

扩散处理后的 FeCrNi 涂层结合强度与断口特征研究

殷秀银¹, 柏立庆¹, 吴玉萍²

(1. 上海锐漫机械制造有限公司, 上海 200245; 2. 河海大学 力学与材料学院, 南京 210098)

[摘要] 对无底层和有 NiCrAl 底层的 FeCrNi 涂层进行扩散处理, 之后使涂层在机械作用力下断裂, 通过观察断面的 SEM 形貌, 研究了涂层的断裂机制、涂层与基体间以及涂层内部颗粒间的结合状态, 分析了扩散处理提高涂层结合强度的机理。涂层的断口基本上呈现出由暗色区域、白亮区域和未熔颗粒构成。暗色区域内断口面主要为层状剥离断裂; 白亮区域内部含有滑移带和台阶面, 断裂以脆性解理和塑性滑移混合方式进行。

[关键词] FeCrNi 涂层; 断口形貌; 扩散处理; 滑移带; 结合强度

[中图分类号] TG174.44

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)05-0064-06

Research on the Bonding Strength and Fracture Morphology of the Diffusion Treated FeCrNi Coating

YIN Xiu-yin¹, BAI Li-qing¹, WU Yu-ping²

(1. Shanghai Realman Mechanical Manufacturing Co., Ltd, Shanghai 200245, China;

2. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 210098, China)

[Abstract] After the FeCrNi coatings (with or without NiCrAl adhesive coating) were fractured by the mechanical force, which had been diffusion treated in advance, then the fracture mechanism, the bonding states between coating and substrate and the bonding states inter particles of coating were seriously studied by observing the section SEM morphology on the fracture, and the effect mechanisms of diffusion treatment on improving the bonding strength of coating were also discussed. The coating fracture surface mainly consists of gray area and bright area, layer peeled off brittle rupture, the bonding strength of this way is very lower; Instead, the bright area turns on plenty of "slip-band" and "step-face", with the way mixed with brittle cleavage and plastic slip together.

[Key words] FeCrNi coating; fracture morphology; diffusion treatment; slip band; bonding strength

涂层的结合强度是保证涂层发挥作用的前提, 一般包括涂层与基材表面的结合强度及涂层内部层与层的内聚强度。涂层的形成过程十分复杂, 其结合状态受到很多因素的影响, 研究涂层结合机理的目的在于揭示结合现象的本质, 探索涂层的界面和表面状态, 以期寻求提高结合强度的工艺。关于涂层中颗粒与基体表面的结合方式目前尚无定论, 通常认为喷涂层的结合方式有三种^[1-3]: 机械结合、冶金-化学结合、物理结合。一般而言, 涂层中层与层之间主要是以机械嵌合的方式结合。

涂层在工程应用中经常出现断裂、剥落的失效现象, 这是由于内部孔洞、缺口或裂纹等缺陷^[3]的存在降低了涂层的结合强度。针对等离子喷涂层的缺陷, 为了更好地发挥涂层的性能, 需对涂层进行复合后处理来进一步提高涂层与基体的结合性能。涂层的断裂符

合传统的断裂理论, 但是涂层材料又有自己特殊的组成^[4-5], 包括未熔颗粒、片状组织和孔隙等, 其断裂方式、断口形貌特征、组织内结合方式与普通材料又有所区别。涂层断裂后, 通过对断口形貌进行分析, 可以了解涂层的断裂机制以及内部颗粒间的结合状态。

文中分别对不含底层和含 NiCrAl 底层的涂层的断口形貌特征进行考察, 研究扩散处理对提高涂层结合强度效应的机理。

1 试验

基材选用 Q235 普通结构钢, 按照美国材料试验协会热喷涂涂层结合强度 ASTM C633—01 标准, 基体试样为尺寸 $\phi 25.4 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的圆柱体。工作涂层材料选用韩国进口的 FeCrNi 合金粉末, 其颗粒均匀, 直径为

[收稿日期] 2012-05-16; **[修回日期]** 2012-06-05

[作者简介] 殷秀银(1983—), 男, 江苏淮安人, 硕士, 工程师, 主要从事工业装备工艺及产品开设计。

120~200 μm 。结合底层选用 Ni 基复合粉末 (Ni-CrAl), 由北京矿冶研究总院金属材料研究所生产。

按照标准加工试样, 采用 3710 等离子喷涂系统对试样进行等离子喷涂, 工艺参数为: 电流 900 A, 主气 44.8 L/min, 辅气 27.8 L/min, 距离 110 mm。制备符合试验要求的一批 FeCrNi 涂层样本 (含 NiCrAl 结合底层和不含底层), 将不作扩散处理的涂层试样作为对比试样, 其它在预抽真空 N_2 保护退火炉中进行扩散处理 (具体方案见表 1), 最后标定编号分组。将涂层试样与无涂层的对偶试样进行同心粘接, 装夹在 WE-100 型液压式万能拉伸试验机上, 测试涂层/基体结合强度和内聚强度, 如图 1 所示。每组分别遴选三个测试样本, 结果取平均值。

表 1 扩散处理方案

Tab. 1 The process of diffusion treatment

| 序号 | 具体工艺 |
|----|--|
| 1 | 450 $^{\circ}\text{C}$ 加热, 保温 60 min, 出炉, 空冷 |
| 2 | 550 $^{\circ}\text{C}$ 加热, 保温 60 min, 随炉冷却至 490 $^{\circ}\text{C}$ 出炉, 空冷 |
| 3 | 650 $^{\circ}\text{C}$ 加热, 保温 60 min, 随炉冷却至 490 $^{\circ}\text{C}$ 出炉, 空冷 |
| 4 | 750 $^{\circ}\text{C}$ 加热, 保温 60 min, 随炉冷却至 490 $^{\circ}\text{C}$ 出炉, 空冷 |
| 5 | 750 $^{\circ}\text{C}$ 加热, 保温 120 min, 随炉冷却至 490 $^{\circ}\text{C}$ 出炉, 空冷 |
| 6 | 750 $^{\circ}\text{C}$ 加热, 保温 180 min, 随炉冷却至 490 $^{\circ}\text{C}$ 出炉, 空冷 |
| 7 | 850 $^{\circ}\text{C}$ 加热, 保温 60 min, 随炉冷却至 490 $^{\circ}\text{C}$ 出炉, 空冷 |
| 8 | 930 $^{\circ}\text{C}$ 加热, 保温 60 min, 随炉冷却至 490 $^{\circ}\text{C}$ 出炉, 空冷 |
| 9 | 930 $^{\circ}\text{C}$ 加热, 保温 120 min, 随炉冷却至 490 $^{\circ}\text{C}$ 出炉, 空冷 |
| 10 | 930 $^{\circ}\text{C}$ 加热, 保温 180 min, 随炉冷却至 490 $^{\circ}\text{C}$ 出炉, 空冷 |

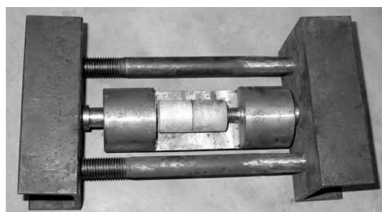


图 1 拉伸试样粘结及拉伸装夹

Fig. 1 Tensile bond sample and tensile fixture

为进一步深入研究, 采用日立公司 SG-4800 扫描电子显微镜对在不同温度下保温 60 min 和在 750 $^{\circ}\text{C}$ 保温 60, 180 min 的涂层试样对偶面断口进行观察。图 2 为涂层试样从对偶面对接拉伸断裂的结果。

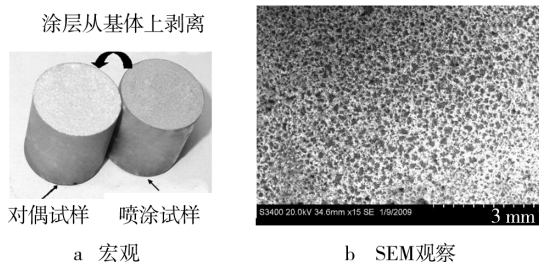


图 2 涂层的断口形貌

Fig. 2 Fracture graphs of the coating

2 无结合底层的涂层试验结果与分析

2.1 结合强度

喷涂试样按表 1 分别于各温度下扩散处理 60 min 后, 将测得的涂层/基体结合强度和内聚强度对温度作图, 如图 3 所示。从图 3 可以得出, 与对比试样的涂层相比, 扩散处理使涂层/基体结合强度按温度从低到高依次提高了 6%, 20%, 62%, 65%, 84% 和 91%, 涂层内聚强度则依次提高 4%, 15%, 50%, 57%, 75% 和 83%。在 450 $^{\circ}\text{C}$ 以下处理, 涂层/基体结合强度和内聚强度增幅较小; 在 650 $^{\circ}\text{C}$ 处理, 涂层/基体结合强度和内聚强度增幅均较大; 在 930 $^{\circ}\text{C}$ 处理时, 涂层/基体结合强度和内聚强度达到峰值。由此可见, 随着扩散温度的升高, 涂层/基体结合强度明显提高, 650 $^{\circ}\text{C}$ 为结合强度增加的转变点, 930 $^{\circ}\text{C}$ 时, 结合强度进一步增加。

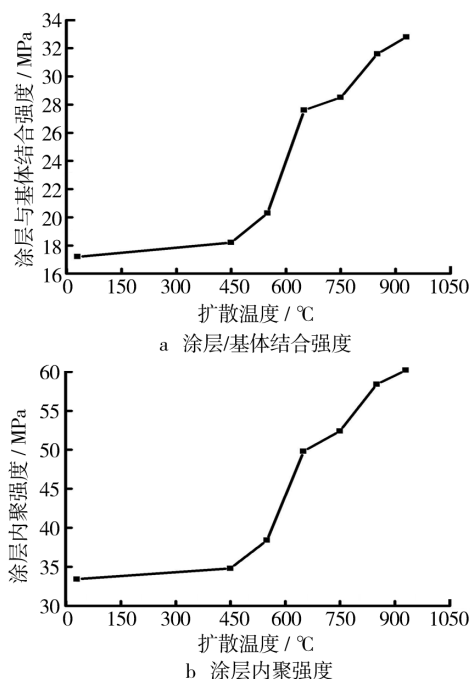


图 3 扩散温度对涂层结合强度的影响

Fig. 3 Effects of diffusion temperatures on the bond strength

喷涂试样按表 1 分别在 750 $^{\circ}\text{C}$ 和 930 $^{\circ}\text{C}$ 扩散处理 60, 120, 180 min 后, 将测得的涂层/基体结合强度和内聚强度对扩散时间作图, 如图 4 所示。由图 4 可以看出, 随着扩散时间的延长, 涂层/基体结合强度和内聚强度均有所增加, 但在较短的时间内 (60~120 min), 其变化幅度较小; 随着扩散时间的进一步延长, 涂层的结合强度明显提高。此外, 与在 750 $^{\circ}\text{C}$ 处理相比, 涂层在 930 $^{\circ}\text{C}$ 处理时, 扩散时间对涂层结合强度的影响程度更大。

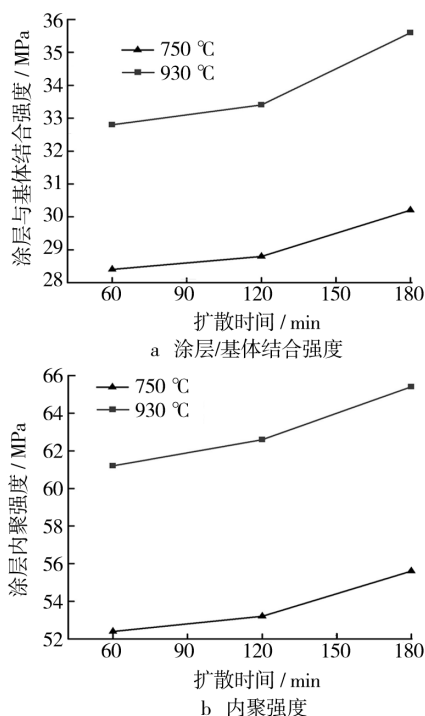


图4 扩散时间对结合强度的影响

Fig. 4 Effects of diffusion times on the bond strength

2.2 涂层的断口形貌

2.2.1 扩散温度不同的涂层

图5所示为对比试样涂层的断口形貌。由图5a可见,断面由未熔球状颗粒物A、表面光滑的暗色区域

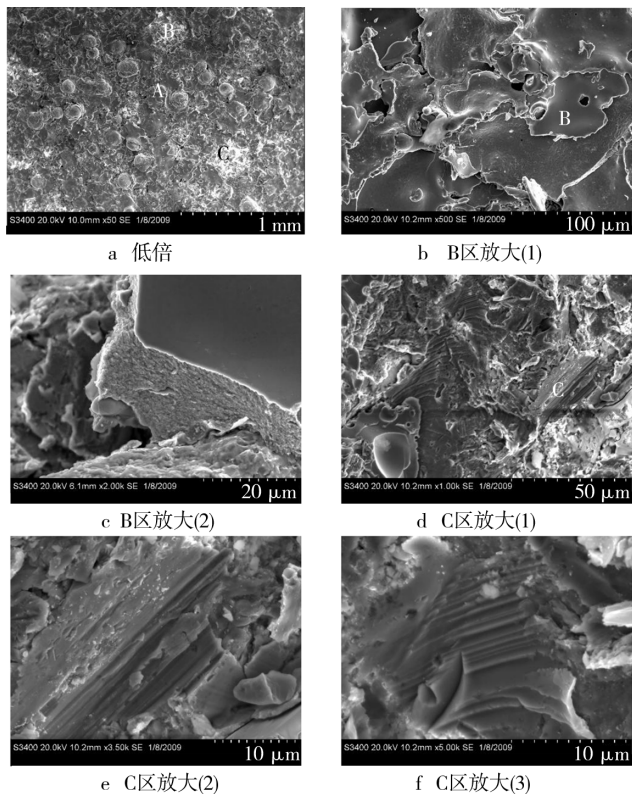


图5 对比试样涂层断口 SEM 形貌

Fig. 5 SEM images of the coating fracture

B和表面粗糙的白亮区域C构成。区域B的面积较大,呈现为层片状结构,未熔颗粒A夹杂在片层结构中间,这种片层结构表面光滑,片与片之间的断口互相独立,如图5b所示。该部位是裂纹产生和扩展的薄弱环节,裂纹贯穿片层内部向前延伸扩展,最终会导致涂层脱离基体表面。如图5c所示,涂层断口面平整,为典型的脆性断裂,这是由于该区域的结合强度相对较低,涂层断裂时耗能较少所致。

图5d为涂层断口C区域放大照片,可以看到很多“台阶状”滑移痕迹,且台阶面凹槽较深,呈多个方向交织状,台阶滑移带“行程”较长。图5e和f为涂层受剪切应力作用被撕裂的断口照片。图5e中剪切区断口垂直于应力方向,被拉长延伸形成撕裂棱,撕裂棱为韧性断口的典型特征^[6];从图5f可以看出,C区域这种台阶较深,且断面呈现层状断口和垂直方向的撕裂棱。断口处形成塑性断口和撕裂棱需要消耗很多的能量,这说明此处涂层的结合强度较高。

图6为在650 °C扩散处理的涂层的断口形貌。从图6a可以看出,其断口形貌与对比试样的涂层相似,同样由区域A、B和C组成,不同点在于:区域B的面积减小;断面内部分未熔颗粒A含量减少,且颗粒尺寸有所减小。从图6b中可以看出,区域B也为层片状结构,断口面断裂后呈现轴向剥离脆断现象。在断口处,裂纹的扩展穿过层片结构,且受到硬质未熔颗粒相阻挡,这时可能出现两种情况:1)扩展能量较小时,裂纹被钉扎^[6],扩展停止;2)扩展能量足够大时,裂纹绕过或穿过硬质相和障碍物继续扩展。这对涂层的结合强度有利。图6c为区域C断口的高倍照片,可见有许多“台阶面”存在,但阶梯层凹槽较浅,阶梯间距较小。图6d

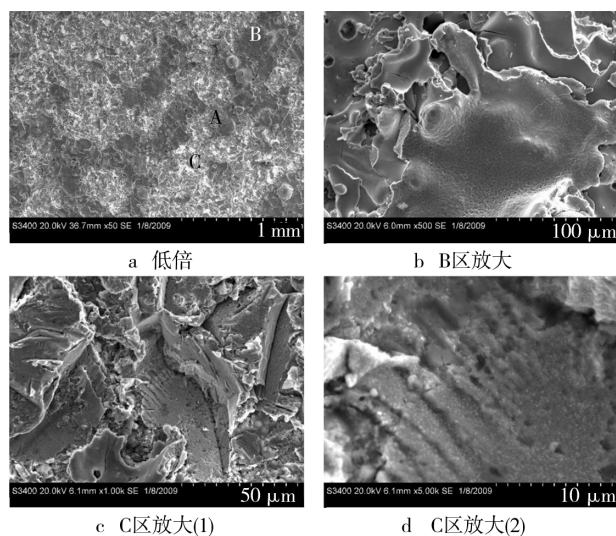


图6 在650 °C扩散处理的涂层断口 SEM 形貌

Fig. 6 SEM images of the coating fracture after diffusion treatment at 650 °C

显示,断口台阶表面布满大量微小“点状”的颗粒物,这是涂层组织经 650 °C 扩散处理后析出的。这些微小颗粒的析出细化了断口表面,增加了断口处“摊片^[7]”微颗粒间的接触面积,也对涂层的结合强度有利。

图 7 为在 930 °C 扩散处理的涂层的断口形貌。与前面的讨论类似,涂层断口面为区域 B 和区域 C 组成,如图 7a 所示。暗色区域 B 被分割成许多较小的“独立”区域,白亮区域 C 占据的面积较大,所不同的是,断口面未见明显的未熔颗粒 A 存在。图 7b 显示,区域 B 中的片层状结构被成大片地撕断,剩下一些小块的残留片,断口仍以典型的剥离撕裂为主;除此之外,在该部位还有一些微小的孔洞,无明显的滑移痕迹。图 7c 为区域 C 放大的断口照片,此处分布着大量的滑移条状“台阶”和撕裂棱,这是涂层受到较大作用力破坏时留下的痕迹,其数量要比对比试样涂层和在 650 °C 处理的涂层多,台阶状断口凹槽较深,撕裂棱纹络清晰,且在台阶面附近有一些细小的点状颗粒第二相存在(见图 7d),不同的是,这些小颗粒的尺寸较前述的大,至于这些细小颗粒是什么或如何形成,有待于进一步研究。

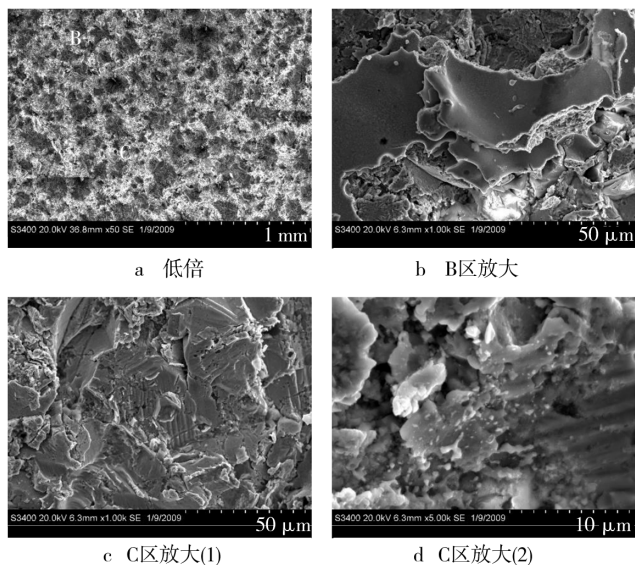


图 7 在 930 °C 扩散处理的涂层断口 SEM 形貌
Fig. 7 SEM images of the coating fracture after diffusion treatment at 930 °C

2.2.2 750 °C 处理不同时间的涂层

图 8 为在 750 °C 扩散处理 60 min 的涂层的断口形貌,可见涂层断口面由未熔颗粒 A、暗色区域 B 和白亮区域 C 组成。从图 8a 可以看出,区域 B 为片层状结构断裂,该断裂方式的裂纹扩展阻力较小,未熔颗粒被表面光滑的层片状结构所包覆。由于未熔颗粒 A 与层片状结构 B 的硬度不同,未熔颗粒起到阻碍裂纹扩展的作用,这对涂层的结合强度有利。图 8b 和 c 为区域 C 解理断口 SEM 形貌,可以看出,断口呈现台阶

状,台阶面细密,且在台阶面上有大量微小颗粒的存在,这对涂层的结合强度非常有利。

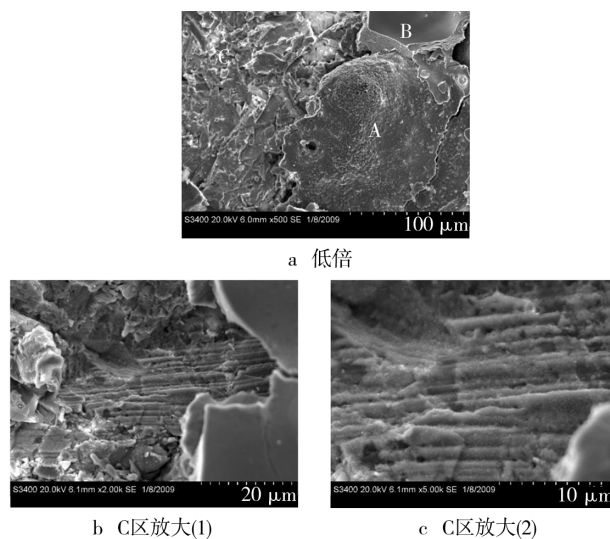


图 8 在 750 °C 扩散处理 60 min 的涂层断口 SEM 形貌
Fig. 8 SEM images of coating fracture after diffusion treatment at 750 °C for 60 min

图 9 为在 750 °C 扩散处理 180 min 的涂层的断口形貌,断口处也存在如前所述的区域 B 和区域 C。图 9a 为区域 B 层片状结构剥离断裂的局部放大图,可以看出,裂纹扩展穿过层片状结构 B 区域,形成穿晶断裂^[8];同时在涂层内部发现有许多孔隙,孔隙的存在对涂层的结合强度不利。图 9b, c, d 为区域 C 放大倍数不同的照片,断面出现了很多滑移“台阶^[8]”,台阶面凹槽较浅,台阶周围有大量微小颗粒存在。与图 8b 和图 8c 相比,发现在 750 °C 扩散处理时,时间延长,涂层内部的小颗粒数量增多,且发生了晶粒长大的现象。图 9d 为断口部位的另一种断裂方式,从中可以看出,断

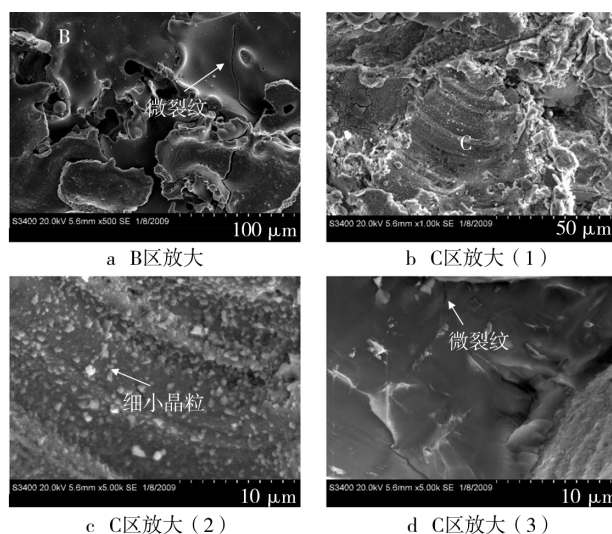


图 9 在 750 °C 扩散处理 180 min 的涂层断口 SEM 形貌
Fig. 9 SEM images of the coating fracture after diffusion treatment at 750 °C for 180 min

口表面有夹杂物和硬质相存在,且内部有裂纹产生,呈“舌状花纹^[8]”断口。这同文献[7]报道一致,当涂层内部组织有硬脆相,材料变形将发生形变孪晶^[8]等断裂方式,此时易形成“舌状花纹”断口。

综上所述,通过对比在 750 °C 扩散不同时间的涂层的断口可以看出,扩散时间延长,涂层内部第二相微小颗粒析出数量有所增加,尺寸有所增大,这种结构对涂层的结合强度有利。此外,结合图 8 和图 9 还可以看出,扩散温度对细小颗粒析出的影响程度超过扩散时间的影响,相比与延长扩散时间,升高温度使涂层结构产生的变化更大。

3 含结合底层的涂层试验结果与分析

3.1 结合强度

含 NiCrAl 结合底层的喷涂试样按表 1 分别经不同温度的扩散处理后,测得涂层/基体结合强度和内聚强度,见表 2。在 650 °C 以下处理时,涂层断裂发生在基体结合面处;随着扩散温度的升高,涂层结合强度逐步提高,并在 650 °C 变化显著,此时相对于对比试样提高了 81%;温度超过 750 °C 后,涂层断裂发生在涂层内部,涂层/基体结合强度大于 54.4 MPa;温度继续升高,涂层/基体结合强度超过 63.2 MPa。由此可知,随着扩散温度的升高,涂层的底层与基体间的结合强度逐步增加。

表 2 热处理温度对涂层结合强度的影响
Tab.2 The effects of heating temperature on the bond strength of coating

| 处理温度 / °C | 涂层/基体结合强度 / MPa | 断裂部位 |
|-----------|-----------------|----------|
| 未处理 | 26.8 | 涂层与基体结合面 |
| 450 | 28.5 | 涂层与基体结合面 |
| 550 | 35.2 | 涂层与基体结合面 |
| 650 | 48.6 | 涂层与基体结合面 |
| 750 | >54.4 | 工作层部分断裂 |
| 850 | >58.6 | 工作层内部断裂 |
| 930 | >63.2 | 工作层内部断裂 |

3.2 扩散温度不同的涂层的断口形貌

图 10 为对比试样涂层的断口 SEM 照片。图 10a 显示,涂层断口主要以暗色区域 B 和白亮区域 C 构成,未见明显的未熔颗粒 A 存在。图 10b 显示,断口处薄片层状结构破碎比较严重,断口以撕裂剥离为主,同时内部还有一些孔隙和孔洞存在。图 10c 显示,断口表面有很多滑移“台阶”和撕裂棱,其数量比无结合底层的对比试样涂层要多,涂层断裂呈现脆性断裂和塑性断裂的混合形式;台阶面滑移“行程”较无底层的涂层长,较长的滑移增加了滑移面面积,从而增加了涂

层破坏时断裂的难度,这就解释了为什么有结合底层的涂层结合强度比无底层的涂层高。

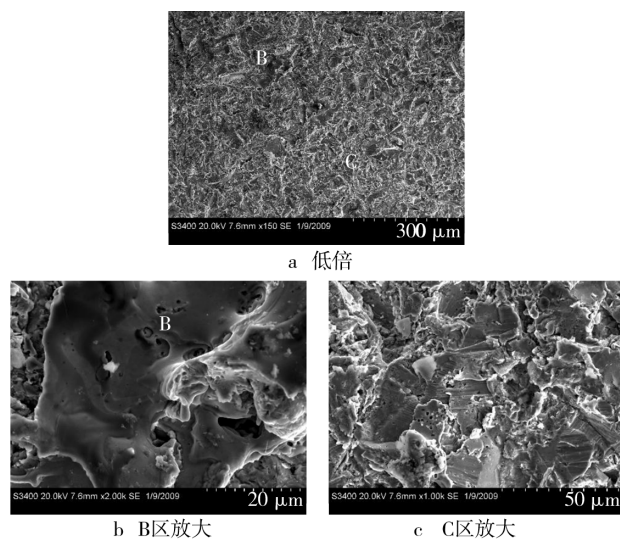


图 10 对比试样涂层(有结合底层)的断口 SEM 形貌
Fig. 10 SEM fracture images of the coating (with adhesive coating) treated at room temperature

图 11 为在 930 °C 处理的涂层的断口 SEM 照片。从图 11a 中可以看出,涂层断口仍由区域 B 和区域 C 组成,断面未见明显未熔颗粒,且白亮区域 C 的面积较对比试样涂层大。从图 10b 中可以看出,区域 B 的层片结构呈剥离断裂,且断口较为杂乱,残存层片结构覆盖在断层表面。图 10c 为涂层另一类型“台阶”断口,台阶面轴向扩展较深,呈“河流状花样^[9]”分布;同时还有“针尖^[9]”状涂层断口,纹理清晰,解理断面清晰。图 10d 为撕裂型断口特征,断口表面分布着许多微小点状颗粒物,这细化了断口表面,增加了台阶面颗粒间的接触面积,该结构对涂层的结合强度有利。

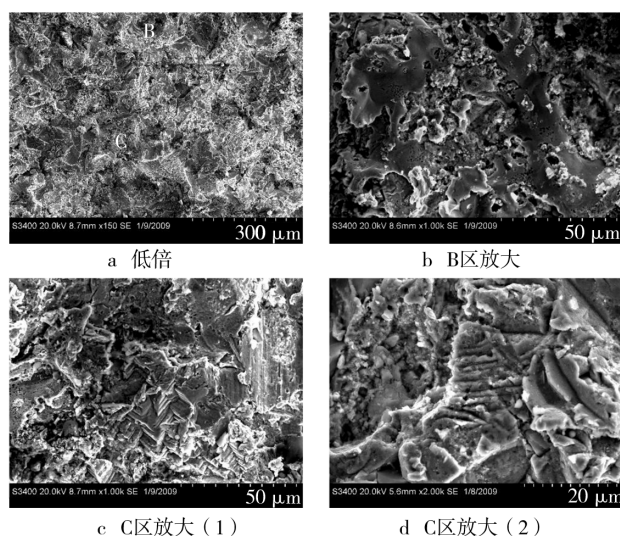


图 11 930 °C 扩散处理的涂层(有结合底层)断口 SEM 形貌
Fig. 11 SEM fracture images of the coating (with adhesive coating) after diffusion treatment at 930 °C

综上所述,有、无结合底层的对比试样涂层,前者断裂时比后者产生了更多的滑移带,消耗了更多的能量,因此结合强度更高。随着扩散处理温度的升高,结合底层与基体之间以及与工作层之间的元素扩散加剧,底层与基体间断面呈现出多种复杂的断口,说明涂层的结合强度提高。

4 结论

1) 随着扩散处理温度升高,涂层/基体结合强度和涂层内聚强度增加。处理温度在 450 °C 以下时,涂层结合强度的变化较小;处理温度达 650 °C 时,结合强度出现突变递增;处理温度达 930 °C 时,结合强度达到最大值。扩散时间延长,涂层/基体结合强度和内聚强度均有所增加。

2) 涂层的断口形貌上可见未熔颗粒、暗色区域和白亮区域。随着扩散温度的提高,未熔颗粒数量减少,白亮区域内部析出大量第二相细小颗粒;延长扩散时间,颗粒数量和尺寸均有所增加。这些细小颗粒物的存在对涂层的结合强度有利。

3) 对含结合底层的涂层而言,随着扩散处理温度的升高,底层与基体间的结合强度增加,在 650 °C 的增加幅度较大;处理温度超过 750 °C 时,涂层与基体断裂部位为涂层内部;处理温度达到 930 °C 时,结合强度进一步增大。

4) 与无底层的涂层相比,有 NiCrAl 结合底层的涂层断口白亮区域面积增大,且在断面处有很多的“台

阶状”或“尖针状”解理断口,这些特征都说明此种涂层的结合强度较高。

[参 考 文 献]

- [1] 张永康,孔德军,冯爱新,等. 涂层界面结合强度检测研究(Ⅱ) 涂层结合界面应力检测系统[J]. 物理学报, 2006(5): 6008—6011.
- [2] 吴玉萍,林萍华,曹明,等. Ni60+ TiC 等离子熔覆层的汽蚀特征[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(5): 128—133.
- [3] 徐维普,徐滨士,张伟. 高速电弧喷涂涂层的结合强度与结合方式研究[J]. 焊接切割, 2007, 36(7): 62—64.
- [4] 马崇. 弯曲载荷下涂层断裂行为[J]. 焊接, 2008(4): 34—38.
- [5] 李志君,吴玉萍. 等离子熔覆超厚金属-陶瓷梯度涂层的工艺与组织[J]. 机械工程材料, 2007, 31(11): 52—54.
- [6] 王学伦,卫英慧,王巍,等. 二相粒子钉扎晶界的行为研究[J]. 太原理工大学学报, 2009, 39(1): 1—5.
- [7] 吴玉萍,林萍华,王泽华,等. HVOF 喷涂 Fe₂Cr 基涂层中非晶与纳米晶形成的研究[J]. 材料热处理学报, 2006(4): 15—21.
- [8] 胡庚祥,蔡珣. 材料科学基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2005.
- [9] 孙茂才. 金属力学性能[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2007.
- [10] 孟惠民. 贵金属氧化物电极电解处理有机废水[J]. 北京科技大学学报, 2003, 25(5): 405—409.
- [11] 王科,韩严,王均涛,等. 涂液浓度对 Ru-Ti-Ir 氧化物阳极涂层性能的影响[J]. 电化学, 2006, 12(1): 74—79.
- [12] CHOU S L, CHENG F Y, CHEN J. Electrodeposition Synthesis and Electrochemical Properties of Nanostructured γ -MnO₂ Films[J]. Power Source, 2006(162): 727—734.
- [13] LEE Jaeyoung, VARELA Hamilton, UHM Sunghyun. Electrodeposition of PbO₂ onto Au and Ti Substrates[J]. Electrochemistry Communications, 2000, 2: 646.
- [14] 杨昊,方达经,张业明,等. 钛基表面电沉积钎的工艺研究[J]. 装备环境工程, 2008, 5(4): 10—13.
- [15] GB/T 11898—89, 水质、游离氯和总氯的测定[S].
- [16] 张招贤. 钛电极工学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 370—374.
- [17] 冯玉杰,丁海洋,张文军. CV 和 Tafel 曲线对稀土掺杂 Ti/SnO₂-Sb 电极电催化性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2009, 17(2): 278—280.
- [18] 梁镇海,丁永波,樊彩梅,等. Sn_{1-x}Sb_xO₂ 固溶体电极的形成能与电子结构[J]. 物理化学学报, 2010, 26(3): 240—244.