# 电弧喷涂 Fe 基非晶硬质涂层的组织及性能研究\*

郭金花<sup>1,3</sup>,陆曹卫<sup>2,3</sup>,倪晓俊<sup>2,3</sup>,吴嘉伟<sup>3</sup>,卢志超<sup>2,3</sup>,连法增<sup>1</sup>

(1.东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004; 2.钢铁研究总院, 北京 100081; 3.安泰科技股份有限公司, 北京 100081)

摘要:利用电弧喷涂方法制备了两种铁基非晶涂层。对涂层的微观组织形貌进行了扫描电镜观察,发现FeCrMoMnBCSi 涂层组织更致密;涂层主要由晶化相和非晶相共同组成,其中涂层中非晶相的相对含量可以通过对XRD 衍射结果进行 Pseudo-Voigt 拟合计算而得;涂层的维氏显微硬度(HV)超过了1000,属于超硬涂层。涂层成分及组织结构的差异直接影响了涂层的力学性能。

关键词:电弧喷涂;涂层;非晶

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2006)05-0045-04

# Microstructure and Properties of Fe-based Amorphous Hard Coatings Prepared by Electric Arc Spraying

GUO Jin-hua <sup>1,3</sup>, LU Cao-wei<sup>2,3</sup>, NI Xiao-jun<sup>2,3</sup>, WU Jia-wei<sup>3</sup>, LU Zhi-chao<sup>2,3</sup>, LIAN Fa-zeng<sup>1</sup> (1.School of Materials Science and Metallurgy, Northeastern university, Shenyang 110004; 2.Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081; 3.Advanced Technology and Materials Co. Ltd, Beijing 100081)

**Abstract:** Electric arc spraying technique was used to prepare the iron-based coatings. The microstructure and morphologies of the coatings were observed by the scanning electron microscope. The results showed that the FeCrMoMnBCSi coating was denser. It was composed of a mixed structure of amorphous and crystalline phases. The fraction of amorphous phase was calculated by fitting Pseudo-Voigt function to each diffraction peak of XRD analysis. The Vickers hardness (HV) of the superhard coating was above 1000. The mechanical properties of the coating were directly affected by its composition and structure.

Key words: electric arc spraying; coating; amorphous

# 0 引 言

近年来,利用热喷涂技术制备非晶涂层的方法已经成为大家研究讨论的热点问题<sup>[1,2]</sup>。电弧喷涂技术是热喷涂的重要工艺之一,其利用电弧作为热源熔化丝材,用压缩空气将熔化的丝材雾化成细小颗粒后加速,沉积在基体表面形成涂层。由于在基体上沉积瞬间可以达到10<sup>6</sup> K/s的冷却速率,熔滴颗粒很容易在基体上形成非晶层。通过电弧喷涂制备优质涂层的这种工艺,因为它的高效、低成本的特点,近年来已经得到了迅速的发展,在国际上已经部分取代了火焰喷涂和等离子喷涂技术<sup>[3]</sup>。

因为非晶合金没有晶界,与其相同成分的多

收稿日期:2006-06-18; 修回日期:2006-09-00 基金项目:\*北京市重大项目基金资助(0405003000021) 作者简介:郭金花(1978-),女(汉),天津人,博士研究生。

晶合金相比, 具有更好的耐蚀性和耐磨性, 力学 性能也更优异。利用热喷涂技术,非晶涂层是层 层叠加在基体上, 所以非晶涂层厚度很容易达到 毫米级尺寸, 而通常制备非晶态合金的工艺只能 制成几十微米厚的薄带或尺寸大小有限的材料。 所以,这种结合非晶合金的优点,用电弧喷涂技 术实现涂层非晶化的方法是一个有前景的应用领 域,它将会成为材料防腐、耐磨领域研究和应用 的一种具有发展潜力的方向。用不同的热喷涂方法 可以制备不同成分的非晶态涂层。现在国际上主要 集中在采用等离子喷涂和高速火焰喷涂(HVOF)两 种方法制备非晶涂层[4.5],目前采用电弧喷涂技术 制备非晶态涂层方面的工作在国内外只有很少的 报道。A. I. Borisova<sup>[6]</sup>等人利用电弧喷涂工艺在 Fe-B中加入稀土元素,成功制备了Fe-B-REM非 晶涂层。P. Rohan<sup>[7]</sup>等人对电弧喷涂和等离子喷涂

制备的Fe基非晶涂层做了对比试验,探讨喷涂工 艺对涂层非晶相的影响。

文中利用电弧喷涂方法对两种成分的 Fe-基 粉芯丝材在钢的基体上进行喷涂,成功制备了这 两种成分的超硬非晶涂层,利用电镜等试验手段, 直接观察了涂层的组织结构,同时结合 X 射线结 果,利用 Pseudo-Voigt 函数,计算了涂层中非晶 相的比例,并对力学性能做了测试和分析,得到 了满意的试验结果, 对以后的试验和产业化生产 具有很好的指导作用。

#### 1 试验材料与方法

喷涂材料选用 Ø 1.6 mm 粉芯丝材, 材料成分 要求既具有较强的非晶形成能力,又能满足涂层 材料某方面特殊的性能,对 FeCrWMnBCSi (FeCrW-涂层)、FeCrWMoMnBCSi(FeCrWMo-涂 层)这两种 Fe-基粉芯丝材进行了双丝电弧喷涂对 比试验。

采用 CMD-DB900 箱式喷砂机对基板进行表 面预处理,砂料为棕刚玉,基板材料为 5 mm 的钢 板。用 CMD-AS1620 双丝电弧喷涂设备进行喷涂 试验,喷涂参数如表1所示。FeCrW-涂层厚度为 0.2~0.3 mm, FeCrWMo-涂层厚度为 0.9~1 mm。

表1 电弧喷涂参数

Table 1 Processing parameters of arc spraying

喷涂参数	喷涂条件	
喷涂电压/ V	34	
喷涂电流/A	200	
气体压力/MPa	0.7	
气体流量/(m³/min)	1.6	
喷涂距离/mm	150	

X 射线衍射分析采用 Philips APD-10XRD 衍

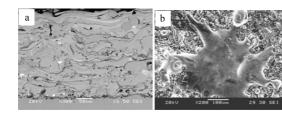
射仪,涂层形貌观察在 JEOL-6380LV 扫描电镜 上完成,用 ZEISS 图像分析仪进行涂层孔隙率分 析。涂层的维氏显微硬度在 HXS-1000AK 显微硬 度分析仪上进行,载荷为 0.98 N,加载时间 10 s。

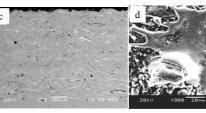
## 2 试验结果与讨论

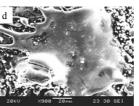
#### 2.1 涂层组织形貌分析

图 1(a)、(c)为电弧喷涂 FeCrW-涂层和 FeCrWMo-涂层截面的 SEM 背散射图。涂层由变 形良好的带状粒子相互搭接堆积而成, 具有比较 典型的层状结构形貌,扁平颗粒之间存在氧化膜, 涂层中夹杂着孔隙等缺陷。FeCrW-涂层厚度为 0.2~0.3 mm, FeCrWMo-涂层厚度为 0.9~1 mm。 对两种涂层进行组织观察比较,可以看出扁平层 与层之间结合致密,孔隙少,组织均匀,FeCrW-涂层只在少量区域存在未变形的球形颗粒和结合 疏松区。通过图象分析仪测量到 FeCrWMo-涂层 的平均孔隙率为 2.59 %, FeCrW-涂层的平均孔 隙率为 3.84 %。涂层与基体的结合方式主要以机 械结合为主, 但冶金结合也起着一定的作用。从 图 1 看到 FeCrWMo-涂层与基体的结合处孔隙明 显减少,结合致密。因而涂层因成分差异在沉积 成形过程中造成的组织结构差异直接影响涂层的 力学性能。

涂层形成过程是层与层的叠加过程,雾化后 的单个粒子被加速到基体表面后,迅速沉积固化, 图 1(b、d)中粒子呈放射状沉积在涂层的上一层, 说明液滴熔融状态良好, 并且达到了较高的冲击 速度。如果液滴温度过热,液滴沉积时会被分散 的溅射开; 如果液滴温度过低, 融体粘度就会增 大,液滴没有足够的动能,就会呈粥状堆积在涂 层上。从熔融粒子形成涂层的微观形貌观察,这 两种成分的涂层在形成过程中液滴熔融状态以及 粒子飞行速度都达到了满意程度。







涂层截面背散射像及单粒子形成涂层的微观形貌(a)、(b)-FeCrWMnBCSi; (c)、(d)-FeCrWMoMnBCSi Fig. 1 Cross-section SEM(BSE) morphologyies and microstructure of the coatings (a), (b)—FeCrWMnBCSi; (c), (d)— FeCrWMoMnBCSi

#### 2.2 涂层相组成分析

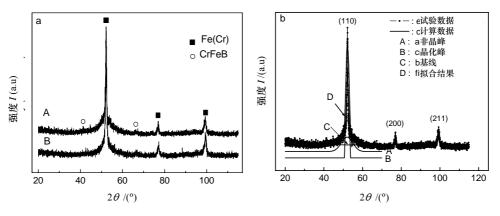


图 2 涂层 XRD 衍射图(a)(A- FeCrWMnBCSi, B- FeCrWMoMnBCSi)和 XRD 衍射拟合图(b)

Fig.2 XRD diffraction patterns(a)(A- FeCrWMnBCSi, B- FeCrWMoMnBCSi) of the coating and the fitting curves of XRD(b)

涂层的材料为Fe基粉芯丝材,材料的成分选择了有较大非晶形成能力的体系,而由于电弧喷涂过程是在大气中进行,熔融液滴不可避免的发生氧化,影响了非晶的形成能力,制备的涂层是部分非晶相。图 2(a)是涂层X射线衍射结果,根据XRD衍射图可以看到,涂层由晶化相和非晶相共同组成。晶化相主要是初生相α-Fe(Cr)和少量硬质结晶相Fe(Cr)的B化合物。目前可以通过Verdon方法<sup>[8]</sup>对XRD衍射图进行Pseudo-Voigt函数拟合<sup>[9]</sup>, Pseudo-Voigt函数是Cauchy函数和Gauss函数之和<sup>[10]</sup>,具体表达如下:

$$pV(x) = I_p(\eta C(x) + (1 + \eta)G(x))$$

I<sub>p</sub> 表示衍射峰的最大强度,ŋ表示峰值处 Cauchy函数值所占的比例。以FeCrW-涂层分析为例,取 (110) 晶面的晶化峰进行拟合计算,如图 2(b)所示,对拟合曲线进行积分,计算喷涂涂层 非晶含量的相对值。计算结果得出FeCrW-涂层的 非晶相含量为 45.22 %, FeCrWMo-涂层的非晶相含量为 44.33 %。 电弧喷涂过程中影响非晶形成 的因素有很多。首先电弧喷涂丝材的成分必需具有足够强的非晶形成能力试验,成功制备了 非晶材料。其次,喷涂过程中熔滴温度、喷涂粒子大小、粒子飞行速度,沉积冷却速度等条件都 会对非晶含量造成直接影响。根据相关文献报道 [111]氧化相是影响涂层非晶含量的一个重要因素,喷涂粒子在喷涂过程中尺寸越小,颗粒外表面被

氧化的几率就越大,氧化相含量越高,非晶相的含量就越少。熔滴在沉积的瞬间迅速冷却,粒子以足够大的动能撞击基板,有利于熔滴扁平化,热量迅速被传递,只有冷却速率达到了形成非晶的临界冷却速率,才能保障非晶相的形成。因此控制并优化喷涂的工艺参数,可以有效提高涂层的非晶含量。

## 2.3 涂层硬度分析

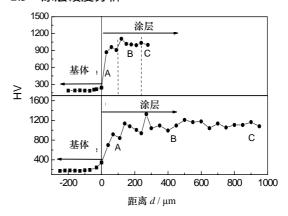


图 3 涂层截面显微硬度

Fig. 3 Microhardness of the coating on cross-section

在平行于电弧喷涂方向截取截面,对FeCrW-涂层和FeCrWMo-涂层的显微硬度进行分析,两种涂层的维氏硬度都超过了1000,属于硬质涂层。这主要是因为涂层中含有非晶相和Fe(Cr)B硬质相,此外涂层在形成时高速撞击基体并激冷,部分晶粒细化以及晶格产生畸变使涂层得到强化。对接近结合层的基体和涂层做微区分析,从图3中可以看到,

基体的最大硬度出现在涂层与基体的结合层区域,FeCrWMo-涂层的基体在深于100 µm之后硬度趋于稳定,FeCrW-涂层的基体的硬度稳定值出现在75 µm附近,这主要是由于在喷砂过程中基板局部发生了塑性变形,对基板起到了加工硬化作用,提高了基体局部硬度。对于涂层硬度变化分析要结合其微观形貌进行分析。涂层的孔隙在涂层中呈不均匀分布,涂层与基体的结合区域孔隙率最高,接近结合区区域在图中称为A区,此区域的硬度也较低。向中间过渡逐渐形成了一个致密区,此区域组织较均匀,显微硬度也达到了最大,在图3中称为B区。随后涂层的硬度下降,达到了一个比较稳定阶段,此阶段为C区,涂层外层受周围环境影响比较大,是氧化较严重的区域。

# 3 结 论

根据以上的试验结果和分析可以得到结论如下:① 电弧喷涂涂层在沉积过程中形成了典型的层状结构,液滴熔融状态良好。FeCr WMo-涂层的组织结构更均匀致密。② FeCrWMo-涂层和FeCrW- 涂层主要由晶化相和非晶相共同组成,根据 Pseudo- Voigt 方法拟合可以计算非晶相的含量。③ FeCrW-涂层和 FeCrWMo-涂层属于硬质涂层,最高显微维氏硬度都超过了 1000,涂层硬度随涂层结构变化而起伏。

# 参考文献:

- [1] Parker F T, Spada F E, Berkowitz AE, et al. Thick amorphous ferromagnetic coatings via thermal spraying of spark-eroded powder [J]. Materials Letters , 2001, 48: 184-187.
- [2] Borisov Y, Korzhyk V, et al. Electric and magnetic properties of thermal spray coating with an amorphous structure [C]. In: Thermal spray meeting the challenges of the 21<sup>th</sup> century, Proceedings of the 15<sup>th</sup> international thermal spray conference, Nice, 1998: 687.
- [3] 袁子良,莫亚武. 电弧喷涂工艺参数对涂层组织和 性能的影响 [J]. 表面技术, 2005, 34(3):40-42.
- [4] Sordelet DJ, Besser M F. Oxygen effects on glass formation of plasma arc sprayed Cu<sub>47</sub>Ti<sub>33</sub>Zr<sub>11</sub>Ni<sub>8</sub>Si<sub>1</sub> surface coatings [J]. Materials Science and Engineering A, 2004,375-377:625-629.
- [5] Otsubo F, Era H, Kishitake K. Formation of amorphous Fe-Cr-Mo-8P-2C coatings by the high velocity oxy-fuel

- process [J]. Journal of thermal spray technology, 2000, 4(9):494-498.
- [6] 徐滨士,张伟,梁秀兵.热喷涂材料的应用与发展 [J]. 新材料产业,2002 (7): 53-57.
- [7] Rohan P, Bouaricha S, Legoux J-G, et al. Boucherville/ CDN, P. Ctibor, S. Nourouzi, A. Vardelle, Limoges/F, Deposition of amorphous metallic coatings by thermal spraying [C]. Proceedings ITSC 2004,Osaka,CD-Rom.
- [8] Verdon C, Karimi A, Martin J-L. A study of high velocity oxy-fuel thermally sprayed tungsten carbide based coatings [J]. Part 1: Microstructures, Materials Science and Engineering A, 1998, 246 (1-2):11-24.
- [9] Cerqueiraa M F, Ferreiraa J A, Adriaenssen G J. Structural studies and influence of the structure on the electrical and optical properties of microcrystalline silicon thin films produced by RF sputtering [J]. Thin Solid Films, 2000, 370 (1-2):128-136.
- [10] Langford J I. A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function [J]. J. Appl. Cryst, 1978, 11(1):10-14.
- [11] Hanshin Choi, Sanghoon Yoon, Gilyoung Kim, Hyoungho Jo, Changhee Lee, Phase evolutions of bulk amorphous NiTiZrSiSn feedstock during thermal and kinetic spraying processes [J]. Scripta Materialia, 2005, 53(1):125-130.

# 表面硬质薄膜材料制备技术 获 2005 年国家技术发明二等奖

西安交通大学教授、中国机械工程学会表面工程 分会主任委员徐可为等研究的复杂型腔工模具表面硬 质薄膜材料制备成套设备及关键工艺技术获得2005年 国家技术发明二等奖。该项目围绕脉冲直流等离子体 化学气相沉积(PCVD)成套工业设备研制、PCVD 制备 硬质薄膜材料以及在工模具表面薄膜材料强化领域的 关键应用等进行了系统研究。

该项目的技术成果于2001年列入国家重点科技成果推广计划,先后在国内20余家企业的若干典型工模具上获得明显使用效果,近3年已累计产生经济效益6000万元。该成果的大面积推广应用将有力提升我国工模具制造业的自主创新能力和技术进步。

(表面工程分会)