

# 低压等离子喷涂 316L 不锈钢 涂层组织对性能的影响

周起帆, 杨德明, 蔡林, 高阳

(大连海事大学 热喷涂研究中心, 辽宁 大连 116026)

**摘要:** **目的** 研究涂层组织形貌对涂层性能的影响。**方法** 采用低压等离子喷涂方法制备 316L 不锈钢涂层, 通过改变喷涂条件以及热处理工艺分别得到颗粒堆积、层片状和等轴晶三种不同组织的涂层。利用金相显微镜、X 射线衍射、显微硬度计和浸泡实验, 分析其金相组织、相结构、显微硬度和耐腐蚀性, 对比分析三种不同涂层的性能。**结果** 等轴晶涂层只含奥氏体相, 而颗粒状和层片状涂层除奥氏体相外, 还有 $\delta$ 铁素体相。层片状涂层显微硬度最高(为 262 HV0.3), 颗粒状涂层次之(为 243 HV0.3), 等轴晶涂层硬度最低(为 118 HV0.3)。在浓盐酸中浸泡 1、2、3 h, 层片状涂层质量损失分别为 0.0110、0.0262、0.0445 mg/cm<sup>2</sup>, 颗粒状涂层质量损失分别为 0.0078、0.0128、0.0262 mg/cm<sup>2</sup>, 等轴晶涂层质量损失分别为 0.0071、0.0100、0.0126 mg/cm<sup>2</sup>。**结论** 层片状涂层有最高的显微硬度和最差的耐腐蚀性, 等轴晶涂层则有最好的耐腐蚀性和最低的显微硬度, 颗粒状涂层介于两者之间。

**关键词:** 低压等离子喷涂; 316L 不锈钢; 等轴晶; 热处理; 涂层; 耐腐蚀性

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)04-0058-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.009

## Effects of Microstructure on Properties of 316L Stainless Steel Coating Deposited by Low Pressure Plasma Spraying

ZHOU Qi-fan, YANG De-ming, CAI Lin, GAO Yang

(Thermal Spraying Research Center, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study effects of coating microstructure on coating properties 316L stainless steel coatings were deposited in the method of low pressure plasma spraying. Three different coatings with granular stacked, lamellar and equiaxed grain microstructures, respectively were obtained by changing spraying conditions and heat treatment process. Metallographic structure, phase composition, microhardness and corrosion resistance of the coatings were investigated with metallographic microscope, X-ray diffractometer (XRD), microhardness tester and by performing immersion test. Contrastive analysis was applied to properties of the three coatings. The equiaxed grains coating contained austenite phase only, while the granular and laminar coatings contained delta ferritic phase in addition to austenite phase. Microhardness of the laminar coating was the highest

收稿日期: 2017-11-21; 修订日期: 2017-12-25

Received: 2017-11-21; Revised: 2017-12-25

基金项目: 辽宁省自然科学基金指导计划(20170540084); 中央高校基本科研业务费专项基金(3132017024)

Fund: Liaoning Natural Science Foundation (20170540084) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (3132017024)

作者简介: 周起帆(1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料工程。

Biography: ZHOU Qi-fan (1993—), Male, Master, Research focus: materials engineering.

通讯作者: 杨德明(1983—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为材料表面工程。

Corresponding author: YANG De-ming (1983—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: materials surface engineering.

(262HV0.3), followed by that of granular coating (243HV0.3), and equiaxed grain coating the least (118HV0.3). Mass loss of laminar coating soaked in concentrated hydrochloric acid per hour was 0.0110, 0.0262, 0.0445 mg/cm<sup>2</sup>, respectively in 3 hours; that of granular coating 0.0078, 0.0128, 0.0262 mg/cm<sup>2</sup>, respectively; and that of equiaxed grain coating 0.0071, 0.0100, 0.0126 mg/cm<sup>2</sup>, respectively. Lamellar coating has the highest microhardness and worst corrosion resistance, equiaxed coating has the best corrosion resistance and the lowest microhardness, and granular coating is in between.

**KEY WORDS:** low-pressure plasma spraying; 316L stainless steel; equiaxed grains; heat treatment; coating; corrosion resistance

传统大气等离子喷涂技术制备的涂层多为层片状组织,这是粉末颗粒在熔化或半熔化状态下高速撞击工件表面产生了塑性变形而堆叠形成的。这种涂层含有较多的氧化物与孔隙,与基体的结合度也较弱,涂层性能受到不良影响<sup>[1]</sup>。

相比传统大气等离子喷涂,超音速火焰喷涂具有低工作温度和高飞行速度的特点,使得粉末颗粒能在软化状态下瞬间喷涂到工件表面上,减少了氧化物,涂层也较致密,呈现出不同于层片状的颗粒状组织<sup>[2]</sup>。近年发展起来的冷喷涂技术同样能得到颗粒状组织,其原理是使用超高速气流将粉末颗粒撞击到基体上,颗粒产生强烈的塑性变形,沉积形成涂层<sup>[3]</sup>。由于不需要加热基体,喷涂在室温下进行,因此有效地减少了氧化、残余应力等缺陷。

低压等离子喷涂是 20 世纪 70 年代开始发展应用的一项技术,即在低压环境下完成的等离子喷涂工艺<sup>[4]</sup>。近年来,低压等离子喷涂制备的等轴晶涂层成为了一个研究热点。等轴晶涂层致密度高,气孔少,无氧化物,具有优秀的力学性能与机械加工性能<sup>[1,5-9]</sup>。研究表明,低压等离子喷涂中改变基体温度后再喷涂可获得等轴晶涂层,也可对传统层片状涂层进行热处理,使层片状组织转化为等轴晶组织,这两种方式获得的等轴晶涂层具有相似的结构<sup>[5]</sup>。而不采取特殊工艺,低压等离子喷涂同样可得到传统喷涂技术制备的层片状、颗粒状组织涂层。

316L 不锈钢是一种常见又廉价的涂层材料,具有广泛的应用价值。本文以 316L 不锈钢为涂层材料,

在不同等离子电流下采用低压等离子喷涂制备涂层,并进行热处理,得到颗粒状、层片状、等轴晶三种不同组织的涂层,以研究低压等离子喷涂涂层的不同组织结构对涂层性能的影响。

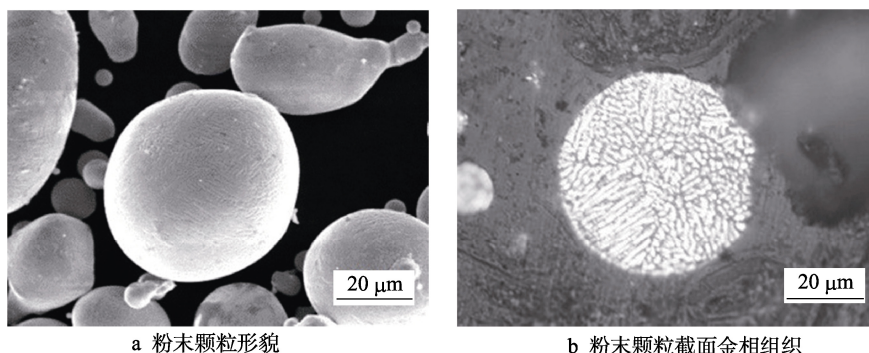
## 1 试验

### 1.1 试验材料

实验所用材料为北京矿冶研究总院金属材料研究所生产的 316L 不锈钢粉末。粉末的形貌如图 1 所示,从扫描电镜照片(图 1a)可以看到,粉末为球形,平均粒径为 29 μm,表面光滑,呈现枝晶组织,与经过王水腐蚀后的光学显微镜截面组织(图 1b)一致,是一种急冷凝固组织。喷涂基体选择 304 不锈钢板,在喷涂前对其进行表面喷砂处理,以增加基体与涂层间的附着力与结合度。

### 1.2 喷涂参数

喷涂设备采用大连海事大学热喷涂中心研发的超低压等离子喷涂设备。低压等离子喷涂相比传统的大气等离子喷涂,涂层氧化物含量低,有更高的致密度。有研究表明,使用大气等离子喷涂得到的 316L 涂层,无论改变基体温度或是进行热处理,都无法得到等轴晶涂层,这是因为在大气等离子喷涂过程中粉末发生氧化,其颗粒被氧化物包裹,等轴晶组织无法突破氧化物的表面生长<sup>[1]</sup>。因此选用低压等离子喷涂来进行此次实验。喷涂参数如表 1 所示。



a 粉末颗粒形貌

b 粉末颗粒截面金相组织

图 1 316L 不锈钢粉末的形貌

Fig.1 Morphology of the 316L stainless steel powder: a) morphology of powder particle, b) sectional metallographic structure of powder particle

表 1 低压等离子喷涂 316L 涂层工艺参数

Tab.1 Process parameters of 316L stainless steel coatings deposited by low pressure plasma spraying

No.	Voltage/V	Current/A	Powder feeding rate/(g·min <sup>-1</sup> )	Main gas Ar/(L·min <sup>-1</sup> )	Second gas H <sub>2</sub> /(L·min <sup>-1</sup> )	Carrier gas Ar/(L·min <sup>-1</sup> )	Spray distance/mm
1	40	300	17.5	40	10	5	250
2	40	600	17.5	40	10	5	250

### 1.3 热处理工艺

采用线切割将以上喷涂得到的两种试样均切割成 10 mm×10 mm 的若干小块。热处理在真空条件下进行,热处理过程中真空度保持在  $5 \times 10^{-2}$  Pa,加热速率为 10 °C/min,在 1200 °C 下保温 2 h 后,随炉冷却至室温。

### 1.4 显微组织

为观察涂层的截面组织,对得到的试样进行镶嵌、研磨、抛光,使用王水(HCl 与 HNO<sub>3</sub> 以 3:1 比例配得)对其进行金相腐蚀,然后用金相显微镜(Olympus GX51F)对涂层进行观察与分析。

### 1.5 显微硬度

使用型号 401MVA 的显微维氏硬度计(Wilson 401MVA)测量涂层的显微硬度,设定载荷 300 g,保持时间 5 s,相邻两压痕中心距离至少为压痕对角线平均长度的 3 倍,以避免压痕间形变强化的影响。每个试样测量 7 次,去掉最大与最小值,取平均值。

### 1.6 耐腐蚀性

对三种不同组织的涂层试样进行浸泡实验来测试其耐腐蚀性。利用镶嵌的方法将不参与腐蚀的各个面包覆,只露出涂层的表面。试样使用 400#砂纸进行打磨后,进行清洗、称量(分析天平,精度 0.1 mg)并记录。将试样浸泡于浓 HCl 中 1 h,浸泡完成后用盐酸酸洗缓蚀剂进行酸洗,然后干燥,再次称量并记录,得到试样浸泡前后的单位面积质量差,并反复进行 3 次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层组织

图 2a 和图 2b 分别为低压等离子喷涂 316L 不锈钢在电流为 300、600 A 时制备的原始涂层的金相显微组织,可以看到,低压等离子喷涂得到的涂层都较为致密,涂层内部的氧化物较少。相比 600 A 涂层,300 A 涂层内部存在少量孔隙,主要是由于喷涂功率较低,颗粒熔化不完全,无法填补颗粒之间的孔隙。图 2c 为 300 A 涂层经过 1200 °C 保温 2 h 真空热处理后的组织,可以看到,热处理后涂层的组织更加致密,单个孔隙的尺寸降低。

图 3 为三种不同组织的涂层经过腐蚀后的显微组织,腐蚀后涂层层间界限更为明显。由图可见,等离子电流为 300 A 时,涂层表现为颗粒状组织(图 3a),而当等离子电流提高到 600 A 时,涂层表现为层片状组织(图 3b)。这是由于随着等离子电流强度的增加和等离子射流能量的提高,粉末的熔化程度提高,使得粉末颗粒以更快的速度和更高的温度完成碰撞、凝固、堆叠的过程,形成层片状组织<sup>[5,9]</sup>。对 300 A 涂层进行热处理,在 1200 °C 下保温 2 h,得到热处理后的涂层(图 3c)。可以看出,颗粒状组织已转变为等轴晶组织,这是由于在热处理的作用下,涂层发生了再结晶现象,等轴晶突破层间界面生长<sup>[1,5]</sup>。

本研究同时对颗粒堆积涂层和层片状涂层在该条件下进行了热处理,发现两种涂层均转变为等轴晶组织,组织差异不明显,因此仅选择其中一种进行组织性能的研究。

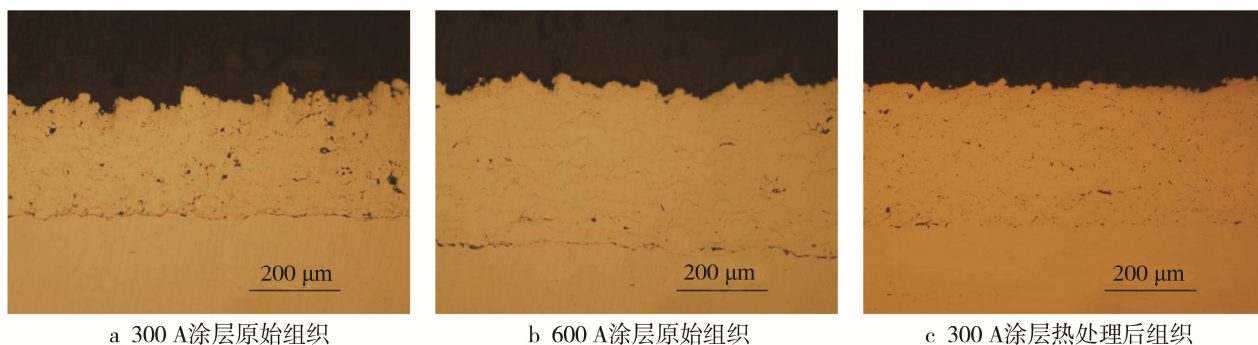


图 2 低压等离子喷涂 316L 不锈钢涂层的显微组织

Fig.2 Microstructure of 316L stainless steel coatings deposited by low pressure plasma spraying: a) original structure of 300 A coating, b) original structure of 600 A coating, c) structure of 300 A coating after heat treatment



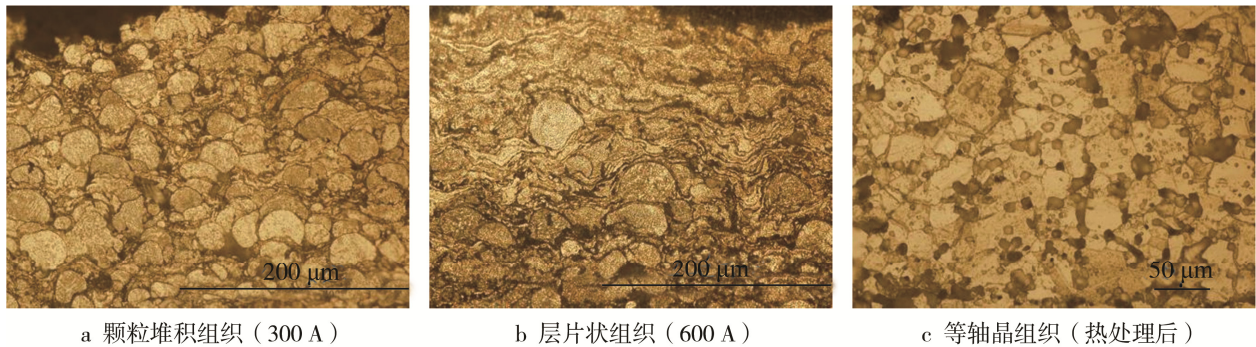


图 3 低压等离子喷涂 316L 不锈钢涂层的显微组织 (腐蚀后)

Fig.3 Microstructure of 316L stainless steel coatings deposited by low pressure plasma spraying (after corrosion): a) granular stacked microstructure (300 A), b) lamellar microstructure (600 A), c) equiaxed grain microstructure (after heat treatment)

## 2.2 涂层物相

图 4 为三种不同组织的 316L 不锈钢涂层以及原始 316L 粉末的 XRD 谱图。由图可见, 三种涂层都几乎不含氧化物相, 说明低压等离子喷涂涂层的氧化物很少。相比原始 316L 粉末、颗粒状及层片状涂层, 等轴晶涂层中不含  $\delta$  铁素体相<sup>[10,11]</sup>, 说明其再结晶后组织完全转变为  $\gamma$ -Fe 相。对于颗粒堆积涂层而言, 由于颗粒未完全熔化, 原始粉末的相结构在涂层中被保留下来; 而对于层片状结构涂层, 由于熔化颗粒凝固速度较快, 原始粉末中的  $\delta$  铁素体相同时被保留下来。此外通过对峰强度进行比较发现, 层片状涂层铁素体相的含量要明显高于颗粒堆积涂层, 这可能是由于层片状涂层在熔化-凝固过程中发生了奥氏体相向铁素体相的转变<sup>[12]</sup>。

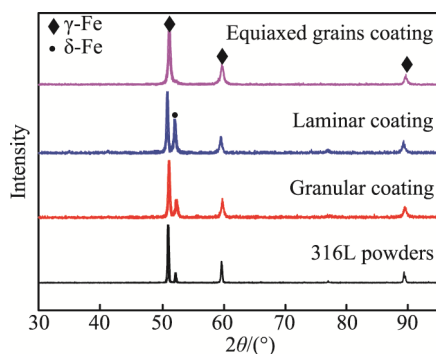


图 4 316L 不锈钢粉末及不同组织的 316L 不锈钢涂层的 XRD 谱图

Fig.4 X-ray diffraction patterns of 316L stainless steel powder and coatings with different microstructure

## 2.3 涂层硬度

图 5 为三种不同组织 316L 不锈钢涂层的显微硬度。可以看到, 层片状组织的显微硬度最高, 约为 262HV0.3, 颗粒状组织的硬度稍低, 约为 243HV0.3, 而等轴晶涂层组织的硬度最低, 仅为 118HV0.3。等轴晶涂层比其他两种组织的涂层拥有较低硬度的原因主要在于, 热处理形成等轴晶的过程中发生了再结

晶, 消除了组织间的残余应力, 并且晶粒发生了长大, 因此硬度偏低<sup>[5]</sup>。而层片状组织硬度稍高于颗粒状组织是因为得到层片状组织的等离子电流强度为 600 A, 高于颗粒状组织的 300 A, 更高的等离子电流强度意味着粉末的熔化程度更高, 凝固速度更快, 残余应力越大, 且组织间有更好的结合度, 即有更高的硬度<sup>[9,13]</sup>。

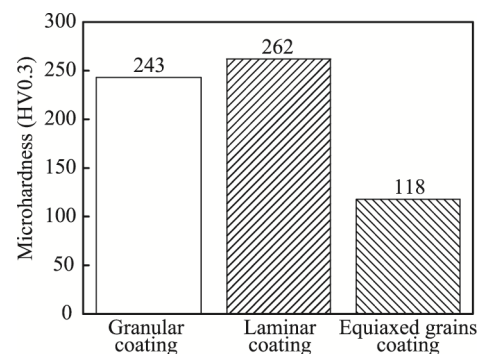


图 5 不同组织 316L 不锈钢涂层的显微硬度  
Fig.5 Microhardness of 316L stainless steel coatings with different microstructure

## 2.4 耐腐蚀性

图 6 为三种不同组织 316L 不锈钢涂层的耐腐蚀性比较。图 7 为三种不同组织 316L 不锈钢涂层浸泡实验后的显微组织。由图 6 和图 7 可知, 等轴晶涂层

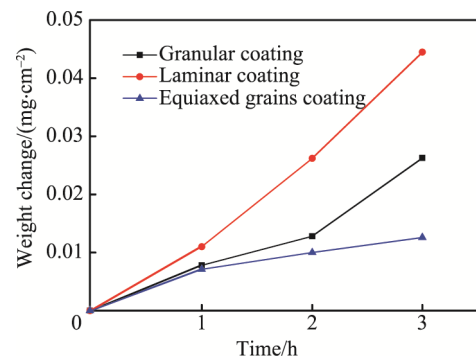


图 6 不同组织的 316L 不锈钢涂层耐腐蚀性比较  
Fig.6 Corrosion resistance of 316L stainless steel coatings with different microstructure

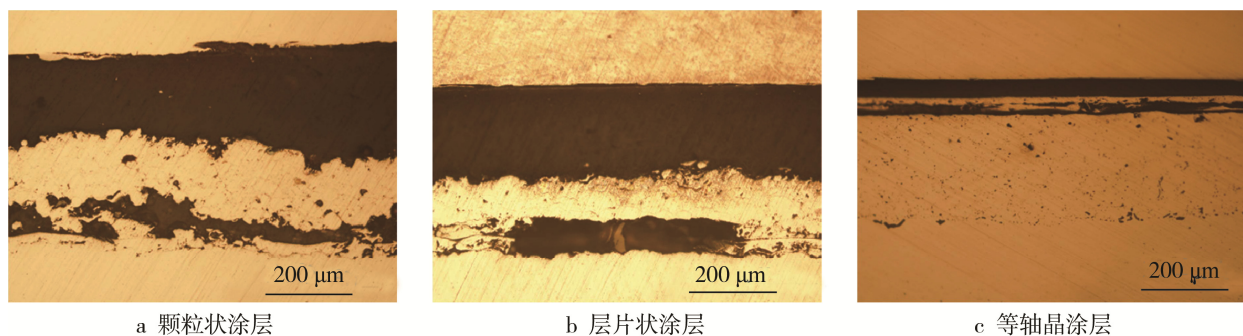


图7 不同组织 316L 不锈钢涂层浸泡实验后的显微组织

Fig.7 Microstructure of 316L stainless steel coatings with different microstructure after soaking experiment:

a) granular coating, b) lamellar coating, c) equiaxed grain coating

的质量损失最小,显微组织腐蚀区域也最小,即其耐腐蚀性最佳。颗粒状涂层的质量损失稍高,腐蚀程度较高,耐腐蚀性次之。而层片状涂层的质量损失和腐蚀区域均为最大,耐腐蚀性为三者中最差。

等轴晶涂层为晶粒之间的结合,相比层片状结构和颗粒堆积涂层的未熔颗粒或片层之间的结合更为紧密,导致腐蚀液在等轴晶涂层内部的扩散速率较低,因此等轴晶涂层的腐蚀位置发生在接近涂层表面处,而层片状结构和颗粒堆积结构涂层的腐蚀位置发生在接近基体的位置处。从相结构上分析,等轴晶涂层只含有奥氏体相,因此具有最高的耐腐蚀性;而层片状涂层中含有大量的铁素体相,导致了该涂层的耐腐蚀性降低;颗粒堆积结构涂层中铁素体含量降低,因此该涂层耐腐蚀性有所提高<sup>[14,15]</sup>。

### 3 结论

1) 低压等离子喷涂 316L 不锈钢,当等离子电流强度较低时,得到颗粒状组织的涂层;等离子电流强度较高时,得到层片状组织的涂层;将颗粒状组织的涂层在 1200 °C 下保温 2 h 后,涂层组织转变为等轴晶。

2) 等轴晶涂层由奥氏体相组成,而层片状涂层和颗粒堆积状涂层中除奥氏体相以外,还含有不同程度的  $\delta$  铁素体相,并且层片状涂层含  $\delta$  铁素体相较多。

3) 低压等离子喷涂 316L 不锈钢的三种涂层组织中,层片状组织由于残余应力的作用,具有最高的硬度,颗粒状组织次之,热处理后得到的等轴晶涂层在热处理过程中因再结晶消除了残余应力,硬度最低,具有更好的机械加工性能。

4) 耐腐蚀性方面,由于三种涂层内部粒子之间结合以及相组成的差异,得出等轴晶涂层具有最为优异的耐腐蚀性,颗粒堆积结构次之,层片状结构涂层的耐腐蚀性较差。

#### 参考文献:

[1] 杨德明,田博涵,高阳. 低压等离子喷涂 316L 等轴晶

涂层及其性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2011, 19(4): 24-27.

YANG D M, TIAN B H, GAO Y. Microstructure and Mechanical Properties of the Equiaxed 316L Coating Deposited by Low Pressure Plasma Spraying[J]. Materials Science & Technology, 2011, 19(4): 24-27.

[2] 牛少鹏,邓畅光,张吉阜,等. 超音速火焰喷涂碳化铬基涂层的高温摩擦磨损性能研究[J]. 表面技术, 2012, 41(6): 10-13.

NIU Shao-peng, DENG Chang-guang, ZHANG Ji-fu, et al. Study on High Temperature Friction and Wear Performance of Chromium Carbide Based Coatings Sprayed by HVOF[J]. Surface Technology, 2012, 41(6): 10-13.

[3] MAESTRACCI R, SOVA A, JEANDIN M, et al. Deposition of Composite Coatings by Cold Spray Using Stainless Steel 316L, Copper and Tribaloy T-700 Powder Mixtures[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 287: 1-8.

[4] 朱军亮,赵子鹏,易同斌,等. 低压等离子喷涂技术在功能性涂层的应用进展[J]. 表面技术, 2016, 45(1): 111-117.

ZHU Jun-liang, ZHAO Zi-peng, YI Tong-bin, et al. Progresses in Application of Low Pressure Plasma Spraying Technology in Functional Coatings[J]. Surface Technology, 2016, 45(1): 111-117.

[5] 杨德明,高阳,孙成琪,等. 热处理对等离子喷涂 316L 不锈钢涂层组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(Z1): 187-191.

YANG D M, GAO Y, SUN C Q, et al. Effect of Annealing Treatment on Microstructure and Properties of 316L Stainless Steel Coating Deposited by Plasma Spray[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(Z1): 187-191.

[6] 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): 20-30.

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): 20-30.

[7] BAIK K H, GRANT P S, CANTOR B. The Equiaxed-banded Microstructural Transition during Low

- Pressure Plasma Spraying[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52 (1): 199-208.
- [8] SALHI Z, KLEIN D, GOUGEON P, et al. Development of Coating by Thermal Plasma Spraying under Very Low-pressure Condition<1 mbar[J]. *Vacuum*, 2005, 77(2): 145-150.
- [9] 杨德明. 低压等离子喷涂射流特性及金属基涂层组织性能研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2013.
- YANG D M. Characteristics of Plasma Jet and Properties of Metal-base Coatings Deposited by Low Pressure Plasma Spray[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2013.
- [10] HAN L Q, LIN G B, WANG Z D, et al. Study on Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel Welded Joint[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(3): 0393-0396.
- [11] HIROSHIGE I, TOSHIHIKO K. Solidification Mechanism of Austenitic Stainless Steels Solidified with Primary Ferrite[J]. *Acta Materialia*, 2017, 124: 430-436.
- [12] MORKS M F, GAO Y, FAHIM N F, et al. Influence of Binder Materials on the Properties of Low Power Plasma Sprayed Cermets Coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2005, 199(1): 66-71.
- [13] 孙渊, 张栋, 午丽娟, 等. 材料残余应力对硬度测试影响程度的分析[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2012, 38(5): 652-656.
- SUN Yuan, ZHANG Dong, WU Li-juan, et al. Influence of Residual Stress in Indentation Hardness[J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2012, 38(5): 652-656.
- [14] WANG Qin-ying, XI Yu-chen, ZHAO Yun-hong, et al. Effects of Laser Remelting and Annealing on Microstructure, Mechanical Property and Corrosion Resistance of Fe-based Amorphous/Crystalline Composite Coating[J]. *Materials Characterization*, 2017, 127: 239-247.
- [15] LU J S, LU Q S, XUE J. Corrosion Resistance of Three 316 Stainless Steels[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 936: 1097-1101.