

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2013.05.012

大气等离子喷涂制备 Fe 基非晶涂层及 微观结构表征^{*}

安宇龙¹, 赵晓琴¹, 周惠娣¹, 陈建敏¹, 刘 光²

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国兵器科学研究院宁波分院, 浙江 宁波 315103)

摘 要: 选用 Fe-10W-4Cr-3Ni-2Mo-4B-4Si-1C (质量比) 合金粉末作为喷涂原料, 采用大气等离子喷涂工艺在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢基底上制备了 Fe 基涂层。利用扫描电镜、透射电镜和 X 射线衍射仪表征了粉末和涂层的相组成和微观形貌; 用 Olycia m3 分析软件对涂层的孔隙率进行测定; 用热分析系统对喷涂粉末和涂层从室温到 1 173 K 范围的 DSC 曲线进行记录; 同时, 测定了涂层的显微硬度和结合强度。结果表明: 大气等离子喷涂制备的 Fe 基涂层与基底的结合良好, 涂层较为致密并且存在灰色氧化带组织, 表现出典型的层状组织结构; 涂层不但具有低的表面粗糙度和孔隙率, 而且具有高的显微硬度和结合强度; 所制备涂层中的非晶含量约为 89.2% (质量分数), 涂层中形成的晶相组织为纳米晶结构。

关键词: 大气等离子喷涂; Fe 基涂层; 微观结构; 非晶

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)05-0064-06

Preparation and Microstructure Characterization of Atmosphere Plasma Sprayed Fe-based Amorphous Coating

AN Yu-long¹, ZHAO Xiao-qin¹, ZHOU Hui-di¹, CHEN Jian-min¹, LIU Guang²

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; 2. Ningbo Branch of China Academy of Ordnance Science, Ningbo 315103, Zhejiang)

Abstract: Fe-10W-4Cr-3Ni-2Mo-4B-4Si-1C (mass ratio) alloy powders were sprayed onto 1Cr18Ni9Ti stainless steel substrate using atmospheric plasma spraying (APS) system. Microstructure and phase composition of the powders and as-sprayed Fe-based amorphous coatings were investigated by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The porosity of the Fe-based amorphous coating was measured using an Olycia m3 image microscope. Moreover, the DSC curves of spraying powder and as-sprayed Fe-based amorphous coating were determined from room temperature to 1 173 K by means of differential scanning calorimetry (DSC), and their microhardness and bonding strength were measured. The results show that good adhesion is obtained between the Fe-based amorphous coating and the substrate, coating prepared by APS is dense, but with grey oxidation existing in the coating. Besides, the as-sprayed Fe-based amorphous coating has typical lamellar structure. At the same time, the coating has not only low surface roughness and porosity, but also high microhardness and adhesion strength. The relative content of the amorphous phase of the coating is determined to be about 89.2% (mass fraction), and the formed metallurgical structure in the as-sprayed coating is nanocrystalline.

Key words: atmosphere plasma spraying (APS); Fe-based coating; microstructure; amorphous

收稿日期: 2013-06-19; 修回日期: 2013-08-01; 基金项目: * 中科院“西部之光”人才培养计划; 青年科学基金(51302272)

作者简介: 安宇龙(1978-), 男(汉), 河南浉池人, 副研究员, 博士; 研究方向: 摩擦学及热喷涂技术

网络出版日期: 2013-09-25 16:36; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130925.1636.003.html>

引文格式: 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.

0 引言

非晶合金是一种在一定温度范围保持稳定状态的新型亚稳材料^[1-5],它具有极高的强度、韧性、耐磨性和耐蚀性。非晶材料的研究始于20世纪30代末,Brenner^[6]首次采用电沉积方法制备出Ni-P非晶薄膜,并用透射电镜观察到一个漫散晕环,说明非晶材料具有不同于晶体周期性点阵排列的结构,因此,非晶表现出不同于常规晶态合金的一系列独特性质和性能^[7-9],从而成为材料学者研究的热点。

传统的非晶合金是指块体非晶合金,其制备方法主要包括水淬法、金属模铸造法、高压铸造法、非晶粉末团结成型法等^[10-13]。但上述工艺制备的块体非晶合金最大尺寸仅为厘米级,严重限制了非晶合金在工业中的大面积应用。

热喷涂技术具有快速加热和快速冷却的特点,能够在基体材料表面覆盖一层厚度为几十微米到几毫米,在二维方向尺寸不受限制的非晶合金涂层,使工件具有更高的耐磨和耐蚀性能,因此热喷涂技术是制备非晶合金涂层并将非晶合金应用于工程实际的最有前途的方法,成为近年来国内外研究的热点^[14-18]。

研究人员利用多种等离子喷涂技术分别制备出了具有高硬度和优异耐蚀性能的Fe-10Cr-13P-7C^[17]、Fe₃Si^[19]和FeNb^[20]等非晶涂层;郭金花等人用电弧喷涂制备了Fe基非晶硬质涂层^[21];王林磊等人对在镁合金基体上用高速电弧喷涂制备的FeCrBSiMoNbW非晶涂层的摩擦学性能进行了研究^[22];D. Zois用超音速火焰喷涂(HVOF)技术制备了FeCrMoWBBCSi非晶涂层,该涂层与金属基体的结合强度>60 MPa,涂层在NaCl溶液中表现出优异的耐腐蚀性能^[23]。上述研究表明,利用热喷涂工艺制备的铁基非晶合金涂层具有硬度高、耐磨耐蚀性能优异和低成本特点,这对非晶涂层的工程化应用具有重要意义。

文中采用Fe-10W-4Cr-3Ni-2Mo-4B-4Si-1C(质量比)粉末作为喷涂原料,利用大气等离子喷涂技术,在不锈钢基材表面制备Fe基非晶涂层。对涂层的微观形貌、力学性能、相成分进行了分析,重点对涂层的晶态结构进行了表征。

1 试验材料与方法

1.1 涂层制备

喷涂基材为1Cr18Ni9Ti不锈钢,尺寸为 $\Phi 24\text{ mm}\times 7.8\text{ mm}$ 。喷涂前,将不锈钢块的喷涂面进行喷砂处理,再用丙酮溶液超声波清洗10 min。大气等离子喷涂(APS)设备型号为APS-2000 A。喷涂主气为高纯氩气,次气为高纯氢气,送粉气为纯氩气,送粉为枪外径向送粉方式。喷涂过程由IRB 2400型机械手执行。表1给出了大气等离子喷涂铁基非晶涂层的具体参数。制备涂层的厚度控制在约200 μm 左右。

表1 大气等离子喷涂制备铁基非晶涂层的参数

Table 1 Spraying parameters of APS for depositing Fe-based amorphous coatings

Current/ A	Voltage/ V	Argon flow rate/ (L · min ⁻¹)	Powder feed rate/ (r · min ⁻¹)	Spray distance/ mm	Gun speed/ (mm · s ⁻¹)
500	60	60	4	100	1 000

1.2 涂层表征

利用JSM-5600LV型扫描电子显微镜(SEM)观察喷涂粉末和涂层的显微结构,所用加速电压为20 kV;基于至少10张不同的横截面电镜照片,采用Olycia m3定量金相分析软件对涂层的孔隙率进行分析计算;用2206型表面粗糙度仪测定涂层表面粗糙度(Ra)。

依照ASTM C633-01标准,用CMT5205万能材料试验机测定涂层结合强度:先在标准试块上喷涂涂层,然后用E-7胶把它粘到已喷砂粗化的对偶拉伸试样上,经100℃固化3 h,待胶完全固化后,进行拉伸试验,最终结果取5次测量值的平均值,测试涂层的厚度为200~250 μm 。拉伸速度为1 mm/min,拉伸强度的计算公式如下:

$$\sigma_t = F/A = 4F/\pi D^2 \quad (1)$$

其中, σ_t 为涂层的拉伸强度(MPa); D 为圆柱体直径(m); F 为涂层断裂时所需最大拉伸力(N)。

采用D/max 2400型X射线衍射仪(XRD)对涂层的相结构进行分析,所用激发源为Cu-K α 射线($\lambda = 1.54056\text{ \AA}$; 40 kV, 100 mA),扫描速率10°/min,扫描范围30° $\leq 2\theta \leq$ 85°,步长为0.02°。

采用STA 449 F3 Jupiter型热分析系统对喷

涂粉末和涂层从室温到 1 173 K 范围的 DSC 曲线进行记录,升温速率 10 K/min,测试过程中用高纯氮气对样品进行保护,以防止氧化。基于非晶合金的热力学亚稳态本质,在加热过程中非晶的晶化伴随放热,因此通过比较样品在放热峰的放热焓差异,可计算出涂层中非晶的相对含量。基于文中采用的铁基喷涂粉末为水雾化方式高速凝固制备,因此可假定喷涂粉末为 100% 非晶态结构。那么,所制备涂层中非晶含量的具体计算公式为:

$$P_{\text{coating}} = \frac{\Delta H_{\text{coating}}}{\Delta H_{\text{powder}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中 P_{coating} 为涂层相对喷涂粉末的非晶质量百分比; $\Delta H_{\text{coating}}$ 为涂层在晶化放热峰的放热焓 (J/g); ΔH_{powder} 为喷涂粉末在晶化放热峰的放热焓 (J/g)。

2 结果与讨论

2.1 喷涂粉末形貌和相组成

以 Fe-10W-4Cr-3Ni-2Mo-4B-4Si-1C (质量比) 合金粉末作为喷涂粉末,该粉末为水雾化法制备,其粒径 $< 50 \mu\text{m}$ 。图 1 给出了粉末的微观形貌,可以看出粉末粒子表面较为光滑致密,且呈不规则形状,这是水雾化粉末的典型特征。其 XRD 图谱 (图 2) 显示出喷涂粉末的衍射峰为宽包状,表明该喷涂粉末基本为非晶态结构。

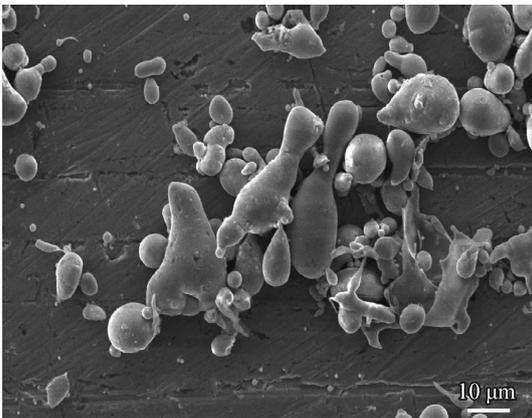


图 1 Fe 基喷涂粉末的微观形貌

Fig. 1 Morphology of Fe-based spraying powder

2.2 Fe 基非晶涂层的微观组织及力学性能

制备的 Fe 基非晶涂层的表面和截面形貌见图 3。涂层表面存在部分球形粒子,表明喷涂过

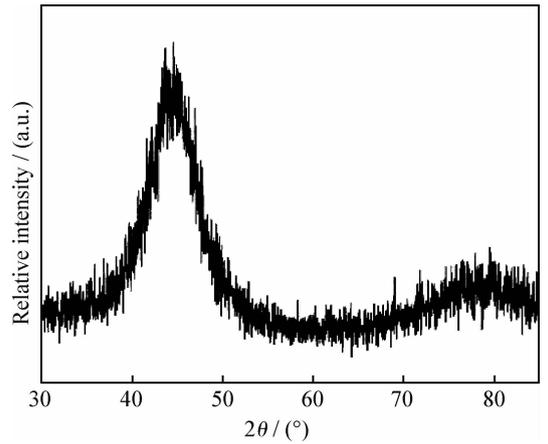
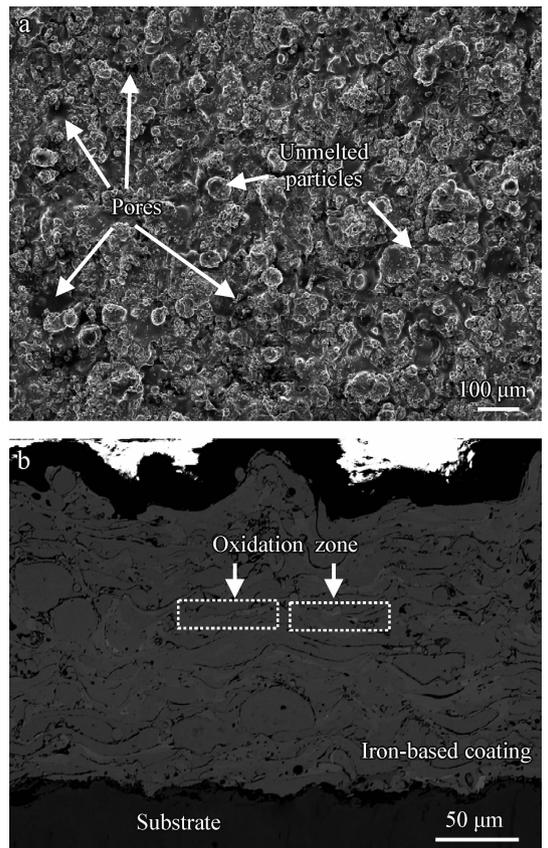


图 2 Fe 基喷涂粉末的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of Fe-based spraying powder



(a) Top surface (b) Cross section

图 3 Fe 基非晶涂层的微观形貌

Fig. 3 Morphologies of Fe-based amorphous coatings

程中并非所有喂料粉末都得到了充分熔融,这与大气等离子喷涂工艺的特点相符;同时,涂层表面有孔隙。从涂层的截面形貌可以看出,涂层较为致密,涂层中扁平粒子之间的搭接边界也较为明显,构成了波浪形的层状组织结构,同时存在部分

扁平化不充分和未熔的球形粒子,这也再次说明喷涂粒子的熔化状况不一。此外,涂层中可见明显的灰色带状组织,这是由于喷涂过程中熔融粒子发生高温氧化所致。相关研究表明,这些灰色带状组织为铁的氧化物夹杂或氧化物薄层,而这些氧化物具有低的断裂韧性,是裂纹产生和扩展的诱发因素,会降低涂层的相关性能^[24-25]。

表 2 给出了 Fe 基非晶涂层相关性能的测试结果。涂层具有较低的表面粗糙度,这与原始喂料粉末具有较小的粒径分布密切相关。涂层中的孔隙率大约为 4.7%,导致产生孔隙的因素较多:首先,通过等离子焰流中心被充分加热熔融的粒子,在沉积过程中因体积收缩或存在于熔融态粒子中的少量气体析出而导致出现尺寸较小的孔隙;其次是熔融态粒子与其周围粒子在堆积搭接时不致密而导致出现尺寸较大的孔隙($\geq 10 \mu\text{m}$)。图 4 给出了涂层中充分熔融粒子的 SEM 形貌,可以看出,熔融粉末中心区域表面光滑致密,但其边缘部分存在尺寸较小的孔隙,这些孔隙可能就是由于其体积收缩或其中的气体在冷却过程中的析出而产生的;同时,还可明显看出,熔融粒子与其周围粒子在搭接处则存在较大的孔隙。

表 2 Fe 基非晶涂层的性能

Table 2 Properties of Fe-based amorphous coatings

Surface roughness/ μm	Porosity/ %	Micro-hardness/ $\text{HV}_{0.3}$	Bond strength/ MPa
2.35 ± 0.65	4.7 ± 0.4	635 ± 106	38 ± 3

文献[24]报道了 HVOF 制备的 Fe 基非晶涂层的结合强度值大于 60 MPa。而 Fe 基非晶涂层的结合强度平均值约为 38 MPa,其断裂处基本位于涂层与金属基材的结合处。相比而言,该结合强度值较低。这是由于大气等离子喷涂是将粉末加热到熔融或半熔融状态后沉积到基材表面而形成涂层,因此,涂层中不可避免的存在较多孔隙、氧化物夹杂,同时熔融粉末快速冷却引起涂层内部可能存在拉应力,再加之所制备的涂层与基材为相互咬合的机械结合;而 HVOF 制备 Fe 基非晶涂层时,喷涂粉末主要是以低热能和高能撞击到基材表面而形成更致密无氧化物的高质量涂层。

Fe 基非晶涂层表面的平均微观硬度达到 635 $\text{HV}_{0.3}$,图 5 是涂层截面维氏压痕形貌的光学显微形貌,显然压痕周围没有裂纹产生,说明其具有良好的韧性。

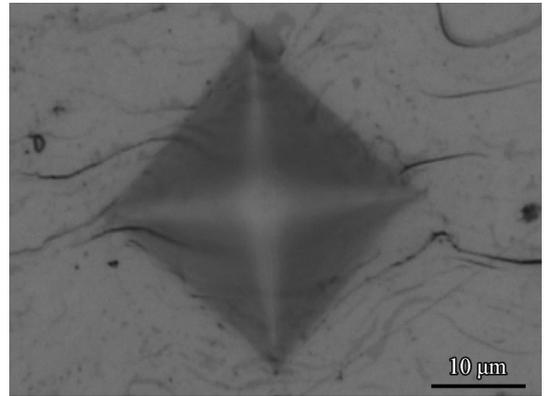


图 5 Fe 基非晶涂层截面维氏压痕光学显微形貌

Fig. 5 Cross section OM morphology of Vickers indentation impression of Fe-based amorphous coatings

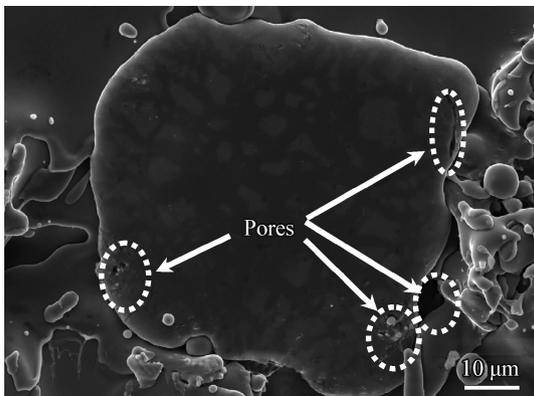


图 4 Fe 基非晶涂层中熔融粒子形貌

Fig. 4 Morphology of full melted powder in the Fe-based amorphous coating

2.3 Fe-基涂层的相组成

图 6 中同时给出了喷涂粉末和制备的 Fe-基非晶涂层的 XRD 图谱,可以看出,涂层的 XRD 图谱与喷涂粉末的十分相似,即都存在明显的宽包峰,说明制备的涂层基本为非晶结构;但在 2θ 为 44.6° 附近,涂层的 XRD 图谱中出现了较弱的晶态衍射尖峰。

图 7 是 Fe 基非晶涂层的 TEM 形貌和选区电子衍射花样,可以看出,微观组织衬度不是很均匀,说明该涂层的结构不完全是非晶结构。对选区电子衍射花样分析,即电子衍射花样是由中心漫散的中心斑点和漫散环构成,这种漫散衍射斑

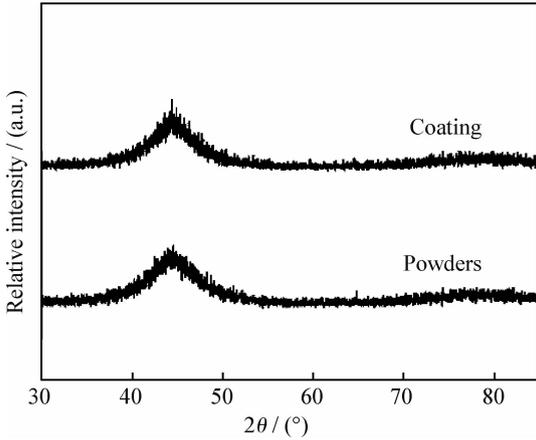
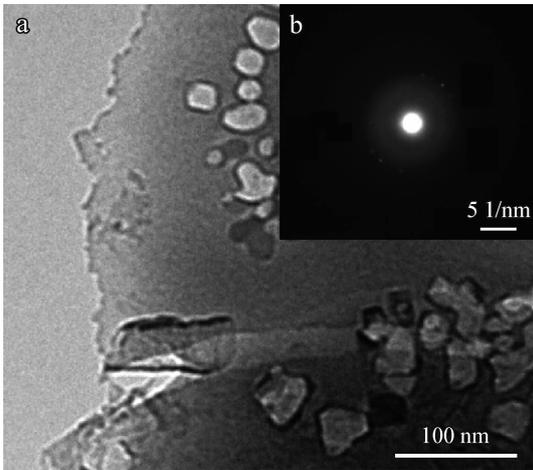


图 6 Fe 基非晶涂层的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of Fe-based amorphous coating

点的存在是非晶态的典型特征^[26]；但同时在漫散的非晶衍射斑点分布有小点组成的同心圆的多晶衍射环。从 TEM 图片中也可看到，涂层的部分区域中弥散分布着不同颗粒大小的多晶成分，这些多晶的尺寸约在 5~20 nm 之间，说明晶粒几乎都是纳米晶。



(a) TEM (b) SAED

图 7 Fe 基非晶涂层透射电镜形貌和选区电子衍射花样
Fig. 7 TEM morphology of Fe-based amorphous coating and selected area electron diffraction

图 8 是喷涂粉末和 Fe 基非晶涂层的 DSC 曲线。可见粉末和涂层都表现出类似的热力学行为，即都含有三段位置几乎相同的放热峰，且结晶温度 T_x 也均为在 858 K 附近，表明涂层在温度低于 858 K 时，具有良好的热稳定性。喷涂粉末和涂层的放热峰热焓值分别为 -65.04 J/g 和 -58.01 J/g 。根据公式(2)，该 Fe 基非晶涂层中

的非晶含量约为 89.2%，相比喷涂粉末中的非晶含量有所降低。

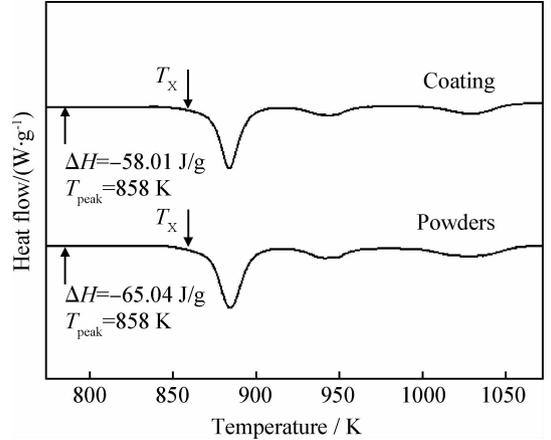


图 8 Fe 基喷涂粉末和非晶涂层的 DSC 曲线

Fig. 8 DSC curves of Fe-based spraying powder and as-sprayed Fe-based amorphous coating

根据 TEM、XRD 和 DCS 曲线分析，制备的 Fe 基涂层主要由非晶和多晶组成，并且这些多晶均为纳米晶。这些纳米晶的出现，首先是因为涂层在沉积过程中，前道涂层被后续粒子加热，以非晶态为起始相，在晶化过程中形成大量晶核而生长成纳米晶；同时，周围组织晶化释放的结晶潜热也可以为纳米晶的形成提供部分热量。其次，熔化不良的单个喷涂粒子伴随有熔融区和未熔融区的共存，这种共存会导致未熔融区的非晶相在熔化区的热作用下易发生晶化，但由于受热时间极短，一般小于 0.1 s ^[24]，因此晶化过程中晶体没有足够的时间长大，故形成纳米晶。

3 结论

(1) Fe-10W-4Cr-3Ni-2Mo-4B-4Si-1C (质量比) 粉末粒径 $\leq 50 \mu\text{m}$ ，粉末相结构基本为非晶态。

(2) 大气等离子喷涂制备的 Fe 基非晶涂层整体较为致密；涂层内没有微观裂纹的出现；涂层中存在灰色氧化带组织。涂层由熔融良好粉末形成的光滑区域和部分熔融粉末及其孔隙组成，涂层表现出典型的波浪形层状组织结构。

(3) Fe 基非晶涂层表面粗糙度较低， R_a 约为 $2.35 \mu\text{m}$ ；涂层平均孔隙率约 4.7%；涂层表现出良好的力学性能，其微观硬度值约 $635 \text{ HV}_{0.3}$ ，且维氏压痕周围没有裂纹；涂层与基底的结合较好，结合强度值约为 38 MPa。

(4) Fe 基涂层主要由非晶和多晶组成,且多晶均为纳米晶,涂层中的非晶含量约为 89.2%。

参考文献

- [1] Greer A L. Metallic glasses [J]. *Science*, 1995, 267 (5206): 1947-1953.
- [2] Suryanarayana C, Inoue A. Bulk metallic glasses [M]. New York: CRC Press, 2011.
- [3] Kovalenko N P, Krasny Y P, Krey U. Physics of amorphous metals [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
- [4] Vara G, Pierna A R, Garcia J A, et al. Influence of nickel content on the electrochemical behavior of Finemet type amorphous and nanocrystalline alloys [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353(8/9/10): 1008-10.
- [5] Baron A, Szewieczek D, Nawrat G. Corrosion of amorphous and nanocrystalline Fe-based alloys and its influence on their magnetic behavior [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(18): 5690-5695.
- [6] Brenner A, Couch D E, Williams E K. Electrodeposition of alloys of phosphorus with nickel or cobalt [J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1950, 44 (1): 109-122.
- [7] Wang W H, Dong C, Shek C H. Bulk metallic glasses [J]. *Materials Science and Engineering R*, 2004, 44(2/3): 45-89.
- [8] Cahn R W, Haasen P, Kramer E J. Materials science and technology Vol. 9; glasses and amorphous materials [M]. New York: Wiley-VCH, 2005.
- [9] Chokethawai K, McCartney D G, Shipway P H. Microstructure evolution and thermal stability of an Fe-based amorphous alloy powder and thermally sprayed coatings [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480(2): 351-359.
- [10] Men H, Kim W T, Kim D H. Fabrication and mechanical properties of $Mg_{65}Cu_{15}Ag_5Pd_5Gd_{10}$ bulk metallic glass [J]. *Materials Transactions*, 2003, 44(10): 2141-4.
- [11] Inoue A, Nakamura T, Nishiyama N, et al. Mg-Cu-Y bulk amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method [J]. *Materials Transactions*, 1992, 33(10): 937-945.
- [12] Inoue A, Nishiyama N, Matsuda T. Preparation of bulk glassy $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ alloy of 40 mm in diameter by water quenching [J]. *Materials Transactions*, 1996, 37(2): 181-184.
- [13] Inoue A, Zhang T. Fabrication of bulk glassy $Zr_{75}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy of 30 mm in diameter by a suction casting method [J]. *Materials Transactions*, 1996, 37(2): 185-187.
- [14] 吴子健. 热喷涂技术与应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [15] Cherigui M, Feraoun H I, Fenineche N E, et al. Structure of amorphous iron-based coatings processed by HVOF and APS thermally spray [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 85(1): 113-119.
- [16] Otsubo F, Era H, Kishitake K. Formation of amorphous Fe-Cr-Mo-8P-2C coatings by the high velocity oxy-fuel process [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2000, 9(4): 494-498.
- [17] Kishitake K, Era H, Otsubo F. Thermal sprayed Fe-10Cr-13P-7C amorphous coatings possessing excellent corrosion resistance [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1996, 5(4): 476-482.
- [18] 潘继岗, 樊自控, 孙冬柏, 等. 超音速火焰喷涂制备钼基非晶纳米晶涂层的研究 [J]. *中国表面工程*, 2004, 17 (6): 22-26.
- [19] Cherigui M, Fenineche N E, Coddet C. Structural study of iron-based microstructured and nanostructured powders sprayed by HVOF thermal spraying [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 192(1): 19-26.
- [20] Fenineche N E, Cherigui M, Aourag H, et al. Structure and magnetic properties study of iron-based thermally sprayed alloys [J]. *Materials Letters*, 2004, 58(11): 1797-1801.
- [21] 郭金花, 陆曹卫, 倪晓俊, 等. 电弧喷涂 Fe 基非晶硬质涂层的组织及性能研究 [J]. *中国表面工程*, 2006, 19(5), 45-48.
- [22] 王林磊, 梁秀兵, 陈永雄, 等. Fe 基非晶纳米晶涂层在润滑油条件下的耐磨损性能 [J]. *中国表面工程*, 2011, 24 (5), 45-49.
- [23] Zois D, Lekatou A, Vardavoulis M. Preparation and characterization of highly amorphous HVOF stainless steel coatings [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 504(1): S283-S287.
- [24] Davis J R. Handbook of thermal spray technology [M]. Cleveland: ASM international, 2004.
- [25] 王翠玲, 吴玉萍, 张萍. 超音速火焰喷涂 Fe 基非晶/纳米晶涂层的组织性能特征 [J]. *中国表面工程*, 2005, 18 (2): 15-22.

作者地址: 兰州市天水中路 18 号

730000

中国科学院兰州化学物理研究所

Tel: (0931)4968 085

E-mail: csuayl@sohu.com