

铁基非晶纳米晶涂层组织及磨损性能研究

Microstructure and Wear Properties of Fe-based Amorphous/Nanocrystalline Coatings

程江波^{1,2}, 梁秀兵¹, 徐滨士¹, 吴毅雄²

(1 装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072;

2 上海交通大学 上海市激光制造与材料表面改性重点实验室, 上海 200240)

CHENG Jiang-bo^{1,2}, LIANG Xiu-bing¹, XU Bin-shi¹, WU Yi-xiong²

(1 National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored

Forces Engineering, Beijing 100072, China; 2 Shanghai Key Laboratory of Materials

Laser Processing and Modification, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

摘要: 利用高速电弧喷涂技术在 45 钢基体上制备了 FeCrBSiMnNbY 系非晶纳米晶涂层。采用扫描电镜、能谱分析仪、透射电镜和 X 射线衍射仪等设备对涂层的组织结构进行了表征, 着重分析了非晶纳米晶的形成机制, 并利用湿砂橡胶轮式磨损试验机对涂层的磨损性能进行了研究。结果表明: 涂层的组织主要由非晶相和 $\alpha(\text{Fe, Cr})$ 相纳米晶组成; $\alpha(\text{Fe, Cr})$ 相纳米晶均匀分布于非晶基体内。涂层的组织均匀, 结构致密, 平均孔隙率为 1.7%; 非晶纳米晶涂层具有较高的硬度和良好的耐磨性, 其失效机制主要为脆性断裂机制。

关键词: 非晶; 纳米晶; 涂层; 组织结构; 耐磨性

中图分类号: TG 174 442 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)05-0017-05

Abstract: FeCrBSiMnNbY amorphous/nanocrystalline coatings were fabricated on 45 steel substrates by high velocity arc spraying process. The microstructure of the coating was characterized using transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive X-ray analysis (EDXA). The formation mechanism of amorphous/nanocrystalline was discussed. The wear behavior of the coating and the substrate was evaluated with wet sand rubber wheel abrasion tester at ambient temperature. The results show that the microstructure of the coating consists of amorphous and $\alpha(\text{Fe, Cr})$ nanocrystalline. The nanocrystalline grains with a size of 30-60nm are homogeneously dispersed in the amorphous matrix. The coating is fully dense with low porosity of 1.7%. The amorphous/nanocrystalline coating has high hardness and excellent wear resistance. The mainly failure mechanism of the coatings is brittle breaking and fracture mechanism.

Key words: amorphous; nanocrystalline; coating; microstructure; wear resistance

磨损是机械零部件和工程构件的三种主要失效形式之一, 它所导致的经济损失十分巨大。随着工业技术的迅速发展和机械化、自动化程度的不断提高, 机械设备和零件磨损引起的危害越来越受到人们重视, 减少磨料磨损与提高机械耐磨性具有重要的经济意义。非晶纳米晶合金作为一种新型材料, 具有高的强度、良好的耐磨和耐蚀性能, 是当前材料研究领域的热点之一^[1]。利用纳米化技术可以提高材料的耐磨性能, 非晶化技术能提高材料的耐蚀性能, 将纳米化技术与非晶化技术结合, 制备耐蚀耐磨综合性能优异的非晶纳米晶复合涂层具有广阔的应用背景。

利用热喷涂技术制备非晶纳米晶涂层是对非晶纳米晶制备技术新的开拓。目前用于制备非晶纳米晶涂层的热喷涂技术主要集中在等离子喷涂^[2]和高速火焰喷涂^[3]。相对这些技术而言, 电弧喷涂技术是一种低成本、简单高效的涂层制备技术。郭金花^[4]等利用电弧喷涂制备了 Fe 基含非晶相涂层, 其非晶相含量为 45.22% (体积分数, 下同)。傅斌友^[5]等利用电弧喷涂铁基粉芯丝材, 获得了 49% 非晶相含量的涂层, 该涂层具有良好的耐磨性。这些研究表明电弧喷涂技术可以实现涂层非晶化, 因此开发低成本材料提高涂层中非晶相含量, 从而改善涂层性能的研究具有十分重要的意义。

本工作利用高速电弧喷涂自制的粉芯丝材制备铁基非晶纳米晶复合涂层。对涂层的组织和力学性能进行了研究,并着重分析了涂层中非晶纳米晶的形成机理。

1 实验材料、设备及方法

喷涂材料为自制的 $\phi 2\text{mm}$ 粉芯丝材,基体材料为 45 钢。喷涂前,基材表面用丙酮清洗除油净化,进行喷砂预处理,完毕后立即喷涂。喷涂的主要工艺参数如下:喷涂电压 36V,送丝速度 2.8m/min,喷涂距离 200mm,气压 0.7MPa。设备采用装备再制造技术国防科技重点实验室的自动化高速电弧喷涂系统。涂层主要化学组成为 $\text{Fe}_{64.82}\text{Cr}_{9.23}\text{B}_{20.69}\text{Si}_{1.9}\text{Mn}_{1.01}\text{Nb}_{1.8}\text{Y}_{0.55}$ (原子分数/% ,下同)。

采用 D8 型 X 射线衍射仪对涂层进行相结构分析,利用 Quanta 200 型环境扫描电镜分析涂层截面的显微结构和表面冲蚀形貌。采用 HV S-1000 型显微硬度计测量涂层表面以及截面的显微硬度,载荷为 1.98N,加载时间 15s。从涂层顶部线切割截取 0.3mm 薄片,由里向外机械减薄至 0.1mm,再由离子轰击减薄制成 TEM 试样。TEM 观察在 H-8010 型透射电镜上进行。

磨损实验采用 MLS-225 型湿砂橡胶轮式磨粒磨损试验机,磨损实验参数如下:载荷 100N,橡胶轮转速 240r/min,磨料为 0.212~0.425mm 的石英砂,磨损时间为 5min。实验前采用 200 目砂纸对涂层和 45 基体表面进行预磨处理,然后用 1000 目砂纸进行精磨。材料耐磨性用磨损量来表征,实验前后均采用精度为 0.1mg 的 BS224S 型电子天平称量。

2 结果与讨论

2.1 涂层相结构分析

图 1 为涂层的 XRD 曲线图谱。可以看出在 $2\theta =$

45° 处出现了一个漫散射峰,这是典型的非晶态结构的 XRD 图谱,说明在电弧喷涂过程中已经形成了非晶相。通过 Verdon 方法^[6]对 XRD 图谱进行 Pseudo-Voigt 函数拟合,计算得到涂层中非晶相的含量为 63.2%(体积分数)。在 X 射线图谱中还存在强度不高的晶化峰,说明涂层在沉积过程中形成了少量的晶体相,经分析为 $\alpha(\text{Fe}, \text{Cr})$ 相。图谱中没有氧化物峰存在,说明涂层在沉积过程中很少发生氧化。

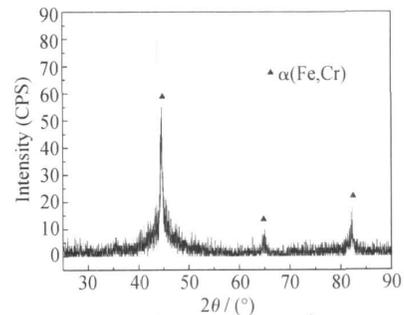


图 1 涂层的 XRD 图谱

Fig 1 XRD pattern of the coating

2.2 涂层形貌分析

图 2 为涂层截面组织形貌。涂层的厚度约为 0.5mm。涂层组织均匀,结构致密,层与层之间结合完好,没有裂纹。涂层与基体结合紧凑,界面处没有出现裂纹,只有少量的孔隙存在,如图 2a 所示。涂层局部区域的结构呈现出块状材料的特征,涂层固有的层片状结构不是十分明显,如图 2b 所示。这是因为在喷涂过程中,连续沉积的熔融态粒子在凝固时会释放结晶潜热,从而导致涂层局部区域产生过热现象^[3]。当粒子的温度值接近非晶转变温度时,会产生热软化,这将促进喷涂粒子间发生塑性变形和机械互锁机制;同时,热软化现象改善喷溅粒子的表面洁净度,从而使得粒子与粒子间发生微区的冶金结合^[7],因此非晶涂层具有较高的浓度和致密度。利用图像分析软件测量涂

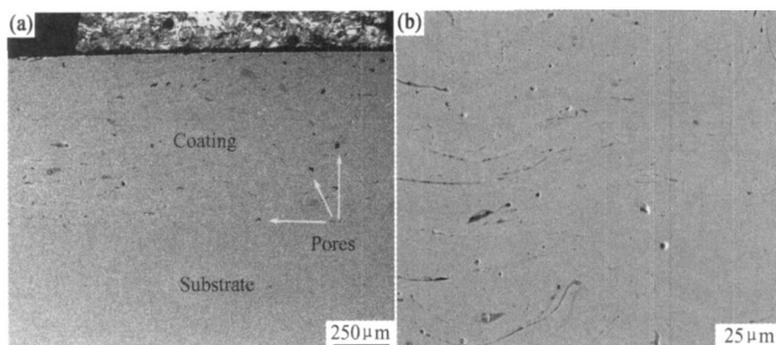


图 2 涂层的截面形貌 (a) 涂层与基体; (b) 涂层

Fig 2 SEM images of the coating (a) the coating and substrate; (b) the coating

层的孔隙率为 1.7%。涂层主要化学组成为 $\text{Fe}_{64.82}\text{Cr}_{9.23}\text{B}_{20.69}\text{Si}_{1.9}\text{Mn}_{1.01}\text{Nb}_{1.8}\text{Y}_{0.55}$ 。

图 3 是涂层表面粒子的形貌。可以看出,喷涂粒子基本接近于圆形或椭圆形,说明粒子能很好地在涂层的表面铺展,很少发生飞溅现象。由于 B、Si 元素的加入,在丝材熔化的过程中起到自溶剂的作用,能够降低合金熔点,自行脱氧;同时降低表面张力,减少润湿角,增加润湿性能。这也是涂层具有低氧化物含量、孔隙率和高致密度原因之一。

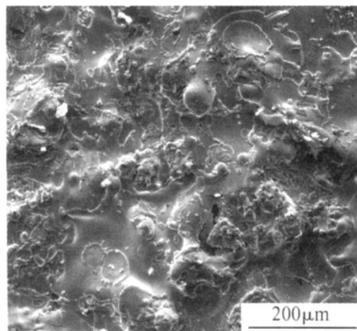


图 3 涂层的表面粒子形貌
Fig 3 SEM image of surface morphology of the coating

2.3 涂层组织结构分析

图 4 为涂层的微观组织结构形貌。图 4a 是涂层中形成非晶相的微观衍射图,可以看出涂层的内部组织比较均匀,微观组织衬度均一,电子衍射花样的特点是中心有一漫散的中心斑点及漫散环,这种漫散的非晶衍射斑点的存在是非晶态的典型特征,说明涂层在形成过程中形成了完全非晶区域。

在喷涂过程中,熔融的液态粒子的瞬间凝固速率约为 $10^5 \text{ K/s}^{[8]}$,这为非晶的形成提供了条件。 $\text{Fe-Cr-B-Si-Mn-Nb-Y}$ 系粉芯丝材具有高的非晶形成能力,其组成中不同的原子尺寸和混合热焓在非晶的形成过程中起了很重要的作用^[9]。材料组成中类金属(B, Si)含量的增加也会增强非晶的形成与稳定性。加入小原子尺寸的元素使体系原子尺寸差增大,混乱度增强、长程无序性增加。硼和硅的加入可以降低合金的熔点,还能扩大固相和液相之间的距离。Y 和 Nb 元素作为大原子($\text{Y} > \text{Nb} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Si} > \text{B}$)添加到合金当中时,能够与周围彼此约束的近邻原子包括基体原子和小原子形成类似网状结构或骨架结构。这种结构的形成能够进一步阻碍原子的扩散或者原子团的迁移,使原子的有序化程度降低;同时非晶基体上的这种骨架结构能够增强过冷熔体的稳定性,进一步抑制晶体相的形核和长大,增加非晶相形成的倾向性。

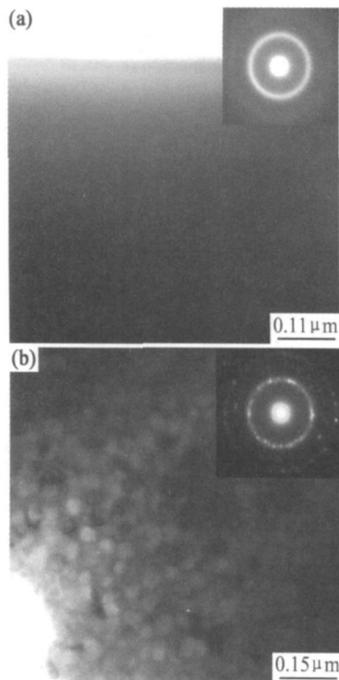


图 4 涂层的微观组织结构形貌
(a) 非晶相; (b) 非晶纳米晶

Fig 4 TEM morphologies of the coating
(a) amorphous phase; (b) nanocrystalline grains

另一方面, Fe-B , Fe-Si , Fe-Cr 和 Fe-Nb 组成的混合热焓分别为 -11 , -18 , -1 , -16 kJ/mol ; Cr-B , Nb-Si , B-Nb , Y-Si 和 Y-Fe 组成的混合热焓分别为 -16 , -31 , -39 , -57 , $-11 \text{ kJ/mol}^{[10]}$ 。可以看出,随着 Nb, Y 的加入使得各组元中混合热焓的负值越来越大。大的负混合热焓能够加强各组元间的相互反应,促进结构的无序性,增加非晶的形成。

图 4b 为非晶纳米晶微观组织形貌。衍射花样由中心较宽的晕及漫散的环组成,同时在漫散的非晶衍射环上还分布着一系列小的多晶衍射斑点,经标定为体心立方结构的 $\alpha(\text{Fe}, \text{Cr})$ 相。纳米晶簇镶嵌于非晶相中,并均匀分布在组织均匀的非晶涂层上,其尺寸为 $30 \sim 60 \text{ nm}$ 。图 4 说明制备的涂层结构为非晶与多晶并存,多晶的晶粒为纳米级。

由于非晶态在热力学上是一种亚稳状态,其自由能较高,在一定条件下,具有降低能量转变成晶体的趋势。虽然在喷涂过程中,涂层总体的温度较低,但喷涂后续涂层产生的热量作用于前一涂层,相当于对已形成的非晶进行了退火^[3];同时,喷涂液滴固化释放的结晶潜热也为纳米晶的形成提供了部分热量。另外,在非晶态材料中存在一定程度的短程有序结构及有序原子集团,非晶中的有序原子团为非晶向纳米晶的转变提供了非均匀形核质点位置,在后续涂层提供的热量和结晶潜热的作用下,部分非晶转变成了纳米晶^[11]。

2.4 涂层硬度及磨损性能分析

图 5 是涂层的显微硬度沿截面分布图。非晶涂层的硬度在 $HV_{0.1} = 900 \sim 1050$ 范围内变化, 其最大硬度为 $HV_{0.1} = 1031$ 。由于涂层中含有非晶相, 并且具有低的孔隙率和高致密度, 因此涂层的硬度较高。

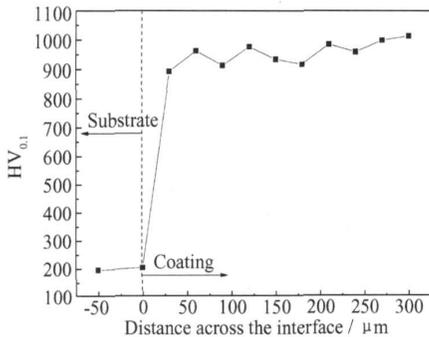


图 5 涂层的硬度分布图

Fig 5 Vickers hardness profile across the interface of the coating

图 6 为涂层与基体材料的磨损量比较图。在相同磨损条件下, 非晶涂层的磨损量小于 45 钢基体, 涂层相对耐磨性为 45 钢的 7 倍。说明非晶涂层具有良好的耐磨性。

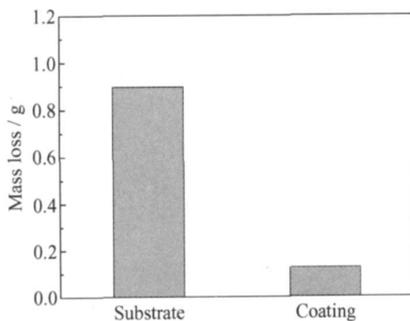


图 6 涂层与基体的磨损量

Fig 6 Wear loss of the coatings and the substrate

涂层的耐磨性主要由涂层的组织结构所决定。在喷涂过程中, 铁基粉芯丝材经熔化在高速气流的作用下撞击基体表面, 发生快速凝固, 形成非晶纳米晶涂层。这种涂层与基体结合紧密, 结构致密, 孔隙率小; 并且非晶基体中存在弥散分布的 $\alpha(\text{Fe}, \text{Cr})$ 纳米晶颗粒(图 4b 所示), 这些纳米晶颗粒在一定程度上起到弥散强化作用^[12], 在磨损过程中阻止材料的去除; 另一方面, 涂层含有大量非晶相, 这些非晶相本身就具有良好的耐磨性。这些因素决定了非晶纳米晶涂层具有良好的耐磨性。

图 7 为涂层与基体磨损表面 SEM 形貌。从图 7a

可以发现, 45 钢的磨损表面呈现出连续平行的犁沟, 这种现象是由于硬质磨粒嵌入被磨损的表面, 在外力的作用下切削基体, 从而导致材料的去除。因此, 切削与犁沟是其材料去除的主要机制。然而, 非晶纳米晶涂层的磨损表面存在裂纹与“弹坑”形貌, 如图 7b 所示。在磨损过程中, 当硬质磨粒嵌入涂层表面时, 首先在涂层的表面发生塑性变形, 产生少量的微裂纹和小凹坑形貌, 随着实验的继续, 在连续硬质颗粒反复的作用下, 微裂纹逐步萌生和扩展, 当微裂纹长度超过基体断裂强度的临界尺寸时, 块状涂层会发生松散和断裂, 从而形成大的“弹坑”形貌。这种材料的去除机制主要是脆性断裂机制^[13]。

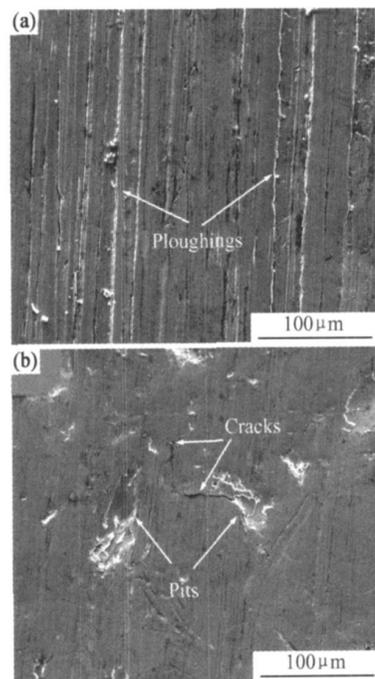


图 7 涂层与基体的表面磨损形貌
(a) 基体; (b) 涂层

Fig 7 Worn surface morphologies of the coating and the substrate

(a) the substrate; (b) the coating

3 结论

(1) 利用电弧喷涂技术在 45 钢基体上制备了 FeCrBSiMnNbY 系非晶纳米晶涂层。其组织致密, 孔隙率低, 其值为 1.7%。

(2) 涂层的组织由非晶相和 $\alpha(\text{Fe}, \text{Cr})$ 相纳米晶组成。非晶相含量为 63.2%; 纳米晶尺寸为 30~60nm, 并均匀分布在非晶基体上。

(3) 非晶纳米晶涂层的显微硬度为 $HV_{0.1} = 900 \sim$

1050; 涂层具有良好的耐磨性能; 在相同磨损条件下, 其相对耐磨性为 45 钢的 7 倍; 涂层的磨损机制主要为脆性断裂机制。

参考文献

- [1] SCHUH C A, HUFNAGEL T C, RAMAMURTY U. Mechanical behavior of amorphous alloys [J]. *Acta Mater*, 2007, 55: 4067–4109.
- [2] 樊自拴, 孙冬柏, 俞宏英, 等. 等离子喷涂制备铁基非晶-纳米复合涂层[J]. *北京科技大学学报*, 2005, 27(5): 582–585.
- [3] WU Y, LIN P, XIE G, et al. Formation of amorphous and nanocrystalline phases in high velocity oxy-fuel thermally sprayed a Fe-Cr-Si-B-Mn alloy [J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, 430: 34–39.
- [4] 郭金花, 陆曹卫, 倪晓俊, 等. 电弧喷涂 Fe 基非晶硬质涂层的组织及性能研究[J]. *中国表面工程*, 2006, 19(5): 45–48.
- [5] 傅斌友, 贺定勇, 蒋建敏, 等. 电弧喷涂含非晶相铁基涂层的研究[J]. *材料热处理学报*, 2008, 29(3): 159–162.
- [6] VERDON C, KARIMI A, MARTIN J L. A study of high velocity oxy-fuel thermally sprayed tungsten carbide based coatings. Part 1: Microstructures [J]. *Mater Sci Eng A*, 1998, 246: 11–24.
- [7] AJDELSZT AJN L, JODIN B, RICHER P, et al. Cold gas dynamic spraying of iron-base amorphous alloy [J]. *J Therm Spray Technol*, 2006, 15(4): 495–500.
- [8] NERBERY A P, GRANT P S, NEISER R A. The velocity and

temperature of steel droplets during electric arc spraying [J]. *Surf Coat Technol*, 2005, 195: 91–101.

- [9] INOUE A, ZHANG T, MASUMOTO T. Al-LaNi amorphous alloys with a wide supercooled liquid region [J]. *Mater Trans JIM*, 1989, 30: 965–972.
- [10] BOER F R DE, BOOM R, MATTENS W C M, et al. *Cohesion in Metals Transition Metal Alloys* [M]. Netherlands: Elsevier Science Publishing Company Inc, 1989. 217–399.
- [11] 胡杰, 肖于德, 黎文献, 等. 快速凝固 AlNiCuNd 金属玻璃在纳米尺度上的初始晶化行为[J]. *中南大学学报*, 2004, 35(6): 925–930.
- [12] 樊自拴, 潘继岗, 孙冬柏, 等. 热处理对铁基非晶合金涂层相组成及磨损性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2008, 29(1): 120–123.
- [13] 刘家浚. *材料磨损原理及其耐磨性* [M]. 北京: 清华大学出版社, 1993. 176.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50735006); 装备再制造技术国防科技重点实验室基金资助项目(9140C850205080C85); 清华大学先进成形制造教育部重点实验室开放基金资助项目(2008002)

收稿日期: 2008-09-03; 修订日期: 2009-02-14

作者简介: 程江波(1979—), 男, 博士研究生, 从事热喷涂技术、再制造工程等方面的研究, 联系地址: 北京丰台杜家坎 21 号院士办(100072), E-mail: chengjiangbo@hotmail.com

(上接第 16 页)

抗拉强度、屈服强度和延伸率都能达到合金的技术指标, 但是由于碳元素的增加使得合金的塑性有所降低, 碳化物尺寸较大并成条状分布也影响了合金的抗拉性能。从图 1d 可见, 碳化物的尺寸较图 1c 中更大, 成大块长条状分布, 碳化物的尺寸过大、形状不够细小和分布不均匀, 使得 4[#] 试样的屈服强度未达到技术指标的要求。

3 结论

(1) 随着碳含量的增加, CoCrMo 合金室温拉伸强度变化不大, 屈服强度先提高而后又降低, 塑性也有所降低。

(2) 金相观测结果表明, 随着碳含量的增加, 碳化物的数量增多, 形状也从点状向长条状发展。在一定碳含量范围内, 碳含量的增加即碳化物数量的增多, 对合金强度有益。

(3) 综合金相照片观测、拉伸性能测试和碳化物金相定量分析的结果可以得到, 碳含量的最佳值范围为

0.26%~0.30%。

参考文献

- [1] 闫玉华, 殷湘慧. 人工关节的研究现状和发展趋势[J]. *生物骨科材料与临床研究*, 2004, 1(4): 39–43.
- [2] CHAN FRANK W, MENG BOBYN J, DENNIS PHD, et al. Engineering issues and wear performance of metal on metal hip implants[J]. *Clin Orthop*, 1996, (333): 96–107.
- [3] 周炳, 史胜风, 王小祥. 医用 CoCrMoC 合金的组织结构和耐磨损性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(1): 105–107.
- [4] SALDIVAR A J, LOPES H G. Role of aging on the martensitic transformation in a cast cobalt alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2001, 45(4): 427–433.

收稿日期: 2008-11-24; 修订日期: 2009-03-17

作者简介: 饶洋(1981—), 女, 主要从事高温合金铸造工艺研究工作, 联系地址: 北京市 81 信箱 1 分箱(100095), E-mail: merryBb1216@163.com