

沉积气氛对电火花沉积 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷涂层组织与性能的影响

魏 祥¹, 陈志国^{1,2}, 钟 掘¹, 黄奇胜¹, 张 怡¹, 张雨龙¹

(1. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

(2. 湖南人文科技学院, 湖南 娄底 417000)

摘 要: 采用电火花沉积分别在空气和氩气中制备了 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷涂层, 通过扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、显微硬度计和摩擦磨损试验机研究了沉积气氛对涂层形貌、相组成、硬度和摩擦磨损性能的影响。结果表明, 2 种气氛中沉积所得涂层的组织结构都致密, 涂层与基体间无分层, 呈冶金结合的特征, 但空气中沉积涂层的表面较粗糙, 并发生了严重的氧化, 涂层均匀性也较差。它们都主要由非晶相和马氏体相组成, 但氩气中沉积的涂层含有更多的非晶相。氩气和空气中沉积涂层的最大显微硬度 ($\text{HV}_{0.05}$) 分别为 12 862 和 10 129 MPa, 相差 2733 MPa, 前者涂层 2 h 的磨损量几乎仅为后者涂层的 1/7, 表现出更好的耐磨性。2 种涂层的主要磨损机制都是疲劳磨损和磨粒磨损, 但氩气中沉积涂层以疲劳磨损为主, 空气中沉积涂层则以磨粒磨损为主。

关键词: 沉积气氛; 电火花沉积; 金属陶瓷; 涂层; 性能

中图分类号: TG178

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)04-1199-06

Mo_2FeB_2 基金属陶瓷以其高强度、高硬度以及优异的耐磨、耐蚀及耐高温等特性而被大量研究并获广泛应用^[1,2]。其中, 除被用于工具、模具等结构材料外, 由于其热膨胀系数与大多数的钢铁材料相当, 因此, 它还被广泛应用于钢基涂层或覆层的制备^[3-7], 是一种极具发展潜力的涂层材料, 日益受到众多研究人员重视。

电火花沉积 (electro-spark deposition, ESD) 是一种利用短周期、高能量电脉冲将作为阳极的电极材料瞬间熔化沉积到金属基材表面, 以形成特定性能涂层的表面处理技术^[8]。Agarwal 等^[9]将它视为一种脉冲微弧焊接工艺, 但与普通弧焊不同的是, 电火花沉积能量输入低, 单次脉冲放电熔化的电极材料极少, 因此电极材料沉积到基材上后能以超过 10^6 K/s 的冷却速度凝固, 能制得超细晶, 甚至非晶涂层^[10-12], 有望进一步改善 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷涂层的性能。此外, 该工艺还有沉积涂层组织致密、结合强度高, 以及设备体积小、操作简单等优点。沉积气氛对电火花沉积过程及涂层都有重要的影响。研究表明^[8], 在易离解的空气或氮气中, 熔融电极材料以球形液滴形式过渡到基材表面, 而当沉积气氛为氩气时, 电极材料将以喷射转移机制沉积到基材的表面, 所制涂层的表面也

更光滑。氮气与氩气的作用类似, 主要用于防止涂层的氧化, 基于成本与涂层性能的考虑, 空气^[13,14]和氩气^[10-12,15]气氛在实际研究和生产中获得了广泛的应用, 氮气仅用于一些特定涂层的制备, 如 TiN 涂层的原位合成^[16,17]。相比于氩气中制备的涂层, 一般认为空气中的氧会恶化涂层的组织与性能。然而, 迄今有关此方面的具体研究却鲜见报道。

本实验采用电火花沉积工艺分别在氩气和空气中制备 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷涂层, 并系统研究了沉积气氛对 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷涂层组织与性能的影响。

1 实 验

电火花沉积用基体材料是一种含硼高速钢, 其成分如表 1 所示。电极材料为采用粉末冶金工艺自制的 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷 ($\text{Fe-6B-48Mo-2.5Cr-2.9Ni-0.5C}$, %, 质量分数), 由硬质相 Mo_2FeB_2 和 Fe 基粘结相组成, 电极材料的尺寸为 $\Phi 7.5 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$ 。采用 DZ2000 型电火花沉积设备进行涂层制备, 沉积的具体工艺参数为: 输出电容—360 μF 、输出电压—150 V、放电频率—1800 Hz、沉积速率—2 min/cm^2 , 在氩气中沉积时, 氩气的流量为 5 L/min。采用 KYKY-2800 型扫描电镜

收稿日期: 2017-04-15

基金项目: 湖南省科技创新重点项目(湘发改投资[2014]658 号)

作者简介: 魏 祥, 男, 1988 年生, 博士生, 中南大学, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88830249, E-mail: 123106505@qq.com

表 1 高速钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of the high speed steel (w/%)							
C	B	Mo	Cr	V	Ni	Si	Fe
0.5~0.9	1.2~2.0	1.0~4.0	3.0~5.0	2.0~3.0	0.5~1.5	0.5~0.9	Bal.

(SEM)、D/Max 2500 型 X 射线衍射仪 (XRD)、HXD1000TMC 型数字维氏显微硬度计和 UMT-3 型摩擦磨损实验机等设备分别对涂层的形貌、元素分布、物相组成、显微硬度和摩擦磨损性能进行表征与测试。

2 结果与讨论

2.1 涂层的形貌与微观组织

在氩气和空气中制备所得的 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷涂层的表面宏观形貌如图 1 所示。由图可知，在氩气中制备的涂层呈亮白色，仅见极少量因氧化形成的黑点，在空气中制备的涂层因严重氧化而整体呈黑灰色，有少量氧化较弱的部分分布其中。

图 2 为在氩气和空气中制备所得的 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷涂层的表面微观形貌。由图 2a、2b 可以看出，2 种气氛中沉积涂层的表面都呈液滴溅射、堆叠状，但氩气中沉积涂层表面以堆叠状为主，而空气中沉积涂层则以溅射状为主，并且前者的表面更光滑。这与电火花沉积的工艺特性及不同沉积气氛中电极材料过渡的机制不同密切相关^[8]。首先，电火花沉积单次脉冲放电时仅有极少量的电极材料被融化，并被高速等离子射流加速撞击、溅射到基材表面，形成一个极小的沉积点，而涂层的形成是上述成千上万个微小沉积点不断堆叠的结果，因此，涂层都有溅射和堆叠的特

征；其次，易离解的空气形成的高导热等离子流易使电极材料以大的球形液滴形式撞击并溅射到基材表面，形成大量溅射小液滴凝固形貌（如图 2b 所示），增大涂层表面的粗糙度，而离子化的氩气导热率小，熔融电极材料一般以小液滴的形式喷射到基材表面形成堆叠状形貌，溅射程度较小。图 2c、2d 分别为 2a、2b 的局部放大，由图可知，相比于空气中制备的涂层，氩气中制备的涂层表面有较多的由应力释放产生的裂纹，这可能与后者涂层厚度更均匀，应力不易得到释放有关。为量化地研究图 1 中所观察到的两涂层的氧化程度差异，对图 2c 和 2d 的 A、B、C 和 D 4 个区域进行了能谱分析，其结果如表 2 所示。结果表明，两涂层都分别存在氧化程度较弱的区域 A 和 C，以及氧化程度较强的区域 B 和 D，但显然空气中制备所得

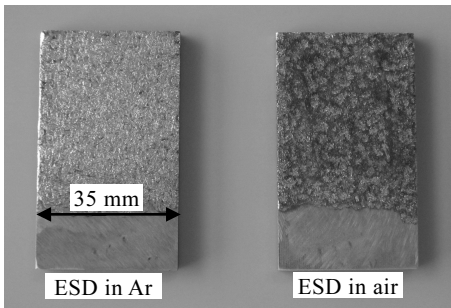


图 1 在氩气和空气中制备所得涂层的表面宏观形貌

Fig.1 Macroscopic appearance of the coatings produced in Ar and air

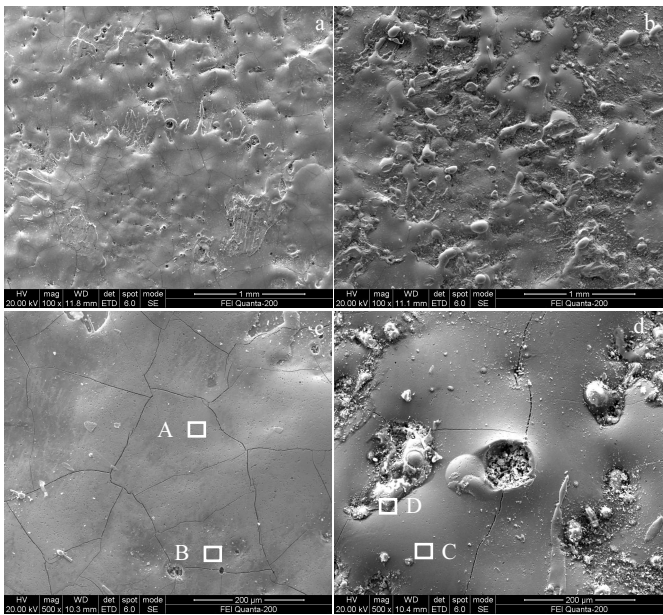


图 2 在氩气和空气中制备所得涂层的表面微观形貌

Fig.2 Microscopic appearance of the coatings produced in Ar (a, c) and air (b, d)

表2 图2中在氩气和空气中制备所得涂层表面的能谱分析
Table 2 EDS analysis of the coatings produced in Ar and air in Fig.2

ESD	Zone	Element, $\omega/\%$				
		O	Mo	Fe	Cr	Ni
In Ar	A	3.68	35.79	54.39	3.78	2.37
	B	9.51	30.51	53.88	4.00	1.80
In air	C	4.15	21.85	66.48	4.99	2.53
	D	37.06	4.88	45.47	11.18	1.39

涂层的氧化程度要大得多,并且,空气中沉积涂层中的Mo含量也更少。在氩气中进行电火花沉积时会不可避免地引起涂层的轻微氧化,然而,当在空气中沉积时,熔融的电极材料表面将发生严重的氧化,因此其涂层中的氧含量也更高;另一方面,Mo在500℃开始与氧反应生成 MoO_3 后,在700℃就能以 MoO_3 形式升华^[18]而脱离涂层,是空气中沉积涂层Mo含量更少的原因。

图3给出了在氩气和空气中制备所得 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷涂层的截面微观形貌。从图3a和3b中可以看出,与图2中观察到的表面裂纹相对应,氩气中沉积的涂层具有较多的垂直于基体的裂纹,但该涂层的厚度更厚也更均匀。图3c、3d分别是图3a、3b的局部放大,可知,2种沉积涂层的组织结构都非常致密、基本无空洞,涂层与基体间也无分层、过渡连续,呈现出冶金结合的特征,但过渡区并不明显。

2.2 涂层的相组成

图4为涂层中Mo、Fe元素典型的线扫描曲线。结果显示,Mo含量从涂层到基体呈减少的趋势,Fe含量则呈增加的趋势,最终两者含量在基体中都趋于稳定,与涂层和基体中Mo、Fe的相对含量相一致。此外,在涂层与基体间出现了一个成分的过渡,即表明涂层与基体间确实存在一个过渡区。

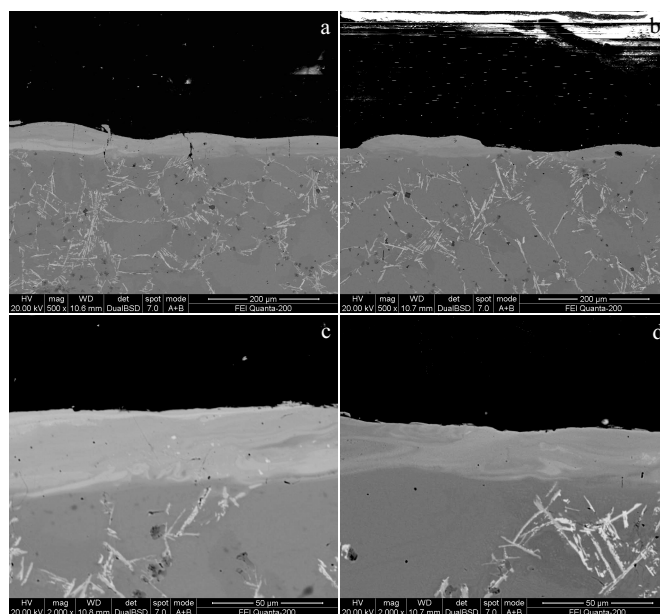


图3 在氩气和空气中制备所得涂层的截面形貌

Fig.3 Cross-sectional morphologies of the coatings produced in Ar (a, c) and air (b, d)

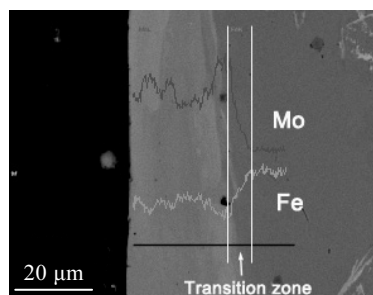


图4 涂层至基体中Mo、Fe元素典型的线扫描曲线

Fig.4 Line scanning profile of Mo and Fe from the coating to the substrate

电极材料和在氩气和空气中制备的 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷涂层的XRD图谱如图5所示。由图可知, Mo_2FeB_2 基金属陶瓷电极材料由Fe基粘结相(铁素体)和 Mo_2FeB_2 硬质相组成。经电火花沉积后,2种 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷涂层都主要含非晶相和马氏体相,但根据XRD图谱峰面积定性判断,与在空气中沉积的涂层相比,氩气中沉积涂层含有更多的非晶相和较少的马氏体相。非晶相的形成依赖于较快的冷却速度和合适的合金成分,在本实验中,2种涂层的制备都采用了相同的工艺参数,因此可以认为2次沉积中的熔融电极材料都具有相同的冷却速度。那么,空

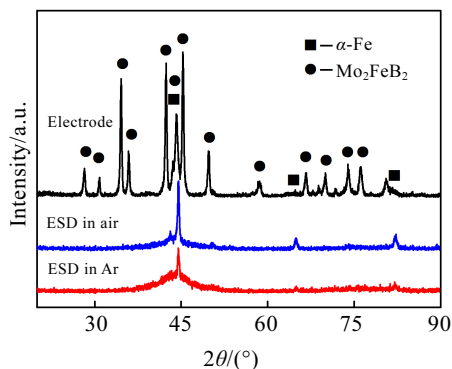


图 5 电极材料和在氩气和空气制备所得涂层的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of the electrode material and the coatings produced in Ar and air

气中沉积的涂层因氧化导致材料成分变化,进而造成材料非晶形成能力显著降低,是两涂层中非晶相和马氏体相含量差异的主要原因。一方面,涂层氧化过程中的大量吸氧是导致材料非晶形成能力显著降低的可能原因之一,研究表明^[19],原子分数 0.5%的氧能使钼基非晶合金的临界冷却速度提高几个数量级,而 0.8%的氧能将过冷液相区降低 50 °C;另一方面,由表 2 能谱分析结果推断,Mo 元素易氧化且在 700 °C 就会升华导致 Mo 的大量损耗也可能是涂层非晶形成能力降低的原因。

2.3 涂层的物理性能

图 6 给出了在氩气和空气中制备所得 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷涂层的截面显微硬度分布。可以看出,两涂层的显微硬度在涂层或基体中都变化不大,与成分过渡区相对应,涂层与基体间也都存在一个硬度的过渡区。氩气中沉积涂层的显微硬度都比空气中沉积涂层的大,其中,前者的最大显微硬度 ($\text{HV}_{0.05}$) 为 12 862

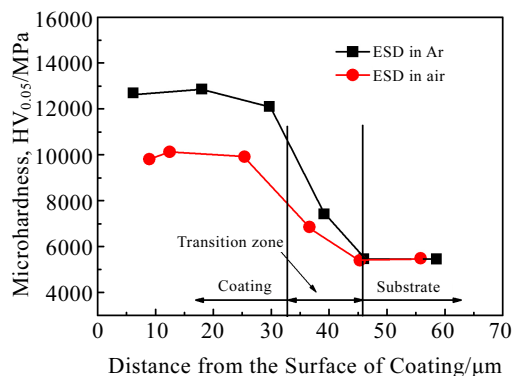


图 6 在氩气和空气中制备所得涂层的显微硬度
Fig.6 Microhardness of the coatings produced in Ar and air from the coatings to the substrate

MPa,比空气中制备的涂层的最大显微硬度 10 129 MPa 大 2733 MPa。氩气中沉积涂层较高的显微硬度来源于其涂层中更高含量的高硬度非晶相。微观上,非晶结构中不存在晶粒,原子则以长程无序、短程有序的状态分布,且不存在位错、层错等能使材料产生塑性变形的晶体缺陷^[20],因此,当有外力加载时,非晶结构中不会出现位错的滑移或不易滑移晶体的孪生等塑性变形过程,宏观上则表现为非晶结构的高硬度特性。

图 7 为在氩气和空气中制备所得 Mo_2FeB_2 基金属陶瓷涂层的摩擦磨损性能测试结果。根据摩擦系数的变化规律,可以将两涂层的整个摩擦磨损过程分为 3 个阶段,即起始阶段、磨合阶段和稳定阶段^[21]。由图可知,在起始阶段,空气中沉积涂层的起始摩擦系数较大,但有一个快速减小的过程,而氩气中沉积涂层的起始摩擦系数较小且变化不大;进入磨合阶段后,氩气中制备的涂层快速过渡到摩擦系数的稳定阶段,而空气中制备的涂层则慢得多;在稳定阶段,氩气中沉积涂层的平均摩擦系数为 0.619,稍小于空气中制备所得涂层的平均摩擦系数 0.675。然而,氩气中沉积涂层的磨损质量差不多仅为空气中沉积涂层磨损质量的 1/7,表明前者的耐磨性明显优于后者。图 8 为两涂层的表面摩擦磨损形貌,由图可知,氩气中沉积涂层的磨痕上存在着较多的疲劳裂纹以及由疲劳裂纹扩展引起的脆性剥落,同时还能观察到轻微的犁削痕迹,表明其磨损机制以疲劳磨损为主,磨粒磨损为辅;而较深的犁沟和少量的脆性剥落表明空气中沉积涂层以磨粒磨损为主,以疲劳磨损为辅。

空气中沉积涂层的表面粗糙度更大,当有外力加载到涂层表面时,涂层表面的凸起将更多地嵌入到对偶件中,从而产生更大的摩擦力,基于摩擦系数与摩擦力成正比的关系可知,在磨损的开始,空气中沉积涂层的摩擦系数则必然更大。但随着磨损的进行,涂层表面的尖锐凸起将被快速钝化,同时涂层的摩擦系数也将随之快速减小。磨合阶段,空气中沉积涂层更

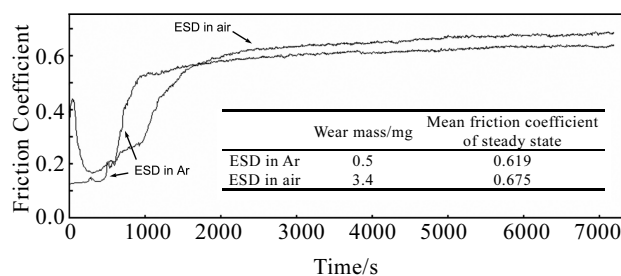


图 7 在氩气和空气中制备所得涂层的摩擦磨损性能
Fig.7 Friction and wear performances of the coatings produced in Ar and air

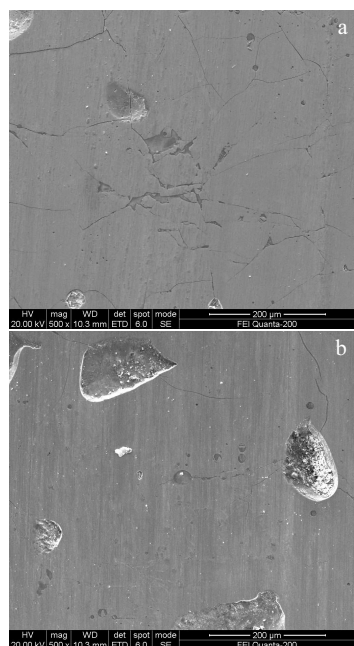


图8 在氩气和空气中制备所得涂层的摩擦磨损形貌

Fig.8 Friction and wear morphologies of the coatings produced in Ar (a) and air (b)

长的过渡时间与摩擦磨损过程中磨屑的产生和排除过程有关。在摩擦磨损的起始阶段,由于空气中沉积涂层更大的表面粗糙度,较多的磨屑将残留在该涂层的下凹处,因此在磨合阶段空气中沉积的涂层将需要更长的过渡时间来达到磨屑的产生与排出的动态平衡,即稳定阶段。相比于空气中沉积的涂层,氩气中沉积涂层含有更多高硬度但呈脆性的非晶相,使它不易受到磨粒的犁削,但在循环应力的反复作用下易产生疲劳裂纹和脆性断裂,因此它主要以疲劳磨损为主,而空气中沉积的涂层因含有更多的马氏体相则以磨粒磨损为主。此外,氩气中沉积涂层较弱的磨粒磨损产生较小的摩擦力可能是其摩擦系数较小的原因。

3 结 论

1) 氩气和空气中沉积涂层的组织结构都致密,涂层与基体间无分层,呈冶金结合的特征。但空气中沉积涂层的表面较粗糙,并发生了严重的氧化,涂层的均匀性也较差。

2) 2种沉积涂层都主要由非晶相和马氏体相组成,但与空气中沉积的涂层相比,氩气中沉积涂层的高硬度非晶相较多,而马氏体相较少。氩气和空气中沉积涂层的最大显微硬度($\text{HV}_{0.05}$)分别为12 862和10 129 MPa,相差2733 MPa。

3) 在稳定磨损阶段,氩气中沉积涂层的平均摩擦

系数为0.619,仅略小于空气中沉积涂层的平均摩擦系数0.675;但在整个磨损阶段,前者涂层的磨损量几乎仅为后者磨损量的1/7,表现出更好的耐磨性。2种涂层的主要磨损机制都是疲劳磨损和磨粒磨损,但氩气中沉积涂层以疲劳磨损为主,空气中沉积涂层则以磨粒磨损为主。

参考文献 References

- [1] Takagi K I. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2006, 179: 2809
- [2] Takagi K I, Komai M, Matauo S. *Powder Metallurgy Proceeding of Proceeding of World Congress, PM'94*[C]. Pair: European Powder Metallurgy Association, 1994: 227
- [3] Palanisamy B, Upadhyaya A. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2011, 42(11): 3417
- [4] Wang Y G, Li Z Q. *Materials Research Bulletin*[J], 2002, 37(3): 417
- [5] Ma Z, Wang W, Zou J F et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(6): 1314
- [6] Qian Jianguo(钱建国). *Materials for Mechanical Engineering* (机械工程材料)[J], 2011, 35(10): 80
- [7] Xu Yisheng(徐义胜), Zhou Xiaoping(周小平). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2010, 39(20): 135
- [8] Johnson R N, Sheldon G L. *Journal of Vacuum Science & Technology A*[J], 1986, 4(6): 2740
- [9] Agarwal A, Dahotre N B. *Surface & Coatings Technology*[J], 1998, 106(2-3): 242
- [10] Cadney S, Goodall G, Kim G et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 476(1-2): 147
- [11] Hasanabadi M F, Ghaini F M, Ebrahimnia M et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 270: 95
- [12] Hong X, Tan Y F, Zhou C H et al. *Applied Surface Science*[J], 2015, 356: 1244
- [13] Agarwal A, Dahotre N B. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 1999, 8(4): 479
- [14] Korkmaz K. *Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 272: 1
- [15] Wang Mingwei(王明伟), Pan Ren(潘 仁), Li Shu(李 姝) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(2): 361
- [13] Hong X, Tan Y F, Wang X L et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(10): 3329
- [17] Li X, Sun D Q, Zheng X Y et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 490(1-2): 126
- [18] Zhu Hangyu(朱航宇), Li Zhengbang(李正邦), Yang Haisen(杨海森) et al. *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2012, 24(7): 10

- [19] Wang Donghui(王东辉), Yuan Xiaobo(袁晓波), Zheng Xin (郑 欣) *et al. Cemented Carbide(硬质合金)*[J], 2009, 26(4): 252
- [20] Hui Xidong(惠希东), Chen Guoliang(陈国良). *Bulk Amorphous Alloys(块体非晶合金)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 1
- [21] Zhao Zhennan(赵振南), Lin Li(林 莉), Li Ximeng(李喜孟) *et al. Materials Protection(材料保护)*[J], 2010, 43(7): 50

Influence of Deposition Atmosphere on Structure and Properties of Mo_2FeB_2 -Based Cermet Coatings Produced by Electro-Spark Deposition

Wei Xiang¹, Chen Zhiguo^{1,2}, Zhong Jue¹, Huang Qisheng¹, Zhang Yi¹, Zhang Yulong¹

(1. Central South University, Changsha 410083, China)

(2. Hunan University of Humanities, Science and Technology, Loudi 417000, China)

Abstract: Electro-spark deposition process was used to prepare the Mo_2FeB_2 -based cermet coatings in Ar and in air. The influence of deposition atmosphere on morphology, phase constitute, microhardness and friction and wear performance of the coatings were investigated by SEM, XRD, Vickers microhardness tester and tribometer. The results show that the coatings produced in Ar and in air are dense, metallurgical fusion with the substrate, and no delamination can be observed between the coating and the substrate. However, the coating prepared in air is oxidized severely, and has a rougher surface and non-uniform thickness. Both of the coatings are composed of amorphous phase and martensitic phase while more amorphous phase is involved in the coating produced in Ar. The peak microhardness ($\text{HV}_{0.05}$) of the coatings produced in Ar and in air are 12 862 and 10 129 MPa, respectively. The coating prepared in Ar has better wear resistance, whose wear mass is about 1/7 that of the coating produced in air. The abrasion mechanism of the two coatings is fatigue wear and abrasive wear, and the coating produced in Ar is mainly fatigue wear, whereas the coating prepared in air is primarily abrasive wear.

Key words: deposition atmosphere; electro-spark deposition; cermets; coating; properties

Corresponding author: Chen Zhiguo, Ph. D., Professor, Hunan University of Humanities, Science and Technology, Loudi 417000, P. R. China, Tel: 0086-738-8325517, E-mail: zgchen@mail.csu.edu.cn