

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.05.001

冷喷涂和等离子喷涂 Fe 基非晶涂层特征对比研究

曹 棋^{1,2}, 黄从运¹, 黄国胜^{2*}, 阳晓宇¹, 高 磊^{1,2}

(1. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070; 2. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266237)

摘要: 采用传统热喷涂方法制备非晶涂层存在晶化度高和孔隙率高两个主要缺点, 而新兴的冷喷涂技术具有解决这两个缺点的潜力。本文通过对比等离子喷涂和冷喷涂铁基非晶涂层的性能特征, 探讨冷喷涂技术在非晶涂层应用方面的可行性。研究表明, 冷喷涂涂层中含有更高的非晶含量, 氧化程度更低, 且结合强度高达 27 MPa。随着热处理温度的升高, 冷喷涂涂层在 700 °C 下开始发生晶化, 不断析出晶化相, 涂层变得更加致密, 微观形貌中无裂纹出现, 显微硬度由喷涂态的 1150 HV 增加到 1400 HV。而等离子喷涂涂层在 600 °C 就已经发生晶化, 且有裂纹出现。因此, 冷喷涂涂层的机械性能优于等离子喷涂涂层, 冷喷涂涂层的整体性能更好, 应用冷喷涂制备非晶合金涂层有更大的潜力。

关键词: Fe 基非晶涂层; 冷喷涂; 等离子喷涂; 热处理; 机械性能

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

Comparative Study on the Characteristics of Fe-Based Amorphous Coatings for Cold Spraying and Plasma Spraying

CAO Qi^{1,2}, HUANG Congyun¹, HUANG Guosheng^{2*}, YANG Xiaoyu¹, GAO Lei^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Materials Research Institute, Qingdao 266237, China)

Abstract: The preparation of amorphous coatings by traditional thermal spraying method has two main shortcomings like high crystallization degree and porosity, and the new cold spraying technology has the potential to solve these two shortcomings. In this paper, the feasibility of cold spraying technology in the application of amorphous coatings is discussed by comparing the properties of plasma sprayed and cold sprayed iron based amorphous coatings. The results show that the cold sprayed coating contains higher amorphous content, lower oxidation degree and higher bonding strength of 27 MPa. With the increase of heat treatment temperature, the cold spraying coating began to crystallization at 700 °C, and the crystallization phase was precipitated continuously, the coating became more compact, no cracks appeared in the micromorphology, and the microhardness increased from sprayed 1150 HV to 1400 HV. However, the plasma sprayed coating has been crystallized at 600 °C, and cracks have appeared. Therefore, the

收稿日期: 2019-11-21

修回日期: 2019-12-26

通信作者: 黄国胜, email: huanggs@sunrui.net

mechanical properties of cold sprayed coatings are better than those of plasma sprayed coatings, and the overall properties of cold sprayed coatings are better than those of plasma sprayed coatings. The preparation of amorphous alloy coatings by cold spraying has greater potential.

Keywords: Fe-based amorphous coating; cold spraying; plasma spraying; heat treatment; mechanical properties

非晶合金材料由于其独特的力学、热力学性能和电化学性能,在工程领域受到了广泛的关注^[1-2],特别是铁基非晶合金由于其极高的强度、优异的耐腐蚀、耐磨性、良好的磁性能以及较低的工业应用材料成本而受到了广泛的关注^[3]。相比于Co基和Ni基材料来说,Fe基非晶合金材料更容易与基体形成结合^[4],制备出的涂层性能良好,因此,近年来在航空航天、精密机械、大型船舰等领域得到应用。但由于其制备的过程难以控制,现在还未大面积应用,主要以薄状以及丝状形式应用^[5-6]。目前,对于Fe基非晶合金涂层的制备方法常用的主要有等离子喷涂^[7-8]、超音速喷涂^[9-10]、电弧喷涂^[11-12]以及新型冷喷涂^[13]等,但制备出的涂层性能却有很大差异。

安宇龙^[14]等利用等离子喷涂技术制备出铁基非晶涂层,涂层的非晶含量相对较低约89.2%,涂层中出现较多灰色氧化带组织以及孔隙,硬度测试显示硬度值较低约为635 HV。解路^[15]等利用不同热喷涂技术制备铁基非晶涂层,结果表明,等离子喷涂、超音速火焰喷涂和爆炸喷涂三种热喷涂技术制备出的涂层非晶含量分别为79.39%,85.26%和88.14%,涂层氧化严重且孔隙率分别为2.5%,1.9%和1.5%。傅斌友^[16]等利用电弧喷涂技术在Q235上制备铁基非晶涂层,结果表明,涂层非晶含量约为49%,涂层结构致密,显微硬度在900 HV左右。可见,应用传统热喷涂技术制备的铁基非晶涂层存在部分问题,如孔隙率较高、抗热震性能差、非晶含量低、机械性能差等。此外,涂层中含有较多的微裂纹、夹渣等缺陷,容易导致涂层的脱落失效,缩短涂层的使用寿命。因此,寻求一种新型喷涂方法制备高质量的涂层迫在眉睫。

冷喷涂技术是近几年来发展起来的较为成熟的技术^[17],主要是以超音速气流为加速介质,金属粉末颗粒通过拉瓦尔喷嘴后形成超音速气流,随后颗粒高速撞击基材,最终通过颗粒的塑性变形而沉积成涂层,因此喷涂过程中的各项参数决定着涂层

的质量^[18]。与传统热喷涂相比,冷喷涂温度低、动能高,因此冷喷涂具有更高的沉积效率以及更低的沉积温度。应用冷喷涂技术制备出的铁基非晶涂层,涂层非晶含量高,孔隙率低,形成的涂层更加致密,机械性能更好。但目前用冷喷涂制备铁基非晶合金涂层的报道较少。

本研究采用两种喷涂方法制备铁基非晶合金涂层,对制备的涂层进行不同温度的热处理,应用机械性能测试等方法,突出冷喷涂在制备铁基非晶合金涂层方面的优势。

1 实验

1.1 粉末与基体材料

本研究中制备涂层所用的基体材料均为40 Cr低合金高强度钢(佛山有银贸易公司,中国),尺寸为10 cm × 6 cm × 3 mm,对40 Cr基体的处理如下,首先利用酒精清洗基体表面污渍和锈蚀点,清除基体表面粘附的有机物,防止其残留在基体表面影响涂层与基体之间结合。其次采用刚玉砂进行喷砂使得基体表面粗化,使基体表面有更好的清洁度和粗糙度,以提高基体与涂层间的附着力,此外,喷砂处理后的基体应立即进行喷涂。基体材料的主要化学成分如表1所示。

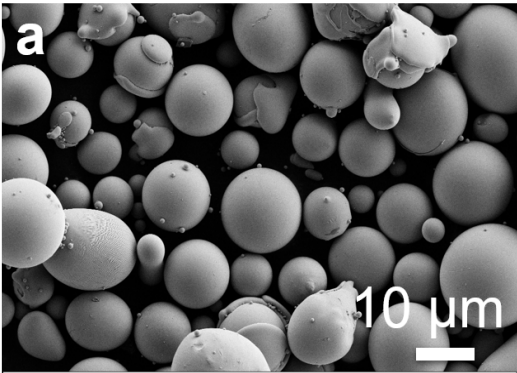
两种涂层都采用同一种铁基非晶粉末(广州万盾非晶材料有限公司),粉末表面光滑,流动性较好。原始粉末的组分为Fe₂₅Cr₂₀Mo₁Si,微观形貌如图1所示。从图1(a)中可见,Fe基非晶粉末粒子的球形化比较好,大多数呈球形,粉末的表面光洁度非常好,是气雾化制取粉末的典型特征,表明非晶是由很多均匀的小颗粒堆聚形成的,粉末颗粒的尺寸约11~16 μm之间,这对于喷涂过程中的送粉非常有利。相关研究表明^[19],粉末粒子的形貌对涂层质量起到至关重要的作用,粉末粒子的形状均匀,喷涂加速飞行过程中较为稳定,喷涂在基体上变形分布更为均匀,从而对涂层质量起到影响。图

1(b)为粉末的EDS能谱图,元素含量表明粉末为FeCrMo基非晶粉末,其次,表面有氧化现象。

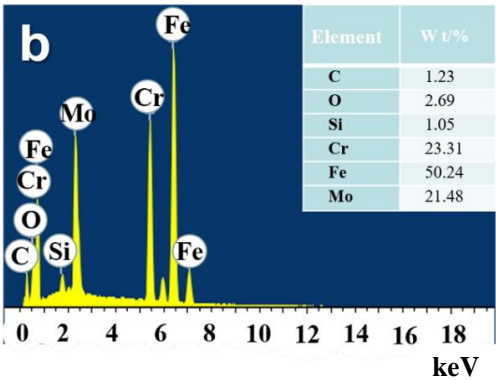
表 1 40 Cr 的化学成分

Tab.1 Chemical composition of 40 Cr

元素	C	Si	Mn	Cr	Fe
含量/(wt.%)	0.37	0.28	0.6	0.8	余量



(a) SEM图



(b) EDS图

图 1 Fe基非晶合金粉末SEM图及EDS成分分析
Fig.1 SEM image and EDS spectrum of Fe-based amorphous alloy powder

1.2 涂层制备工艺

冷喷涂涂层制备工艺:冷喷涂设备采用PCS-1000 型高压冷喷涂系统(Plasma Giken 公司,日本),以氮气作为工作气体,具体的工艺参数如表 2 所示。

等离子喷涂涂层制备工艺:等离子喷涂设备采用JPS-8000 工业等离子喷涂设备(佛山表面工程有限公司),具体的喷涂参数如表 3 所示。

表 2 冷喷涂工艺参数

Tab.2 Process parameters of cold spray process

材料	Fe25Cr20Mo1Si
气体温度/℃	900
气体压力/MPa	5.5
气体	N ₂
喷涂距离/mm	20
送粉速率/(g•min ⁻¹)	40

表 3 等离子喷涂工艺参数

Tab.3 Process parameters of plasma spray process

工艺条件	参数
电压/V	70
电流/A	600
主气流量(Ar)/(L•min ⁻¹)	50
辅气流量(H ₂)/(L•min ⁻¹)	6
载气流量(N ₂)/(L•min ⁻¹)	5
送粉速率/(g•min ⁻¹)	20
喷涂距离/mm	180

1.3 表面微观形貌及组成成分分析

用线切割将试样加工成 10 cm×10 cm 尺寸,将试样用酒精清洗干净,并用吹风机吹干进行微观形貌的测试;用环氧树脂将试样封闭,只露出其横截面,对其横截面分别用 300 #、600 #、1200 #和 2000 #砂纸逐级打磨,然后在金相抛光机上抛光至无划痕,用水冲洗干净,然后用酒精擦拭,并用吹风机吹干表面,随后进行涂层截面的测试。

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Zeiss, ultra55)对制备的两种涂层的微观形貌进行观察,工作电压 5 keV,并采用能量散射谱(EDS, Oxford Instruments, X-max)对涂层的元素组成成分进行分析,测试电压为 20 keV,运用 X 射线衍射(XRD, D/MAX-RB, Rigaku Cu Kα 辐射, λ= 0.154056 nm)分析涂层元素组成,工作方式连续扫描,靶材料为 Cu,工作参数为:扫描范围 5°~90°,步长 0.1°,电压 40 kV,电流 40 mA,采用 Jade(MDI Jade 6.0, China)软件对涂层结晶度进行计算。

1.4 物理性能分析

采用压痕法对喷涂态和热处理后的涂层的显微硬度进行测试,将喷有涂层的无缺陷的基体加工成小试样,用环氧树脂将试样封闭,只露出其横截面,对其横截面分别用砂纸逐级打磨,然后用金相

抛光机抛光,然后用酒精擦拭,并用吹风机吹干表面。试验参照 GB/T 4340.1-2009《金属显微维氏硬度试验方法》,在上海泰明光学仪器有限公司的 HXD-1000 自动转塔数显显微硬度计上进行硬度测试,实验中加载载荷为 100 gf,加载时间为 20 s,对涂层的抛光态横截面进,沿截面方向,从接近涂层表面位置开始,每间隔一段距离,测试一点,直到测试到基体为止,得到各自的显微硬度值。

在万能拉伸试验机上进行结合强度的测试,设备型号为 CMT5105,参照 GB/T 8642-2002《热喷涂抗拉结合强度的测定》,将试样加工成直径为 25 cm 的圆柱形状,然后用 E-7 胶(环氧树脂与固化剂以 9:1 配制而成)将两个完全一样的 304 不锈钢圆柱分别粘在涂层一侧和基体一侧,在 100 °C 烘箱中放置 3 h 后自然冷却,在拉伸试验机以加载速度 1.8 mm/min 进行拉伸直至涂层试样发生断裂,记录拉升过程的力-位移曲线。并用扫描电子显微镜观察断裂处两侧的微观形貌和典型成分分布,测试试样为 3 个。

1.5 热处理对涂层的影响

研究表明,Fe 基非晶合金的玻璃化转变温度约为 650 °C^[20],为探究热处理对涂层以及粉末组织性能的影响,实验过程中取四份均等 100 g 的原始非晶粉末,表面经过酒精清洗后的两种涂层各四个,在 SX2-4-13 电阻炉中以 500、600、700 和 800 °C 分别保温 2 h,然后自然冷却到室温,随后进行微观形貌、相组成以及硬度测试。

2 结果与讨论

2.1 粉末及涂层物相及化学成分分析

图 2 所示为非晶合金粉末及涂层的 XRD 衍射光谱。从图中可以看出,Fe 基非晶粉末存在明显的宽包峰,也叫馒头峰,由此也说明非晶粉末大部分呈非晶结构,在 $2\theta=52^\circ$ 时图中出现较弱的晶体衍射峰,说明非晶粉末中仍有少量晶体结构,非晶含量的计算利用 Jade5.0 软件中 Pseudo-Voigt 方法对 XRD 衍射谱拟合获得粉末的非晶含量^[21],非晶含量计算公式为:非晶含量=100%-衍射峰强度/总强度。经过计算非晶粉末的非晶含量约为 97.63%。两种涂层的 XRD 相比,等离子喷涂涂层明显比冷喷涂涂层结晶度高,另外,根据 Jade 对 XRD 数据的分

析,可以得到两种涂层相应的结晶度。冷喷涂为 2.37%,等离子喷涂为 3.45%。冷喷涂时,预燃室温度为 900 °C,由于气体与颗粒之间的热交换避免了温度继续升高,颗粒没有更高温度。Fe₂₅Cr₂₀Mo₁Si 非晶粉末的玻璃化转变温度约为 650 °C,这意味着在此过程中不会发生结晶。在喷涂涂层中出现的结晶可能是由于粒子在飞行中经历的高温或在撞击^[22]时的高应变率造成的。

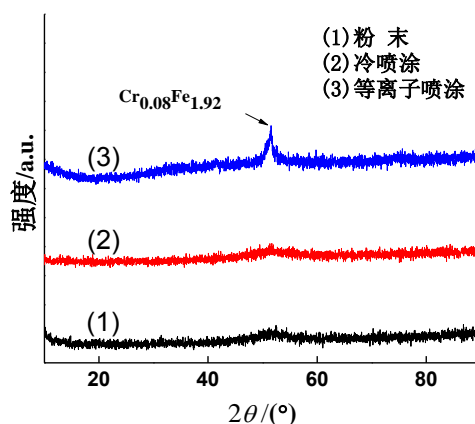


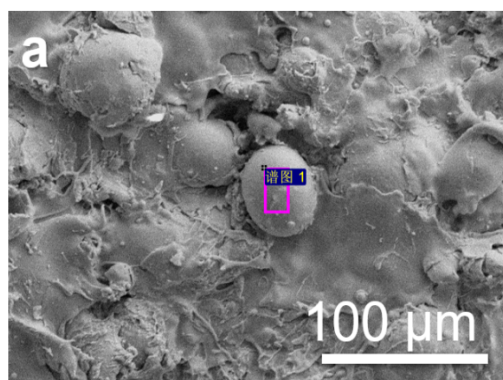
图 2 粉末及涂层 XRD 衍射谱图

Fig.2 XRD spectra of powder and coating

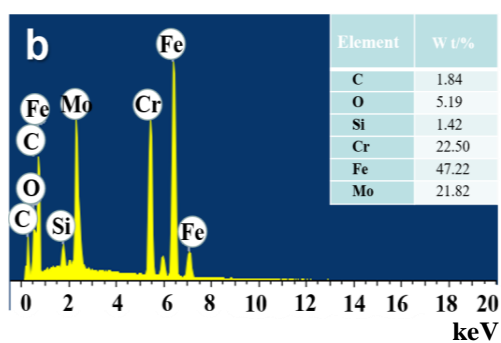
2.2 非晶涂层微观形貌分析

冷喷涂涂层的表面微观形貌如图 3 所示。图 3(a)中可以看出,涂层的形貌符合由冷喷涂技术制备的涂层形貌,整个涂层部分变形的球形颗粒堆积而成,大多数球形颗粒都已变形,颗粒变形量大小不一,原因是喷涂过程中颗粒撞击基体所致。部分颗粒的变形程度非常大,有类似热喷涂颗粒的溅射特征,颗粒边缘也有类似融化颗粒撞击产生的溅射卷曲。此外,涂层较为致密,且有很好的粘着性。图 3(b)中可以看出,涂层中含量较高的为 Fe、Mo 以及 Cr 元素,C 和 Si 含量较少,并含有少量的 O 元素,与原始粉末一致,说明粒子在加速到撞击到基体上整个过程中,粒子并没有产生较大的变化。

出现为变形球形颗粒的主要原因如下,非晶合金与普通塑性金属不同,首先非晶合金硬度非常大,这就需要颗粒速度很高时才能发生强烈的塑性变形。同时,由于圆形喷嘴出口粉末颗粒的速度分布是不均匀的,通常成正态分布^[23],在喷嘴中心的速度可达到 850 m/s,而在喷嘴边缘的颗粒速度仅有 500~600 m/s,很难达到充分变形。



(a) SEM图

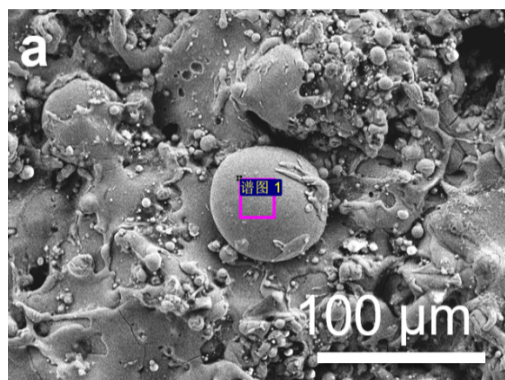


(b) EDS图

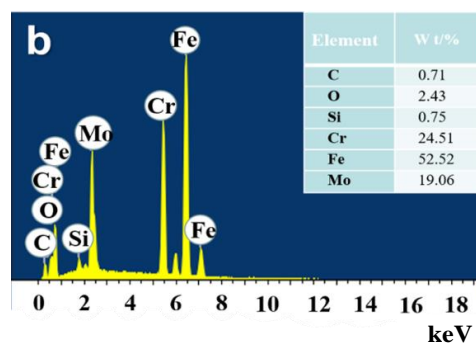
图3 冷喷涂非晶合金涂层的SEM图及EDS成分分析

Fig.3 SEM image and EDS spectrum of cold sprayed amorphous alloy coating

等离子喷涂涂层的表面微观形貌如图4所示。图4(a)中可以看出涂层表面比较粗糙,有凹坑和凸起,可以观察到明显的孔洞,表面有大量的细小球形颗粒,这些球形颗粒是熔滴飞溅时破碎小熔滴冷却收缩后形成的。雾化后的颗粒在飞行过程中发生凝固或半凝固,由于速度较低,颗粒间形成孔隙缺陷,由于后续粒子的变形不充分,不能完全充填气孔,气孔在喷涂过程中形成后会大概率保留在涂层中。这点不同于冷喷涂,冷喷涂涂层形成过程中,后续粒子的高速撞击同样可以导致已沉积的颗粒发生变形,存在挤压夯实和填充孔隙的现象。图4(b)所示,涂层主要由Fe、Cr和Mo组成,占96.11%,其次是少量的C、O和Si。等离子喷涂涂层气孔的形成原因主要是颗粒速度低,而对于冷喷涂,颗粒的速度要大得多,可以达到更高的变形,所以冷喷涂涂层的孔隙率要低于等离子喷涂涂层。



(a) SEM图



(b) EDS图

图4 等离子非晶合金涂层的SEM图及EDS成分分析

Fig.4 SEM image and EDS spectrum of plasma amorphous alloy coating

2.3 涂层结合强度和沉积特征

结合强度作为衡量材料力学性能的重要指标之一,反映了基体与所制备的涂层之间的附着力大小以及涂层之间结合的紧密情况,充分体现其力学性能^[24]。实验中测得的结合强度值如表4所示,试样的平均结合强度分别为27.0 MPa和22.4 MPa。

表4 涂层结合强度

Tab.4 Bonding strength of the coatings

类型	编号	最大载荷/kN	结合强度/MPa	平均值/MPa
冷喷涂	1#	13.40	27.6	27.0
	2#	13.28	26.3	
	3#	12.88	26.1	
等离子喷涂	1#	11.45	23.4	22.4
	2#	9.48	20.6	
	3#	11.40	23.2	

测试过程中,观察到断裂位置发生在基体与涂层的界面处,说明相对于涂层与基体的结合强度而言,涂层间的内聚力更大。断面的微观形貌如图5所示,从图5(a)和图5(b)中可以看出,大部分颗粒的变形较为严重,涂层的一侧有一部分变形量较小的颗粒,颗粒以较为完整的形态嵌入涂层中,另一侧出现弹坑状形貌,分析原因是非晶颗粒的硬度较大,冷喷涂过程中高速撞击到基体上,造成基体发生较大变形,而自身的变形量较小。图5(c)和图5(d)中可以看出,颗粒在撞击基体后发生塑性变形后呈扁平状分布于涂层表面,成分分析得出,基体一侧的元素组成大部分为Fe,说明断裂位置在涂层与基体交界处,涂层内聚力更大。从本实验测得的结合强度数值看来,冷喷涂制备的Fe基非晶合金涂层的结合强度更大。

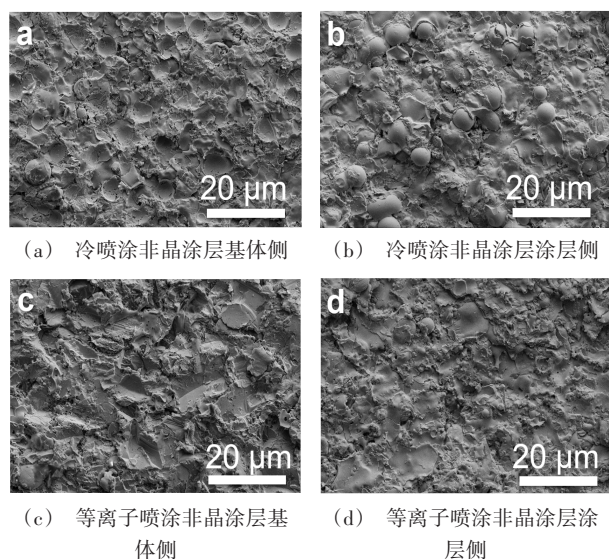


图5 涂层结合强度测试后的断面微观形貌

Fig.5 Microstructure of cross section after bonding strength test of coating

目前对于涂层的沉积机理,大量研究表明有以下两种^[25]:一是机械结合,此机理认为在喷涂时颗粒撞击的瞬间产生绝热剪切失稳的前提下,由于惯性,颗粒不断撞击从而发生较大变形,颗粒间充分的塑性变形会使颗粒形成互锁结构,形成机械结合结构。二是冶金结合机理,该机理认为颗粒撞击基体时同样会产生绝热剪切失稳,不同的是,过程中产生大量的热能会融化颗粒,从而实现冶金结合。

涂层截面形貌如图6所示,结合图5和图6可看出,喷涂后留下的弹坑和颗粒之间实现相互咬合和渗透,部分颗粒渗透到金属表面凹陷处,因此,冷喷涂涂层的沉积机理主要是机械结合机理,这也与Mori等^[26]的研究相一致,研究认为,机械咬合机制在冷喷涂涂层的结合强度中占主要贡献地位。对于等离子喷涂涂层,从图中可以明显地看出由于温度过高而出现的“扁平状”和“飞溅”现象,粒子在新鲜金属表面通过变形相互搭接,实现冶金结合。

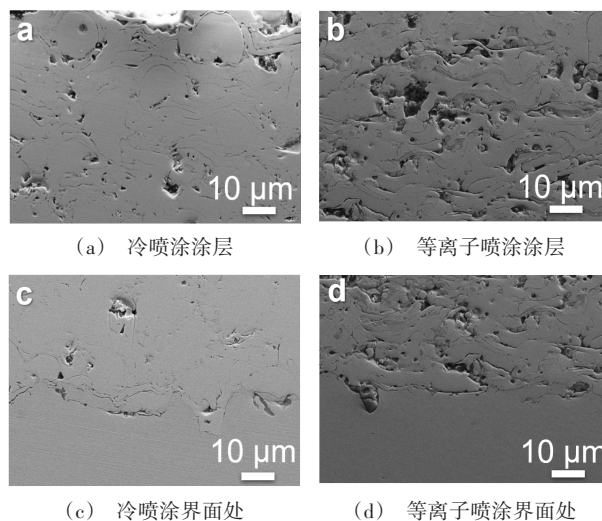


图6 涂层截面形貌

Fig.6 Cross section morphology of coating

2.4 热处理后粉末和涂层的组织性能

2.4.1 粉末物相及化学成分分析

不同温度热处理后得到的粉末XRD谱图及非晶含量如图7所示,分别对四种粉末的XRD谱图进行分析,结果发现,在500℃和600℃热处理2h时,粉末谱图与未做任何处理时大致相同,说明500℃和600℃时粉末仍然以非晶状态存在;处理温度达到700℃,可以明显观察到有尖锐峰出现,开始出现晶化相,非晶含量相应降低,但粉末大部分仍然以非晶态状态存在,此时出现的非晶相成分为 $\text{Fe}_{16}\text{Si}_{0.4}$;800℃下,尖锐峰明显增多,表明此时粉末中出现新的结晶相,经过成分分析得出非晶相分别为 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 。计算得出四个温度热处理后非晶含量如图7(b)所示。粉末经过热处理后,在700℃才开始晶化,800℃产生新相增多,说明实验过程中所用的非晶粉末具有良好的热稳定性。

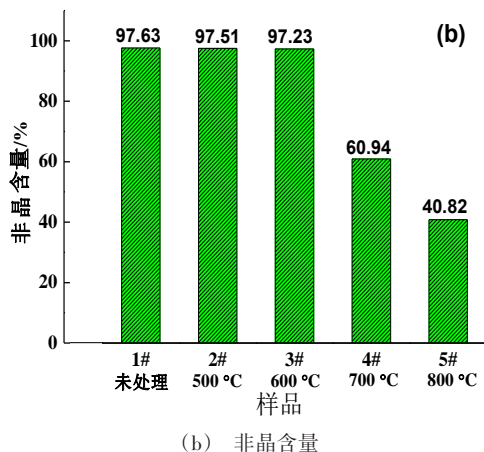
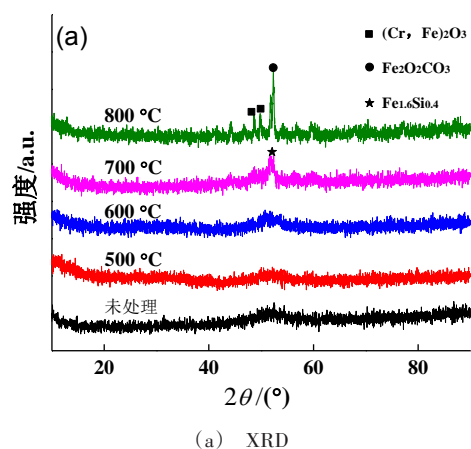


图7 粉末经过不同温度热处理后的XRD衍射谱图和非晶含量

Fig.7 XRD spectra and amorphous content of powder after heat treatment at different temperatures

2.4.2 涂层物相及化学成分分析

冷喷涂涂层热处理后涂层XRD谱图及非晶含量如图8所示。分析涂层的XRD表征结果,可以发现,对于冷喷涂涂层,涂层经过500 °C和600 °C处理后,其XRD谱图与室温下涂层大致相同,说明此状态下无其他产物,涂层组织仍为非晶态组织;700 °C处理后,涂层衍射峰明显变窄,出现少量尖锐峰,有少量相析出,表明涂层的非晶含量减少但涂层组织仍以非晶组织为主,成分分析得出部分结晶相主要为 $\text{Cr}_{0.46}\text{Mo}_{0.40}\text{Si}_{0.14}$;800 °C下,涂层的衍射峰完全由尖锐峰组成,此前析出的相消失,并有新相析出,析出的新相主要成分是 $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ 和 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$,并且衍射峰的强度也有所变化。

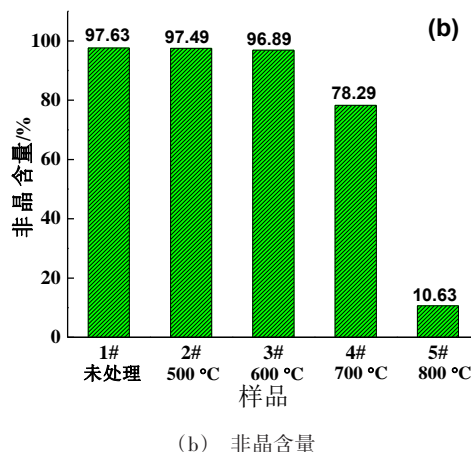
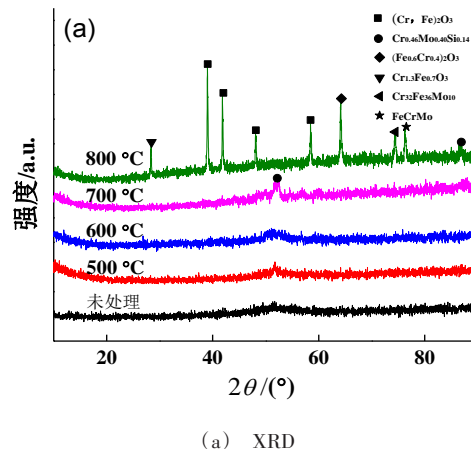


图8 冷喷涂涂层在不同温度热处理后的XRD衍射谱图和非晶含量

Fig.8 XRD spectra and amorphous content of cold spray coating after heat treatment at different temperatures

从热处理后涂层的衍射峰可以看出,制备的Fe基非晶涂层在700 °C开始发生晶化,在800 °C下完全结晶,用Jade软件对不同温度热处理后的涂层的非晶含量进行分析,结果如图8(b)所示。一般来说,非晶态合金的晶化反应所需的温度较低,在500 °C内就可发生晶化,如非晶合金 $\text{Al}_{88}\text{Ce}_{8}\text{Fe}_4$ 发生两次晶化,第一晶化温度为300 °C,第二晶化温度为365 °C^[27], $\text{Ti}_{35}\text{Zr}_{30}\text{Be}_{24}\text{Cu}_{7.5}\text{Co}_{3.5}$ 块体非晶合金,在经350 °C热处理后,合金部分晶化,当温度达到550 °C时,合金完全晶化^[28]。因此也说明笔者制备的Fe基非晶涂层在700 °C下才发生晶化,有着较高的热稳定性。

等离子喷涂涂层的XRD衍射谱以及非晶含量如图9和10所示。涂层在500℃下热处理后衍射图谱与未处理时相同,仍以非晶合金组织为主;但当经过600℃处理后,涂层开始出现部分尖锐的衍射峰,出现小部分的晶化,经过成分分析得到此时析出的晶化相主要为 $\text{Cr}_{0.46}\text{Mo}_{0.40}\text{Si}_{0.14}$;700℃热处理

后,涂层出现大量的尖锐峰,说明此时涂层的非晶含量降低,涂层晶化程度加大,此时涂层的结晶相主要为 $\text{Cr}_{0.46}\text{Mo}_{0.40}\text{Si}_{0.14}$ 以及 Fe_2O_3 ;800℃下,出现大量尖锐的衍射峰,伴随有新相析出,此时涂层完全晶化,涂层中存在的结晶相主要为 $(\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_{0.6})_2\text{O}_3$ 和 $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ 。

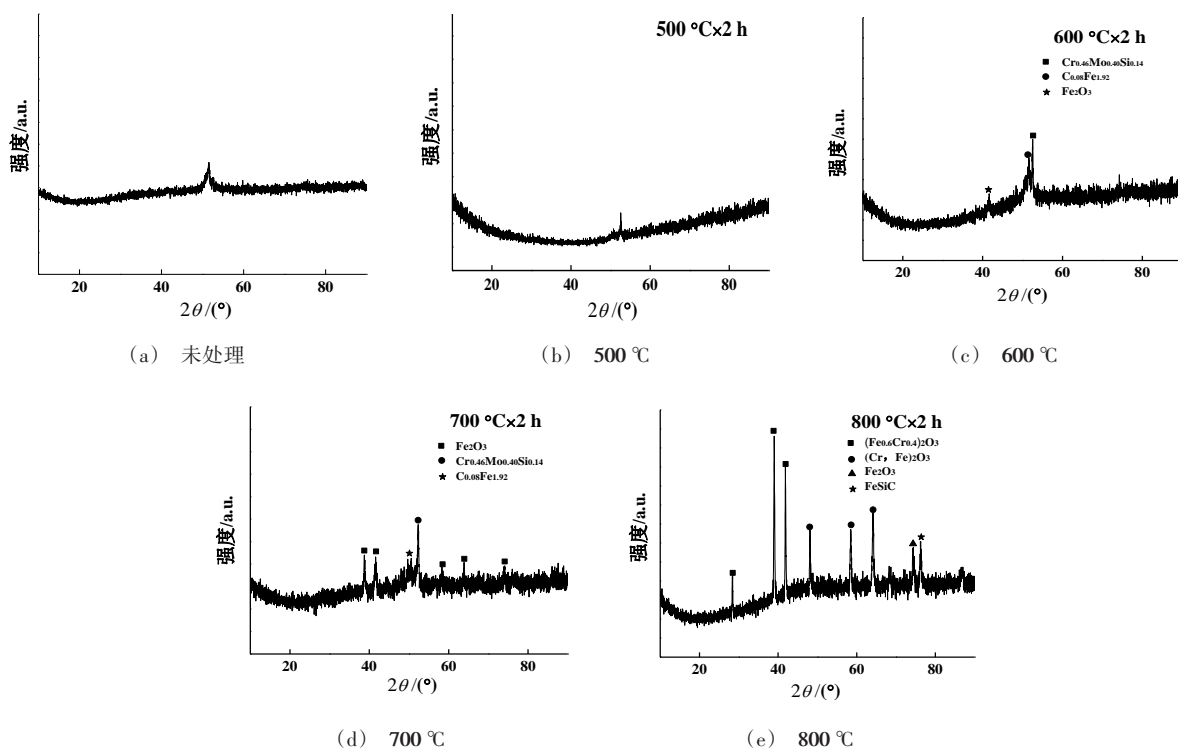


图9 等离子喷涂涂层在不同热处理温度下的XRD衍射谱图

Fig.9 XRD spectra of plasma sprayed coatings at different heat treatment temperatures

与冷喷涂涂层相比,等离子喷涂涂层在600℃时就已经开始发生晶化,并且在800℃下晶化程度更大,非晶含量更低,由此也进一步验证了冷喷涂涂层的性能要优于等离子涂层,相比之下,冷喷涂涂层具有更好的热稳定性。

一般来说,采用热处理的方法能够改变非晶合金的内部结构以及状态,使内部形成紧密的原子团簇或原子集团^[29],随着温度的升高,原子团簇不断增加更加有利于非晶合金内部的形核,由此慢慢析出晶化相,晶化过程开始。但是由于两种涂层在制备过程中颗粒经历的温度不同,等离子喷涂温度比冷喷涂更高,导致等离子喷涂过程中涂层形成后已经有部分晶化相,且受温度变化的影响更大,相当

于在形成涂层前已经进行了更高温度的预处理,因此,两种喷涂涂层的晶化温度有差异,等离子喷涂涂层的晶化温度相对低些。

2.4.3 涂层微观形貌分析

图11所示为冷喷涂涂层在不同温度热处理后的表面微观形貌,在500、600和700℃下其微观形态大致相同,有少量孔隙存在。一般来说,热处理可以释放涂层中的残余应力,促进结合界面的元素扩散,降低孔隙率从而提升涂层质量,涂层经过热处理温度的提高涂层表面更加致密,孔隙率降低,说明此温度下对涂层表面的影响较小,仍然以非晶态的形式存在。在800℃下,由于热处理时暴露在空气中,随着处理温度的上升,涂层表现为出现更

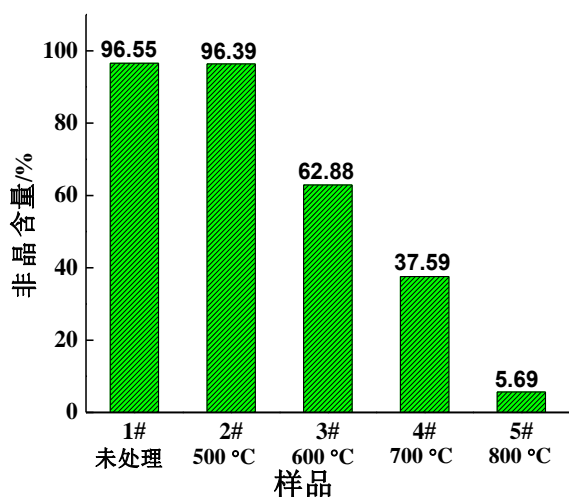


图10 等离子喷涂涂层在不同温度热处理的非晶含量

Fig.10 Amorphous content of plasma sprayed coating after heat treatment at different temperatures

多的表面氧化物膜层,颗粒表面明显出现氧化物层,涂层变得更加致密,其次晶粒明显增大,成分分析表明,表面物质为Cr以及Fe的氧化物,这与XRD谱中表现的结果相一致。

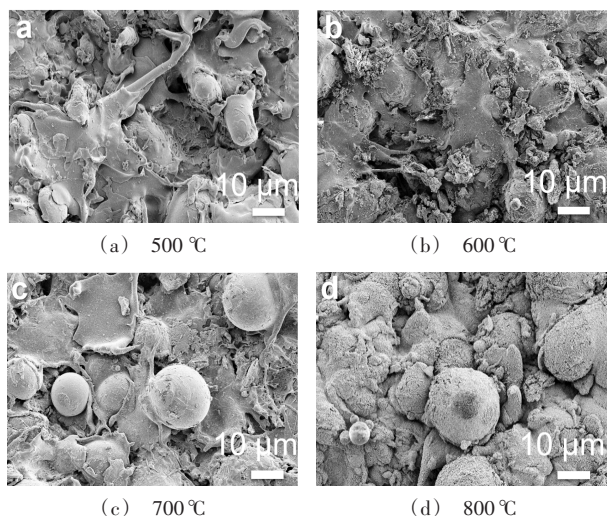


图11 冷喷涂涂层不同温度处理后涂层表面形貌

Fig.11 Surface morphology of cold spray coating after different temperature treatment (a) 500 °C (b) 600 °C (c) 700 °C (d) 800 °C

图12所示为等离子喷涂在不同温度热处理下涂层表面微观形貌,涂层在经过500 °C热处理后,表面微观形貌与未处理时无较大区别。涂层中存在三种状态,分别是已经融化的液滴、部分融化的

液滴、以及未进行变形的粒子,并伴有少许的孔隙,其次,出现了少量的裂纹如箭头所示。600 °C以及700 °C处理后,涂层表面出现箭头所指的裂纹,其原因是随着温度的增加,开始加热时释放残余应力,继续加热亦会产生拉应力,使得基体与涂层之间的不同变形差异以及涂层自身在释放应力以后的变形,从而使裂纹增大,经过成分分析得到此处主要为 Fe_2O_3 ,另外氧化程度加大,晶粒明显增大,与XRD衍射谱相一致。在800 °C热处理后,涂层已经完全晶化,出现较深的裂纹,其次,晶粒明显长大,表面氧化严重。裂纹以及氧化程度也进一步佐证了等离子喷涂涂层的热稳定性不如冷喷涂涂层的事实。

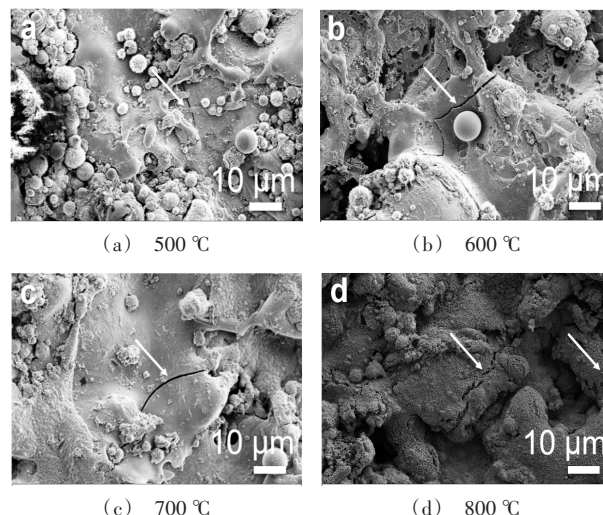


图12 等离子喷涂涂层不同温度处理后涂层表面形貌

Fig.12 Surface morphology of plasma spray coating after different temperature treatment (a) 500 °C (b) 600 °C (c) 700 °C (d) 800 °C

2.4.4 涂层显微硬度测试

喷涂过程中基体以及涂层的显微硬度压痕形貌图如图13所示,可以看出,基体上的压痕相对于涂层上压痕此尺寸更大,说明涂层的硬度更高。

图14为喷涂态以及热处理后两个涂层横截面硬度的变化曲线,图14(a)为冷喷涂涂层变化曲线,从图中可以看出,500 °C处理后涂层显微硬度变化和未处理时差别不大,随着热处理温度的增加达到600 °C时,硬度有所降低,原因可能是此过程热处理相当于对涂层进行高温回火,可以对涂层中的应力

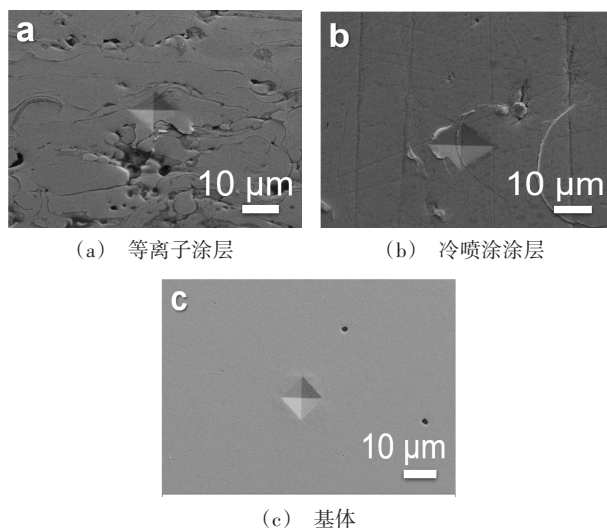


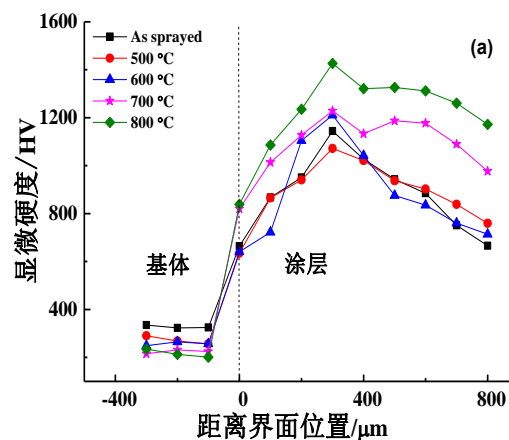
图13 显微硬度压痕形貌图

Fig.13 Microhardness indentation morphology

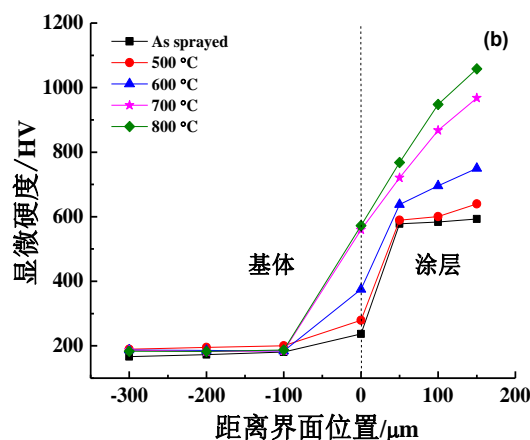
进行减小,进而提高涂层的塑性,一般来说,在提高涂层机械性能的同时,硬度值会相应的有所减少。热处理温度继续提高,结合XRD谱可知,此时涂层开始晶化,析出一些硬质相 $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ 以及 $\text{Cr}_{0.46}\text{Mo}_{0.40}\text{Si}_{0.14}$ 等,这些新析出的相以第二相的形式弥散分布在非晶合金涂层中,并且随着析出相的增多,涂层硬度值会相应的增大。研究发现,在纳米晶晶界强化和硬质相共同作用下,涂层的硬度会有所增加^[30],另外,随着热处理温度不断升高,涂层颗粒之间的烧结作用更加明显^[31],涂层孔隙率降低,致密性提高,涂层粒子之间结合力增加。此外,硬度测量中出现硬度值的波动,原因是多次测量过程中测试位置差异所致,有的位置位于颗粒表面,有的位于空洞附近,造成硬度小范围的波动。

图14(b)为等离子喷涂涂层变化曲线,从图中可以看出,500℃处理时,涂层硬度值与未处理时大致相同,随着热处理温度的提高,涂层硬度值开始逐渐增加,推测原因可能是随着温度的提高,涂层开始晶化,不断有新相析出,如 $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ 以及 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ 等,在涂层中起到第二相强化的作用,在自由体积减小,细小晶粒弥散强化以及相应硬质相的共同作用下,涂层硬度呈不断上升的趋势^[29]。

综上所述,应用等离子喷涂制备涂层,由于加工温度较高,非晶态会被部分破坏,非晶合金的均匀结构发生变化,导致涂层出现结晶、气孔和氧化等缺陷。而冷喷涂工艺制备的非晶合金涂层具有



(a) 冷喷涂



(b) 等离子喷涂

图14 不同温度热处理后涂层显微硬度图

Fig.14 Microhardness of coating after heat treatment at different temperatures

结晶率低、气孔率低的优点,制备出的涂层是高质量的非晶态涂层。

3 结论

本文利用等离子喷涂的冷喷涂技术分别制备了铁基非晶涂层,通过对涂层的组织和性能进行表征与分析,可得到以下几个结论:

(1)采用冷喷涂和等离子喷涂制备铁基非晶合金涂层,冷喷涂涂层非晶含量更高,涂层更加致密,颗粒变形充分。

(2)冷喷涂涂层的硬度高达1150 HV,且位于涂层的中间位置,等离子喷涂涂层显微硬度约为600 HV,远小于冷喷涂涂层,且冷喷涂涂层的结合

强度为27 MPa,而等离子喷涂涂层约为22.4 MPa。

(3)随着热处理温度的不断升高,两种涂层不断析出晶化相,冷喷涂涂层在700℃下开始发生晶化,涂层变得更加致密,微观形貌中无裂纹出现。而等离子喷涂涂层在600℃就已经发生晶化,且有裂纹出现。冷喷涂涂层的热稳定性更好,两种涂层显微硬度都有所提高,在800℃时硬度最大。

参考文献

- [1] Yoon S, Kim J, Bae G, et al. Formation of coating and tribological behavior of kinetic sprayed Fe-based bulk metallic glass [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(2): 347-353.
- [2] 胡壮麒, 张海峰. 块状非晶合金及其复合材料研究进展[J]. *金属学报*, 2010, 46(11): 1391-1421.
Hu Z Q, Zhang H F. Recent progress in the area of bulk amorphous alloys and composites [J]. *Acta Metallica Sinica*, 2010, 46(11): 1391-1421 (in Chinese).
- [3] 程江波, 梁秀兵, 徐滨士, 等. 铁基非晶纳米晶涂层组织及耐冲蚀性能的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(12): 2141-2145.
Cheng J B, Liang X B, Xu B S, et al. Microstructure and erosion resistance of Fe-based amorphous/nanocrystalline coatings [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(12): 2141-2145 (in Chinese).
- [4] 龚玉兵, 王善林, 柯黎明, 等. Fe基非晶合金涂层的研究进展[J]. *热加工工艺*, 2017(10): 14-17.
Gong Y B, Wang S L, Ke L M, et al. Research progress of Fe-based amorphous alloy coatings [J]. *Hot Working Technology*, 2017(10): 14-17 (in Chinese).
- [5] 马晓琳, 周勇, 刘玉栋. 热喷涂铁基非晶合金材料的研究进展[J]. *热处理技术与装备*, 2015(4): 28-32.
Ma X L, Zhou Y, Liu Y D. Research progress of Fe-based amorphous alloy materials prepared by thermal spraying [J]. *Heat Treatment Technology and Equipment*, 2015(4): 28-32 (in Chinese).
- [6] 韩烨, 朱胜利, 井上明久. 铁基软磁非晶合金和块状金属玻璃的研究进展[J]. *功能材料*, 2016(3): 38-43.
Han Y, Zhu S L, Inoue A. The development of Fe-based soft magnetic amorphous and bulk metallic glassy alloys [J]. *Journal of Functional Materials*, 2016(3): 38-43 (in Chinese).
- [7] 倪晓俊, 薄希辉, 赵新彬, 等. 等离子喷涂 Fe-Co 基非晶合金涂层的结构与电磁屏蔽性能[J]. *粉末冶金工业*, 2018, 28(5): 50-54.
Ni X J, Bo X H, Zhao X B, et al. Microstructure and electromagnetic shielding performance of plasma-sprayed Fe-Co-based amorphous alloy coatings [J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2018, 28(5): 50-54 (in Chinese).
- [8] 姜超平. 等离子喷涂铁基非晶涂层结构与性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2010.
- [9] 高涵, 魏先顺, 梁丹丹, 等. 超音速火焰喷涂 Fe 基非晶合金涂层材料的摩擦磨损性能研究[J]. *表面技术*, 2018, 47(2): 55-63.
Gao H, Wei X S, Liang D D, et al. Friction and wear properties of HVAF sprayed Fe-based amorphous alloy coatings [J]. *Surface Technology*, 2018, 47(2): 55-63 (in Chinese).
- [10] 黄飞, 康嘉杰, 岳文, 等. 超音速火焰喷涂制备铁基非晶合金涂层的研究现状[J]. *材料导报*, 2018, 32(21): 115-121.
Huang F, Kang J J, Yue W, et al. A State-of-the-art review of Fe-based amorphous alloy coatings prepared by high-velocity oxygen fuel spray process [J]. *Materials Review*, 2018, 32(21): 115-121 (in Chinese).
- [11] 梁秀兵, 王林磊, 陈永雄, 等. 高速电弧喷涂 FeCrB-SiMnNbW 非晶纳米晶涂层组织及性能[J]. *装甲兵工程学院学报*, 2012(5): 95-98.
Liang X B, Wang L L, Chen Y X, et al. Structure and property of FeCrBSiMnNbW amorphous and nanocrystalline coating prepared by high velocity arc spraying [J]. *Journal of Armored Force Engineering Institute*, 2012(5): 95-98 (in Chinese).
- [12] 张绍强. 电弧喷涂 Fe 基非晶涂层的制备及摩擦学性能研究[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2010.
- [13] Choi S J, Lee H S, Jang J W, et al. Corrosion behavior in a 3.5 wt% NaCl solution of amorphous coatings prepared through plasma-spray and cold-spray coating processes [J]. *Metals & Materials International*, 2014, 20(6): 1053-1057.
- [14] 安宇龙, 赵晓琴, 周惠娣, 等. 大气等离子喷涂制备 Fe 基非晶涂层及微观结构表征[J]. *中国表面工程*, 2013, 26(5): 64-69.
An Y L, Zhao X Q, Zhou H D, et al. Preparation and microstructure characterization of atmosphere plasma sprayed Fe-based amorphous coating [J]. *China Surface Engineering*, 2013, 26(5): 64-69 (in Chinese).
- [15] 解路, 熊翔, 王跃明. 不同热喷涂技术制备铁基非晶涂层的结构和耐磨性能[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2019, 24(3): 212-219.
Xie L, Xiong X, Wang Y M. Microstructure and tribolog-

- ical properties of plasma, high velocity oxy-fuel and detonation sprayed iron-based coatings[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2019, 24(3): 212-219 (in Chinese).
- [16] 傅斌友, 贺定勇, 赵力东. 电弧喷涂铁基非晶涂层的磨粒磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2008, 28(5): 428-432.
- Fu B Y, He D Y, Zhao L D. Abrasive resistance of arc sprayed coatings containing Fe-based amorphous phase[J]. *Tribology*, 2008, 28(5): 428-432 (in Chinese).
- [17] Tao Y, Xiong T, Sun C, et al. Effect of α - Al_2O_3 on the properties of cold sprayed Al/ α - Al_2O_3 composite coatings on AZ91D magnesium alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 256(1): 261-266.
- [18] 李耿, 周勇, 薛飒, 等. 冷喷涂技术[J]. *热处理技术与装备*, 2009, 30(4): 11-14.
- Li G, Zhou Y, Xue S, et al. Cold spray technology[J]. *Heat Treatment Technology and Equipment*, 2009, 30(4): 11-14 (in Chinese).
- [19] Mccune R C, Donlon W T, Popoola O O, et al. Characterization of copper layers produced by cold gas-dynamic spraying[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2000, 9(1): 73-82.
- [20] 刘倩楠, 刘咏, 李飞, 等. 热处理对Fe基非晶合金涂层的相组成及摩擦磨损行为的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2012, 17(5): 586-591.
- Liu Q, Liu Y, Li F, et al. Effect of heat treatment on micro-structure and wear behaviors of Fe-base amorphous alloy coatings[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2012, 17(5): 586-591 (in Chinese).
- [21] Choi H, Yoon S, Kim G, et al. Phase evolutions of bulk amorphous NiTiZrSiSn feedstock during thermal and kinetic spraying processes[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53(1): 125-130.
- [22] Yoon S, Bae G, Xiong Y, et al. Strain-enhanced nanocrystallization of a CuNiTiZr bulk metallic glass coating by a kinetic spraying process[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(20): 6191-6199.
- [23] 王晓放, 李芳, 赵爱娃, 等. 喷嘴出口截面形状对冷喷涂涂层性能影响的数值分析[J]. *机械工程材料*, 2006, 30(12): 84-86.
- Wang X F, Li F, Zhao A, et al. Computational simulation of the effect of nozzle export section shape on cold spraying technology for material modification[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2006, 30(12): 84-86 (in Chinese).
- [24] 邱善广. 低压冷喷涂铝涂层的防腐性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- [25] 付伟, 黄国胜, 程旭东, 等. NiAl/NiCoCrAlY/8YSZ复合喷涂层的微观结构与性能研究[J]. *表面技术*, 2019, 48(4): 75-81.
- Fu W, Huang G S, Cheng X D, et al. Microstructure and properties of NiAl/NiCoCrAlY/8YSZ composite coatings[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(4): 75-81 (in Chinese).
- [26] Moridi A, Hassani M, Guagliano M, et al. Cold Spray Coating: Review of material systems and future perspectives[J]. *Surface Engineering*, 2014, 30(6): 369-395.
- [27] 马建平. 非晶态 Al-Ce-Fe 和 Al-Ce-Ni 晶化与腐蚀行为研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2015.
- [28] 宋艳玲, 索忠源. 晶化行为对 TiZr 基块体非晶合金腐蚀性能的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2019, 39(1): 110-112.
- Song Y L, Suo Z Y. Effect of crystalline behavior on corrosion resistance of TiZr-based bulk amorphous alloy[J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2019, 39(1): 110-112 (in Chinese).
- [29] 朱宗强, 傅明喜, 李丙丁, 等. 预处理对铁基非晶合金晶化过程的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2015, 35(2): 208-209.
- Zhu Z Q, Fu M X, Li B D, et al. Effects of pretreatment on crystallization process of iron based amorphous alloy[J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2015, 35(2): 208-209 (in Chinese).
- [30] Inoue A. Bulk amorphous and nanocrystalline alloys with high functional properties[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 304/306: 1-10.
- [31] Fu B Y, He D Y, Zhao L D. Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Fe-based amorphous coatings[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480(2): 422-427.