

搅拌摩擦加工改性冷喷涂 Al-12Si 合金 涂层的组织和性能^{*}

黄春杰¹, 李文亚¹, 李锦锋¹, 余 敏², 廖汉林²

(1. 西北工业大学 摩擦焊接陕西省重点实验室, 西安 710072; 2. 贝尔福-蒙贝利亚技术大学, 法国 贝尔福 90010)

摘 要: 采用冷喷涂在碳钢基体上沉积制备了 Al-12Si 合金涂层, 分别采用平端面 and 渐开线端面的无针搅拌头以 950 r/min 转速对涂层表面进行搅拌摩擦加工(FSP)改性。采用光镜和扫描电镜对喷涂态和 FSP 改性后涂层的组织结构进行了表征。结果表明: 采用两种搅拌头获得了不同形貌的组织, 随着渐开线端面搅拌头的移动, 提高了热输入, 涂层中组织出现了过热造成的气孔缺陷。Si 颗粒在 FSP 的塑性变形过程中得到了充分的混合, 均匀地分散在了涂层中, 分析表明沉积粒子的再分布和晶粒的细化能显著提高涂层的表面性能, 此外, 两种 FSP 搅拌头改性后涂层表面的硬度分别为 113.8 HV_{0.5} 和 125.1 HV_{0.5}。

关键词: 冷喷涂; 搅拌摩擦加工; Al-12Si 合金; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)05-0054-05

Microstructure and Properties of Cold Sprayed Al-12Si Alloy Coating Followed by Friction Stir Processing

HUANG Chun-jie¹, LI Wen-ya¹, LI Jin-feng¹, YU Min², LIAO Han-lin²

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

Abstract: Al-12Si alloy coating was deposited onto a mild steel substrate by cold spraying and subsequently modified by friction stir processing (FSP) at a tool rotation speed of 950 r/min using flat and involutes cylinder tools to improve its microstructure and property. The microstructures of the coating after FSP and the as-cold-sprayed coating were investigated by optical microscope and scanning electron microscope. The results show that the coating presents different microstructures after two different FSP conditions and pore defects is found in the coating with the involutes cylinder tool because the heat input increases with increasing stirring time. The as-cold-sprayed coating contained Si particles at the grain boundaries, and the FSP process could break up and disperse these Si particles more uniformly. It is suggested that the redistribution and grain size refinement of Al-12Si particles during FSP could significantly improve the coating performance. The microhardness of the coating modified by the two different tools is 113.8 HV_{0.5} and 125.1 HV_{0.5}, respectively.

Key words: cold spraying; friction stir processing; Al-12Si alloy; microstructure; mechanical property

0 引 言

冷气体动力喷涂, 又称冷喷涂 (Cold spr-

aying, 简称 CS), 是基于空气动力学与高速碰撞动力学原理的喷涂技术, 通过将粉末粒子 (5~50 μm) 送入到高速气流 (300~1 200 m/s) 中, 经过加速,

收稿日期: 2013-06-04; 修回日期: 2013-08-21; 基金项目: * 霍英东教育青年教师基金 (131052); “111”引智计划 (B08040)

作者简介: 黄春杰 (1988—), 男 (汉), 山东临沂人, 硕士生; 研究方向: 冷喷涂与摩擦焊接

网络出版日期: 2013-09-26 13:46; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130926.1346.002.html>

引文格式: 黄春杰, 李文亚, 李锦锋, 等. 搅拌摩擦加工改性冷喷涂 Al-12Si 合金涂层的组织和性能 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(5): 54-58.

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^[1]。冷喷涂作为一种固相涂层制备技术,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,以及纳米结构材料的晶粒长大,已经被用于制备大部分金属、合金、金属-陶瓷复合涂层^[2]。但是由于喷涂颗粒的形貌、粒度等差异,导致颗粒沉积过程中卷入空气形成气孔,但冷喷涂沉积的 Ti 及其合金^[3-4]、Al 及其合金^[5]以及 Fe^[6]及其合金涂层,在喷涂态下涂层表面表现出一定的多孔性质,这主要与金属本身的性质及喷涂条件有关^[4,6]。因此,降低此类涂层表面孔隙率将对提高涂层的表面性能具有显著地意义,针对此问题提出了基于搅拌摩擦焊接改进的搅拌摩擦加工的表面改性的方法。

搅拌摩擦焊接(Friction stir weld,简称FSW),是1991年由英国焊接研究所(TWI)研发的一种新型的固相连接技术,在研究初期,由于其在铝合金焊接方面取得了巨大的成就而备受关注^[7-8]。与传统熔焊相比,FSW焊接过程无飞溅、弧光和烟尘,无需焊丝和保护气体,基体无熔化,且其接头缺陷少、组织致密,综合性能良好,是一种经济、高效、节能、环保的焊接技术^[7]。2003年,美国 Missouri 大学的 Mishra^[9]提出了一种基于FSW原理,新的涂层表面组织改性和制备金属基复合材料(Metal matrix composite,简称MMC)方法—搅拌摩擦加工方法(Friction stir processing,简称FSP)。

FSP通过摩擦产热和塑性变形热使材料软化,现已发展成为一种提高热喷涂 MMC 涂层硬度的新方法^[10],例如 Morisada 等^[10]采用 FSP 对超音速火焰喷涂制备的 WC-CrC-Ni 涂层表面进行了改性处理,处理后的碳化层的硬度显著提高。Zahmatkesh 等^[11]采用 FSP 处理大气等离子喷涂制备的涂层表面,获得了较好的纳米 Al/Al₂O₃ 涂层。此外, Ma 等^[12]采用原位处理金属板表面填满增强相颗粒的凹槽来制备 MMC 满足表面耐磨等的特殊需求。Kurt 等^[13]研究表明搅拌头移动速度和旋转速度对材料的表面性能有显著的影响。Hodder 等^[14]采用低压 CS 制备了 Al/Al₂O₃ 复合材料涂层,并对涂层进行 FSP 改性处理,结果表明改性的涂层硬度显著提高(由 87 HV 提高至 137 HV),并且很大程度上降低了 Al₂O₃ 颗粒

的平均自由程。更值得一提的是2012年2月,美国公开了 Dudt 等^[15]申请的 CS 和 FSP 制备弹道铝铠甲的专利。上述的 CS 和 FSP 两种工艺均是在低于材料熔点以下进行的,颗粒在喷涂和搅拌改性过程中受到了双重的塑性变形作用,导致颗粒的再分布和晶粒的细化。

Al-12Si 合金以其较高的 Si 含量及其轻质、低膨胀系数和高耐蚀性等特点,常被用作减磨合金,在涡轮发动机的余隙阀和活塞等耐磨件上具有重要的应用价值^[16]。由于 FSP 改性 CS 涂层表面相关基础研究较少,因此,文中针对冷喷涂 Al-12Si 合金涂层的表面进行了 FSP 改性,并对改性后涂层表面的组织结构和力学性能进行了表征,为后续的 FSP 改性冷喷涂多孔金属及其合金和 MMC 涂层表面提供理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

冷喷涂粉末采用商业的苏尔寿美科 Al-12Si 合金粉末(Metco 52 CNS, 45~90 μm)为原料。图1(a)是 Al-12Si 合金粉末的形貌,可见颗粒近似呈球形;图1(b)为单个颗粒的截面放大形貌,颗粒的显微硬度约为(64±8)HV_{0.05},其中暗黑色的相为 Al,灰白色的相为 Si,集中地分布在 Al 晶界上。采用 Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., UK)测试了合金粉末的尺寸分布为(53.2~109.1 μm),平均粒径为 76.3 μm。选取碳钢板作为基体,喷涂前用白刚玉砂粒对表面进行了清理和粗化。

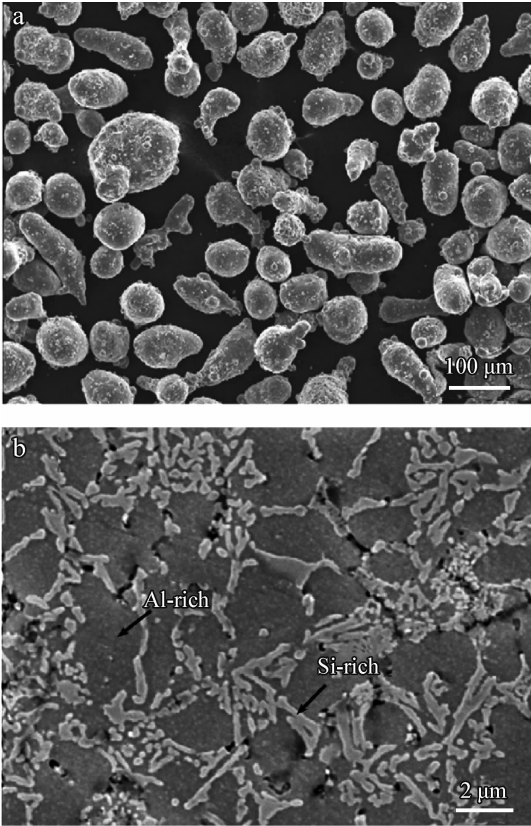
1.2 试验方法与表征

试验采用德国 CGT 公司出售的 Kinetic-3000 冷喷涂系统。所用喷嘴为 LERMPS 自行设计的扩张比约 4.9、下游长度 170 mm 的方形喷嘴。高压压缩空气用做加速气体,气体的压力和温度分别约为 2.6 MPa 和 400 ℃。氩气为送粉气体,其压力和温度分别为 2.7 MPa 和 560 ℃。喷枪出口距离基板距离为 30 mm,喷枪横向移动速度约为 160 mm/s。

FSP 试验在 X5032 立式数控铣床上进行。选用 H13 钢搅拌头,其中轴间直径为 15 mm,轴间下压量 0.1 mm,搅拌头倾角 1.5°;搅拌头的移动速度 30 mm/min,旋转速度 950 r/min。采用平端面搅拌头在涂层表面进行定点搅拌;采用渐

开线端面搅拌头沿铣床 X 轴方向在涂层表面搅拌移动 20 mm 的距离,示意图如图 2 所示。试验中所采用的两种搅拌头的端面形貌如图 3 所示。

采用扫描电镜(SEM, JSM5800LV, JEOL, Japan) 和光镜(OM, OLYMPUS GX71, Japan) 对涂层粉末和组织结构进行分析。采用 100 mL H₂O+3 mL HF+6 mL HNO₃ 的溶液对抛光过



(a) Al-12Si powder (b) High magnification of a particle
图 1 Al-12Si 粉末形貌和单个颗粒截面放大图^[17]
Fig.1 Morphologies of Al-12Si powder and a high magnification of a particle^[17]

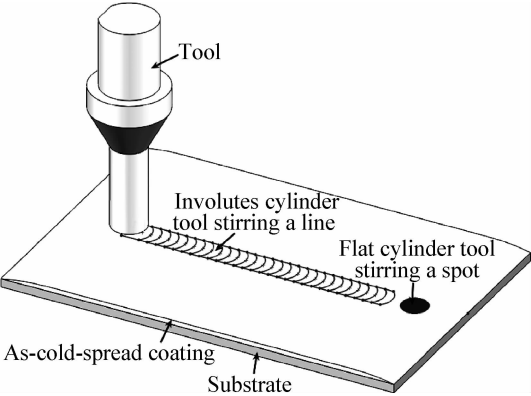


图 2 FSP 改性 CS 涂层表面过程示意图
Fig.2 Process schematic of CS coating followed by FSP

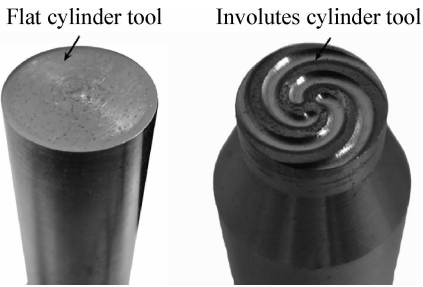


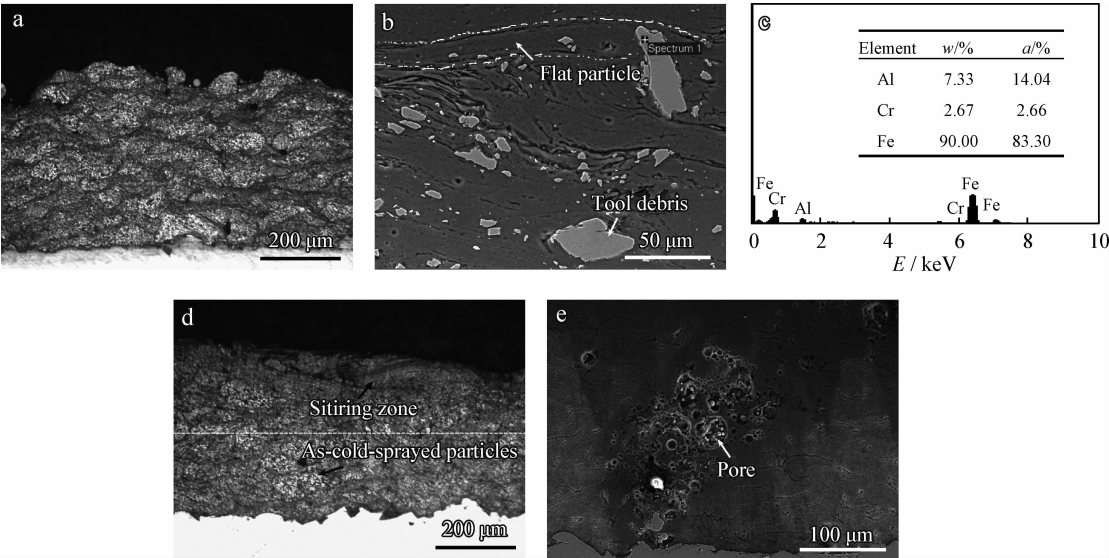
图 3 平端面 and 渐开线端面的搅拌头
Fig.3 Flat and involutes cylinder tools

的试样表面进行腐蚀。采用维式显微硬度仪(Leitz, 德国),在载荷 500 g,保载 15 s 条件下,在每个厚度层进行 10 次试验取平均值,获得喷涂态涂层和 FSP 改性后涂层表面的平均硬度值。

2 试验结果与讨论

2.1 涂层组织

图 4(a)为典型的喷涂态 Al-12Si 合金涂层。图 5 为喷涂态涂层以及平端面 and 渐开线端面搅拌头改性后的涂层组织示意图。从图 4(a)可见,内部涂层组织致密,表面具有一定的多孔性,且喷涂颗粒发生了显著的塑性变形。腐蚀后颗粒间的界面明显,表明涂层之间主要的结合机制是机械咬合作用,示意图如图 5 中的 Region1。Al-12Si 合金的喷涂态涂层的详细分析与讨论可参考文献[17]。图 4(b)是平端面搅拌头改性后的涂层断面组织图,在搅拌过程中,平端面搅拌头对涂层表面的沉积颗粒产生一定的挤压作用,增加了表层颗粒的扁平率,示意图如图 5 中的 Region2。此外,对图 4(b)中的灰色区域进行能谱元素分析(见图 4(c)),结果表明这是搅拌头在搅拌过程产生中的磨损碎片进入了涂层表面的颗粒内部中。图 4(d)是渐开线端面搅拌头改性后的涂层断面组织,可以发现涂层表面沉积的喷涂颗粒在渐开线端面搅拌头的作用下,产生了一定程度上的流动,表层喷涂颗粒在渐开线凹槽的带动下发生了再分布和晶粒的细化,但靠近涂层与基体间界面处的沉积颗粒的形貌仍然类似喷涂态组织,如图 5 的 Region3 所示,然而,当搅拌头的移动距离继续增加,热输入得到进一步的提高,涂层出现气孔缺陷,如图 4(e)所示,可见合适的 FSP 工艺参数对涂层的组织具有显著的影响^[13]。



(a) As-cold-sprayed coating (b) FSPed coating with flat cylinder tool (c) EDS analysis of gray zone in (b)
(d) FSPed coating with involutes cylinder tool (e) Defects of FSPed coating with involutes cylinder tool

图 4 涂层形貌及 EDS 分析

Fig. 4 SEM morphologies and EDS analysis of coatings

2.2 涂层性能

图 5 中反应了 Region1 (喷涂态涂层)、Region2 (平端面搅拌头改性的涂层)以及 Region3 (渐开线端面搅拌头改性后的涂层)的组织和硬度压痕面积的示意图,可以观察到从 Region1 到 Region3 压痕面积逐渐减小,表明表面涂层抵抗压头变形的能力也相应提高,这与图 6 是所示 3 个区域的涂层表面显微硬度值相一致。Region1 中涂层的颗粒尺寸较大,显微硬度值随距离涂层表面的距离增加而降低,这是由于涂层厚度的增加导致后续颗粒与先前沉积颗粒之间沉积的颗粒受到较少后续颗粒的撞击作用^[18],整体喷涂态涂层的显微硬度的平均值为 109.3 HV_{0.5},但相比 Al-12Si 颗粒本身的硬度显著增加。Region2 表现出了扁平的颗粒,Region3 反映出了颗粒的细化状态,这与 Region3 涂层表面的显微硬度值(125.1 HV_{0.5})高于

Region2 的硬度值(113.8 HV_{0.5})相一致,且两种涂层的显微硬度均随距离表面距离的增加而表现先降低后升高的趋势,如图 6 所示,这是由于平端面搅拌头在搅拌过程中对涂层表面表现为一种挤压的作用,增加了表层沉积颗粒的塑性变形,致使涂层中颗粒的内应力和位错密度增加。然而,渐开线端面搅拌头增加了表层沉积颗粒的扁平率,此外搅拌头端面的渐开线凹槽还带动了表层金属的流动,在搅拌和挤压的双重作用下,颗粒发生再分布和晶粒的细化,使得聚集在 Al 晶界处的 Si 颗粒得到了充分的分散,均分的分布在涂层中,如图 5 所示的 Region3,所以,在颗粒沉积和挤压搅拌过程中发生的强烈塑性变形^[19]和强化相 Si 的均匀分布的耦合作用^[17],使得 Region3 涂层的显微硬度值高于 Region2 处涂层的显微硬度值。

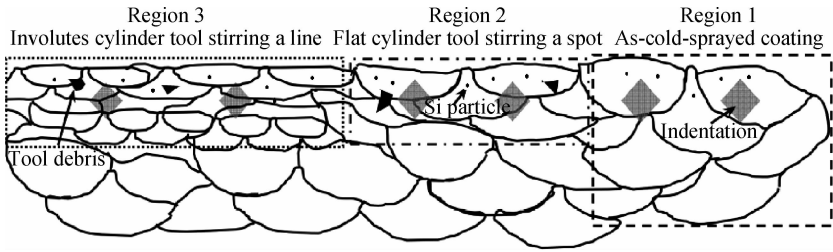


图 5 喷涂态和 FSP 改性涂层的组织和硬度压痕示意图

Fig. 5 Schematic of microstructure and hardness indentation of as-cold-sprayed and FSPed coating

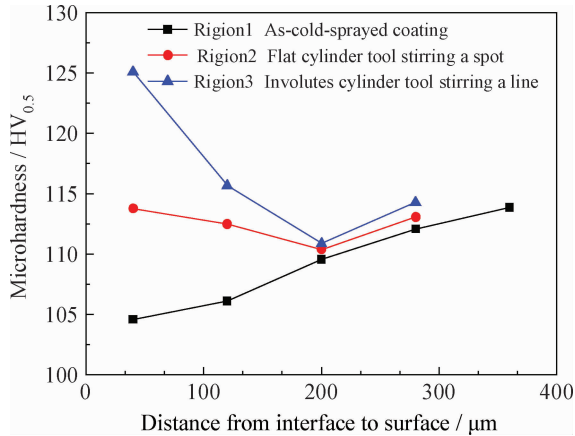


图 6 喷涂态和 FSP 改性涂层显微硬度值

Fig. 6 Microhardness of as-cold-sprayed and FSPed coating

3 结 论

(1) 喷涂态 Al-12Si 合金涂层, 涂层内部组织致密, 沉积颗粒之间的结合主要为机械咬合。

(2) 采用平端面 and 渐开线端面的搅拌头得到了不同的表面组织形貌, 随着渐开线端面搅拌头的移动距离的增加, 涂层出现了气孔缺陷。

(3) 两种搅拌头改性的涂层表面硬度分别为 113.8 $\text{HV}_{0.5}$ 和 125.1 $\text{HV}_{0.5}$ 。前者是由于搅拌头的挤压作用, 后者是由于搅拌头的挤压搅拌和 Si 颗粒的均匀分布及晶粒细化作用所致。

(4) 试验表明在 CS 涂层表面进行 FSP 改性, 能显著改善涂层表面的组织和性能。

参考文献

- [1] Papyrin A. Cold spray technology [J]. Advanced Materials and Processes, 2001, 159(9): 49-51.
- [2] Stoltenhoff T, Kreye H, Richter H J. An analysis of the cold spray process and its coatings [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2002, 11(4): 542-550.
- [3] Li C J, Li W Y. Deposition characteristics of titanium coating in cold spraying [J]. Surface & Coating Technology, 2003, 167(2/3): 278-283.
- [4] 李文亚, Liao H L, Coddet C. 基于冷喷涂的多孔钛与钛合金的制备与表征 [J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(A03): 260-263.
- [5] Li W Y, Liao H L, Li C J, et al. Numerical simulation of deformation behavior of Al particles impacting on Al substrate and effect of surface oxide films on interfacial bonding in cold spraying [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(11): 5084-91.
- [6] 李文亚, 陈亮, 余敏, 等. 热处理对冷喷涂 Fe 涂层组织与

- 性能影响研究 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(2): 90-94.
- [7] Thomas W M, Nicholas E D, Needham J C, et al. Friction stir welding [P]. Great Britain patent: 9125978.8. 1991-12-06.
- [8] Mishra R S, Ma Z Y. Friction stir welding and processing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 50(1/2): 1-78.
- [9] Mishra R S, Ma Z Y, Charit I. Friction stir processing: a novel technique for fabrication of surface composite [J]. Materials Letters, 2003, 341(1/2): 307-310.
- [10] Morisada Y, Fujii H, Mizuno T, et al. Modification of thermally sprayed cemented carbide layer by friction stir processing [J]. Surface and Coating Technology, 2010, 204(15): 2459-64.
- [11] Zahmatkesh B, Enayati M H. A novel approach for development of surface nanocomposite by friction stir processing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(24/25): 6734-6740.
- [12] Ma Z Y. Friction stir processing technology: a review [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008, 39(3): 642-658.
- [13] Kurt A, Uygur I, Cete E. Surface modification of aluminum by friction stir processing [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2011, 211(3): 313-317.
- [14] Hodder K J, Izadi H, McDonald A G, et al. Fabrication of aluminum-alumina metal matrix composites via cold gas dynamic spraying at low pressure followed by friction stir processing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 556, 114-121.
- [15] Dudt P J, Forrest D R, Wolk J N, et al. Forming ballistic aluminum armor using cold spraying and friction stirring processes [P]. United States Patent: US8114474B1. 2012-02-14.
- [16] Baik K H, Grant P S. Microstructure evaluation of monolithic and continuous fiber reinforced Al-12wt%Si produced by low pressure plasma spraying [J]. Materials Science and Engineering: A, 1999, 265(1/2): 77-86.
- [17] Li W Y, Zhang C, Guo X P, et al. Deposition characteristics of Al-12Si alloy coating fabricated by cold spraying with relatively large powder particles [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(17): 7124-30.
- [18] Zhou X L, Mou S J, Wu X K, et al. Deposition behavior of mixed binary metallic powders in cold spraying process [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(24): 10628-33.
- [19] Li W Y, Huang C J, Yu M, et al. Investigation on mechanical property of annealed copper particles and cold sprayed copper coating by a micro-indentation testing [J]. Materials and Design, 2013, 46, 219-226.

作者地址: 西安市友谊西路 127 号

710073

西北工业大学材料学院

Tel: (029) 8849 5226

E-mail: liwy@nwpu.edu.cn(李文亚)