

电弧喷涂制备 $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_7\text{B}_{3.5}\text{SiMn}_{1.5}\text{W}_3$ 涂层

刘 敏, 樊自拴

(北京科技大学 腐蚀与防护中心 表面科学与技术研究所, 北京 100083)

摘 要: 在 Q235 低碳钢板上利用电弧喷涂工艺进行喷涂, 以制得 $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_7\text{B}_{3.5}\text{SiMn}_{1.5}\text{W}_3$ 涂层。喷涂材料为自行配制的丝材, 按照 35% 的填充率将配好的粉填充到 U 型不锈钢外皮中, 经过多道拉拔、挤压工艺制成 $\Phi 2\text{ mm}$ 的粉芯丝材。采用 X 射线衍射仪、扫描电镜、能谱分析仪、透射电镜对涂层的物相和组织形貌及成分进行了表征; 采用差示扫描量热仪、显微硬度仪等设备对涂层的热稳定性及显微硬度进行了检测和分析。试验结果表明: 涂层组织形貌呈典型的层状组织结构, 由变形良好的带状粒子相互搭接堆积而成。涂层含有 50.63% 的非晶相, 同时含有纳米级的晶相。涂层组织均匀、结构致密、孔隙率低, 并且涂层硬度高达 $1\ 040.5\ \text{HV}_{0.3}$, 属硬质涂层, 具有良好的热稳定性。

关键词: Fe 基非晶合金涂层; 电弧喷涂; 微观形貌; 热稳定性; 显微硬度

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)01-0060-05

$\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_7\text{B}_{3.5}\text{SiMn}_{1.5}\text{W}_3$ Coatings Prepared by Arc Spraying

LIU Min, FAN Zi-shuan

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

Abstract: The $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_7\text{B}_{3.5}\text{SiMn}_{1.5}\text{W}_3$ coating on the surface of Q235 stainless steel is prepared by arc spraying process. The designed cored wires were selected as the spraying material. The powder was filled into the U-type stainless steel sheath with the filling rate of 35%. Then the cored wires with $\Phi 2\text{ mm}$ were obtained after the processes of drawing and extrusion. The microstructure, phase morphology and composition of the coating were characterized by several technologies such as X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), energy disperse spectroscopy(EDS) and transmission electron microscope (TEM). The thermal stability and micro hardness of the coating were detected and analyzed by differential scanning calorimeter (DSC), micro hardness tester and other equipment. The test results indicate that microstructure has typical layered structure which is deformed by the stack of good banded particles. The coating contains 50.63% of the amorphous phase, and nano crystalline phase. The coating has even and compact structure, low porosity, good thermal stability, and high hardness of $1\ 040.5\ \text{HV}_{0.3}$.

Key words: Fe-based amorphous alloy coating; arc spraying; thermal stability; microhardness

0 引 言

非晶合金作为一种新型的合金材料, 在国内外已受到愈来愈广泛的重视。它具有优良的物理、化学、力学和磁学性能, 是当前国际材料研究领域的热点之一^[1]。其中 Fe 基非晶合金不仅具有一般非晶合金所具有的特点, 而且由于自然界

中铁的资源丰富, 制备非晶合金时要求真空度要求低等特点使得材料成本和制备成本低, 容易推广使用。目前, 国内的郭金花等人^[2]用高速电弧喷涂方法制备了含部分非晶相的铁基涂层, 并研究了涂层组织和电化学性能, 实验结果表明铁基涂层具有很好的耐蚀性能。潘继岗和樊自拴等

收稿日期: 2011-09-27; 修回日期: 2011-11-30

作者简介: 刘敏(1985—), 女(汉), 内蒙古人, 硕士生; 研究方向: 铁基非晶纳米晶涂层

引文格式: 刘敏, 樊自拴. 电弧喷涂制备 $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_7\text{B}_{3.5}\text{SiMn}_{1.5}\text{W}_3$ 涂层 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(1): 60-64.

人^[3]利用超音速火焰喷涂(HVOF)技术,制备了 Fe 基非晶合金涂层,并研究了其性能,通过实验表明涂层具有较高的热稳定性。王彦芳,栗荔等^[4]采用激光熔覆技术制得 $\text{Fe}_{75.5}\text{Cr}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}$ 非晶涂层,其硬度高达 441.3HV。国外的 D. J. BRANAGAN、W. D. SWANK 等人^[5]利用等离子喷涂和超音速火焰喷涂制得铁基非晶纳米晶涂层,并研究了其力学性能,证明其耐磨损性能非常好。J. Voyer^[6]采用火焰喷涂制得铁基非晶涂层并对其耐磨损性能进行了研究。电弧喷涂技术具有能源消耗低、生产效率高、生产成本低等特点,在制备防腐涂层、耐磨损涂层、耐高温抗氧化涂层、电导和电磁屏蔽涂层、恢复尺寸涂层、装饰性涂层和其它特种功能性涂层方面具有独特的优越性,具有广阔的工程应用前景。文中通过电弧喷涂制得 $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_7\text{B}_{3.5}\text{SiMn}_{1.5}\text{W}_3$ 涂层,以期制备热稳定性能好、硬度高的涂层。

1 试验方法

喷涂材料为自行配制的丝材,按照 35% 的填充率将配好的粉填充到 U 型不锈钢外皮中,经过多道拉拔、挤压工艺制成 $\Phi 2\text{ mm}$ 的粉芯丝材,其主要成分的质量分数为: 20% Cr, 7.0% Mo, 3.5% B, 1.0% Si, 1.5% Mn, 3.0% W, 余量为 Fe; 基体材料为 Q235 低碳钢^[7]。喷涂前,基体表面用丙酮清洗除油净化,然后进行喷砂预处理后,立即进行电弧喷涂。喷涂设备为中国农业机械化科学研究院表面工程研究所制造的 High-Jet (OZ500E 高速) 电弧喷涂系统;主要工艺参数为喷涂电压 32 V, 喷涂电流 300 A, 压缩空气气压 0.8 MPa, 喷涂距离 150~200 mm。

进行 X 射线衍射分析时,采用 MAC-21 超高功率高温 X 射线衍射仪,对涂层进行物相的分析。用 DSC204 扫描量热仪,对涂层进行示差扫描量热分析,得出 DSC 曲线。采用 LEO-1450 型扫描电镜、能谱仪及背散射取向分析系统,对涂层进行形貌的观察;并进一步采用分析电子显微镜 JEM-2000FX 对涂层进行透射分析。

采用上海泰明光学仪器有限公司生产的 HXD-1000 数字式显微硬度计测量试样截面及表面显微硬度,载荷为 300 g,加载时间为 10 s,测量点分布于截面各个距离,其中每个距离取 7 个点的硬度,去掉最大值和最小值后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 涂层的相组成

图 1 为铁基涂层的 X 射线衍射图谱,由图可见在衍射角为 45° 附近时出现了明显的非晶包,由此说明铁基合金涂层中存在非晶相。通过 XRD 图谱软件分析,对 XRD 衍射图进行 Pseudo-Voigt 函数拟合,并利用衍射强度法计算^[8]涂层中非晶含量,计算结果得出本研究所制备涂层的相对非晶相含量为 50.63%。图 3 中不仅出现了表征非晶相的漫散射包,而且还出现了部分晶体相的衍射峰,衍射峰的强度比较弱,说明涂层中的相结晶程度比较弱。通过分析知晶体相为 $\text{Fe}_{3.5}\text{B}$ 、 B_2O_3 和 Fe_3Mo ,并根据谢乐公式计算得出它们的晶粒尺寸分别为 21 nm、25 nm 和 68 nm,由此可初步判定该涂层为非晶纳米晶涂层。 B_2O_3 是玻璃状晶体,虽然其熔点较低、溶于酸,但其含量很少对整体性能影响不大。合金化合物 Fe_3Mo 的存在可起到固溶强化的作用。其中 $\text{Fe}_{3.5}\text{B}$ 为硬质相,在磨损的过程中可以起到耐磨作用,可显著地提高涂层的耐磨性^[9]。

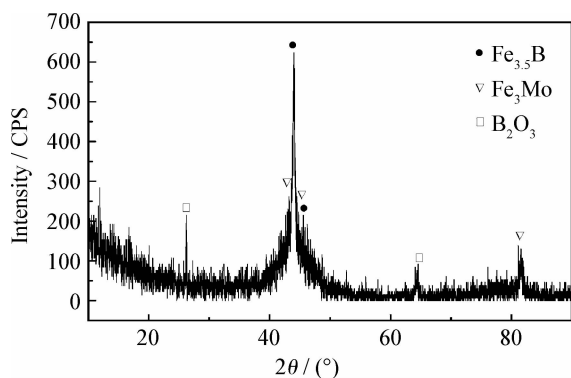


图 1 铁基非晶合金涂层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the Fe-based amorphous alloy coatings

2.2 涂层的形貌

电弧喷涂铁基涂层的扫描电镜截面背散射和涂层的表面形貌如图 2 所示。由图 2(a)可看出涂层是由许多良好变形的带状粒子互相搭接堆积而成,涂层组织致密,无明显裂纹和粗大孔隙,呈典型的层状结构^[1];层与层之间存在少量的呈带状分布的氧化物,孔隙等缺陷。

造成缺陷的主要原因是:电弧喷涂过程中,

固态喷涂丝材通过热喷涂设备的热源加热至熔融或半熔融态后,被压缩空气气流雾化成细小的熔融粒子,在此过程中粒子一直处在空气中,其表面会受到一定程度的氧化,其后这些氧化物随着气流对粒子的加速作用一同形变附着于基体之上形成涂层;熔融粒子在冷却固化

时体积收缩也会造成孔隙,产生残余应力导致很小的微裂纹等,此外,涂层在少量区域存在未变形或变形很小的球形颗粒和结合疏松区,这也表现在图 2(b)中,通过扫描电镜并结合专业的分析软件测定计算得到涂层的孔隙率很小,约为 2.03%。

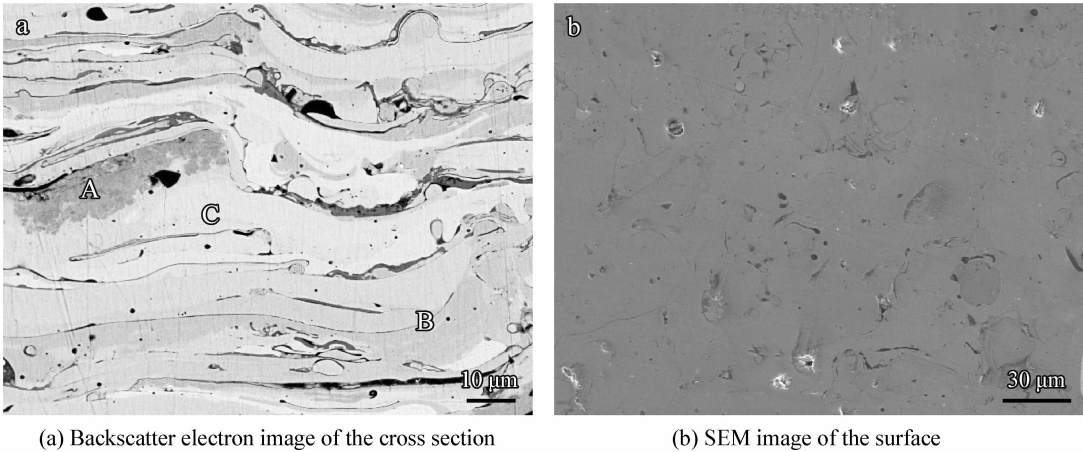


图 2 Fe 基非晶合金涂层的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM images of the Fe-based amorphous alloy coatings

对图 2(a)中的 A、B 和 C 处进行能谱分析,其结果见表 1。结合图 2(a)和表 1 发现, Si 在涂层中分布较均匀, Fe、Cr、Mn、Mo 和 O 在涂层中分布并不相同。A 点处 Cr 含量较高 Mo 含量较少,说明 A 点是富 Cr 贫 Mo 区, B 点处合金元素含量均较高, Fe 含量相对较低, C 点处 Mn 和 Cr 相对较少。涂层中大部分以灰色区存在,如 B 点,其成分基本保持了喷涂用丝材的成分配比,并且灰色区成分分布较均匀。

表 1 Fe 基非晶合金涂层的能谱分析结果(质量分数%)
Table 1 EDS result of the iron based amorphous alloy coating (w/%)

Element	O	Si	Cr	Mn	Mo	Fe
Point A	6.37	2.52	25.93	1.03	1.66	62.50
Point B	5.85	2.48	24.97	1.20	7.33	58.15
Point C	4.62	2.03	20.38	0.68	4.90	63.19

图 3 为涂层典型的透射电镜(TEM)形貌图及选区电子衍射图谱。由于纯非晶在透射电镜明场下只有质厚衬度,所以形貌图像呈现为无缺陷的均匀薄区,其选区电子衍射花样由中心较宽的衍射晕环和同心漫散环组成;在细小晶粒区域

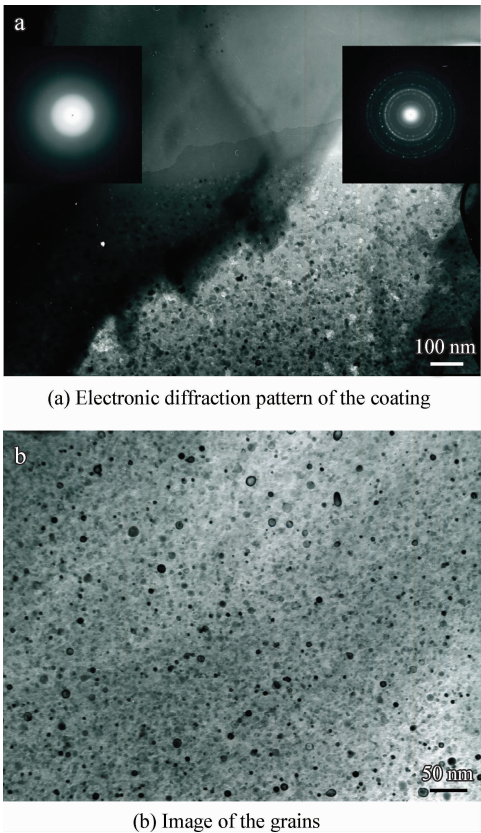


图 3 涂层形貌及其选区电子衍射谱

Fig. 3 The images showing the microstructure and electronic diffraction pattern of the coatings

做衍射花样,每一个小晶粒都有其自身的一套衍射斑点,不同晶粒的衍射斑点叠加在一起形成不同半径的同心圆,随着选区内晶体小颗粒数目的增加,圆环上不连续的衍射点也增多直至链接成一个连续的衍射环。由图 3(a)中的纳米晶衍射图片可以看出,亮点所连成的环都较完整说明选区范围内细小颗粒很多,且根据衍射环的半径计算标定为 $\text{Fe}_{3.5}\text{B}$ 。涂层大部分区域如图 3(a)中的上半部分所示,组织结构均匀,呈现出非晶态的典型特征,表明涂层的非晶含量较高。进一步观察含有晶体粒子的部位如图 3(b),可见涂层中的晶体以小于 50 nm 的粒子形式存在,这与 XRD 衍射图谱分析所得的数据一致,这可以进一步确定所制备的铁基涂层是含有非晶又含有纳米晶的非晶纳米晶复合涂层。

2.3 涂层的 DSC 分析

非晶态合金具有优异的综合性能,但从热力学方面看,非晶态属于亚稳态,它的自由能比晶态的自由能要高,因此非晶态向晶态转变是一种自发反应过程^[10],正是这种热力学上的不稳定性限制了其在实际工程中的应用。为了研究涂层中非晶的热稳定性,确定涂层的初始结晶化温度,和晶化峰值温度等,利用差示扫描量热仪对非晶合金进行分析,得到 DSC 曲线如图 4 所示。

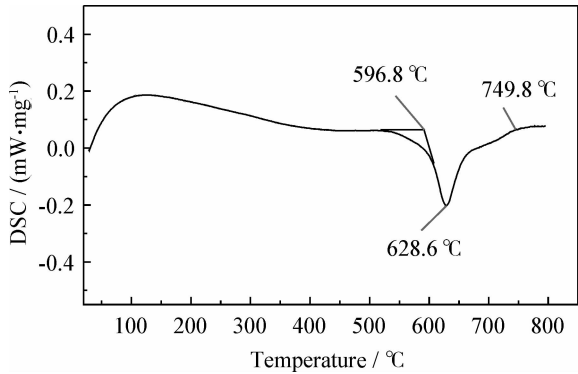
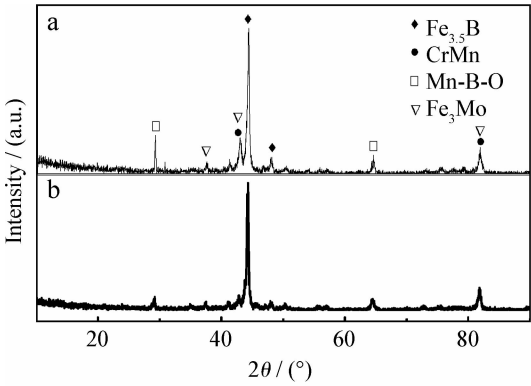


图 4 非晶涂层的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC spectrum of the coating

由图 4 可以看出,涂层的 DSC 曲线有明显的放热峰,可以进一步确定涂层中含有非晶相,同时涂层中的非晶相在 596.8 °C 左右向晶体开始转化,在 628.6 °C 曲线达到最低点,也就是晶化的峰值温度,此时晶体转化速度最快,在 749.8 °C 曲线发生较大变化,说明有相的转变。为了验证这一结果,

对涂层进行两组热处理:①对涂层加热到 620 °C,保温 20 min,再加热至 700 °C,保温 10 min,随炉冷却;②对涂层加热至 760 °C,保温 15 min 随炉冷却。热处理后涂层的 XRD 图谱如图 5 所示,可见处理后,非晶包大部分消失,说明涂层中非晶相已完全晶化,同时晶体相的衍射峰更加尖锐,说明涂层中晶体相晶粒长大。对应热处理前的 XRD 图谱(图 3),说明晶体 $\text{Fe}_{3.5}\text{B}$ 和 Fe_3Mo 随着温度的升高而长大,同时还有旧相 B_2O_3 的消失和新相 Mn-B-O 、 CrMn 的生成。图 5(b)与图 5(a)相比, Mn-B-O 和 CrMn 的峰降低,说明其含量减少,而晶体 $\text{Fe}_{3.5}\text{B}$ 和 Fe_3Mo 的晶粒进一步长大,这也是 DSC 曲线在 749.8 °C 斜率变化的原因。综上所述表明涂层在 596.8 °C 温度以下使用不会发生晶化,一般的非晶态在 400 °C 之前就开始了晶化反应,例如, Ni-P 非晶合金的晶化温度一般为 340 °C 左右,由此可见,该电弧喷涂制备的 Fe 基非晶涂层具有良好的热稳定性。这种性能可应用于各种电器的电路中,在一定时间内能承受短路电流(或规定的等值电流)的热作用而不发生热损坏。



(a) 620 °C for 20 min, 700 °C for 10 min, furnace cooling
(b) 760 °C for 15 min, furnace cooling

图 5 热处理后涂层 XRD 能谱

Fig. 5 XRD spectra of the coating after heat treatment

2.4 涂层的硬度

在铁基涂层的纵向截取截面,经过磨制、抛光后利用显微硬度仪对其进行硬度的测试,并对涂层的硬度进行分析,如图 6 所示,可见涂层的硬度都超过了 1 000 $\text{HV}_{0.3}$,属于硬质涂层。可满足印刷机滚筒以及用于工件传送的滚筒等各种高硬度的使用要求。涂层硬度之所以这么高,

主要是因为涂层中含有非晶相和纳米级的晶体相,此外在形成涂层时粒子高速撞击基体并激冷,使得部分晶粒细化,同时晶格会产生畸变使涂层得到强化。涂层的基体在深于 $100\ \mu\text{m}$ 之后硬度趋于稳定,这主要是由于在喷砂过程中砂对基板的冲击作用使得基板局部发生了塑性变形,从而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较高,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,随后涂层的硬度下降,达到了一个比较稳定阶段,这主要是因为涂层的最外层在加热冷却过程中与空气接触时间最长是氧化严重的区域,同时因为没有了后续的高速粒子的撞击所产生的加工硬化作用所以硬度有所下降。

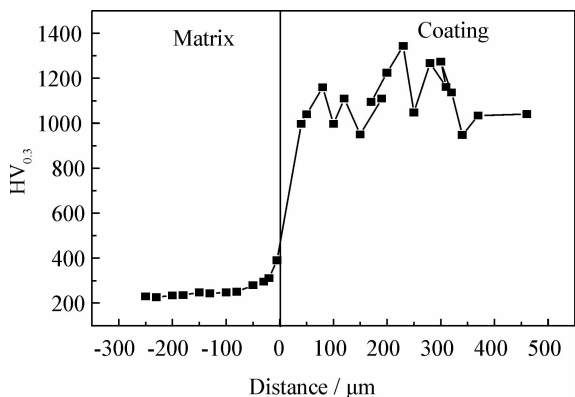


图 6 涂层截面显微硬度

Fig. 6 Microhardness distribution on the cross-section of the coating

3 结 论

(1) 采用电弧喷涂技术在 Q235 低碳钢上制备的 $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_7\text{B}_{3.5}\text{SiMn}_{1.5}\text{W}_3$ 非晶纳米晶涂层,其形貌呈典型的层状结构,变性良好的颗粒以波浪状均匀附着在基体表面上,组织均匀、结构致密孔隙率只有 2.03%。

(2) $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_7\text{B}_{3.5}\text{SiMn}_{1.5}\text{W}_3$ 涂层主要由非

晶相和纳米相组成。非晶相含量高达 50.63%,涂层中的晶体相以小于 50 nm 的粒子形式存在。

(3) 涂层的初始结晶温度在 $596.8\ ^\circ\text{C}$ 左右,也就是说涂层在 $596.8\ ^\circ\text{C}$ 温度以下使用不会发生晶化,说明非晶涂层具有良好的热稳定性,可应用于在一定时间内承受短路电流的电器。

(4) 非晶涂层平均硬度高达 $1\ 040.5\ \text{HV}_{0.3}$,属于硬质涂层,可用于印刷机滚筒以及用于工件传送的滚筒的修复等各种高硬度的使用要求。

参考文献

- [1] 易春龙. 电弧喷涂技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [2] 郭金花, 吴嘉伟, 倪晓俊, 等. 电弧喷涂含非晶相的 Fe 基涂层的电化行为 [J]. 金属学报, 2007, 43(7): 780-784.
- [3] 潘继岗, 樊自拴, 孙冬柏, 等. 超音速火焰喷涂 Fe 基非晶合金涂层的性能研究 [J]. 材料工程, 2005(9): 53-55.
- [4] 王彦芳, 栗荔, 鲁青龙, 等. 不锈钢表面激光熔覆铁基非晶涂层研究 [J]. 中国激光, 2011, 38(6): 0603017-1-0603017-4.
- [5] Branagan D J, Swank W D, Haggard D C, et al. Wear-resistant amorphous and nanocomposite steel coatings [J]. Metallurgical and Materials transactions A, 2001, 32A: 2615-2621.
- [6] Voyer J. Wear-resistant amorphous iron-based flame-sprayed coatings [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(5): 1013-1023.
- [7] 郭伟, 梁秀兵, 陈永雄, 等. FeCrNiCoCu(B) 高熵合金涂层的制备与表征 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(2): 70-73.
- [8] 王林磊, 梁秀兵, 陈永雄, 等. 铁基非晶纳米晶涂层在油润滑条件下的耐磨损性能 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(5): 45-49.
- [9] 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.
- [10] 周正, 王鲁, 王富耻, 等. Fe 基非晶合金涂层的微结构与性能研究 [J]. 北京理工大学学报, 2008, 28(9): 817-821.

作者地址: 北京市海淀区学院路 30 号

100083

北京科技大学 222 信箱

Tel: (010) 6233 2548(樊自拴)

E-mail: fanzs5858@163.com