

不同喷涂方法制备马氏体不锈钢涂层组织性能对比

金 国^{1,2}, 徐滨士², 王海斗², 李庆芬¹, 魏世丞²

(1 哈尔滨工程大学 生物医学材料与工程研究中心, 哈尔滨 150001;
2 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)



金 国

摘 要: 采用电热爆炸定向喷涂和高速电弧喷涂技术, 分别制备了 3Cr13 不锈钢涂层。使用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线能谱仪(EDAX)、X 射线衍射仪(XRD)和纳米压痕仪等分析了两种涂层的组织形貌、元素分布、相结构、纳米硬度和弹性模量等。结果表明, 电热爆炸定向喷涂层比高速电弧喷涂层更致密; 前者氧化现象不明显, 而后者较明显; 前者与基体主要是冶金结合, 而后者主要为机械结合; 前者的纳米硬度和弹性模量分别达到了 10.3 GPa 和 237.8 GPa, 高于后者的 7.6 GPa 和 183.3 GPa。
关键词: 电热爆炸定向喷涂; 高速电弧喷涂; 3Cr13 涂层; 组织; 性能
中图分类号: TG174 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2006)08-039-04

0 序 言

现代高新技术(尤其是工业机械、电子技术等)的发展, 对高性能涂层制备技术提出了更高的要求, 所制涂层需同时具有高硬度、高耐磨性、优良的耐蚀性等^[1]。新兴的电热爆炸定向喷涂(EEDS)技术就是这样一种制备高性能涂层的热喷涂技术^[2~4]; 通过对金属丝施加瞬间直流高电压, 形成高电流密度, 使其爆炸, 粒子高速喷向基体表面, 急剧冷却, 形成高性能涂层。目前该技术还处于探索阶段, 有待于开展深入的工作。

高速电弧喷涂(HVAS)技术是一种应用广泛的传统热喷涂技术^[5], 它具有成本低、效率高、涂层质量可靠、操作方便、适应性强等优点, 因而应用日趋广泛。

以在耐磨、防腐方面常用的 3Cr13 不锈钢为研究对象, 分别采用电热爆炸定向喷涂和高速电弧喷涂两种喷涂方法制备涂层, 并借助扫描电镜、X 射线衍射仪、纳米压痕仪等分析测试手段对涂层的组织和性能进行了对比。

1 试验方法

基体材料为 45 钢, 电热爆炸定向喷涂材料为 0.2 mm×5 mm×80 mm 的 3Cr13 不锈钢薄片, 采用

课题组自行设计的喷涂装置^[4]进行喷涂, 经优化的喷涂工艺参数为大气环境, 电容器放电电压为 4 850 V, 涂层总厚度为 100~120 μm; 高速电弧喷涂材料为 φ3 mm 的 3Cr13 不锈钢丝材, 使用 HAS-02 型高速电弧喷枪进行喷涂, 喷涂前对试样的喷涂面进行喷砂处理, 经过优化的喷涂工艺参数为电压 32 V, 电流 180 A, 空气压力 0.43 MPa, 喷涂距离 300 mm, 涂层厚度 0.2 mm。

采用 Philips Quant200 型扫描电子显微镜(SEM)观察涂层试样横截面的显微组织形貌; 采用 Genesis 型能谱仪(EDAX)分析涂层的化学成分分布; 采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析涂层的相组成; 采用英国 Micro Materials 公司生产的 Nano Test 600 型纳米多功能测试仪, 通过纳米压痕法测量涂层的纳米硬度和弹性模量。试验中每个压痕由 3 步组成: 加载; 在最大载荷处持续加压 60 s; 卸载。整个过程的位移—载荷曲线由仪器自动记录, 该曲线包含了纳米硬度和弹性模量测量所需的信息^[6~8]。其它试验参数为初始载荷 0.03 mN, 最大载荷 15 mN, 加载和卸载速率均为 0.03 mN/s。

2 结果及分析

2.1 涂层的显微组织和相结构

电热爆炸和高速电弧喷涂 3Cr13 不锈钢涂层的组织如图 1 所示。图 1a 是电热爆炸定向喷涂层的截面照片, 由图可知, 涂层均匀致密, 无明显的层状

收稿日期: 2005-07-18
基金项目: 国家 863 高技术研究发展计划资助项目(2003AA331130)

结构^[9]。涂层如此致密主要是由于喷射体(气体、金属蒸汽及熔融粒子的混合物)的速度可达 3 000 ~ 4 500 m/s^[3],远高于传统热喷涂粒子的极限速度 1 500 m/s;由于 45 钢导热系数大,熔融粒子在到达常温基体表面的沉积过程中,快速凝固;同时高温高速的熔融粒子撞击已形成的涂层颗粒时,由于热传递以及动能转化成的热能,使得一定厚度区域内的涂层颗粒发生再熔化,再凝固,如此不断叠加,就形成了致密的涂层^[10]。图 1b 是高速电弧喷涂涂层的截面照片,由图可知,涂层主要由扁平颗粒、氧化物膜及孔隙等组成,涂层较均匀、较致密,有明显的层状结构。层状结构是由电弧喷涂涂层形成特点决定的:雾化熔滴颗粒较大(尽管其熔滴平均直径仅为普通喷涂枪雾化粒子的 1/3~1/8),颗粒速度不够高(尽管其熔滴飞行速度达 300 m/s 左右),喷涂距离远,到达基体前,其表面已发生部分凝固,到达基体后,撞击基体发生变形、进一步凝固形成扁平颗粒,且各颗粒之间(同一层以及前一层与后一层)存在固相膜,这样不断叠加,就形成了层状结构。

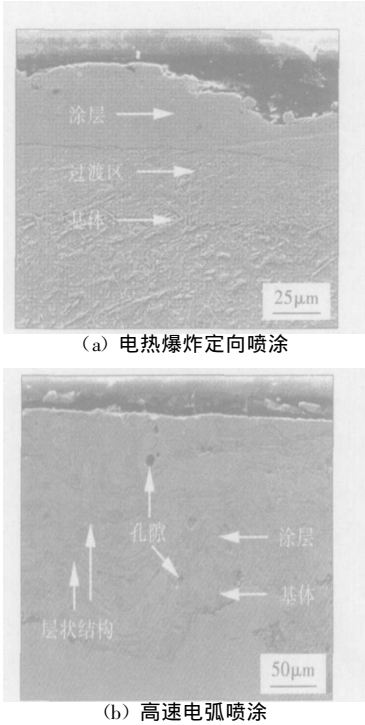


图 1 3Cr13 涂层的截面照片
Fig. 1 Cross-sectional micrographs of 420 coatings

电热爆炸和高速电弧喷涂 3Cr13 不锈钢涂层的相结构如图 2 所示,可见电热爆炸定向喷涂层主要是由 Fe—Cr 和 α—Fe 等相组成,氧化物衍射峰不明显;而高速电弧喷涂层主要是由 Fe—Cr, α—Fe, Fe₃O₄ 和 FeO 等相组成,氧化物衍射峰较明显。喷涂过程中的氧化行为主要决定于喷涂颗粒的温度、

高温停留时间和颗粒飞行过程中的氧化性环境。在电热爆炸定向喷涂过程中,尽管熔融粒子的温度较高,但由于喷涂过程是在自身爆炸的气体中完成,且熔滴粒子的飞行速度快,喷涂距离短,所以熔滴粒子的氧化较少;而在高速电弧喷涂过程中,由于其喷涂距离远、速度慢,所以熔滴处在氧化性环境(压缩空气)中的时间长,在雾化飞行过程中熔滴表面发生氧化。氧化膜的存在,减弱了涂层的内聚强度(扁平颗粒之间的结合强度)。避免或减少熔滴的氧化,可以提高涂层的内聚强度。

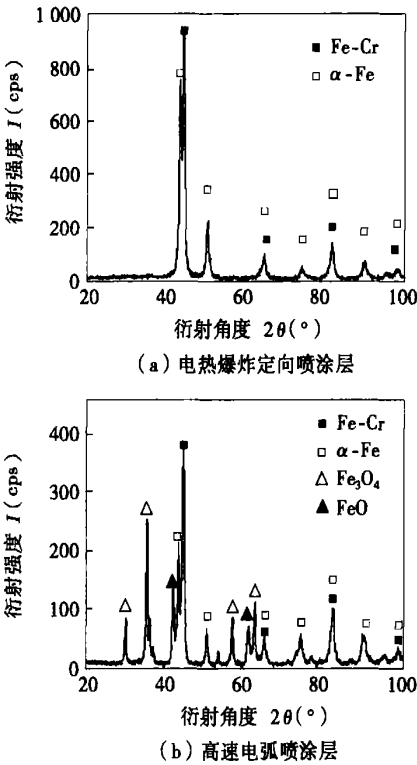


图 2 3Cr13 涂层 X 射线衍射结果

Fig. 2 XRD patterns of 420 coatings

孔隙是热喷涂涂层一个重要的结构特征,孔隙率的大小将直接影响涂层的结合强度、耐腐蚀性能、抗氧化性能和耐磨损性能。孔隙主要由以下三种方式形成:(1)氧化物膜与扁平颗粒的线膨胀系数不同,在冷却后其间出现缩孔;(2)扁平颗粒流变能力较差,在其间形成间隙;(3)熔滴在高温时吸收溶解的氧、氮等气体,在冷却后逸出,形成气孔。熔滴的过热度越大、粘度越小、冲击速度越大,则孔隙率越小,涂层越致密。涂层中的氧化物含量对涂层的性能也有重要影响。

总之,涂层的孔隙率和氧化物含量与熔滴温度、尺寸、飞行速度、飞行距离以及与空气的作用程度等因素有关,由于电热爆炸定向喷涂的熔滴温度高、颗粒细、速度快、距离短,且是在自身爆炸的气氛中飞

行, 所以其孔隙较少, 涂层的氧化物含量也比高速电弧喷涂的少。

2.2 涂层的界面结合

电热爆炸定向喷涂和高速电弧喷涂 3Cr13 不锈钢涂层过渡区截面放大照片如图 3 所示。从图 3a 可以看出, 电热爆炸定向喷涂层与基体之间有一过渡区, 该区与涂层和基体均结合得很好; 涂层区有少量的孔隙和氧化物; 涂层区和结合区的结构均致密。从图 3b 可以看出, 高速电弧喷涂层与基体结合得较好; 涂层区有少量的孔隙, 氧化物含量较多, 主要分布在层片间。

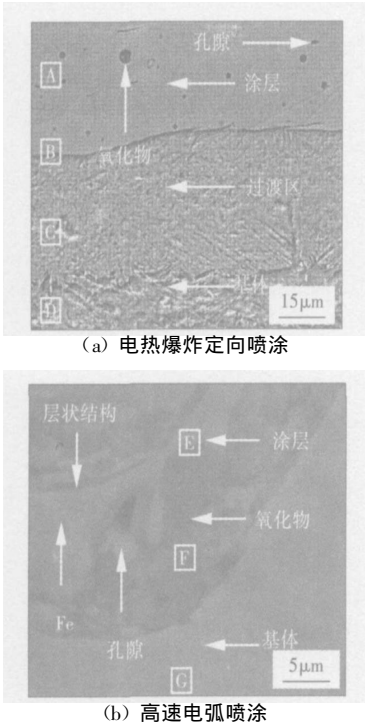


图 3 3Cr13 涂层过渡区 SEM 照片
Fig. 3 SEM image of transition zone

电热爆炸定向喷涂和高速电弧喷涂 3Cr13 不锈钢涂层过渡区能谱分析 (EDAX) 结果分别见表 1 和表 2。可以看出, 电热爆炸定向喷涂层中, Cr 元素从涂层到过渡区, 再到基体, 扩散现象明显, 表明电热爆炸定向喷涂层与基体的结合主要为冶金结合; 高速电弧喷涂层中, Cr 元素扩散现象不明显, 表明高速电弧喷涂层与基体的结合主要为机械结合。

电热爆炸定向喷涂层与基体之所以能形成冶金结合是由于电热爆炸定向喷涂粒子温度高达 4 000 ℃, 速度高达 3 000~4 500 m/s, 且受其自身爆炸气氛的保护而很少发生氧化, 几乎达到沸点的粒子在与基体材料的碰撞过程中, 发生热传递, 同时, 粒子的动能转化为热能, 使得基体表面部分熔化, 在凝固过程中, 熔池及热影响区中由于浓度梯度的存

在, 必然会发生元素的互扩散, 且扩散距离较大, 达 10~20 μm。元素的互扩散形成冶金结合, 这对涂层结合强度的提高有重要作用。而高速电弧喷涂过程中喷涂粒子飞行速度较低、飞行时间较长, 同时处于压缩空气流中, 最表层较容易发生氧化, 且在到达基体表面前部分凝固形成固体氧化膜, 这严重影响了喷涂粒子与基体的接触, 进而影响了两者的热传递, 使得基体表面重熔较难, 所以高速电弧喷涂层与基体较难达到冶金结合, 而主要形成机械结合。

表 1 电热爆炸定向喷涂 3Cr13 涂层能谱分析(质量分数, %)
Table 1 EDAX results of EEDS 420 coatings

区域	Fe	Cr	C	O
A	84.88	12.23	2.57	0.32
B	90.75	4.53	3.17	1.55
C	96.22	1.69	1.24	0.85
D	98.39	0.35	1.02	0.24

表 2 高速电弧喷涂 3Cr13 涂层能谱分析(质量分数, %)
Table 2 EDAX results of HVAS 420 coatings

区域	Fe	Cr	C	O
E	85.01	11.98	2.34	0.67
F	56.40	16.54	1.65	25.41
G	98.74	0.12	0.83	0.31

2.3 涂层的纳米力学性能

图 4 为涂层的纳米压痕测试曲线, 可以看出, 在加载过程中, 随着载荷的增加, 位移增加; 在最大载荷处保持一段时间后, 位移达到最大 h_{\max} ; 在随后的卸载过程中, 随着载荷的减少, 位移减小, 但卸载完毕后, 仍然有一定的残余位移 h_f ; 且 $h_{A, \max}$ 比 $h_{B, \max}$ 小, $h_{A, f}$ 也比 $h_{B, f}$ 小, 即电热爆炸定向喷涂层最大位移和残余位移均比高速电弧喷涂层的小, 说明电热爆炸定向喷涂层抗变形能力较好, 硬度较高, 弹性模

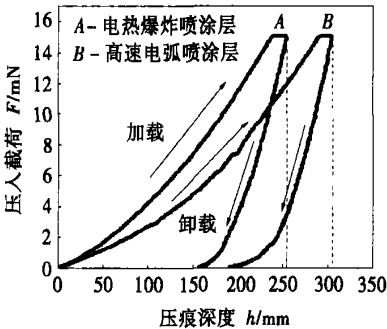


图 4 3Cr13 涂层的纳米力学性能
Fig. 4 Nano-mechanical properties of 3Cr13 coatings

量较大。根据加卸载曲线计算得电热爆炸定向喷涂层的硬度和弹性模量分别为 10.3 GPa 和 237.8 GPa; 高速电弧喷涂层的硬度和弹性模量分别为: 7.6 GPa 和 183.3 GPa。结果表明, 电热爆炸定向喷涂层的硬度和弹性模量均比高速电弧喷涂的高。这主要是由于电热爆炸定向喷涂层具有典型的快速凝固特征, 晶粒较细, 起到细晶强化的作用; 同时由于其喷涂速度快, 涂层内部各颗粒之间结合很好, 形成的涂层致密。

3 结 论

(1) 电热爆炸定向喷涂 3Cr13 涂层无明显的层状结构, 涂层致密; 高速电弧喷涂 3Cr13 涂层有明显的层状结构, 涂层较致密。

(2) 电热爆炸定向喷涂层主要是由 Fe—Cr 和 α —Fe 等相组成, 氧化现象较少; 而高速电弧喷涂层主要是由 Fe—Cr, α —Fe, Fe_3O_4 和 FeO 等相组成, 氧化现象较明显。

(3) 电热爆炸定向喷涂层与基体结合得很好, 且发现了元素的互扩散, 涂层与基体主要为冶金结合; 高速电弧喷涂层与基体结合得也较好, 涂层与基体主要为机械结合。

(4) 电热爆炸定向喷涂层的硬度和弹性模量分别为 10.3 GPa 和 237.8 GPa; 高速电弧喷涂层的硬度和弹性模量分别为 7.6 GPa 和 183.3 GPa。

致谢: 非常感谢华北电力大学刘宗德教授课题组在电热爆炸定向喷涂试样制备方面给予的帮助。

参考文献:

[1] 徐滨士, 朱绍华, 刘世参, 等. 表面工程与维修[M]. 北京: 机械工业出版社, 1996.

[2] Tamura H. Generation of a high-velocity jet in the electrothermal explosion of conductive ceramic powders [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1998, 7(1): 87—92.

[3] Tamura H. Zirconium boride and tantalum carbide coatings sprayed by electrothermal explosion of powders [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1997, 6(4): 463—468.

[4] 刘宗德, 安江英, 杨 昆, 等. 电爆炸高速喷涂新技术研究 [J]. 爆炸与冲击, 2001, 1(21): 17—20.

[5] Zhu Y L, Liao H L, Coddlet C, *et al.* Characterization via image analysis of cross-over trajectories and inhomogeneity in twin wire arc spraying [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 162(2—3): 301—308.

[6] Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments [J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(6): 1564—1583.

[7] Pharr G M, Oliver W C, Brotzen F R, *et al.* On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area and elastic modulus during indentation [J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(3): 613—617.

[8] Pharr G M. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation [J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 253(1—2): 151—159.

[9] Fang J C, Xu W J, Zhao Z Y. Arc spray forming [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 164—165(1): 1032—1037.

[10] Li L, Wang X Y, Wei G, *et al.* Substrate melting during thermal spray splat quenching [J]. Thin Solid Films, 2004, 468(1—2): 113—119.

作者简介: 金 国, 男 1977 年 12 月出生, 博士研究生, 助教。主要从事表面工程方面的研究工作, 发表论文 4 篇。

Email: jg97721@yahoo.com.cn.

pting human-simulation intelligent control (HSIC) of touch force.

Compared with PID controller, the experimental results show that the soft-force touch control strategy can obviously reduce the oscillating scope of touch force, shorten the time of touch force stabilizing and improve the operated capability of touch force during the remote welding teleteaching.

Key words: remote welding; touch sensing; human-simulation intelligent control; teleteaching; collision avoidance

Microstructure and properties of martensite stainless steel coating by different spraying methods

JIN Guo^{1,2}, XU Binshi², WANG Haidou², LI Qingfen¹, WEI Shicheng² (1. Center for Bio-medical Materials and Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China; 2. National Key Laboratory for Remanufacturing, Armored Forces Engineering Institute, Beijing 100072, China). p39—42

Abstract: The martensite stainless steel coatings were prepared on substrate of AISI 1045 steel with the electro-thermal explosion directional spraying (EEDS) technology and high velocity arc spraying (HVAS) technology. The microstructure, element distributions, phases, hardness and elastic modulus were analysed by means of scanning electronic microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDAX), X-ray diffraction (XRD) and nano-tester, respectively. Results showed that the coatings of EEDS are more compact than that of HVAS, and EEDS coatings possess higher nano-hardness and plastic modulus. The bond of EEDS coatings is a metallurgical bond, but that of HVAS coatings is a mechanical one.

Key words: stainless steel coating; EEDS; HVAS; microstructures; properties

Vacuum brazing between TiC/NiCr cermets and 1Cr13 stainless steel

WANG Quanzhao¹, LIU Yue¹, ZHANG Yuzheng², GUAN Dehui¹, BI Jing¹ (1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Northeastern university, Shenyang 110006, China). p43—46

Abstract: Firm joints were obtained between TiC/NiCr cermets and 1Cr13 stainless steel with CuMnNi and CuMnCo fillers by vacuum brazing. Effects of fillers and brazing parameters on mechanical properties and microstructures of brazed joints were investigated. Results revealed that the maximum shear strength of brazed joints (338MPa) can be achieved at 1050°C for 30min by the use of CuMnNi filler, and maximum value (274MPa) at 1050°C for 60min by the use of CuMnCo filler. Brazed joints are fractured on cermets near the side of fillers. Excellent mutual solution was the main reason of achieving firm brazed joints. SEM, XRD were used to evaluated the joint microstructures and fracture morphology.

Key words: TiC/NiCr cermets; 1Cr13 stainless steel; vacuum brazing; Cu alloy fillers

Visual sensing of P-GMAW penetration information from multiple view angles

YAN Zhihong, ZHANG Guangjun, GAO Hongming, WU Lin (State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China). p47—50

Abstract: Because the limit of welded structure, the penetration can only be detected from the topside of work piece in many circumstances. The shape regulations of full penetration for pulsed GMAG of thin plate were investigated, and some molten pool and weld bead characterized parameters for determining penetration were proposed based on the analysis of fusion metal volume. Viewed from various orientations, molten pool images had been clearly captured, and the performance of these view angles were investigated. The horizontal view method was analyzed for tube welding.

Key words: P-GMAW; full penetration; multiple view angles; visual sensing

Numerical analysis of arc in plasma arc welding

YIN Fengliang¹, HU Shengsun¹, ZHENG Zhenhai^{1,2}, Ma Li¹ (1. College of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. College of Material Science and Engineering, Hebei Technology University, Tianjin 300130, China). p51—54

Abstract: Three dimensions finite element mathematical model for the PAW arc was established by considering the effect of plasma gas and shielding gas. The temperature and velocity of the arc were simulated using ANSYS FEA software, as well as the distributions of arc pressure and current density at the anode surface. Compared with the TIG welding arc, the simulated results show that the temperature of the PAW arc is remarkably enhanced. The highest temperature is 30,000K at a current of 150A. The other distinct character of the PAW arc is that the arc velocity and pressure is much higher. The PAW arc can be dealt in a laminar incompressible state judged by the Mach number and the ratio of effective viscosity and dynamic viscosity.

Key words: PAW; arc; finite element; ANSYS; mathematical simulation

Young's modulus and interface fracture toughness of metal-base ceramic coatings

XU Lianying, JING Hongyang, HUO Lixing, ZHANG Yufeng (School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 30072, China). p55—58

Abstract: The Young's modulus is a specially important material parameter, which is often used in the fracture mechanics study on coating/substrate interface strength. A new two-side coated specimen in 3-point bend test was proposed based on compound beam theory. The Young's modulus of metal-base ceramic coating was measured through the two-side coated specimen and through the single-side coated specimen. The test results show the Young's modulus increases with rise of coating thickness. On one hand, the thicker the coating is, the more accurate the result is. On the other hand, increase of coating thickness results in the reduction of porosity.