文章编号: 1004-0609(2013)07-1944-10

高铝青铜等离子喷焊层的组织及界面性能

李文生,王大锋,董洪峰,褚 克,徐尔东,王 爽

(兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料国家重点实验室, 兰州 730050)

摘 要:利用等离子喷焊工艺在热导率和化学成分不同的基体上制备高铝青铜喷焊层,研究喷焊层与基体间元素 扩散对喷焊层显微组织及界面性能的影响。采用光学显微镜(OM)、XRD、SEM 和 EDS 分析喷焊层表面组织、物 相结构及其含量、界面显微结构和 Fe、Al 元素扩散。采用拉伸法测定喷焊层与基体结合强度。结果表明:45#钢 基体中 Fe 元素向喷焊层扩散,界面处产生冶金焊合效果,结合强度达 346.8 MPa,随着喷焊层中富 Fe 的 *K* 相含 量的明显增加,表面硬度达 301.3HV; ZQAl_{9.4}铝青铜基体的喷焊层中 Al 元素向基体扩散,随着界面处过渡层宽 度的增加,结合强度显著提高,喷焊层中富 Cu 的α相含量增加,喷焊层表面硬度达 272.7HV; T3 紫铜基体的喷 焊层中由于基体热导率高,喷焊层中 Fe、Al 元素向基体扩散量少,界面结合薄弱,结合强度最低。而其组织均 匀细化,表面硬度显著提高。

关键词:高铝青铜;喷焊层;界面扩散;显微组织;界面结合强度中图分类号:TG174.4文献标志码:A

Microstructure and interface properties of plasma spray welded high Al bronze coating

LI Wen-sheng, WANG Da-feng, DONG Hong-feng, CHU Ke, XU Er-dong, WANG Shuang

(Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: High Al bronze coatings were fabricated on the substrate with different thermal conductivities and chemical components by plasma spray welding. The effects of element diffusion between the high Al bronze coatings and substrate on the microstructure and interface properties were studied. The morphologies, phase structures and phase element content of the spray welding coatings, and the interface morphologies and interface diffusion of Fe and Al were investigated by optical microscopy (OM), XRD, SEM and EDS. The interfacial bonding strength between the coatings and substrate was measured by tensile test. The results indicate that Fe in the 45# carbon steel substrate diffuses into the high Al bronze coating, a metallurgical welded interface forms, and interface bonding strength reaches 346.8 MPa. The content of Fe-rich *K* phase increases, and the hardness of the coating surface reaches 301.3HV. Al in the high Al coating diffuses onto ZQAl₉₋₄ aluminum bronze substrate, and interface bonding strength is obviously improved with the increase of the width of the transition layer. The content of Cu-rich α phase increases, and surface hardness reaches 272.7HV. Due to the high thermal conductivity of T3 copper, little Fe and Al diffuse into T3 copper substrate, and interface bonding strength is the lowest. However, the microstructure of the coating is homogeneous and refined, and the surface hardness is dramatically improved.

Key words: high Al bronze; plasma spray coating; interface diffusion; microstructure; interface bonding strength

收稿日期: 2012-10-07; 修订日期: 2013-03-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51165021); 国家国际科技合作项目(2013DFR50790); 国家自然基金与英国皇家学会交流项目(51211130116); 中国科学院西部之光项目(2012180); 甘肃省杰出青年基金资助项目(1111RJDA013); 甘肃省高校科研基本业务费资助项目(01-0506)

通信作者: 李文生, 教授, 博士; 电话: 0931-2976640; E-mail: fengjing707@hotmail.com

为了解决挤压不锈钢、钛合金和薄铁皮等板带产品时,与铁基模具,如 Cr12、Cr12MoV、T10A、Cr15 和 Cr-Ni 合金等相互粘性大、产品表面易产生划痕滑 伤、产品抛光成本高等问题^[1-6],国内外学者进行了大 量研究,开发了新型铜基合金材料。梁金生等^[1]研制 的新型铜基模具材料与铁基材料的磨擦因数较大(磨 擦因数为 0.156); KUDASHOV 等^[7]通过喷射成形方法 制备的拉深模具高铝青铜(Cu-12.5Al-4.5Fe-Co-Mn)焊 接性能优良,但硬度不高(硬度为 300HB),合金的生 产成本较高;而 LI 等^[8]开发了具有自主专利权的新型 高铝(w(Al)≈14%)过共析铜合金模具材料,并对该合金 的制备、力学性能、摩擦磨损性能等进行了研究^[9-10], 合金硬度达 370~400HB,抗压强度达 1 200 MPa,抗 拉强度高于 580 MPa,与铁基材料边界润滑的磨擦因 数小于 0.08,在很大程度上改善了产品质量。

然而,新型高铝过共析铜合金材料制作模具塞块 时加工困难、费用高、不易安装,且其性脆,块体模 具易出现整体压溃、开裂现象^[3-4,9],影响该材料的广 泛工业化应用。热熔敷模具制备技术是有效解决以上 弊端以及进行旧模具修复的有效方法[11-14],美国福特 汽车公司与牛津大学合作,将热熔敷制模技术应用于 汽车拉延件钢基模具的制造,目前采用该技术已可以 制造钢基涂层厚度超过 30 mm、面积近 1 m² 的大型汽 车拉延模具[11];谷诤巍等[15]开发了一种基于快速原型 的热喷涂快速制造硬质模具技术,在基模上用等离子 喷涂不锈钢熔敷层,采用电弧喷涂锌合金增厚金属壳 型,最后在壳型内补铸低熔点合金,获得导热性、耐 腐蚀、耐高温和性能优异的注塑模具。但目前熔敷模 具失效主要是熔敷层力学性能和界面结合性能较差造 成的[15-16],通过改善熔敷层的力学性能和界面结合性 能,可以提高模具的可靠性、延长使用寿命、降低生 产成本。

为了改善铝青铜喷焊层的力学性能,路阳等^[17]研 究了铝青铜合金涂层制备中 Fe 元素的扩散特性,发现 Fe 元素从基体到涂层间存在强烈持续的扩散效应,提 高了涂层的硬度,但未讨论扩散对铝青铜涂层界面结 合性能的影响,而目前国内外通过改变基体材料研究 熔敷过程中 Al、Fe 元素扩散对铝青铜涂层组织中物相 分布、相含量涂层硬度及界面结合强度影响的报道很 少。为此,本文作者采用等离子喷焊工艺分别在3种 导热性和化学成分均不相同的基体上制备喷焊层,通 过喷焊层显微组织观察及其性能检测,研究 Fe、Al 元素的界面扩散对高铝青铜喷焊层组织及界面性能的 影响,为该合金粉末及其表面工程技术在模具工业中 应用提供理论指导。

1 实验

1.1 实验材料及喷焊层制备

采用快速凝固双流高压气雾水冷法制备合金粉 末^[18],粉末制备的预合金主成分(质量分数)为 Cu 75%~80%,Al 12%~16%,Fe 2.0%~4.5%,Mn 0.8%~ 1.0%,Co 0.3%~0.8%,Ni 0.3%~0.8%。基体材料分别 为 45#钢(化学成分:Fe 99.10%,其余为微量元素)、 ZQAl₉₋₄铝青铜(化学成分:Al 9.40%,Fe 3.80%,Cu 86.13%,其余为微量元素)、T3 紫铜(化学成分:Cu 99.75%,其余为微量元素),其导热系数如表1所列^[19]。

表1 基体材料的导热系数^[19]

 Table 1
 Thermal conductivity of substrates^[19]

Substrate	45# carbon steel	ZQAl ₉₋₄	T3 copper	
Thermal conductivity/	25 17 49 15	167 47	385.19	
$(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	33.17-48.15	107.47		

采用 Lu-F500-F600 等离子喷焊机分别在经清 洗、除油和机械粗化处理的 45#钢、ZQAl₉₋₄铝青铜和 T3 紫铜(*d*100 mm×30 mm)圆柱端面上制备喷焊层; 喷焊过程中非转移弧电流为 26.6~28 A,转移弧电流为 165~180 A,转移弧工作电压为 25.6~27 V,送粉量为 18~23 g/min,喷枪至工件距离为 7~12 mm。喷焊层厚 度为 2~2.5 mm,工件自然冷却。

1.2 喷焊层结合强度测试

图1所示为喷焊层与基体结合强度测试实验结构



图1 喷焊层结合强度试件图

Fig. 1 Schematic diagram of samples for bonding strength test

示意图。分别将 3 种基体的套筒与柱销(d10 mm)上端 面置于同一平面,平面预处理制备厚度为 2.5 mm 的 等离子喷焊层。用 WDW-100 型微机控制电子式万能 试验机以 5 mm/min 的速度拉伸测定 3 种基体的喷焊 层界面结合强度,从下面支撑套筒,垂直向下拉伸柱 销,当柱销从喷焊层与柱销基体的结合界面部位断裂 时,记录断裂时所加载荷大小,最大载荷与试样端面 面积之比即为喷焊层与基体的界面结合强度。

1.3 组织分析及性能测试

喷焊层经 FeCl₃(25 g)+HCl(pH=1.19)(25 mL)+ H₂O(100 mL)试剂腐蚀后,采用 MEF3A 型金相显微 镜观察喷焊层及其与基体结合的纵断面组织;喷焊层 经(NH₄)₂S₂O₈(10 g)+H₂O(100 mL)试剂浸蚀后,金相 显微镜下 *K* 相呈白色,采用定量金相分析法^[20]测定各 物相的相对含量(用 Image Pro Plus 6.0 软件测量喷焊 层金相组织照片中不同颜色物相面积与视场总面积的 比值,即相体积分数 φ,每组取 50 个视场测量进行统计分析);采用 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪结合 MDI Jade 5.0 软件进行简单定量物相分析;采用 JSM 6700-F 型扫描电子显微镜对喷焊层组织观察并结合 EDS 能谱仪对喷焊层、界面进行成分及线扫描分析。

采用 HBRVU-187.5 型布洛维光学硬度计测量喷 焊层宏观硬度;采用 HVS-1000 型数字显微硬度仪测 量沿喷焊层纵深方向的显微硬度。

2 实验结果

2.1 合金喷焊层组织

2.1.1 金相组织

图 2 所示为 3 种基体的合金喷焊层金相组织。其中: 2(b)、(d)和(f)所示分别是 2(a)、(c)和(e)中白色方框内放大后的组织。由图 2 可看出,45#钢、ZQAl₉₄



图 2 3 种基体合金喷焊层的金相组织

Fig. 2 OM micrographs of coatings on three kinds of substrates: (a), (d) 45# carbon steel substrate; (b), (e) ZQAl₉₋₄ aluminum bronze substrate; (c), (f) T3 copper substrate

铝青铜和 T3 紫铜基体的喷焊层组织结构明显不同, 45#钢基体的喷焊层黑色相呈细小点状、树枝状和球 形,白色相与灰色相围绕着黑色相生长,黑色点状相 较多,组织细小(图 2(a)和(b)); ZQAl₉₄铝青铜基体的 喷焊层灰色相呈针状(图 2(c)和(d)),层片状的白色相 呈网状分布在灰色相晶界上,而黑色相呈点状不均匀 分布;与前两类基体上喷焊层组织相比,T3 铜基体的 喷焊层黑色相呈枝状和梅花状(图 2(e)和(f)),分布均 匀,粒状白色相和灰色相包围其生长,组织均匀细小。 2.1.2 物相组成

图 3 所示为 3 种基体的合金喷焊层的 XRD 谱。 由于该高铝青铜中铝含量很高,参照 Cu-Al 二元相 图和 Cu-Al-Fe 三元相图^[21], Al 含量为 10%~16%(质量 分数)的合金平衡组织由(α + γ_2)+ β +K 相组成,但在实际 自然条件下冷却出现了亚稳相 β' ,合金喷焊层均由 α + β' +K+ γ_2 相组成。其中, α 相是以 Cu 为基体的固溶 体(Cu(A1)等),即富铜相,具有面心立方点阵; β' 相是 β 相的同素异构体, β' 相在 325 ℃以下稳定,具有密排 六方点阵,而 β 相是以 Cu₃Al 为基体的固溶体,属体 心立方点阵; γ_2 相是以 Cu₉Al₄ 为基体的中间固溶体, 具有复杂立方点阵;K 相主要是 FeAl、



图 3 3 种基体合金喷焊层的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of coatings on three kinds of substrates:
(a) 45# carbon steel substrate; (b) ZQAl_{9.4} aluminum bronze substrate; (c) T3 copper substrate

表2 图 3 中高铝青铜喷焊层微区的化学成分

Table 2 Micro area chemical compositions of high Al bronze coatings shown in Fig. 3 (mass fraction, %)

Substrate -	White region			Gray region				Black region				
	Al	Fe	Mn	Cu	Al	Fe	Mn	Cu	Al	Fe	Mn	Cu
45# carbon steel	10.39	3.94	0.76	84.91	11.45	3.64	0.78	84.13	14.28	75.92	1.54	8.26
ZQA1 ₉₋₄	12.76	1.76	0.55	84.93	13.18	1.66	0.51	84.65	5.16	68.87	16.89	9.28
T3 copper	13.26	1.74	0.59	84.41	16.39	1.52	0.57	81.52	8.23	79.90	4.08	7.79

 Fe_3Al 和 Fe_3Mn_7 等金属间化合物,属于体心立方 点阵^[22]。

2.1.3 微区成分

表 2 所列为 3 种基体的高铝青铜喷焊层微区元素 含量测量结果。结合图 3 合金喷焊层的 XRD 谱和 MDI jade 5.0 软件定量分析可知,喷焊层中黑色组织 为 K 相,属富 Fe 和 Al 组织,灰色组织为 β ^r相,白色 组织为 α 相并伴有少量 γ_2 相,为富 Cu 组织。喷焊层 中主量相为 α 相,45#钢基体的喷焊层中 K 相主要是 $K_1(Fe_3Al)$ 和 $K_2(FeAl)$ 相; ZQAl₉₋₄基体的喷焊层中 K 相 主要由 Fe₃Mn₇ 和 $K_1(Fe_3Al)$ 相组成;T3 铜基体的喷焊 层中 K 相以 $K_2(FeAl)$ 相为主。

表3所列为高铝青铜喷焊层元素的EDS面扫描结 果。由表3可知,喷焊后45#钢基体的喷焊层中Fe元 素含量为20.13%(质量分数),较原合金中2%~4%高, Al 元素含量为10.63%(质量分数); ZQAl₉₋₄铝青铜基 体的喷焊层中Al 元素含量为12.36%(质量分数),较原 合金中的低,而Fe元素含量与原合金中的接近; T3 紫铜基体的喷焊层中Fe和Al 元素含量与原合金中Fe 和Al 元素含量相近。

2.1.4 物相体积分数

喷焊层经(NH₄)₂S₂O₈(10 g)+H₂O(100 mL)试剂浸 蚀后,金相组织中 *K* 相呈白色,如图 4 所示。喷焊层 经 FeCl₃(25 g)+HCl(pH=1.19)(25 mL)+H₂O(100 mL)试 剂腐蚀后,金相组织中 β'相呈灰色(图 2(c),(d)和(e))。 结合定量金相分析可知,45#钢、ZQAl₉₄ 铝青铜和 T3 紫铜基体的喷焊层中 *K* 相的体积分数(φ)分别为 19.51%、3.86%和 4.19%,β'相的体积分数分别为 12.94%、18.53%和 26.12%(α 相与 γ_2 相颜色相近,难 以精确区分),物相体积测定结果与物相定量分析结果 趋于一致。

2.2 合金喷焊层界面组织

图 5(a)所示为 45#钢基体的喷焊层纵断面金相组 织。喷焊层纵断面呈现明显的外延生长的组织特征, 并在喷焊层界面处形成了厚度约为 22 μm 的过渡区 (图 5(b)),呈现冶金结合特征,过渡层上生长有明显

表3 高铝青铜喷焊层元素组成

 Table 3
 Element contents of high Al bronze coatings (mass fraction, %)

Substrate	Al	Fe	Mn	Cu	Others	
45# carbon steel	10.63	20.13	0.86	66.76	1.62	
ZQAl ₉₋₄	12.36	3.86	0.89	81.16	1.73	
T3 copper	13.71	4.06	0.87	79.58	1.57	



图4 不同基质合金喷焊层中*K*相组织

Fig. 4 Microstructures of *K*-phase in coatings with different substrates: (a) 45# carbon steel substrate; (b) ZQAl₉₋₄ Al bronze substrate; (c) T3 copper substrate

方向性的粗大树枝晶组织,而喷焊层中部则以异质形 核为主,生长为粗大的胞状树枝晶,喷焊层顶部组织 为细小、发达的树枝状组织。

图 6(a)所示为 ZQAl₉₋₄ 基体的喷焊层纵断面金相 组织。喷焊层纵断面亦呈现外延生长的组织特征,其 在界面处形成了厚度约为 26 μm 的均匀致密的过渡区 (图 6(b)),实现了冶金结合,界面处组织较喷焊层上 部组织细小。 图 7(a)所示为 T3 紫铜基体的喷焊层纵断面金相 组织。喷焊层界面呈现外延生长组织特征,其界面处 形成了厚度约为 7 μm 的狭窄过渡区(图 7(b)),并在界 面处出现了不连续的微裂纹缺陷,靠近界面处黑色相 呈细小点状分布,离界面较远处的组织明显细小。



图 5 45#钢基体的喷焊层纵断面组织及界面元素线扫分析 Fig. 5 Vertical section OM micrograph and interface element line scanning analysis of coating fabricated on 45# carbon steel substrate: (a) Vertical section OM micrograph of coating; (b) Back-scattering micrograph of coating; (c) Element line scanning analysis of interface; HAR—Heat affect region; TR— Transition region; FL—Fusion line

2.3 合金喷焊层的性能

表4所列为3种基体上喷焊层的宏观硬度及其界



图 6 ZQAl₉₄ 铝青铜基体的喷焊层纵断面组织及界面元素 线扫描分析

Fig. 6 Vertical section OM micrograph and interface element line scanning analysis of coating fabricated on ZQAl₉₋₄ Al bronze substrate: (a) Vertical section OM micrograph of coating; (b) Back-scattering micrograph of coating; (c) Element line scanning analysis of interface

表4 高铝青铜喷焊层的硬度及结合强度

 Table 4
 Hardness and bonding strength of high Al bronze coating

Substrate —	Su	rface hardnes	s of coating,	HV	Tensile bonding strength/MPa			
	1	2	3	Average	1	2	3	Average
45# carbon steel	299	311	294	301.3	363.3	336.4	340.6	346.8
ZQAl ₉₋₄	279	267	272	272.7	362.3	370.5	359.6	364.1
T3 copper	360	357	365	360.7	181.3	202.6	194.2	192.7





图 7 T3 紫铜基体的喷焊层纵断面组织及界面元素线扫描 分析

Fig. 7 Vertical section OM micrograph and interface element line scanning analysis of coating fabricated on T3 copper substrate: (a) Vertical section OM micrograph of coating; (b) Back-scattering micrograph of coating; (c) Element line scanning analysis of interface 面结合强度。图 8 所示为沿喷焊层纵深方向的显微硬度。由表 4 和图 8 可知, T3 紫铜、45#钢、ZQAl₉₄铝青铜基体的喷焊层表面宏观硬度及其纵断面显微硬度依次减小。T3 紫铜、45#钢、ZQAl₉₄铝青铜基体与喷焊层间的结合强度依次增大。



图 8 沿喷焊层纵断面方向的显微硬度分布

Fig. 8 Distribution of microhardness along vertical section direction

3 分析与讨论

3.1 基体导热性和 Fe、Al 元素界面扩散对喷焊层界 面及组织结构的影响

喷焊时,在等离子弧作用下,合金粉末熔化的同 时,基体金属表层也发生熔化,而共同形成了熔池。 在等离子弧强烈搅拌作用下,熔池中合金元素与基体 之间发生了充分的互溶扩散,从而有大量元素从界面 处扩散,最后在界面处形成了过渡层,而过渡层宽度 受基体金属的液固温度区间和温度梯度的陡缓趋势影 响^[23]:温度梯度一定时(AB 或 AC),金属基体液固温 度区间(HI)越大,过渡层越宽;金属基体液固温度区 间(HI)一定时,温度梯度陡降趋势越大(AB→AC),过 渡层越窄(图 9)。由于 T3 紫铜、45#钢、ZQAl94 铝青 铜的液固温度区间(HI)依次增大^[19],加之T3紫铜导热 快,温度梯度陡降大(AB→AC),形成的过渡层宽度增 加,分别如图 5(b)、6(b)和 7(b)所示。另外,受基体快 速激冷及热传导作用的影响,喷焊层底层熔化合金形 成了逆热流传导方向生长的致密枝晶组织,但枝晶生 长不是由热流唯一决定的,同时还受结晶各向异性的 影响,底层枝晶组织在界面边缘处形核后外延生长, 生长方向与固液界面法向呈一定角度,如图 5(a)、6(a) 和 7(a)所示。



图9 过渡区的形成机理



在 45#钢基体的喷焊层中,由于基体与合金粉末 的化学成分差别大(基体为 Fe 基, 合金粉末为 Cu、Al 基),合金元素与基体之间发生了充分的互溶扩散。图 5(c)所示为 45#钢基体的喷焊层纵断面线扫描分析,从 基体到喷焊层 Fe 元素含量呈现缓慢降低的趋势, Al 和 Cu 元素含量呈陡峭上升趋势,且在喷焊层各相中 Fe、Al 和 Cu 元素含量出现富集,成分扫描曲线呈尖 锐突起。这是 45#钢基体 Fe 元素向喷焊层扩散, 喷焊 层中 Fe 元素含量增加,形成大量富 Fe 和 Al 的金属间 化合物 K 相造成的(表 2 和 3)。基体 Fe 元素从界面处 向喷焊层扩散迁移,组织结晶温度提高,凝固过程中 受基体激冷作用影响,基体-喷焊层间形成了富 Fe 元 素的过渡层组织,如图 5(a)所示。喷焊层中 Fe 元素含 量增加,中部晶粒以异质形核为主,固液界面前沿温 度梯度减小,晶粒不断长大,组织较粗大。随着焊层 厚度的增加,基体的激冷和Fe元素扩散作用削弱,但 空气对流散热加强,喷焊层表层以 Fe 为异质形核核 心, 晶核通过交换、置换聚集周围的 Al 和 Mn 等原子 形成金属化合物 K 相。偏析严重的位置形成黑色块状 物,偏析较小的位置以K相为核心逐步生长形成树枝 状组织,如图 2(a)所示。而周围贫 Al 相最终保持高温 时的形态,形成包围 K 相生长的 α 、 β' 和 γ_2 相组织。

在 ZQAl₉₋₄ 铝青铜基体的喷焊层中,由于基体与 合金粉末的化学成分相近(合金粉末中 Al 含量略高于 基体中的 Al 含量),喷焊层中 Al 元素向基体发生扩散。 图 6(c)所示为 ZQAl₉₋₄ 铝青铜基体的喷焊层纵断面线 扫描分析。从基体到喷焊层 Al 元素含量呈现平缓上 升的趋势,Fe 元素含量几乎不变,Cu 元素含量在界 面处呈陡峭上升趋势,且在喷焊层 K 相处 Fe 元素含 量扫描曲线出现尖锐突起。这是喷焊层中 Al 元素向 基体扩散,喷焊层中 Fe 元素含量相对增加,形成金属 间化合物 K 相(主要是 Fe₃Al 和 Fe₃Mn₇)造成的(表 2 和 3)。喷焊层中 Al 元素向基体扩散,加之基体液固相温度区间大,凝固过程中界面处形成了致密、均匀且较宽的过渡层,如图 6(a)所示。喷焊层中 Al 元素含量降低,喷焊层底部熔化合金结晶温度升高,加之基体冷却快,底部合金组织细小。喷焊层表层中 Al 元素含量降低,凝固过程中一方面 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变温度升高,析出的网状 α 和 γ_2 相组织含量增加;另一方面喷焊层中 Fe和 Mn 元素含量相对增加(表 2 和 3),析出的黑色点状相主要是 Fe₃Al 和 Fe₃Mn₇等金属间化合物,如图 2(c) 所示。

在 T3 紫铜基体的喷焊层中,由于基体导热过快, 熔池热作用时间短, 合金元素与基体之间的扩散不充 分。图 7(c)所示为 T3 紫铜基体的喷焊层纵断面线扫 描分析。从喷焊层到基体 Fe 和 Al 元素含量呈降低的 趋势, Cu 元素含量呈上升趋势, 且在喷焊层 K 相处 Fe 元素含量扫描曲线出现尖锐突起。这是高温时 A1 的扩散系数比 Fe 的扩散系数大两个数量级^[24-25],喷 焊层中 Al 元素向基体扩散较 Fe 元素向基体扩散多, 喷焊层中 Fe 元素含量相对增加, 形成金属间化合物 K 相(主要是 FeAl 和 Fe₃Al)造成的(表 2 和 3)。基体快速 激冷加之冷却时收缩率大,形成的熔池较浅,Fe 和 Al 元素向基体扩散量少, 界面处形成了较窄的不连续 过渡层,喷焊层底部先析出较多弥散分布的细小点状 相。随着焊层厚度增加,基体的激冷和 Al 和 Fe 元素 扩散作用削弱, 晶粒不断长大, 黑色相颗粒增大, 如 图 7(a)所示。喷焊层表层较原合金成分含量改变较小, 加之外界冷空气的对流散热作用加强,凝固过程中以 Fe 为形核核心的晶核长大后, 通过共晶或包晶反应析 出的 K 相呈枝状和梅花状,如图 2(e)所示。 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变 减少, $\beta \rightarrow \beta'$ 马氏体转变增多,针状 β' 相含量增加,包 围 K 相生长的组织由原来的粗大网状成为分散的粒 状,组织均匀细化。

3.2 基体导热性和 Fe、Al 元素界面扩散对喷焊层界 面结合及表面力学性能的影响

组织结构影响喷焊层的界面结合及硬度性能,基体导热性和 Fe、Al 元素界面扩散的差异,使喷焊层中元素相对含量发生变化,结晶凝固过程中形成的喷焊层组织存在较大差异。喷焊时,热源高温使合金粉末熔化沉积到工件表面的同时基体金属也发生熔化而形成熔池。受基体热传导及界面处元素扩散作用的影响,T3 紫铜、45#钢和 ZQAl94 铝青铜基体喷焊层的熔池中合金元素与基体互溶扩散作用时间增加,形成的

过渡层宽度依次增大,基体与喷焊层之间产生的冶金 焊合效果显著,界面结合强度也依次增大,如表 4 所列。

由于 T3 紫铜导热过快, Fe 和 Al 元素向 T3 紫铜 基体扩散量小,析出的针状β'相(显微硬度为 290~407HV)较多,形成粒状基体相和针状β'相包围枝 状和梅花状K相生长的均匀组织,喷焊层表面和过渡 层硬度较高,如图 8 所示。由于 Fe 元素是铝青铜合金 中主要强化元素^[26],45#钢基体中 Fe 元素向喷焊层扩 散,喷焊层中 Fe 元素含量增加(表 3),析出的硬质K 相弥散分布,细化了喷焊层晶粒,但α相(显微硬度 200~270HV)含量较高,形成的组织呈明显的软基体上 分布硬质点特征,喷焊层表面和过渡层硬度较低。在 ZQAl₉₋₄铝青铜基体的喷焊层中,Al 元素向基体扩散, 喷焊层中 Al 元素含量降低(表 2),析出的硬质K 相含 量很低,α 相含量增加,喷焊层表面和过渡层硬度较 45#钢基体喷焊层的硬度低。

4 结论

 在 45#钢、ZQAI9-4 铝青铜和 T3 紫铜基体上 制备的高铝青铜喷焊层组织均由 α+β'+K+γ2 相组成。
 但受基体导热性及界面 Fe 和 Al 元素扩散的影响,喷 焊层中物相相对含量及界面冶金结合特征不同。

2) 45#钢基体中 Fe 元素向喷焊层方向扩散, K 相 增多, 细化了喷焊层晶粒, 喷焊层硬度达到 301.3HV, 界面结合强度提高, 达到 346.8 MPa; 喷焊层中 Al 元 素向 ZQAl₉₋₄铝青铜基体方向扩散, 富 Cu 的α相组织 增多, 喷焊层硬度较低, 界面过渡层增宽, 界面结合 强度较 45#钢基体的高。

3) T3 紫铜基体导热快、收缩率大,喷焊层中 Fe 和 Al 元素向基体扩散量少,组织均匀细小,其喷焊层 硬度较 45#钢基体的喷焊层硬度高,界面处微裂纹的 存在减弱了喷焊层界面结合强度,界面结合性能较低。

REFERENCES

- [1] 梁金生,梁广川,高兴华. 不锈钢器皿拉深模具材料研究的 最新进展[J]. 锻压技术, 1997(1): 45-47.
 LIANG Jin-sheng, LIANG Guang-chuan, GAO Xing-hua.
 Newest development of die materials for drawing stainless steel utensils[J]. Forging and Stamping Technology, 1997(1): 45-47.
- [2] 徐建林,陈 超,喇培清,王智平,李海兰,刘明朗,朱小武.

新型铸造铝青铜的润滑摩擦性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(6): 917-921.

XU Jian-lin, CHEN Chao, LA Pei-qing, WANG Zhi-ping, LI Hai-lan, LIU Ming-lang, ZHU Xiao-wu. Lubrication friction performance of new as-cast aluminum bronze[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(6): 917–921.

- [3] HEIDE E V, STAM E D, GIRAUD H, LOVATO G, AKDUT N, CLARYSSE F, CAENEN P, HEIKILLA I. Wear of aluminum bronze in sliding contact with lubricated stainless steel sheet material[J]. Wear, 2006, 261(1): 68.
- [4] LI Wen-sheng, WANG Zhi-ping, LU Yang, YUAN Li-hua, XIAO Rong-zhen, ZHAO Xu-dong. Corrosion and wear behaviors of Al-bronzes in 5.0% H₂SO₄ solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19: 311–318.
- [5] 贾吉林,张昌明. 304 不锈钢拉深成形模具设计[J]. 热加工工艺, 2012, 41(13): 209-212.
 JIA Ji-lin, ZHANG Chang-ming. Design of 304 stainless steel deep drawing die[J]. Hot Working Technology, 2012, 41(13): 209-212.
- [6] 黄海友,聂铭君,栾燕燕,谢建新.连续柱状晶组织 Cu-12%Al合金在3.5%NaCl和10%HCl溶液中的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报,2012,22(9):2169-2177.

HUANG Hai-you, NIE Ming-jun, LUAN Yan-yan, XIE Jian-xin. Corrosion behavior of continuous columnar-grained Cu-12%Al alloy in 3.5%NaCl and 10%HCl solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(9): 2169–2177.

- [7] KUDASHOV D V, ZAUTER R, MULLER H R. Spray-formed high-aluminium bronzes materials[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 477: 43–49.
- [8] LI Wen-sheng, WANG Zhi-ping, LU Yang, GAO Yong, XU Jian-lin. Preparation, mechanical and wearing properties of a novel aluminum bronze for dies[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16: 607–612.
- [9] LI W S, WANG Z P, LU Y, JIN Y H, YUAN L H, WANG F. Mechanical and tribological properties of a novel aluminium bronze material for drawing dies[J]. Wear, 2006, 261: 155–163.
- [10] 李文生,路阳,王智平,袁利华. Cu-14Al-X 合金在 5.0%H₂SO₄ 溶液中的腐蚀行为[J].中国有色金属学报, 2007, 17(6): 951-957.
 LI Wen-sheng, LU Yang, WANG Zhi-ping, YUAN Li-hua. Corrosion behavior of Cu-14Al-X alloy in 5.0% H₂SO₄ solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(6): 951-957.
- [11] COLLINS D A, NICHOLSON J M, SZUBA J A. Method of making a spray formed rapid tool: United States, 6513567[P]. 2003-04-02.
- [12] CHEN Jian-min, GUO Chun, ZHOU Jian-song. Microstructure

and tribological properties of laser cladding Fe-based coating on pure Ti substrate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: 2171–2178.

- [13] LI Wen-sheng, LIU Yi, WANG Zhi-ping, MA Chao, WANG Shun-cai. Effects of Ce in novel bronze and its plasma sprayed coating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: 2139–2145.
- [14] KARIMIAN M, OURDJINI A, HASBULLAH I M, JAFARI H. Effect of pattern coating thickness on characteristics of lost foam Al-Si-Cu alloy casting[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: 2092–2097.
- [15] 谷诤巍, 全永义, 张人佶, 颜永年, 张 欣. 基于 RP/RT 技术 的不锈钢快速模具制造工艺[J]. 模具工业, 2003(12): 31-35. GU Zheng-wei, QUAN Yong-yi, ZHANG Ren-ji, YAN Yong-nian, ZHANG Xin. The process for rapid manufacture of stainless-steel dies or moulds based on RP/RT technology[J]. Mould Industry, 2003(12): 31-35.
- [16] 刘晓飞,关连峰. 模具寿命及其影响因素[J]. 金属加工, 2010(2): 50-52.
 LIU Xiao-fei, GUAN Lian-feng. Die life and its influencing

factors[J]. Metal Cutting, 2010(2): 50-52.

[17] 路 阳,李国全,田国庆,袁柯祥,李文生.铝青铜合金粉末 涂层制备中 Fe 元素的扩散特性[J]. 兰州理工大学学报,2009, 35(6):1-4.

LU Yang, LI Guo-quan, TIAN Guo-qing, YUAN Ke-xiang, LI Wen-sheng. Dispersion characteristics of element Fe in preparation of aluminum bronze alloy powder coating[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2009, 35(6): 1–4.

- [18] 王智平,路阳,李文生. 多元铝青铜粉末及其制备方法:中 国,200910021904.1[P].2009-03-20.
 WANG Zhi-ping, LU Yang, LI Wen-sheng. Multiple aluminum bronze powder and its preparation method: China, 200910021904.1[P].2009-03-20.
- [19] 马庆芳. 实用热物理性质手册[M]. 北京: 中国农业机械出版 社, 1986: 650-667.

MA Qing-fang. Pratical handbook of thermal-physical properties[M]. Beijing: China's Agricultural Mechanical Press, 1986: 650–667.

- [20] 陈 坤,张 萌,陈晓芳. 铜铬镧合金中第二相铬颗粒定量 金相分析[J]. 南昌大学学报, 2005, 29(2): 168-172.
 CHEN Kun, ZHANG Meng, CHEN Xiao-fang. Quantitative metallographic analysis of Cr phase in CuCrLa alloy[J]. Journal of Nanchang University, 2005, 29(2): 168-172.
- [21] 《铸造有色合金及其熔炼》 联合编写组. 铸造有色合金及其 熔炼[M]. 北京: 国防工业出版社, 1980: 151-157.
 Joint Compiling Group of Casting Non-ferrous Alloy and its Smelting. Casting non-ferrous alloy and its smelting[M]. Beijing:

National Defence Industry Press, 1980: 151–157.

[22] 林高用,曾菊花,王 莉,金一伟,宋佳胜. 新型 Cu-Al-Fe-Ni 变形铝青铜的固溶和时效强化[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1586-1593.
LIN Gao-yong, ZENG Ju-hua, WANG Li, JIN Yi-wei, SONG Jia-sheng. [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1586-1593.

[23] 佟树善, 丁彰雄. 等离子喷焊层的形成机理及其特征区域[J]. 武汉水运工程学院学报, 1985, 30(4): 1-9.
TONG Shu-shan, DING Zhang-xiong. Formation mechanism and feature region of plasma spray welded clad[J]. Journal of Wuhan Institute of Water Transportation Engineering, 1985, 30(4): 1-9.

[24] 王兴庆,隋永江,吕海波.铁铝原子在金属间化合物形成中的扩散[J].上海大学学报:自然科学版,1998,4(6):661-667.

WANG Xing-qing, SUI Yong-jiang, LÜ Hai-bo. Fe and Al atoms diffusion in intermetallic formation[J]. Journal of Shanghai University: Natural Science Edition, 1998, 4(6): 661–667.

[25] 高海燕,贺跃辉,沈培智,江 垚,黄伯云,徐南平. FeAl 多 孔材料与不锈钢的焊接[J].中国有色金属学报,2009,19(1): 89-95.

GAO Hai-yan, HE Yue-hui, SHEN Pei-zhi, JIANG Yao, HUANG Bai-yun, XU Nan-ping. Welding of FeAl porous material and stainless steel[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(1): 89–95.

[26] 司乃潮,傅明喜. 有色金属材料及制备[M]. 北京: 化学工业 出版社, 2010: 64.

SI Nai-chao, FU Ming-xi. Non-ferrous metal materials and preparation[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 64.

(编辑 陈卫萍)