

热喷涂 FeCrAl/WC 涂层的组织和高温冲蚀行为

田保红¹, 徐滨士², 马世宁², 胡军志², 张伟², 李诗卓³

(1. 河南科技大学 材料学院, 洛阳 471003; 2. 装甲兵工程学院 材料系, 北京 100072;

3. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110015)

摘要: 采用粉芯丝材和高速电弧喷涂技术制备高温氧化环境下抗冲蚀磨损 FeCrAl/WC 涂层。用扫描电子显微镜、能谱仪和 X 射线衍射仪对 FeCrAl/WC 涂层的组织、成分和涂层表面冲蚀磨损形貌进行了分析。用自制的高温冲蚀磨损试验机对 FeCrAl/WC 涂层在不同温度、攻角下的冲蚀磨损性能进行了测试。结果表明, 高速电弧喷涂 FeCrAl/WC 涂层具有颗粒增强复合材料的层状组织特征。450 °C 以下, FeCrAl/WC 涂层均呈现韧性冲蚀行为; 90° 攻角时不同温度以及 650 °C 时不同攻角对 FeCrAl/WC 涂层的冲蚀行为影响不大。温度高于 350 °C, FeCrAl/WC 涂层具有良好的全攻角冲蚀磨损抗力, 650 °C 棱角状石英磨粒冲蚀条件下, FeCrAl/WC 涂层的冲蚀磨损抗力为 20g 钢的 1.94~2.03 倍。探讨了 FeCrAl/WC 涂层高温冲蚀磨损机理。

关键词: 热喷涂; FeCrAl/WC 涂层; 高温冲蚀; 攻角

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2004)03-75-04



田保红

0 序 言

FeCrAl 合金在氧化性气氛中和含硫气氛中具有良好的耐蚀性能, 因而广泛用于电加热元件材料^[1]。瑞典的 Gustafsson^[2]首次将 Fe—22Cr—6Al 合金热喷涂层用于锅炉管道的热腐蚀防护, 取得了较好效果, 国内也有将 FeCrAl 合金和高速电弧喷涂技术用于电厂煤粉燃烧锅炉水冷壁管道的热腐蚀防护的报道^[3,4]。有鉴于此, 文中采用复合材料设计原理设计了新型 FeCrAl/WC 涂层体系和相应的涂层材料, 一方面以 FeCrAl 作为涂层合金基体, 充分发挥 Fe-CrAl 合金的优异高温抗氧化性能, 另一方面, 在 Fe-CrAl 合金基体中添加一定数量的 WC 陶瓷硬质相, 以提高其高温冲蚀磨损性能。

1 试验方法

热喷涂材料为 FeCrAl/WC 粉芯丝材, 试样基体材料为 20g 锅炉钢。

涂层制备采用 HAS-01 型高速电弧喷涂设备, 工艺参数为: 喷涂电压为 32V, 喷涂电流 120~180A, 喷涂距离 250~300 mm, 雾化压力 0.40~0.43

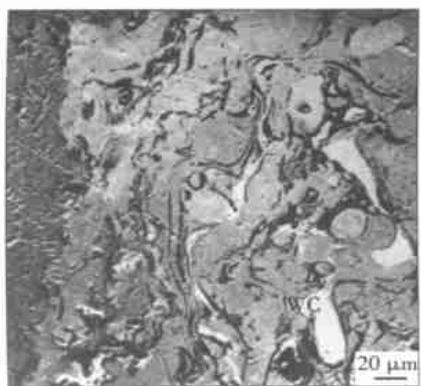
MPa。涂层组织、微区成分分析和涂层表面冲蚀磨损形貌观察分别在 CSM-950 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 TRACOR Northern 型能谱仪 (EDS) 上进行。涂层相结构分析在 D/max-RB 型 X 射线衍射仪 (XRD) 上进行。高温冲蚀磨损试验在 GW/CS-MS 装置上参照 ASTM G 76-95 标准进行, 试样尺寸和试验条件同文献[5]。

2 试验结果与分析

2.1 显微组织

FeCrAl/WC 复合涂层截面组织如图 1 所示, 整个涂层仍呈现层状组织特征, 涂层—基体界面结合良好, 不规则颗粒状 WC 硬质相分布在合金基体上, 黑色颗粒状或膜状氧化物分布在扁平颗粒之间。涂层的高倍 SEM 分析和能谱成分分析表明白亮色颗粒为 WC 硬质相, 边缘亮而中间发暗的颗粒为 Al₂O₃。

FeCrAl/WC 涂层的化学成分的能谱分析结果为 (质量分数, %): Cr 20.70, Al 3.47, W 13.15, Ni 2.81, O 7.75, C 0.78, Fe 余量, 表明添加硬质相的 FeCrAl/WC 涂层在高速电弧喷涂过程中形成了较多的氧化物夹杂, 这与涂层形貌的 SEM 分析结果一致, 这是以压缩空气作为雾化气体进行热喷涂所不可避免的。



(a) 涂层显微组织

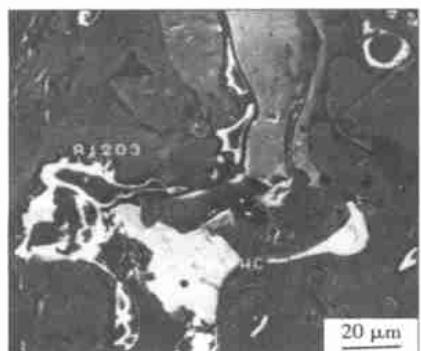
(b) 涂层中 WC 和 Al₂O₃ 粒子形态

图 1 FeCrAl/WC 复合涂层截面组织(SEM)

Fig. 1 Typical structure of HVAW sprayed
FeCrAl/WC coating

FeCrAl/WC 涂层喷涂态的 XRD 谱示于图 2, 结果表明涂层合金基体为 FeCr 固溶体, 第二相为 WC、W₂C 和 (FeCr)₂O₃ 氧化物夹杂。由于 Al₂O₃ 含量较低和分布不均匀, XRD 未能检测出。

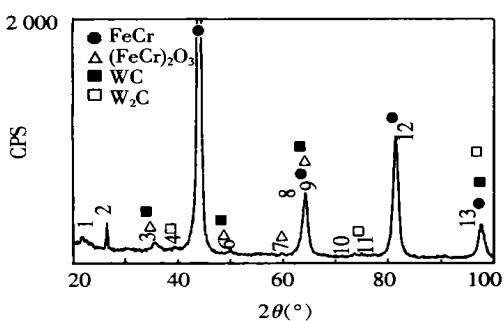


图 2 FeCrAl/WC 涂层的 XRD 谱(喷涂态)

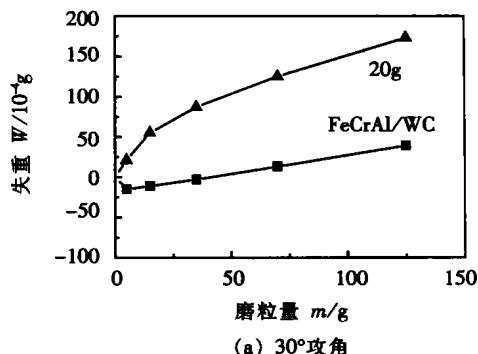
Fig. 2 XRD spectra of FeCrAl/WC coatings(as sprayed)

2.2 高温冲蚀磨损性能

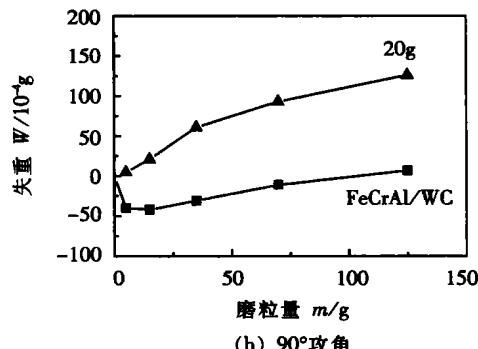
2.2.1 磨粒量的影响

图 3 为 650 °C 和 30°、90° 攻角下磨粒量与涂层累计冲蚀失重量的关系曲线, 从图可以看出, 无论 30°

斜射冲击还是 90° 垂直冲击, FeCrAl/WC 复合涂层和 20g 锅炉钢的冲蚀曲线均由非线性段和线性段两部分组成。涂层的初始冲蚀曲线表现为增重, 这是高温氧化环境下涂层合金表面氧化和少量磨粒嵌入涂层表面引起的。冲蚀进入线性阶段, 涂层的冲蚀失重量与磨粒量成正比, 表明冲蚀磨损进入稳定阶段, 即氧化膜的生长速率与其在棱角状磨粒冲击下的碎裂、剥落, 以及涂层合金材料的冲蚀流失速率达到动态平衡。不同冲蚀攻角条件下, 复合涂层的冲蚀磨损抗力均高于 20g 锅炉钢。



(a) 30° 攻角



(b) 90° 攻角

图 3 FeCrAl/WC 涂层 650 °C 冲蚀失重量与磨粒量的关系

Fig. 3 Erosion mass loss of FeCrAl/WC coatings
with mass of erodent at 650 °C

2.2.2 温度的影响

温度对不同攻角条件下 FeCrAl/WC 涂层的稳态冲蚀率的关系曲线如图 4 所示。30° 攻角冲击时, 随温度升高, 涂层的稳态冲蚀率呈现平“S”形的变化规律, 这种变化规律是涂层在磨粒以较高速度冲击载荷作用下, 涂层力学性能和表面状态、结构综合作用的结果。温度 ≤ 350 °C, 随温度升高涂层合金的屈服强度下降, 塑性改善, 按照 Levy 的“片屑”冲蚀机理, 只有当冲蚀磨损表面亚表层的严重塑性变形达到临界程度时, 表面才呈现片屑剥落^[6]。Levy 等^[7]认为温度的升高提高了这种塑性变形的临界值, 加之加工硬化程度的下降, 降低了冲蚀表面的挤压、锻造和片屑的断裂倾向, 表现出冲蚀率低于室

温, 这与文中实验结果一致。而后随着温度的继续升高, 涂层合金的冲击断裂强度下降, 导致冲蚀率上升。当温度 $\geq 450^{\circ}\text{C}$, 在温度、氧化性气氛, 以及磨粒冲击的“热效应”和“活化效应”的共同作用下, 涂层中 Cr、Al 等活泼合金元素发生选择性氧化, 在涂层表面形成高硬度的致密氧化膜, 减轻了磨粒的侵入, 使冲蚀率降低。另外涂层中 WC、W₂C 硬质相和氧化物夹杂对磨粒侵入和微切削的抵抗作用也有利于复合涂层高温冲蚀抗力的提高。在温度 650 °C 和攻角 30° 和 90° 条件下, FeCrAl/WC 涂层的相对耐磨性分别为 20g 锅炉钢的 2.03 倍和 1.94 倍。

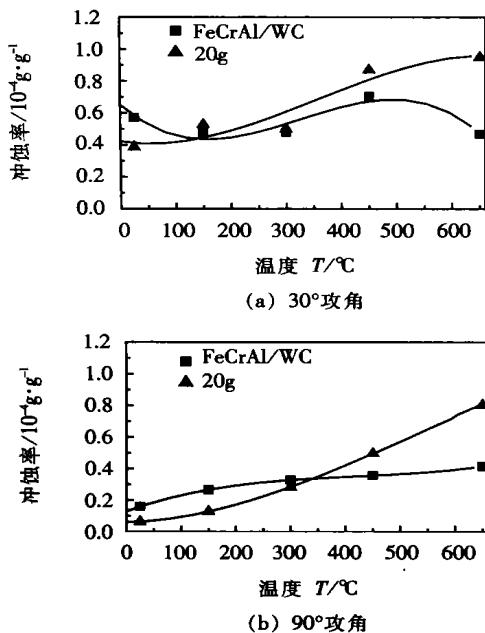


图 4 温度对 FeCrAl/WC 涂层稳态冲蚀率的影响

Fig. 4 Steady erosion rate of FeCrAl/WC coatings with temperature

2.3 FeCrAl/WC 涂层高温冲蚀机理分析

从图 4b 可以发现 FeCrAl/WC 涂层的 90° 稳态冲蚀率随温度升高均呈缓慢增加趋势, 温度 $\geq 350^{\circ}\text{C}$, FeCrAl/WC 涂层的冲蚀率均低于 20g 钢, 表明 FeCrAl/WC 涂层在温度 350 °C 以上抗垂直冲蚀磨损能力较强。

FeCrAl/WC 涂层在温度 650 °C 和攻角 30° 条件下冲蚀表面的 XRD 结果示于图 5, 结果表明涂层冲蚀表面形成了尖晶石结构的 FeCr₂O₄ 和(FeCr)₂O₃ 氧化膜。含有 FeCr₂O₄ 尖晶石氧化物的复合氧化膜的形成是较高温度下 FeCrAl/WC 涂层抗冲蚀磨损的主要原因之一。

温度 650 °C 不同攻角条件下 FeCrAl/WC 涂层

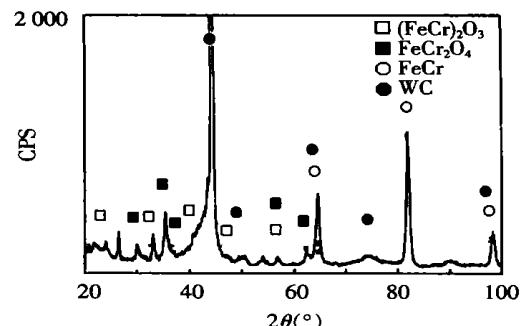


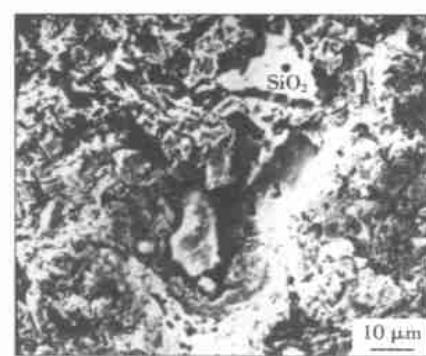
图 5 FeCrAl/WC 涂层 650 °C 和 30° 攻角冲蚀表面的 XRD 谱

Fig. 5 XRD spectra of eroded surface of FeCrAl/WC coating

冲蚀表面的 SEM 形貌如图 6 所示。从图 6a 可以看出, 30° 攻角条件下, WC 硬质相有效地抵抗了石英磨粒的连续切削和斜射冲击, 试样表面磨粒微切削和犁削迹象明显, 但无明显的氧化膜碎裂和剥落痕迹, 其中 WC 硬质相在磨粒冲击下已经产生微裂纹, 并有小块剥落, 其余大部分与基体仍结合良好。90° 攻角冲击时, FeCrAl/WC 表面为冲击坑和氧化膜所覆盖 (图 6b), 氧化膜无明显开裂现象, 冲击坑附近



(a) 攻角 30°



(b) 攻角 90°

图 6 温度 650 °C 不同攻角条件下 FeCrAl/WC 涂层冲蚀表面的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM morphology of eroded surface of FeCrAl/WC coatings at 650 °C

未观察到氧化膜的明显剥落迹象, 表明 FeCr_2O_4 尖晶石复合氧化膜和涂层表面结合良好, 同时具有较高的热塑性变形能力, 可以和涂层基体合金在磨粒冲击载荷作用下一起发生塑性流变, 因此具有良好的保护作用, 表现为涂层具有较低的稳态冲蚀率。可见, FeCrAl 基合金复合涂层的良好高温氧化抗力和抗氧化膜剥落能力是其高温冲蚀磨损抗力改善的主要原因。

3 结 论

(1) 高速电弧喷涂 FeCrAl/WC 涂层由 FeCr 固溶体, $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$ 硬质相、少量 $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ 和 Al_2O_3 等相组成, 具有颗粒增强复合材料的组织特征。

(2) 450°C 以下, FeCrAl/WC 涂层均呈现韧性冲蚀行为, 90° 攻角时的温度和 650°C 时的攻角对 FeCrAl/WC 涂层的冲蚀行为影响不大。

(3) 温度高于 350°C , FeCrAl/WC 涂层具有良好的全攻角冲蚀磨损抗力, 650°C 棱角状石英磨粒冲蚀条件下, FeCrAl/WC 涂层的冲蚀磨损抗力为 20 g 钢的 $1.94 \sim 2.03$ 倍; 较高温度下, 涂层表面形成尖晶石型与基体结合牢固的复合氧化膜是其高温冲

蚀磨损抗力提高的主要原因。

参考文献:

- [1] 朱日彰, 卢亚轩. 耐热钢和高温合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 154~155.
- [2] Gustafssons. Thermal coatings as corrosion protection in boilers[A]. Advances in Thermal Spraying[C]. Proceedings of ITSC 86. Montreal: The Welding Institute of Canada, 1986; 19~28.
- [3] 徐滨士, 马世宁, 李长青. 几种电弧喷涂涂层抗热腐蚀性能研究[J]. 中国表面工程, 1998, 11(2): 14~19.
- [4] 田保红, 徐滨士, 马世宁, 等. 高速电弧喷涂不锈钢涂层的旋转回归试验研究[J]. 焊接学报, 2000, 21(2): 77~80.
- [5] 田保红, 徐滨士, 马世宁, 等. 高速电弧喷涂 $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ 复合涂层高温冲蚀行为研究[J]. 中国表面工程, 2000, 13(1): 22~26.
- [6] 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. 185~186.
- [7] Levy A V. Solid particles erosion and erosion-corrosion of materials [M]. Ohio: ASM International Materials Park, 1995.

作者简介: 田保红, 男, 1967 年生, 工学博士, 副教授。获河南省科技进步二等奖 3 项, 中国有色金属工业总公司科技进步二等奖 1 项。发表学术论文 30 余篇。

Email: tianbh@mail.haust.edu.cn