

高温涂料保护熔覆与感应熔覆 Ni60 涂层的组织与性能比较

田浩亮¹, 郑少梅^{1,2}, 赵程¹

(1. 青岛科技大学, 青岛 266061; 2. 青岛理工大学, 青岛 266033)

[摘 要] 分别用高温涂料保护熔覆和感应熔覆两种方法在 45 钢表面制备了 Ni60 自熔性合金涂层, 并用金相显微镜、XRD、SEM 和显微硬度计等分析仪器对这 2 种熔覆层的组织结构和性能进行了分析比较。试验结果表明: 在高温涂料保护熔覆过程中, 高温保护涂料能够对基体和熔覆层起到很好的防氧化保护作用, 熔覆层表面平整、组织致密、与基体之间结合牢固。通过对高温涂料保护熔覆后的试样进行正火处理, 可以改善基体的组织和性能, 消除因高温熔覆对基体材料带来的不利影响。与感应熔覆相比, 高温涂料保护熔覆层质量好, 熔覆设备投资少, 可以对各种形状的零件表面进行熔覆处理, 是一种高效节能的熔覆处理新技术。

[关键词] 高温涂料保护熔覆; 感应熔覆; Ni60 自熔性合金粉末; 零稀释率熔覆; 熔覆层; 性能

[中图分类号] TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)01-0023-03

Comparison of Microstructures and Properties between Ni60 Coatings Obtained by High-temperature Protective Coating Cladding and Induction Melting

TIAN Hao-liang¹, ZHENG Shao-mei^{1,2}, ZHAO Cheng¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China;

2. Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China)

[Abstract] The clad layers of Ni60 self-fluxing alloy were prepared on 45 steel by high-temperature protective coating cladding and induction melting respectively. The microstructures, compositions and microhardness of the cladding layers were analyzed and compared by OPM, SEM, XRD and microhardness testing. The experimental results show that the high-temperature protective coating cladding can prevent the Ni60 alloy powder and matrix from oxidizing and a uniform, adherent and non-dilution cladding layer can be obtained. The adverse effects of high temperature on the matrix material can be overcome by means of the normalizing treatment after the high-temperature protective coating cladding. Compared with the induction melting, the high-temperature protective coating cladding has many advantages, such as high cladding quality, low cladding cost, and various shape cladding.

[Key words] High-temperature protective coating cladding; Induction melting; Ni60 self-fluxing alloy Powder; Non-dilution cladding; Coating; Properties

熔覆处理是在金属的表面制备一层较厚且具有某种功能的高合金层, 常用的熔覆处理方法有氩弧熔覆^[1]、等离子弧熔覆^[2-3]、感应熔覆^[4]、激光熔覆^[5]、真空熔覆^[6]等。在评价熔覆质量和熔覆效率时, 稀释率大小是一项比较重要的技术指标, 因为稀释率的大小直接影响到熔覆层的性能、贵重合金粉末的利用率、熔覆效率等。稀释率越低意味着熔覆层合金成分被基体材料冲淡的程度越小, 熔覆层的性能就越好, 熔覆的次数也就越少。为了尽可能地减少稀释率对熔覆层带来的不利影响, 提高熔覆层的性能和熔覆效率, 文献[2]提出了零稀释率熔覆新概念。

零稀释率熔覆是利用自熔性合金粉末, 在高于自熔性合金粉末的熔点、低于基体材料熔点的温度下进行熔覆处理。由于自熔性合金粉末对被熔覆材料表面具有自净化功能, 熔化了自熔性合金可以在基体表面自行铺开, 形成一层结合牢固的熔覆层。

虽然感应熔覆、真空熔覆和等离子弧熔覆都可以认为是具有零稀释率特征的熔覆方法, 但高频感应熔覆和等离子弧熔覆不适合对外形比较复杂的工件表面进行熔覆处理, 真空熔覆也要在昂贵的真空炉内进行, 以防止基体和合金粉末在高温下氧化和烧损。本文拟采用一种高温涂料保护熔覆新方法, 在加热熔覆过程

中,利用熔覆试样表面的高温涂料保护基体和预制合金粉末层不被氧化和烧损,高温涂料层与基体之间的间隙还可以阻止熔融的合金粉末流淌。为了评定这种熔覆新方法的好坏,用感应熔覆法制备的涂层与其进行组织和性能的比较。

1 试验

1.1 试验材料

基体材料选用正火态的 45 钢,尺寸为 $\phi 10\text{ mm} \times 15\text{ mm}$,表面加工粗糙度为 $Ra\ 3.2\ \mu\text{m}$ 。

熔覆层材料采用 Ni60 商用镍基自熔性合金粉末,粉末粒径为 $45\sim 106\ \mu\text{m}$,熔点为 $950\sim 1\ 050\ ^\circ\text{C}$ 。

高温保护涂料的配方见表 1。中温玻璃料是高温保护涂料中的主要成分,它在高温下呈液相,可将石英粉、叶腊石、氧化铝等粉末粘接在一起,在自熔性合金涂层外形成一层硬壳,起到隔绝空气和防止熔融合金流淌的作用。

表 1 高温保护涂料配方

Tab.1 Compositions of high-temperature protective coating

成分	中温 玻璃料	石英 粉	叶腊 石	高岭 土	膨润 土	氧化 铝	水 玻璃
质量分数 /%	58	10	8	6	4	4	10

1.2 试验方法

1.2.1 高温涂料保护熔覆

先用水玻璃把 Ni60 合金粉末调成糊状,均匀涂抹在已清理干净的 45 钢试样表面,厚度约 2 mm 。然后将试样置于烘箱中,加热至 $300\ ^\circ\text{C}$,保温 1 h ,使水玻璃中的水分蒸发。之后用水玻璃把高温保护涂料调成膏状涂抹在已烘干的合金粉末层的外面,再将试样放在烘箱内加热至 $300\ ^\circ\text{C}$,并保温 1 h ,使高温涂料内的水分蒸发。将干燥后的试样放入高温电阻炉中,从室温缓慢升温至 $1\ 050\ ^\circ\text{C}$,保温 5 min ,此时高温涂料层内的合金粉末已处于熔融状态,在自熔性合金粉末的自净化作用下,熔化了了的自熔性合金粉末会均匀地铺展在钢基体的表面。熔覆结束后,取出试样冷却至室温,去掉试样表面的高温涂料层即可获得厚度均匀、结合牢固的熔覆层。

熔覆试样的正火处理是在熔覆处理后、高温涂料破坏前进行,正火温度为 $830\ ^\circ\text{C}$,保温 15 min ,试样取出后空冷。

1.2.2 感应熔覆

用水玻璃把 Ni60 合金粉末调成糊状,均匀涂抹在已清理干净的 45 钢基体表面,厚度约 2 mm 。然后将

试样置于烘箱中,加热至 $300\ ^\circ\text{C}$,保温 1 h ,使水玻璃中的水分蒸发。将干燥后的试样置于 16 kW 超音频感应加热器的感应线圈内,通电加热,待试样表面 Ni60 合金粉末完全熔化铺开断电,自然冷却。

1.3 分析测试

用 XJP-6A 型金相显微镜和 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)观察熔覆层的组织和界面状态,用 D/max-rA 型 X 射线衍射仪(XRD)对熔覆层进行物相分析,用 HVS-1000 显微硬度计测定熔覆层横断面的硬度分布状况。

2 试验结果与分析讨论

2.1 熔覆层及其界面的显微分析

图 1a 是高温涂料保护熔覆试样横断面的金相照片。从图中可以看到,熔覆层与基体之间形成了一条与界面平行且很薄的“白亮带”,此白亮带是在凝固过程中,熔融的合金以基体作为非均匀形核的基底,在基体表面上形核长大形成的细晶区。

图 1b 是感应加热熔覆试样横断面的金相照片。由图可以看到,熔覆层内有一些黑色夹杂物。在高倍扫描电镜下观察熔覆层的横断面,发现熔覆层比较疏松(见图 2)。

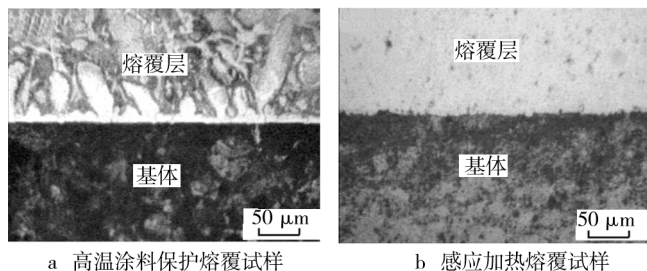


图 1 熔覆层金相分析

Fig. 1 Cross-section metallographs of the clad layers

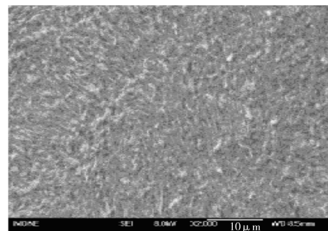


图 2 感应熔覆涂层的横断面

Fig. 2 SEM cross-section of the induction melting cladding layer

在感应加热熔覆时,受感应加热集肤效应的影响,熔覆层表面温度高于熔覆层内部的温度,而且是距离表面越远,温度越低。因此,当熔覆层表面温度已经达到 Ni60 合金粉末液相线的温度时,熔覆层内部的温度

可能还处在液-固两相的温度区。这时如果继续通电加热,基体表面的合金就容易发生流淌,所以在感应加热熔覆中必然存在熔覆层内存在少量未熔合金粉末的现象。而高温涂料保护熔覆时,加热速度慢,控温精度高,可以保证熔覆试样从里到外都保持在某一很窄的温度范围内,如自熔性合金的液相线温度。另外,熔覆合金外的高温涂料不仅可以起到保护基体和合金粉末不被氧化和烧损的作用,而且高温涂料层与基体之间的间隙还可以阻止熔融合金粉末的流淌,所以高温涂料保护熔覆容易得到表面平整、组织致密、没有缺陷的熔覆层。

图 3 是对高温涂料保护熔覆试样进行了一次正火处理后熔覆层横断面的金相照片。从图中可以看到,正火处理细化了基体晶粒,但熔覆层,尤其是熔覆层与基体之间的界面并未受到影响。因此,对高温涂料保护熔覆的试样进行一次正火处理可以改善基体的组织和性能,解决因高温熔覆造成的基体晶粒粗大和性能下降的问题。

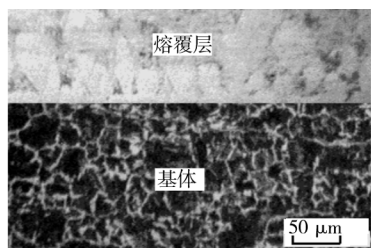


图 3 试样正火处理后的金相照片

Fig. 3 Cross-section metallograph of the normalized sample

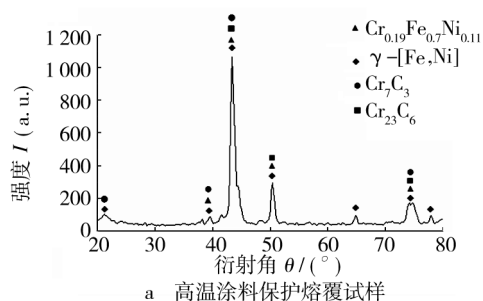
2.2 熔覆层的物相分析

图 4 是高温涂料保护熔覆和感应加热熔覆试样的 X 射线衍射物相分析结果,分析结果表明,高温涂料保护熔覆层中主要有 γ -[Fe, Ni], $\text{Cr}_{0.19}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.11}$ 和一些硬质碳化物 Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 (见图 4a)。熔覆层中作为耐磨相的硬质碳化物弥散分布在韧性的 γ -[Fe, Ni] 中,为涂层具有良好耐磨性奠定了基础。

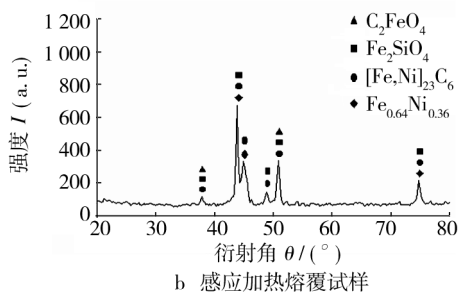
从图 4b 可以看出,感应加热熔覆层中除含有 $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$, $[\text{Fe}, \text{Ni}]_{23}\text{C}_6$ 外,还有大量的 C_2FeO_4 , Fe_2SiO_4 氧化物。由此可见,高温涂料保护熔覆防止了合金粉末在高温下的氧化,保留了合金粉末原有的成分和优良性能。

2.3 显微硬度分析

图 5 为高温涂料保护熔覆后经过正火处理的试样和感应加热熔覆试样熔覆层横断面的硬度分布曲线。从图中可以看出,高温涂料保护熔覆层的硬度高于感应加热熔覆层的硬度。结合图 3 和图 4 的分析测试结果可以得知,这是由于高温涂料保护熔覆层的组织致密,熔覆层内的合金元素和碳化物烧损比较少的缘故。



a 高温涂料保护熔覆试样



b 感应加热熔覆试样

图 4 熔覆层的 X 射线衍射分析

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the clad layers

结合图 3 和图 5 还可以看出,经正火处理后,基体的组织和性能也得到了改善。

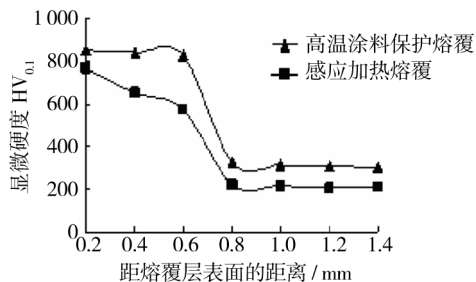


图 5 熔覆层与基体之间的硬度分布

Fig. 5 Hardness profiles across the clad coating and substrate

3 结 论

1) 高温涂料保护熔覆和感应熔覆都可以实现零稀释率熔覆,但高温涂料保护熔覆层主要由 Fe, Ni, Cr 的合金相和一些硬质碳化物组成,而感应熔覆层中除此之外还存在一些 Fe, Si 等的氧化物。

2) 高温涂料保护熔覆层的组织致密、无缺陷,熔覆层与基体之间结合牢固;而感应熔覆层中存在较多的气孔夹杂,组织比较疏松,因此高温涂料保护熔覆层的性能优于感应熔覆层。

3) 对高温涂料保护熔覆试样再进行一次正火处理,可以解决因高温熔覆造成的基体晶粒粗大和性能下降等问题。

的磷酸根离子、钼酸根离子、铈离子、硅酸根离子或硅溶胶发生溶解、扩散迁移、重新结合,沉积覆盖在划痕表面,抑制了锌的腐蚀扩展,表明这3种改进磷化复合膜具有自修复性能。

3 结 论

1) 改进型磷化膜的耐蚀性优于传统磷化膜,钼酸钠添加剂改进磷化膜的耐蚀性不如铬酸盐钝化膜,3种改进磷化复合膜的耐蚀性则明显优于铬酸盐钝化膜,P+Si复合膜的耐蚀性最优。

2) 3种改进磷化复合膜均具有自修复性能,划痕表面生成了含P和Mo,Ce或Si的腐蚀产物。腐蚀产物为较致密、完整的针片状,能较好地阻滞锌层腐蚀的扩展。

3) 改进磷化复合膜有望成为高毒性铬酸盐钝化膜的替代品,具有较好的应用前景。

[参 考 文 献]

- [1] Akhtar A S, Susac D, Glaze P, et al. The effect of Ni^{2+} on zinc phosphating of 2024-T3 Al alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 187(2,3):208—215.
- [2] Jegannathan S, Sankara Narayanan T S N, Ravichandran K, et al. Formation of zinc-zinc phosphate composite coatings by cathodic electrochemical treatment [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(12,13):4 117—4 126.
- [3] 张圣麟,李红玲,娄淑芳,等. 一种低温锌系磷化促进剂的动力学研究[J]. 表面技术, 2006, 35(6):40—42,81.
- [4] 江静华,李凌,胡建新,等. 冷轧 A3 钢薄板的稀土复合锌系低温磷化[J]. 表面技术, 2007, 36(4):79—81,88.
- [5] Lin Bi-lan, Lu Jin-tang, Kong Gang. Growth and corrosion resistance of molybdate modified zinc phosphate conversion coatings on hot-dip galvanized steel [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17

(4):755—761.

- [6] Lin Bi-lan, Lu Jin-tang, Kong Gang. Effect of molybdate post-sealing on corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel [J]. Corrosion Science, 2008, 50(4):962—967.
- [7] Lin Bi-lan, Lu Jin-tang, Kong Gang. Composition and performance of the composite coatings obtained by phosphating and cerium nitrate post-sealing on galvanized steel [J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(SI):461—464.
- [8] Lin Bi-lan, Lu Jin-tang, Kong Gang. Synergistic corrosion protection for galvanized steel by phosphating and sodium silicate post-sealing [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(9):1 831—1 838.
- [9] 林碧兰,孔纲,卢锦堂. 热镀锌层上磷酸锌转化膜的生长与耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(5):800—806.
- [10] 刘军,卢锦堂,林碧兰. 胶质磷酸钛表调预处理对热镀锌层表面磷化膜的影响[J]. 材料保护, 2007, 40(2):1—3.
- [11] Aramaki K. Inhibition effects of chromate-free, anion inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl [J]. Corrosion Science, 2001, 43(3):591—604.
- [12] Amirudin A, Thierry D. Corrosion mechanism of phosphated zinc layers on steel as substrates for automotive coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 1996, 28(1):59—76.
- [13] Cachet C, Ganne F, Joiret S, et al. EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulphate medium. Part II: zinc coatings [J]. Electrochimica Acta, 2002, 47 (21):3 409—3 422.
- [14] Jegannathan S, Sankara Narayanan T S N, Ravichandran K, et al. Performance of zinc phosphate coatings obtained by cathodic electrochemical treatment in accelerated corrosion tests [J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(2):247—256.
- [15] Kouisni L, Azzi M, Dalard F, et al. Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 Part2: electrochemical behaviour in borate buffer solution [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 192(2,3): 239—246.

(上接第25页)

[参 考 文 献]

- [1] 张传明,尚丽娟,胡南昌. 氩弧熔覆镍基自熔合金的工艺研究[J]. 沈阳工业大学学报, 2006, 28(1):33—36.
- [2] Zhao Cheng, Tian Feng, Hou Junying. Non-transferred arc plasma cladding of stellite Ni60 alloy on steel [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 8(6): 80—84.
- [3] 王红英,赵昆. 获得高熔覆速度与低稀释率的等离子粉末

堆焊方法[J]. 焊接, 2002, (6):27—29.

- [4] 张增志,牛俊杰,付跃文. 感应熔覆镍基合金粉末涂层工艺和性能研究[J]. 材料热处理学报, 2004, 25(2):31—34.
- [5] 高阳,梁勇. 激光熔覆镍基合金涂层组织结构研究[J]. 表面技术, 1996, 25(1):6—8.
- [6] 林晨,林化春. 真空烧熔 Ni 基合金-WC 复合涂层疲劳强度的研究[J]. 表面技术, 2003, 32(2):15—18.