

高速电弧喷涂 FeNiCrBSiNbW 非晶涂层组织结构与力学性能对热处理温度的响应^{*}

林尽染

(南京农业大学工学院 南京 210031)

摘要: Fe 基非晶涂层因较高的性价比、良好的耐蚀性而广泛应用于众多工业领域,但其在高温环境下的使役性能会因微观结构的变化而发生改变。为了探讨 Fe 基非晶涂层组织结构与力学性能对热处理温度的响应,利用高速电弧喷涂技术制备 FeNiCrBSiNbW 非晶涂层,随后对其进行不同温度热处理,获得三种具有不同组织结构的涂层。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、能谱仪、差示扫描量热仪、电子万能试验机、显微硬度计、纳米压痕仪对不同热处理温度下涂层的组织结构和力学性能进行表征。结果表明:FeNiCrBSiNbW 涂层中非晶相的晶化过程包括初晶晶化与共晶晶化;随着热处理温度的升高,涂层的非晶相含量、孔隙率、结合强度与断裂韧性逐渐降低,而涂层的硬度与弹性模量不断增大。研究成果对调控高速电弧喷涂 Fe 基非晶涂层的组织结构与力学性能有一定的指导意义。

关键词: 高速电弧喷涂; Fe 基非晶涂层; 热处理温度; 组织结构; 力学性能

中图分类号: TG174

Response of Microstructure and Mechanical Property of High Velocity Wire Arc Sprayed FeNiCrBSiNbW Amorphous Coating to Annealing Temperature

LIN Jinran

(College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China)

Abstract: Fe-based amorphous coating is widely used due to its cost-effective and good corrosion resistance, but its high temperature performance is affected by the variation of the microstructure. In order to investigate the response of microstructure and mechanical property of Fe-based amorphous coating to annealing temperature, FeNiCrBSiNbW amorphous coatings are prepared by high velocity wire arc spraying, and then three coatings with different microstructures are obtained by annealing treatment at different temperatures. Microstructure and mechanical property of the as-sprayed and annealed FeNiCrBSiNbW coatings are characterized by means of XRD, SEM, EDS, DSC, electronic universal testing machine, microhardness tester and nanoidenter. The results show that the crystallization process of amorphous phase in FeNiCrBSiNbW coating includes primary crystallization and eutecticum crystallization. With increasing annealing temperature, the FeNiCrBSiNbW coatings show reductions in amorphous content, porosity, bond strength and fracture toughness, and increase in hardness and elasticity modulus. The research result has a guiding significance to regulate the microstructure and mechanical property of arc-sprayed Fe-based amorphous coating.

Keywords: high velocity wire arc spraying; Fe-based amorphous coating; annealing temperature; microstructure; mechanical property

^{*} 国家自然科学基金(52109091)和江苏省自然科学基金资助项目(BK20210409)。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China(52109091) and Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20210409).
20210731 收到初稿,20210910 收到修改稿

0 前言

Fe 基非晶合金由于其体系中 Fe 自然资源丰富、材料成本低,且具有优异的力学性能、磁学性能和耐腐蚀性能,成为材料研究者关注的重点^[1-2]。然而,传统制备 Fe 基非晶合金的方法对设备及工艺要求严苛、生产成本较高,并且制得的非晶合金在尺寸及维度方面均受到限制,因此缩小了 Fe 基非晶合金在工业领域的应用范围^[3]。通过制备 Fe 基非晶合金涂层可以有效解决尺寸及制备成本等方面的问题,从而突破 Fe 基非晶合金应用的瓶颈。热喷涂技术作为一种快速加热、快速冷却的表面工程技术,具有很高的冷却速率,能满足非晶合金形成的外部条件。目前用于制备 Fe 基非晶合金涂层的热喷涂技术有等离子喷涂、超音速火焰喷涂、高速电弧喷涂等^[4-7]。其中,高速电弧喷涂技术具有设备简单高效、成本低、涂层性能优异,以及适宜现场原位施工等优点,是最受重视的热喷涂技术之一^[8]。

高速电弧喷涂 Fe 基非晶合金涂层在热力学上属于亚稳态材料,其内部原子呈现为长程无序状排列,具有较高的自由能,有向稳定态(晶态)转变的趋势;从动力学角度考虑,非晶态的原子从亚稳态转变为稳态晶体需要克服原子重排所需的能量势垒,而这种能量可以通过加热的方式获得^[9]。在较低的温度下,非晶态会发生结构弛豫向能量较低的非晶态转变,结构弛豫表现为拓扑学和成分上短程有序程度的改变。当温度高于初始晶化温度时,原子将获得足够的能量势垒,扩散能力增强,转变为能量更低的亚稳态准晶或平衡态的晶体^[10]。在高温环境下服役时,高速电弧喷涂 Fe 基非晶涂层会发生非晶晶化,其微观结构的变化将导致非晶涂层的各种性能随之发生改变^[11]。因此,对高速电弧喷涂 Fe 基非晶涂层的晶化过程进行深入研究,掌握其组织结构与力学性能对热处理温度的响应显得尤为重要。

本文通过对高速电弧喷涂 Fe 基非晶涂层进行热处理,获得成分相同、组织结构不同的涂层,研究热处理温度对 Fe 基非晶涂层组织结构与力学性能的影响,为拓展 Fe 基非晶涂层的应用范围提供理论支持。

1 试验

1.1 涂层制备

基体材料为 Q235 钢,喷涂前先用丙酮对基材进行超声波清洗以去除表面油污,再用 12 目的白刚玉砂对表面进行粗化处理以增大涂层与基体的结合

力,喷砂处理的角度和气压分别为 90°和 0.7 MPa。喷砂处理后将基体试样固定在自制的夹具上,采用 CD-500 型高速电弧喷涂系统进行喷涂。喷涂材料为自行开发的 $\phi 2$ mm 的 FeNiCrBSiNbW 粉芯丝材,其成分(at.%)为 74.8 Fe、5.1 Ni、14.2 Cr、0.9 B、2.7 Si、1.1 Nb、1.2 W。喷涂过程中采用空气作为压缩气体,喷涂角度约为 90°。喷涂的主要工艺参数如下:电压 36 V,电流 120 A,距离 200 mm,气压 0.7 MPa。

1.2 组织结构表征

喷涂完成后,利用 NETZSCH STA-449 型差示扫描量热仪(升温速率为 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)对涂层的热稳定性进行测试。热处理试验在 SX2-5-12 型箱式电阻炉中进行,试验处理的温度依据热分析试验中所测得的非晶转变温度确定,保温时间为 1 h,随炉冷却。采用 D8-Advanced 型 X 射线衍射仪分析涂层的相结构,通过 MDI Jade5 软件对 XRD 图谱进行拟合,并利用 RIETVELD 方法^[12]对衍射峰强度进行计算得到涂层中非晶相的含量。采用 HITACHI-3400 N 型扫描电子显微镜观察涂层的微观组织,并利用其配套的 EX-250 型能谱仪对涂层进行能谱分析。采用 DT2000 型金相图像分析软件调节图片的灰度值,标定涂层中孔隙的位置,通过计算孔隙区占整个图片面积的比例得出孔隙率。测定孔隙率时,随机选取 15 个不同的区域计算平均值以减小试验误差。

1.3 力学性能测试

参照 GB/T 8642—2002 热喷涂抗拉结合强度的测定标准^[13],在 M-4050 型微机控制电子万能试验机上测得涂层的结合强度。采用维氏压痕法以及 EVANS 和 WILSHAW^[14]提出的断裂韧性计算公式,在 HXD-1000 型显微硬度计上测得涂层的断裂韧性,其中加载力和加载时间分别为 500 g 和 30 s。采用 Agilent Nanoindenter G200 型纳米压痕仪测定涂层的硬度与弹性模量,最大载荷为 20 mN,最大载荷持续时间为 10 s。

2 试验结果与讨论

图 1 是 FeNiCrBSiNbW 涂层在加热速率为 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下测得的 DSC 曲线。如图所示,涂层在 490~630 °C 的温度区间内,可观察到一个对应于固相转变的先吸热后放热的过程,玻璃软化温度在 DSC 曲线上表现为非晶固相区与过冷液相区的分界点^[15]。利用切线法可以得到涂层的玻璃软化温度(T_g)为 494 °C,结晶开始温度(T_x)为 545 °C,放热峰的峰值温度为 604 °C,涂层呈现出一个 51 °C

宽的过冷液相区 (SLR, $\Delta T_x = T_g - T_x$), 与铁基块体非晶合金的过冷液相区宽度 (49~64 °C) 类似^[16], 这表明涂层具有良好的热稳定性。研究表明, 过冷液相区宽的材料通常具有好的非晶形成能力, 特别是对于块体非晶合金而言, 其过冷液相区与非晶形成能力之间具有很强的关联性^[17]。过冷液相在加热过程中存在的温度范围可用于评价非晶态合金的热稳定性, 也为研究合金在玻璃转变过程中的动力学行为提供足够的时间或温度区间。在 DSC 曲线上出现的第二个小放热峰, 其峰值温度为 690 °C, 这可能是由晶化过程中新物相的产生所致。KOSTER 等^[18] 提出, FeB 非晶合金的晶化转变有三种方式, 其中共晶型晶化和多晶型晶化在 DSC 曲线上多表现为一个放热峰, 而初晶型晶化则表现为多个放热峰。由此, 确定了两个热处理温度, 分别为 500 °C 和 600 °C。

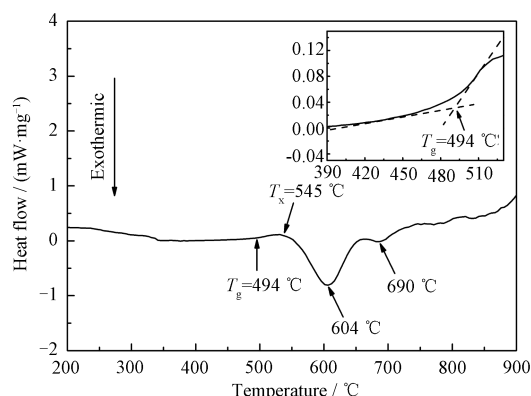


图1 FeNiCrBSiNbW 涂层的 DSC 曲线

Fig. 1 Typical DSC trace of FeNiCrBSiNbW coating

图 2 是 FeNiCrBSiNbW 涂层在喷涂态及不同温度热处理的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出, 喷涂态涂层的 XRD 图谱是一个漫散射峰上叠加了少量的晶体衍射峰, 表明涂层中存在大量的非晶相含量以及少量的纳米晶体。由 DSC 曲线 (图 1) 分析可知, FeNiCrBSiNbW 涂层的晶化开始温度为 545 °C。因此, 在低于晶化温度的 500 °C 进行热处理后, 涂层的 XRD 曲线与喷涂态基本保持一致, 涂层相结构变化较小, 在 $2\theta = 45^\circ$ 附近存在一个宽的漫散射峰, 涂层仍为非晶态, 涂层中的非晶相仅发生了结构弛豫, 而漫散射峰上叠加的晶体峰的峰值有所提高, 说明涂层中的纳米晶尺寸逐渐增大。在高于非晶相晶化温度的 600 °C 进行热处理后, 涂层 XRD 曲线中的漫散射峰宽度变窄, 并且在 2θ 角为 65° 和 83° 附近出现了晶体峰, 说明涂层中的非晶相含量减少, 部分非晶相开始向纳米晶转变, 利用 Jade 软件分析其

结晶相主要为 α -(Fe, Cr) 相。此外, 涂层的 XRD 图谱上出现了一些新的衍射峰, 说明在残余的非晶相中又析出了新的晶体相, 经分析为 Fe_3B 和 Fe_{23}B_6 相。

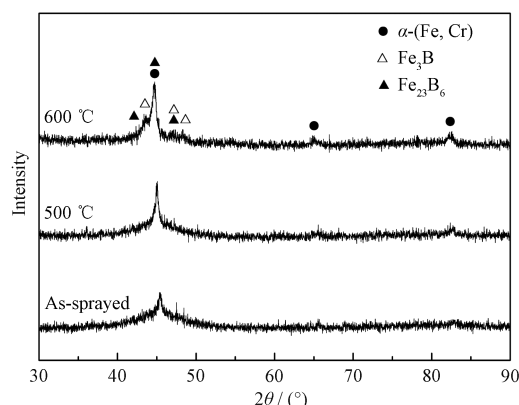


图2 不同温度热处理 FeNiCrBSiNbW 涂层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of as-sprayed and annealed FeNiCrBSiNbW coatings

当材料成分相同时, 在一定程度上可以通过同一相的衍射峰强度来判断晶化相的尺寸大小及晶化数量。衍射峰强度越高, 晶化相数量越多, 晶粒度越大; 衍射峰强度越低, 则晶化相数量越少, 晶粒度越小^[19]。本研究中, 在相同的处理时间下, 随着热处理温度升高, 涂层 XRD 图谱中衍射峰的强度逐渐增强, 说明涂层中的晶体相尺寸变大。结合 DSC 曲线上出现的两个放热峰, 可知 FeNiCrBSiNbW 涂层中非晶相的晶化过程包括两种形式:

(1) α -(Fe, Cr) 的初晶晶化过程, 即非晶相 $\rightarrow$ 非晶相 + α -(Fe, Cr), 这一形式发生在热处理温度较低时, 原子未能获得足够的动能, 难以发生较大范围的移动, 并且扩散速度慢, 导致晶核形成速度低, 抑制了晶化过程的进行。

(2) 共晶晶化转变生成 α -(Fe, Cr) 和 Fe-B 化合物的过程, 即非晶相 + α -(Fe, Cr) $\rightarrow$ α -(Fe, Cr) + Fe_3B + Fe_{23}B_6 + 少量非晶相。这种形式发生在热处理温度较高时, 随着热处理温度升高, 原子动能增加, 扩散速度加剧, 大量晶核不断形成, 晶化加快, 残余的非晶相逐渐转变为金属间化合物。

图 3 为 FeNiCrBSiNbW 涂层在喷涂态及不同温度热处理后的显微组织形貌。从图中可以看出, 经过热处理的涂层显微组织形貌与喷涂态涂层基本相同, 均为由扁平状变形粒子相互搭接堆积而成的层状组织结构, 但是随着热处理温度的升高, 层状组织的界面逐渐变得模糊, 层与层之间的结合更加紧密, 涂层中的孔隙也逐渐减少。此外, 热处理后涂层的层与层之间出现了少量的氧化物薄层。氧化物薄层

出现的原因主要有两个:①涂层的热处理是在普通箱式炉中进行的,没有保护气氛,在加热过程中,暴露在空气中的富 Fe 初生晶体相不可避免地发生氧

化,形成 Fe 的氧化物薄层;②涂层中的层与层界面处往往存在着孔隙及微裂纹,氧气会通过这些缺陷渗透到涂层内部,引起涂层界面处的氧化。

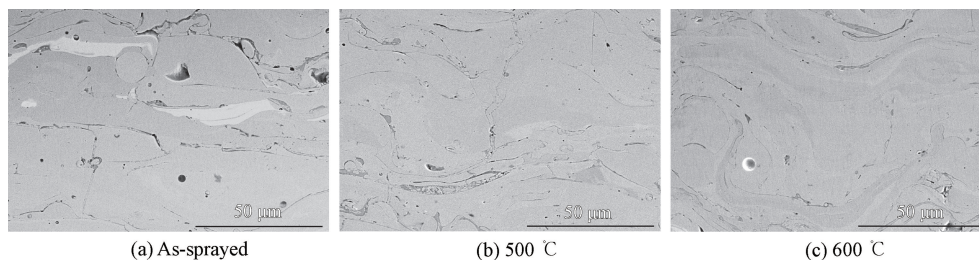


图3 不同温度热处理 FeNiCrBSiNbW 涂层的截面形貌

Fig. 3 SEM images of as-sprayed and annealed FeNiCrBSiNbW coatings

图4是喷涂态及不同温度热处理 FeNiCrBSiNbW 涂层非晶相含量和孔隙率。由图可知,喷涂态涂层的非晶相含量为 87.0%,经过 500 °C 和 600 °C 热处理后涂层中非晶相含量分别为 66.9% 和 28.4%。随着热处理温度的升高,涂层中非晶相含量逐渐减少。当热处理温度从 500 °C 升高到 600 °C 时,涂层中非晶含量急剧降低,结合 DSC 曲线分析,这可能是因为 600 °C 的热处理温度超过了非晶晶化开始温度(545 °C),可以提供给原子足够的动能进行重排,从而快速发生晶化反应。从图4中还可以看出,喷涂态涂层的孔隙率为 1.8%,随着热处理温度升高,涂层孔隙率呈现不断减小的趋势,经过 500 °C 和 600 °C 热处理后涂层的孔隙率分别为 1.61% 和 1.46%。这是由于在热处理过程中涂层内部层与层之间的界面处会产生烧结现象^[20],涂层内部各层状结构之间元素发生扩散,涂层中微小孔洞及裂纹愈合,形成比较致密的结构,从而降低了涂层的孔隙率。

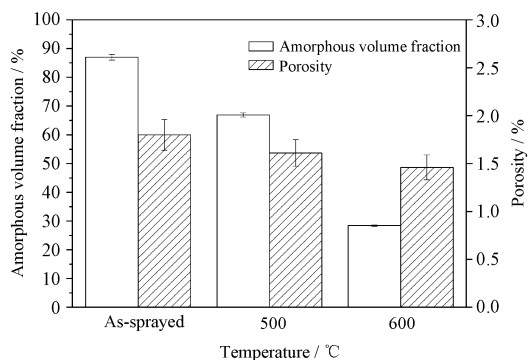


图4 不同温度热处理 FeNiCrBSiNbW 涂层的非晶相含量和孔隙率

Fig. 4 Amorphous phase content and porosity of as-sprayed and annealed FeNiCrBSiNbW coatings

DSC 与 XRD 的分析结果均表明 FeNiCrBSiNbW 涂层在制备过程中形成了非晶相。一方面是由于 FeNiCrBSiNbW 系合金具有高的非晶形成能力,这是非晶相形成的内因;另一方面,单个熔融粒子在喷涂过程中的冷却速率约为 10^5 K/s^[21],为非晶相的形成提供了外部条件。

FeNiCrBSiNbW 合金的高非晶形成能力可以从结构、热力学及动力学角度进行分析。从体系的结构特点方面分析,INOUE、MOLOKANOV 等^[16,22]认为具有高的非晶形成能力及宽的过冷液相区的合金主要组元间的原子半径差要超过 12%。大的原子半径差会使原子间形成紧密无序堆垛,这种结构可以增大固/液界面能,使过冷液相区的合金黏度增大,从而阻碍原子的长程扩散,抑制晶体相的形核、长大。图5是 FeNiCrBSiNbW 合金体系的原子半径与浓度之间的关系曲线,单一的峰出现在基元素 Fe 的原子半径处,峰值两侧的曲线下下降速度特别快,这与其他 Fe 基非晶合金有类似的特征^[23]。同时通过研究目前已有非晶合金的元素组成可以发现,具有高的非晶形成能力的合金体系往往同时包含大原子半径、中原子半径和小原子半径的元素。从图中可以看出,FeNiCrBSiNbW 合金体系包含了大、中、小三种原子半径的元素,原子半径及原子半径差见表1和2,这种元素组成可以形成 POON 等^[24]提出了 M-S-L 型非晶合金的骨架结构,其中 M (majority atom) 代表中等大小的 Fe 原子, S (small atom) 代表小的类金属元素 B 原子, L (large atom) 代表大的难熔金属元素 Nb、W。在构成的骨架原子中,难熔的大原子 Nb、W 具有高的配位数,小的类金属原子则会占据其空隙位置,大小原子间产生强烈的相互作用,并与 Fe 原子形成骨架结构,这种结构的形成一方面会使原子的扩散及原子团的迁移变得困难,降低原子的

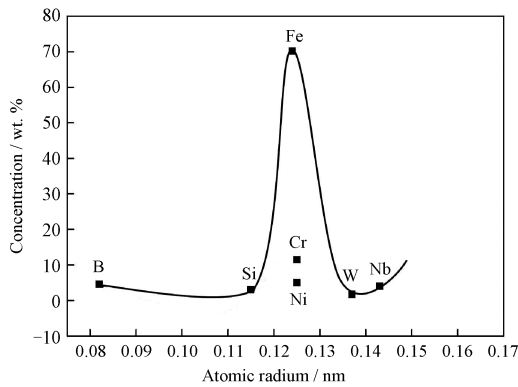


图5 FeNiCrBSiNbW 非晶合金原子浓度与原子半径的关系

Fig. 5 Relationship between concentration and atomic radius in FeNiCrBSiNbW amorphous alloys

有序化程度,另一方面会增强过冷熔体的稳定性,强化非晶结构,进一步抑制晶体相的形核和长大,从而提高非晶形成能力。

从热力学方面来看,若合金体系的吉布斯自由能变化越小,则过冷液体发生晶化的驱动力越小,越易形成非晶。合金体系的过冷液体在发生结晶转变时吉布斯自由能变化(ΔG)的计算公式为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

表1 FeNiCrBSiNbW 合金体系各元素原子半径

Table 1 Atomic radius of the elements in FeNiCrBSiNbW alloy system

Element	Fe	Ni	Cr	B	Si	Nb	W
Atomic radius/nm	0.124	0.125	0.125	0.082	0.115	0.143	0.137

表2 FeNiCrBSiNbW 合金组元间的原子半径差

Table 2 Difference of atomic radius between the components in FeNiCrBSiNbW alloy system

Components of alloy	Fe-B	Fe-Nb	B-Si	B-Ni	B-Nb	B-W	Ni-Nb	Si-Nb	Si-W
Difference of atomic radius/%	33	13	28	34	43	40	13	20	16

表3 FeNiCrBSiNbW 合金组元间的混合热焓

Table 3 Mixing enthalpy values of atomic pairs

Components of alloy	Fe-Cr	Fe-B	Fe-Nb	Fe-Si	Nb-Cr	Nb-Si	Nb-B
Mixing enthalpy values/(kJ·mol ⁻¹)	-1	-11	-16	-18	-7	-31	-39

非晶相的形成不仅要满足热力学条件(即获得低的吉布斯自由能差),还要考虑是否满足动力学条件。从动力学角度来看,非晶相的形成是原子的扩散和重排受到抑制的结果。由经典形核理论^[18]可知,影响非晶形成的重要参数为约化表面张力 α 、约化熔化焓 β 以及液相的粘度 η ,这三个参数与固液界面能、熔化焓变及熔化熵变之间存在着密切的关系。高速电弧喷涂技术是一种快速凝固工艺,一方面,喷涂过程中原子在很短的时间内来不及重排就被冻结成长程无序的非晶态;另一方面,快速凝固

式中, ΔH 为熔化焓, ΔS 为熔化熵, T 为温度。

从 ΔG 的计算公式中可以看出,合金元素之间具有较大的负混合热焓 ΔH 以及较大的混合熵 ΔS ,均有利于非晶相的形成。FeNiCrBSiNbW体系为多组元体系,元素组成的复杂化加剧了系统的混乱状态,增加了系统的熵变,使得液固转变时的吉布斯自由能变化减小。较小的吉布斯自由能差意味着液固转变过程中需要更大的临界形核晶胚尺寸及化学成分起伏,因此降低吉布斯自由能差可以提高非晶形成能力。表3列出了FeNiCrBSiNbW非晶合金体系的组元间的混合热焓值^[25]。由表可知,Nb与合金中其他组元间具有较大的负混合热焓,而大的负混合热焓意味着各组元之间具有较强的吸引力,组元之间的反应将加剧,形成化合物的趋势增强。FeNiCrBSiNbW非晶合金体系中含有七种元素,在过冷液体发生晶化时会有多种化合物同时析出,为了满足化合物形成的条件,各原子在过冷液体中需要进行长距离重排,但是在这种无序高密度堆积的过冷液体中进行方向性的成键及长程原子扩散重排相当困难,抑制了晶体的长大,使合金体系具有较大的非晶形成能力。

工艺使合金具有很高的过冷度,而这将会增加熔体的粘度,增大原子扩散的阻力,有效地抑制晶体的形核和长大,有利于非晶相的形成。

图6是FeNiCrBSiNbW涂层在喷涂态及不同温度热处理后涂层的结合强度和断裂韧性。从图中可以看出,随着热处理温度的升高,涂层结合强度呈现下降的趋势(由喷涂态涂层的53.7 MPa下降至600℃热处理涂层的39.5 MPa)。ZHANG等^[26]研究发现热处理可提高等离子喷涂NiCrAl/Al₂O₃-13wt.%TiO₂涂层的结合强度,是由于热处

理工艺增加了元素在涂层与基体界面处的扩散,使得涂层与基体界面处的机械结合转变为微区冶金结合或冶金结合。图7是 FeNiCrBSiNbW 涂层分别经过 500 °C 和 600 °C 处理后涂层与基体界面处的元素分布情况。由图可知,经过热处理后的涂层与基体界面处均没有观察到元素分布呈现出明显的浓度梯度,这表明元素在界面周围未发生明显的扩散。因此本研究中,热处理对涂层结合强度的提高没有起到一定的促进作用。同时在热处理过程中,涂层发生了相变,相变反应伴随着体积变化,对涂层和基体的整体性造成损伤,降低了体系的结合强度^[27]。

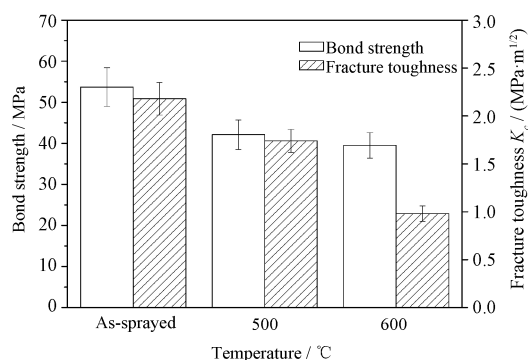


图6 不同温度热处理 FeNiCrBSiNbW 涂层的结合强度和断裂韧性

Fig. 6 Bond strength and fracture toughness of as-sprayed and annealed FeNiCrBSiNbW coatings

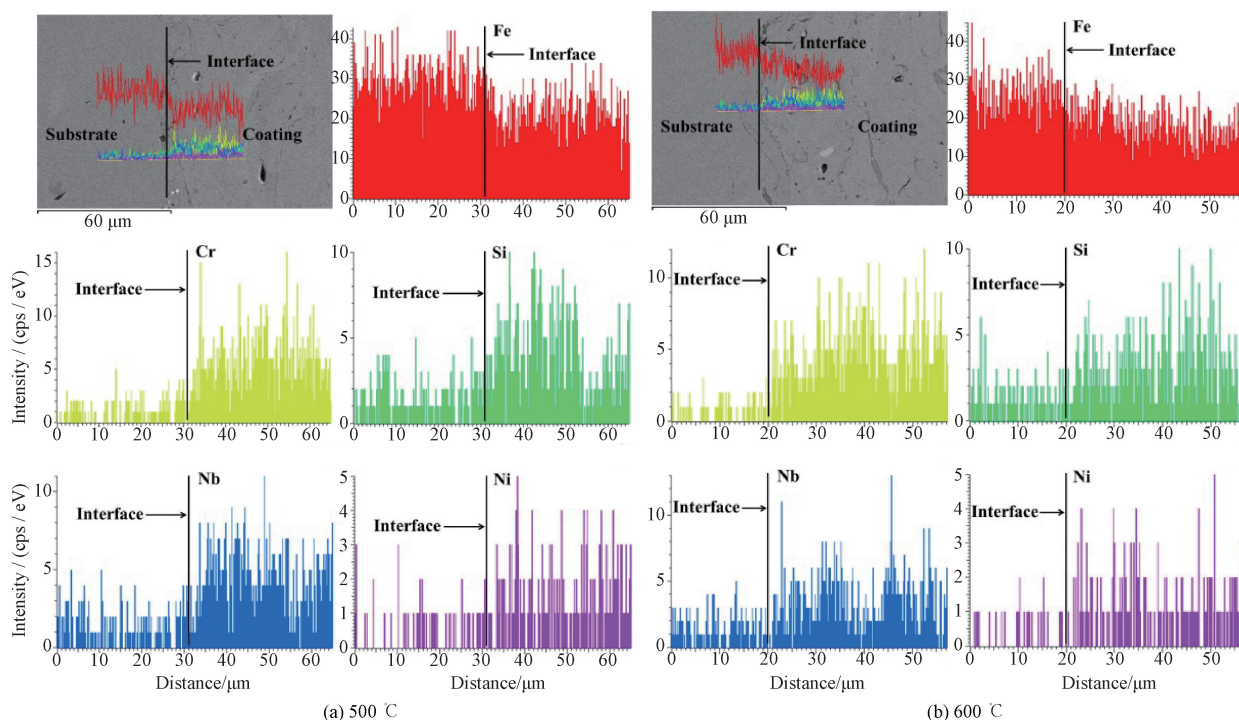


图7 不同温度热处理 FeNiCrBSiNbW 涂层与基体之间界面处的元素分布

Fig. 7 Element distribution at the coating/substrate interface of as-sprayed and annealed FeNiCrBSiNbW coating

从图6中还可以看出,喷涂态涂层的断裂韧性为 $2.18 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,随着热处理温度升高,涂层的断裂韧性随之降低,当温度达到 600 °C 时,涂层的断裂韧性仅为 $0.98 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。非晶合金中存在着一定量的自由体积,外力作用时,非晶合金可以通过内部自由体积的运动和湮灭产生应变,缓解应力,从而使非晶合金保持较高的断裂韧性。非晶合金出现部分晶化后,非晶内部自由体积减少,原子团的尺寸相对较大,并且已有晶体相析出,原子位移的大小和方向都将受到限制,同时已析出的晶体与非晶基体的界面处容易产生高的应力集中,这将增大非晶合金的脆化倾向,使合金的断裂韧性下降。在

FeNiCrBSiNbW 涂层的晶化过程中除了形成纳米晶结构,还生成了氧化物与 Fe-B 脆性亚稳相(即 Fe_{23}B_6),它们也将导致涂层断裂韧性的下降^[28-29]。此外,与喷涂态涂层及 500 °C 热处理涂层相比,600 °C 热处理涂层中晶体相数量增多,晶体与晶体间的界面能高于非晶与晶体间的界面能^[30]。随着晶粒尺寸增大,单位体积内的晶界数量减少,位错滑移的屏障减少,单位长度上可以塞积的位错增多,材料内部应力水平相应提高,这降低了裂纹萌生的抗力,从而使涂层的断裂韧性降低^[31]。

图8是经过不同温度热处理 FeNiCrBSiNbW 涂层在最大载荷为 20 mN 时,获得的纳米压痕位移-

载荷曲线图,包括加载阶段和卸载阶段。从图中可以看出,热处理前后涂层的加载、卸载曲线均没有重合,且具有非线性特征,卸载过程中只恢复了部分弹性变形,说明在压痕条件下均发生了塑性变形。塑性变形的大小可以用最大残留位移(d_n)来表征,即卸载曲线与横坐标的交点到零点之间的距离^[32]。 d_n 越大,则变形回复值越小,永久变形量越大。随着热处理温度的升高,涂层的最大位移、残余位移以及由加载曲线与卸载曲线所围成的面积均逐渐减小,其中 d_n 由喷涂态涂层的 146 nm 减小至 600 °C 热处理涂层的 105 nm,表明涂层在加载过程中的塑性变形量减小,抗变形能力更强。从图中还可以看到,随着热处理温度的不断升高,涂层载荷-位移曲线上的锯齿流变现象(表现为加载曲线上微小的波动)逐渐减弱,这主要是由于涂层内部孔隙等缺陷的减少与微观结构分布的均匀性增加。

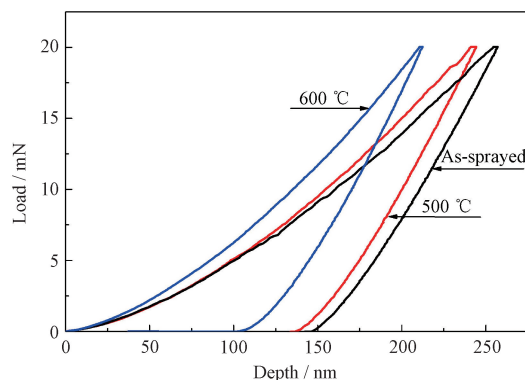


图8 不同温度热处理 FeNiCrBSiNbW 涂层的
纳米压痕位移-载荷曲线

Fig. 8 Load-displacement curves of nanoindentation for the as-sprayed and annealed FeNiCrBSiNbW coatings

锯齿流变现象的出现和涂层的内部结构有关。电弧喷涂涂层是由熔融或半熔颗粒快速凝固、高速撞击基体材料铺展而得到,涂层往往呈现出包含未铺展开的粒状熔滴颗粒以及孔隙、裂纹等缺陷的扁平状或片层状结构,而这种片层状组织特征导致了涂层在平行于和垂直于基体方向上的各向异性性质。当纳米压痕仪的压头打在涂层缺陷处时,压痕具有较高的不稳定性,从而使位移-载荷曲线中出现锯齿流变的特征。经过热处理后,涂层内部的孔隙、裂纹等缺陷减少,使得压痕的不稳定性大大降低,在位移-载荷的曲线表现出平滑的特征。因此,涂层载荷-位移曲线上出现的锯齿流变现象是涂层内部微观结构中的相变、应力、颗粒熔化状况、扁平效果、缺陷等因素协同作用的结果。

根据 OLIVER-PHARR 方法^[33] 计算得出不同热处理温度下涂层的纳米压痕硬度和弹性模量如图 9 所示。从图中可以看出,喷涂态涂层的硬度为 13.6 GPa,弹性模量为 188.9 GPa,经过 500、600 °C 热处理后,涂层的硬度分别为 14.7、18.9 GPa,弹性模量分别为 210.2、265.9 GPa。涂层的硬度与弹性模量均随热处理温度的上升而增大。本研究的 XRD 分析表明,经过 500 °C 热处理的涂层没有发生明显的晶化现象,涂层仍以非晶态为主,内部原子在加热过程中只进行了小范围的重排,降低了涂层在喷涂过程中产生的残余应力^[34],从而使硬度得到了相应的提高。但是,由于非晶合金涂层的结构弛豫过程所引起的这种变化十分有限,因此该温度热处理对涂层硬度的影响并不显著。当热处理温度升高到 600 °C 时,涂层中生成了 Fe_{23}B_6 和 Fe_3B 的硼化物相,硼化物相具有较高的硬度^[28],对涂层硬度的提高起到了一定的促进作用。非晶相的结构为长程无序,但在微观尺度范围内存在近程有序的团簇,这些团簇的存在导致了非晶相中不同团簇间的原子堆积紧密程度与团簇内部原子堆积紧密程度不同,使得非晶中原子不能完全紧密堆积而产生空穴,即自由体积^[35]。随着热处理进行,非晶中的自由体积的减少^[36],自由体积作为非晶相变形时的流动介质,其数量的减少导致变形过程中试样黏度增加,从而提高了非晶合金抵抗变形的能力,使得涂层的弹性模量增大。

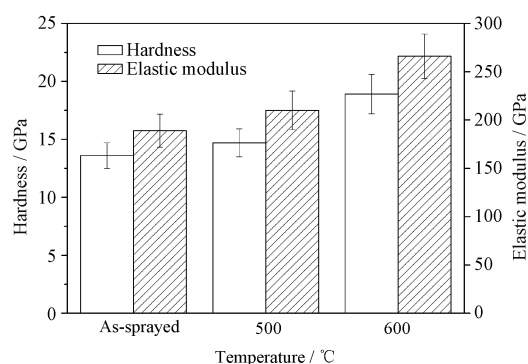


图9 不同温度热处理 FeNiCrBSiNbW 涂层的
纳米压痕硬度和弹性模量

Fig. 9 Hardness and elastic modulus of as-sprayed and annealed FeNiCrBSiNbW coatings

3 结论

研究了高速电弧喷涂 FeNiCrBSiNbW 非晶涂层组织结构及力学性能与热处理温度之间的关系,从热处理过程中涂层微观组织变化规律解释了不同热

处理涂层力学性能的变化趋势,为调控 Fe 基非晶涂层的组织结构与力学性能提供了理论依据。主要结论如下:

(1) FeNiCrBSiNbW 非晶涂层的玻璃软化温度为 494 ℃,结晶开始温度为 545 ℃,过冷液相区宽度为 51 ℃,具有良好的热稳定性。随着热处理温度的升高,涂层中的非晶相含量与孔隙率逐渐降低。

(2) FeNiCrBSiNbW 涂层中非晶相的晶化过程包括初晶晶化与共晶晶化;经过 600 ℃ 热处理后,FeNiCrBSiNbW 涂层主要由 α -(Fe, Cr)、 Fe_3B 和 Fe_{23}B_6 组成。

(3) FeNiCrBSiNbW 涂层的结合强度与断裂韧性随着热处理温度的升高而逐渐降低;随着热处理温度的升高,涂层的硬度与弹性模量不断增大,且涂层载荷-位移曲线上的锯齿流变现象逐渐减弱。

参 考 文 献

- [1] INOUE A, SHEN B L, CHANG C T. Super-high strength of over 4 000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ system[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52: 4093-4099.
- [2] SHEN B L, CHANG C T, ZHANG Z F, et al. Enhancement of glass-forming ability of FeCoNiBSiNb bulk glassy alloys with super high strength and good soft-magnetic properties [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102: 023515.
- [3] PANG S J, ZHANG T, ASAMI K, et al. Synthesis of Fe-Cr-Mo-C-B-P bulk metallic glasses with high corrosion resistance[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50: 489-497.
- [4] 谭礼明, 杨凯, 袁建辉, 等. Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层的非等温晶化动力学[J]. *中国表面工程*, 2019, 32(4): 141-150.
TAN Liming, YANG Kai, YUAN Jianhui, et al. Kinetics of non-isothermal crystallization of Fe-Cr-Mo-B-C-P amorphous alloy coatings [J]. *China Surface Engineering*, 2019, 32(4): 141-150. (in Chinese)
- [5] 孙丽丽, 王尊策, 王勇. AC-HVAF 热喷涂非晶和金属陶瓷涂层在压裂液中的冲蚀行为[J]. *中国表面工程*, 2018, 31(1): 131-139.
SUN Lili, WANG Zunce, WANG Yong. Erosion-corrosion mechanism of AC-HVAF sprayed amorphous and cermet coatings in hydraulic fracturing fluid [J]. *China Surface Engineering*, 2018, 31(1): 131-139. (in Chinese)
- [6] ZHANG B S, CHENG J B, LIANG X B. Effects of Cr and Mo additions on formation and mechanical properties of arc-sprayed FeBSiNb-based glassy coatings[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, 499: 245-251.
- [7] 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 Junchao, LIANG Xiubing, CHEN Yongxiong, et al. Particle bombardment strengthen on properties of arc-sprayed Fe-based amorphous coating[J]. *China Surface Engineering*, 2017, 30(5): 126-132. (in Chinese)
- [8] 徐滨士. 表面工程的理论与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2010.
XU Binshi. Theories and technologies on surface engineering [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2010. (in Chinese)
- [9] 赵冠琳, 刘树帅, 吴东亭, 等. 非晶 Ni-Mo-P 镀层微观组织结构演变对耐蚀性的影响[J]. *中国表面工程*, 2020, 33(6): 93-99.
- ZHAO Guanlin, LIU Shushuai, WU Dongting, et al. Influence of microstructure evolution on corrosion resistance of amorphous Ni-Mo-P coating[J]. *China Surface Engineering*, 2020, 33(6): 93-99. (in Chinese)
- [10] 戴道生, 韩汝琪. 非晶态物理[M]. 北京: 电子工业出版社, 1984.
DAI Daosheng, HAN Ruqi. Amorphous physics [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 1984. (in Chinese)
- [11] CHENG J B, LIANG X B, XU B S. Devitrification of arc-sprayed FeBSiNb amorphous coatings: Effects on wear resistance and mechanical behavior[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 235: 720-726.
- [12] BARICCO M, ENZO S, BASER T A, et al. Amorphous/nanocrystalline composites analysed by the rietveld method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 495: 377-381.
- [13] 中华人民共和国国家标准. GB/T 8642—2002 热喷涂抗拉结合强度的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
The National Standard of the People's Republic of China. GB/T 8642—2002 Thermal Spraying—Determination of Tensile Adhesive Strength[S]. Beijing: China Standards Press, 2002.
- [14] EVANS A G, WILSHAW T R. Quasi-static solid particle damage in brittle solids—I. Observations analysis and implications[J]. *Acta Metallurgica*, 1976, 24(10): 939-956.
- [15] WISANRAKKIT G, GILLHAM J K. The glass transition temperature (T_g) as an index of chemical conversion for a high- T_g amine/epoxy system: Chemical and diffusion-controlled reaction kinetics[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, 41(11-12): 2885-2929.
- [16] INOUE A, TAKEUCHI A, ZHANG T. Ferromagnetic bulk amorphous alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998, 29: 1779-1793.
- [17] WANG W H, BAO Z X, LIU C X, et al. Equation of state of $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12}.5\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22}.5$ bulk metallic glass[J]. *Physical Review B*, 2000, 61: 3166-3169.
- [18] KOSTER U, HEROLD U. Glassy metals I [M]. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1981.
- [19] 傅斌友. 含非晶涂层制备及其晶化规律研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2009.
FU Binyou. A study of crystallization behavior of amorphous containing coating [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2009. (in Chinese)

- [20] LEE C H, MIN K O. Effects of heat treatment on the microstructure and properties of HVOF-sprayed Ni-Cr-W-Mo-B alloy coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 132: 49-57.
- [21] NEWBERY A P, GRANT P S, NEISER R A. The velocity and temperature of steel droplets during electrical arc spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 195: 91-101.
- [22] MOLOKANOV V V, PETRZHIK M I, MIKHAILOVA T N, et al. Formation of bulk (Zr, Ti)-based metallic glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 250-252: 560-565.
- [23] SENKOV O N, MIRACLE D B. Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys [J]. Materials Research Bulletin, 2001, 36: 2183-2198.
- [24] POON J S, SHIFLET G J, GUO F Q, et al. Glass formability of ferrous-and aluminum-based structural metallic alloys [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 317: 1-9.
- [25] DE BOER F R, BOOM R, MATTENS W C M, et al. Cohesion in metals: Transition metal alloys [M]. Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, 1988.
- [26] 张晶晶. 等离子喷涂 NiCrAl/Al₂O₃-13wt.%TiO₂ 涂层体系结合及评价方式的研究[D]. 南京: 河海大学, 2013.
- ZHANG Jingjing. Adhesion property and evaluation of plasma sprayed NiCrAl/Al₂O₃-13wt.% TiO₂ coating system [D]. Nanjing: Hohai University, 2013. (in Chinese)
- [27] RICHARD C S, BERANGER G, LU J, et al. The influences of heat treatments and interdiffusion on the adhesion of plasma-sprayed NiCrAlY coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 82: 99-109.
- [28] GUO S F, LIU L, LI N, et al. Fe-based bulk metallic glass matrix composite with large plasticity [J]. Scripta Materialia, 2010, 62: 329-332.
- [29] XU J, RAMAMURTY U, MA E. The fracture toughness of bulk metallic glasses[J]. JOM, 2010, 62(4): 10-18.
- [30] INOUE A, WANG X M. Bulk amorphous FC20 (Fe-C-Si) alloys with small amounts of B and their crystallized structure and mechanical properties [J]. Acta Materialia, 2000, 48: 1383-1395.
- [31] THAKUR L, ARORA N. A study on erosive wear behavior of HVOF sprayed nanostructured WC-CoCr coatings[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2013, 27 (5): 1461-1467.
- [32] 李春燕, 寇生中, 胡勇, 等. Cu 基块状非晶晶化过程的微区变形及力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(10): 1586-1591.
- LI Chunyan, KOU Shengzhong, HU Yong, et al. Deformation and mechanical properties of Cu-based bulk metallic glasses during crystallization[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(10): 1586-1591. (in Chinese)
- [33] PHARR G M, OLIVER W C, BROTZEN F R. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area and elastic modulus during indentation [J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(3): 613-617.
- [34] PARK S Y, KIM M C, PARK C G. Mechanical properties and microstructure evolution of the nano WC-Co coatings fabricated by detonation gun spraying with post heat treatment[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 449-451: 894-897.
- [35] 卢博斯基. F E. 非晶态金属合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989.
- LUBORSKY F E. Amorphous metal alloys [M]. Beijing: Metallurgic Industry Press, 1984. (in Chinese)
- [36] BEUKEL V D A, SIETSMA J. The glass transition as a free volume related kinetic phenomenon [J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1990, 38(3): 383-389.

作者简介: 林尽染(通信作者), 女, 1987 年出生, 博士, 讲师。主要研究方向为材料表面技术。
E-mail: linjinran@njau.edu.cn