

等离子束表面冶金过程中熔体流动对凝固组织的影响

孙玉宗¹, 李惠琪^{1,2}, 于洪爱¹, 李惠东², 李敏^{1,2}

(1. 山东科技大学 材料学院, 山东 青岛 266510; 2. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 等离子束表面冶金技术是以等离子弧为热源, 采用同步送粉方式, 在基体材料表面获得一层均匀致密、结合牢固的冶金涂层, 是一种极有发展前途的金属表面改性处理新技术。研究表明在等离子表面冶金中金属熔体流动存在很大的温度梯度以及气流的吹力、等离子束的冲击力和电磁力的搅拌作用, 这种流动特征对凝固组织和冶金层成分产生很大的影响, 对优化等离子束表面冶金工艺具有重要指导意义。

关键词: 等离子束表面冶金; 流动; 凝固组织; 成分分布;

中图分类号: O532

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2006)05-0022-04

The Influence of Molten Flow in Metallurgical Process of plasma spraying on the Solidified Microstructure

SUN Yu-zong¹, LI Hui-qi¹, YU Hong-ai¹, LI Min¹, LI Hui-dong²

(1. School of Materials Science, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510 China; 2. School of Materials Science & Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract: The uniform and compact metallurgical coating can be obtained by DC-Plasma-spray process, which is a promising surface Technique for surface modification. The researches indicate that the characteristics of molten flow can play roles of two aspects: 1) providing a blowing force of air flow, 2) providing impulsive force of ion beam and electromagnetic stirring action. These characteristics have great effect on the solidified microstructure and composition of coating, which is of great significance to optimize the technology of DC-Plasma spraying surface metallurgy process.

Key words: DC-Plasma-Spraying surface metallurgy; fluid flow; solidified structure; composition distribution

0 引言

等离子束表面冶金技术是以等离子弧为热源, 采用同步送粉方式, 在基体材料表面获得一层均匀致密、结合牢固的冶金涂层, 实现涂层与金属基体的冶金结合, 具有表面冶金层厚、呈冶金结合、成分可调范围大、不需要前处理、效率高、成本低、冶金层质量好等优点, 适合于处理一些既耐冲击又需要耐磨耐腐蚀的金属零件, 是一种极有发展前途的金属表面改性处理新技术^[1,2]。目前研究等离子束表面冶金过程中的熔体动力学特征也引起了很多人的研究^[3,4]。现在已经证实在等离子束表面冶金过程中存在对流传质^[3]。在等离子束表面冶金过程中存在由重力、温度梯度和浓度梯度以及表面张力引起的自然对流, 同时等离子束作为导电体, 还存在由电磁搅拌、气流的吹力和等离子弧冲击力引起的强制对流以及在凝固界面上, 原子和分

子的扩散产生的结晶流或其他的亚运输过程引起的流动。

1 三维流动模型

等离子束表面冶金熔池的三维流动模型有助于人们全面深刻地理解熔体的流动行为, 基于表面张力和浮力的综合作用, 胡静等^[5]研究了S.Kou建立的激光熔池的三维流动模型, 并提出了自己的观点, 由于熔体的连续方程, 动量方程和能量方程引入了三维坐标系, 因而使其解法十分复杂。其实在等离子束表面冶金熔池的流动特征类似于激光熔池。等离子束表面冶金熔池的主要特点之一是存在温度梯度。设 T 为等离子弧柱的温度, 由 $T = C_1 \ln \frac{r}{R} + T_w$ ^[6]可知, 在熔池表面, 其温度梯度具有不同的3个区域, 在熔池中心区域, 其温度梯度近似为零, 沿熔池径向向外, 其温度梯度逐渐增大, 然后下降, 随熔体到达熔池边缘时, 其温度梯度再次增大, 表面张力梯度驱动的熔体流动在上述第二区域占主导地位, 它倾向于

收稿日期: 2006-04-17; 修回日期: 2006-07-14

作者简介: 孙玉宗(1961-), 男(汉), 山东青岛人, 高工。

使熔池表面的温度趋于一致。

等离子束表面冶金的主要特点之二就是存在气流的吹力、等离子束的冲击力以及电磁力的搅拌作用。由于，等离子束流的中间温度比边缘温度要高，随着弧温的降低，电导率也随着减少，电流密度也随之减小，将等离子束流相当于无数平行的电流所组成，那么就可近似的认为产生的感生磁场的最大值是 $B = \frac{\mu_0 I}{2\pi R}$ ， μ_0 是真空磁导率， I 是等离子体电流，目前用的电流一般是 300 A 或 400 A。显然，中心区域感生磁场最大，随着半径的增大，以及电流密度的减小，磁场强度逐渐减小。在熔池的表面这种综合作用力引起的搅拌作用是很强烈的。

在等离子束扫描过程中，进入熔池的合金材料在熔体流动的作用下，合金材料最终在熔池尾部凝固，通过质点流动的轨迹的分析可以发现，一个质点从进入熔池到最终进入表面合金将经历一段路程，这意味着在一定条件下，熔化材料被很好地混合。文献^[7]中等离子束表面冶金过程研究的冶金反应也证实了这一点。

三维模型的解同样得出冷却速度或温度梯度在熔池内是变化的结论。其变化的规律为在熔池的中心区域，其冷却速度最大，在熔池的边缘区域，其冷却速度极小；在熔池表面的冷却速度极大，而在熔池底部的冷却速度极小，这种冷却速度的变化必然导致其凝固组织的变化。

2 熔体流动对凝固组织及成分的影响

2.1 试验条件

以等离子束表面冶金铁基合金粉末为例来研究等离子束表面冶金作用下金属流动对凝固组织及冶金层成分分布的影响。

采用自行研制的数控等离子束表面冶金强化设备在 Q235 基体上制得 Fe 基粉末的冶金层，其质量分数是 $w(\text{Cr})=35\%$ ， $w(\text{W})=5\%$ ， $w(\text{Nb})=1\%$ ， $w(\text{Al})=1\%$ ， $w(\text{C})=5\%$ ，其余的是 Fe。将制备好的金相试样在 LEO1450 型扫描电子显微镜上观察分析等离子束表面冶金层的高倍显微组织，用扫描电镜自带的 KEVEX-Sigma 能谱仪对等离子束表面冶金层进行微区成分分析。利用 Rigaku D/max 2200 pc 自动 X 射线衍射仪对等离子束表面冶金层 Fe 基合金在非平衡条件下形成的物相进行分析。

X 射线衍射分析试验采用波长为 1.54056 Å 的 $\text{CuK}\alpha$ 射线、扫描速度为 5°/min、管电压为 40 kV、管电流为 150 mA。

2.2 试验结果与讨论

通过电子显微镜观察等离子束表面冶金的整体形貌，如图 1 所示有 3 个不同的区域：等离子表面冶金层，热影响区和基体。其中冶金层的中心厚度为 2 mm，热影响区的厚度约为 1 mm。其中 A 表示冶金界面结合区部分，B 表示距离冶金结合界面约 0.7 mm 的区域，C 表示距离冶金结合界面约 1.4 mm 的区域，D 表示接近冶金层表面的区域。

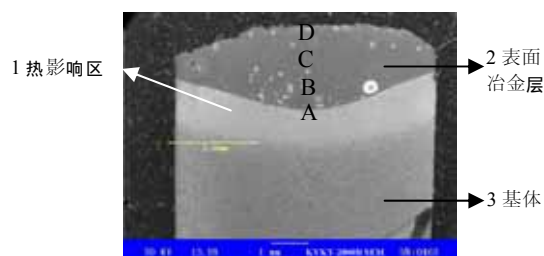


图 1 等离子表面冶金试样形貌

Fig.1 Appearance of sample produced by plasma surface metallurgy (1-heat-affected zone 2-alloycoating 3-substrate)

2.2.1 熔体流动对凝固组织的影响

等离子束表面冶金过程是一个极其复杂的化学物理变化过程，熔池内的温度分布很不均匀，因而各处的反应方向可以不同，甚至是向相反的方向进行，并且由于在熔池内存在强烈的对流，导致枝晶的生长方向并不是完全有规则排列的。

图 2 为图 1 中 A 区域的扫描电镜照片，处于等离子束表面冶金层与基体的结合区，为典型的 Fe-Cr-W 系冶金层形貌，在结合面处的带状组织为平面晶组织，也就是与界面基本平行的白亮区。沿平面晶组织垂直生长成胞晶组织，胞晶组织排列比较整齐，晶粒粗大。冶金层合金的结晶形态受熔池内液相成分和形状控制因子的影响。形状控制因子是结晶方向上的温度梯度 G 与凝固速度 R 之比 G/R 。在冶金层与基体界面处（即熔池底），一般此处的温度梯度很大， G/R 值很大，不出现成分过冷现象，此时凝固所释放的热量全面向基体散去，使结晶界面缓慢地向前推移，晶体长大受到限制，形成平面晶；随 R 的增大和 G/R 逐渐减小，凝固界面前沿具有了较小的成分过冷，同

时由于平面结晶界面处于不稳定的状态,凝固界面长出许多平行束状的芽胞伸入过冷的液体中,断面是六角形的胞状结晶形态,如同细胞或蜂窝状,这些组织长大完成后即形成胞状组织。

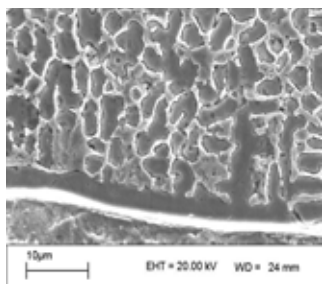


图2 冶金层结合界面处的 SEM 照片(图1中A区域)
Fig.2 SEM morphology of the interface of coating/substrate

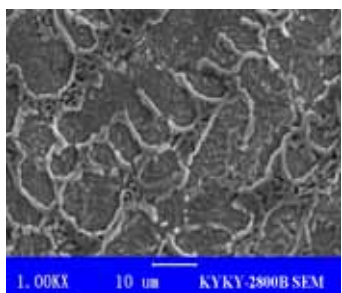


图3 表面冶金层树枝状晶组织(图1中B区域)
Fig.3 Dendritic structure of surface metallurgical coating

随结晶过程向冶金层内部推进,成分过冷起了主要作用,磁场以及保护气体的搅拌作用所引起的对流逐渐加剧,加速了熔体内部的热量交换,液态分布趋于平衡,固/液界面前沿温度梯度减小,冷速降低,且随着凝固速率 R 的增大, G/R 值的逐渐减小,其晶体生长方向迎流一侧倾斜,枝晶的偏转角比较小。图3为图1中的B区域,所示为枝晶组织,主干方向基本平行排列,向同一方向生长,有的枝晶有较小的偏转,晶间夹着一些等轴晶粒。这是由于液相流动使固液界面的温度起伏,使凝固区内的局部温度超过了固相的熔点,使枝晶臂发生局部熔化而从界面分离,并且熔体的流动将折断的枝晶臂碎片又被熔体的对流作用重新带到熔体中,再次形成等轴晶的新的异质核心。这样在枝晶间就会存在部分等轴晶。

当液相中的温度梯度 G 很小,在液相中形成很宽的成分过冷区,固体热传导引起的冷速更小,这时由流动的保护气体和电磁搅拌引起的熔体流动加剧,根据等轴晶的形成机制^[8],柱状晶将转

变为等轴晶,形成无明显方向性的等轴晶^[9]。另外由于金属凝固界面前沿处的流动速度具有极大值^[10]可知,在凝固的任一瞬间,凝固界面前沿液态金属的速度相对于其它位置始终是最大的,因而形成了对生长界面的有力冲刷,这即抑制了柱状晶的生长,同时又使被冲断的枝晶碎片成为非自发形核的核心,形成了细小的等轴晶组织。图4所示为图1中C区域的等轴晶组织分布,熔体流动显著地增加了晶体的形核率,从而增加了晶粒的数目。

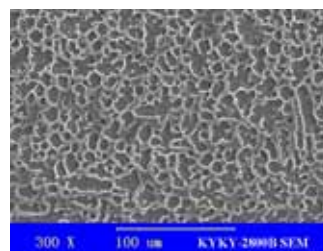


图4 表面冶金层等轴晶组织(图1中C区域)
Fig.4 Equiaxial structure of surface metallurgical coating

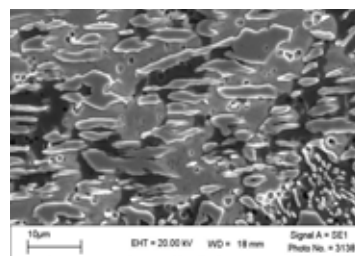


图5 冶金层的表面组织形貌(图1中D区域)
Fig.5 Microstructure of surface metallurgical coating near surface

在等离子束表面冶金层表面,主要是气流和等离子束流的推力以及感生磁场的作用,强制对流程度加强,此时温度梯度最小,由图5(图1中D区域)的电子扫描电镜照片看,显微组织没有固定的方向,枝晶杂乱且比较粗大。这可能是由于表面的强制对流很剧烈的原因。

2.2.2 熔体流动对冶金层成分分布的影响

组织形态是成分、凝固速度 R 和凝固前沿温度梯度 G 三者综合作用的结果。成分同样与熔体的流动有关,对流作用有助于原子的扩散和迁移^[8]。等离子束表面冶金是一快速非平衡凝固过程,由于不同原子扩散速率各异,因而冶金层中成分分布不均。如图6所示为冶金层的X线衍射图谱,从图中可以看出冶金层中主要含有(Fe, Cr, W,

Nb_7C_3 、 $\gamma\text{-Fe}(\text{Cr}, \text{W}, \text{Nb}, \text{Al})$ 两种物相。

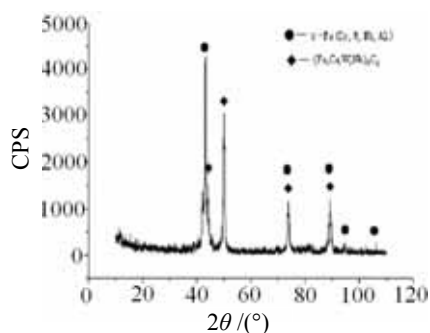


图6 等离子束表面冶金层X射线衍射图谱

Fig. 6 XRD pattern of surface metallurgical coating

通过对等离子束表面冶金层面线扫描(图7所示),可以看出Cr、Fe、W、Nb、C、Al各元素由于流动的影响在冶金层一定微区的分布情况。在冶金层中Fe、Cr元素含量高,且分布比较均匀,在结合面处Fe有一过渡区,由冶金层到基体逐渐

增多,而Cr的含量逐渐减少;Nb元素分布整体来看比较均匀,结合面处变化也不太明显,向基体中扩散的比较多;C元素由冶金层到基体含量渐少,变化趋势比较缓慢,但在冶金层同一水平面上分布比较均匀;W元素的含量从冶金层到基体逐渐增多,在临近结合面处W元素分布最密集,还应该注意的是在冶金层和基体结合界面处,也有这些合金存在,这说明合金元素在界面处发生了不同程度的扩散,这也是冶金层和基体呈冶金结合的基础。冶金层凝固过程中,枝晶上及枝晶间元素的聚集、形核、长大过程不同,这也正说明等离子束表面冶金过程中,在对流传质和扩散的作用下,合金元素之间存在着交互作用,并且贯穿着凝固的全过程,冶金层微区成分的不均匀,造成了熔池中晶体生长的多样性,是组织不均匀的重要原因之一。

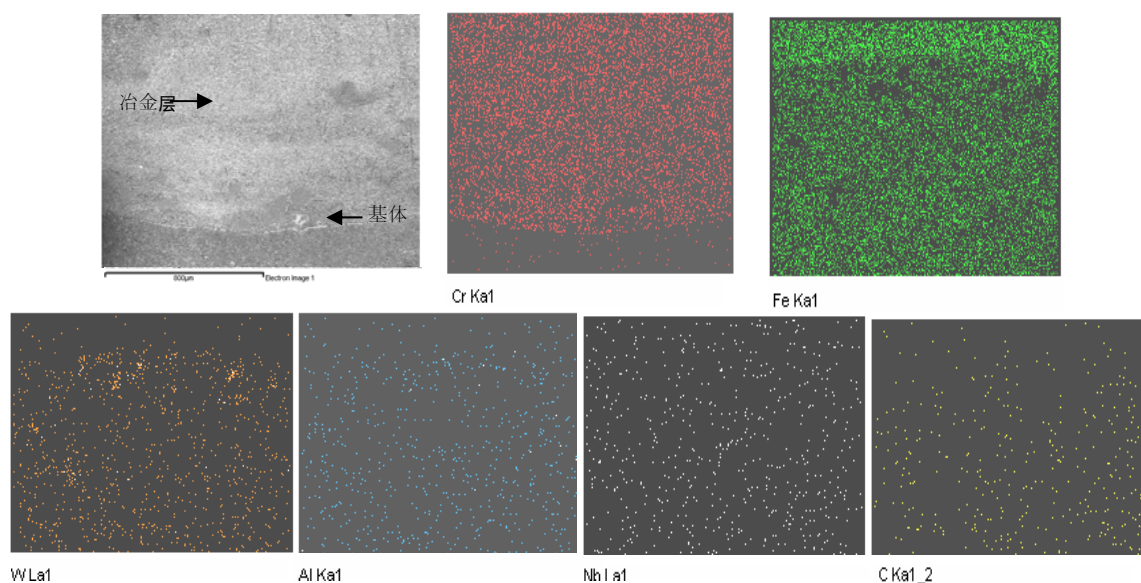


图7 冶金层面扫描图片

Fig.7 The scanning photograph of surface metallurgical coating

3 结论

(1) 在等离子束表面冶金过程中的流动特征主要有2个方面:①存在很明显的温度梯度;②存在气流的吹力、等离子束的冲击力以及电磁力的搅拌作用。

(2) 以铁基粉末为例分析了流动对凝固组织的影响,熔池底部金属熔体的温度梯度很大,形成平面晶;随着电磁搅拌力的增大,熔体流动的

加速,在熔体内部形成柱状晶并且晶体的生长有一定的偏转角,枝晶间距内存在部分等轴晶粒;然后,柱状晶逐渐过渡到无方向性的等轴晶。

(3) 分析了金属熔体流动对冶金层成分分布的影响,等离子束表面冶金过程中,在对流传质和扩散的作用下,合金元素之间存在着交互作用,并且贯穿着凝固的全过程,冶金层微区成分的不均匀,造成了熔池中晶体生长的多样性,是组织不均匀的重要原因之一。(下转第31页)

(上接第 23 页)

参考文献：

- [1] 赵程, 田丰, 候俊英. 等离子弧金属表面熔覆处理的研究 [J]. 金属热处理, 2002, 27(2):3-5.
- [2] 吴玉萍, 刘立民. 常压等离子熔覆 FeCrBSi + TiC 涂层的研究 [J]. 煤炭学报, 2001, 26(4):414-417.
- [3] 刘邦武, 李惠琪, 张丽民, 等. 等离子束表面冶金技术冶金过程研究 [J]. 材料导报, 2004, 18(10) 专辑 III: 192-197.
- [4] 李惠琪, 李惠东, 李敏等. DC-Plasma-Jet 表面冶金技术研究 [J], 材料导报, 2004, 18(10) 专辑 III: 194-197.
- [5] 胡静, 刘江龙. 激光作用下金属熔体的流动及其对凝固的影响 [J]. 激光杂志, 2000, 21(3):2-3.
- [6] 李惠琪, 吴玉萍. 等离子表面技术—原理与应用 [M]. 泰安: 2000: 19.
- [7] 马文蔚. 物理学教程 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002 (7): 292.
- [8] 訾炳涛, 巴启先, 崔建忠. 液相流动在金属凝固中的作用 [J]. 天津冶金. 2002 (2):3-7.
- [9] A. S. C. M. d'Oliveira, R.Vilar, C. G. Feder. High temperature behaviour of plasma transferred arc and laser Co-based alloy coatings [J]. Applied Surface Science, 2002, 201: 154-160.
- [10] 齐雅丽, 贾光霖, 张国志. 电磁搅拌对液态金属运动及凝固组织的影响 [J]. 铸造技术, 2005, 26(2): 118-120.

作者地址: 山东青岛市山东科技大学材料学院
266510

Tel: (0532) 86057927; 手机 13646428991;

E-mail: yhaawdl@126.com