

[文章编号] 1004-0609(2001)01-0111-05

炉熔处理对等离子喷涂 Ni 基 WC 型 自熔合金涂层组织形态的影响^①

向兴华, 刘正义, 陈康年, 李尚周
(华南理工大学 机电工程系, 广州 510640)

[摘要] 研究了等离子喷涂 Ni 基 WC 型自熔合金涂层炉熔处理前后的组织形态。结果表明, 经重熔处理后, 涂层由富含孔隙、未熔颗粒的层状结构转变为致密的结晶组织结构, 涂层与基材由机械咬合结合转变为冶金反应扩散结合, 涂层的内聚强度和涂层/基材的结合强度都得以显著改善。涂层的相组成在重熔前后变化不大, 均主要由 γ -Ni 固溶体相, Ni₃B(Ni₂B), Cr₃B(CrB), Ni₃Si(Ni₅Si₂) 和 WC 硬质相等组成。由于等离子喷涂是一种快速凝固工艺, 在喷涂态涂层中形成了部分非晶相, 经重熔处理后, 非晶相发生完全晶化。

[关键词] 自熔合金涂层; 等离子喷涂; 重熔处理; 组织结构

[中图分类号] TG 174.442

[文献标识码] A

Ni 基 WC 型自熔合金(即在 Ni-Cr-B-Si 类自熔合金中添加 20%~35% 的 WC)是一类应用广泛的具有优良耐磨抗蚀性能的涂层材料, 其特点是 Ni 基合金组元具有自熔特性, 能够形成与基材冶金结合的结晶致密涂层, 同时, 在涂层中形成弥散分布的 WC、硼化物和硅化物等硬质相^[1, 2]。Ni 基 WC 型自熔合金涂层的制备方法有很多, 主要有热喷涂(涂层重熔方式有火焰重熔、感应重熔、炉内重熔、高能束重熔等多种)、喷焊、激光熔敷等^[3~6]。根据待喷涂工件的形状、尺寸和性能要求选择制备工艺, 并在对涂层组织结构与性能深入研究的基础上优化工艺流程是获得高质量涂层、满足使用要求的关键^[7]。某些机械设备中的螺旋状轴类零部件在使用时磨损严重, 寿命短, 但因其表面形状复杂, 精度要求高, 在其表面包覆耐磨涂层进行强化的难度较大^[8, 9]。试验表明, 采取等离子喷涂 Ni 基 WC 型自熔合金涂层后进行炉内重熔处理的工艺路线是比较可行的。本文作者考察了 Ni 基 WC 型自熔合金涂层重熔前后的组织形态、相组成、涂层与基材结合界面形貌等。

1 实验

采用等离子喷涂法在 38CrMoAl 钢基材表面制备了 Ni 基 WC 型自熔合金涂层, 将部分涂层试样

置于 950~1200 °C 的电炉内加热直至涂层熔化(表面出现镜面反光), 然后取出试样缓冷至室温。沿涂层厚度方向截取试样, 将涂层截面经机械研磨抛光后采用 HF 酸浸蚀制成金相试样。采用光学显微镜和扫描电镜考察重熔前后涂层的组织形态和涂层与基材的结合界面形态, 并用扫描电镜附设的能谱仪测定涂层组织的成分含量。采用 X 射线衍射仪考察重熔前后涂层试样的相组成。将涂层正向压断后采用扫描电镜观察涂层重熔前后的断口形貌。

2 结果与分析

2.1 组织形貌

图 1(a) 为等离子喷涂层中 Ni 基自熔合金组元纵截面的显微组织形貌照片。可以看出, 涂层由经流散变形后形成的条带状粒子相互搭接堆积构成, 具有典型的层状结构形貌, 条带状粒子大多为厚度 5~25 μm 、长度 100~200 μm 的薄片, 在粒子相互搭接间存在粗大的未熔球形颗粒与孔隙等缺陷, 这是少量喷涂粒子在等离子射流中未能完全熔化, 而在沉积时变形不充分造成的。经重熔处理后, 涂层由粒子堆积态转变成铸态, 涂层得以致密化, Ni 基合金组元形成了致密细小的结晶组织, 其中也存在少量微孔(直径小于 5 μm), 这是合金凝固收缩形成

① [基金项目] 广东省自然科学基金博士启动基金资助项目(984025)
[作者简介] 向兴华(1971-), 男, 讲师, 博士。

[收稿日期] 2000-05-31; [修订日期] 2000-07-22

的缩孔,如图1(b)所示。

图2示出了WC组元在涂层中的形态与分布状况。由图2(a)可见,在等离子喷涂层中,Wc呈不规则的团聚状,以大量尺寸小于10μm的细小块状颗粒相互聚集的形式分布。经重熔处理后,Wc的分布状态有了很大的改变,如图2(b)所示。由于Ni基合金组元发生熔化流动,团聚状的Wc被冲散,一部分Wc颗粒被Ni基合金包覆,形成如图2(b)中的灰色块状组织(字母A所示),能谱分析其表面成分结果为(质量分数,%):W26.13,Ni30.29,Cr24.37,Fe5.61,Si13.59;一部分Wc则以相互独立的单个颗粒态存在,形成如图2(b)中的分布于灰色Wc块状组织上白色颗粒(字母B所示),其

表面成分为(质量分数,%):W72.71,Ni5.79,Cr0.74,Fe2.23,Si18.54。Ni基合金包覆Wc颗粒使两者形成更为紧密的结合,这对于提高Wc相的耐磨强化效果是非常有利的。

2.2 相组成

图3为Ni基Wc型自熔合金涂层重熔前后的X射线衍射相组成分析结果。标定结果表明,等离子喷涂层和重熔涂层的相组成差别不大,都主要由γ-Ni固溶体相,Ni₃B(Ni₂B),Cr₃B(CrB),Ni₃Si(Ni₅Si₂)和Wc相等组成。Ni₃B,Cr₃B和Ni₃Si相是Ni基自熔合金组元中元素Ni,Cr与B,Si间的反应产物,具有很高的硬度,是涂层具有良好耐磨性

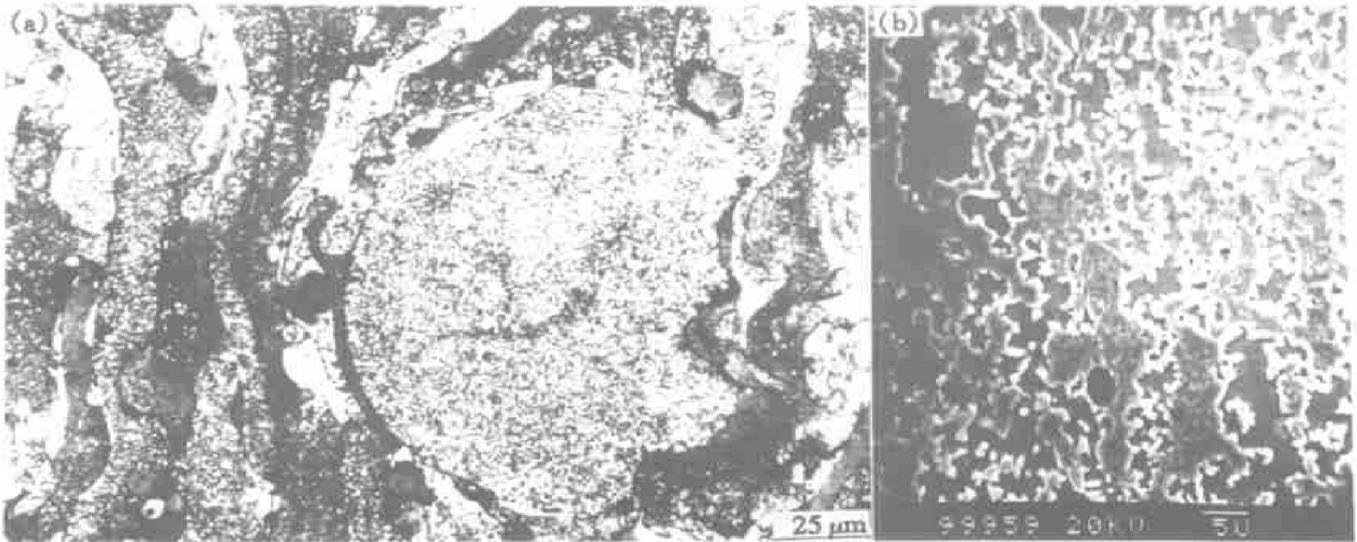


图1 涂层中Ni基合金组元纵截面的显微组织照片

Fig. 1 Microstructures of Ni base alloy component in coating

(a) —Plasma sprayed; (b) —Remelted in furnace

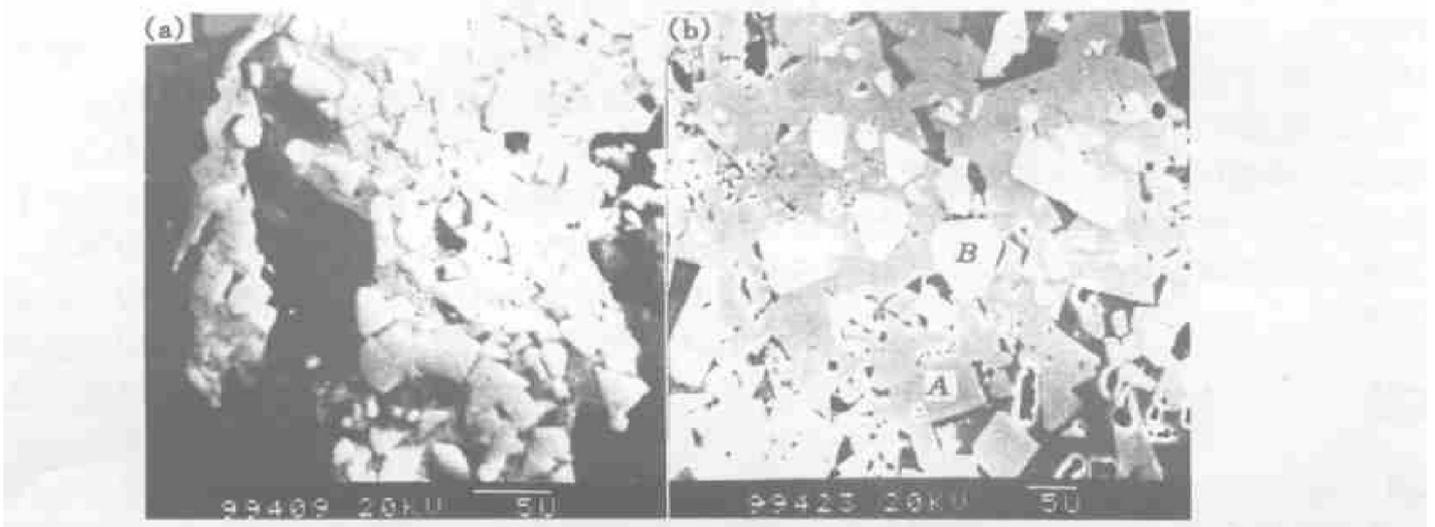


图2 涂层中WC组元形貌与分布的SEM照片

Fig. 2 SEM photographs of WC component in coating

(a) —Plasma sprayed; (b) —Remelted in furnace

能的重要原因。WC 颗粒在等离子喷涂和重熔过程中均没有发生分解或氧化, 也没有与 Ni 基自熔合金组元发生反应, 从而很好地确保了 WC 相的耐磨性能。值得注意的是, 与图 3(a) 相比, 图 3(b) 中 WC 相的衍射峰强度显著降低, 这是由于在重熔处理时大量 WC 颗粒被熔融流动的 Ni 基合金包覆(见

SiO₂, 起到防止金属氧化的作用^[10]。

2.3 断口形貌

图 4(a) 所示为等离子喷涂层中 Ni 基自熔合金组元的断口形貌。可见, 涂层由熔化变形薄片状粒子和粗大未熔球形颗粒(尺寸为 50 μm 左右)相互堆积构成, 薄片状粒子堆积区涂层为解理脆性断裂, 解理面平整清晰, 某些薄片状粒子间因结合不紧密而形成了缝隙或微裂纹(图中箭头所指)。未熔球形颗粒与薄片粒子间没有形成紧密结合, 因此在垂直涂层表面的正向外加压力作用下, 未熔颗粒区域涂层表现为沿颗粒表面分离。片状粒子堆积是导致涂层强度偏低的根本原因, 而未熔颗粒和薄片粒子间微裂纹的存在使涂层的强度进一步受到损害, 是导致涂层强度偏低的重要影响因素。图 4(b) 为重熔涂层中 Ni 基合金组元的断口形貌, 具有脆性与韧性混合断裂特征, 有的区域发生准解理穿晶断裂, 形成短而弯曲的撕裂岭, 有的区域在断裂时发生了少量的塑性变形, 形成韧窝, 韧窝尺寸小且浅。图 4(c) 为炉熔涂层中 WC 组元的断口形貌, 是沿晶脆性断裂。与等离子喷涂层相比, 重熔涂层组织细小、致密, 虽然仍存在未熔颗粒和孔隙, 但其尺寸显著减小(尺寸为 5 μm 左右), 涂层韧性得以改善, 有利于提高涂层在承载条件下的抗磨损性能。

2.4 涂层/ 基材界面形貌

在喷涂态, Ni 基 WC 型自熔合金涂层与 38CrMoAl 钢基体之间主要为机械结合, 即通过熔融喷涂粒子高速撞击基材表面, 沿粗糙表面流散附着而形成紧密咬合。通过控制炉熔工艺, 能够使涂层与基材发生冶金化学反应和成分扩散。图 5(a) 所示为炉熔涂层的低倍金相组织形貌, 可以清楚的看到 Ni 基合金组元成分向 38CrMoAl 钢基材内部沿晶界的扩散。图 5(b) 所示为对图 5(a) 中涂层与基材的结合界面区域的 SEM 观察结果。可见, 在界面的涂层侧形成了单相组织层(对应图 5(a) 中的界面白亮层), 其宽度为 10 μm 左右, 其中 Ni 的含量甚高, 还含有较多的 Fe, 表明该组织为含 Fe 的 Ni 基固溶体; 在界面的基材侧形成了颗粒密集区, 颗粒尺寸小于 5 μm, 颗粒区宽度约为 20 μm, 并沿晶界向钢基体内部扩散, 颗粒中含有大量的 Fe 和少量的 Ni, 应为 38CrMoAl 与 Ni 基合金扩散成分的反应产物。界面区域各组织的成分如表 1 所示, 由表可见, 白亮层中 Fe 的含量与涂层基本相同, 表明钢基材中的元素 Fe 向涂层中的扩散较少, 主要

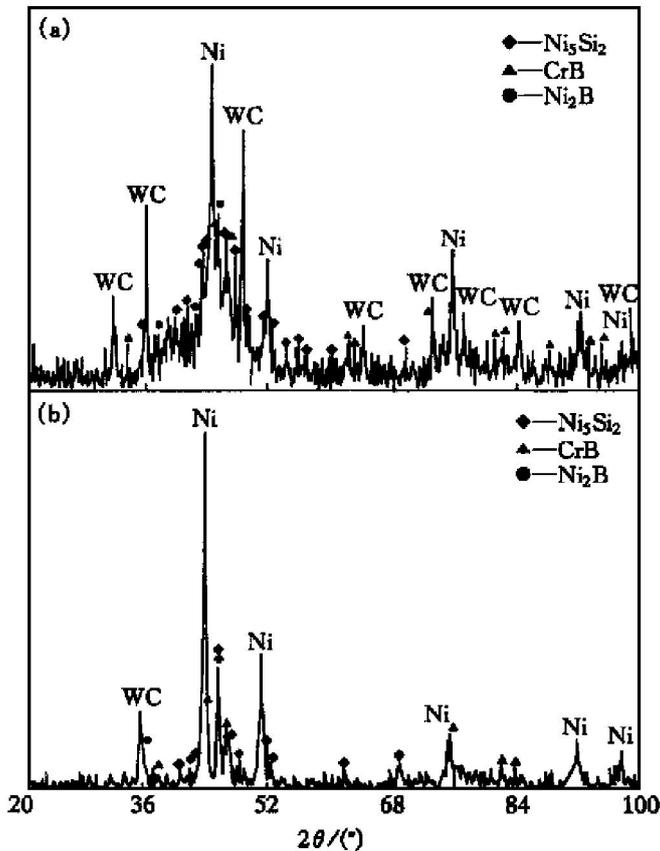


图 3 Ni 基 WC 型自熔合金涂层的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD spectra of WC+ Ni base self-fluxing alloy coating

(a) —Plasma sprayed; (b) —Remelted in furnace

图 2(b)), 致使 X 射线衍射只能检测出那些没有被 Ni 基合金包覆的 WC 组元, 表现为衍射峰强度的大幅度降低。

由于等离子喷涂是一种快速凝固冷却工艺, 并且因含有 Fe, B, Si 等元素, 部分熔融 Ni 基自熔合金组元在冷却过程中来不及结晶而保持熔化液态结构, 以非晶态形式存在(图 3(a) 中存在的近似弧形衍射背底即表明有非晶相); 而炉熔处理是一个缓慢的熔化、凝固、冷却过程, 涂层有充分的时间进行粒子熔合重排、成分均匀化与形核结晶, 因此能够得到完全结晶态的涂层。另外还可以看出, 涂层中氧化物的含量甚少, 这是由于 Ni 基自熔合金组元具有自行脱氧还原造渣的功能, 在喷涂和重熔过程中, 能够通过生成低熔点、低密度的 B₂O₃ 和

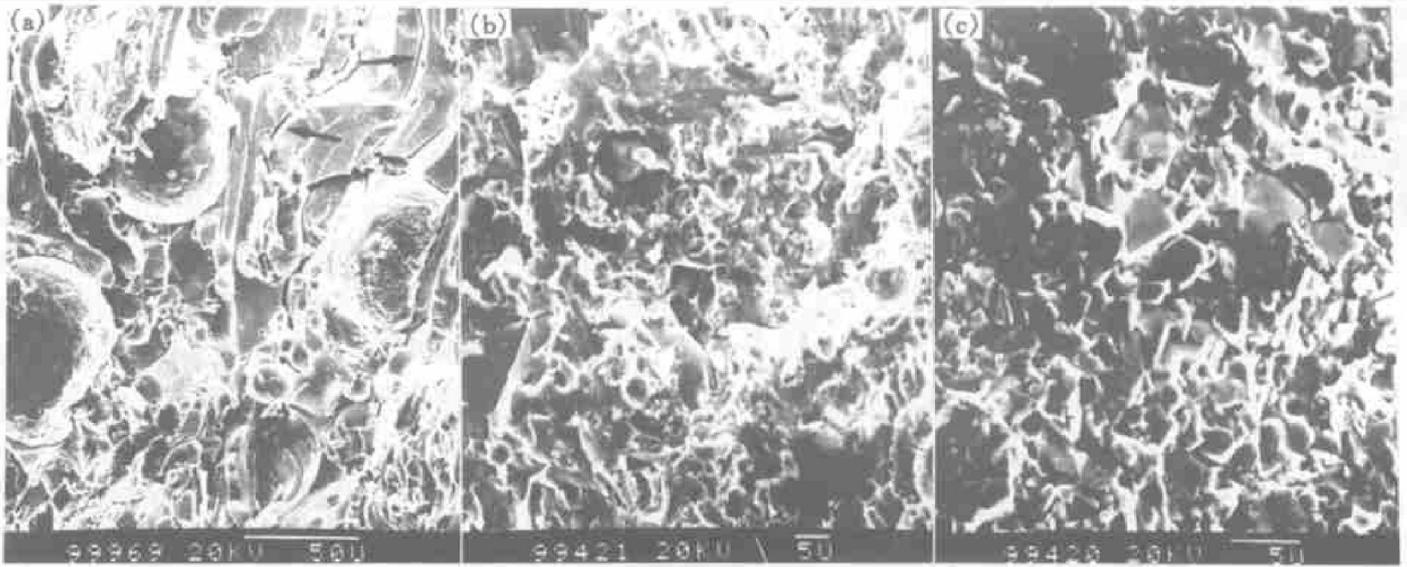


图4 Ni基WC型自熔合金涂层的断口形貌

Fig. 4 Fracture surface morphologies of WC+ Ni base self-fluxing alloy coating

(a) —Ni base alloy component in plasma sprayed coating;

(b) —Ni base alloy component; (c) —WC component in remelted coating

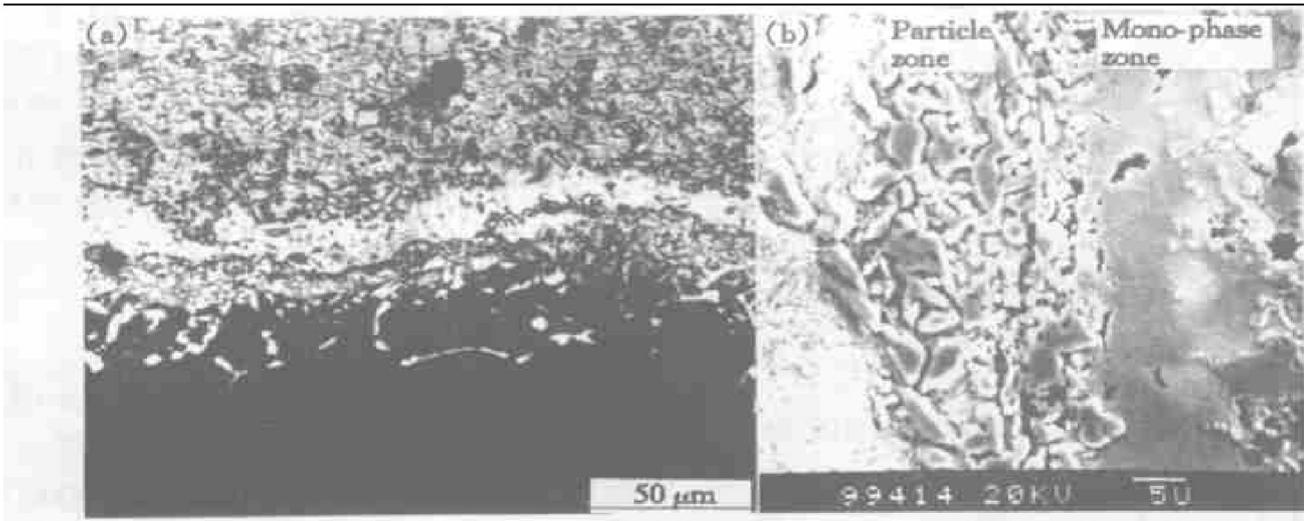


图5 Ni基WC型自熔合金重熔层与38CrMoAl基材的结合界面形貌

Fig. 5 Coherent interface morphologies between remelted coating and steel substrate

(a) —Optical photograph; (b) —SEM photograph

为涂层成分沿晶界向钢基材内部扩散。

表1 炉熔Ni基WC型合金涂层与38CrMoAl
基材结合界面区域各组织的成分

Table 1 Composition of interface zones between
remelted coating and steel substrate
(mass fraction, %)

Element	Ni	Cr	Fe	Si	Al	Mo
Steel substrate	0.91	1.37	96.78	-	0.43	0.52
Particles zone	6.33	3.91	89.40	-	-	0.35
Mono-phase zone	69.01	3.38	21.33	5.16	1.11	-
Coating	67.64	7.03	19.89	5.44	-	-

与等离子喷涂态相比,重熔处理后,涂层的组织形貌有了根本性的改变,主要表现在两个方面:

1) 涂层的一体化与均匀化。在喷涂态,涂层为粒子相互搭接堆积构成的层状结构,且组织分布不均匀,经重熔处理后,涂层粒子间相互熔合,消除了层状界面,并在浓度梯度驱动下发生金属原子迁移,使涂层成分趋于均匀分布,形成致密结晶组织。2) 涂层与基体结合冶金化。在喷涂态,涂层与基体以机械咬合结合为主,其结合强度不高;重熔处理后,涂层与基体形成冶金结合,并有成分的扩散。重熔处理使涂层的强韧性得以显著改善,这种由韧性相+硬质相形成的复合结构是非常适合耐磨需要的,使涂层既具有较好韧性,又具有较高的强度和硬度,这一点已被磨损试验所证实。在滚动磨损试验条件下,重熔涂层可承受245 N 载荷60 h以

上不剥落, 而喷涂层在 245 N 载荷下数小时后即发生剥落。

3 结论

1) 经炉熔处理后, 涂层由喷涂态的富含孔隙、未熔颗粒的层状结构转变为致密的结晶组织结构, 部分 WC 颗粒被 Ni 基合金包覆, 使两者间形成更为紧密的结合, 涂层与基材由机械咬合结合转变为冶金反应扩散结合。

2) 涂层的相组成在重熔前后变化不大, 主要由 γ -Ni 固溶体相和 Ni₃B(Ni₂B), Cr₃B(Cr₂B), Ni₃Si(Ni₅Si₂), WC 硬质相等组成。由于等离子喷涂是一种快速凝固工艺, 在涂层中形成部分非晶相, 经重熔处理后, 非晶相完全晶化。

3) 重熔处理使涂层的强韧性和涂层与基材的结合强度得以显著改善, 这种由韧性相+ 硬质相形成的复合涂层结构是非常适合耐磨需要的。

[REFERENCES]

- [1] JIE Xiao-hua(揭晓华) and MAO Zhi-yuan(毛志远). Ni-Cr-B-Si 等离子喷涂层加热重熔后的组织与性能 [J]. Metal Heat Treatment(金属热处理), 1996, 8: 15 - 17.
- [2] CHEN Rong-xian(陈荣仙), HOU Huo-ran(侯霍然), ZHU Wei-han(朱维翰), et al. 喷焊(涂) 层厚度及其后

处理与组织性能关系的研究 [J]. Materials Engineering(材料工程), 1994, 8/9: 41.

- [3] LIN Peng(林 鹏). 不同重熔方式对表面涂层显微组织的影响 [J]. Surface Engineering(表面工程), 1995 (1): 17.
- [4] QIU Chang-jun(邱长军). 热喷涂自熔合金的炉内重熔工艺 [J]. Welding(焊接), 1996, 12: 8- 9.
- [5] MAO Rong-min(毛荣敏). 自熔合金喷涂重熔新工艺—高频重熔技术研究 [J]. Materials for Mechanical Engineering(机械工程材料), 1992, 16(6): 40- 43.
- [6] LI Qiang(李 强), WANG Fu-chi(王富耻), LEI Ting-quan(雷廷权), et al. 激光熔敷 Ni-Cr-B-Si-C 合金的组织及其摩擦磨损特性 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(2): 201.
- [7] LIANG Gong-ying(梁工英), LI Cheng-lao(李成劳), SU Jun-yi(苏俊义), et al. 铝合金激光熔敷处理等离子涂层的显微组织 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(1): 28.
- [8] Heinze M. Wear resistance of hard coatings in plastics processing [J]. Surface and Coatings Technology, 1998 (105): 38- 44.
- [9] LIU Ying-jun(刘英俊), HUANG Jian-sheng(黄建生), LIU Liang(刘 亮), et al. 粉煤灰微珠填充 PVC 树脂的挤出加工中螺杆磨损失重的研究 [J]. Plastics(塑料), 1989, 18: 29- 33.
- [10] ZHAO Wen-zhen(赵文轸). 自熔合金覆层工艺研究 [J]. Materials for Mechanical Engineering(机械工程材料), 1996, 20(4): 13- 22.

Influence of remelting in furnace on microstructure of plasma sprayed WC+ Ni base self-fluxing alloy coating

XIANG Xing-hua, LIU Zheng-yi, CHEN Kang-nian, LI Shang-zhou
(Department of Electro-Mechanical Engineering, South China University of Technology,
Guangzhou 510640, P. R. China)

[Abstract] The WC+ Ni base self-fluxing alloy coating was fabricated by plasma spraying and then remelted in furnace. The results show that, after being remelted, the coating's morphology changes from laminar structure containing some pores and unmelted particles to dense crystal structure, and the adhesion between coating and substrate transforms from mechanical combination to chemical metallurgical reaction combination, so the coating's cohesive strength and adhesive strength are improved remarkably. The remelted coating consists of γ -Ni, Ni₃B(Ni₂B), Cr₃B(Cr₂B), Ni₃Si(Ni₅Si₂) and WC phases that are alike the one of plasma sprayed coating. A little amorphous phase lies in the plasma sprayed coating due to the rapid solidification process, and the amorphous crystallizes after remelting process.

[Key words] self-fluxing alloy coating; plasma spraying; remelting process; microstructure

(编辑 袁赛前)