

镍稀土对 FeCrMoCBSi 系非晶合金涂层性能的影响 *

卢兰志, 魏 琪, 李 辉, 高 明

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 设计了制备 FeCrMoCBSi 系非晶合金涂层用的粉芯线材 L_1 和添加镍稀土的对比配方 L_2 , 用电弧喷涂技术制备了两种非晶合金涂层。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、差示扫描量热仪 (DSC)、显微硬度仪测试了涂层的组织结构与性能, 采用冲蚀磨损测试设备测试了两种涂层在 30° 和 90° 冲蚀角下的耐冲蚀磨损性能, 并用 SEM 观察了涂层冲蚀后的表面形貌。结果表明, 添加镍稀土的 L_2 涂层与 L_1 相比, 非晶相含量升高了 5.7%, 组织结构更加致密, 截面平均显微硬度提高了 $149.6 \text{ HV}_{0.1}$, 晶化转变温度 T_x 增加了 7 K, 涂层在相同测试条件下的耐冲蚀性能也有所提高。

关键词: 电弧喷涂; 粉芯线材; 非晶合金涂层; 镍稀土

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)02-0051-05

Effect of Nickel Rare Earth Alloy on Property of FeCrMoCBSi Amorphous Coating

LU Lan-zhi, WEI Qi, LI Hui, GAO Ming

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract: The cored wire L_1 which is used to manufacture FeCrMoCBSi amorphous coating and the compared cored wire L_2 which append Nickel rare earth alloy were developed and the two kinds of amorphous coatings were prepared by arc spraying technology. XRD, SEM, DSC and micro-hardness tester were used to examination the property and structure of the coatings. The erosion wear resistance of the two coatings at 30° and 90° erosion angle were tested by the erosion wear test equipment, and the surface morphology of the coatings after erosion were observed by SEM. The results showed that the L_2 coating has better property than L_1 , the coating's amorphous phase content increase by 5.7%, the structure is more dense and uniform, and the average hardness of the coating increase by $149.6 \text{ HV}_{0.1}$, the transition temperature of crystallization increase by 7 K, and the erosion wear resistance of the coating is also improved under the same conditions.

Key words: arc spraying; cored wire; amorphous coating; nickel rare earth alloy

0 引 言

非晶合金没有晶体结构, 与相同成分的多晶合金相比, 具有强度高、韧性高、硬度高、耐腐蚀和耐磨损性能优良等特点^[1], 是一类很有应用前景的金属材料。但是, 非晶合金的产品形态主要为薄带、细丝、粉末等, 厚度或直径也很有限, 这限制了其在工程领域的应用范围。突破非晶合金材料尺寸低维化的现状是当前非晶合金材料研究领域里的重

要课题, 大尺寸块体非晶合金制备技术、材料表面非晶化处理等技术应运而生。

近年来, 采用现代热喷涂技术, 如等离子喷涂、超音速火焰喷涂、电弧喷涂等制备非晶合金涂层成为国内外研究的热点之一^[2-5]。与其他喷涂方法相比, 电弧喷涂技术具有设备简单、操作方便、可在施工现场进行大面积喷涂等优点^[6], 特别是采用粉芯线材和电弧喷涂技术可以原位合成含非晶相涂层。但是, 国内外研发喷涂非晶合金涂层用粉芯线材的时间较短, 现有的丝材配方有待改进, 非晶合金涂层的非晶相含量、热稳定性能有待提高, 非晶合金涂层的耐冲蚀磨损性能也有待研究。

收稿日期: 2010-04-13

基金项目: *北京市教委科技发展项目 (KM200610005026, JP009012200803)

作者简介: 卢兰志(1983—), 男(汉), 山东沂水人, 硕士研究生。

文中以 Fe 基非晶合金中的 FeCrMoCB 系非晶合金为设计基础,自行设计了制备非晶合金涂层用粉芯线材的配方,同时设置了添加镍稀土的对比配方,采用粉芯线材电弧喷涂技术制备了两种非晶合金涂层,并对涂层的相结构、非晶相含量、微观组织结构、非晶相的热稳定性、涂层的硬度和涂层在 30 °和 90 °冲蚀角下的耐冲蚀磨损性能进行了对比研究。

1 试样制备与试验方法

1.1 粉芯线材设计

粉芯线材配方成分的合理设计是非晶合金涂层制备的重要因素,本文在综合分析 Fe 基块体非晶合金配方设计原则^[7, 8]和大量试验结果的基础上,制定出本试验用粉芯线材配方的设计依据为:①系统组成元素远大于 3 个 (Fe、Cr、Ni、Mo、C、B、Si),其中金属元素有四种,并且金属元素间的混合热接近零,金属元素与类金属元素间有较大的负混合热;②类金属元素 B、C、Si 总的原子百分含量大于 20 %;③ Ni 的原子百分含量小于 4 %;④各种组成元素的原子半径差别较大。以上述粉芯线材配方设计依据为基础确定出 FeCrMoCBSi 系非晶合金涂层的目标元素组成,根据粉芯线材配方设计和制造原则,选用 304 L 不锈钢金属外皮,确定所需添加粉芯的成分及比例,按填充率 35 %制备出直径为 2.0 mm 的粉芯线材 L₁,以 5 %质量分数的镍稀土代替 L₁ 粉芯中的铬粉,制备出粉芯线材 L₂。

1.2 涂层试样的制备

涂层试样分为三种。一是在经喷砂处理的规格为 57 mm×25 mm×5 mm 的 Q235 低碳钢基体上喷涂制备涂层,涂层厚度 500 μm 左右,试样用于涂层的相结构分析、显微结构分析和截面显微硬度测定。二是在不经喷砂处理的 Q235 基体上喷涂并将涂层剥落,试样用于涂层的热稳定性测试。三是在经喷砂处理的规格为 25 mm×10 mm×2 mm 的 304L 不锈钢基体上喷涂制备涂层,涂层厚度 400 μm 左右,试样用于涂层的耐高温冲蚀磨损测试。每一类涂层试样分别用上述两种粉芯线材,通过 JZY-250 型电弧喷涂设备和高速喷枪制备。电弧喷涂工艺参数为:电压 32V,电流 150~200 A,压缩空气压力 0.6 MP,喷涂距离 150 mm。

1.3 试验方法

利用 SHIMADZU XRD-7000X 型 X 射线衍射仪对涂层进行物相分析,衍射条件为 Cu 靶,40 Kv 和 30 mA。采用 HITACHIS-3400 型扫描电子显微镜观察涂层的截面微观形貌。利用差示扫描量热仪 (DSC, NETZSCH STA 449 C) 测试涂层的热稳定性,升温速率为 20 K/min。采用 HXD-1000 显微硬度仪测量涂层显微硬度,试样为经打磨、抛光的金相试样,载荷 100 g,加载 15 s,测试 10 点取平均值。

冲蚀磨损测试在新型冲蚀磨损测试装置上^[9]进行。采用覆有涂层的 304 L 不锈钢片状试样,通过装置主转盘送出的高速运动磨料对试样的碰撞、凿削、摩擦作用来测试涂层的耐冲蚀磨损性能。试验参数如下:磨粒为 16 目的棕刚玉,送砂量为 300 g/min;主转盘转速为 6000 r/min,冲蚀速度为 80 m/s,冲蚀距离 40 mm。材料的耐冲蚀磨损性能用单位面积磨损量衡量,用精度为 0.0001 g 的 AL204 型电子天平称量。

2 试验结果与分析

2.1 涂层的相结构

由图 1 可见,两种涂层的 X 射线衍射曲线均出现了表征非晶相的漫散射包,其中 L₂ 涂层漫散射包更加明显,而且未出现尖锐的晶峰,L₁ 涂层的衍射曲线中有少量晶峰出现,经分析为 Fe-Cr 基体相。试验对两种涂层的 XRD 衍射图进行 Pseudo-Voigt 函数拟合,并对拟合曲线进行积分,计算了涂层的非晶相含量相对值,得出 L₁ 涂层的非晶含量约为 70.8 %,L₂ 涂层的非晶含量约为 76.5 %。

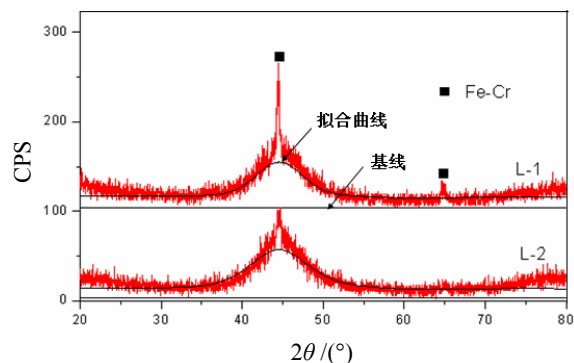


图 1 L₁、L₂ 涂层的 XRD 谱及衍射拟合曲线

Fig.1 XRD spectra and diffraction fitting curve of L₁ and L₂ coatings

分析认为, 试验设计的制备 FeCrMoCBSi 系非晶合金涂层用粉芯线材有较好的非晶形成能力。其中, 系统中多元素的添加使整体组分在熔融状态时的黏度增大; 类金属元素 B、C、Si 添加适量, 使 Fe 基合金系熔点降低; Ni 的适量添加也提高了 Fe 基合金系的 GFA; 较大原子半径元素 Mo 与较小原子半径元素 B、C 易形成牢固的骨架状结构, 这种骨架状结构阻碍了其它原子的运动, 从而使晶相形成困难。其次是在喷涂时雾化熔滴的冷却速度相当快, 对于非晶相的形成有非常大的促进作用。同时, L_1 与 L_2 的对比试验结果可以说明, 镍稀土的添加有效的促进了涂层中非晶相的形成, 因为稀土元素原子半径较大, 其加入增大了整个系统在熔融时系统混乱度, 而且其中镍元素的增加在适量添加的范围之内, 这些因素都使得 L_2 配方有更强的非晶形成能力, 因此有较高的非晶相含量。

2.2 涂层截面的微观形貌

图 2 所示为 L_1 、 L_2 两种涂层截面在扫描电镜下的二次电子形貌。由图可看出两种涂层都呈现层状

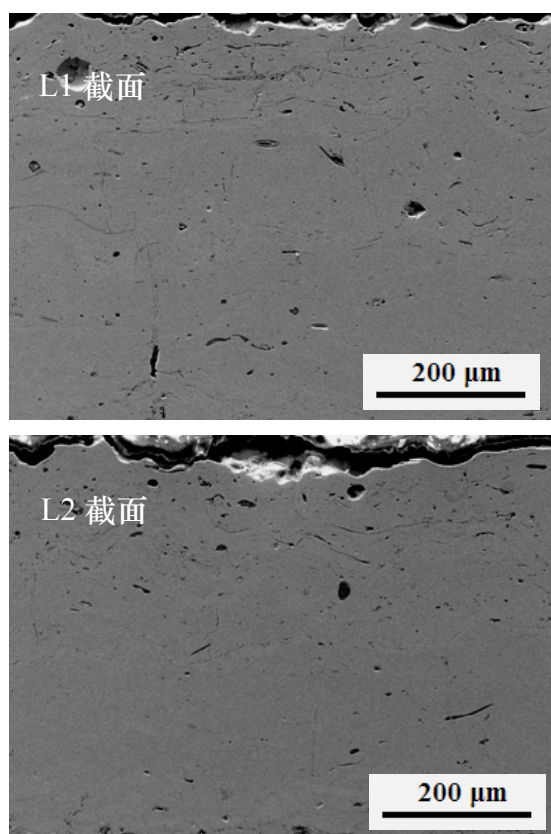


图 2 L_1 、 L_2 涂层的截面显微组织
Fig.2 SEM spectra of L_1 and L_2 coatings

结构, 整体较为均匀致密, 通过相对比较可知, 其中非晶含量较高的 L_2 涂层显得更加致密, 仅有少量孔隙, 而且涂层与基体搭接较为紧密。分析认为, 加入镍稀土的粉芯线材在喷涂时熔融充分, 涂层表现出更好的微观致密性。

2.3 涂层的显微硬度

图 3 为 L_1 、 L_2 涂层离结合面不同距离处的截面显微硬度图。由图中可以看出两种涂层距表面不同距离处涂层显微硬度分布较为均匀, 而且 L_2 涂层的显微硬度明显高于 L_1 , 计算可知 L_1 平均显微硬度为 1356 $HV_{0.1}$, L_2 平均显微硬度高达 1506 $HV_{0.1}$ 。分析认为, 非晶相的大量存在使得涂层组织结构均匀致密, 从而表现出分布均匀且较高的截面显微硬度, 而且非晶相含量高的 L_2 涂层显微硬度相对较高。

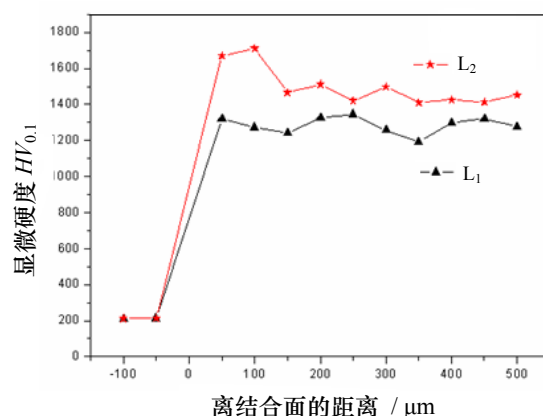


图 3 L_1 、 L_2 涂层离结合面不同距离处的截面显微硬度图
Fig.3 Microhardness of L_1 and L_2 coatings in different distance from the junction

2.4 涂层的热稳定性

非晶合金具有优良的综合性能, 但从热力学上讲, 非晶相是亚稳相, 其自由能比晶相的自由能高。在一定的高温激发条件下, 非晶相会释放自由能转化为晶相, 这种热力学上的不稳定性限制了其在高温工况下的应用, 因此研究温度对非晶相稳定性的影响对于非晶材料的实际应用意义重大。

图 4 为 L_1 、 L_2 两种非晶合金涂层的差热分析曲线, 曲线呈现出典型的非晶合金升温转变特征, 两条曲线均出现了明显的放热峰。同时, 还可以从曲线中发现, L_1 非晶合金涂层的晶化温度 T_x 为 848 K, 而 L_2 非晶合金涂层的晶化温度 T_x 提高到 855 K, 这说明镍稀土的加入使系统在熔融时的粘度增加, 促使 FeCrMoCBSi 系非晶合金有更好的热稳定性。

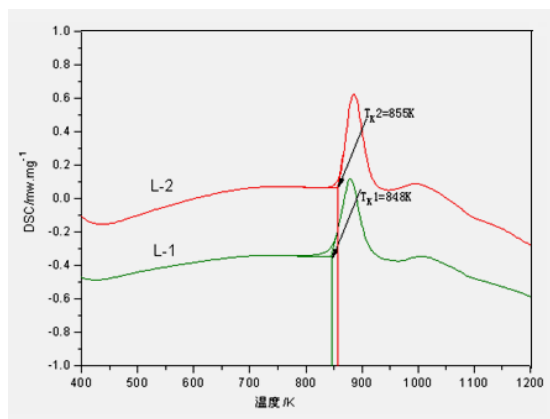


图 4 L₁、L₂ 涂层的差热分析曲线
Fig.4 DSC curve of L₁ and L₂ coatings

2.5 涂层的耐冲蚀磨损性能

图 5 为 L₁、L₂ 涂层在常温 30°、90°冲蚀角下的冲蚀磨损失重图。分析可知,两种涂层的冲蚀规律基本相同,在 30°冲蚀角下冲蚀失重量较小,而在 90°冲蚀角下冲蚀失重量相对较大。同时可以看出,相同冲蚀条件下,L₂ 涂层与 L₁ 涂层相比,耐冲蚀性能有所提高,但并不十分明显。分析认为,虽然 L₂ 涂层与 L₁ 涂层相比非晶相含量提高了 5.7 %,并且硬度和热稳定性能均有所提高,但是试验测试中使用的冲击速度与实际的冲蚀磨损工况中的冲蚀速度有所差别,这可能会表现为 L₂ 和 L₁ 涂层的冲蚀失重量差距的缩小。

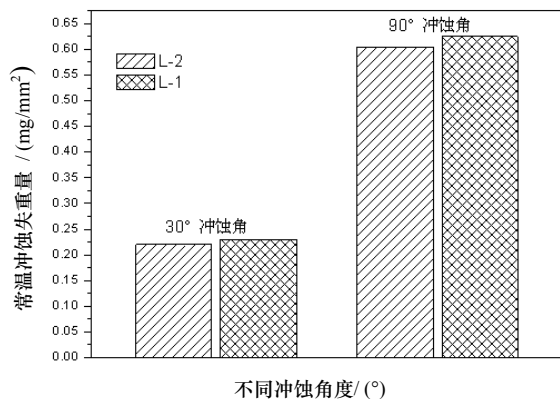


图 5 L₁、L₂ 涂层在 30°和 90°冲蚀角下的冲蚀磨损失重图
Fig.5 Weight loss of L₁ and L₂ coatings at 30° and 90° erosion angle erosive wear

图 6 为 L₂ 涂层的常温冲蚀表面形貌。分析图像可知,涂层在常温 30°冲蚀角时冲蚀机制主要为轻微犁沟形痕和较小的脆性剥落,而涂层在常温 90°冲蚀角时冲蚀机制主要为脆性剥落和少量犁沟形痕。分析认为,提高 FeCrMoCBSi 系非晶合金涂

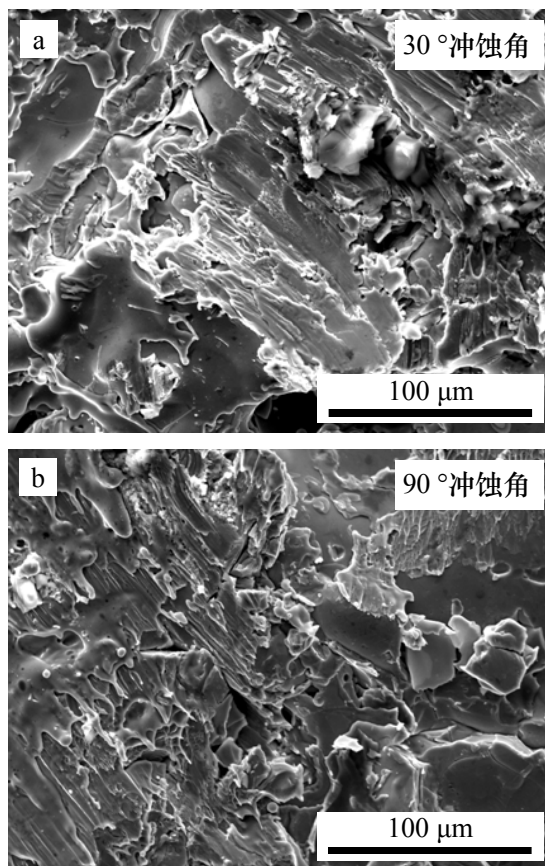


图 6 L₂ 涂层在 30°和 90°攻角下的冲蚀磨损表面形貌
Fig.6 Morphology of L₂ coating at 30° and 90° erosion angle erosive wear

层的韧性是改善其在 90°冲蚀角下耐冲蚀性能的重要研究途径。

3 结 论

(1) 用所设计的制备 FeCrMoCBSi 系非晶合金涂层用粉芯线材 L₁ 和添加镍稀土的对比丝材 L₂ 制备了两种涂层。表明添加镍稀土的 L₂ 配方有更好的非晶形成能力,经 Pseudo-Voigt 函数拟合计算,其非晶相含量提高到 76.5 %,而且组织结构更加致密,截面平均显微硬度高达 1506 HV_{0.1}。

(2) 镍稀土的加入有效地提高了 FeCrMoCBSi 系非晶合金的晶化转变温度,L₂ 涂层的晶化温度 T_x 为 855 K。

(3) FeCrMoCBSi 系非晶合金涂层在 30°冲蚀角时失重量较小,冲蚀机制主要为轻微犁沟形痕和较小的脆性剥落,而在 90°冲蚀角时失重量较大,主要为脆性剥落;镍稀土的添加虽未改变其冲蚀机制,但在一定程度上改善了涂层的耐冲蚀性能。

参考文献:

- [1] Luborsky F E. Amorphous metallic alloys [M]. London, Boston: Butterworths, 1983.
- [2] Kobayashi A, Yano S, Kimura H, et al. Mechanical property of Fe-base metallic glass coating formed by gas tunnel type plasma spraying [J]. Surface and Coating Technology, 2008, 202: 2513-2518.
- [3] 郭金花, 陆曹卫, 倪晓俊, 等. 电弧喷涂Fe基非晶硬质涂层的组织及性能研究 [J]. 中国表面工程, 2006, 19(5): 45-48.
- [4] 傅斌友, 贺定勇, 赵力东, 等. 电弧喷涂铁基非晶涂层的结构与性能 [J]. 焊接学报, 2009, 30(4): 53-56.
- [5] Kobayashi A, Yano S, Kimura H, et al. Fe-based metallic glass coatings produced by smart plasma spraying process [J]. Materials Science and Engineering B, 2008, 148 (1-3): 110-113.
- [6] 易春龙. 电弧喷涂技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [7] 马仁殿. 铁基块体非晶合金的制备与性能研究 [D]. 济南: 山东大学, 2007: 4-14.
- [8] Chen Q J, Fan H B, Ye L, et al. Enhanced glass forming ability of Fe-Co-Zr-Mo-W-B alloys with Ni addition [J]. Materials Science and Engineering, 2005, 402: 188-192.
- [9] 魏琪等. 一种高温冲蚀磨损测试装置及方法 [P]. 专利号(ZL2009100770810.4).
- 作者地址: 北京市北京工业大学材料学院 100124
Tel: (010) 67396168
E-mail: lulanzhi@emails.bjut.edu.cn
- *****
(上接第 50 页)
- [11] 蔡建平, 李波. 等离子喷涂羟基磷灰石涂层的结合强度 [J]. 材料保护, 2000, 33(9): 35-37.
- [12] 郭面焕, 沙世军, 徐庆鸿, 等. TiO₂ 添加剂对等离子喷涂生物涂层 HAP 结合强度的影响 [J]. 焊接学报, 2000, 21(4): 17-19.
- [13] 吴永智, 栗卓新, 李红, 等. 等离子喷涂羟基磷灰石/氧化锆复合涂层力学性能分析 [J]. 新技术新工艺, 2008, (4): 88-90.
- [14] 谭延斌, 王毅, 杨庆铭等. 纳米级羟基磷灰石梯度涂层植入体骨结合的研究 [J]. 中国骨与关节损伤杂志, 2005, 20(1): 38-40.

- [15] 肖桂勇, 吕宇鹏, 朱瑞富等. 热处理和 SBF 浸泡对羟基磷灰石涂层力学性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2007, 28: 146-149.
- [16] 黄毅, 杨帮成, 冯家岷等. 碱液环境中等离子喷涂羟基磷灰石涂层的电极化后处理研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(8): 1377-1381.
- [17] 吕宇鹏, 李士同, 孙瑞雪. 材料的服役条件制备与加工 [J]. 中国科技论文在线, 2008, 3(4): 306-308.
- [18] 张少锋, 马轩祥, 欧阳官. 种植体长度和直径对种植全口义齿应力的影响 [J]. 实用口腔医学杂志, 1997, 13(3): 199.

作者地址: 山东省济南市经十路 17923 号 250061

山东大学千佛山校区材料学院硕士 09 级 37#信箱

Tel: (0531) 8839 5966 (吕宇鹏)

E-mail: biosdu@sdu.edu.cn (吕)

•本刊讯•

第三届青年表面工程学术论坛

优秀论文获奖名单

- 一、《基于温度场监控的电弧喷涂铁基非晶纳米晶涂层优化研究》 装甲兵工程学院 刘燕
- 二、《溅射纳米晶薄膜的电化学腐蚀行为研究》 中国科学院金属研究所 刘莉
- 三、《银掺杂含氢DLC超润滑性能研究》 中国科学院兰州化学物理研究所 鲁志斌
- 四、《轮轨滚动接触磨损与疲劳关系及预防研究》 西南交通大学 王文健
- 五、《聚酯筒内表面DLC薄膜组成、性能及失效行为分析》 哈尔滨工业大学 李景
- 六、《类金刚石减反膜的制备以及光学设计与优化》 中国科学院宁波材料研究所 周毅
- 七、《激光熔覆铁基合金裂纹控制的组织设计》 上海交通大学 姚成武
- 八、《等离子体源渗氮AISI316奥氏体不锈钢的组织结构与性能研究》 大连理工大学 李广宇
- 九、《等离子喷涂热障涂层材料系统的热机械疲劳行为》 中国科学院金属研究所 陈竹兵
- 十、《铁磁材料制造工艺对金属磁记忆信号的影响》 装甲兵工程学院 董丽虹

(中国机械工程学会表面工程分会 供稿)