

热处理对冷喷涂 Fe 涂层组织与性能影响研究*

李文亚¹, 陈 亮¹, 余 敏¹, 郭学平², Hanlin Liao²

(1. 西北工业大学 摩擦焊接陕西省重点实验室, 西安 710072; 2. LERMPS, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, Site de Sévenans, Belfort 90010, France)

摘 要: 冷喷涂作为一种新型的涂层技术, 在制备大部分金属涂层、金属陶瓷复合涂层方面有着巨大的潜力。本文采用冷喷涂在 Al 基体上制备了 Fe 涂层, 并结合喷涂后热处理研究了涂层组织与性能特点。结果表明, 所得 Fe 涂层的内部组织比较致密; 受到喷涂过程中空气的影响, 喷涂射流呈现亮流, 所制备涂层表面有较大、较深气孔。在较低温度下热处理后 Fe 涂层的显微组织变化不明显, 显微硬度明显降低; Fe 涂层与 Al 基体之间形成约 10 μm 厚度的金属间化合物层。

关键词: 冷喷涂; 真空热处理; Fe 涂层; 显微组织; 显微硬度

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)02-0090-05

Effect of Heat Treatment on Microstructure and Properties of Cold Sprayed Iron Coating

LI Wen-ya¹, CHEN Liang¹, YU Min¹, GUO Xue-ping, LIAO Han-lin²

(1. Shannxi Key Laboratory of Friction Welding Technologies, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072; 2. LERMPS, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, Site de Sévenans, 90010 Belfort Cedex, France)

Abstract: Cold spraying has great potentials in deposition of a majority of metallic coatings and metal-ceramic composites for many industry applications. In this study, iron coatings were deposited on aluminum substrates and the effect of post-spray heat treatment on the coating microstructure and microhardness was examined. The results showed that the as-sprayed Fe coating presents a relatively dense inner structure but a relatively porous top layer. Some large open pores were present on the coating surface due to the influence of in-flight particle surface oxidation which was observed as the bright spray jet during spraying. The microstructure of the annealed Fe coating changed little, but the coating microhardness was decreased significantly. The intermetallics of 10 μm thickness were formed between the Fe coating and Al substrate.

Key words: cold spraying; vacuum heat treatment; Fe coating; microstructure; microhardness

0 引 言

冷喷涂是基于空气动力学与高速碰撞动力学原理的喷涂技术^[1], 它是通过将粉末粒子(5~50 μm)送入到高速气流(300~1200 m/s)中, 经过加速, 在完全固态下高速撞击基体, 产生较大的塑性变形而沉积于基体表面形成涂层^[2]。冷喷涂作为一种新型涂层制备技术, 它是热喷涂技术向(热源)低温、(粒子)高速过程的发展, 近10年来引起了国际上

的广泛关注。

冷喷涂由于其相对于传统热喷涂工艺的独特优点, 对基体与粉末材料的热影响较小, 可以避免喷涂粉末的氧化、分解、相变、纳米结构材料的晶粒长大等。已经被用于制备大部分金属、合金、金属-陶瓷复合涂层^[1-3]。冷喷涂这几年得到了广泛的应用基础研究, 在航空航天、汽车制造、石油化工等各个工业领域的应用潜力十分巨大^[1-6], 归纳起来主要的应用类型有4种: 保护涂层(又包括耐腐蚀、耐高温、耐磨损涂层)、功能涂层、喷涂成型与零部件修复^[1,4]。更值得一提的是2008年8月美国军方批准了第一个冷喷涂军工标准^[7], 对冷喷涂技术的

收稿日期: 2009-12-15; 修回日期: 2010-03-04

基金项目: *西北工业大学翱翔之星计划, 教育部新世纪优秀人才计划(NCET-08-0463)

作者简介: 李文亚(1976—), 男(汉), 山东郓城人, 副教授, 博士。

推广应用提供了支持。

对于冷喷涂Fe涂层, 目前国际上研究报道很少^[8,9]。Steenkiste等人^[8]报道了采用压缩空气冷喷涂Fe涂层的含氧量、沉积效率、结合强度与显微硬度。McCune等人^[9]报道了采用He气冷喷涂Fe涂层的组织特点与硬度及热处理对它们的影响。根据他们的研究结果^[8,9], 所得Fe涂层比较致密, 与基体结合较好。但根据我们的初步研究成果, 冷喷涂Fe涂层的沉积特性与Cu涂层差别较大。再者考虑到冷喷涂Fe涂层在磁性材料、磁性复合材料^[10]、金属间化合物涂层^[11]等方面的潜在应用, 文中报道了冷喷涂Fe涂层的沉积特性及热处理对涂层组织与性能的影响。

1 试验材料与方法

试验中所用Fe粉为市售粉末 (IRON METAL I-1021), 粒度为44 μm (-330 目), 纯度99.9 %。粉末形貌不规则, 如图1所示。

试验中所用基体材料为4 mm厚Al板, 喷涂前用700 μm (24目) 白刚玉砂粒进行表面清理与粗化。

冷喷涂设备为德国CGT公司出售的Kinetic-

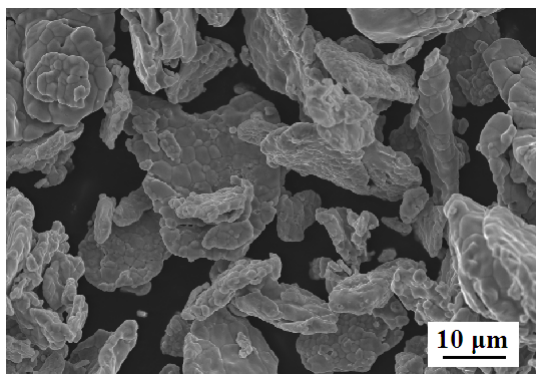


图 1 Fe粉形貌

Fig.1 Morphology of Fe powder

3000系统。所用喷嘴为法国LERMPS自行设计, 扩张比约4.9, 下游长度170 mm。高压压缩空气用做加速气体, 氩气作为送粉气体。喷枪入口空气压力约为2.7 MPa, 温度约为415 $^{\circ}\text{C}$ 。氩气压力为3.0 MPa。喷涂距离为30 mm。

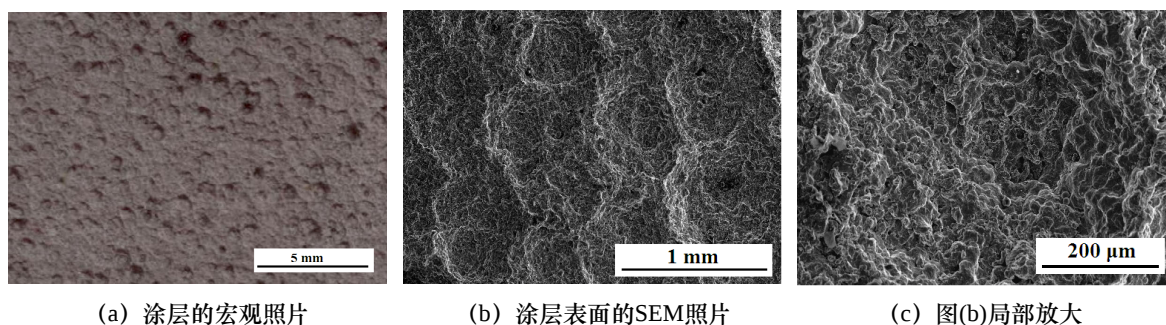
喷涂后对所制备涂层进行真空热处理, 温度450 $^{\circ}\text{C}$ (约0.4 T_m), 保温时间2 h, 随后随炉冷却。

采用光镜(OM)、扫描电镜(SEM)研究了所制备涂层的组织结构特征。采用维氏显微硬度 (载荷200 g, 时间15 s) 表征了所制备涂层的性能。

2 试验结果与讨论

2.1 涂层表面形貌

在当前喷涂条件下可以获得较高的Fe粉沉积效率, 得到的Fe涂层较厚。但是也可以明显的观察到涂层的表面粗糙度较大, 如图2(a)宏观照片所示, 有很多较大、较深的圆孔(有的近1 mm)。当用SEM高倍观察时 (图2(b)), 这些气孔呈蜂窝状, 明显像是未沉积颗粒冲蚀造成的。当进一步放大观察一个孔洞时 (图2(c)), 冲蚀特征更明显。这一表面形貌特征与喷涂Ti涂层时类似^[12]。一旦这种微孔出现, 后续粒子如果碰撞到倾斜的壁面上, 将会反弹, 只有碰撞到壁面上方的粒子才有可能沉积下来。另外, 喷涂过程中可以观察到明显的亮流, 与Ti粉末类似, 这与粒子飞行过程中的表面氧化有关, 使粒子表面发亮。而Ti粒子表面活性更大, 射流更亮, 所以所制备的Ti涂层也就更多孔^[12]。虽然目前还不知道形成这种大开孔的本质原因, 但根据其他金属材料 (如Cu、Zn) 的沉积特点, 由于粒子活性造成的表面氧化是表观原因。值得一提的是, Fe涂层中的含氧量绝对值并不高, 如Steenkiste等^[8]报道, 原始Fe粉末的0.1 %, Fe涂层的仅为0.2 %。



(a) 涂层的宏观照片

(b) 涂层表面的SEM照片

(c) 图(b)局部放大

图 2 喷涂态 Fe 涂层表面形貌

Fig.2 Surface morphology of the as-sprayed Fe coating (a)macrograph (b)SEM micrograph (c)high magnification of (b)

2.2 涂层断面组织

如图3(a)所示,当对抛光的涂层截面进行观察时发现,涂层中也存在一定的微气孔,但总体涂层的致密性较好,与文献^[8,9]报道的结果类似。试验条件下的气孔率统计表明小于2%,Steenkiste等^[8]所获得Fe涂层的气孔率小于1%,这些不同主要是与粒子速度有关的试验条件不同。热处理后(图3(b)),涂层的微观组织变化不明显,同样有一定的微气孔存在。对涂层断面进行轻度腐蚀后采用SEM观察,喷涂态(图3(c))的Fe涂层中Fe粒子明显发生碰撞扁平化,粒子间存在或多或少的气孔。而热处理后(图3(d)),粒子界面大变形部分发生了再结晶,但粒子内部组织变化不大,这与热处理温度仅为 $0.4T_m$ 有关。根据McCune等人^[9]的结果,当在更高温度热处理时(875℃与1100℃),可观察到明显的晶粒长大以及粒子间界面的部分消失,

但气孔同样会发生聚合,不能完全消除气孔。由于收到所采用基体材料的限制,研究没有继续采用更高温度热处理。

当采用SEM对Fe涂层与Al基体结合界面进行观察时,如图4所示,发现在界面上形成了一层明显的扩散层,厚度约10μm。能谱分析表明,扩散层为Fe-Al的金属间化合物。表明在当前热处理温度下,界面原子发生了明显的扩散。这将对涂层与基体的结合有一定的增强作用。

2.3 涂层断口分析

为了进一步分析热处理对沉积粒子间结合的影响,通过弯曲基体,将涂层沿截面掰断,所得SEM形貌如图5所示。对于喷涂态涂层(图5(a)与5(b)),断裂几乎全部发生在粒子间,这是因为喷涂状态下涂层中存在大量的未结合区,它们将作为裂纹断裂路径。表明粒子的结合仅为简单的机械咬合。根据

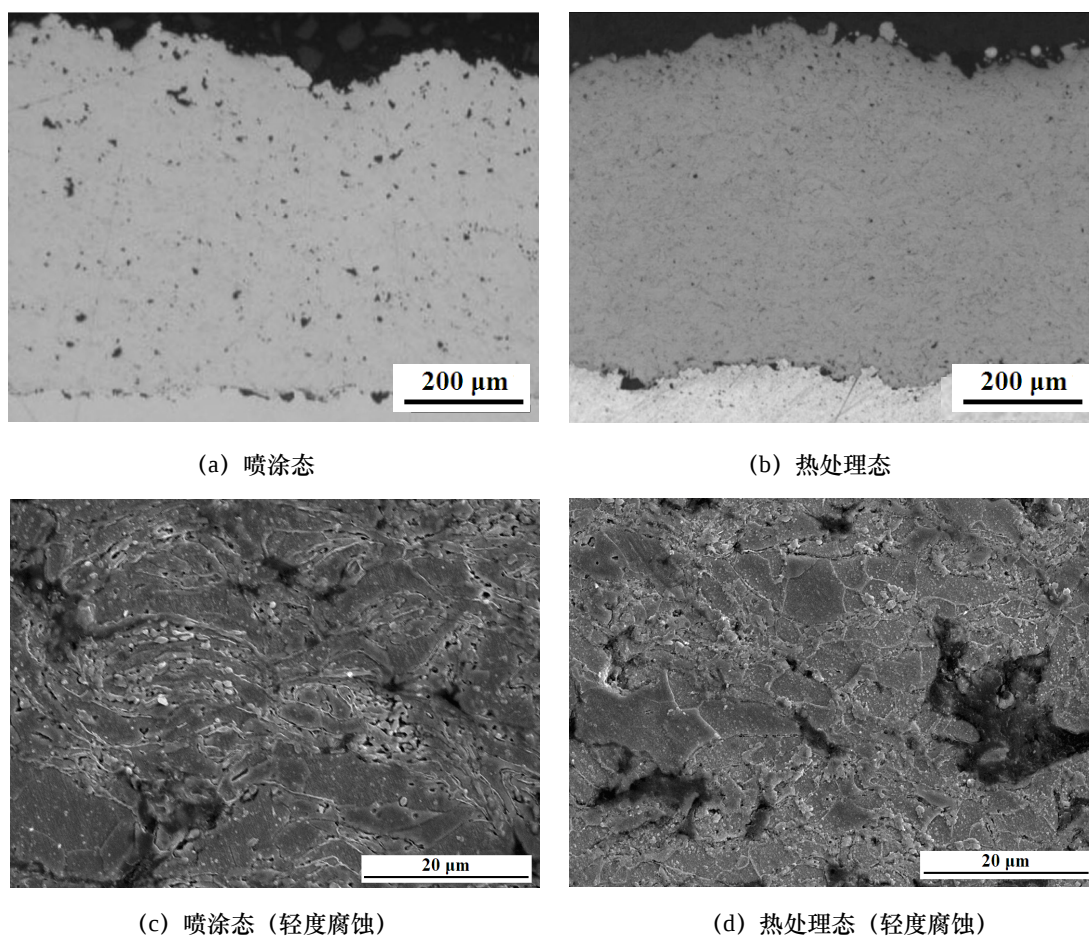


图3 热处理对Fe涂层断面显微组织的影响

Fig.3 Effect of heat treatment on the cross-section microstructure of Fe coating (a)as-sprayed(b)heat treated (c) as-sprayed (slightly etched) (d) heat treated (slightly etched)

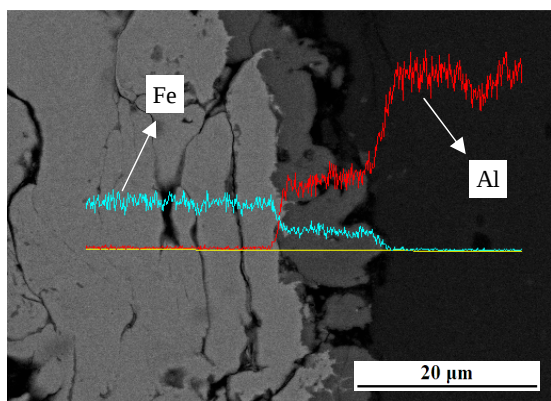


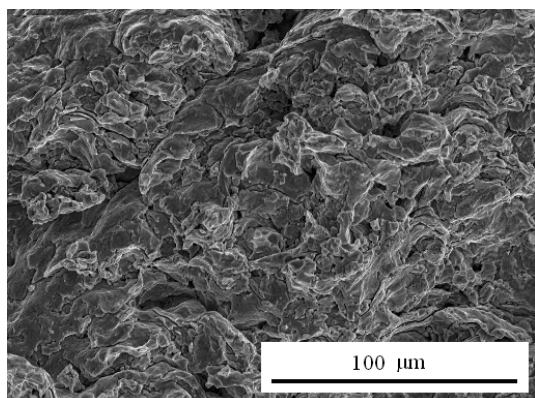
图 4 热处理对 Fe 涂层/Al 基体界面影响

Fig.4 Effect of heat treatment on the interface of Fe coating/Al substrate

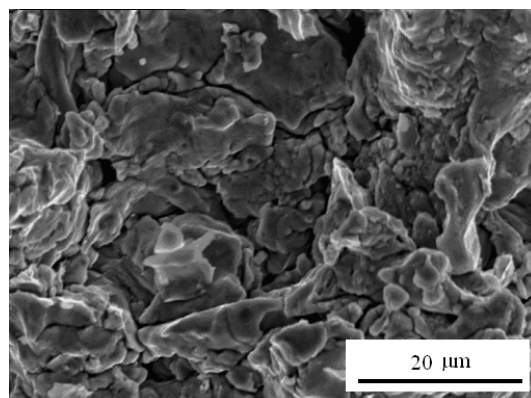
Steenkiste 等^[8]报道的采用拉销试验获得的 Fe 涂层的结合强度在 68~82 MPa 之间, 但研究涂层的结合强度较低, 这与喷涂条件及拉伸试验条件有关。热处理后 (图 5(c)与 5(d)), 涂层的断口形貌与喷涂态稍微不同, 大部分断裂也发生在扁平粒子间; 局部地区呈现一些韧性断裂的形貌, 这可能是由于扩散造成的。由于缺乏具体的强度值, 这里不再深入讨论。

2.4 涂层显微硬度

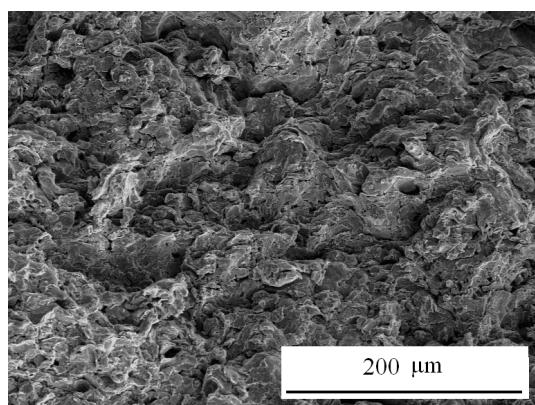
同样, 对涂层的显微硬度测试结果表明, 喷涂态为 $132.3 \pm 17.0 \text{ HV}_{0.2}$, 真空热处理后为 $82.4 \pm 9.8 \text{ HV}_{0.2}$ 。热处理明显降低了 Fe 涂层的显微硬度, 约



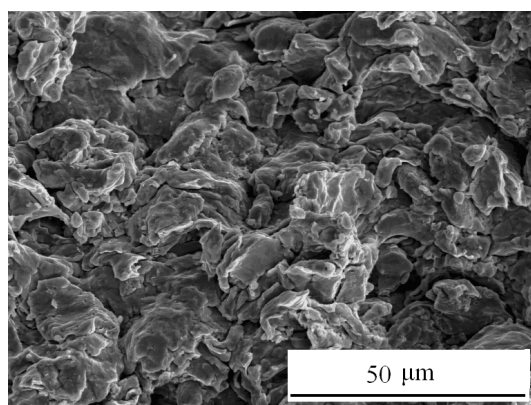
(a) 涂层喷涂态断口形貌



(b) 图(a)局部放大



(c) 涂层热处理态断口形貌



(d) 图(c)局部放大

图 5 热处理对 Fe 涂层断口形貌影响

Fig.5 Effect of heat treatment on the fractograph of Fe coating (a) as-sprayed (b) high magnification of (a) (c) heat treated (d) high magnification of (c)

减小 38 %。Steenkiste 等^[8]所制备 Fe 涂层的显微硬度平均值为 133 HV, McCune 等^[9]所获得的 Fe 涂层硬度为 $193 \pm 12 \text{ HK}(100 \text{ g})$, 与研究的硬度值相当。与纯 Fe 块材相比, 涂层的硬度由于冷喷涂过程中

的应变硬化而增大。而热处理后, 这种加工硬化效应消失, 从而硬度明显降低。McCune 等^[9]在高温下热处理所获得的 Fe 涂层硬度为 105~115 HK, 与文中研究热处理后的硬度也是相当的。

3 结 论

以上研究结果表明: ① 冷喷涂 Fe 涂层的沉积特性与 Ti 涂层类似, 而与 Cu 涂层等不同; 所制备 Fe 涂层的表面呈现多孔特点, 而内部组织相对致密。② 喷涂态 Fe 涂层粒子发生扁平化, 存在明显加工硬化效应; 在较低温度下热处理后, Fe 涂层的显微组织变化不明显, 但显微硬度降低约 38 %。③ 热处理后只有少量粒子间接接触界面结合通过扩散增强, 但 Fe 涂层与 Al 基体之间扩散更明显, 形成约 10 μm 厚度的金属间化合物层。

参考文献:

- [1] Li C J, Li W Y. Recent advances in coating development by cold spraying. in: Liu X Y, Chu P K. Surface modification of materials by coatings and films [M]. India: Research Signpost, 2009.
 - [2] Papyrin A. Cold spray technology [J]. Advanced Materials Processes, 2001, 159(9): 49-51.
 - [3] Stoltenhoff T, Kreye H, Richter HJ. An analysis of the cold spray process and its coatings [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2002, 11(4): 542-550.
 - [4] 周禹, 李京龙, 李文亚. 冷喷涂技术的最新进展及其在航空航天领域应用展望 [J]. 航空制造技术, 2009, (5): 72-74.
 - [5] 余敏, 李京龙, 李文亚. 冷喷涂在镁合金表面处理与成形中的应用前景 [J]. 材料导报, 2008, 22(XII): 153-155.
 - [6] 李雪飞, 李京龙, 李文亚. 冷喷涂在焊接工程中的应用与展望 [J]. 焊接, 2008, (9): 13-16.
 - [7] MIL-STD-3021. Department of defense manufacturing process standard, August 4, 2008. Materials deposition, cold spray [S].
 - [8] Van Steenkiste T H, Smith J R, Teets R E, et al. Kinetic spray coatings [J]. Surface and coatings technology, 1999, 111(1): 62-71.
 - [9] McCune R C, Cooper R P, Popoola O O, Post-processing of cold-spray deposits of copper and iron [C]. Berndt C C. Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research, OH: ASM International, 2000, 905-908.
 - [10] McCune R C. Potential applications of cold-spray technology in automotive manufacturing [C]. Moreau C, Marple B. Thermal Spray 2003: Advancing the Science and Applying the Technology, OH: ASM International, 2003: 63-70.
 - [11] Wang H T, Li C J, Yang G J, et al. Cold spraying of Fe/Al powder mixture: Coating characteristics and influence of heat treatment on the phase structure [J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 2538-2544.
 - [12] Li W Y, Zhang C, Wang H T, et al. Significant influences of metal reactivity and oxide film of powder particles on coating deposition characteristics in cold spraying [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(7): 3557-3562.
-
- 作者地址: 西安市友谊西路 127 号 710072
西北工业大学材料学院
Tel: (029) 88495226 E-mail: liwy@nwpu.edu.cn
- *****
(上接第 85 页)
- surfaces [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(1): 30-34.
- [5] 曹 娟, 张振忠, 安少华, 等. 超细蛇纹石的表面修饰及其在基础油中的摩擦学性能 [J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(9): 1210-1214.
 - [6] Gao F, Xu Y, Xu BS, et al. Synthesis, characterization and growth mechanism of nano-scale hydroxyl magnesium silicate [J]. Advanced Materials Research, 2010, 92: 263-270.
-
- 作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号 100072
Tel: (010) 6671 7144 E-mail: gfcpcp@hotmail.com
- *****
(上接第 89 页)
- attached to a silicon substrate [J]. Tribology Letter, 2006, 22(2): 189-196.
- [6] Liu Kuokang. Deformation behavior of soft particles: a review [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2006, 39: 189-199.
 - [7] Zhang Z L, Kristiansen H, et al. A method for determining elastic properties of micron-sized polymer particles by using flat punch test [J]. Computational Materials Science, 2007, 39: 305-314.
 - [8] 何 进, 陈星弼, 杨传仁, 等. 直接键合硅片的亲水处理及其表征 [J]. 半导体技术, 1999, 24(5): 23-25.
 - [9] Veeco Instrments Inc. Veeco Dimension V Instruction Manual. 2006, 209-217.
-
- 作者地址: 北京市清华大学 100084
摩擦学国家重点实验室
Tel: 138 1124 9821
E-mail: yy-wang07@mails.tsinghua.edu.cn