

Fe 基非晶合金涂层的等离子喷涂制备工艺研究

Fabrication of Fe Base Amorphous Alloy Coating
by Plasma Spraying Technology

向兴华¹, 刘正义¹, 朱晖朝²

(1 华南理工大学机电工程系, 广州 510640;

2 广州有色金属研究院, 广州 510651)

XIANG Xing-hua¹, LIU Zheng-yi¹, ZHU Hui-zhao²

(1 Department of Mechanical Engineering,

South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2 Guangzhou Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

摘要: 一种 Fe 基非晶合金粉末 (含 Si, B, Cr, Ni 等) 被用于大气等离子喷涂试验, 结果表明, 采用等离子喷涂工艺成功地制备出了一种高非晶含量的 Fe 基非晶合金涂层, 涂层各区域的组织均匀一致, 涂层由变形良好的带状粒子相互搭接堆积而成, 涂层致密度高, 孔隙率低, 氧化物含量较少, 并具有很高的硬度, 显微硬度在 530 ~ 790HV0.1 范围内, 涂层与基材结合良好, 结合强度可达 27MPa 以上, 能够满足实际使用要求。

关键词: Fe 基非晶合金; 等离子喷涂; 涂层

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2002) 02-0010-03

Abstract: A kind of Fe base amorphous alloy powder which contents some Si, B, Cr, Ni etc. was used as plasma spraying raw material, the experiment results show that, a very high amorphous content Fe base alloy coating can be fabricated by air plasma spraying. The coating has homogenous microstructure and contains only a little micro-pores and oxides. The coating has high hardness and the micro-hardness is 530 ~ 790HV0.1. The amorphous alloy coating has a well combination with the A3 steel substrate, and the adhesion strength is about 27MPa. These results indicate that the Fe base amorphous alloy coating has a fine quality, and can meet the application request.

Key words: Fe base amorphous alloy; plasma spraying; coating

非晶合金 (俗称金属玻璃) 具有独特而优异的性能, 如高强度、高韧性、高硬度、极高抗腐蚀性能、软磁特性、低电阻温度系数和高室温电阻率等, 是一类很有发展前途的新型金属材料。但是, 直至目前, 非晶合金在实际中仍还没有得到大范围推广应用, 其性能优势远未能够充分发挥出来, 限制非晶合金应用的最主要因素是其产品形态, 主要为薄带、细丝、粉末等, 厚度或直径只有数十个微米, 应用范围是很有限的^[1, 2]。开发熔体急冷制备新技术是当前非晶合金材料研究领域里的前沿性重要课题, 如大尺寸块状非晶材料制备技术、材料表面非晶化技术等, 目前在这些方面已展开了研究, 取得了许多重要进展, 并得到了一些成功应用, 非晶材料尺寸低维化的现状正在被突破^[3~ 5]。采用现代先进热喷涂技术, 如等离子喷涂、超音速火焰喷涂、爆炸喷涂等制备表面非晶涂层就是对非晶合金制备技术的新开拓^[6~ 8]。

1 实验方法

选用了一种 Fe 基非晶合金粉末作为喷涂原料, 其成分为表 1 所示, 其形态如图 1 所示, 粉末为含 Si, B, Cr, Ni 等元素的 Fe 基多组元合金粉末, 其形态为球状或椭球状, 颗粒尺寸为 50 ~ 100 μ m, 粉末由气体雾化法制备获得, 表面光滑, 具有很好的流动性, 颗粒尺寸与形态符合等离子喷涂要求。

涂层制备方法为等离子喷涂法, 设备型号为德国 GTV 大气等离子喷涂机, 基材为 A3 钢, 其表面经除锈、除氧化皮、除油等清洁化处理和喷砂粗化活化处

表 1 Fe 基非晶合金粉末的化学成分 (原子分数/%)

Table 1 Compositions of plasma spraying powders

Fe	Si	B	Cr	Ni	其它
71.702	7.516	6.087	6.692	4.403	3.599

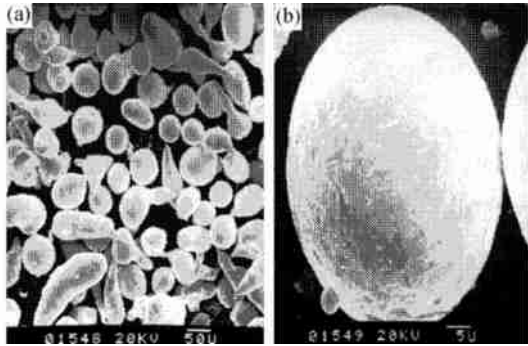


图1 Fe基非晶合金粉末的SEM 形貌
(a) 低倍; (b) 高倍

Fig. 1 SEM morphology of Fe base amorphous alloy powders
(a) low magnitude; (b) high magnitude

理后用于喷涂, 涂层喷涂工艺参数见表 2 所示。涂层厚度在 0.1mm 左右。

表 2 Fe 基非晶合金涂层的等离子喷涂工艺参数

Table 2 Plasma spraying parameters to fabricating Fe base amorphous alloy coatings

电弧电流/ A	500
电弧电压/ V	62
工作气体组分	Ar+ H ₂
Ar 气流量/ (L · h ⁻¹)	45
H ₂ 气流量/ (L · h ⁻¹)	8
送粉率/ (g · min ⁻¹)	35
喷涂距离/ mm	120

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 考察涂层试样的非晶化状况。采用光学显微镜观察等离子喷涂层的显微形态, 将涂层纵截面磨光制成金相试样, 经硝酸酒精腐蚀后用于金相观察。采用扫描电镜观察等离子喷涂层的正向压断断面形貌。采用显微硬度计测定涂层试样的硬度, 试样测试表面抛光成镜面, 所用载荷 100g, 保持时间 5s。采用液压试验机进行拉伸试验, 测定涂层与基材的结合强度, 试样直径为 $\phi 25\text{mm}$, 试样与拉伸偶之间用环氧树脂胶结, 并进行烘干处理, 拉伸时缓慢加载直至涂层破坏为止, 记录其载荷, 用载荷除以涂层断裂面积所得值即为强度测定值 (MPa), 试样强度值至少为 5 个试样强度的平均值。

2 结果与讨论

2.1 涂层的非晶化状况

图 2 中曲线 a 所示为制备涂层的 XRD 图谱, 曲线 b 所示为非晶粉末的 XRD 图谱。由图可见, 两条曲线的形状基本一致, 但涂层的 XRD 峰更为宽化, 没有

明显的尖锐峰存在, 这表明, 由等离子喷涂制备的涂层比由气体雾化法制备的粉末的非晶化程度更高, 且涂层基本上由非晶相组成, 这也表明, 本文设计的等离子喷涂工艺能够制备出高非晶含量的涂层。

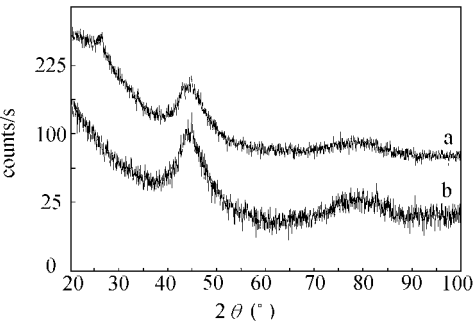


图 2 Fe 基非晶合金涂层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD profile of Fe base amorphous ally coating

2.2 非晶涂层的组织形态

图 3 为非晶涂层的金相组织形貌, 试样经过 3% 硝酸酒精长时间腐蚀后发现, A3 钢基材已被深腐蚀, 而表面涂层未发生任何腐蚀, 呈白亮色。观察涂层可见, 涂层各区域的组织均匀一致, 表明涂层各区域的非晶化程度是基本一致的, 涂层致密, 孔隙较少, 涂层与基材结合紧密。值得注意的是, 涂层中氧化物的含量较少, 在晶态合金涂层中, 喷涂合金粒子表面通常发生氧化, 涂层的金相组织由颜色深浅不同的合金相与带状氧化物薄层组成, 而在本实验制备的非晶涂层中只在少量局部区域观察到位于粒子边界的氧化物薄层, XRD 分析也证实了这一点, 在 XRD 图谱中没有观察到明显的氧化物相峰的存在。氧化物的较少形成使大气等离子喷涂制备某些非晶合金涂层成为可行, 有利于降低成本、提高生产效率, 拓宽非晶合金涂层的应用。

将涂层正向压断后, 观察涂层纵向断口的形貌,

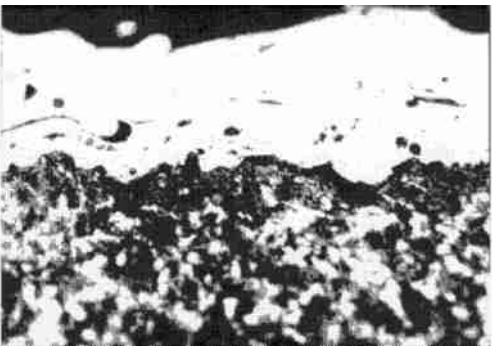


图 3 非晶涂层的金相组织形貌

Fig. 3 Optical micrograph of Fe base amorphous coating

结果如图4所示,图4a为低倍形貌,图4b为局部高倍形貌,可见,涂层由变形良好的带状粒子相互搭接堆积而成,具有层状结构特征,粒子间结合紧密,只在少量区域存在未变形的球形颗粒和结合疏松区。在等离子喷涂过程中,喷涂粒子被等离子弧加热、加速,当到达基材表面时,熔融喷涂粒子与基材高速碰撞,然后喷涂粒子发生流散变形,成为扁平带状粒子,扁平带状粒子的相互搭接、堆积即形成涂层。喷涂粒子的变形程度对涂层的致密度影响甚大,而对涂层的非晶化更是意义重大,由图1可见,喷涂粉末的球形粒子典型尺寸约为 $60\mu\text{m}$,图4中带状变形粒子的典型厚度约为 $6\mu\text{m}$,即喷涂后粒子的厚度是原来的 $1/10$,同时,扁平化使粒子与其它粒子的接触面大为增加,这使粒子的传热冷却速度显著增加,从而有效地阻止了粒子特别是粒子心部组织的结晶趋势。由此可见,采用等离子喷涂法制备非晶合金涂层的关键是,使每一个喷涂粒子以非晶态的形式存在于涂层中,因此,工艺规范的设计必须建立在使每一个喷涂粒子的冷却速度都符合非晶相形成的基础上。

另外,从断口形貌还可以看出,断口面光滑平整,表明该非晶合金以典型的解理脆性断裂方式断裂。

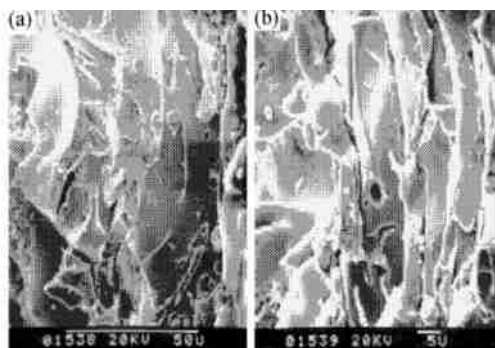


图4 涂层纵向断口SEM形貌 (a)低倍; (b)高倍

Fig.4 SEM photographs showing fracture surface of Fe base amorphous alloy coating

(a) low magnification; (b) high magnification

2.3 非晶涂层的力学性能

采用等离子喷涂法制备非晶涂层,不仅要保证能够获得高含量的非晶相,而且要保证涂层具有实用性,即其涂层的质量与基本力学性能符合实用要求。

显微硬度测定表明,涂层的硬度在 $700 \sim 950\text{HV}0.1$ 范围内,表明该Fe基非晶合金涂层具有高的硬度,高硬度特征是由其非晶态显微结构决定的,这种合金涂层有望在耐磨领域得以应用。

测试了 0.03mm 与 0.1mm 两种厚度的Fe基非晶合金涂层与基材的结合强度,见图5所示。结果表明,涂层与基材的结合强度较高,平均值为 27MPa ,最

低值为 25MPa ,最高达到了 37MPa 。Fe基非晶合金涂层与基材的结合强度与其它常用等离子喷涂合金涂层(如Ni-Al, NiCrAlY, NiCrBSi等)与基材的结合强度相当,因此能够满足通常实际使用需求。与晶态合金涂层相比,制备非晶合金要求更高的喷涂粒子冷却速度,冷却速度的增加必然导致涂层中热应力的增大,从而削弱涂层与基材结合强度,因此,在非晶涂层制备过程中,增加喷涂粒子冷却速度的同时必须辅以其它工艺控制措施,减少冷却速度增加对涂层与基材结合强度弱化的影响。结合强度的测试结果也表明,本实验所采用的非晶合金涂层制备工艺是合理的、可行的,在 0.1mm 厚度范围内,涂层厚度的增加对涂层与基材结合强度的影响不大。

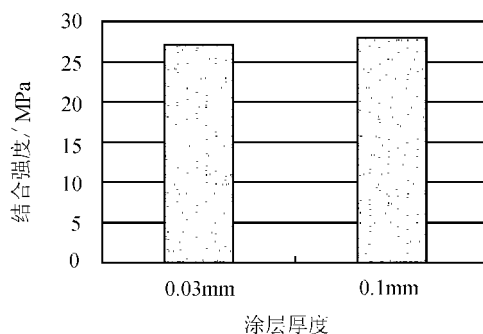


图5 涂层与基材的结合强度

Fig.5 Tested results of tensile strength of Fe base amorphous alloy coating

3 结论

(1) 采用大气等离子喷涂工艺成功的制备出了一种高非晶含量的Fe基多组元(含Si, B, Cr, Ni等)非晶合金涂层;

(2) Fe基非晶合金涂层各区域的组织均匀一致,涂层由变形良好的带状粒子相互搭接堆积而成,涂层致密度高,孔隙率低,氧化物含量较少;

(3) Fe基非晶合金涂层具有较高的硬度,显微硬度在 $700 \sim 950\text{HV}0.1$ 范围内,涂层与基材结合良好,结合强度可达 27MPa ,能够满足实际使用要求。

参考文献

- [1] FE 卢博斯基著,柯成等译. 非晶态金属合金. 北京: 冶金工业出版社, 1989.
- [2] 王一禾, 杨膺善. 非晶态合金. 北京: 冶金工业出版社, 1989.
- [3] 饶雄, 李细江, 司鹏程. 具有极大玻璃形成能力的多元大块非晶合金的研究进展 [J]. 材料工程, 1999, 3 (2).
- [4] 周飞, 卢柯. 非晶态合金条带高压复合法制备大块非晶态合金 [J]. 材料研究学报, 1997, 11 (2): 127

(下转插2)

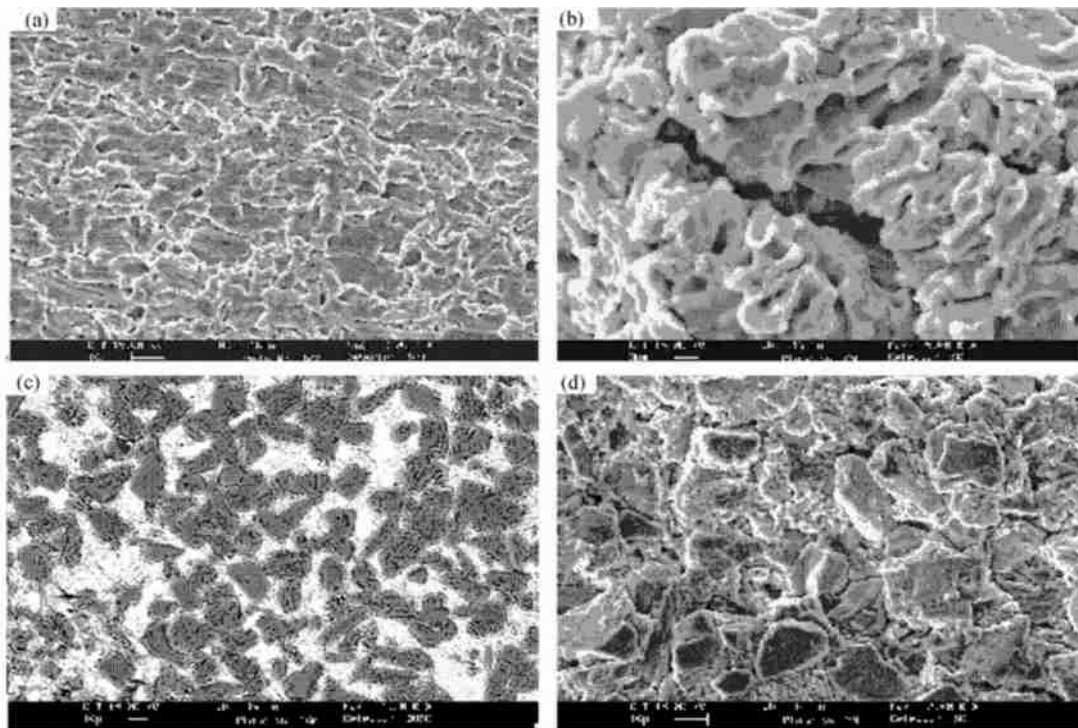


图 4 AA6061Al 合金空泡腐蚀 SEM 表面形貌

Fig. 4 Damage surface appearance of AA6061Al specimens

(a) cavitation erosion for 10 minutes; (b) cavitation erosion for 60 minutes
(c) cavitation erosion for 30 minutes; (d) cavitation erosion for 240 minutes

参考文献

Tribology, 1993, 115(2): 285.

收稿日期: 2001-03-19; 修订日期: 2001-08-12

作者简介: 张松(1963-), 女, 博士, 副教授, 联系地址: 沈阳工业大学材料科学与工程学院(110023)

* * * * *

(下接第 12 页)

- [5] 钟敏霖, 刘文今. Fe-Cr-Si-B 合金连续激光非晶化及非晶形成条件的研究[J]. 金属学报, 1998, 34(4): 413.
- [6] Sanjay Sampath. Microstructural characteristics of plasma spray consolidated amorphous powders [J]. Materials Science and Engineering, 1993, A 167: 1.
- [7] Y Borisov, V Korzhyk, S Revo. 非晶态结构热喷涂涂层的电和磁性能[C]. 中国表面工程协会热喷涂专业委员会编译. 第十五届国际热喷涂大会(ITSC'98)论文精选, 1999: 298
- [8] K Kishitake. Thermal sprayed Fe-10Cr-13P-7C amorphous coatings possessing excellent corrosion resistance[J]. Journal of Thermal Spraying Technology, 1996, 5(4): 476.

基金项目: 广东省自然科学基金项目(000480)

收稿日期: 2001-07-16; 修订日期: 2001-10-30

作者简介: 向兴华(1971-), 男, 讲师, 博士, 主要从事热喷涂技术与涂层新材料研究, 联系地址: 广州市华南理工大学机电工程系(510640).

- [1] Uenishi, Keisuke, Kobayashi, F Kojiro. Laser cladding of intermetallic compound Al3Ti on aluminum substrate [J]. Journal of Light Metal Welding and Construction, 1993, 31(4): 153.
- [2] 梁工英, 贺柏岭, 苏俊义等. 铝合金激光熔覆 Ni-WC 涂层的组织及耐磨性[J]. 中国激光, 1998, 25(10): 950.
- [3] 张松, 张春华, 文忠等. 铝合金表面激光熔覆 NiCrBSi 合金的空泡腐蚀性能[J]. 稀有金属材料与工程, 已接收.
- [4] R H Richman and W P McNaughton. Correlation of Cavitation Erosion Behavior With Mechanical-Properties of Metals [J]. Wear, 1990, 140(1): 63.
- [5] ASTM Standard G61-86, Standard Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localised Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel- or Cobalt-Based Alloys [C]. In: Annual Book of ASTM Standards Vol. 03. 02, ASTM, Philadelphia: 1992.
- [6] ASTM Standard G32-92, Standard Method of Vibratory Cavitation Erosion Test [C]. In: Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03. 02, ASTM, Philadelphia, 1992.
- [7] C Hu, T N Baker. Laser processing to create in-situ Al-SiC_p surface metal-matrix composites [J]. Journal of Materials Science, 1995, 30(4): 891.
- [8] J Wei, F X Wang, Y Q Cheng and N P Chen. Cavitation erosion of cobalt alloy coatings containing tungsten carbide particles in hydrochloric and sulfuric corrosive media [J]. Journal of