

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170301003

微粒轰击 Fe 基非晶电弧喷涂层性能强化

商俊超^{1,2}, 梁秀兵¹, 陈永雄¹, 范建文¹, 王 慧¹, 徐滨士^{1,2}

(1. 装甲兵工程学院 机械产品再制造国家工程研究中心, 北京 100072; 2. 装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室, 北京 100072)

摘要: 为了减小热喷涂层残余应力对涂层质量的不利影响, 采用喷丸(砂)微粒轰击与高速电弧喷涂相互循环交替的工艺制备了 Fe 基非晶涂层, 使涂层残余拉应力变为残余压应力, 喷丸(砂)强化涂层表面残余应力由未处理涂层表面残余拉应力 277 MPa 分别变为残余压应力 -177 MPa (-91 MPa)。利用电子扫描显微镜、纳米压痕仪、摩擦磨损试验机分别对涂层的微观形貌、力学性能和摩擦磨损性能进行了测试。结果表明: 经过微粒轰击后的涂层表面致密平整, 组织结构密实, 喷丸(砂)强化涂层的孔隙率仅为 1.0% (1.5%), 结合强度可达 44.6 MPa (56.4 MPa), 经过微粒轰击后涂层硬度、弹性模量及摩擦磨损性能都有所提升。喷丸强化涂层局部过度的轰击会使涂层结合强度及摩擦磨损性能略有下降。

关键词: 喷丸; 喷砂; 非晶涂层; 残余应力

中图分类号: TG174.442; TG668

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)05-0126-07

Particle Bombarding Strengthen on Properties of Arc-sprayed Fe-based Amorphous Coating

SHANG Jun-chao^{1,2}, LIANG Xiu-bing¹, CHEN Yong-xiong¹, FAN Jian-wen¹, WANG Hui¹, XU Bin-shi^{1,2}

(1. National Engineering Research Center for Mechanical Product Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072; 2. Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072)

Abstract: The Fe-based amorphous coatings were fabricated by cyclic alternating process of high velocity arc spraying and shot and grit bombarding to decrease the negative impact from the residual stress of the thermal sprayed coating. The residual stress of the coating surface was obviously reduced from the tensile stress of 277 MPa (untreated coating) to the pressure stress of -91 MPa (grit blasting (GB) coating) and -177 MPa (shot peening (SP) coating). The micro morphology, mechanical and residual stress were investigated by XAM-3D, SEM and nano-test apparatus, respectively. The results show that the coatings exhibit a dense structure and smooth surface after particle bombarding. The porosity is only 1.5% and 1.0%, and the bonding strength of the GB coating and SP coating is 56.4 MPa and 44.6 MPa, respectively. The properties of micro-hardness, elasticity modulus and friction wear of the shot and grit bombarding coatings are improved. However, the partial excessive bombardment of the shot peening coating makes the bond strength and friction and wear performance degrade.

Keywords: shot peening (SP); grit blasting (GB); amorphous coating; residual stress

收稿日期: 2017-03-01; 修回日期: 2017-07-02

网络出版日期: 2017-09-11 17:07; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170911.1707.026.html>

通讯作者: 梁秀兵 (1974—), 男 (汉), 研究员, 博士; 研究方向: 非晶涂层、再制造工程; **E-mail:** liangxb_d@163.com

基金项目: 国家自然科学基金 (51375492, 51575527); 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-13-1068)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51375492, 51575527) and Program for Ministry of Education of New Century Excellent Talents in University (NCET-13-1068)

引文格式: 商俊超, 梁秀兵, 陈永雄, 等. 微粒轰击 Fe 基非晶电弧喷涂层性能强化[J]. 中国表面工程, 2017, 30(5): 126-132.

SHANG J C, LIANG X B, CHEN Y X, et al. Particle bombarding strengthen on properties of arc-sprayed Fe-based amorphous coating[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(5): 126-132.

0 引言

铁基非晶合金材料具有优异的软磁性能、力学性能、耐磨损和腐蚀性能, 广泛应用于电子电力、电磁转换、通信传感及表面防护等领域^[1-3]。随着热喷涂技术的不断发展, 铁基非晶涂层以其高硬度强度、较低的经济成本、优异的耐磨耐蚀性能正在成为最有应用前景的非晶涂层材料之一^[4-6]。其中高速电弧喷涂^[7-8]铁基非晶粉芯丝材技术, 设备简单, 喷涂材料低廉, 不仅省去了制备铁基非晶粉末的高成本, 而且使得铁基非晶涂层从实验室研究向大范围的工业应用成为可能。但是在沉积过程中存在的骤冷应力使得喷涂层总是呈现较大的残余拉应力, 影响了涂层的成形质量和使用寿命。利用硬质相微粒轰击技术(喷丸、喷砂等)改善涂层表面性能的研究已有诸多报道^[9-10], Junior 等人^[11]对 AISI4340 航空用钢上 HVOF 喷涂 WC-10Ni 涂层进行喷丸处理, 显著提高了基体材料的疲劳强度。Kubiak 等人^[12]对 30NiCrMo 钢基体上 HVOF 喷涂的 WC-Co 涂层进行喷丸处理, 涂层表面产生残余压应力具有良好的抗裂纹扩展能力。杜东兴等人^[13]曾探讨了喷丸、喷砂与 HVOF 制备 WC-17Co 涂层表面完整性对 TC18 钛合金疲劳性能的影响, 喷丸后进行 HVOF 喷涂 WC-17Co 涂层处理使 TC18 钛合金疲劳寿命提高了 6 倍。虽然微粒轰击可以显著改善涂层表面的性能, 但是其影响深度较浅, 对厚成形涂层整体残余应力的消除作用非常有限。文中拟采用喷涂与微粒轰击相互交替的方法, 即在高速电弧喷涂之后, 通过喷射钢丸或刚玉砂对形成的涂层进行微粒轰击, 在轰击后的涂层上继续沉积涂层, 喷涂和微粒轰击交替进行, 制备高速电弧喷涂铁基非晶厚成形涂层, 尝试改善涂层内部的残余应力实现对其性能强化, 并对使用钢丸轰击的涂层 (Shot peening coating, SP coating) 和砂粒轰击的涂层 (Grit blasting coating, GB coating) 性能进行对比。

1 试验

1.1 试验材料

高速电弧喷涂粉芯丝材为自行研发的铁基非晶纳米晶粉芯丝材, 其药芯主要成分(质量分数%)为 B: 5~10, Si: 4~10, Nb: 2~8, 余量为

Fe。外皮为不锈钢带材, 通过轧辊压制, 拉拔减径等工序制备出直径为 Φ 2.0 mm 的铁基粉芯丝材。基体采用 45 钢, 尺寸为 35 mm×70 mm×8 mm。轰击丸粒为不锈钢切丸, 直径 Φ 1.0 mm, 长度 1~2 mm; 砂粒采用的是 178 μ m(80 目) 棕刚玉砂。

1.2 研究方法及过程

1.2.1 喷涂试样制备方法及过程

选取若干 45 钢基体试样, 喷涂前对试样进行除油除锈, 喷砂预处理。在进行电弧喷涂时每喷涂 3 遍为一个循环周次, 每遍的沉积厚度约为 50 μ m。经过一个循环周次, 喷丸枪开始进行微粒轰击, 轰击后继续进行电弧喷涂, 如此循环进行。电弧喷涂工艺参数如表 1 所示。

表 1 高速电弧喷涂工艺参数

Parameters	Values
Spray voltage / V	34
Electric current / A	180
Gas pressure / MPa	0.75
Spray distance / mm	200
Gun speed / (mm·s ⁻¹)	200

1.2.2 分析测试方法

利用 ADE 公司的三维干涉表面形貌仪 (Phase shift MicroXAM-3D) 对 3 类涂层及摩擦磨损后的表面形貌进行观察。利用 X 射线应力仪对每次微粒轰击后的涂层表面进行残余应力测试。利用 Nova Nano SEM650 型场发射扫描电镜 (SEM) 观察涂层截面的微观形貌。采用 Nano-test 600 纳米压痕仪测定涂层的纳米硬度和杨氏模量。采用固定加载深度 1 000 nm, 加载和卸载速率为 0.5 mN·s⁻¹, 最大载荷持续时间 15 s。采用 UMT-3 多功能磨损磨损测试仪对涂层的磨损磨损性能进行测试。测试条件为干摩擦工况下, 磨损频率 10 Hz, 磨损时间 30 min, 加载载荷 10、20 和 30 N, 对磨件为 GCr15。

2 结果与讨论

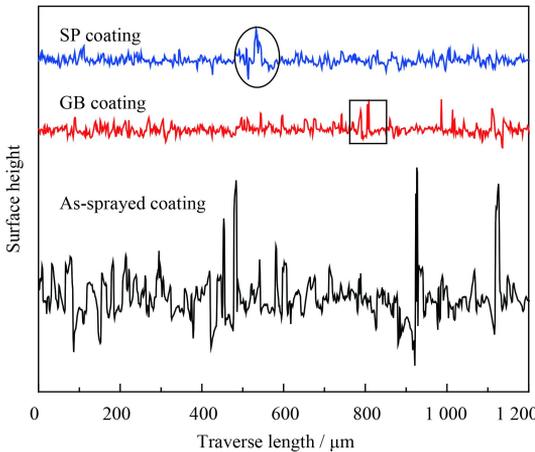
2.1 涂层表面形貌

图 1 为 3 种喷涂层的表面形貌。可以看出, 喷涂层表面平整均匀。经过喷砂强化后的涂层表面致密均匀, 有明显被“夯实”的痕迹。而经过喷丸强化后的涂层更加密实, 但是在局部区域出现

了涂层剥落。从3种喷涂层的表面粗糙度可以看出,经过微粒轰击后的涂层表面比未处理涂层平整,喷砂强化涂层的表面多棱角的尖锐峰,由不规则形状的砂砾切削造成,相当于在后续喷涂时对涂层进行了“喷砂”预处理,增加涂层层间的结合强度;经喷丸强化后的涂层整体更加平滑,存在丸粒撞击形成的较大深坑(如图1(b)),使得粗糙度有较大波动。高速电弧喷涂层与层之间的结合,仍然是以机械嵌合为主,太过平整的涂层表面不利于后续粒子的沉积与结合。如果再次经过高强度微粒轰击,涂层就有可能出现剥落。



(a) Surface morphology of the three coatings



(b) Surface profile curves of three coatings

图1 3种喷涂层的表面形貌及轮廓曲线

Fig.1 Surface morphologies and surface profile curves of the three spraying coatings

2.2 涂层微观组织形貌

图2为3种涂层的XRD图谱,图中可以看出,3种涂层都存在较为宽化的漫散射峰,说明3种涂层中都有非晶相的生成。图3为喷丸强化涂层的TEM及电子衍射花样,证实涂层中存在完全非晶相。3种涂层 2θ 在 45° 左右都有尖锐的晶

体峰,主要为体心立方的 α -Fe相。经微粒轰击后,涂层的衍射峰整体变化不明显,说明涂层的内部组织结构没有发生太大变化;晶体衍射峰的强度有所降低,衍射峰的宽度有所增加,说明涂层中晶体相在经过微粒轰击后存在晶粒细化等现象。

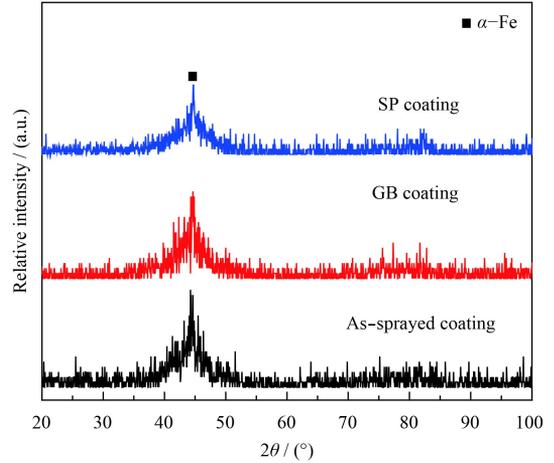


图2 3种涂层的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of the three spraying coatings

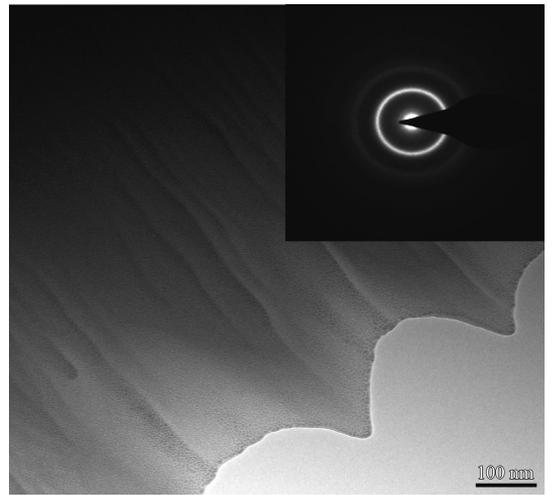


图3 喷丸强化涂层 TEM 及电子衍射花样

Fig.3 TEM image and corresponding selected area electron diffraction patterns for SP coating

图4为3种涂层截面的背散射形貌。从图中可以看出,3种涂层都非常致密,组织结构均匀,与基体结合良好。未经微粒轰击强化的涂层层状结构较为明显,与基体结合界面清晰,孔隙率在2.1%左右;经过微粒轰击后的涂层组织结构更为密实,孔隙率降低。喷砂强化涂层组织结构致密程度优于未轰击涂层,次于喷丸强化涂层,孔隙率在1.5%左右。因为轰击砂粒的质量较轻,

形状不规则, 有效的轰击能量较弱, 对涂层轰击的影响强度和深度不如丸粒轰击; 经过喷丸轰击的涂层层间组织结构最为致密, 孔隙率仅为 1.0% 左右。但是经过喷丸轰击后再次喷涂时, 在部分区域会形成一层氧化薄层 (图 4(c)), 在涂层剥落区域表现更为明显。如图 4(d) 中所示, 在氧化物薄层上沉积的涂层, 经过高能量丸粒轰击, 很容易萌生裂纹, 在持续的丸粒轰击下, 这些裂纹沿着沉积粒子的边界扩展延伸, 贯通到涂层表面后发生整体剥落。氧化物薄层的能谱分析如表 2 所示, 其主要的成因尚不太清楚, 一是经喷丸强化后的涂层表面活化性能较高, 在未进行后

续喷涂时已发生氧化, 形成氧化物层。或者是在后续喷涂过程中, 产生的氧化物粉尘污染了未及时后续喷涂的涂层表面, 形成氧化物薄层; 二是微粒轰击时, 持续高能量的输入使得非晶涂层表面发生晶化, 形成氧化物薄层。从以剥落区域可以看出, 大尺寸球柱形的丸粒撞击, 使得涂层表面非常平滑, 降低了以机械嵌合为主的沉积粒子的结合强度, 而且过高能量的输入, 超出沉积粒子本身的抗剪切强度时, 在沉积粒子内部也有裂纹的萌生。对 3 种涂层进行结合强度测试 (厚度约为 150 μm), 未处理涂层平均结合强度为 40.2 MPa, 喷砂强化涂层平均结合强度为 56.4 MPa, 而喷丸

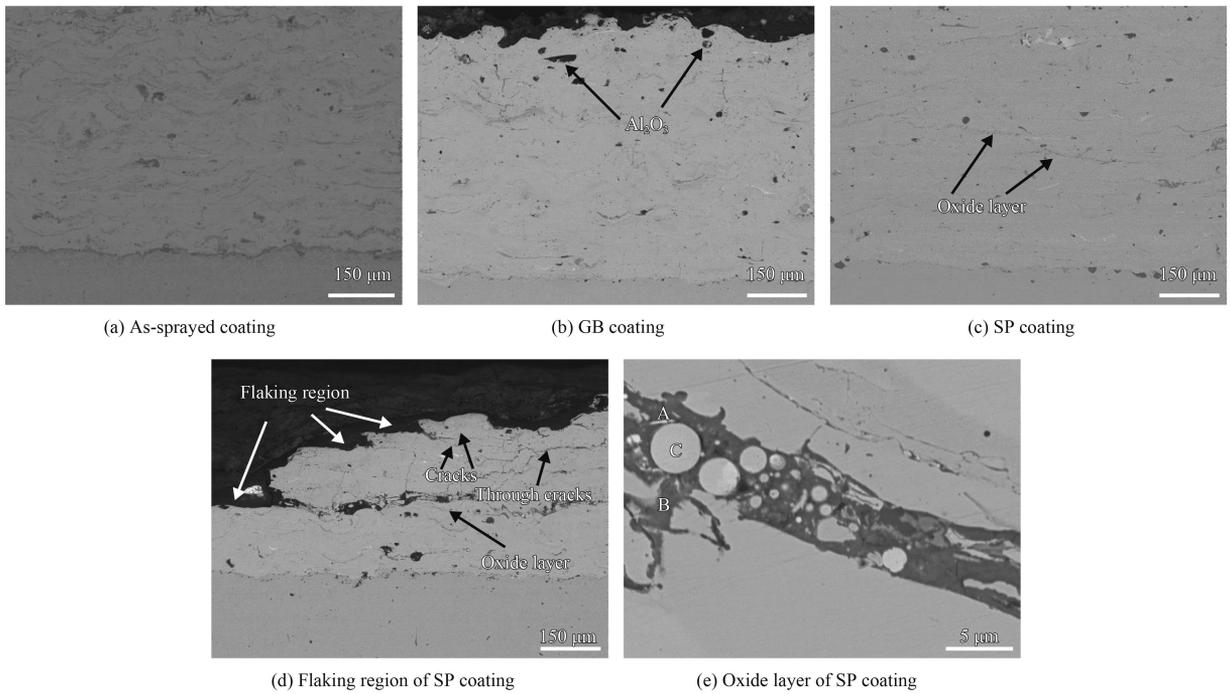


图 4 3 种涂层的截面背散射形貌

Fig.4 Back scattered cross sectional morphologies of the three spraying coatings

表 2 喷丸强化涂层的氧化层的 EDS 分析

Table 2 EDS of the oxide layer in SP coating (w%)

Zone	Fe	B	Si	Nb	O
A	41.15	3.60	14.93	0	40.33
B	51.38	1.89	3.34	7.34	36.04
C	91.97	1.5	1.57	4.96	

强化涂层平均结合强度为 44.6 MPa。如图 5 所示, 未处理涂层表面粗糙度较大, 与 E7 胶实际接触区域较小, 脱落部位仅为小部分的表层区域; 而喷砂强化涂层局部区域强度可以使 E7 胶发生分离; 而喷丸强化涂层则直接发生层间断裂。

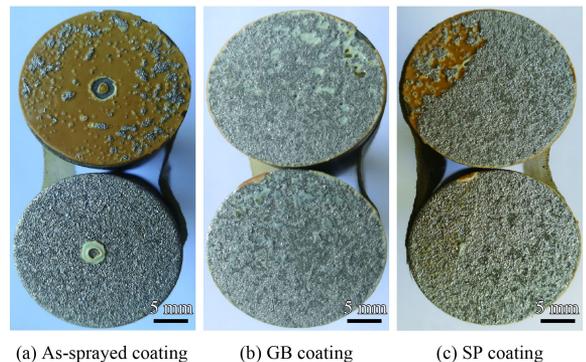


图 5 3 种涂层的结合强度断面形貌

Fig.5 Bonding strength cross sectional morphologies of the three spraying coatings

2.3 涂层的残余应力

图6为经过不同喷涂循环次数的试样表面残余应力分布。从图中可以看出,未经强化涂层在喷涂循环第一周次时残余应力最大,可达500 MPa。随着喷涂次数的增加(即厚度的增加),涂层最表面的残余应力下降并趋于平稳,平均在277 MPa左右。

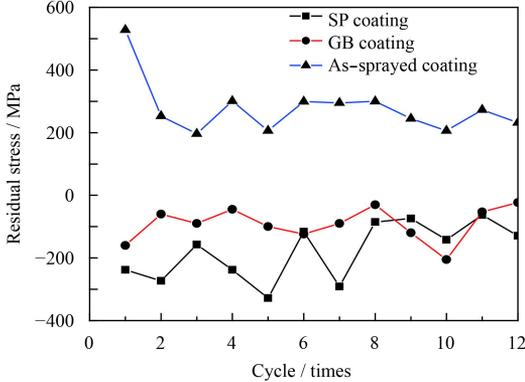


图6 不同喷涂强化循环后试样表面的残余应力

Fig.6 Residual stress of sample surface after different cyclic times of spraying and SP/GB coating

喷砂轰击后的涂层表面残余压应力波动比较小,平均残余压应力在-91 MPa。主要是不规则的砂粒质量较轻,轰击能量和强度较弱,形成的残余压应力较小。喷丸轰击后的涂层表面具有较大的残余压应力,在-177 MPa左右。而在第5循环周次的喷丸强化涂层表面,残余压应力可达-328 MPa。正是由于过高的残余压应力超过涂层的内聚强度时,使涂层内部发生破碎或萌生裂纹,降低涂层性能。

2.4 涂层纳米压痕测试

图7为3种涂层及45钢基体的纳米压痕曲线。测试是在压载到相同深度1000 nm时,观察4种试样所需的压载力和弹性恢复。此系铁基非晶涂层具有较高的硬度和塑性(如表3所示),平均显微硬度在816 HV_{0.1}左右,是45钢硬度的3~4倍左右。经过微粒轰击强化后,喷砂强化涂层和喷丸强化涂层的硬度分别为839.6 HV_{0.1}和860.4 HV_{0.1},分别提高了2.9%和5.4%。这是因为微粒轰击,使得涂层表面发生加工硬化,提高了其表面的硬度和弹性模量^[14],但是铁基非晶涂层本质属于弹性硬质涂层,在喷丸强化时涂层的塑性变形量较小,硬度提升效果并不显著。

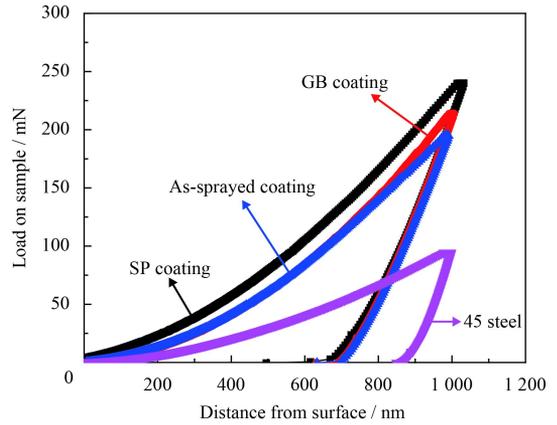


图7 3种涂层及45钢基体的纳米压痕曲线

Fig.7 Nano indentation curves of the three spraying coatings and 45 steel

表3 3种涂层及45钢弹性模量和硬度

Table 3 Elasticity modulus and hardness of the three spraying coating and 45 steel

Properties	As-sprayed coating	GB coating	SP coating	45 steel
Elasticity modulus, E / GPa	207.3	220.5	225.6	276.2
Indentation hardness / GPa	12.4	13.3	14.9	4.2
Microhardness / HV _{0.1}	816.0	839.6	860.4	238.5

2.5 涂层摩擦磨损性能

如图8所示,3种涂层的摩擦因数随着载荷的增加逐渐减小,并趋于稳定。当载荷为10 N时,喷砂涂层的摩擦因数最高达1.4。经过喷砂强化后,涂层表面的微凸体增多,摩擦阻力增大,摩擦因数偏高。随着加载载荷的增加,摩擦表面剪切应力增大,微凸体被磨平,摩擦因数降低。而喷丸强化后的涂层,表面比较平整,实际接触的微凸体数量减少,摩擦因数偏低。喷砂强化后涂层具有较低磨损率,在10 N时,磨损率仅为 $2.9 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 。随着载荷增加,3种涂层的磨损率也随之增大。但未处理涂层的磨损率变化最大,在30 N时磨损率为 $9.2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$,是喷砂强化涂层 $3.8 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 的2.4倍,喷丸强化涂层 $6.8 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 的1.3倍。

从图9中3种涂层磨损失效的微观形貌可以看出,未经微粒轰击的涂层表面出现大量的凹坑,主要的磨损失效机制为粘着造成的剥层剥落。在摩擦磨损过程中,相互接触的微凸体在持续的剪切应力下“闪温”到达非晶涂层玻璃转变温度时,非晶粒子即发生较大的塑性变形,粘着在对偶件上,当其剪切应力超过涂层的断裂强度时

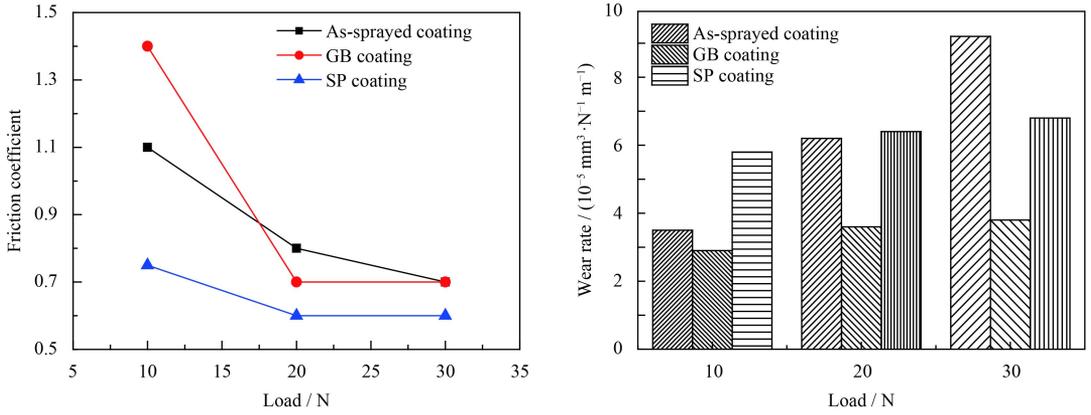


图8 3种涂层在不同载荷下的摩擦因数及磨损率

Fig.8 Friction coefficient and wear rate of the three spraying coatings under different load

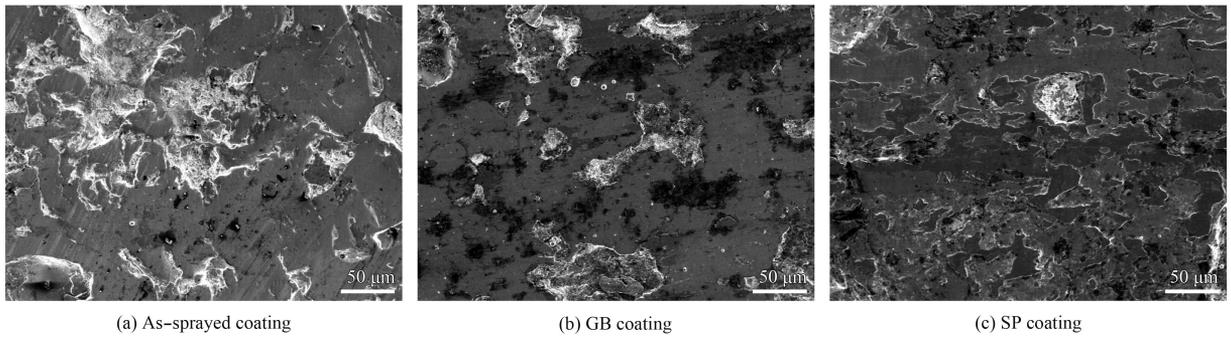


图9 3种涂层在30 N 载荷下的微观磨损形貌

Fig.9 Worn surface micromorphologies of the three spraying coatings under a load of 30 N

(一般在粒子边界、孔隙及氧化物生成等薄弱部位), 整体发生剥落。当表面粘着产生的应力小于涂层断裂强度时, 在持续的剪切应力下, 则会在磨损面的次表层萌生裂纹, 随着磨损时间的持续, 裂纹不断扩展到达涂层表面时发生脱落, 即为剥层剥落。而经过喷砂强化后的涂层, 表面的点蚀坑比未强化涂层少很多。经过喷砂强化, 在涂层表面形成了残余压应力, 提高了涂层表面的疲劳极限, 降低了表面裂纹的萌生。即使表面存在裂纹时, 残余压应力场也可减弱裂纹的扩展速度; 随着磨损时间的累积, 当裂纹源萌生在次表层时, 在向上扩展过程中, 很难通过残余压应力场的强化层, 裂纹扩展受到抑制, 使得涂层剥落失效的几率降低。而喷丸强化后的涂层, 为典型的疲劳剥落机制。经过喷丸轰击后, 较高能量的丸粒持续轰击, 对涂层形成了过度轰击, 即使涂层表面存在较大的残余压应力, 但是涂层内部已经萌生了大量裂纹(如图4(d)), 在外界载荷的持

续作用下, 已有的裂纹与粒子边界等薄弱部位极易连接, 形成贯通裂纹, 造成涂层剥落。

3 结论

(1) 针对热喷涂涂层残余应力难以克服及解决难题, 采用高速电弧与微粒轰击相互循环的方式制备的铁基非晶涂层。使涂层表面由未处理涂层的残余拉应力 277 MPa, 变为残余压应力-91 MPa(喷砂强化涂层)和-177 MPa(喷丸强化涂层)。

(2) 经微粒轰击后, 非晶涂层的致密度、结合强度、硬度、弹性模量及摩擦磨损性能等都有所提升。另外, 在相同的试验条件下, 丸粒轰击后产生的残余压应力高于砂粒轰击的, 但是过度的轰击会降低涂层的结合强度和摩擦磨损等性能。

参考文献

- [1] AKIHISA I. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. Acta Materialia, 2000, 48: 279-306.

- [2] INOUE A, TAKEUCHI A. Recent development and application products of bulk glassy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59: 2243-2267.
- [3] INOUE A, SHEN B L. A new Fe-based bulk glassy alloy with outstanding mechanical properties[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16: 2189-2192.
- [4] LIU L, ZHANG C. Fe-based amorphous coatings: structures and properties[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 561: 70-86.
- [5] GUO W M, WU Y P, ZHANG J F, et al. Fabrication and characterization of thermal-sprayed Fe-based amorphous/nanocrystalline composite coatings: An overview[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2014, 23(7): 1157-1180.
- [6] WANG Y, XING Z Z, LUO Q, et al. Corrosion and erosion-corrosion behavior of activated combustion high-velocity air fuel sprayed Fe-based amorphous coatings in chloride-containing solutions[J]. *Corrosion Science*, 2015, 98: 339-353.
- [7] CHENG J B, LIU D, LIANG X B, et al. Wear behaviors of arc-sprayed FeBSiNb amorphous coatings[J]. *Tribology Letters*, 2015, 60(22): 1-7.
- [8] CHENG J B, LIANG X B, XU B S. Effects of crystallization on the corrosion resistance of arc-sprayed FeBSiNb coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2014, 23(3): 373-379.
- [9] MORIDI A, HASSANI-GANGARAJ S M, VEZZU S, et al. Fatigue behavior of cold spray coatings: the effect of conventional and severe shot peening as pre-/post-treatment[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 283: 247-254.
- [10] KARAOGLANLI A C, DOLEKER K M, DEMIREL B, et al. Effect of shot peening on the oxidation behavior of thermal barrier coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 354: 314-322.
- [11] JUNIOR G S, VOORWALD H J, VIEIRAL L F, et al. Evaluation of WC-10Ni thermal spray coating with shot peening on the fatigue strength of AISI4340 steel[J]. *Procedia Engineering*, 2010(2): 649-656.
- [12] KUBIAK K, FOUVRY S, MARECHAL A M, et al. Behaviour of shot peening combined with WC-Co HVOF coating under complex fretting wear and fretting fatigue loading conditions[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201: 4323-4328.
- [13] 杜东兴, 刘道新, 孟保利, 等. 喷丸、喷砂与 HVOF WC-17Co 涂层表面完整性对 TC18 钛合金疲劳性能的影响[J]. *航空材料学报*, 2013, 33(5): 13-21.
- DU D X, LIU D X, MENG B L, et al. Effects of surface integrity of shot peening, grit blasting and HVOF sprayed WC-17Co coating on fatigue properties of TC18 titanium alloy[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2013, 33(5): 12-21 (in Chinese).
- [14] ZHANG X H, LIU D X, TAN H B, et al. Effect of TiN/Ti composite coating and shot peening on fretting fatigue behavior of TC17 alloy at 350 °C[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203: 2315-2321.

(责任编辑: 陈茜)