

快冷熔覆法原位合成大厚度铁基非晶复合涂层的研究*

胡卫强^{1)†} 刘宗德¹⁾ 王永田¹⁾ 夏兴祥²⁾

1) (华北电力大学电站设备状态监测与控制教育部重点实验室, 北京 102206)

2) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2010年5月8日收到; 2010年6月10日收到修改稿)

通过水冷提高凝固速率及降低基体金属对熔覆层的稀释, 采用改进的钨极惰性气体氩弧熔覆的方法, 原位制备了大厚度(1—5 mm) Fe 基非晶/纳米晶复合涂层. 利用 X 射线衍射, 光学显微镜和透射电子显微镜对涂层成分和组织进行分析, 并测试了涂层的显微硬度. 结果表明, 采用快冷熔覆的方法可以制备出含有 50% 以上非晶含量的非晶/纳米晶复合涂层, 涂层内纳米晶颗粒表面被非晶过渡层包覆. 较厚涂层的显微硬度达到 1600 HV_{0.3}, 与基体为冶金连接, 有良好的结合强度及耐磨性. 非晶/纳米晶复合结构使得涂层与基体之间的过渡区具备较强的弹塑性, 提高了涂层的抗冲击性. 最后重点讨论了微观结构和性能之间的内在联系, 涂层内非晶相与纳米晶相的协同作用是造成涂层高硬度的主要原因.

关键词: 非晶, 涂层, 熔覆, 显微硬度

PACS: 71.23.Cq, 78.55.Qr, 81.07.-b

1. 引言

Fe 基非晶/纳米晶复合涂层作为一种新型的涂层材料, 具有优异的强度、耐磨损及耐腐蚀性能, 无论是作为功能梯度材料还是结构涂层材料, 在航空、航天、石油化工及电力等行业都有广阔的应用前景^[1—8].

国内外对 Fe 基非晶/纳米晶复合涂层的制备研究主要采用热喷涂和激光熔覆等手段^[9—16]. 较早期的 Fe 基涂层研究以超音速火焰喷涂和电弧喷涂等热喷涂工艺为主, 该法制备的涂层内部存在较多微小孔洞和裂纹, 结构不够致密均匀, 与基体之间主要为机械结合^[12, 13, 17], 结合强度偏低, 而且当涂层较厚时常从涂层/基体界面开裂剥离. 激光熔覆技术的特点是热源能量集中, 工件表面至内部温度梯度大, 熔覆层自冷却速率高^[18, 19], 能够制备出非晶含量较高的 Fe 基非晶/纳米晶复合涂层, 其耐磨、耐蚀性能较传统热喷涂非晶/纳米晶复合涂层

有很大改善. 然而, 激光熔覆工艺需要先预制合金粉末, 工序繁复, 同时由于其自身特点, 设备复杂, 运行和维护成本较高, 不适合实施现场在线作业.

钨极惰性气体氩弧 (TIG) 焊在设备制造和再制造领域应用普遍, 特点是设备简单, 操作和维护费用较低, 适合不同环境使用. 本文采用改进的 TIG 熔覆工艺, 通过调节熔覆工艺参数及辅助循环水冷却手段, 提高了熔覆金属的冷却速率, 降低基体对熔覆层稀释, 原位制备出一种高性能的大厚度 Fe 基非晶/纳米晶复合涂层, 并对涂层组织和性能进行了研究. 该工艺成本低廉, 自动化程度高, 适合在线作业, 满足大规模生产与维护的需求.

2. 实验方法

实验用基材为外径 57 mm, 壁厚 5 mm, 长 5000 mm 的 20 号钢管, 即目前火电厂普遍使用且急需表面防护的锅炉水冷壁管. 熔覆合金粉末为均匀混合粉末, 其名义成分为 (at%) Fe_{65.3}Cr_{11.5}Si_{2.1}Mn₁Nb_{1.5}

* 国家自然科学基金 (批准号: 10772066)、长江学者与创新团队发展计划 (批准号: PCSIRT0720)、中国华能集团公司科技计划 (批准号: HNKJ08-H30) 和新金属材料国家重点实验室开放基金 (批准号: 2010Z-02) 资助的课题.

† E-mail: wyt@ncepu.edu.cn

$B_{18.6}$, 粉末粒径范围 100—400 目, 纯度范围 98%—99.9%. 混合粉末用低碳钢箔包裹, 拉拔成直径为 2.0 mm 的丝材. 用 TIG 熔覆设备进行熔覆, 电弧电流为 165 A, 电弧电压为 19 V, 扫描速度为 15 mm/s. 为提高熔覆金属凝固速率及降低基体金属对熔覆层的稀释率, 在熔覆过程中, 基体钢管内部使用循环冷却水对熔覆层进行强制冷却. 每一次快冷熔覆可形成 1 mm 左右的涂层, 多次重复熔覆可形成较厚涂层. 实验工作原理如图 1 所示.

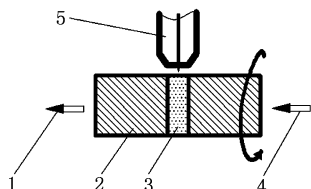


图1 辅助冷却 TIG 熔覆涂层工作原理图 1 为冷却水出, 2 为基体, 3 为熔覆层, 4 为冷却水进, 5 为焊炬

用带能谱仪的 JSM-6490LV 扫描电子显微镜 (SEM) 和光学显微镜 (OM) 观察涂层/基体结合面和涂层组织形貌, JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察熔覆层的组织结构特征, 用 X 射线衍射仪 (XRD) 对熔覆层进行物相分析. 熔覆层断面显微硬度在 DMH-2LS 显微硬度计上测量, 载荷为 300 g, 加载时间为 15 s.

3. 结果分析与讨论

图 2 为带有涂层的基体钢管的外观形貌图及截面图, 其中下图为从长达 5 m 的钢管中截取的 20 cm 长一段, 上图分别为带有厚度为 1 mm 涂层的钢管截面图及厚度为 5 mm 的涂层样块. 观察发现: 涂层均匀分布, 与基体结合致密, 没有孔洞和裂缝等结构缺陷. 图 3 和图 4 分别为距离涂层表层 0.4 mm 平面的 XRD 谱图和透射电子显微镜 (TEM) 照片. 由图 3 曲线 *a* 可以看出, 在 45° 和 65° 附近出现了强度较弱的对应于非晶相的漫散射包, 并叠加着明显宽化的衍射峰. 对衍射峰进行初步标定, 证实其为 α -(Fe,Cr) 和 Fe_2B . 图 3 曲线 *b* 为试样经过 $650^\circ C$ 退火处理 1 h 后的 XRD 谱图, 发现宽化的漫散包消失, 涂层中非晶相组织发生晶化^[20].

图 4(a) 为从距离涂层表层 0.4 mm 处取样的 TEM 照片, 图 4(b) 为图 4(a) 中无质量衬度区域的 HRTEM 及选区电子衍射照片. 高分辨照片呈现非

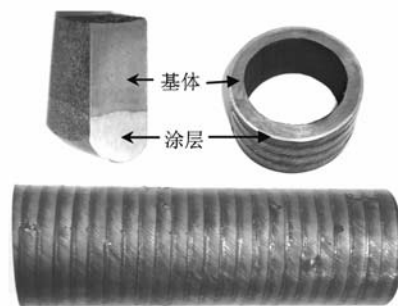


图2 带有涂层的 20 号钢管外观图及截面图

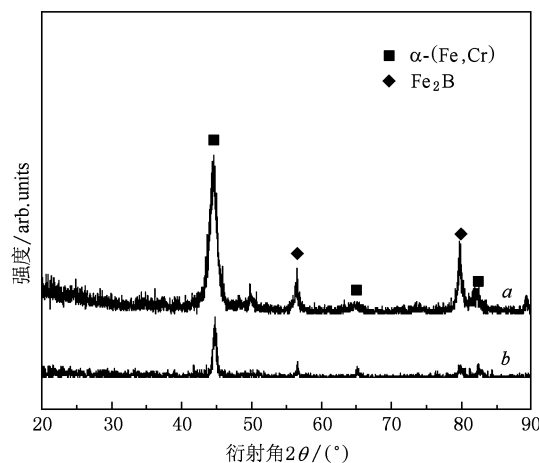


图3 涂层的 XRD 谱图 曲线 *a* 为退火前, 曲线 *b* 为退火后

晶态所特有的无序点状衬度, 结合图 4(b) 左下角电子衍射图中宽化的漫散晕环, 可以判断图 4(a) 中涂层由无质量衬度的非晶相和均匀弥散分布的纳米晶粒组成. 经大量采样统计, 非晶相所占的体积分数在 50% 左右, 晶粒呈棒状和不规则多边形特点, 棒状晶粒直径约为 100 nm. 结合 XRD 图谱, 非晶区域出现纳米晶粒的原因可能是 Fe_2B 形核及晶粒长大过程中释放结晶潜热, 使快速冷却熔体形成的非晶相发生纳米晶化, 短程有序结构转化为中程有序结构, 直至形成镶嵌于非晶相区域的纳米晶结构.

图 5 为复合涂层横截面的金相组织照片. 整个涂层横截面呈现网状树枝晶或等轴晶形貌, 在涂层/基体界面处有沿熔合线外延生长的柱状晶^[21,22]. 另外从涂层中间层、次表层到涂层表层, 平均二次枝晶臂间距不断变小, 组织逐渐细化. 图 5(a) 和 (b) 分别为涂层横截面中间区域经 $650^\circ C$ 退火前后的显微组织. 可以看到退火前组织为粒径均匀的树枝晶及花瓣状晶粒, 退火后涂层晶粒粗化. 从图 5(c) 涂层/基体界面形貌可以看出, 涂层和基体之间没有明显的孔洞和裂纹等缺陷, 结合致密. 图 5(d) 为涂层与基体过

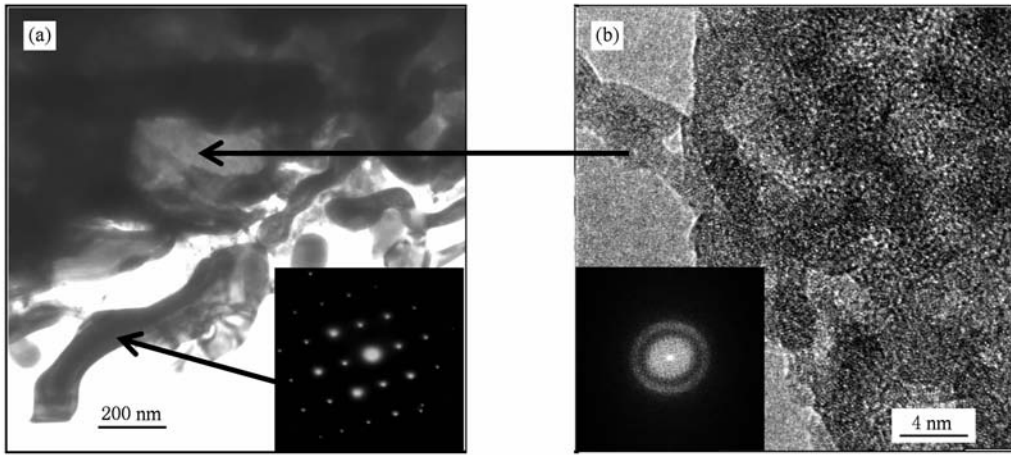


图4 涂层的 TEM 和选区电子衍射照片 (a)涂层 TEM 照片, (b)涂层无定形区域 HRTEM 照片

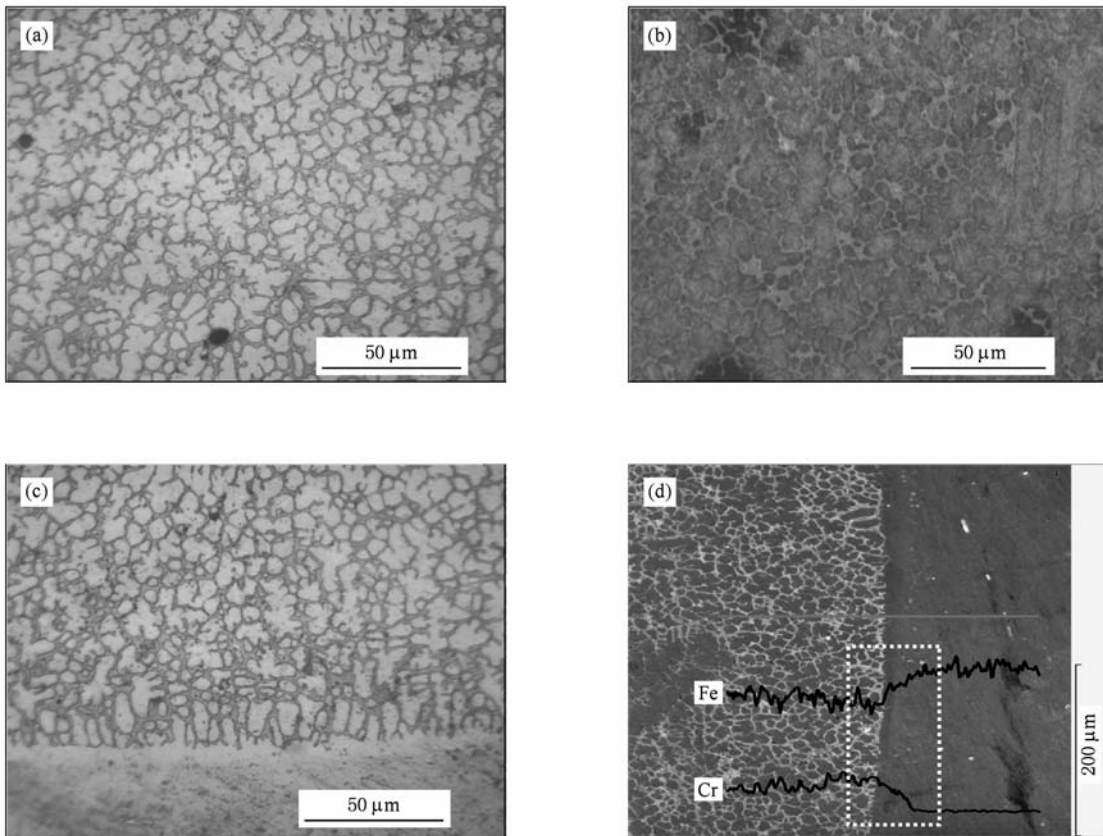


图5 涂层横截面金相组织照片 (a)涂层中部(OM), (b)退火后涂层中部(OM), (c)涂层/基体界面(OM), (d)界面元素分布(EDS)

渡区域的能量色散谱分析(EDS),界面两侧 Fe,Cr 元素存在明显的过渡分布,证明涂层和基材之间发生了元素扩散,为良好的冶金结合,保证了涂层较高的耐磨性和抗冲击性.

图6 为不同厚度的涂层以及涂层退火前后的显微硬度随涂层表面距离的变化曲线. 由图6 可以看

出,原始态涂层的硬度可达 20 号钢管基体 (~ 200 $HV_{0.3}$) 的 5 倍以上,多次熔覆制备的较厚涂层比单次熔覆制备的较薄涂层的质量明显提高,硬度也从 900 $HV_{0.3}$ 左右增加到 1500 $HV_{0.3}$. 这说明基体金属对熔覆层的稀释会对单次熔覆制备的涂层造成较大影响,即局部成分偏离,使得涂层非晶形成能力下

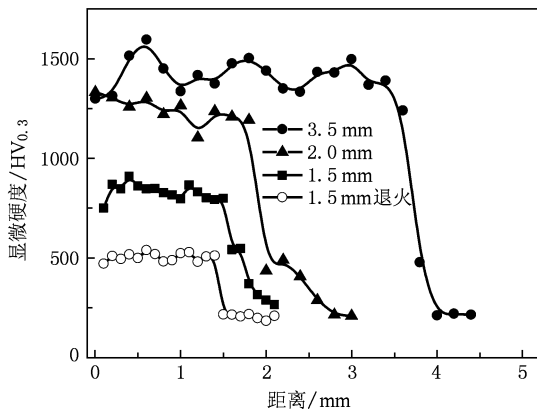


图6 不同厚度的涂层显微硬度(以表面为起始点)

降,进而硬度减小. 随着多次熔覆后涂层厚度的增加,基体稀释影响减小,涂层内非晶和纳米晶含量增加,硬度相应增大,且在5%的小范围内波动,几乎不受多次重熔的影响,这为制备毫米级甚至厘米

级别的超厚涂层奠定了基础. 涂层表面与空气直接接触,显微硬度仅有轻微下降,较厚涂层表面3 mm范围内,涂层平均显微硬度达到1500 HV_{0.3},在距离涂层表层0.5 mm处显微硬度达到最大值1600 HV_{0.3}. 硬度值在涂层/基体界面处存在0.5 mm左右的过渡区,来源于涂层与基体的冶金结合. 经650 °C退火后,涂层的硬度显著降低,平均显微硬度为500 HV_{0.3},这是因为涂层内部非晶相组织完全晶化,晶粒粗化造成硬度降低^[23]. 表1为各工艺制备的Fe基非晶涂层的基本特性,水冷熔覆法不需预先熔炼合金锭、球磨制粉或气雾化制粉等,只需将各元素粉末均匀混合即可;结构均匀致密,没有电弧喷涂等常规喷涂工艺中常见的孔洞和裂纹等缺陷,与基体实现较强的冶金结合;硬度不但比等离子体喷涂、电弧喷涂和超音速火焰喷涂等工艺制备的非晶复合涂层硬度高出50%—100%,而且高于Fe基块体纯非晶合金(~1000 HV_{0.3}).

表1 各工艺制备的Fe基非晶涂层的基本特性对比

Fe基合金成分	制备方法	预制合金	冶金结合	结构	载荷/g	硬度/HV	参考文献
Fe _{71.7} Cr _{6.7} Ni _{4.4} Si _{7.5} B _{6.1} R _{3.6}	等离子体喷涂	是	否	非晶	100	530—790	[24]
Fe ₃₆ Ni ₃₂ Si ₁₆ B ₁₄ V ₂	激光熔覆	否	是	非晶复合	200	~1150	[19]
Fe ₆₀₋₇₅ Ni ₂₋₄ Mo ₂₋₅ W ₈₋₁₀ Cr ₄₋₅ Si ₄₋₅ B ₄₋₅ C _{0.7-0.8}	等离子体喷涂	是	否	非晶	50	845	[25]
Fe _{50.2} Cr _{44.7} B ₃ Si ₂ Mn _{0.1}	超音速火焰喷涂	是	否	非晶	50	1066	[26]
FeCrWMnBCSi	电弧喷涂	否	否	非晶复合	100	~1000	[27]
FeCrWMoNiSiBC	超音速火焰喷涂	是	否	非晶复合	200	1084	[28]
Fe _{65.3} Cr _{11.5} Si _{2.1} Mn ₁ Nb _{1.5} B _{18.6}	水冷熔覆	否	是	非晶复合	300	~1500	本文

涂层的显微硬度适用于复合材料的复合规则(ROM),其显微硬度由涂层中各相硬度H和各相体积百分含量V决定^[29].

$$H_c = H_\alpha V_\alpha + H_\beta V_\beta, \quad (1)$$

式中 H_c , H_α 和 H_β 分别为复合涂层,涂层中 α 相及 β 相的硬度, V_α , V_β 为涂层中 α 相与 β 相的体积百分含量. 由(1)式可知,本实验制备的Fe基非晶复合涂层的显微硬度由涂层中非晶相及纳米晶粒共同决定. 通过调整成分配比和控制冷却速率(10—10³ K/s),快冷熔覆法原位制备的铁基复合涂层中非晶/纳米晶的比例可以进行调控,进而获得理想的硬度和弹性模量.

在循环水辅助冷却氩弧熔覆过程中,熔覆合金粉末被快速加热熔化并快速凝固,熔池合金冷却速度接近Fe-Cr-B系合金形成非晶相的临界冷却速度,形成一定含量的非晶相. 然而,由于基体金属对

熔覆层合金的部分稀释,热源的移动速度以及辅助冷却能力的限制,Fe基合金非晶形成能力下降^[16],在熔覆过程中部分熔化金属的冷却速度处于形成非晶的临界点附近,熔滴在冷却时发生了晶化并析出了纳米尺寸的Fe₂B和FeCr等硬质相,这些硬质相均匀镶嵌在非晶基体中,最终形成Fe基非晶/纳米晶的复合涂层. TEM和金相分析证实涂层横截面组织中的纳米晶树枝状、长条状或板条状相互连接,呈网格状,并从涂层/基体界面到涂层表层组织不断细化. 进一步小尺度的TEM分析则发现大部分的晶粒外部包裹了一层厚度为2—5 nm不等的非晶过渡层,这种拥有非晶过渡层的特殊非晶/纳米晶壳层结构,提高了纳米颗粒与非晶区域的界面亲和力和结合力.

因此,在快冷熔覆过程中,变形良好的棒状晶粒可以互相搭接堆积,流动性优异的非晶相填充涂

层内空隙,提高涂层的致密性.同时长条化和扁平化使粒子之间的接触面大为增加,这就增加了凝固过程中熔滴向基体及环境传热的速度,也就相应地增加了熔滴的冷却速度,从而有效地阻止了涂层内部的晶粒形核及纳米晶长大的趋势.这种枝晶区与晶间共晶区网格的相互钉扎作用,辅助以非晶的致密填充,造成了涂层的高硬度和抗冲击性.由此可见,纳米晶的形状和变形难易程度对涂层的非晶化、纳米化及致密化的影响非常大^[6].涂层退火后显微硬度值的显著下降,XRD图谱也显示其衍射峰强度低,说明非晶晶化和纳米晶长大,产生了多而复杂的粗晶相,致密结构被破坏.同时,硬度值的起伏波动也减小,说明原始态涂层中不同部位非晶相含量的不均匀性.

由(1)式还可判断复合涂层的硬度和各相体积百分含量并不成线性关系,表面和涂层/基体过渡区比中部硬度小,这来源于其分层化的微观组织.由于涂层中不同区域具有不同的成分及不同的冷却速度,在熔覆过程中,处于涂层底部的液态合金由于受到基体熔化稀释的影响,偏离原始配比成分,使非晶合金的临界冷却速度变大,非晶形成能

力降低,单次熔覆制备的较薄涂层受此影响最大,故硬度比多次熔覆制备的较厚涂层低50%以上. B和Si等密度小的元素在高温熔体中上浮,同时高温熔池表面与空气直接接触,造成熔池上部成分同样偏离非晶合金的名义成分.熔池不同部位的高温保持时间和冷却速率也不一致,因此熔池底部和表层先于熔池中部结晶.而涂层中部的液态合金由于稀释小,保持着比较纯的原始成分,故非晶相/纳米晶相主要集中于这一区域^[14],中部区域硬度最大.这种成分和结晶条件的变化体现在组织结构上就是涂层在不同的区域存在微观形貌差异.

4. 结 论

利用辅助冷却TIG熔覆的方法,原位制备了一种Fe基非晶/纳米晶复合涂层,该涂层厚度较大,可达5 mm以上. Fe基复合涂层硬度明显高于基体,平均硬度达1500 HV_{0.3},涂层与基体为冶金结合,涂层内非晶相与纳米晶相的协同作用是造成涂层高硬度的主要原因.该涂层发展潜力巨大,目前已经在电厂开展了现场对比测试等应用研究.

- [1] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385
- [2] Zhang Y, Wang W H, Greer A L 2006 *Nat. Mater.* **5** 857
- [3] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A, Duan G, Lind M L, Demetriou M D, Johnson W L 2008 *Nature* **451** 1085
- [4] Yang Q M, Xu Q M, Fang Y Z, Mo C J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4072 (in Chinese) [杨全民、许启明、方允樟、莫婵娟 2009 物理学报 **58** 4072]
- [5] Guo H, Yan P F, Wang Y B, Tan J, Zhang Z F, Sui M L, Ma E 2007 *Nat. Mater.* **6** 735
- [6] Liu L, Sun M, Zhan Q, Liu B, Qiu C L 2006 *Acta Phys. Sin.* **58** 4072 (in Chinese) [柳林、孙民、谌祺、刘兵、邱春雷 2006 物理学报 **58** 4072]
- [7] Lu Z P, Liu C T, Thompson J R, Porter W D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 245503
- [8] Peng J, Wei H Q, Li X A, Zhang Z C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4059 (in Chinese) [彭建、危洪清、李乡安、张志纯 2009 物理学报 **58** 4059]
- [9] Liu K X, Liu W D, Wang J T, Yan H H, Li X J, Huang Y J, Wei X S, Shen J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 081918
- [10] Ran L L, Qu S L, Guo Z Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 034204
- [11] Zhao H Y, Kan J D, Liu Q J, Liu Z Q 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1711 (in Chinese) [赵鹤云、阚家德、柳清菊、刘佐权 2005 物理学报 **54** 1711]
- [12] Wu Y P, Lin P H, Xie G Z, Hu J H, Cao M 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **430** 34
- [13] Cheng J B, Liang X B, Xu B S, Wu Y X 2009 *J. Non-Cryst. Solids* **355** 1673
- [14] Zhu Q J, Zou Z D, Qu S Y, Wang X H 2008 *China Welding* **17** 23
- [15] Cui C Y, Hu J B, Liu Y H, Gao K, Guo Z X 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 6779
- [16] Basu A, Samant A N, Harimkar S P, Majumdar J D, Manna I, Dahotre N B 2008 *Surf. Coat. Tech.* **202** 2623
- [17] Brangand J, Swank W D, Meacham B E 2009 *Metall. Mater. Trans. A* **40A** 1306
- [18] Wu X L, Hong Y S 2001 *Surf. Coat. Tech.* **141** 141
- [19] Zhu Q J, Qu S Y, Wang X H, Zou Z D 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 7060
- [20] Wang Z Y, Yang Y S, Tong W H, Li H Q, Hu Z Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1953 (in Chinese) [王珍玉、杨院生、董文辉、李会强、胡壮麒 2006 物理学报 **55** 1953]
- [21] Cheng F T, Lo K H, Man H C 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **380** 20
- [22] Wang Y F, Li G, Wang C S, Xia Y L, Sandip B, Dong C 2004 *Surf. Coat. Tech.* **176** 284
- [23] Inal O T, Robino C V, Keller L, Yost F G, Karnowsky M M 1981 *J. Mater. Sci.* **16** 3183

- [24] Xiang X H, Liu X Y, Zhu H C 2002 *J. Mater. Eng.* **2** 25
 [25] Pan J G, Fan Z S, Sun D B, Yu H Y, Li H Q, Wang X D, Meng H M 2005 *J. Mater. Eng.* **9** 53 (in Chinese) [潘继岗、樊自拴、孙冬柏、俞宏英、李辉勤、王旭东、孟惠民 2005 材料工程 **9** 53]
 [26] Wang C L, Wu Y P, Zhang P 2005 *China Surface Engineering* **18** 19 (in Chinese) [王翠玲、吴玉萍、张萍 2005 中国表面工程 **18** 19]
 [27] Guo J H, Lu C W, Ni X J, Wu J W, Lu Z C, Lian F Z 2006 *China Surface Engineering* **19** 45 (in Chinese) [郭金花、陆曹卫、倪晓俊、吴嘉伟、卢志超、连法增 2006 中国表面工程 **19** 45]
 [28] Zhou Z, Wang L, Wang F C, Wang Q S, Ma Z, Liu Y B 2006 *Doctoral Forum of China* Beijing, October 19—21, 2006 (in Chinese) [周正、王鲁、王富耻、王全胜、马壮、柳彦博 2006 全国博士生学术论坛 北京, 2006 年 10 月 19—21 日]
 [29] Goyal R K, Tiwari A N, Negi Y S 2008 *Mater. Sci. Eng. A* **491** 230

Preparation of Fe-based thick amorphous composite coating by cladding with auxiliary cooling system *

Hu Wei-Qiang^{1)†} Liu Zong-De¹⁾ Wang Yong-Tian¹⁾ Xia Xing-Xiang²⁾

1) (Key Laboratory of Condition Monitoring and Control for Power Plant Equipment of Ministry of Education, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

2) (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 8 May 2010; revised manuscript received 10 June 2010)

Abstract

A thick Fe-based amorphous composite coating (1—5 mm) was prepared *in situ* by tungsten inert gas (TIG) cladding method. The auxiliary cooling system was used to improve the solidification rate of molten alloy and decrease the dilution from the substrates. The microstructure of the composite coating was investigated by X-ray diffraction, optical microscope and transmission electron microscope. In addition, the micro-hardness of the coating was also measured. The results show that the composite coating is composed of the amorphous phase and the nano-crystalline grains encapsulated by amorphous transition layer, whose content is more than 50 percent. The composite coatings have been found to have good bonding strength and high wear resistance, the maximum value of the micro-hardness is up to 1600 HV_{0.3}. The microstructure of the transition layer with good elastic-plastic properties leads to the higher impact resistance. At last, the relations between the microstructure and micro-hardness properties were discussed in detail, and the main reason for high hardness is the cooperation of the amorphous phase and nano-crystalline phase in the composite coatings.

Keywords: amorphous, coating, cladding, microhardness

PACS: 71.23.Cq, 78.55.Qr, 81.07.-b

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10772066), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University, China (Grant No. PCSIRT0720), the Science and Technology Program of Huaneng Group (Grant No. HNKJ08-H30) and the State Key Laboratory of Advanced Metals and Materials, China (Grant No. 2010Z-02).

† E-mail: wyt@ncepu.edu.cn