

气保焊堆焊方法制备的铁基非晶合金涂层

陈珊珊^a, 樊自拴^{a,b}, 孙冬柏^{a,b}, 俞宏英^{a,b}, 王旭东^{a,b}

(北京科技大学 a. 腐蚀与防护中心 表面科学与技术研究所 b. 北京腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 以一种多元素铁基合金粉芯丝材(含 Fe, Cr, B, Ti, C, Mo 等)作为堆焊材料,用 CO₂ 气体保护焊堆焊的方法在基体 A3 钢上制备涂层。用 X-射线衍射仪检测涂层的晶体结构, DSC 分析非晶的起始晶化温度;透射电镜观察涂层的微观组织结构,扫描电镜观察涂层的形貌,并利用显微硬度仪和高温摩擦磨损试验机分别测量涂层的显微硬度和耐磨损性能。结果表明:所制备的涂层均匀致密,与基体结合良好;涂层含有非晶并且非晶的起始晶化温度约为 524 ℃;这种非晶涂层具有较高的硬度和很好的耐磨损性能,近表面的最高硬度达 825 HV_{0.3},耐磨性是 A3 钢的 5.9 倍。

关键词: 铁基非晶合金; 堆焊; 涂层

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)03-078-05

Iron Based Amorphous Alloy Coating Prepared by CO₂ Welding

CHEN Shan-shan^a, FAN Zi-shuan^{a,b}, SUN Dong-bai^{a,b}, YU Hong-ying^{a,b}, WANG Xu-dong^{a,b}

(a. Corrosion and Protection Center, Laboratory for Corrosion-Erosion and Surface Technology b. Beijing Key Laboratory for Corrosion-Erosion and Surface Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract: An iron based powder consisting of Fe, Cr, B, Ti, C, Mo and so on was welded onto A3 steel substrate using CO₂ welding to create an amorphous coating. Crystal structure of the coating was studied by XRD, the original crystallization temperature was found via DSC, the microstructure was studied through TEM, the topography of the coatings was observed by SEM and the microhardness and wear resistance were measured using a microhardness tester and a high temperature abrasion machine respectively. The results show that the prepared coatings are even in density and firmly welded to the substrate. The crystallization temperature of the amorphous coating is about 542 ℃. The amorphous coating presents good hardness and wear resistance. The maximum hardness near the surface reaches 825 HV_{0.3}. The wear resistance is 5.9 times than that of the A3 steel.

Key words: iron based amorphous alloy; welding; coating

0 引 言

非晶态合金也称为金属玻璃(Metallic Glass),具有优异的力学、物理和化学性能,通常是由合金熔体快速冷却制得^[1]。但由于非晶特殊的形成条件限制了一般非晶合金只能生产成薄带、细丝、粉末等低维度形状^[2]。近些年来,由于非晶涂层的制备过程比较容易实现,如热喷涂、电镀、化学镀等一些制备非晶涂层的方法得到了迅速的发展和应用,但是这些方法制备的涂层结合强度偏低,而且涂层厚度较薄。

利用 CO₂ 气体保护焊堆焊可以很容易做出厚度达几个毫米的厚涂层,并且涂层与基体呈冶金结合。该方法的优点有:适应性好、易掺合金、

熔敷率高、工艺性能好、生产率高以及节能节材^[3]。但采用 CO₂ 气体保护焊堆焊制备涂层时熔体的冷却速度偏低,可以想象利用该方法制备非晶涂层难度相当大。目前国内还没有见到用 CO₂ 气保焊制备非晶厚涂层的报道,但鉴于 Fe 基非晶涂层具有极大的潜在工业应用,文中探讨用该方法制备非晶涂层的可能性,对 CO₂ 气保焊铁基非晶涂层的制备、结构、硬度及其耐磨性能等进行研究,以期开拓非晶涂层新的、廉价的制备方法,对了解非晶材料性能、拓宽非晶材料的应用领域和指导工业中的应用,具有一定的积极意义。

1 试验方法

选用了一种自制的含有 Fe、Cr、B、Si、Mn、Ti、Mo、Nb 等元素的铁基非晶合金制备成粉芯焊丝,

堆焊机采用的是二氧化碳气体保护焊机,基板为 A3 钢(150 mm × 100 mm × 10 mm),焊前除掉基板堆焊面的氧化皮和铁锈等污染物,不预热,直接用 CO₂ 气体保护焊机进行多道单层堆焊,堆焊层厚度为 3 ~ 4 mm,见图 1。堆焊工艺参数如表 1 所示。

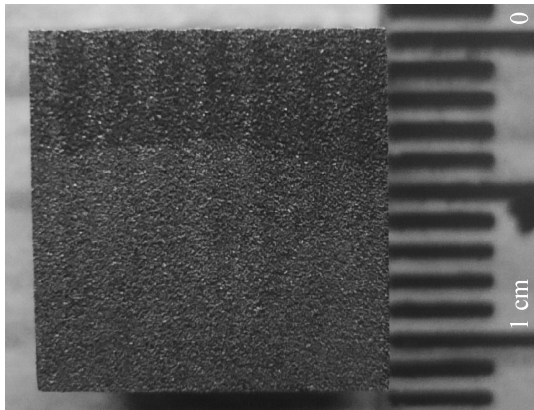


图 1 堆焊层(上部光亮层)的厚度

Fig.1 The thickness of the coating (top light layer)

表 1 铁基非晶合金的堆焊工艺参数

Table 1 Parameters of surface welding with Fe-based amorphous alloy

焊接部位	焊接电流/A	焊接电压/V	焊丝直径/mm	送丝速度/(dm·min ⁻¹)	焊后状态
表面	180 ~ 250	21 ~ 28	Φ 1.6	60 ~ 70	空冷

用 X-射线衍射仪检测涂层的晶体结构;差示扫描量热仪(DSC)进行非晶热力学特性分析;透射电镜观察涂层的显微组织;扫描电镜观察涂层形貌;采用 HXD-1000TM 数字式显微硬度计测量试样的显微硬度,试样经过打磨、抛光,载荷为 300 g,加载时间为 15 s;用 HT-600 高温摩擦磨损试验机进行室温无润滑摩擦磨损试验,磨球为 Φ 6 mm 的 WC-8Co 硬质合金球,所加载荷为 9.8 N,磨损时间为 20 min,频率 21 Hz,冲程 2 mm。

2 结果讨论

2.1 涂层的晶体结构分析

图 2 为气保焊堆焊方法制备的铁基非晶合金涂层的 XRD 图谱。由图 2 可知涂层在 40° ~ 50°间出现了明显的晶化峰,虽然涂层的 XRD 不是典型的非晶态漫散射峰,但已存在明显宽化且

峰强度较低。涂层析出的结晶相为 Mo₂FeB₄、Fe₃B 和 TiC。通过 XRD 图谱分析软件对 XRD 衍射图进行 Pseudo-Voigt 函数拟合,并利用衍射强度法计算^[4]涂层中非晶质量分数为 21.15%。

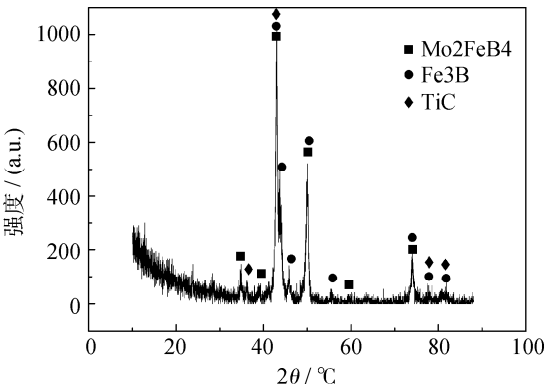


图 2 铁基堆焊涂层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of the iron-based coating

2.2 涂层的 DSC 分析

将所制备涂层线切割成 5 mm × 1 mm × 1 mm 的薄片,进行 DSC 分析,升温速率 20 K/min。所得 DSC 曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出堆焊层的 DSC 曲线中出现了明显的晶化峰,起始晶化温度 $T_x = 524.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明堆焊层具有良好的热稳定性,在 524.4 °C 以下使用,不会发生晶化过程。同时也可以确定所制备的气保焊堆焊层中含有非晶相。

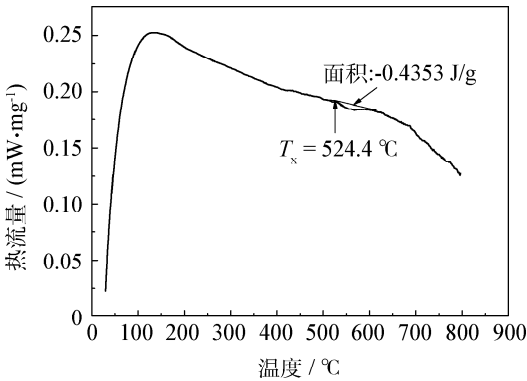


图 3 铁基堆焊涂层的差热分析分析(DSC)曲线

Fig.3 DSC curve of the iron-based coating

2.3 涂层的微观结构分析

用透射电镜观察了涂层的微观组织结构,并进行了微区电子衍射分析,结果见图 4。从图 4 中的微区电子衍射花样可以看出典型的非晶衍射环晕,并且非晶与晶区相互交错存在,非晶区

域表现出来的栅栏状有可能是位错造成的。

堆焊层中非晶较难形成的主要原因是气保焊层内部与母材之间均以冶金方式结合,气保焊材由于母材的熔化发生稀释,从而改变了铁基非晶合金的成分。而且为了熔化焊接材料和熔合区的母材,需要较大的热输入,这样提高了焊缝内部和母材的温度,冷却速度相对较低^[5],这就导致了获得非晶的难度加大。

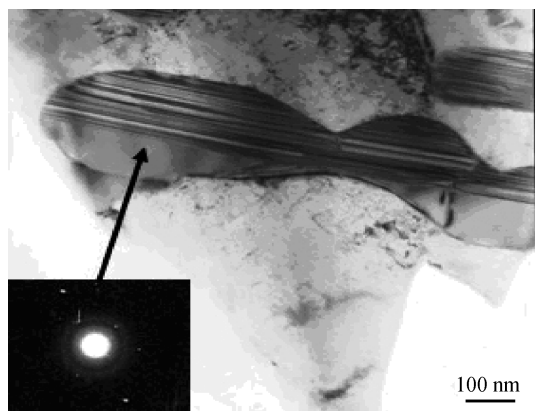


图4 铁基堆焊涂层微观组织结构形貌及相应微区衍射图
Fig. 4 TEM morphology and electronic diffraction pattern of the iron-based coating

2.4 涂层形貌分析

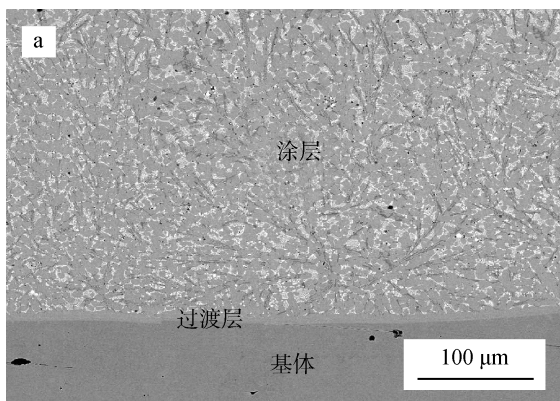
用扫描电镜观察了铁基涂层横截面形貌,结果见图5。

图5(a)是基体和涂层的横截面形貌。从图5(a)中可以看出涂层的组织均匀致密,无明显裂纹和粗大孔隙,涂层与基体间存在明显的平面晶过渡层,涂层与基体结合相当良好,呈冶金结合状态。这是因为在焊接过程中,基体的温度迅速升高,基体表面熔化而形成熔池;同时,焊丝在电弧高温的作用下也发生熔化,熔池的存在以及焊丝药芯中的合金元素与基体之间的合金元素存在浓度梯度,这为原子的迁移和扩散提供了动力与通道,原子的互溶扩散导致了过渡层的形成,从而使堆焊层与基体之间达到了冶金结合。

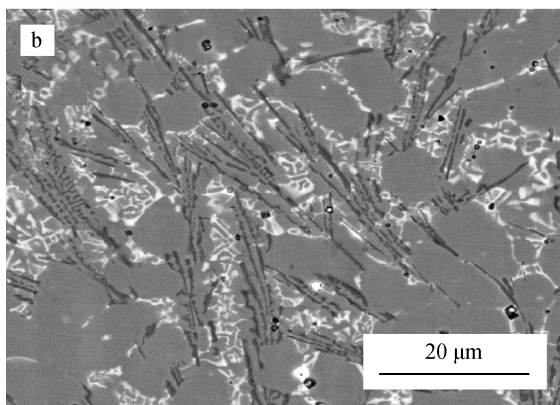
图5(b)为其局部放大区域,从中可以看出涂层含有白色条状、黑色条状、黑色块状和大面积灰色区域。为此文中分别给出了各个区域的能谱分析。

图6为铁基涂层横截面4个区域的能谱分析结果。a区域除了含有Fe元素和Cr元素外,

主要为Mo元素的富集区,根据X-射线衍射分析结果可知该区域应该存在 Mo_2FeB_4 相。b区域和c区域均主要含Fe元素和Cr元素,由于X-射线衍射结果不存在Fe-Cr相,因此非晶可能存在于该区域中。而d区域成分分析除Fe元素和Cr元素外,主要为Ti元素的富集区,由于Ti元素为强碳化物形成元素之一且由X-射线衍射分析结果可知该区域主要以TiC为主。另外,d区域中的Zr元素和Mo元素的含量偏高应该是旁边白色区域的干扰所致。



(a) 横截面



(b) 局部放大图

图5 铁基堆焊涂层的形貌

Fig. 5 SEM photographs of the iron-based coating

2.5 涂层的硬度分析

将试样线切割、打磨抛光之后,沿熔池深度方向,进行显微硬度测试,载荷300 g,加载时间为15 s,得到的硬度值如图7所示。可以看出涂层的硬度较基体有很大的提高,铁基合金堆焊层的显微硬度由表面向基体呈梯度分布,从基体到涂层硬度逐渐增大,最高硬度可达到 $825 \text{ HV}_{0.3}$ 。涂层硬度的提高,与涂层的合金成分以及涂层形

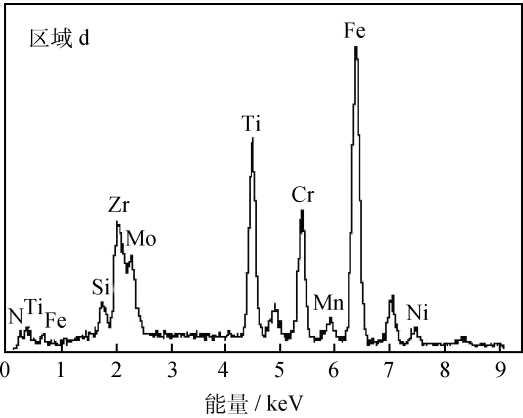
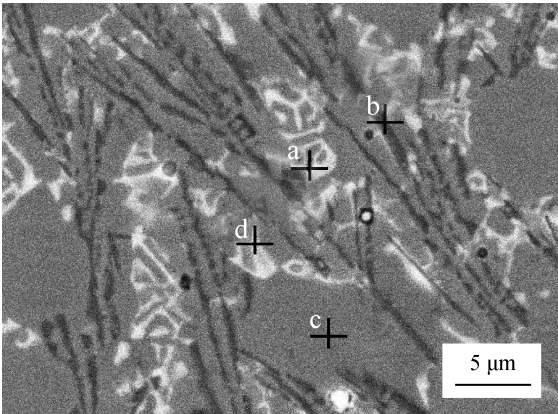


图 6 铁基堆焊涂层横截面 a、b、c、d 4 个区域能谱分析
Fig. 6 EDS spectra of a, b, c and d parts in cross section of the iron-based coating

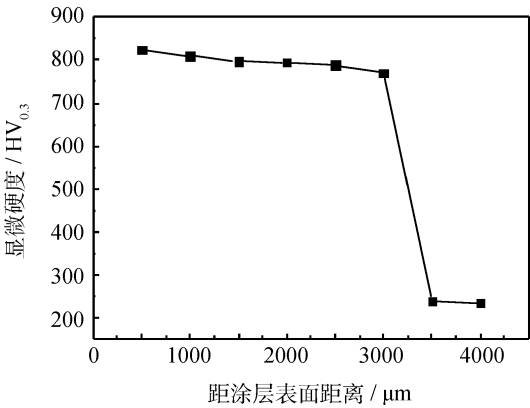
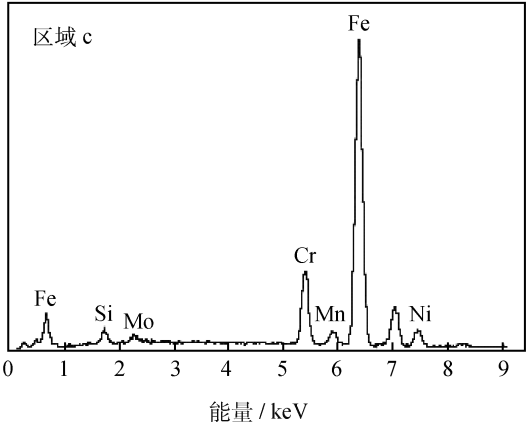
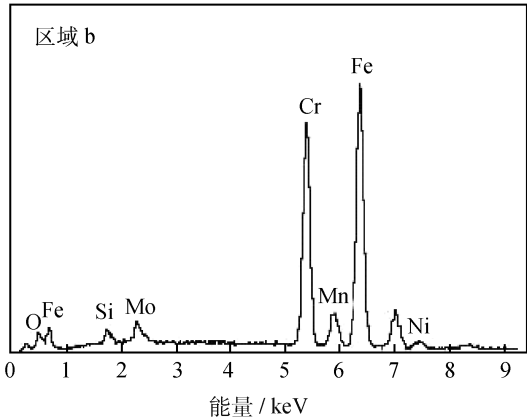
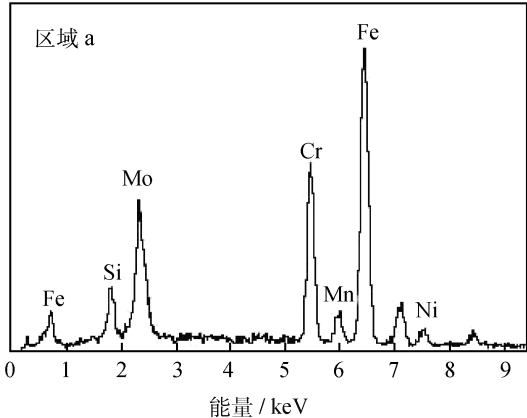


图 7 铁基堆焊涂层的硬度分布曲线
Fig. 7 Hardness distribution along the surface of the in iron-based coating to the substrate

成过程中产生的非晶和硬质相有关,并且靠近涂层表面的硬度最高,可预知该涂层应当具有较好的耐磨性。

2.6 涂层的耐磨损性能分析

制备非晶涂层的目的是为了利用它的优异的性能。铁基非晶堆焊层试样和基体 A3 钢试样的摩擦磨损实验结果见表 2。由表 2 可知,堆焊层的磨损率为 0.85×10^{-3} mg/r, A3 钢的磨损率为 5.00×10^{-3} mg/r。堆焊层的相对耐磨性为:

$$\varepsilon_w = \Delta W_s / \Delta W_m = 5.9 / 1.0 = 5.9$$

式中, ε_w 为堆焊层的相对耐磨性; W_s 为 A3 钢试样磨损损失重量,mg; W_m 为堆焊层磨损损失重量,mg。可见堆焊层的相对耐磨性比 A3 钢的耐磨性提高了 4.9 倍。堆焊层具有较高耐磨性

的主要原因是堆焊层中含有少量非晶,并且由于堆焊时焊层表面熔体冷却速度最快,堆焊过程中沿熔池深度方向形成非晶越来越困难,所以表面的高硬度是耐磨性良好的主要原因。另外,堆焊层中均匀分布着的 TiC 硬质相也使得堆焊层的耐磨性能大大提高。

表 2 摩擦磨损实验结果

Table 2 The result of frictional wear resistance tests

试样	平均 摩擦因数	最大 摩擦因数	失重/mg	磨损率/ ($\times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{r}^{-1}$)
堆焊层	0.435	0.596	1.0	0.85
基体	0.330	0.416	5.9	5.00

3 结 论

(1) 利用 CO₂ 气体保护焊堆焊的方法成功地制备出一种多元素铁基非晶涂层,涂层厚度范围达 3~4 mm。

(2) 这种铁基堆焊层组织均匀致密,基体与涂层呈冶金结合,热分析表明该成分的铁基涂层具有较高的热稳定性,起始晶化温度约为 524 ℃。

(3) 堆焊层的硬度由表面到基体呈梯度分布,近表面的最高硬度达 825 HV_{0.3}。该堆焊层还具有好的耐磨性能,其耐磨性是 A3 钢的 5.9 倍。

参考文献

[1] 邹家生,许志荣,初雅杰,等.非晶态焊接材料的特性及其应用[J].材料导报,2004,18(4):17-19.

[2] 樊自拴,孙冬柏,俞宏英,等.等离子喷涂制备铁基非晶-纳米复合涂层[J].北京科技大学学报,2005,27(5):582-585.

[3] 王元良,陈辉.药芯焊丝焊接材料的发展[J].电焊机,2008,38(7):1-8.

[4] Wang B C , Chang E , Lee T M , et al . Changes in phases and crystallinity of plasma 2 sprayed hydroxyapatite coatings under heat treatment : a quantitative study [J] . Journal of Biomedical Materials Research, 1995, 29 (12): 1483-1492.

[5] 彭竹琴,商全义,卢金斌,等.铸铁等离子熔覆

铁基合金耐磨涂层[J].焊接学报,2008,(4):43-44.

作者地址:北京市海淀区学院路 30 号 100083
Tel: 136 4114 5761(樊自拴)
E-mail: fanzs5858@163.com

• 学术动态 •

首届物流装备绿色与智能制造发展研讨会通知

由中国机械工程学会、物流工程分会、装备再制造技术国防科技重点实验室、北京起重运输机械设计研究院共同举办的首届物流装备绿色与智能制造发展研讨会,将于在 2011 年 7 月 10~12 日在北京举行。

会议以专家的演讲与答疑、院士工作站的现场互动形式举行,旨在宣传绿色理念、研讨智能技术发展,以推动绿色与智能制造技术在物流装备制造制造业中的应用,从而提升行业在未来的国际国内市场竞争能力和可持续发展的能力。

其主要内容包括:①国内外绿色与智能制造发展现状与趋势;②绿色与智能设计理论与方法;③实现绿色制造的关键技术;④智能制造技术(IMT)与智能制造系统(IMS);⑤物流装备自动控制技术;⑥起重机轻量化设计技术;⑦再制造关键技术;⑧国际绿色壁垒对我国制造业的影响与应对策略;⑨绿色与智能制造的成功案例。

报到地点:建银饭店,北京西客站南路 2 号

参会人员:物流装备制造制造业企业负责人、技术主管、科研人员;高校相关专业学者。

会议规模:限制 90 人以内,名额有限以报名先后为序。请将回执填好后回传物流工程学会。

联系人:物流工程学会 郑亚平

电 话:010-64002961;13810906824

传 真:010-64002961

E-mail: 83502230@qq.com