

铁基非晶态合金涂层表面耐磨损及耐腐蚀性能

赵国强, 张松

(山东大学 高效洁净机械制造教育部重点实验室, 山东 济南 250061)

摘要: 利用超音速火焰喷涂工艺在 316 不锈钢基体上制备铁基非晶态合金涂层, 研究了涂层的磨削性能、涂层磨削表面的耐磨性能和耐腐蚀性能。结果表明, 3 个磨削参数中, 磨削深度对涂层表面的表面粗糙度及耐腐蚀性能影响最大, 进给速度次之; 而进给速度对涂层表面耐磨性能影响最大, 磨削深度次之; 磨削速度对涂层的表面粗糙度、耐磨性能和耐腐蚀性能影响较小。最后, 根据不同的涂层性能要求对磨削参数组合进行优化。

关键词: 超音速火焰喷涂; 铁基非晶态合金涂层; 耐磨性能; 耐腐蚀性能

中图分类号: TH142.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)04-0957-06

非晶态合金材料是继钢铁和塑料后的第 3 代革命性材料, 由于其性能优异而得到快速发展。铁基非晶态合金作为非晶态合金典型代表材料之一, 凭借优异的耐磨和耐腐蚀性能, 在石油、煤电、钢铁和船舶等领域得到广泛应用。但是受制备技术限制, 材料的尺寸很小, 严重限制铁基非晶态合金在工程领域的应用^[1]。热喷涂技术可以将粉材及带材喷涂到基体之上制备成涂层, 这很好地弥补了铁基非晶态合金在尺寸方面的不足。在众多热喷涂技术中, 超音速火焰 (high velocity oxygen fuel, HVOF) 热喷涂工艺凭借火焰温度低、焰流速度高以及涂层质量高等优点得到广泛应用, 因此利用超音速火焰喷涂制备铁基非晶态合金涂层成为研究热点^[2, 3]。目前国内外对铁基非晶态合金涂层的研究主要在涂层耐磨性能和耐腐蚀性能两方面。C. L. Zhang 等人^[4]研究发现铁基非晶态合金涂层具有很好的耐磨性能, 主要磨损类型是氧化磨损与剥层磨损。潘继岗等人^[5]研究发现铁基非晶态合金涂层具有很高的硬度及致密度, 主要磨损类型为粘结磨损与疲劳磨损。潘杰等人^[6]研究发现铁基非晶态合金涂层在强腐蚀性液体中相对于不锈钢有更好的耐腐蚀性能, 涂层表面会形成钝化膜。Z. L. Zhou 等人^[7]研究发现铁基非晶态合金涂层在 3.5% 的 NaCl 水溶液中有优良的抗点蚀能力, 其原因在于涂层中的 Cr、Mo 元素会增强涂层本身的耐腐蚀性能。对于有一定配合要求的零件表面, 为达到需求的几何精度, 还需要对涂层进行磨削加工^[8, 9]。然而人们对铁基非晶态合金涂层磨削性能缺乏了解, 只有充分了解铁基非晶态合金涂层磨削性能及磨削表面的耐磨和耐腐蚀性能才能获得

优异的使役性能。因此, 本研究利用超音速火焰喷涂工艺制备铁基非晶态合金涂层, 分析了涂层的磨削性能及磨削表面的耐磨性能和耐腐蚀性能。

1 实验

本实验采用美国 Liquid-metal 公司的铁基非晶态合金粉材 (LMC-X80), 粉末粒度为 40 μm 。基材为 316 不锈钢 (06Cr17Ni12Mo2), 尺寸为 $\phi 40 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, 基体显微硬度 (HV) 为 $(3300 \pm 100) \text{ MPa}$ 。喷涂前对基材表面进行除锈、除油和喷砂处理。热喷涂设备采用北京航天振邦的燃油超音速热喷涂设备 (型号: HT-ZB), 热喷涂参数如表 1 所示。设定涂层厚度为 0.5 mm, 显微硬度 (HV) 为 $(10800 \pm 1500) \text{ MPa}$ 。

采用杭州机床厂的数控强力成形磨床 (型号: MKL7120 \times 6) 磨削涂层。根据 3 因素 4 水平 (表 2), 设计 16 组正交试验 (表 3), 利用不同磨削参数磨削涂层表面。砂轮为白刚玉砂轮 (型号: WA60L6V), 磨削液为乳浊液 (型号: Trim E54)。采用白光干涉仪 (型号: WYKO NT9300) 分析表面形貌和表面粗糙度。

利用高温摩擦磨损试验机 (型号: HT-1000), 进行室温无润滑摩擦磨损试验 (见图 1)。运动形式采用圆

表 1 超音速火焰热喷涂参数

Table 1 Thermal spraying parameters of HVOF

Oxygen pressure/ MPa	Oxygen flow/ $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$	Oil pressure/ MPa	Oil flow/ L h^{-1}	Spraying distance/ mm	Powder feed/ kg min^{-1}
1.4	50	1.5	27	380~400	0.05

收稿日期: 2015-04-28

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) (2011CB013403)

作者简介: 赵国强, 男, 1988 年生, 硕士, 山东大学机械工程学院, 山东 济南 250061, 电话: 0531-88399879, E-mail: zqg764502832@163.com

表 2 磨削正交实验因素和水平表

Table 2 Orthogonal factors and levels

Factors	Levels			
	1	2	3	4
Wheel speed, $v_s/m s^{-1}$	20	21	22	23
Feed rate, $f/mm min^{-1}$	200	150	100	50
Grinding depth, a_p/mm	0.01	0.013	0.016	0.019

表 3 正交试验表

Table 3 Orthogonal experimental design

Sample	$v_s/m s^{-1}$	$f/mm min^{-1}$	a_p/mm
1#	20	200	0.01
2#	20	150	0.013
3#	20	100	0.016
4#	20	50	0.019
5#	21	200	0.013
6#	21	150	0.01
7#	21	100	0.019
8#	21	50	0.016
9#	22	200	0.016
10#	22	150	0.019
11#	22	100	0.01
12#	22	50	0.013
13#	23	200	0.019
14#	23	150	0.016
15#	23	100	0.013
16#	23	50	0.01

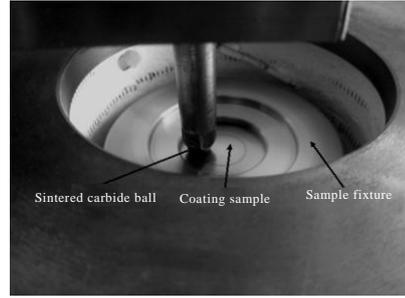


图 1 摩擦磨损实验

Fig.1 Friction and wear test

表 4 摩擦磨损实验参数

Table 4 Friction and wear test parameters

Applied load/N	Sliding speed/ $m min^{-1}$	Time/min
20	100	20

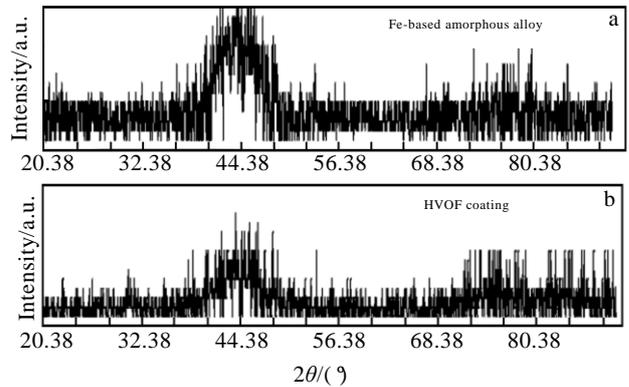


图 2 铁基非晶态合金粉末与超音速涂层 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Fe-based amorphous alloy (a) and HVOF coating (b)

周运动，接触形式为点式接触，摩擦磨损实验参数如表 4 所示。涂层试样的尺寸为 $\phi 40 mm \times 10 mm$ ；硬质合金球的直径为 $\phi 5 mm$ ，硬度为 80 HRC。

利用线切割机将磨削后的铁基非晶态合金涂层和基体加工成 $7 mm \times 7 mm \times 10 mm$ 的小试样，电化学实验需要将上述试样用石蜡密封（露出工作表面）并连接导线。电化学实验在 CS-350 电化学工作站上进行，采用三电极体系，工作电极为试样，辅助电极为 Pt 电极，参比电极为饱和甘汞电极。电解质溶液由 NaCl 分析纯试剂和蒸馏水配制而成，质量分数为 3.5%，当开路电压稳定 1 h 后，进行动电位极化曲线测量，扫描速率为 10 mV/s。

2 结果与分析

2.1 磨削参数对 R_a 的影响

图 2 为铁基非晶态合金粉末与超音速涂层 XRD 图谱。可见，两者都存在着典型的漫散射峰，但是超音速涂层漫散射峰的强度有所降低，衍射角 $80^\circ \sim 90^\circ$ 之间的超音速涂层有微小的尖锐峰，说明涂层非晶成分发生部分晶化现象。

图 3 为涂层硬度梯度图，距离涂层表面 $80 \mu m$ 为第 1 点，一共取 7 点，相邻两点相隔 $60 \mu m$ 。每个距离测量 3 次取平均值。图 4 为涂层与基体接触的截面组织。拉伸法测得涂层的结合强度大于 20.5 MPa。

通过极差分析得出磨削参数对表面粗糙度 (R_a) 的影响顺序为：磨削深度最大，进给速度次之，砂轮速度最小，如图 5 所示。可以获得最小 R_a 值的最优磨削参数为 $v_s=20 m/s$, $f=50 mm/min$, $a_p=0.01 mm$ 。与 12# 试样对比，最优参数获得的试样的 R_a 值减少 11.6%，这说明采用正交试验获得的最优磨削参数是可信的。

图 6 为 11# 试样（磨损率最小）和 12# 试样（磨损率最大）的磨痕表面形貌。如图 6a 所示，涂层表面磨

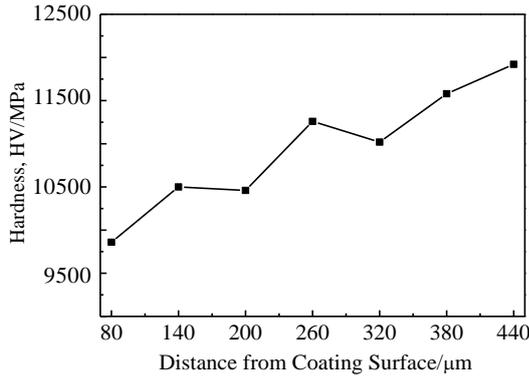


图 3 涂层硬度梯度

Fig.3 Hardness gradient of the coating

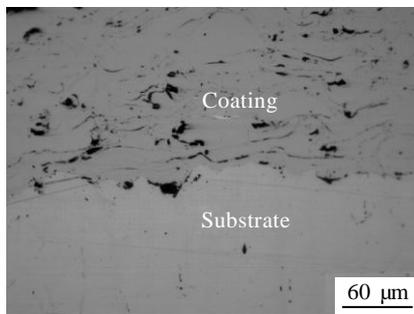


图 4 涂层截面组织

Fig.4 Cross section of the coating

损不严重，表层发生轻微破坏，有明显划痕，涂层粒子没有发生明显的松动或者脱落。如图 6b 所示，涂层粒子开始出现松动，粒子已经开始脱落。在摩擦过程中，涂层粒子之间的微小间隙在交变载荷的作用下会发生扩展，当间隙扩大到一定程度，粒子会发生松动或者脱落。

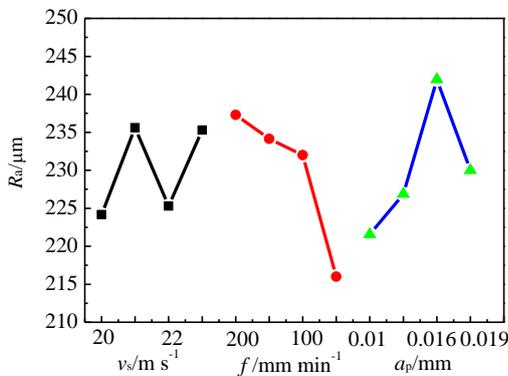


图 5 磨削参数对 Ra 的影响

Fig.5 Effect of grinding parameters on Ra

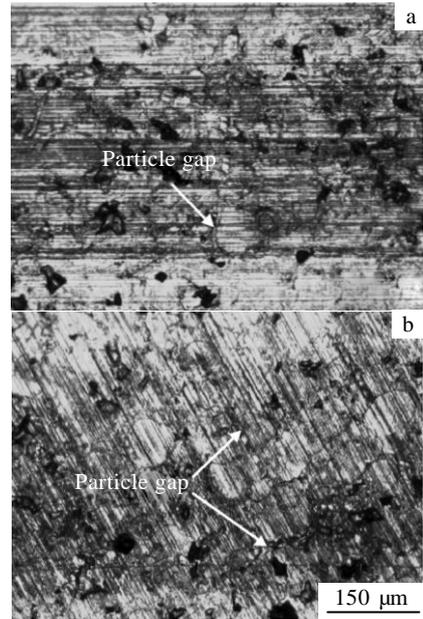


图 6 摩擦磨损实验涂层试样磨痕表面形貌

Fig.6 Surface morphology of coatings after friction and wear test: (a) sample 11# and (b) sample 12#

如图 7 所示，在摩擦初始阶段，摩擦系数首先快速增大，然后达到稳定磨损状态。在稳定磨损阶段，涂层摩擦系数波动较小，表明涂层性能稳定，有利于延长其使用性命。16 组试样中，摩擦系数最大的是 14# 试样，最大摩擦系数为 0.144。摩擦系数最小的是 3# 试样，最小摩擦系数为 0.11。

2.2 磨削参数对 Q 的影响

本实验通过测量磨痕宽度（图 8）来测量磨损体积。硬质合金球硬度较高，其磨损量很小，可以忽略不计。因此，涂层磨损体积计算公式如下：

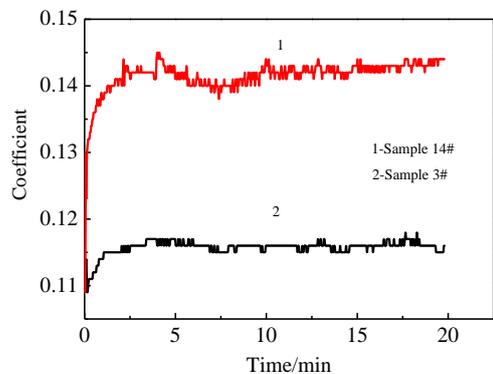


图 7 涂层摩擦系数

Fig.7 Friction coefficient of the coatings

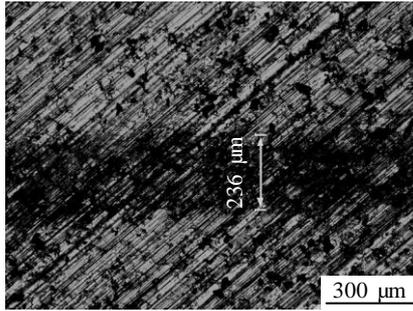


图 8 磨痕宽度测量

Fig.8 Measurement of wearing width

$$V_w = 2\pi r [\arcsin(\frac{d}{2R})R^2 - \frac{d}{2} \sqrt{R^2 - \frac{d^2}{4}}] \quad (1)$$

式中, V_w 为磨痕体积(mm^3), r 为摩擦实验旋转半径(mm), d 为磨痕宽度(mm), R 为硬质合金球半径(mm).

磨损率是评价材料耐磨性能的一个重要指标, 计算公式如下:

$$Q = \frac{V_w}{NS} \quad (2)$$

其中, Q 代表磨损率($\text{mm}^2 \text{N}^{-1}$), V_w 代表磨损体积(mm^3), N 代表载荷 (N), S 代表磨损里程 (mm).

通过极差分析得出, 磨削参数中进给速度对磨损率的影响最大, 磨削深度次之, 砂轮速度最小, 如图 9 所示。可以获得最小磨损率的最优的磨削参数为 $v_s=21 \text{ m/s}$, $f=100 \text{ mm/min}$, $a_p=0.016 \text{ mm}$ 。由于磨削过程中磨削力及磨削热的影响, 磨削表面会发生表面硬化, 表面硬化会影响涂层表面的耐磨性能, 导致针对磨损率的优化结果与针对 R_a 的优化结果不一致。根据最优参数进行验证实验, 与 11#试样相比, 磨损率减少 11.1%, 说明正交试验获得最优参数是合理的。

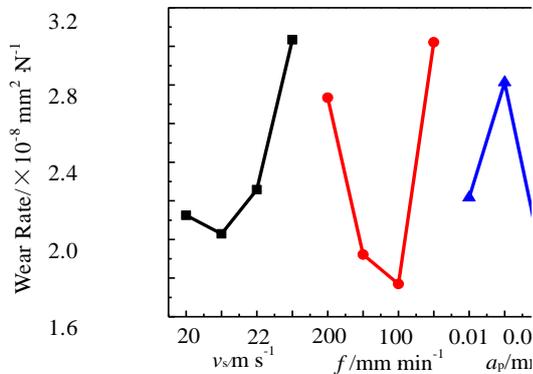


图 9 磨削参数对磨损率的影响

Fig.9 Effect of grinding parameters on wear rate

2.3 磨削参数对腐蚀速率的影响

图 10 为涂层试样极化曲线。如图 10 所示, 每组参数测量取 3 个试样, 偏差在 10%之内。16 组试样中, 腐蚀速率最大的是 13#试样, 最大腐蚀速率是 6.8 mm/a 。腐蚀速率最小的是 4#试样, 最小腐蚀速率为 5.67 mm/a 。相比于 13#试样, 4#试样具有较高腐蚀电位, 较低的自腐蚀电流。较高的腐蚀电位, 较低的自腐蚀电流能获得较小的腐蚀速率, 这与腐蚀速率结果一致。

如图 11a 所示, 涂层腐蚀优先从涂层表面明显的缺陷开始, 然后沿缺陷逐渐扩展, 形成较深的沟槽。由于磨削表面在沿着磨削方向有众多的沟槽, 沟槽之内容易存储电解质溶液, 故在沿着磨削方向上腐蚀程度要高于垂直于磨削方向上的腐蚀程度。

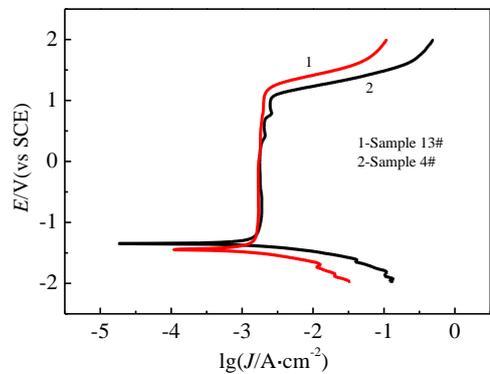


图 10 涂层试样极化曲线

Fig.10 Polarization curves of coatings

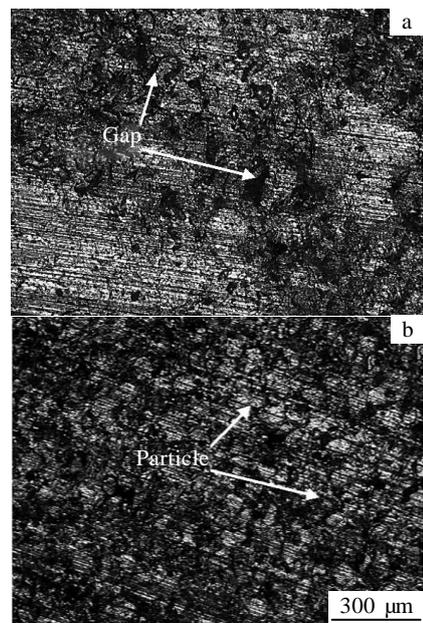


图 11 涂层腐蚀表面

Fig.11 Surface of coatings after corrosion: (a) sample 13# and (b) sample 4#

如图 11b 所示, 涂层腐蚀主要是从涂层粒子之间的微小间隙开始, 随着腐蚀时间的延长, 微小间隙逐渐扩大形成裂纹, 涂层表面会被分隔成众多的小粒子。沿磨削方向的腐蚀程度也高于垂直于磨削方向的腐蚀程度。

通过极差分析得出磨削参数对腐蚀速率的影响主次顺序为: 磨削深度、进给速度、砂轮速度, 如图 12 所示。可以获得最小腐蚀速率的最优磨削参数为 $v_s=20$ m/s, $f=50$ mm/min, $a_p=0.01$ mm。表面越粗糙, 耐腐蚀性能越差, 故针对腐蚀速率的最优磨削参数与针对 R_a 的最优磨削参数一致。根据最优参数进行验证实验, 与 4# 试样相比, 腐蚀速率减少 33.9%, 说明正交试验获得最优参数是合理的。

如图 13 所示, 铁基非晶态合金涂层腐蚀表面粒子

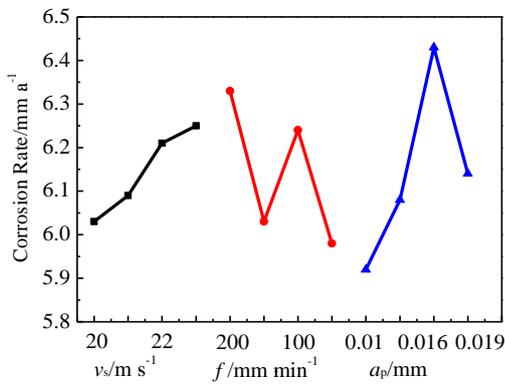


图 12 磨削参数对腐蚀速率的影响

Fig.12 Effect of grinding parameters on corrosion rate

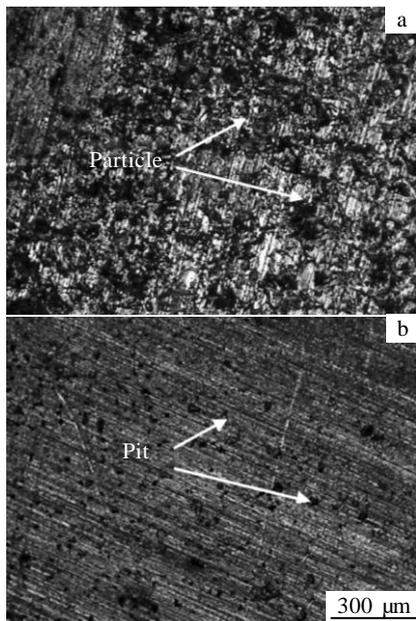


图 13 最优参数下 HVOF 涂层与基体腐蚀表面

Fig.13 Surface of the coating (a) and the substrate (316 Stainless steel) (b) under optimal parameters

之间有明显的缝隙, 故涂层的腐蚀类型是缝隙腐蚀, 基体的腐蚀类型是点蚀。经过极化曲线拟合得到超音速火焰喷涂涂层的腐蚀速率为 4.52 mm/a, 基体腐蚀速率为 7.64 mm/a, 故在相同的磨削参数下铁基非晶态合金比基体有更好的耐腐蚀性能。

3 结 论

1) 磨削参数对 R_a 的影响顺序为: 磨削深度最大, 进给速度次之, 砂轮速度最小, 为获得最小的 R_a 值的最优的磨削参数为 $v_s=20$ m/s, $f=50$ mm/min, $a_p=0.01$ mm。

2) 磨削参数中, 进给速度对磨损率的影响最大, 磨削深度次之, 砂轮速度最小, 为获得最小的磨损率的最优的磨削参数为 $v_s=21$ m/s, $f=100$ mm/min, $a_p=0.016$ mm。由于磨削过程中磨削力及磨削热的影响, 磨削表面会发生表面硬化, 表面硬化会影响涂层表层的耐磨性能, 导致针对磨损率的优化结果与针对 R_a 的优化结果不一致。

3) 磨削参数对腐蚀速率的影响的主次顺序为: 磨削深度、进给速度、砂轮速度, 为获得最小的腐蚀速率的最优的磨削参数为 $v_s=20$ m/s, $f=50$ mm/min, $a_p=0.01$ mm。表面越粗糙, 耐腐蚀性能越差, 故针对腐蚀速率的最优磨削参数与针对 R_a 的最优磨削参数一致。

参考文献 References

[1] Wei Dandan(魏丹丹), Chen Qingjun(陈庆军), Gao Jiwen(高霁雯) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S1): 80

[2] Cherigui M, Fenineche N E, Coddet C. *Surface & Coatings Technology*[J], 2005,192(1): 19

[3] Pan Jigang(潘继岗), Fan Zishuan(樊自拴), Sun Dongbai(孙冬柏) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2005, 16(9): 53

[4] Zhang C L, Liu K, Chan C et al. *Intermetallics*[J], 2012, 29: 80

[5] Pan Jigang(潘继岗), Fan Zishuan(樊自拴), Sun Dongbai(孙冬柏) et al. *Tribology*(摩擦学学报)[J], 2005, 25(5): 412

[6] Pan Jie(潘杰), Zhang Meng(张猛), Chen Qi(谌祺) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S4): 805

[7] Zhou Z L, Wang F, Wang C et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2009, 204(5): 563

[8] Feng Xiaochen(冯晓臣), Xia Jin(夏瑾), Sun Tingfu(孙廷富). *Equipment Manufacturing Technology*(装备制造技术)[J], 2009 (10): 30

[9] Bakal M A, Shih J, Scattergood R O. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*[J], 2004, 44(9): 915

Wear Resistance and Corrosion Resistance of Fe-based Amorphous Alloy Coatings

Zhao Guoqiang, Zhang Song

(Key Laboratory of High Efficiency and Clean Mechanical Manufacture (Ministry of Education), Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: Fe-based amorphous alloy coatings were prepared by high velocity oxygen fuel (HVOF) thermal spraying on 316 stainless steel substrate. The grinding performance, the wear resistance and the corrosion resistance of the ground surface for the Fe-based amorphous alloy coatings was explored. The results show that the grinding depth influences the surface roughness and corrosion resistance of the coatings' surface the most, and the feed speed takes the second place. The feed speed influences the wear resistance of the coatings' surface the most, and the grinding depth takes the second place. Besides, the grinding speeding has the minimal impact on surface roughness, the wear resistance and the corrosion resistance of the coatings' surface. Finally, the best grinding parameter combination was selected according to the different characteristics of coatings.

Key words: high velocity oxygen fuel thermal spraying; Fe-based amorphous alloy coatings; corrosion resistance; wear resistance

Corresponding author: Zhang Song, Professor, Laboratory of High Efficiency and Clean Mechanical Manufacture (Ministry of Education), School of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, P. R. China, Tel: 0086-531-88392746, E-mail: zhangsong@sdu.edu.cn