

电火花沉积 Ni-Cr 合金涂层的组织及性能

Microstructure and Properties of Ni-Cr Alloyed Coating
Prepared by Electrospray Deposition Processes

高玉新^{1,2}, 赵程¹, 易剑^{2,3}

(1 青岛科技大学 表面工程研究所, 山东 青岛 266061;

2 台州学院 机械工程学院, 浙江 台州 318000;

3 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

GAO Yu-xin^{1,2}, ZHAO Cheng¹, YI Jian^{2,3}

(1 Surface Engineering Laboratory, Qingdao University of Science and Technology,

Qingdao 266061, Shandong, China; 2 College of Mechanical Engineering, Taizhou

University, Taizhou 318000, Zhejiang, China; 3 State Key Laboratory of New

Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要: 利用电火花沉积技术, 采用自制电极在 P20 钢基材表面沉积 Ni-Cr 合金涂层, 研究了沉积层的组织特征、显微硬度分布及耐磨、耐蚀性能。结果表明: 通过优化沉积工艺参数可以获得厚度高达 430 μm 的沉积层。电火花沉积层与基体的结合界面属于非均匀混合互熔结晶型界面, 沉积层与基体呈现良好的冶金结合; 涂层中下部组织为细小的枝晶组织, 而上部组织为纳米晶结构。沉积层的硬度呈梯度分布, 涂层外层硬度值最高。涂层的耐磨、耐蚀性能比基体有较大提高, 涂层上部超细的纳米晶结构是其耐磨性能及耐蚀性能提高的主要因素。

关键词: 电火花沉积; Ni-Cr 合金涂层; 微观组织; 性能

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)03-0074-05

Abstract: The Ni-Cr alloyed coating was produced on the surface of P20 steel plate with self-made electrode by electro-spark deposition (ESD) technique. The microstructures and properties of the coating were investigated. The results show that ESD process can produce big-thickness coating with proper process parameters, and the thickness is about 430 μm . The coating is well bonded to the matrix and the interface between the coating and the substrate is presented as non-uniformly mixed mutual melting crystallization. The superfine dendritic structure prevails in the middle and bottom of the coating and nano-structured grains in the upper coating. The hardness of the coating shows gradient distribution from the surface reached the largest to the substrate reduced sequentially. Nano-structured particles of the upper coating are the main factors leading to high hardness as well as corrosion and wear resistance of the coating.

Key words: ESD; Ni-Cr coating; microstructure; property

P20(3Cr2Mo)模具钢具有良好的机械切削性能和抛光性能, 而在注塑模具的制造中得到广泛应用。由于塑料中经常添加增强树脂填料及阻燃剂等添加剂, 对模具型腔表面产生较严重的冲刷、磨损和腐蚀, 因此, 塑料模具表面要求具有较好的耐磨性及耐腐蚀性能。另外, 大量塑料模具磨损后的修复问题也日益成为表面工程再制造领域中亟待需要解决的问题。

电火花沉积 (Electro-Spark Deposition, ESD) 是一种微弧沉积技术^[1,2], 由于该技术具有对基材热输

入极少、加工残余应力和残余变形极小, 且沉积层与基体呈冶金结合等显著优点^[3,4], 在模具表面强化与局部磨损处的修复领域具有广泛的应用前景。近几年, 利用电火花沉积工艺制备超细晶粒或纳米晶涂层已成为电火花沉积技术研究中的热点^[1,5], 在许多传统材料上面用电火花沉积所获得的超细晶粒或纳米晶涂层都表现出新的显微组织结构特征, 是制备高性能耐磨涂层的一种有效方法。对于电火花沉积耐磨涂层, 已发表的文献研究多集中于 WC-Co, TiC 及 TiN 等金属

陶瓷涂层^[1,3,6-8],但涂层厚度太薄(约几十微米)且涂层硬而脆,缺陷较多,不适于塑料模具钢的表面强化及修复。Ni-Cr 合金中的 Ni 和 Cr 可起到强化基体,提高涂层表面的抗氧化性、耐磨性及耐蚀性能以及增加合金硬度和强度等作用,并具有良好的性价比^[9,10],适于对塑料模具钢表面进行强化。

本工作根据塑料模具钢表面强化及磨损修复所要求的综合性能,设计电火花沉积电极的合金成分,制备了电火花沉积电极,并在 P20 钢基材上面沉积了电火花涂层,研究涂层的组织、界面特点及耐磨、耐蚀性能。

1 实验材料及方法

沉积设备采用 DZS-1400 型电火花沉积/堆焊机,采用手工操作,用氩气保护,氩气流量设定为 $6\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。沉积参数采用前期实验优化出来的工艺参数:功率 900W;电压 60V;频率 1000Hz;生产率 $0.67\text{ cm}^2/\text{min}$ 。实验过程中沉积电极在试样表面往复多次形成沉积层;沉积面积为 6 cm^2 。

基体材料为 P20 (3Cr2Mo) 模具钢,其化学成分(质量分数/% ,下同)为:0.37C,0.30Si,1.00Mn,1.90Cr,0.50Mo,其余为 Fe。基材试样尺寸为 $25\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 6\text{ mm}$,实验前用 400 号砂纸打磨,然后分别用丙酮和酒精清洗试样表面。利用真空电弧熔铸炉熔化合金粉末制备了沉积电极,合金粉末为 Ni-Cr 合金,其化学成分(%)为:0.9C,15.0Cr,4.0Si,12.5Fe,3.7B,其余为 Ni。熔铸后的电极加工成 $\phi 6\text{ mm}$ 的圆棒。Ni-Cr 合金电极的光学显微镜照片及 XRD 衍射图谱分别见图 1 和图 2。XRD 衍射图谱(图 2)显示,电极的物相主要由 $\gamma\text{-Ni}$ 固溶体、 M_7C_3 型碳化物及硼化物组成。这些碳化物及硼化物弥散分布在共晶组织基体上。

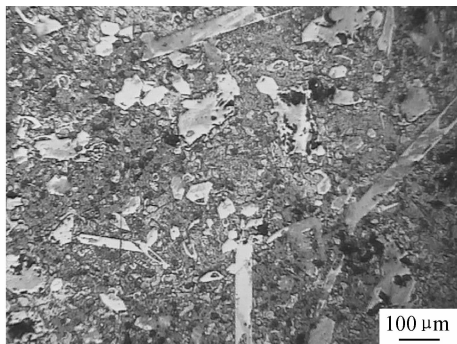


图 1 沉积电极的光学显微镜照片

Fig. 1 Optical micrographs of ESD electrode

用 D/max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD)分析沉积层的相组成;用 S-4800 型扫描电镜(SEM)观察沉积

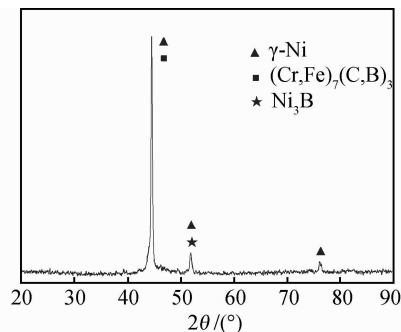


图 2 电火花沉积电极的 XRD 衍射图

Fig. 2 XRD pattern for the ESD electrode

层的组织形貌;用 HVS-1000 型显微硬度计测量沉积试样横截面的硬度分布,载荷为 0.98N,加载时间为 15s;采用 HT-600 型摩擦磨损试验机进行室温无润滑摩擦磨损实验,运动形式为圆圈循环运动,转速为 1200r/min。对磨试样为氮化硅球,实验载荷 15N,时间 10min。利用精度为 $1 \times 10^{-4}\text{ g}$ 的 AEL-200 型电子天平进行磨损失重测量,用绝对磨损量及相对耐磨性评价电火花沉积层的耐磨性能。采用 TD73000PCI-3691 型电化学测试系统对电火花沉积层进行电化学分析,中性腐蚀环境为 3.5% NaCl 水溶液。用标准三极法连接电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极,动电位扫描速率为 1 mV/s 。

2 实验结果及分析

2.1 沉积层的物相分析

图 3 是沉积层的 XRD 图谱。由图 3 可知,沉积层主要物相为富 Ni 的 $\gamma\text{-Ni}$ 固溶体相及 Cr_7C_3 、CrB 等碳化物和硼化物相。与图 2 电极材料的衍射图谱相比,沉积层的衍射图谱出现了较多的衍射峰及新的物相,如 FeNi_3 、 SiNi 等物相。沉积层主相的衍射峰较电极材料(图 2)出现了明显的宽化现象,这种宽化现象与

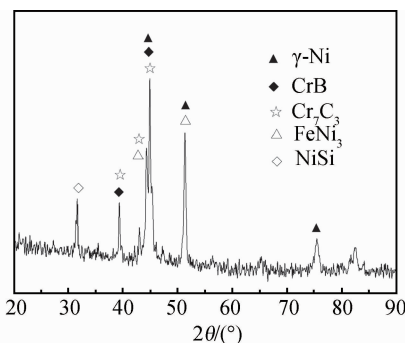


图 3 电火花沉积层的 XRD 衍射图

Fig. 3 XRD pattern of the ESD coating

电火花沉积过程中晶粒细化及非晶相的形成有关。在电火花沉积过程中,脉冲放电周期很短,导致电极材料熔化形成的微小熔滴冷却速率很高,易形成纳米晶及非晶结构^[1,5]。

2.2 沉积层显微组织分析

图 4 为电火花沉积层横截面的 SEM 照片。图 4(a)显示,电火花沉积 Ni-Cr 合金涂层的厚度约为 400~430 μm ,涂层组织均匀,存在少许微裂纹和夹杂。电火花沉积时,由于冷却速率极快,温度梯度大,金属熔滴的体积收缩受到基体金属的约束,在这种骤热骤冷的过程中使强化层产生较大的循环热应力和组织应力,从而形成了微裂纹。图 4(b)为涂层与基体界面处的显微组织

照片,图中显示,在涂层与基体之间形成了一条不规则的熔合线,熔合线上部为沿熔合线垂直生长的柱状晶组织,由此说明涂层与基体实现了良好的冶金结合。这种结合界面是沉积电极与基体材料以极小体积的熔化形成混合熔体后又快速凝固结晶而形成。电火花沉积时,放电脉冲的高密度能量熔化了部分电极材料和基体材料,形成了焊接熔池,但熔池的体积极其微小且熔融金属存在的时间极短(μs 级),熔融金属受到的搅拌力非常微弱,对流难以充分展开,故涂层与基体之间的界面属于非均匀混合互熔结晶型结合界面^[4]。由于电火花沉积采用手工操作,使脉冲放电能量不均匀,导致了基材表面熔化程度的不同,因而熔合线并非直线。

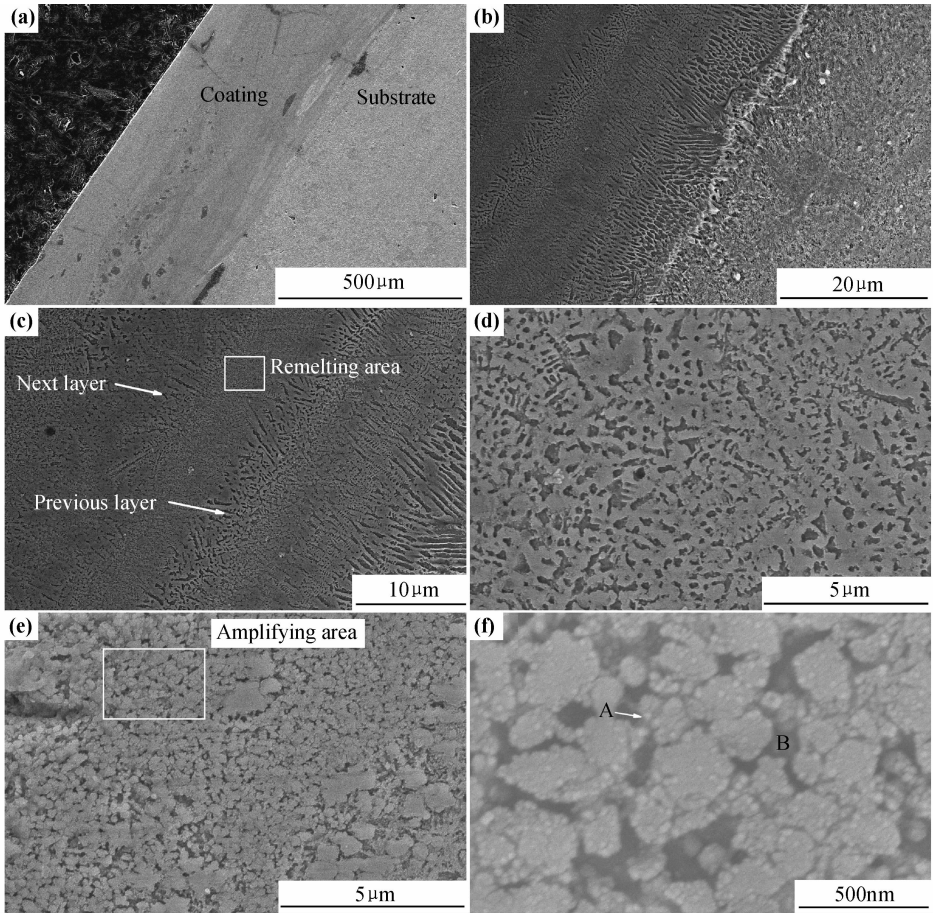


图 4 电火花沉积层横截面不同区域的 SEM 照片
(a)全部涂层;(b)涂层与基体界面处;(c)涂层底部;(d)涂层中部;(e)涂层上部;(f)涂层上部的纳米组织结构
Fig. 4 Typical cross-section micrographs of the coating
(a)the whole coating;(b)interface between coating and substrate;(c)the bottom of the coating;
(d)the middle of the coating;(e),(f)the upper of the coating

图 4(c)为涂层下部(靠近基体)的显微组织照片。从图 4(c)可以看出,涂层下部靠近基体的组织为近似垂直界面生长的柱状枝晶,而远离界面的组织由柱状枝晶演化为尺寸更为细小的树枝晶组织。电火花沉积时,电极在基体上面往复多次沉积而得到大厚度的涂

层,在已沉积的涂层与后续沉积的涂层之间存在重熔区域(图 4(c)),重熔时的热流将前一沉积层枝晶的上部打断,被打断的枝晶在脉冲能量作用下,尖端熔化、凝固,形成了更为细小的枝晶组织(图 4(c)中 Remelting area),且晶粒分布更加均匀。在电火花沉积开始

阶段,微小熔体主要靠基体散热,散热方向垂直于界面
向基底方向,晶体沿温度梯度最大的<100>方向择优生
长,因而在靠近界面的区域形成了逆热流方向垂直界
面生长的柱状枝晶(图 4(c))。随着沉积层厚度的增
加,靠基体的散热已不占优势,此时散热方向不明显,
晶体生长方向发生紊乱,如图 4(d)涂层中部的显微组
织所示。另外,电火花沉积时,已经凝固的沉积层表面
不平整,存在很多微凸体,后续的沉积熔化了部分已经
形成的沉积层,熔体凝固时热流方向可能垂直于微凸
体表面的切线方向,因而也导致了枝晶生长方向的
紊乱。

图 4(e)为涂层上部(图 4(a)中由涂层向基体方向
约 150 μ m 厚度的区域)的显微组织,图 4(f)为图 4(e)
的高倍照片。由图 4(e)看出,涂层上部组织由弥散
分布的超细颗粒组成,超细颗粒成团聚状态。图 4(f)
显示,白色超细颗粒的尺寸约 30~50nm。这些超细
颗粒可大大提高涂层的耐磨性能和耐蚀性能。涂层上
部纳米晶的形成可能有以下原因:(1) 电火花沉积技
术是一种快速加热、快速凝固过程,其加热速率高达
10⁷℃/s,冷却速率可达 10⁶℃/s,这样高的加热和冷却
速率使生成的新相奥氏体化极不均匀,形核率提高,组
织超细化。(2) 沉积时电极与基体(或沉积层)间不断
地撞击,使体积极小的熔体在半固态凝固时产生了严
重的塑性变形。在塑性变形的初始阶段,形成了高密
度的位错;随着塑性变形的进行,这些位错以小角度晶
界进行重排形成了亚晶粒;进一步的塑性变形使小角
度的亚晶转变为大角度晶界的纳米晶。

图 5 为涂层和基体横截面上主要元素 Fe, Ni, Cr
的线扫描的线扫描能谱图。图中显示, Ni, Cr 元素与
Fe 元素相对浓度在界面处产生突变。Fe 元素在涂层
中上部含量较低,在靠近界面处含量相对较高,说明基
体 Fe 对涂层的稀释率很低。而 Ni, Cr 元素在界面处
下降非常明显,没有进入基体,从而保证了涂层的优良
性能。从图 4(f)中白色颗粒 A 和黑色区域 B 的 EDAX

分析(表 1)也可看出, Fe 的含量接近于电极成分,说
明基体没有造成对涂层的稀释。从以上分析可知,通
过优化的沉积工艺参数可以获得优良的低稀释率甚至
零稀释率涂层,从而保持了电极的成分及性能。

表 1 图 4(f)各处的元素含量(质量分数/%)

Table 1 Elements of different area in
fig. 4(f) (mass fraction/%)

Element	C	Si	Cr	Fe	Ni
A	32.51	2.31	14.97	9.54	40.67
B	33.43	2.71	9.75	8.06	46.04

2.3 沉积层的硬度及耐磨性能

图 6 为沉积层横截面硬度梯度分布图。电火花沉
积层的上部具有较高的硬度,最高可达 983.3 HV_{0.1},
这与沉积层上部纳米晶粒(图 4(f))的形成有关。基
体调质态的硬度在 330HV_{0.1}左右,显然,沉积层的硬
度远高于基体的硬度。图 6 中显示,涂层的硬度梯
度比较平缓,这对提高涂层的承载能力、减少脆性十
分有利。

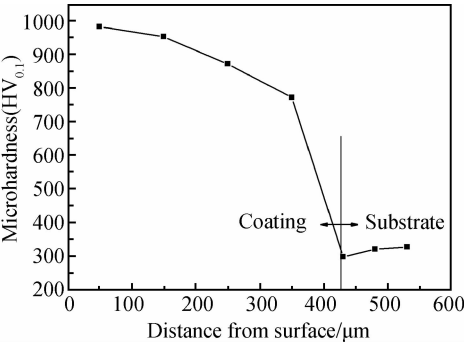


图 6 沉积层的显微硬度分布
Fig. 6 The microhardness of the coating

图 7 为沉积试样和基体的摩擦因数随时间变化
图。摩擦过程中,基体的摩擦因数波动较小,而涂层的

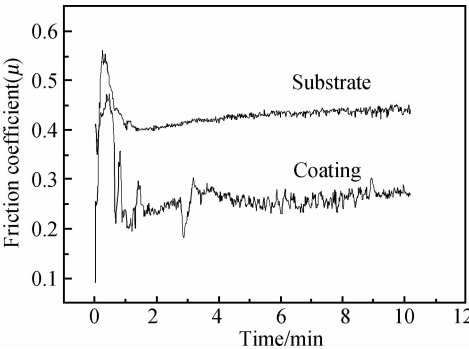


图 7 沉积层与基体的摩擦因数

Fig. 7 Friction coefficient of coating and substrate

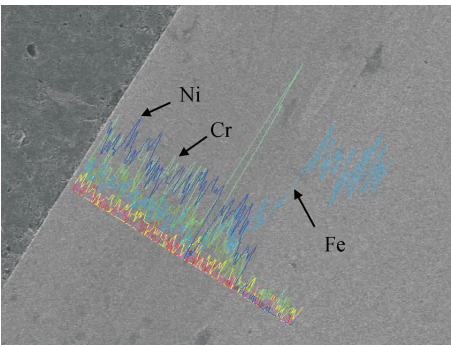


图 5 电火花沉积层线扫描能谱图
Fig. 5 Elemental line scanning graph

摩擦因数相对于基体的摩擦因数波动较大。这主要因为基体是冶金质量较高的塑料模具钢,成分均匀,而电火花涂层是经过多次往复沉积而成,其微观组织存在不均匀性,因此,摩擦过程中摩擦因数波动较大。但涂层中弥散分布有硬度较高的碳化物颗粒,特别是涂层的表层为纳米晶结构,这明显提高了其耐磨性能,故涂层的摩擦因数较基体低。

沉积层与基体的摩擦磨损实验结果见表 2。经计算沉积层的相对耐磨性为:

$$\varepsilon_w = \Delta W_{\text{标}} / \Delta W_{\text{试}} = 7.5 / 2.1 = 3.57 \quad (1)$$

式中: $\Delta W_{\text{标}}$ 为基体试样的磨损失重; $\Delta W_{\text{试}}$ 为涂层的磨损失重。可见沉积层的相对耐磨性比基体提高了 2.57 倍。

表 2 磨损实验结果

Table 2 Results of abrasion test

Sample	Initial mass/g	End mass/g	Mass loss/mg
ESD coating	28.5412	28.5391	2.1
P20 steel	22.1357	22.1282	7.5

2.4 沉积层的耐蚀性能

图 8 所示为电火花沉积层与基体的极化曲线。从图 8 可以看出,基体试样的阳极极化曲线没有显著的钝化区,开路电位为-489V;而涂层的自腐蚀电位为-243V,高于基体,且存在一个较为明显的钝化区,在接近-180V 时开始钝化,涂层在此电位形成了钝化膜,但钝化区间不大,这可能由于涂层存在微裂纹,Cl 离子易在这些缺陷处聚集,加快钝化膜破坏,从而发生孔蚀。电火花沉积层表面耐蚀性能的提高得益于 Cr 含量较高,一定含量的 Cr 易形成钝化膜。另外,图 3 涂层的 XRD 衍射谱和图 4(f)涂层上部的纳米晶结构可知,涂层存在部分非晶态,超细的纳米晶区和非晶区镶嵌在一起,进一步提高了涂层的耐蚀性能。

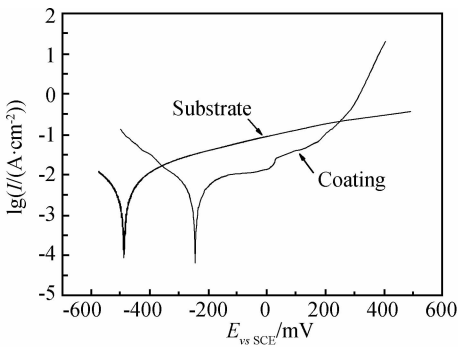


图 8 沉积层和基体在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线
Fig. 8 Polarization curves of coating and substrate in 3.5% NaCl solution

3 结论

(1)利用自制电极,通过优化的电火花沉积工艺参数可制备大厚度的 Ni-Cr 合金涂层,涂层厚度约 400~430 μm 。

(2)涂层组织均匀,与基体呈良好的冶金结合状态。沉积层中下部组织为细小的枝晶组织,而外层组织为纳米晶结构。能谱分析表明,Ni,Cr,Fe 含量在界面处发生突变,基体对涂层的稀释率极低。

(3)涂层硬度呈梯度分布,最高硬度可达 983.3HV;涂层的耐磨性能是基体的 3.57 倍;涂层比基体具有较好的耐孔蚀性能。涂层外层的纳米晶结构是其耐磨、耐蚀性能提高的主要因素。

参考文献

[1] ZAMULAEVA E I, LEVASHOV E A, KUDRYASHOV A E, et al. Electrospark coatings deposited onto an Armco iron substrate with nano- and microstructured WC-Co electrodes: Deposition process, structure, and properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(15):3715-3722.

[2] RIBALKO A V, SAHIN O. The use of bipolar current pulses in electro-spark alloying of metal surfaces [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 168(3):129-135.

[3] 罗成,董仕节. Cr12MoV 钢表面电火花沉积 TiB₂ 涂层特性研究[J]. 模具工业, 2009, 35(3): 63-64.

[4] 张富巨,华爱兵,徐锴,等. 填充型电火花精密堆焊接头的界面结合行为[J]. 焊接学报, 2004, 25(3):113-116.

[5] LEVASHOV E A, VAKAEV P V, ZAMULAEVA E I, et al. Disperse-strengthening by nanoparticles advanced tribological coatings and electrode materials for their deposition [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(13): 6176-6181.

[6] 罗成,熊翔,董仕节,等. 点焊电极表面电火花沉积 TiB₂ 涂层的特性[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(6):178-182.

[7] 罗成,董仕节,熊翔. 电火花振动沉积 TiC 功能涂层的显微组织与性能[J]. 材料热处理学报, 2008, 29(2):123-127.

[8] FRANGINI S, MASCI A, BARTOLOMEO A D. Cr₇C₃-based cermet coating deposited on stainless steel by electro-spark process: structural, characteristics and corrosion behavior[J]. Surface and Coatings Technology, 2002,149:279-286.

[9] 毕晓勤,杨仲磊,胡小丽. 等离子熔覆 Ni-Cr 合金涂层的组织与性能研究[J]. 材料工程, 2009, (5): 26-29.

[10] 黄俊,吴红艳,毕强,等. 双辉等离子表面 Ni-Cr 合金渗层的组织及耐蚀性能研究[J]. 材料工程, 2010, (11): 79-82.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51002101);浙江省科技计划资助项目(2008C31040)

收稿日期:2011-03-23;修订日期:2011-11-29

作者简介:高玉新(1974—),男,讲师,博士研究生,从事金属材料表面改性研究,联系地址:浙江台州椒江区市府大道 1139 号台州学院 156 信箱(318000),E-mail: sdyinan@163.com