系数引起的热应力，综合产生了热喷涂涂层中的残余应力 [16-18]。

4 结论

采用热喷涂方法在灰铸铁基体沉积 Cr_7C_3-(Ni,Cr)$_3$(Al,Cr) 涂层，其厚度约 235μm，主要相成分为 Cr_7C_3 相和 Ni3Al 相。通过纳米压痕仪测定涂层硬度为 16.022±2.125 GPa，弹性模量为 247.75±16.873 GPa。利用 $\sin^2\psi$ 方法涂层表面为残余压应力大约为 -1375.9 MPa，本征应力约 -1267.9 MPa，热应力约 -108 MPa。热喷涂 Cr_7C_3-(Ni,Cr)$_3$(Al,Cr) 涂层残余应力主要由 Cr_7C_3 相在热喷涂过程中非平衡凝固引起的晶格畸变产生的本征应力，次要原因是涂层与基体间的热应力及淬火应力。

参考文献

[1] 伍超群 , 周克崧 , 邓畅光 , 等 . 浅谈热喷涂涂层残余应力的测试技术 [J]. 表面技术 , 2005, 34(5): 82-83.

[2] 丁坤英 , 郭亚飞 , 邹慧 . 残余应力对涂覆 WC-17Co 涂层的 Ni718 合金弯曲疲劳寿命的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2017(2): 307-311.

[3] 姜祎 , 徐滨士 , 王海斗 . 热喷涂层残余应力的来源及其失效形式 [J]. 金属热处理 , 2007, 32(1): 25-27.

[4] 王志平 , 林小娉 , 贾鹏 , 等 . 等离子喷涂热障涂层热震失效过程及残余应力分析 [J]. 材料热处理学报 , 2012, 33(4): 116-120.

[5] Zhu H B, Shen J, Gao F, et al. Microstructure and sliding Wear Performance of Cr_7C_3-$(Ni,Cr)_3(Al,Cr)$ Coating Deposited from Cr_7C_3 In Situ Formed Atomized Powder[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2017, 26: 254-264.

[6] 邝子奇 , 邓畅光 , 牛少鹏 , 等 . 超音速火焰喷涂 NiCr-Cr_3C_2-$BaF_2\cdot CaF_2$/NiCr-Cr_3C_2 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.

[7] Guilemany J M, Nutting J, Lorcalsern N. Microstructural examination of HVOF chromium carbide coatings for high-temperature applications[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1996, 5: 483-489.

[8] 胡一贯 , 乐德芬 . 用激光干涉法分析薄膜应力 [J]. 中国科学技术大学学报, 1992, 2:204-208.

[9] 孙光爱 , 陈波 . 中子衍射残余应力分析技术及其应用 [J]. 核技术 , 2007, 30(4)：286-289.

[10] 弓满锋 , 乔生儒 , 卢国锋 , 等 . X 射线测量高速钢上不同厚度氮化钛涂层残余应力 [J]. 材料科学与工艺 , 2010, 18(3): 415-419.

[11]Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. Journal of Materials Research 1992, 7: 1564-1583.

[12]Stoney G G. The tension of metallic films deposited by electrolysis[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A 1909, 82: 172-175.

[13]王敏毅 , 黄颖 . 石墨形态对铸铁高温组织和性能的影响 [J]. 福州大学学报：自然科学版 , 2014, 42(4): 622-627.

[14] Manse J C, Maury F, Morancho R, et al. Residual stresses analyses of metallo-organic chemically vapour-deposited Cr_7C_3 coatings on SAE 4135 steel substrates[J]. Surface & Coatings Technology, 1991, 45(1-3): 185-192.

[15] 王枫 , 朱晖朝 , 陈志坤 , 等 . 采用 HVAF 与 HVOF 工艺制备的 NiCr-25%Cr_3C_2 涂层的结构和性能表征 [J]. 材料研究与应用 , 2010, 04(3): 202-206.

[16] 陈永雄 , 梁秀兵 , 商俊超 , 等 . 轴类件热喷涂涂层残余应力的有限元分析 [J]. 焊接学报 , 2013, 34(6): 13-16.

[17] 刘前 , 王优强 , 苏新勇 , 等 . Al_2O_3-40%TiO_2 陶瓷涂层残余应力的有限元分析 [J]. 热喷涂技术 , 2015, 7(2): 51-55.

[18] 伍建华 , 刘超 , 倪立勇 , 等 . 等离子喷涂纳米氧化锆涂层组织结构及热物性能研究 [J]. 热喷涂技术 , 2017, 9(4): 30-33.

（上接 23 页）

模拟 [D]. 四川 : 西南交通大学 , 2017.

[16]Lee E S, Ahn S. Solidification progress and heat transfer analysis of gas-atomized alloy droplets during spray forming[J]. Acta Metallurgica Materialia, 1994, 42(9): 3231-3243.

[17]Levi C G, Mehrabian R. Heat flow during rapid solidification of undercooled metal droplets[J]. Metallurgical Transactions A, 1982, 13(2): 221-234.

[18]Mathur P, Apelian D, Lawley A. Analysis of the spray deposition process [J]. Acta Metallurgica, 1989, 37(2): 429-443.

[19] 欧阳鸿武 , 陈欣 , 余文焘 , 等 . 一种表征紧耦合气雾化中熔滴冷却速率的新方法 [J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2007, 38(3): 375-380.

[20]Perepezko J H, Sebright J L, Höckel P G, et al. Undercooling and solidification of atomized liquid droplets[J]. Materials Science & Engineering A, 2002, 326(1): 144-153.

[21]Aissa A, Abdelouahab M, Noureddine A, et al. Ranz and Marshall Correlations limits on heat flow between a sphere and its surrounding gas at high temperature[J]. Thermal Science, 2015,19(5): 1521-1528.