



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101298654 B

(45) 授权公告日 2010.04.14

(21) 申请号 200810115841.1

(22) 申请日 2008.06.30

(73) 专利权人 钢铁研究总院

地址 100081 北京市海淀区学院南路 76 号

(72) 发明人 齐飞霞 韩伟 倪晓俊

(74) 专利代理机构 北京中安信知识产权代理事务所 11248

代理人 金向荣

(51) Int. Cl.

C23C 4/04 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1948544 A, 2007.04.18, 摘要, 具体实施方式, 表 1 例 2, 说明书第 6 页第 5 段.

CN 1687485 A, 2005.10.26, 全文.

樊自拴 等. 等离子喷涂制备铁基非晶-纳米复合涂层. 北京科技大学学报第 27 卷 第 5 期. 2005, 第 27 卷 (第 5 期), 582-585.

向兴华 等. 等离子喷涂铁基非晶合金涂层的形成、晶化与性能研究. 2004 年材料科学与工

程新进展. 2004, (2004), 1015-1010.

李凝 等. 非晶纳米复合镀层的摩擦学性能. 电镀与环保第 28 卷 第 2 期. 2008, 第 28 卷 (第 2 期), 4-8.

郭金花 等. 电弧喷涂 Fe 基非晶硬质涂层的组织及性能研究. 中国表面工程第 19 卷 第 5 期. 2006, 第 19 卷 (第 5 期), 45-48.

倪晓俊 等. 铁基非晶、纳米晶表面硬化涂层制备工艺和性能研究. 纳米材料与技术应用进展-第四届全国纳米材料会议论文集. 2005, 356-361.

审查员 朱虹

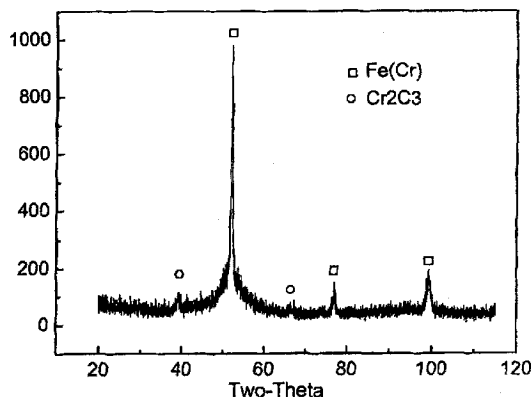
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种含陶瓷相的铁基非晶纳米晶复合涂层及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于热喷涂领域,特别涉及一种含陶瓷相的铁基非晶纳米晶复合涂层及其制备方法。首先将 Co 或 Ni 包碳化物或氧化物陶瓷加入到药芯中,和具有非晶形成成分的铁基合金一起制备成药芯丝材作为喷涂材料,采用电弧喷涂方法将药芯丝材熔化并雾化成熔滴后沉积在基体上,制备出含有陶瓷相结构的铁基非晶纳米晶复合涂层,涂层结合强度高,有很好的耐磨损、耐腐蚀、抗氧化等性能,显著延长基体使用寿命,可以广泛应用于冶金、电力、石油等行业的设备零件的修复和防护上。



1. 一种含陶瓷相的铁基非晶纳米晶复合涂层,其特征在于喷涂材料是由药皮和药芯组成的药芯丝材,其总成分重量百分比为:Cr 13 ~ 25%, Mn 0.2 ~ 5%, B 0.2 ~ 5%, C 0.05 ~ 1%, Si 0.1 ~ 0.5%, Mo 0.5 ~ 5%, W 0.5 ~ 6%, 及药芯中含 Co 或 Ni 包碳化物陶瓷粉末 5 ~ 10%, 或者含 Co 或 Ni 包氧化物陶瓷粉末 6 ~ 12%, 其余为 Fe。

2. 根据权利要求 1 的含陶瓷相的铁基非晶纳米晶复合涂层,其特征在于药芯丝材药皮采用含碳量 $\leq 0.04\%$ 、含铬量为 16 ~ 17% 的铬钢带。

3. 根据权利要求 1 的含陶瓷相的铁基非晶纳米晶复合涂层,其特征在于碳化物为 WC、TiC、Cr₃C₂ 中的任一种。

4. 根据权利要求 1 的含陶瓷相的铁基非晶纳米晶复合涂层,其特征在于氧化物为 Al₂O₃、TiO₂、Cr₂O₃、ZrO₂ 中的任一种。

5. 根据权利要求 1 或 3 的含陶瓷相的铁基非晶纳米晶复合涂层,其特征在于药芯中含 Co 或 Ni 包碳化物陶瓷粉末为微米级,粒径为 38 ~ 150 μm 。

6. 根据权利要求 1 或 3 的含陶瓷相的铁基非晶纳米晶复合涂层,其特征在于药芯中含 Co 或 Ni 包碳化物陶瓷粉末为纳米级,原始尺寸为 30 ~ 100nm,造粒后粒径为 38 ~ 150 μm 。

7. 根据权利要求 1 或 4 的含陶瓷相的铁基非晶纳米晶复合涂层,其特征在于药芯中含 Co 或 Ni 包氧化物陶瓷粉末为微米级,粒径为 38 ~ 150 μm 。

8. 根据权利要求 1 或 4 的含陶瓷相的铁基非晶纳米晶复合涂层,其特征在于药芯中含 Co 或 Ni 包氧化物陶瓷粉末为纳米级,原始尺寸为 30 ~ 100nm,造粒后粒径为 38 ~ 150 μm 。

9. 根据权利要求 1 所述的含陶瓷相的铁基非晶纳米晶复合涂层的制备方法,其特征在于采用电弧喷涂技术制备涂层,制备方法是采用双丝电弧喷涂设备进行喷涂,将药芯丝材熔化以后利用压缩空气雾化成液滴加速沉积在基体上,利用基体的快速冷却作用直接形成非晶纳米晶结构,未完全熔化的陶瓷粒子弥散分布在非晶纳米晶结构基体上,制备工艺参数为:电弧电压 28 ~ 34V,工作电流 190 ~ 250A,雾化气体压力 0.6 ~ 0.8MPa,喷涂距离 150 ~ 200mm。

一种含陶瓷相的铁基非晶纳米晶复合涂层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于热喷涂领域,特别涉及一种含陶瓷相的铁基非晶纳米晶复合涂层及其制备方法。

背景技术

[0002] 材料的失效多发生于表面,磨损和腐蚀是材料或机械零部件在使用过程中失效的最普遍形式,每年给国民经济造成巨大的损失。表面工程技术是提高材料表面性能的重要途径,其中热喷涂技术是最重要的技术之一。通过热喷涂可以在材料表面沉积一层金属或金属陶瓷涂层,使其具有耐磨损、防腐蚀、抗氧化等性能,从而对基体材料起到保护作用。当前工业技术的高度发展,对热喷涂层的性能提出了更高的要求,针对恶劣环境下(比如,火力发电机组的燃煤锅炉管壁承受高温、高压、烟气腐蚀,水电站的水轮机叶片承受砂石磨损和气蚀等)耐腐蚀、耐磨损涂层的应用开发成为热喷涂领域的研究重点。

[0003] 现有的技术中,陶瓷材料是一类重要的耐高温腐蚀、氧化和磨损热喷涂材料。热喷涂陶瓷或金属陶瓷复合涂层,主要是氧化物和碳化物陶瓷及它们与金属的复合涂层,因其具有优良的耐磨性和优异的高温性能,尤其是耐冲蚀性能,可以有效地减轻热腐蚀和烟气冲蚀磨损,在许多场合得到应用。然而,单一的陶瓷涂层因为具有较高的孔隙率、较低的断裂韧性以及和基体金属材料存在较大的热膨胀系数差异,应用受到限制;金属陶瓷复合涂层,如 Cr₃C₂-(NiCr), WC-Co 等金属陶瓷复合涂层可以得到较高的涂层质量和良好的涂层性能,应用比较广泛,如 Cr₃C₂-(NiCr) 涂层应用在锅炉管道的高温冲蚀防护上,缺点是材料成本高,主要采用等离子喷涂或高速火焰喷涂,工艺复杂,施工成本高且现场施工不便。

[0004] 铁基非晶、纳米晶合金涂层是一种新型的热喷涂涂层,因其具有耐磨损、耐腐蚀等综合性能,并且成本相对低廉,近年来得到广泛研究,比如国内外正在研究其替代 45CT 应用在锅炉“四管”防护上。早期主要采用等离子喷涂和高速火焰喷涂技术制备非晶、纳米晶涂层,在施工便利性和施工成本方面存在不足,目前已经开始研究采用电弧喷涂技术制备非晶、纳米晶涂层,如 CN200610114516.4 就提供了一种铁基非晶、纳米晶涂层的制备方法。相较陶瓷或金属陶瓷复合涂层而言,铁基非晶、纳米晶涂层优点是耐蚀性能较好、结合强度高、成本低,不过硬度不及前者高,在耐磨粒、滑动或冲蚀性能上也不及一些陶瓷或金属陶瓷复合涂层。

发明内容

[0005] 本发明的目的就是提供一种结合强度高、耐磨损、耐腐蚀、抗氧化性能好、使用寿命长、成本低的含陶瓷相的铁基非晶纳米晶复合涂层及其制备方法。

[0006] 根据上述目的,本发明整体的技术方案为:

[0007] 采用铁基非晶、纳米晶作为陶瓷相的支撑基体,并使用电弧喷涂制备涂层,将可以发挥非晶、纳米晶基体相和陶瓷硬质相各自的优点,能大幅提高金属在严重的腐蚀磨损中的使用性能,延长使用寿命。

[0008] 首先将 Co 或 Ni 包碳化物或氧化物陶瓷加入到药芯中,和具有非晶形成成分的铁基合金一起制备成药芯丝材作为喷涂材料,采用电弧喷涂方法将药芯丝材熔化并雾化成熔滴后沉积在基体上,制备出含有陶瓷相结构的铁基非晶纳米晶复合涂层,涂层结合强度高,铁基非晶纳米晶基体上分布着硬质陶瓷相,有良好的耐磨损、耐腐蚀、抗氧化等性能,显著延长基体使用寿命,可以广泛应用于冶金、电力、石油等行业的设备零件的修复和防护上。

[0009] 根据上述目的和整体技术方案,本发明具体的技术方案为:

[0010] 喷涂材料是由药皮和药芯组成的药芯丝材,其总成分重量百分比为:Cr13~25%,Mn 0.2~5%,B 0.2~5%,C 0.05~1%,Si 0.1~0.5%,Mo 0.5~5%,W 0.5~6%,及药芯中含 Co 或 Ni 包碳化物陶瓷粉末 5~10%,或者含 Co 或 Ni 包氧化物陶瓷粉末 6~12%,其余为 Fe。

[0011] 药芯丝材药皮采用含碳量 $\leq 0.04\%$ 、含铬量约为 16~17%的铬钢带,具有成分 X1;药芯为配制的金属、合金和陶瓷等组成的混合粉末,成分为 X2,药皮和药芯的总成分 X 在上述成分范围内。

[0012] 上述碳化物为 WC、TiC、Cr₃C₂ 中的任一种;氧化物为 Al₂O₃、TiO₂、Cr₂O₃、ZrO₂ 中的任一种。

[0013] 药芯中含 Co 或 Ni 包碳化物陶瓷粉末为微米级,粒径为 38 μm ~ 150 μm 。

[0014] 或药芯中含 Co 或 Ni 包碳化物陶瓷粉末为纳米级,原始尺寸为 30~100nm,造粒后粒径为 38 μm ~ 150 μm 。

[0015] 或药芯中含 Co 或 Ni 包氧化物陶瓷粉末为微米级,粒径为 38 μm ~ 150 μm 。

[0016] 或药芯中含 Co 或 Ni 包氧化物陶瓷粉末为纳米级,原始尺寸为 30~100nm,造粒后粒径为 38 μm ~ 150 μm 。

[0017] 上述含陶瓷相的铁基非晶纳米晶复合涂层的制备方法,采用电弧喷涂技术制备涂层,制备方法是采用双丝电弧喷涂设备进行喷涂,将药芯丝材熔化以后利用压缩空气雾化成液滴加速沉积在基体上,利用基体的快速冷却作用直接形成非晶纳米晶结构,未完全熔化的陶瓷粒子弥散分布在非晶纳米晶结构基体上,制备工艺参数为:电弧电压 28~34V,工作电流 190~250A,雾化气体压力 0.6~0.8MPa,喷涂距离 150~200mm。

[0018] 与现有技术相比,本发明在药芯中加入金属包陶瓷粉末,并制备成药芯丝材,采用电弧喷涂喷涂后,可以形成含陶瓷相的铁基非晶纳米晶结构复合涂层,涂层结合强度高,有良好的耐磨损、耐腐蚀、抗氧化等性能,显著延长基体使用寿命,可以广泛应用于冶金、电力、石油等行业的设备零件的修复和防护上。

附图说明

[0019] 图 1 是实施例 2 的涂层表面 XRD 衍射图谱。

[0020] 图 2 是实施例 2 的涂层 TEM 图像。

[0021] 图 3 是实施例 2 的涂层 DSC 曲线。

[0022] 图 4 是实施例 2 的涂层硬度分布图。

[0023] 图 5 是实施例 2 的涂层阳极极化曲线。

具体实施方式

[0024] 1. 选择的成分重量百分比为 Cr 16.99%, Mo 1.98%, W 3.80%, Mn 0.38%, B 3.10%, C 0.80%, Si 0.43%, 药芯中 Co 包 WC 粉末重量占总重 5.20%, 余量为 Fe, 将上述成分制备成药芯丝材, 其药皮和药芯的总的成分满足上述成分, 药芯中 Co 包 WC 粉末粒度为 $44\ \mu\text{m} \sim 124\ \mu\text{m}$, 其它粉末粒度为 $26\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$ 之间, 药芯重量占 37.07%, 电弧喷涂工艺参数为: 电弧电压 34V, 工作电流约 200A, 雾化气体压力 0.7MPa, 喷涂距离 200mm。喷涂层与基体结合强度在 46MPa 以上, 显微维氏硬度大于 900HV0.3kg, 具有硬度高、耐磨性好、耐冲蚀性好等特点, 适用于燃煤电厂锅炉“四管”耐高温磨损。

[0025] 2. 选择的成分重量百分比为 Cr 17.10%, Mo 1.20%, W 1.20%, Mn 0.38%, B 3.10%, C 0.60%, Si 0.40%, 药芯中 Ni 包 Cr_3C_2 粉末重量占总重 9.50%, 余量为 Fe, 将上述成分制备成药芯丝材, 其药皮和药芯的总的成分满足上述成分, 药芯中 Ni 包 Cr_3C_2 粉末粒度为 $38\ \mu\text{m} \sim 74\ \mu\text{m}$, 其它粉末粒度为 $26\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$ 之间, 药芯重量占 36.71%, 电弧喷涂工艺参数为: 电弧电压 32V, 工作电流约 180A, 雾化气体压力 0.7MPa, 喷涂距离 200mm。喷涂层与基体结合强度在 45MPa 以上, 显微维氏硬度大于 950HV0.3kg, 具有硬度高、耐磨性好、耐冲蚀性好等特点, 适用于燃煤电厂锅炉“四管”温度高于 550°C 部位耐高温磨损。

[0026] 3. 选择的成分重量百分比为 Cr 20.60%, Mo 1.20%, W 1.10%, Mn 1.02%, B 2.95%, C 0.55%, Si 0.60%, 药芯中 Co 包 TiC 粉末重量占总重 7.30%, 余量为 Fe, 将上述成分制备成药芯丝材, 其药皮和药芯的总的成分满足上述成分, 药芯中 Co 包 TiC 粉末为纳米粉末, 原始尺寸为 30 ~ 100nm, 造粒后粒度为 $38\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$, 其它粉末粒度为 $26\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$ 之间, 药芯重量占 38.29%, 电弧喷涂工艺参数为: 电弧电压 30V, 工作电流约 180A, 雾化气体压力 0.7MPa, 喷涂距离 200mm。喷涂层与基体结合强度在 50MPa 以上, 显微维氏硬度大于 1000HV0.3kg, 具有硬度高、耐磨性好、耐冲蚀性好、耐冲击性好等特点, 适用于燃煤电厂锅炉“四管”耐高温磨损和水轮机叶片耐泥沙磨损。

[0027] 4. 选择的成分重量百分比为 Cr 19.20%, Mo 2.03%, W 1.90%, Mn 0.60%, B 3.01%, C 0.73%, Si 0.40%, 药芯中 Ni 包 ZrO_2 粉末重量占总重 6.10%, 余量为 Fe, 将上述成分制备成药芯丝材, 其药皮和药芯的总的成分满足上述成分, 药芯中 Ni 包 ZrO_2 粉末粒度为 $53\ \mu\text{m} \sim 104\ \mu\text{m}$, 其它粉末粒度为 $26\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$ 之间, 药芯重量占 37.97%, 电弧喷涂工艺参数为: 电弧电压 30V, 工作电流约 190A, 雾化气体压力 0.7MPa, 喷涂距离 150mm。喷涂层与基体结合强度在 40MPa 以上, 显微维氏硬度大于 1000HV0.3kg, 具有硬度高、耐磨性好、耐高温氧化性好等特点, 适用于燃煤电厂锅炉“四管”耐高温磨损。

[0028] 5. 选择的成分重量百分比为 Cr 16.10%, Mo 3.03%, W 3.90%, Mn 0.60%, B 2.81%, C 0.73%, Si 0.40%, 药芯中 Ni 包 Cr_2O_3 粉末重量占总重 7.70%, 余量为 Fe, 将上述成分制备成药芯丝材, 其药皮和药芯的总的成分满足上述成分, 药芯中 Ni 包 Cr_2O_3 粉末粒度为 $38\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$, 其它粉末粒度为 $26\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$ 之间, 药芯重量占 39.49%, 电弧喷涂工艺参数为: 电弧电压 32V, 工作电流约 190A, 雾化气体压力 0.7MPa, 喷涂距离 150mm。喷涂层与基体结合强度在 40MPa 以上, 显微维氏硬度大于 1000HV0.3kg, 具有硬度高、耐磨性好、耐高温氧化性好等特点, 适用于燃煤电厂锅炉“四管”温度高于 550°C 部位耐高温磨损。

[0029] 6. 选择的成分重量百分比为 Cr 18.10%, Mo 1.03%, W 1.00%, Mn 0.60%, B 2.81%, C 0.63%, Si 0.40%, 药芯中 Co 包 Al_2O_3 粉末重量占总重 11.20%, 余量为 Fe, 将

上述成分制备成药芯丝材,其药皮和药芯的总的成分满足上述成分,药芯中 Co 包 Al_2O_3 粉末为纳米粉末,原始尺寸为 $30 \sim 100nm$,造粒后粒度为 $38 \mu m \sim 150 \mu m$,其它粉末粒度为 $26 \mu m \sim 150 \mu m$ 之间,药芯重量占 38.06%,电弧喷涂工艺参数为:电弧电压 32V,工作电流约 180A,雾化气体压力 0.7MPa,喷涂距离 150mm。喷涂层与基体结合强度在 40MPa 以上,显微维氏硬度大于 1000HV0.3kg,具有硬度高、耐磨性好、耐高温氧化性好等特点,适用于燃煤电厂锅炉“四管”耐高温磨损和水轮机叶片耐泥沙磨损。

[0030] 图 1 是实施例 2 的涂层 XRD 衍射图谱,存在明显的晶化峰,经分析晶化产物主要为 $\alpha-Fe(Cr)$ 和 Cr_3C_2 ,存在明显的宽化现象。

[0031] 图 2 是实施例 2 的涂层 TEM 形貌,涂层是晶态和非晶态的混合组织,纳米晶弥散分布在非晶相中,纳米晶相尺寸约为 100-250nm,视场中未见微米级晶相,可见 Ni 包 Cr_3C_2 粉末在喷涂中存在熔化过程,未完全熔化的以亚微米级甚至纳米级晶相存在。

[0032] 图 3 是实施例 2 的涂层 DSC 曲线,可见曲线上存在两个放热峰,在 $564^\circ C$ 左右有一个特别明显的放热峰,表明涂层发生了非晶态向晶态的转化,开始晶化温度在 $541^\circ C$ 左右;在 $817^\circ C$ 附近还有一个放热峰,说明在这一温度残余非晶相发生了二次晶化。说明本发明所制备的涂层在 $541^\circ C$ 具有很好的热稳定性。

[0033] 图 4 是实施例 2 的涂层在加载 100g、加载时间 10s 条件下测得的涂层显微硬度分布曲线,可见涂层的硬度很高且分布比较均匀,其显微硬度 HV0.1 在 1000 ~ 1400 范围,比基体高出很多。

[0034] 图 5 是实施例 2 的涂层在 3.5% NaCl 溶液中的动电位阳极极化曲线,自腐蚀电位为 $-0.54V$,存在明显的钝化区,钝化电流密度为 $0.00275mA/cm^2$,可见该涂层具有良好的耐腐蚀能力。

[0035] 采用立式万能摩擦磨损试验机进行涂层的无润滑球盘式摩擦磨损实验,球材料为 Si_3N_4 ,直径 1/4 英寸,盘试样为 Q235 钢加工成规定尺寸后在磨损试验面喷涂上待试验涂层,各实施例涂层的试验参数后磨损失重率见表 1,可以发现涂层具有良好的耐磨损性能。

[0036] 表 1

[0037]

	载荷 (N)	时间 (min)	速度 (r/min)	磨损失重率%
实施例 1	20	15	100	0.011
实施例 2	20	15	100	0.001
实施例 3	20	15	100	0.001
实施例 4	20	15	100	0.003

	载荷 (N)	时间 (min)	速度 (r/min)	磨损失重率%
实施例 5	20	15	100	0.001
实施例 6	20	15	100	0.005
Q235	20	15	100	1.624

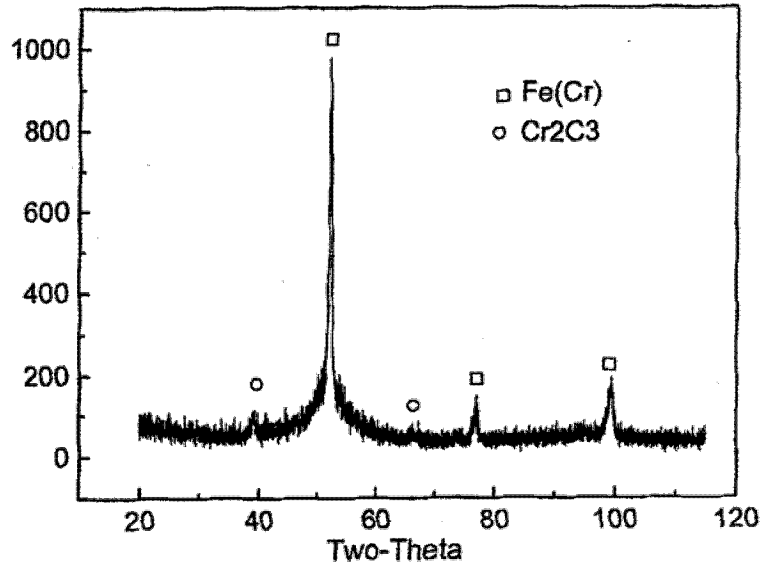


图 1

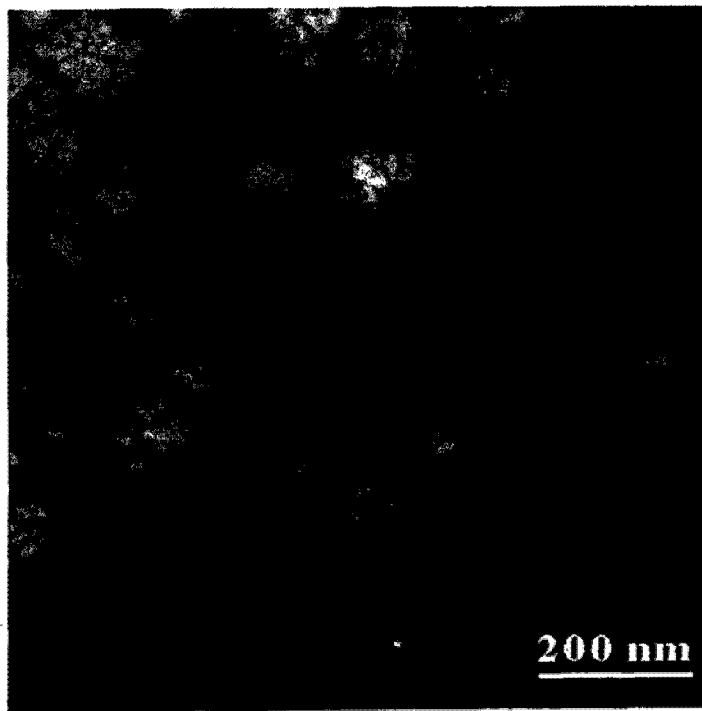


图 2

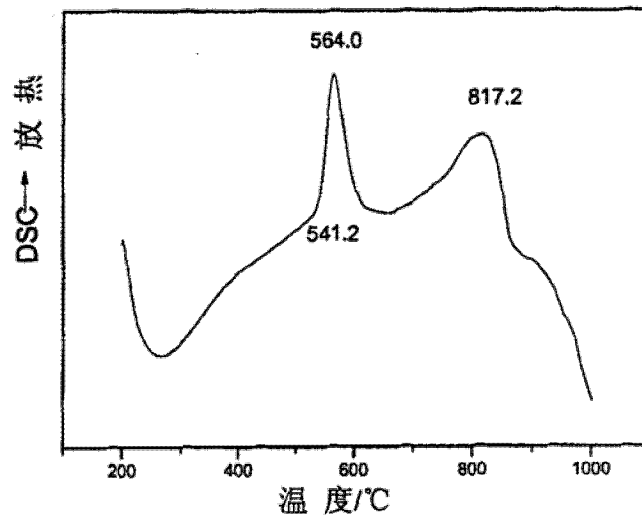


图 3

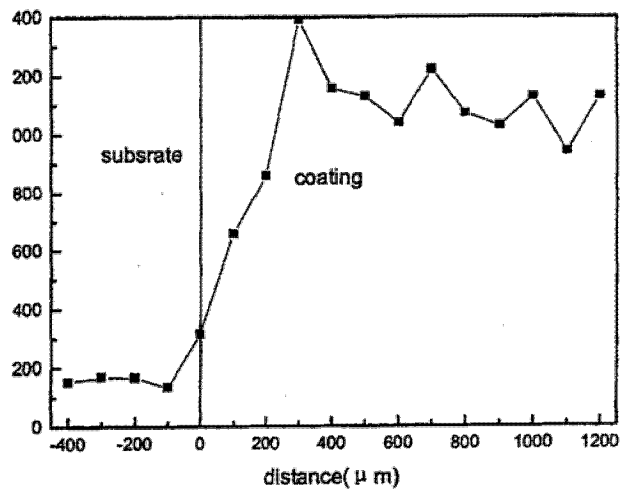


图 4

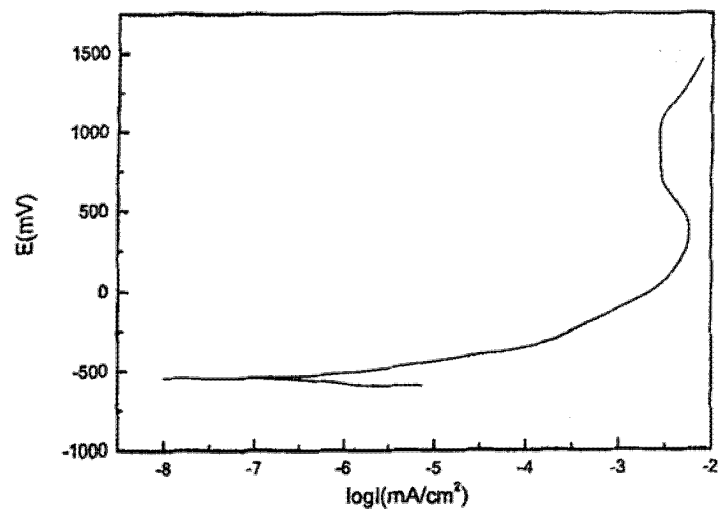


图 5