

[文章编号] 1004-0609(2001)S1-0183-04

等离子体表面熔覆 Fe-Cr-Si-B 涂层的显微组织与溶质分布^①

吴玉萍, 刘 桦, 王素玉

(山东科技大学 材料科学与工程系, 泰安 271019)

[摘 要] 用常压弧光等离子体在 45[#] 钢表面熔覆 Fe-Cr-Si-B 粉末涂层, 采用电子探针、透射电镜、X 射线衍射仪及显微硬度计对熔覆层的成分、组织、结构及性能进行了分析。结果表明: 熔覆层由 A(Me) + F(Me) + Me₂₃C₆ 等组成, 且 A 与 Me₂₃C₆ 保持共格关系, F 与 Me₂₃C₆ 保持位向平行关系; 熔覆层中 B、C、Fe 成分分布较均匀, Ce 存在明显的波峰, 表明有 Ce 存在; Cr 存在界面“梯度扩散层”; 显微硬度在 HV_{0.05}700 左右。A、F 良好的强韧性, Me₂₃C₆ 硬化及共格强化使得熔覆层性能优良。

[关键词] 等离子体; 显微组织; 溶质分布; 共格强化

[中图分类号] TG 142

[文献标识码] A

许多重要零件的表面性能如耐磨性、耐蚀性、氧化性、耐热性等都取决于金属表面的物理化学性质。传统的金属表面改性技术, 如各种喷涂层、电镀(化学镀)层、渗层, 由于涂层与基体结合力差或受饱和溶解度的影响, 应用效果不很理想。近年来, 大功率激光器的出现, 为材料表面改性提供了一种新的有效手段^[1~3], 但存在工艺复杂, 热量转化率低, 设备成本高等问题, 限制了它的应用范围。

等离子体束与激光束同为高密度束, 与激光束相比, 等离子体束在常压下发生, 不需真空系统, 用于金属表面处理(表面淬火、表面合金化、表面熔覆)不需任何前处理, 工艺过程简单, 设备成本低, 等离子体表面改性技术是一种很有前途的表面改性技术^[4~9]。

等离子体弧是一种压缩电弧, 经机械压缩、电磁压缩和热压缩三级压缩成为能量密度极高的等离子体束, 其心部温度可达 10⁴ K^[10], 如此高的温度足以使大多数材料熔化, 是实现材料表面熔覆的一种经济灵活的热源, 其特点是: 能量密度高; 加热时, 工件为氩气包围; 等离子体束在常压环境下产生。

本文以压缩等离子体弧为热源, 在金属表面熔覆 Fe-Cr-Si-B+CeO₂ 合金粉末, 得到亚稳态合金, 对此熔覆层进行成分、组织及性能分析。

1 实验

1.1 实验材料

基材为 45[#] 钢, $d 48\text{ mm}$, 涂料为 Fe-Cr-Si-B+CeO₂, 用自制有机粘结剂将粉末调成糊状, 均匀涂敷于金属表面, 厚度 1.5 mm, 在 200 ℃, 烘烤 2 h。

1.2 等离子体熔覆工艺

采用自行研制的等离子体熔覆处理设备熔覆处理。工件转速 25 转/min, 电流 150 A, 电压 18 V, 用 Ar 作为保护和电离气体, 保护气体流量 0.6 m³/h, 电离气体流量 0.4 m³/h, 等离子体矩纵向移动距离 38 mm/min, 喷嘴离工件的距离 5 mm, 试样作为阳极, 等离子体炬作为阴极, 在涂层表面进行多道连续扫描, 使整个表面均得到处理。

1.3 分析测试方法

沿等离子体扫描的垂直方向切取截面制做金相试样, 从等离子体熔覆区顶部线切割切取 0.5 mm 薄片, 机械减薄至 0.1 mm, 再由离子轰击减薄制成 TEM 试样, TEM 观察在 H-800 透射电镜上进行。组织观察试样用硝酸、盐酸混合液腐蚀, 分别在金相显微镜及 CXA 733 型电子探针上进行组织和观察成分分析, 显微硬度测试用 M 型显微硬度计, 载荷 1 N, 加载时间 5 s。

① [收稿日期] 2000-11-22; [修订日期] 2001-02-09

[作者简介] 吴玉萍(1964-), 女, 副教授, 硕士。

2 实验结果与分析

2.1 等离子体熔覆层组织特征

等离子体熔覆涂层合金的结晶过程是非平衡快速凝固过程。高能等离子体束加热涂敷粉末时,粉末因吸收大量热量而快速熔化,并把部分热量传递给基体,使基体表面一薄层加热至熔化。熔化的涂料粉末与基体形成共同的熔池,熔池以“液珠”的形式存在,熔池“液珠”在表面张力、气体动力和等离子体弧吹力的作用下,在金属表面铺展开来,有关气体上浮,当等离子体炬移开后,在基体和空气双重作用下,快速凝固结晶。

等离子体熔覆层横截面的金相组织如图 1 所示,从基体开始(下边),熔覆层由胞状枝晶向等轴晶转化,中部等轴晶组织较细小。熔覆层的组织形态取决于液相温度梯度 G ($^{\circ}\text{C}/\text{m}$) 与凝固速度 R (m/s) 的比值 G/R ^[11]。整个熔覆层散热遵循一维散热方式,表面一层向空气散热,界面处向基体散热,由于向基体散热速度快, G/R 比值较大,凝固组织为胞状枝晶,当凝固进入到熔覆层中部时, G 和冷却速度 ($T = GR$) 均减小,晶体生长方向杂乱而出现等轴晶。由于液态成分起伏较大,成分过冷加剧,局部微区凝固速度不同,使层中的组织不均匀。



图 1 等离子体熔覆层的显微组织

Fig. 1 Microstructure of plasma cladding

2.2 熔覆层中溶质分布

如图 2 为熔覆层中溶质分布的电子探针分析, Cr 元素分布存在着界面扩散,界面处,由基体到熔

覆层 Cr 元素逐渐增加,形成界面“梯度扩散层”,在熔覆层内部, Cr 元素有波动,说明 Cr 元素分布不均匀; Fe 元素在熔覆层亦有波动,但波动相对较小,说明 Fe 元素分布较均匀; B 元素分布均匀, C 元素有波动,分布不均, Si 元素在扫描范围内,有一个大的波峰,其中仍有小的波峰,说明 Si 元素长程与近程分布都不均匀,凝固时存在溶质长程传输过程。涂层中稀土 CeO_2 加入量约为 8%,熔覆层中电子探针分析表明有明显的稀土存在, (Ce) 扫描线上有两处明显的稀土 Ce 波峰,经电子探针定量分析,稀土最大含量约为 1.1%。

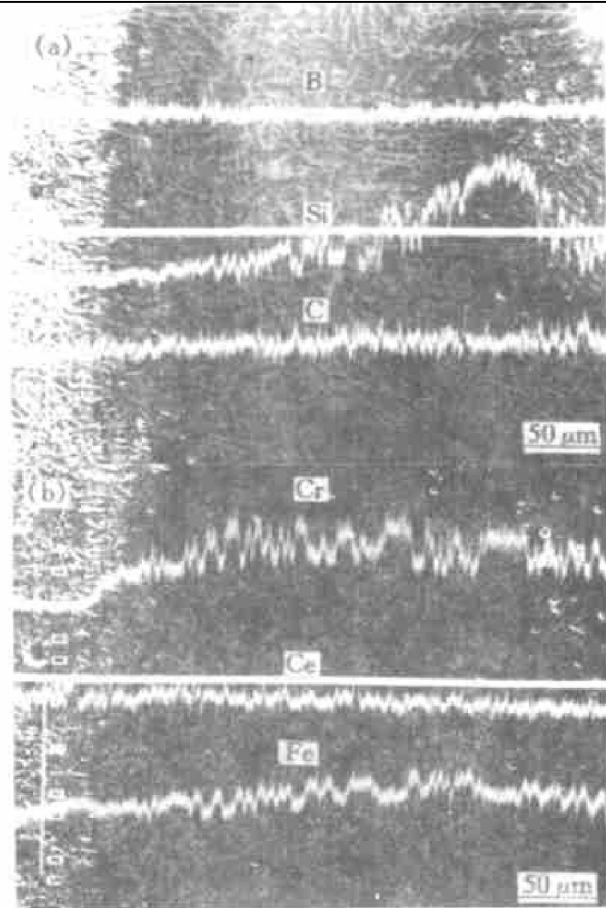


图 2 熔覆层电子探针成分分析

Fig. 2 Element analyses by electron probe in plasma cladding

(a) —Distribution of B, Si, C;

(b) —Distribution of Cr, Ce, Fe

2.3 透射电镜分析

典型 TEM 形貌如图 3 所示,由胞状(或球状)组织组成(图 3(a)),进一步放大,可清晰地得到两种形态的组织,如图 3(b)。白色园球状组织(外形圆整)为 A(Me),黑色组织为 Me_{23}C_6 。经标定:

$$[211]_{\text{A}} \parallel [211]_{\text{Me}_{23}\text{C}_6}$$

表明 A(Me) 与 $(\text{Me})_{23}\text{C}_6$ 具有共格关系。

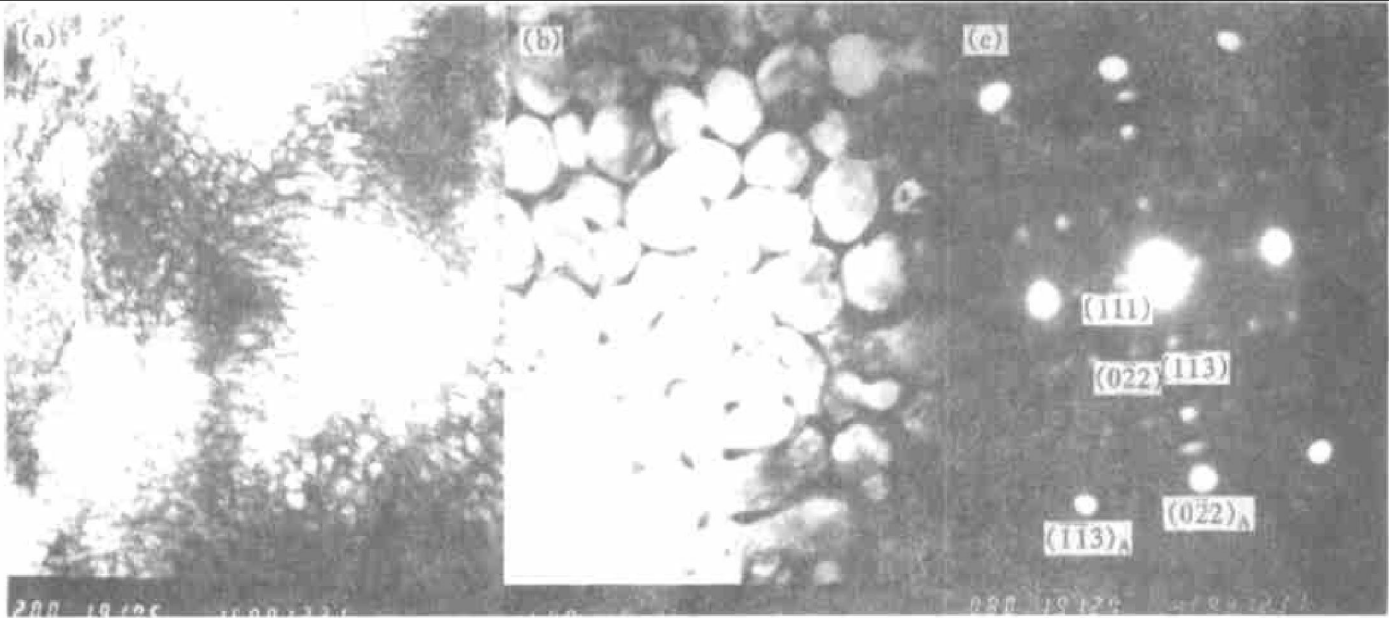


图 3 熔覆层的 TEM 形貌

Fig. 3 TEM morphologies of plasma cladding

(a) —TEM morphology; (b) —Morphology of A(Me) and Me₂₃C₆; (c) —Electron diffraction pattern

另一种组织具有方向性, 白色条带状组织(如图 4)经标定为 F(Me) + Me₂₃C₆, 且

$$\begin{aligned} [111]_{\alpha} &\parallel [321]_{\text{Me}_{23}\text{C}_6} \\ (\bar{1}01)_{\alpha} &\parallel (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Me}_{23}\text{C}_6} \end{aligned}$$

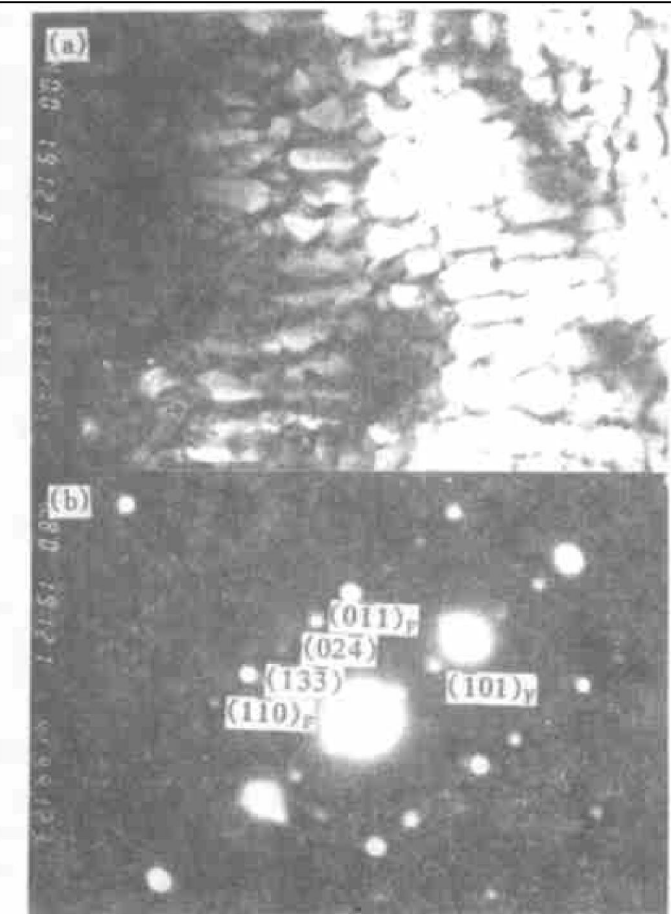


图 4 熔覆层中 F+ Me₂₃C₆

Fig. 4 Morphology (a) and electron diffraction pattern (b) of F(Me) and Me₂₃C₆

Me₂₃C₆ 具有复杂立方点阵, Me 主要是 Cr 元素, 由于熔覆层中含有较多的 Fe, 因而, 部分 Cr 被 Fe 取代, C 原子在 Cr、Fe 排列的间隙处, 而 C 原子亦可被 B 原子取代, 形成 (Cr, Fe)₂₃(C, B)₆, Me₂₃C₆ 熔点较低(与铁的熔点相近), 硬度约为 HV1050, 主要为金属键结合。

另有 Fe_{4.9}Si_{2.0}B_{1.0}物相和非晶相。图 5 为非晶相形貌及衍射花样, 表现为典型的非晶态。

2.4 熔覆层的显微硬度

熔覆层硬度曲线如图 6 所示。表层硬度较低, 而中部硬度最高。这是由于等离子体加热时虽有氩气保护, 但当等离子体弧移开后, 表层液体中元素部分氧化烧损, 使熔覆层硬度偏低; 而靠近基体硬度低是由于基体具有稀释作用。熔覆层最高硬度可达 HV_{0.05}750。

熔覆层高硬度是由 Me₂₃C₆ 硬化、共格强化及 A(Me)、F(Me) 中固溶强化共同决定的。

3 结论

- 1) 等离子体熔覆层组织形态为胞枝晶和等轴晶, 其中等轴晶占大部分。
- 2) Cr 在基体和熔覆层的界面上存在界面“梯度扩散层”, 熔覆层中 Cr 分布不均匀, 而 B, C, Fe 分布较均匀, 检测到 Ce 的存在, 且分布极不均匀, 最大含量约为 1.1%。
- 3) 熔覆层中主要相为 Me₂₃C₆, A(Me) 和 F-

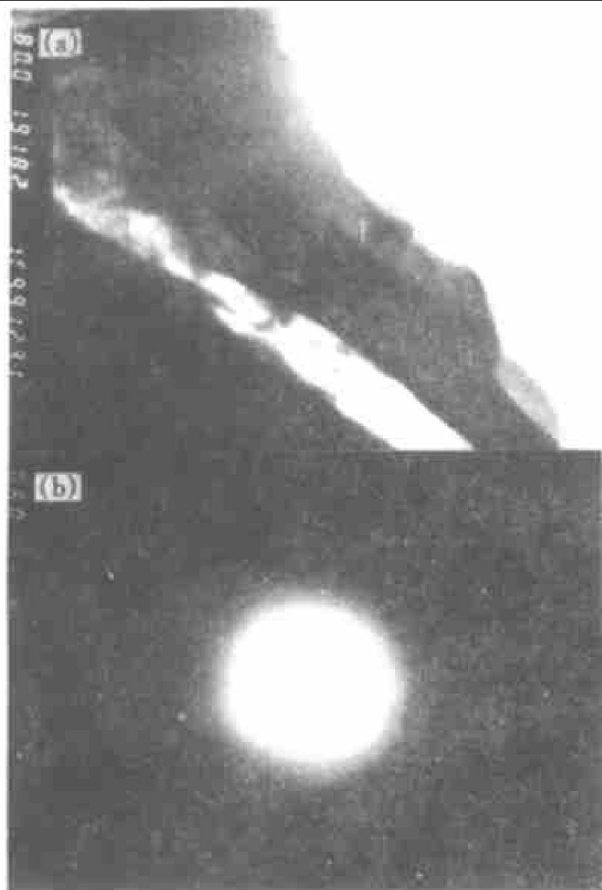


图5 熔覆层中非晶态形貌和电子衍射谱

Fig. 5 Morphology (a) and electron diffraction pattern (b) of amorphous state of plasma cladding

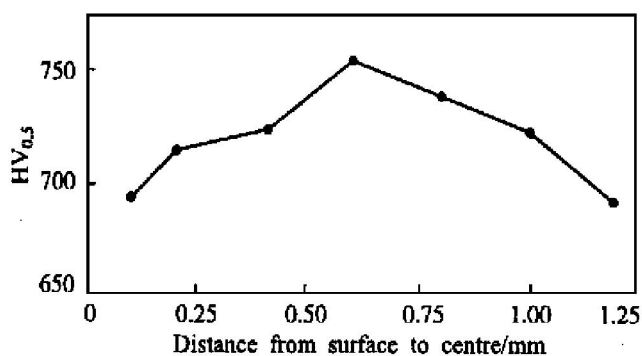


图6 熔覆层显微硬度

Fig. 6 Microhardness of plasma cladding

(Me), 且 Me_{23}C_6 与 A(Me) 保持共格关系; 有非晶相存在。

4) 熔覆层中最高硬度可达 $\text{HV}_{0.05} 750$, Me_{23}C_6 硬化、共格强化及 A(Me)、F(Me) 中固溶强化共同发生作用的。

[REFERENCES]

- [1] LIANG Gong-ying(梁工英), LI Cheng-lao(李成劳), SU Jun-yi(苏俊义). Laser remelted Ni-Cr-Si coating on Al-Si alloy [J]. Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 1997, 33(3): 316-318.
- [2] WU Xiao-lei(武晓雷), CHEN Guang-nan(陈光南). TEM research on structure and high temperature transformation of laser cladding on Fe base alloy [J]. Transaction of Metal Heat Treatment (金属热处理学报), 1999, 20(1): 18-21.
- [3] Nagarathnam K. Microstructural and microhardness characteristics of laser-synthesized Fe-Cr-W-C Coatings [J]. Metal Mater Trans, 1995, 26SA: 2131.
- [4] WANG Yao-wen, CHEN Qiang, SUN Zhen-guo, et al. Relationship between sound signal and weld status in plasma arc welding [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(1): 54-58.
- [5] MA Sheng-li, LI Yan-huai, NAN Jun-ma, et al. Pulsed DC plasma enhanced chemical vapor deposited TiN/TiC (C, N) multilayer coatings [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(4): 489-492.
- [6] JI Hong-bing, XIA Li-fang, MA Xiu-xin, et al. Tribological behavior of different films on Ti-6Al-4V alloy prepared by plasma-based ion implantation [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(4): 493-497.
- [7] ZHOU Jian, HE Wei, YUAN Run-zhang, et al. Emission spectra of microwave plasma and MPCVD transparent diamond film [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(4): 502-504.
- [8] WU Yur-ping(吴玉萍), LI Hu-qing(李惠琪). Study on surface alloying and quenching of 16Mn by ordinary pressure plasma jet scanning [J]. Transaction of Metal Heat Treatment (金属热处理学报), 1998, 19(2): 48-51.
- [9] LI Hu-qing(李惠琪), WU Yur-ping(吴玉萍). Study on plasma multivariant cementation of cylinder [J]. Metal Heat Treatment (金属热处理), 1998(8): 25-27.
- [10] GUO Zeng-yuan(过增元). Heat Fluidics (热流体学) [M]. Beijing: Tsinghua University Press (清华大学出版社), 1992, 2: 140.
- [11] SHI De-ke(石德珂). Basis of Material Science (材料科学基础) [M]. Beijing: Mechanical Industry Press (机械工业出版社), 2000. 199.

Electroplating processes of solderable coatings from methanesulfonate bath

YU Hai-yan¹, LIANG Cheng-hao¹, WANG Bing²

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, P. R. China;

2. School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, P. R. China)

[Abstract] A new solderable coating-SnAg (3% Ag) alloy is recommended as a substitute for SnPb alloy coating. The processes of electroplating SnAg (3% Ag) alloy from methanesulfonate bath were studied. The sorts of main salts, complexing agents and additives were determined. The bath functions such as stability, covering power, throwing power, current efficiency, deposition velocity and cathodic polarization curves were tested. The surface appearances were observed.

[Key words] electroplating; SnAg alloy; solderable coating

(编辑 黄劲松)

(上接第 186 面)

Microstructure and solute distribution of Fe-Cr-Si-B Cladding by plasma

WU Yu-ping, LIU Hua, WANG Shu-yu

(Department of Materials Science and Engineering,

University of Science and Technology Shandong, Taian 271019, P. R. China)

[Abstract] Fe-Cr-Si-B powder cladding is deposited, the composition, microstructure and microhardness of cladding were studied by means of electron probe, TEM, X-ray diffractometer and microhardness testers. The results shows that the cladding is mainly composed of A(Me), F(Me) and Me₂₃C₆; A(Me) and Me₂₃C₆ retain coherence relation; F(Me) and Me₂₃C₆ keep phase parallel. Compositions of B, C and Fe distribute more evenly, Ce exists sharp spikes, indicating existence of Ce. The microhardness is about HV_{0.05}700, The good properties of cladding are due to strengthening and toughening of A(Me) and F(Me) hardening of Me₂₃C₆ and coherence strengthening.

[Key words] plasma; microstructure; solute distribution; coherence strengthening

(编辑 黄劲松)