

# 等离子喷涂灰铸铁涂层的研究进展

邢亚哲, 王强, 李文鹏, 马旭

(长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710061)

**摘要:** 在汽车上使用轻质铝合金发动机可以有效减少燃油消耗和环境污染,但铝合金的耐磨损性能较差,从而造成发动机工作过程中气缸壁面容易磨损。利用表面改性技术对铝合金表面进行强化处理,可以满足其作为滑动部件在高载荷条件下的使用要求。灰铸铁较低的成本和其中石墨的自润滑作用,使其成为铝合金发动机气缸表面保护涂层材料的首选。等离子喷涂技术以其高效率和灵活性在表面强化领域受到广泛应用。因此,利用等离子喷涂制备灰铸铁涂层成为改善铝合金发动机气缸表面耐磨性的有效方法之一。但是,由于等离子喷涂过程中熔滴冷却速度极快,等离子喷涂很难得到含大量石墨组织的灰铸铁涂层。以调控灰铸铁涂层中的石墨含量为目的,总结了等离子喷涂灰铸铁涂层的研究现状,以及基体温度、颗粒尺寸、添加合金元素等对熔滴冷却速度的影响,并以此为基础,结合凝固理论分析了在涂层中保留灰铸铁粉末中的石墨组织的可行性,同时分析了在铸铁涂层中保留石墨所面临的主要问题,并提出了解决这些问题的主要措施。最后就在等离子喷涂灰铸铁涂层中保留石墨的研究方向进行了展望。

**关键词:** 等离子喷涂; 冷却速率; 氧化; 石墨; 溶解

**中图分类号:** TG174.442      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-3660(2016)02-0090-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.02.014

## Research Progress of Gray Cast Iron Coating Prepared by Plasma Spraying

XING Ya-zhe, WANG Qiang, LI Wen-peng, MA Xu

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

**ABSTRACT:** Objective The use of light aluminum alloys engine in the automobiles can effectively reduce fuel consumption and environmental pollution. However, the poor wear resistance of aluminum alloys is easy to cause the severe surface wear of aluminum alloys cylinder bore during working. Surface modification technology can be used to strengthen the surface of aluminum alloy, which can meet the requirements of the aluminum alloys sliding parts under high load conditions. The self-lubricating effect of graphite and low cost of grey cast iron make grey cast iron as the preferred material for protecting coating of the cylinder surface of aluminum alloys engines. Plasma spraying technology has been widely used in the field of surface hardening due to its high efficiency and flexibility. Therefore, plasma sprayed gray cast iron coating has become one of the effective ways to improve the wear resistance of the aluminum alloy engine cylinder surface. However, it is difficult to precipitate the graphite crystal in coating owing to the rapid cooling of melting particles during deposition. The purpose of this paper is to discuss the controlling of the graphite content in

收稿日期: 2015-09-26; 修订日期: 2015-12-18

Received: 2015-09-26; Revised: 2015-12-18

基金项目: 金属材料强度国家重点实验室开放课题基金(20131312)

Fund: Supported by State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials(20131312)

作者简介: 邢亚哲(1976—),男,博士,副教授,主要研究方向为材料表面工程。

Biography: XING Ya-zhe(1976—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering.

gray cast iron coating. The research status of plasma spraying gray cast iron coatings and the effect of substrate temperature, particle size and elements addition on cooling rate were introduced and summarized. On the basis of above reports and solidification theory, the feasibility of reserving the graphite in the coating was analyzed. The major obstructions for reserving the graphite in gray cast iron coating were also analyzed. Finally, the future research direction of reserving graphite in the plasma spraying gray cast iron coating was prospected.

**KEY WORDS:** plasma spraying; cooling rate; oxidation; graphite; dissolution

近年来,汽车轻量化及节能环保日益受到人们的重视,轻质铝合金发动机的使用正好满足了人们的这一要求。但是,铝合金的耐磨损性能较差,从而造成发动机工作过程中气缸壁面容易磨损。目前已经出现许多解决铝合金气缸壁表面易磨损问题的方法<sup>[1]</sup>,然而在众多工艺中,热喷涂技术由于其涂层制备成本低、设备简单、生成效率高等优势<sup>[2]</sup>,使其在汽车零部件表面强化方面的应用日益受到业界的关注和重视<sup>[3-4]</sup>。在制备气缸保护涂层的热喷涂技术中,等离子喷涂技术由于射流温度高、熔化过程的可靠性以及对气缸较低的热转移而受到学者的青睐,并且等离子喷涂涂层孔隙率为1%~3%,这些孔隙对贮存液态润滑剂以提高涂层耐磨性有积极作用<sup>[5-6]</sup>。研究发现,使用热喷涂气缸体保护涂层的发动机比使用灰铸铁缸套的发动机要节省燃油大约2%~4%<sup>[5]</sup>,且在涂层服役过程中,涂层中扁平颗粒的剥落和涂层材料的磨损是热喷涂涂层在发动机工作过程中的主要失效形式<sup>[1,7-8]</sup>,而涂层材料的磨损破坏主要由较高摩擦因数导致大的摩擦力所致。因此,提高气缸表面的减磨性能显得尤为重要。

在众多铝合金发动机气缸壁耐磨保护涂层材料中,灰铸铁以其优良的减磨性能和低廉的价格赢得了广泛关注<sup>[9-10]</sup>。但是热喷涂过程中熔滴的快速冷却特性使得等离子喷涂灰铸铁涂层中难以析出大量的石墨组织,而形成白口组织,即碳主要以碳化物( $\text{Fe}_3\text{C}$ )的形式存在于涂层中。尽管可以对该涂层进行石墨化退火使 $\text{Fe}_3\text{C}$ 分解获得团絮状石墨,但其较高的退火温度(900℃左右)将对铝合金等低熔点基体造成破坏。因此,本文以如何调控灰铸铁涂层中的石墨含量为主线,就等离子喷涂灰铸铁涂层的研究现状和所遇到的主要问题展开介绍、分析和探讨。

## 1 等离子喷涂灰铸铁涂层的研究现状

目前,国内外针对提高热喷涂灰铸铁涂层减磨性能的研究主要集中于涂层中石墨含量的调控方面。粉末的预先退火处理、涂层的后退火处理、添加合金

元素、石墨化过程的控制等措施,以及基体温度、颗粒尺寸、喷涂距离等喷涂参数都被用来调控涂层中的石墨含量<sup>[11,13]</sup>。丰田工业大学 Morks 等人<sup>[11-12]</sup>,先后报道了基体温度和粉末颗粒尺度对等离子喷涂灰铸铁涂层中石墨含量的影响,其结果表明,提高基体温度和增大粉末颗粒尺度都会增加涂层中石墨含量。他们认为提高基体预热温度对扁平粒子形态和涂层结合强度有直接影响,并且随着预热温度的升高,熔滴凝固速度稍微降低。颗粒越大,冲击速度越小,冲击力小,容易形成圆盘形扁平颗粒,并且随着颗粒尺寸的增大,扁平颗粒的厚度增加,而熔滴凝固时间与扁平颗粒厚度的平方成正比,因此随着粉末颗粒尺寸的增加,熔滴凝固时间延长,如粉末颗粒尺寸从35  $\mu\text{m}$  增加到70  $\mu\text{m}$ ,熔滴的凝固时间从0.15  $\mu\text{s}$  延长到了0.45  $\mu\text{s}$ <sup>[12]</sup>。在随后的研究中,Morks 等人<sup>[14-15]</sup>发现灰铸铁中Al、Si含量增加到一定量时,在其涂层中就会发现石墨。分析认为高含量的Si和Al元素会剧烈降低熔融铸铁的热导率,从而使得喷涂过程中熔融粒子的冷却速度降低,并且Si和Al元素作为促进石墨化元素,可以作为活性核而促进石墨的长大,进而有利于石墨化的顺利完成。进一步研究<sup>[16]</sup>认为,提高灰铸铁粉末中的Si、Al含量也很难使涂层中石墨含量达到理想水平,难以获得优良减磨性能的涂层。为此,他们通过烧结方法在铸铁粉末中加入自润滑性能与石墨相似的高温固体润滑剂(h-BN)来提高涂层减磨性能。另外,Tekmen<sup>[17]</sup>等人退火处理了水雾化灰铸铁粉末,得到了含石墨的灰铸铁粉末,然后通过研究飞行颗粒的温度和速度对涂层中石墨含量的影响,发现通过控制喷涂参数使颗粒温度和速度在图1所示的范围内,就可以在涂层中获得质量分数为2.34%~2.84%的石墨。

随后,丰田工业大学的研究人员将工作重点转移到向涂层中引入外来碳的思路。Tekmen 等人<sup>[18]</sup>用甲烷或甲烷与二氧化碳的混合气体作为送粉气体,通过甲烷的分解引入外来碳。但是由于在熔融颗粒中,甲烷可能会快速分解为 $\text{CH}_x$ 和 $\text{H}_{(4-x)}$ ,但不能分解生成稳定的碳,所以该法并不能有效地增加涂层的

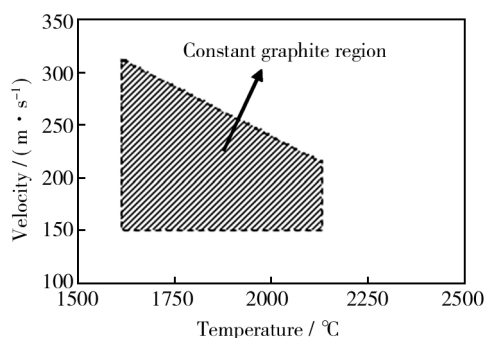


图1 涂层中石墨含量区域所对应的颗粒温度与速度范围<sup>[17]</sup>

Fig. 1 Constant GC content region with respect to in-flight particle velocity and temperature<sup>[17]</sup>

石墨含量。随后,他们又将液态己烷和甲苯引入等离子焰流中,并以甲烷作为送粉气体,通过己烷和甲苯的高温分解及后续的退火处理获得石墨来改善涂层的耐磨性<sup>[19]</sup>。但是,外来碳的引入一方面会增加工艺复杂性和制备成本,另一方面对炭黑进行退火处理形成石墨会导致铝合金基体熔化及严重变形,不具实际应用价值。

通常情况下,在铸铁凝固时要获得石墨组织需要很小的冷却速度,一般在  $10^2$  °C/s 以下<sup>[20]</sup>,然而在热喷涂形成涂层的过程中,粒子极高的冷却速度<sup>[21]</sup>(陶瓷粒子为  $10^4 \sim 10^6$  °C/s,金属粒子为  $10^6 \sim 10^8$  °C/s)不利于碳以石墨相析出,因此等离子喷涂灰铸铁涂层中必然难以获得足够数量的石墨。虽然可以通过控制喷涂条件和采取其他措施来降低熔滴的冷却速度,但仍然很难将熔滴的冷却速度降低到通常凝固过程中使石墨析出所需的水平<sup>[22-23]</sup>,以致很难在铸铁涂层中形成大量的石墨组织,而且引入外来碳的方法也不能显著改善涂层的减磨性能。

基于灰铸铁粉末中石墨与基体熔点存在较大差异这一特性,可以通过等离子喷涂将原始铸铁粉末中的石墨保留到涂层中。这已被 Tekmen<sup>[17]</sup> 等人的实验证实。但是在大气等离子喷涂过程中,灰铸铁熔融粒子中石墨的氧化和溶解必将降低涂层中的石墨含量。

## 2 熔融粒子中石墨的氧化

由于在大气等离子喷涂 (APS) 过程中,熔融灰铸铁粒子很容易与周围空气中的氧气发生高温氧化反应,导致石墨损失,从而降低涂层减磨性能。

### 2.1 喷涂过程中熔融粒子的氧化机制

研究表明,喷涂过程中粒子的氧化对涂层的形成

过程、微观组织及涂层性能都会产生较大的影响<sup>[24]</sup>。一般认为,在 APS 过程中,涂层的氧化主要为粒子飞行过程中的氧化和形成涂层后的氧化<sup>[25-26]</sup>,其分别源于飞行过程中周围空气的大量卷入,及喷涂过程中高温、高氧含量的等离子射流在已沉积涂层上不断的热作用。至于氧化主要发生在哪个阶段,其与所采用的喷涂设备、喷涂参数和喷涂粉末自身的性质有关<sup>[27]</sup>。

对于 APS 过程中的飞行粒子而言,其氧化机制主要有对流氧化和扩散氧化两种,其在文献中被多次报道<sup>[26,28-29]</sup>。对流氧化过程中,氧化物由于涡流作用被卷入颗粒内部,且由于氧化物和熔融金属之间存在表面张力的差异,因而进入颗粒内部的氧化物都呈近球状<sup>[30]</sup>。而扩散氧化过程中,氧化物多出现在颗粒表面,且由于粒子和等离子射流之间仍存在相对速度,表面氧化物有向一侧聚集的趋势。

### 2.2 喷涂粒子氧化的影响因素

Xiong 等人<sup>[31]</sup> 提出了“氧化指数”(O. I.) 的概念,将其定义为飞行颗粒中包含的氧化物质量与飞行颗粒质量的比值。当传质毕渥数  $Bi < 1$ , 氧化时间为

$\Delta t_f = \frac{2S}{v_p}$ , 其氧化指数可以表示如下:

$$O. I. \approx \frac{6(c_{o,f} - c_{o,c})}{\rho_1} \frac{M_{ox}}{M_o} \frac{Sh \rho_f D_{o,f}}{d_p} \frac{S}{v_p d_p} \propto \frac{S}{v_p d_p^2} \quad (1)$$

从式(1)可以得出飞行颗粒的氧化指数与颗粒尺寸( $d_p$ )和颗粒速度( $v_p$ )成反比,与喷涂距离( $S$ )成正比,颗粒中的氧含量随喷涂距离的增加以及颗粒速度和尺寸的降低而增加。这与 Li<sup>[32]</sup> 等人得到的颗粒中的氧含量随着颗粒尺寸的降低而增加的结论一致。同时, Syed<sup>[26]</sup> 等人的研究结果表明:增加电弧电流会使颗粒速度增加,从而使颗粒中的氧含量降低;增加混合气体中的  $H_2$  流量会使颗粒温度升高<sup>[33]</sup>,颗粒中的氧含量出现先增大后降低的趋势,并且颗粒中的氧含量与周围空气中的氧气压力呈线性增加的关系。

### 2.3 防止喷涂粒子氧化的措施

#### 2.3.1 通过改进喷涂装置阻止空气与粒子的接触

从喷涂粒子的氧化机制上来说,可以考虑从阻止周围空气与粒子的接触来防止氧化,主要的保护方法有固体保护法和气体保护法<sup>[28]</sup>。固体保护法是在与焰流同轴方向延长或加装金属或陶瓷保护喷嘴,以阻断喷涂过程中空气与粒子的接触。Okada 等<sup>[34]</sup> 最早



详细研究了这种保护方法,随后 Christian 等<sup>[35]</sup>等人对该法进行了改进,但仍然存在明显的缺陷,直到 Planche 等<sup>[36]</sup>把一个通氮气保护的水冷保护罩直接加装在喷嘴,并通过喷涂实验发现,加罩保护后粒子的氧化只有普通 APS 的 10.1%。气体保护法是通过加装环形喷气装置,产生与等离子焰流同轴方向的高速保护气流以隔断空气与粒子的接触。Jackson<sup>[37]</sup>等最早在喷嘴周围加了一圈气体出口,用环状气流来保护等离子焰流。

另外,也可将喷涂设备置于保护气氛或真空气氛下进行喷涂,即采用低压等离子喷涂(LPPS)或真空等离子喷涂(VPS)获得组织均匀致密、无氧化物夹杂的高性能涂层。该法尽管能够有效抑制粒子的氧化,但其使用成本相对较高,工件的尺寸还受真空室容积的限制<sup>[38]</sup>。

## 2.3.2 通过调整材料成分减轻粒子的氧化

### 2.3.2.1 保护机制

寻找一种物质,在颗粒飞行过程中,其能够在高温作用下迅速气化,从而暂时隔绝空气与颗粒的接触而减少氧化。Song<sup>[39]</sup>等人利用干冰喷射抑制脱碳,其工作原理如图2所示,在喷涂过程中,由于干冰(固态  $\text{CO}_2$ , 沸点  $-78.5\text{ }^\circ\text{C}$ )受到等离子焰流加热后,升华为无毒无味的比固体体积大 600 ~ 800 倍的  $\text{CO}_2$  气体,从而达到对氧气的排斥作用,并且干冰升华时吸收了大量的热,从而冷却基体或已形成的涂层来抑制碳的氧化。

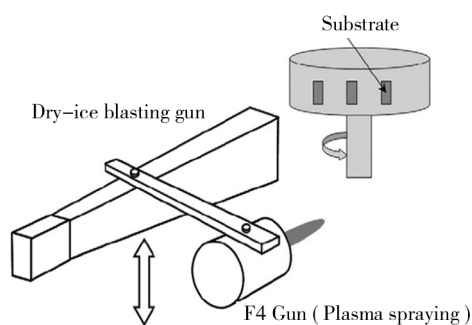


图2 等离子喷涂和干冰喷射沉积涂层原理图<sup>[39]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of the deposition process by plasma spraying and dry-ice blasting<sup>[39]</sup>

### 2.3.2.2 竞争机制

寻找一种物质,其在颗粒飞行过程中能够优先与氧气发生反应,从而消耗大量的氧气而减少喷涂材料的氧化。从热力学角度分析,只要氧化反应的吉布斯自由能越负,反应就越容易。Piao<sup>[40]</sup>等人在研究铁基

合金涂层时发现,与金属相比(例如 Fe 和 Cr),Si 更容易与氧气发生反应生成  $\text{SiO}_2$  薄膜,且  $\text{SiO}_2$  具有很好的流动性,易存在于液体金属表面,从而阻碍液体金属与氧气的接触,降低涂层氧化物的含量。同样, Zeng<sup>[41]</sup>等人在喷涂 Ni-20Cr 合金和镍基自熔性合金(NiCrSiBC)涂层时发现,前者涂层中的氧含量明显高于后者,其原因主要是自熔性合金粉末中的 C, Si, B 等优先与氧气发生反应,消耗掉了大量的氧气,并且氧化生成的氧化物在更高的温度下发生气化而不引入氧化物杂质。

另外,稀土元素的化学性质活泼,极易与氧气发生化学反应生成  $\text{RE}_2\text{O}_3$ ,  $\text{REO}_2$ ,  $\text{REO}$  型氧化物,其脱氧能力高于镁,次于钙<sup>[42]</sup>。根据 Zhang<sup>[43]</sup>等人的报道,由于稀土元素本身的性质,在等离子喷涂制备  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -NiCr 复合涂层时,在粉末中添加稀土氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$  可以使涂层分布更均匀、致密。稀土元素能显著改善涂层显微结构,从而降低涂层的摩擦因数和磨损率,同样的结论在文献[44]中也被提到。因此,在含石墨的灰铸铁粉末中引入稀土元素,可以通过其与氧气的优先反应而保留更多原料粉末中的石墨到涂层中。

## 3 熔融粒子中石墨的溶解

在等离子喷涂过程中,加热初期飞行粒子中的固态石墨在 Fe-C 合金溶体中将会发生溶解,造成石墨的损失,从而影响涂层中所能保留下来石墨的含量。

### 3.1 石墨的溶解过程

新南威尔士大学的研究表明<sup>[45-46]</sup>,石墨在 Fe-C 合金熔体中的溶解过程一般分为两个阶段:第一阶段是碳原子从固态石墨的晶格位置分离到石墨/熔体界面上;第二阶段是碳原子通过石墨/熔体界面液相边界层向熔体的传质过程。由于石墨具有较低的活化能,碳原子易于从晶格位置分离,所以石墨在 Fe-C 合金熔体中的溶解过程主要是碳原子通过边界层向熔体扩散的过程,即受传质过程的控制。

### 3.2 影响石墨溶解的因素

石墨在 Fe-C 合金熔体中的溶解行为可用 Nernst-Shchukarev 方程<sup>[47]</sup>描述为:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{kA}{V}(C_s - C) \quad (2)$$

式中:  $t$  为时间;  $C$  为熔体中的瞬时碳浓度(%) ;  $C_s$  为一定温度下熔体的饱和碳浓度(%) , 其与熔体温度有关;  $A$  为石墨与熔体的接触面积( $m^2$ ) , 其与石墨形态和尺度有关;  $V$  为熔体体积( $m^3$ ) ;  $k$  为溶解速率常数(传质系数)( $m/s$ ) , 其与温度及熔体的流动等因素有关。

由式(2)可见, 石墨的溶解量主要受溶解反应过程(反应温度和时间)、反应面积及传质系数等因素的影响。Sun 等人<sup>[48]</sup>将石墨浸入电阻炉加热的 1573 ~ 1773 K 的金属熔体中研究碳的溶解, 发现石墨的溶解速率随熔体温度的升高而增加。另外, 石墨溶解反应面积不但与石墨颗粒尺寸有关, 还与石墨颗粒形态有关。石墨颗粒越大, 表观溶解反应面积越大, 石墨溶解速率就越大; 球形石墨由于表面积最小, 因而表观溶解反应面积最小, 石墨溶解速率就最小。石墨实际溶解反应面积还受石墨表面粗糙度<sup>[49]</sup>的影响。石墨表面越粗糙, 熔体对石墨表面的接触角越小, 实际溶解反应面积就越大, 溶解速率越大。研究<sup>[50]</sup>还发现石墨表面越粗糙, 越有利于碳原子从石墨晶格中分离, 即加速了石墨溶解。石墨溶解过程中传质系数主要受熔体成分的影响, Wu 和 Sahajwalla<sup>[47]</sup>发现石墨溶解过程中碳的传质系数随熔体中硫含量的增加而变大, 而熔体中碳含量对传质系数的影响则不明显。另外, Sahajwalla 和 Khanna 发现熔体中添加硫会降低石墨的溶解速率<sup>[51]</sup>。

### 3.3 减缓石墨溶解的措施

在等离子喷涂过程中, 灰铸铁熔融粒子中的石墨将向周围熔体溶解, 其溶解反应温度为粒子温度, 溶解反应时间与粒子飞行速度和距离有关, 其表观溶解反应面积为石墨-熔体接触面积。据此, 通过控制喷涂参数<sup>[52]</sup>来改变熔融粒子的温度和速度, 同时控制原始灰铸铁粉末中石墨的形态和尺寸以减小溶解反应面积, 完全可以降低石墨溶解速率。另外, 控制原始粉末中硫元素的含量对降低石墨溶解速率也具有一定的意义。

## 4 结论与展望

通过对基体温度、颗粒尺寸及合金元素添加等喷涂条件的控制来降低熔滴凝固速率, 可能会在涂层中获得少量的石墨。但为了提高 APS 灰铸铁涂层中的石墨含量, 完全可以采用将灰铸铁粉末中的石墨保留

到涂层中的思路, 通过控制喷涂过程中石墨的氧化和溶解获得高含量石墨的涂层。然而, 由于石墨的溶解与粉末中石墨的尺寸和形态密切相关, 而水雾化制得的灰铸铁粉末进行退火处理所得到的石墨呈团絮状, 这些对调控石墨的溶解不利, 所以获得含有石墨的灰铸铁粉末以及调控粉末中石墨的形态、尺寸将成为调控灰铸铁涂层中石墨含量的主要研究方向之一。

## 参考文献

- [1] 魏秋兰, 邢亚哲. 汽车发动机气缸热喷涂涂层的现状与发展[J]. 车用发动机, 2012(5): 1—5.  
WEI Qiu-lan, XING Ya-zhe. Status and Development of Thermal Spray Coating for Automotive Engine Cylinder[J]. Vehicle Engine, 2012(5): 1—5.
- [2] 杨忠须, 刘贵民, 闫涛, 等. 热喷涂 Mo 及 Mo 基复合涂层研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(5): 21—23.  
YANG Zhong-xu, LIU Gui-min, YAN Tao, et al. Research Progress of Mo and Mo-based Coating Prepared by Thermal Spraying[J]. Surface Technology, 2015, 44(5): 21—23.
- [3] 答建成, 周细应, 周涛, 等. 汽车零部件表面强化技术研究现状及展望[J]. 表面技术, 2015, 44(7): 68—72.  
DA Jian-cheng, ZHOU Xi-ying, ZHOU Tao, et al. Research Status and Prospects of Surface Strengthening Technology of Auto Parts[J]. Surface Technology, 2015, 44(7): 68—72.
- [4] 王刚, 焦孟旺, 李贺, 等. 热喷涂新技术在发动机减摩性能方面的应用和研究[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 103—109.  
WANG Gang, JIAO Meng-wang, LI He, et al. Application and Research of New Thermal Spraying Technology in Engine Friction-reduction Performance[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 103—109.
- [5] BARBEZAT G. Advanced Thermal Spray Technology and Coating for Lightweight Engine Blocks for the Automotive Industry[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200: 1990—1993.
- [6] BARBEZAT G. Application of Thermal Spraying in the Automobile Industry[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 2028—2031.
- [7] EDRISY A, PERRY T, ALPAS A T. Investigation of Scuffing Damage in Aluminum Engines with Thermal Spray Coatings[J]. Wear, 2005, 259: 1056—1062.
- [8] 朴钟宇, 徐滨士, 王海斗, 等. 等离子喷涂铁基涂层的接触疲劳失效机理研究[J]. 材料工程, 2009(11): 69—73.  
PIAO Zhong-yu, XU Bin-shi, WANG Hai-dou, et al. Investigation of Contact Fatigue Mechanism of Plasma Spraying Fe-based Coating[J]. Materials Engineering, 2009(11): 69—

- 73.
- [9] BOBZIN K, ERNST F, RICHARDT K, et al. Thermal Spraying of Cylinder Bores with the Plasma Transferred Wire Arc Process [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202:4438—4443.
- [10] KIM W J, AHN S H, KIM H G, et al. Corrosion Performance of Plasma Sprayed Cast Iron Coatings on Aluminum Alloy for Automotive Components [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200:1162—1167.
- [11] MORKS M F, TSUNEKAWA Y, OKUMIYA M, et al. Splat Morphology and Microstructure of Plasma Sprayed Cast Iron with Different Preheat Substrate Temperatures [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2002(11):226—232.
- [12] MORKS M F, TSUNEKAWA Y, OKUMIYA M, et al. Microstructure of Plasma-sprayed Cast Iron Splats with Different Particle Sizes [J]. *Materials Transactions*, 2003, 44:743—748.
- [13] MORKS M. F, TSUNEKAWA Y, OKUMIYA M, et al. Splat Microstructure of Plasma Sprayed Cast Iron with Different Chamber Pressures [J]. *Thermal Spray Technology*, 2003, 12(2):282—289.
- [14] MORKS M F, TSUNEKAWA Y, OKUMIYA M. Characterization and Properties of Splats Sprayed with Different Cast Iron Powders [J]. *Materials Letters*, 2004, 58:2481—2485.
- [15] MORKS M F, TSUNEKAWA Y, FAHIM N F, et al. Microstructure and Friction Properties of Plasma Sprayed Al-Si Alloyed Cast Iron Coatings [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 96:170—175.
- [16] TSUNEKAWA Y, OZDEMIR I, OKUMIYA M. Plasma Sprayed Cast Iron Coatings Containing Solid Lubricant Graphite and h-BN Structure [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006, 15:239—245.
- [17] TEKMEK C, IWATA K, TSUNEKAWA Y, et al. Controlling Graphite Content in Plasma Sprayed Cast Iron Coatings via In-flight Particle Diagnostic [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209:5417—5422.
- [18] TEKMEK C, IWATA K, TSUNEKAWA Y, et al. Influence of Methane and Carbon Dioxide on In-flight Particle Behavior of Cast Iron Powder by Atmospheric Plasma Spraying [J]. *Materials Letters*, 2009, 63:2439—2441.
- [19] TEKMEK C, IWATA K, TSUNEKAWA Y, et al. In-situ Particle Behavior of Cast Iron Powder by Suspension Plasma Spraying [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010, 19:255—261.
- [20] NASTAC L, STEFANESCU D M. Prediction of Gray-to-white Transition in Cast Iron by Solidification Modeling [J]. *Transactions of the American Foundrymen's Society*, 1995, 103:329—337.
- [21] VARDELLE M, VARDELLE A, LEGER A C. Influence of Particle Parameters at Impact on Splat Formation and Solidification in Plasma Spraying Process [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1994, 4:50—58.
- [22] XING Y Z, LI C J, QIAO J H, et al. Analysis on Rapid Cooling and Epitaxial Solidification of a Plasma-sprayed Yttria-stabilized Zirconia Splat on a High Temperature Substrate [C]//*Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. Washington: ASME, 2008:1837—1844.
- [23] XING Y Z, JIANG C P, HAO J M, et al. Numerical Analysis on Substrate Melting During Plasma-spraying Cast Iron on Aluminum Surface [J]. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2013, 33(3):276—280.
- [24] BRANDL W, TOMA D, KRUGER J, et al. The Oxidation Behavior of HVOF Thermal-sprayed MCrAlY Coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 94/95:21—26.
- [25] CHENG K, CHEN X, WANG H, et al. Modeling Study of Shrouding Gas Effects on a Laminar Argon Plasma Jet Impinging up-on a Flat Substrate in Air Surroundings [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 506/507:724—728.
- [26] SYED A A, DENOIRJEAN T A, FAUCHAIS P, et al. On the Oxidation of Stainless Steel Particles in the Plasma Jet [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200:4368—4382.
- [27] 张林伟. 大气等离子喷涂粒子氧化及其对热障涂层性能影响研究 [D]. 北京:北京工业大学, 2009.
- ZHANG Lin-wei. Atmospheric Spraying and Its Effect on Thermal Barrier Coating [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2009.
- [28] 张林伟, 魏琪, 李辉, 等. 热喷涂粒子氧化机理分析及其保护方法概述 [J]. *材料工程*, 2009(6):78—81.
- ZHANG Lin-wei, WEI Qi, LI Hui, et al. Oxidization Behavior of Thermally Sprayed Particles and the Relevant Protective Technique [J]. *Materials Engineering*, 2009(6):78—81.
- [29] DESHPANDE S, SAMPATH S, ZHANG H, et al. Mechanisms of Oxidation and Its Role in Microstructure Evolution of Metallic Thermal Spray Coatings Case Study for Ni-Al [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(18/19):5395—5406.
- [30] FAUCHAIS P, VARDELLE A, DUSSOUBS B. Quo Vadis Thermal Spraying [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2001, 10:44—66.
- [31] XIONG H B, ZHENG L L, LI L, et al. Melting and Oxidation Behavior of In-flight Particles in Plasma Spray Process [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2005, 48:5121—5133.
- [32] LI C J, LI W Y. Effect of Sprayed Powder Particle Size on

- the Oxidation Behavior of MCrAlY Materials during High Velocity Oxygen-fuel Deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 162: 31—41.
- [33] ZHANG C, LI C X, LI C J, et al. Effect of In-flight Particle Characteristics on the Coating Properties of Atmospheric Plasma-sprayed 8%  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  Electrolyte Coating Studying by Artificial Neural Networks[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204: 563—469.
- [34] OKADA M, MARUO H. Gas Sharding for Coating Oxidation Control[J]. British Welding Journal, 1968, 15: 371—373.
- [35] REITER C. Device for the Production of a Protective Gas Mantle in Plasma Spraying; USA, 5154354[P]. 1992-10-13.
- [36] PLANCE M P, LIAO H, CODDET C, et al. Oxidation Control in Atmospheric Plasma Spraying Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202: 69—76.
- [37] JACKSON. Method for Shielding a Gas Effluent; USA, 3470347[P]. 1969-09-30.
- [38] PANT B K, ARYA V, MANN B S. Development of Low-oxide MCrAlY Coatings for Gas Tribune Applications[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 16: 275—280.
- [39] SONG B, DONG S J, HANSZ B, et al. Suppression Effect of Decarburization by Dry-ice Blasting on Plasma-sprayed Steel Coatings: Structure, Wear Performance and Magnetic Properties[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2014(5): 44—51.
- [40] PIAO Z Y, XU B S, WANG H D, et al. Characterization of Fe-based Alloy Coating Deposited by Supersonic Plasma Spraying[J]. Fusion Engineering and Design, 2013, 88: 2933—2938.
- [41] ZENG Z, KURODA S, ERA H. Comparison of Oxidation Behavior of Ni-20Cr Alloy and Ni-base Self-fluxing Alloy during Air Plasma Spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204: 69—77.
- [42] 杜挺. 稀土元素在金属材料中的一些物理化学作用[J]. 金属学报, 1997, 33(1): 69—76.
- DU Ting. Physical-chemistry Effect of Rare Earth Element on Metallic Materials[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33(1): 69—76.
- [43] ZHANG Z Y, LU X C, HAN B L, et al. Rare Earth Effect on the Microstructure and Wear Resistance of Ni-based Coatings[J]. Materials Science and Engineering, 2007, 454/455: 194—202.
- [44] TANG L N, YAN M F. Effects of Rare Earths Addition on the Microstructure, Wear and Corrosion Resistances of Plasma Nitrided 30CrMnSiA Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206: 2363—2370.
- [45] WU C, SAHAJWALLA V. Dissolution Rates of Coals and Graphite in Fe-C-S Melts in Direct Iron Making: Influence of Melt Carbon and Sulfur on Carbon Dissolution[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000, 31: 243—251.
- [46] CHAM S T, SAKUROVS R, SUN H, et al. Influence of Temperature on Carbon Dissolution of Cokes in Molten Iron[J]. ISIJ International, 2006, 46: 652—659.
- [47] HWANG S H, SONG J H, KIM Y S. Effects of Carbon Content of Carbon Steel on Its Dissolution into a Molten Aluminum Alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 390: 437—443.
- [48] SUN H, MORI K, SAHAJWALLA V, et al. Carbon Solution in Liquid Iron and Iron Alloys[J]. High Temperature Materials and Processes, 1998, 17: 257—270.
- [49] 郭占成, 王大光, 许志宏. Fe-C 熔体中石墨溶解动力学及石墨溶解表面形貌[J]. 化工冶金, 1994, 15: 1—6.
- GUO Zhan-cheng, WANG Da-guang, XU Zhi-hong. Kinetics of Graphite Dissolution in Molten Iron and Surface Structure of Corroded Graphite[J]. Engineering Chemistry Metallurgy, 1994, 15: 1—6.
- [50] SAHAJWALLA V, KHANNA R. A Monte Carlo Simulation Study of Dissolution of Graphite in Iron-carbon Melts[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000, 31: 1517—1525.
- [51] SAHAJWALLA V, KHANNA R. Effect of Sulfur on the Dissolution Behavior of Graphite in Fe-C-S Melts: A Monte Carlo Simulation Study[J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2003, 32: 53—57.
- [52] TEKMEK C, TSUNEKAWA Y, OKUMIYA M. Effect of Plasma Spray Parameters on In-flight Particle Characteristics and In-situ Alumina Formation[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 203: 223—228.