

Microstructure and Properties Research of RE-containing FeMnCrNiAlBSi/Cr₃C₂ Coatings

Jin-peng Sang¹, Yong-jun Chao², Chu Yuan¹, Shao-guang Liu^{1,3}, Ji-peng Yao³, Lai-ma Luo⁴, Yu-song Xu¹, Jian Li⁴

¹College of Material Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang, China, 212003

²Wenzhou Vocational and Technical College, Wenzhou, China, 325035

³Zhejiang Cadre New Material CO. LTD, Wenzhou, China, 325029

⁴Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, China, 310027

Email: lsg1526@126.com

Abstract: RE-containing FeMnCrNiAlBSi/Cr₃C₂ coatings were prepared on 20 steel substrate by high velocity arc spraying. Microstructure and properties of the coatings were studied by means of optical microscope, microhardness tester, scanning electron microscope and energy dispersion spectrum. The results show that FeMnCrNiAlBSi/Cr₃C₂ coatings characteristically consisted of successive layers contained solid solution phases, oxide phases and few pores. Compared with the coating which doesn't contain RE, RE-containing FeMnCrNiAlBSi/Cr₃C₂ coating has the higher bond strength, cohesive strength, microhardness and high-temperature oxidation resistance. Both the two coatings have relatively excellent thermal shock resistance.

Keywords: high velocity arc spraying; RE-containing FeMnCrNiAlBSi/Cr₃C₂ coating; high-temperature oxidation resistance; thermal shock resistance

含稀土 FeMnCrNiAlBSi/Cr₃C₂ 涂层组织与性能研究

桑劲鹏¹, 晁拥军², 袁处¹, 刘少光^{1,3}, 姚继蓬³, 罗来马⁴, 徐玉松¹, 郇剑⁴

¹江苏科技大学材料科学与工程学院, 镇江, 中国, 212003

²温州职业技术学院, 温州, 中国, 325035

³浙江科得力新材料有限公司, 温州, 中国, 325029

⁴浙江大学材料系, 杭州, 中国, 310027

Email: lsg1526@126.com

摘 要:采用高速电弧喷涂技术在 20 钢表面制备含稀土 FeMnCrNiAlBSi/Cr₃C₂ 涂层, 结合光学显微镜、显微硬度计、场发射扫描电子显微镜、能谱分析等分析方法对喷涂层的微观组织和性能进行研究。结果表明: FeMnCrNiAlBSi/Cr₃C₂ 涂层由固溶体相、氧化物相以及少量的孔隙相互间隔的层叠结构组成; 与不含稀土的涂层相比, 含稀土 FeMnCrNiAlBSi/Cr₃C₂ 涂层具有更高的结合强度、内聚强度、显微硬度和抗高温氧化性能; 两种涂层均具有良好的抗热震性能。

关键词: 高速电弧喷涂; 含稀土 FeMnCrNiAlBSi/Cr₃C₂ 涂层; 抗高温氧化; 抗热震性

近年来, 高速电弧喷涂技术在国内外得到普遍重视和广泛应用。与其它热喷涂方法相比, 高速电弧喷涂具有涂层性能优良、效率高、节能和安全性高等特点^[1-5]。电弧喷涂材料以 Ni 基为主, 但 Ni 成本较高, 所以, 研制无镍或者少镍的喷涂材料具有重要的节能意义和现实意义。以 Mn 代镍或部分镍的 Fe-Mn-Cr-Ni 系高锰材料是一种较为理想的代镍材料^[6]; 利用电弧喷涂方

法, 获得 Fe-Mn-Cr-Ni 系高锰合金涂层, 适合作为无须后续机加工的防护涂层, 如锅炉管道耐高温磨损、风机叶轮防磨涂层等。

本文采用自制的多功能粉芯丝材制备系统, 以优质低碳钢作为外皮, 一定粒度的 Mn 粉、Cr 粉、Cr₃C₂ 粉、NiAl 中间合金、Fe-Si 粉、Fe-Si-Re 粉、Fe-B 粉等作为芯粉材料, 制成粉芯丝材; 然后采用高速电弧喷涂技术在 20 钢基材表面制备 FeMnCrNiAlBSi/Cr₃C₂ 涂层, 对不同芯粉成分的两种涂层的组织及性能进行对

基金项目: 浙江省科技厅计划资助项目 (2009C31129)。

比试验研究。

1 试样制备和方法

1.1 粉芯丝材及试样制备

采用自行研制的 CWCM05 包丝机和 CWDM05 拉丝机制备 $\phi 2.0\text{mm}$ 的电弧喷涂粉芯丝材^[7-8]。粉芯丝材规格及成分见表 1。

Table 1. Composition of the cored wires (wt%)

表 1. 粉芯丝材成分 (wt%)

Coatings	Mn	Cr	Cr ₃ C ₂	NiAl	NiAl ₂	FeSi	FeSiRe	FeB
C1	40	14	20	0	20	1	0	5
C2	30	14	20	20	0	0	6	10

选取 20 钢作为喷涂层试样的基底材料,基底表面喷刚玉砂进行除锈和粗化处理,达到 Sa3 级。然后用 CAS-400 型高速电弧喷涂机进行电弧喷涂,电弧喷涂气源由螺杆式空压机提供,气压为 0.8MPa,气体流量 6~8m³/min。

1.2 试验方法

采用 4XC 金相显微镜对喷涂层表面和横截面进行金相观察分析。在 HXS-1000A 显微硬度计上测试金相试样表面的不同区域硬度值,载荷 100g,加载时间 10s。采用日本 JSM-6700F 场发射扫描电镜(FESEM)以及能谱仪(EDS)对喷涂层的形貌和成分进行分析。

涂层结合强度的测量按照 GB/T 8642-2002 中规定的对偶试样拉伸法,在万能材料拉伸试验机上进行,涂层厚度约为 0.5mm,每种涂层测 3 个试样值,取平均值作为其结合强度值。

涂层内聚强度试样规格如图 1 所示,涂层厚度为 1.2~1.3mm,试样表面进行磨加工以获得相同的表面粗糙度(约 $\nabla 0.8$),加工后涂层厚度为 $1.0 \pm 0.01\text{mm}$ 。在万能拉伸试验机上进行拉伸测试,每种涂层测 3 个试样,取平均值作为其内聚强度值。

氧化试验涂层厚度约为 1~1.3mm,用线切割方法将涂层与基底分离;氧化试验前,涂层试样经超声波丙酮溶液清洗、烘干后用精度 0.1 mg 电光分析天平称重;将试件装入经灼烧的恒重氧化铝坩埚中,在 800℃ 条件下利用静态增重法(精度为 0.1mg)进行氧化试验,时间为 100h。每 10h 称重一次,得出其单位面积氧化增重曲线,对比试样为 20 钢。将涂层与基底未分离的试样在 800℃ 条件下经相同条件的氧化试

验,用于涂层氧化后表面和截面形貌观察分析。

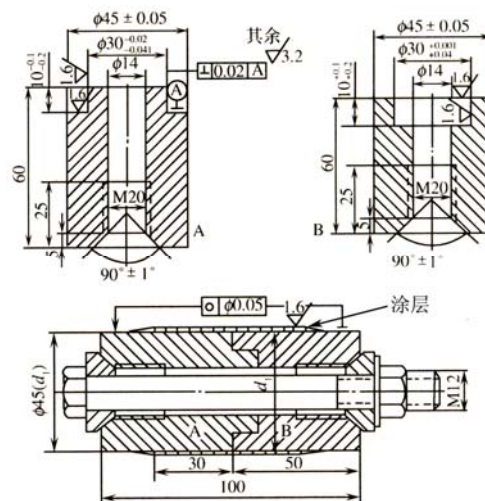


Figure 1. Schematic diagram of cohesive strength sample

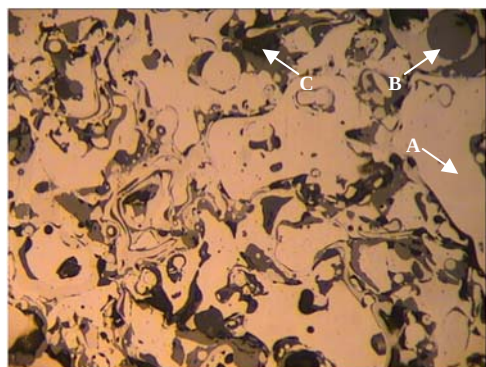
图 1. 内聚强度试样结构示意图

涂层抗热震性能的测定采用加热-水冷法:涂层厚度约为 0.3mm,将试样在中温炉内加热至 800℃,随炉保温 15min,然后取出试样,迅速置于常温水中急冷。如此反复进行,观察涂层表面是否开裂、脱落等情况。

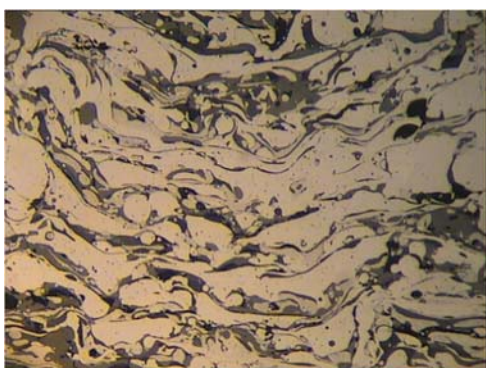
2 结果与讨论

2.1 涂层显微组织

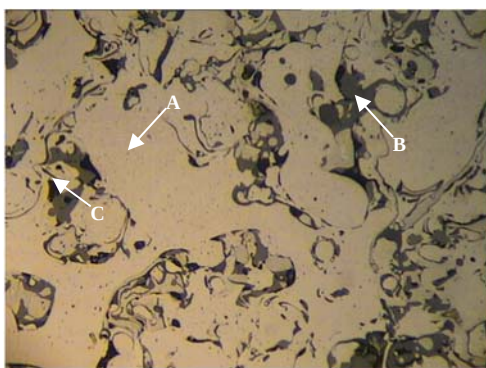
图 2 为两种涂层表面和横截面金相组织。由图 2(a)和(c)发现,两种涂层均由固溶体相(如图中箭头 A 所示)、氧化物(如图中箭头 B 所示)和孔隙(如图中箭头 C 所示)组成,涂层组织较为致密;对比发现, C2 涂层的氧化物区和孔隙明显少于 C1 涂层, C2 表现出良好的显微组织形态。由图 2(b)和(d)可以看出,两种涂层的横截面为典型的“叠层”显微组织,其形成原因为:喷涂时电弧高能量瞬间将丝材熔化成熔融状态,快速完成元素的相互混合渗透,熔融液体被高压气体雾化成细小熔滴并喷向工件表面,高速冲击力使其迅速在工件表面流展成层片状,重复该操作即形成“叠层”显微组织^[9];由金相组织分析得出, C2 涂层的氧化物和孔隙明显少于 C1 涂层,其主要原因是: (1)熔滴润湿性和流动性的作用: C2 成分中含有较高的 Ni、B、Si,众所周知,合适成分的 Ni-Cr-B-Si 合金熔点较低,具有很好的流动性、润湿性和抗氧化性;所以,喷涂时由熔滴“冲击—流展—凝结”形成的“凝片”叠积(涂层)



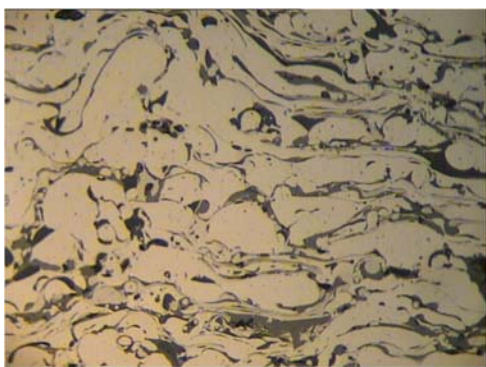
(a) C1 涂层表面×200



(b) C1 涂层截面×200



(c) C2 涂层表面×200



(d) C2 涂层截面×200

Figure 2. Surface and cross-section metallographic structures of FeMnCrNiAlBSi/Cr₃C₂ coatings (×200)图2. FeMnCrNiAlBSi/Cr₃C₂涂层表面和截面金相形貌图 (×200)

也表现出较好的致密度和较少的氧化物。(2) 优先氧化的净化作用: Re能够优先氧化, 减少其它元素的氧化, 所以Re的加入起到了净化涂层的作用, C2涂层含有Re元素, 而C1未添加。(3)另外, B、Si元素为优良的脱氧剂, 其含量较高效果较好。所以, C2涂层的显微组织形态比C1涂层更好。

2.2 FeMnCrNiAlBSi/Cr₃C₂ 涂层性能

2.2.1 FeMnCrNiAlBSi/Cr₃C₂ 涂层显微硬度

表 2 为两种涂层表面显微硬度结果, 其中 A 区、B 区分别代表图 2 中固溶体相区域与氧化物区域。结果表明: C2 涂层的 A、B 区域的硬度分别高于 C1 涂层。

C2 涂层含有较高的 Ni 和 B, B 容易与 Ni 以及 Fe 结合生成硬质相 Ni₂B、NiB、Fe₂B、FeB, 弥散分析于基体组织中, 对涂层硬度的提高贡献较大。微量 Re 元素改善了 C2 涂层的组织结构, 涂层更均匀更致密, 所以, C2 涂层的显微硬度高于 C1 涂层。

Table 2. Microhardness of C1 and C2 coatings

表 2. C1 和 C2 涂层显微硬度测试结果

Test regions in Fig.2	Microhardness of C1 coating/HV _{0.1}	Microhardness of C2 coating/HV _{0.1}
Region A	340	393
Region B	458	482

2.2.2 FeMnCrNiAlBSi/Cr₃C₂ 涂层强度

表 3 为两种涂层的结合强度及内聚强度试验结果。从表中可以看出: C2 的结合强度和内聚强度均高于 C1 涂层。

涂层的结合强度是指涂层与基体材料之间的结合力。涂层与基体结合主要为机械结合, 喷涂熔滴以较高的速度撞击经喷砂处理后的基体表面, 发生强烈的液态铺展和紧密结合。图 2 中对比两种涂层发现, C2 涂层氧化物与孔隙明显少于 C1 涂层, 涂层与基体间的氧化物及孔隙越少, 结合得越紧密。由此可见, C2 涂层结合强度高于 C1 涂层。

涂层的内聚强度是指涂层自身的抗拉强度, 是涂层中固溶体相本身的抗拉强度和凝片与凝片之间结合力的综合表现。一方面, C2“凝片”叠积(涂层)表现出较好的致密度, 则其固溶体本身抗拉强度高; 另一方面, C2 涂层“凝片”与“凝片”之间的氧化物少、孔隙率低, 说明“凝片”与“凝片”之间结合得较好, 结合力较高。综合两方面原因, C2 涂层的内聚强度高于 C1

涂层。

Table 3. Bond strength and Cohesive strength of C1 和 C2 coatings

表 3. C1 和 C2 涂层结合强度及内聚强度

Coatings	Bond strength/Mpa	Cohesive strength/Mpa
C1	8.5	188.3
C2	10.8	246.6

2.2.3 FeMnCrNiAlBSi/Cr₃C₂ 涂层抗高温氧化性能

将高温氧化增重实验数据以曲线形式表达, 得到图 3 所示 800℃ 静态氧化动力学曲线。由图 3 可以看出, 两种涂层氧化增重明显低于基体 20 钢。随着时间的推移, 两种涂层增重幅度减小, 曲线趋于平缓。800℃ 氧化 100h 后, C1 涂层和 C2 涂层氧化增重分别为: 25.1mg/cm² 和 15.3 mg/cm²。

图 4(a)和(b)为涂层氧化后表面 SEM 形貌。表 4 的 EDS 分析结果发现, 图 4(a)中针状和条状结构(A)主要为 Fe、Mn、O 元素组成, 图 4(b)中大面积膜状结构(B)的主要为 Fe、Mn、O 元素组成。结合 SEM 和 EDS 结果, 说明 C1 涂层表面生成的 Fe 和 Mn 的复合氧化物呈针条拼接状, 且结构松散, 造成涂层内部与外界氧接触面积较大, 氧化较严重; 而 C2 涂层表面生成了较为致密的 Fe 和 Mn 的复合氧化膜, 只有少量微小孔洞成为氧进入涂层的通道, 从而较好地抑制了进一步氧化。由图 4(c)和(d)可知, 两种涂层氧化试验后, 仍然与基底结合良好, 但是 C1 涂层氧化物明显多于 C2。

可以推断, C1 与 C2 涂层表面形成氧化物的结构决定了两种涂层抗氧化性能的差异。出现不同结构的原因是: 首先, C2 成分中含有较高的 Ni、B、Si, 提高了熔滴润湿性和流动性, 从而使涂层均匀性好, 致密度高; 其次, C2 中 Re 优先氧化, 减少其他元素的氧化, 使得涂层氧化物较少。并且, C2 涂层孔隙率也较低, 以上几种因素共同作用, 使得 C2 涂层表面生成的氧化物完整、均匀且致密, 体现为仅含有少量微小孔洞的膜状结构。而 C1 涂层显微组织形态较 C2 差, 生成的氧化物也较不完整, 体现为针状及条状结构。

综上所述, C2 涂层的抗氧化性能优于 C1 涂层, 这与图 2 中的氧化动力学曲线结果是相一致的。

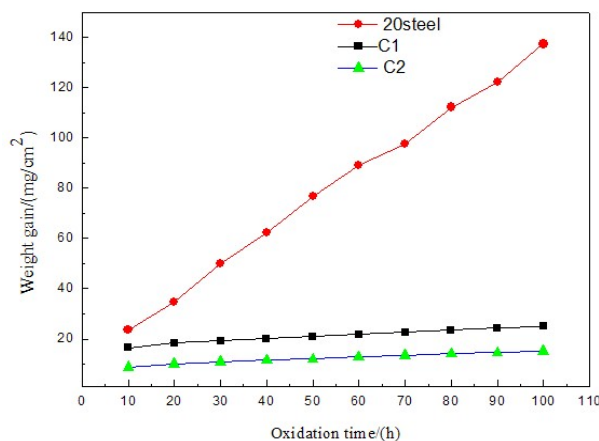
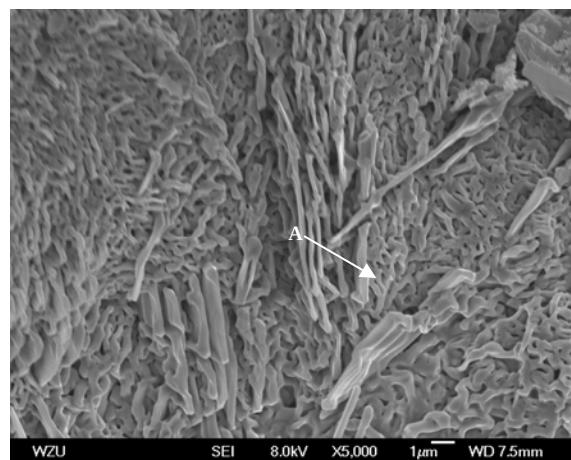
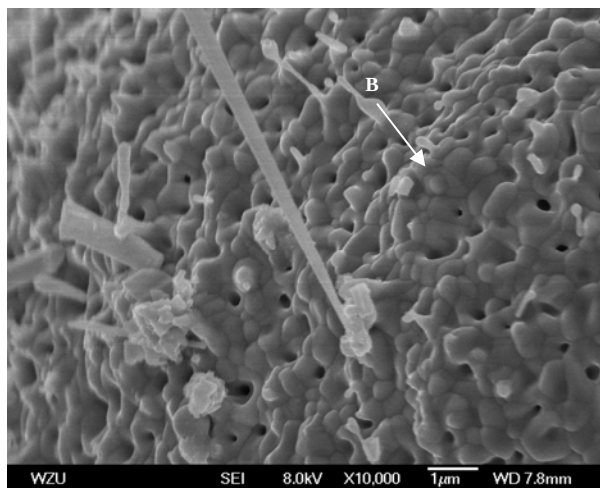


Figure 3. Isothermal oxidation kinetics curves of FeMnCrNiAlBSi/Cr₃C₂ coatings and 20 steel at 800℃

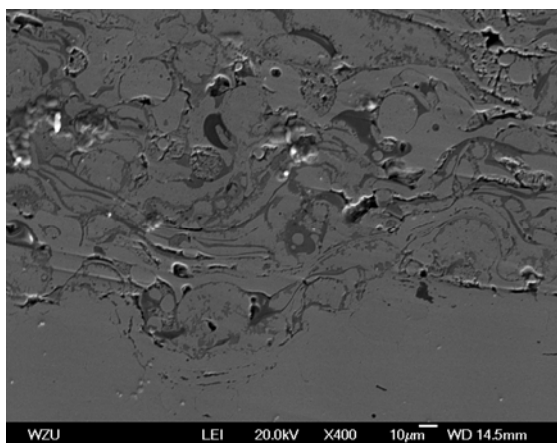
图3. 涂层和20钢在800℃下氧化动力学曲线



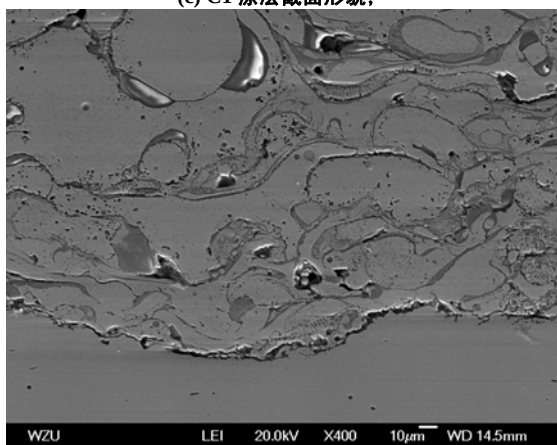
(a) C1 涂层表面形貌;



(b) C2 涂层表面形貌;



(c) C1 涂层截面形貌;



(d) C2 涂层截面形貌;

Figure 4. Morphologies of coatings after oxidation for 100h at 800°C

图 4. 涂层 800°C 氧化 100h 后形貌 SEM 照片

Table 4. EDS results of A and B in Fig.4(a)(b)
表 4. 图 4(a)(b)中 A 及 B 的 EDS 分析

(a) A		
元素	重量百分比	原子百分比
O K	6.35	19.12
Mn K	5.63	4.94
Fe K	88.02	75.94
总量	100.00	
(b) B		
元素	重量百分比	原子百分比
O K	6.18	18.69
Mn K	6.65	5.86
Fe K	87.16	75.46
总量	100.00	

2.2.4 FeMnCrNiAlBSi/Cr₃C₂ 涂层抗热震性能

抗热震性能试验结果: C1 涂层第 25 次发生开裂,

C2 涂层第 23 次发生开裂。C1 及 C2 涂层都表现出较好的抗热震性能。

抗热震性能与涂层、基体的热膨胀系数, 涂层、基体间的结合强度及内聚强度有关。若基体 20 钢与涂层热膨胀系数不匹配, 受热时将在涂层内产生热应力, 热应力可导致涂层开裂。若涂层、基体间结合强度很低, 试验中周期变化的热应力极易使得涂层从基体上剥落。同样, 若涂层、基体内聚强度很低, 涂层内部也易因为加热-急冷的剧烈收缩而发生开裂。综合以上几点, 说明 C1 和 C2 涂层与 20 钢基体的热膨胀系数相近, 且两者都拥有较高的结合强度和内聚强度。

3 结论

(1) 两种涂层均由固溶体相、氧化物相以及少量的孔隙相互间隔的层叠结构组成, Ni 含量高且含 Re 的 C2 涂层的氧化物区和孔隙明显少于 C1 涂层;

(2) C2 涂层固溶体相区域及氧化物区域显微硬度分别为 393HV_{0.1} 和 482HV_{0.1}, 高于 C1 的 340HV_{0.1} 和 458HV_{0.1}。C2 的结合强度及内聚强度分别为 10.8Mpa 和 246.6Mpa, 高于 C1 的 8.5Mpa 和 188.3Mpa。

(3) C1 涂层和 C2 涂层在经 800°C×100 h 氧化增重分别为: 25.1mg/cm² 和 15.3 mg/cm², 远远低于 20 钢的氧化增重量。C1 涂层表面生成针、条状氧化物。C2 涂层表面生成较为致密的氧化膜, 有效地抑制了进一步氧化。

(4) C1 涂层和 C2 涂层分别经抗热震性试验 25 次和 23 次后发生开裂, 两种涂层均具有良好的抗热震性能。

References (参考文献)

- [1] XU Wei-pu, XU Bin-shi, ZHANG Wei, et al. Development and properties research of high velocity arc spraying Fe-Al/Cr₃C₂coated wire[J]. Ordeance Material Science and Engineering, 2004,27(2):43-44.
徐维普,徐滨士,张伟,等.高速电弧喷涂 Fe-Al/Cr₃C₂ 粉芯丝材的研制与性能研究[J].兵器材料科学与工程,2004,27(2):43-44.
- [2] HUA Shao-chun, WANG Han-gong, WANG Liu-ying, et al. Development on thermal spray technology[J]. Heat Treatment of Metals, 2008,33(5):82-85.
华绍春,王汉功,汪刘应,等.热喷涂技术的研究进展[J].金属热处理,2008,33(5):82-85.
- [3] Xu Bin Shi. Basis and application of remanufacturing engineering[M]. Harbin: Harbin institute of technology Press,2005.
徐滨士.再制造工程基础及其应用[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2005.
- [4] ReginaMH, Pombo Rodriguez, Ramon S C, et al. Comparison of aluminum coatings deposited by flame spray and by electric arc spray[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202:172-179.
- [5] Xu Wei Pu, Xu Bin Shi, et al. High temperature behaviors of high velocity arc sprayed Fe-Al/Cr₃C₂ composite coatings[J].

- Journal of University of Science and Technology Beijing, 2005,12(4):340-346.
- [6] Zhang Zengzhi. Austenitic Manganese Steel [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2002:54
- [7] LIU Shao-guang, WEN Li, ZHANG Sheng-cai, LI Zhi-zhang. A preparation method of arc spraying core wires contained nano-materials [P].China, ZL200410017882.9.2006.
刘少光,温黎,张升才,李志章.含纳米材料药芯的电弧喷涂丝材的制备方法[P].中国, ZL200410017882.9.2006.
- [8] LIU Shao-guang, WU Jin-ming, ZHANG Sheng-cai, RONG Shu-jie, HU Xiao-hai, LI Zhi-zhang. The effect of annealing on microstructure and high temperature erosion property of arc-spraying coatings containing nanosized ceramic powders[J]. Functional Materials, 2006,37(12):2023-2026.
刘少光,吴进明,张升才,荣淑杰,胡小海,李志章.退火处理对含纳米陶瓷粉电弧喷涂层组织结构与高温冲蚀性能的影响[J].功能材料,2006,37(12):2023-2026.
- [9] LUO Lai-ma, YU Jia, LIU Shao-guang, SUN Nai-rong, ZHAO Qi, LI Jian. Microstructure and properties research of high velocity arc spraying FeMnCr/Cr₃C₂ coatings[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009,30(3).
罗来马,俞佳,刘少光,孙乃荣,赵琪,郇剑. 高速电弧喷涂 FeMnCr/Cr₃C₂ 涂层的组织与性能研究[J].材料热处理学报,2009,30(3).