

超音速火焰喷涂 Fe 基非晶/纳米晶涂层的组织性能特征

王翠玲¹, 吴玉萍², 张 萍³

(1. 山东科技大学 材料学院, 山东 青岛 266510; 2. 东南大学 材料系, 江苏 南京 210096; 3. 河海大学 材料系, 江苏 南京 210098)

摘 要: 采用超音速火焰喷涂设备制备了 Fe 基非晶/纳米晶涂层, 采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、显微硬度计等对涂层的微观形貌、结构特征及显微硬度进行了研究。涂层由变形带状粒子、未熔颗粒及少量孔隙组成, 涂层致密。由于该方法的冷却速度高, 涂层中形成了非晶, 后续涂层的加热使部分非晶转变为纳米晶。涂层的显微硬度平均为 1 084 HV_{0.2}, 明显高于基体; 靠近涂层的基体表面产生了加工硬化。

关键词: 超音速火焰喷涂; 非晶; 纳米晶

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)02-0019-04

Microstructure and Properties of HVOF Sprayed Fe-based Amorphous and Nano-crystalline Coating

WANG Cui-ling¹, WU Yu-ping², ZHANG Ping³

(1. Department of Material Science and Technology, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510; 2. Department of Material Science and Technology, Southeast University, Nanjing 210096; 3. Department of Material Science and Technology, Hohai University, Nanjing 210098)

Abstract: Fe-based amorphous and nano-crystalline coating was prepared by HVOF spraying method. The microstructure, morphology as well as micro-hardness of Fe-based coating were investigated by XRD, SEM, TEM and micro-hardness instruments. The compact layer was composed of deformed banded particles, unmelted particles and few pores. Because of high cooling rate, the amorphous structure was formed in the coating. The subsequent heating made amorphous structure to transform into nano-crystalline. The average micro-hardness of coating reached 1 084 HV_{0.2}, higher than that of the substrate. Work-hardening occurred in the substrate close to the coating.

Key words: HVOF; amorphous; nano-crystal

0 引 言

超音速火焰喷涂 (HVOF) 是 20 世纪 80 年代兴起的一种新兴的热喷涂技术, 它的出现给热喷涂技术注入了新的活力。超音速火焰喷涂所得涂层硬度、强度高、抗磨损性好, 孔隙率低, 涂层与基体结合强度高优点, 使得该技术在热喷涂领域占有相当重要的地位。一开始应用于航空航天领域的飞机发动机零部件, 现已广泛应用于石油、化工、冶金、汽车和生物医药等领域。

超音速火焰喷涂是靠提高粒子飞行速度 (即具有高的动能) 来提高涂层质量的, 喷涂颗粒的速度

可达到音速的 4~5 倍, 而且火焰温度比较低 (3 000 °C 左右)。以上特点导致了所得涂层具有高的结合强度和密度, 同时氧化物的含量也较少。

超音速火焰喷涂涂层的形态具有多样性, 性能复杂。文中采用 JP5000 超音速火焰喷涂设备制备了 Fe 基非晶/纳米晶涂层, 并对涂层的组织结构与性能进行了研究, 为涂层的应用奠定了基础。

1 试验材料及方法

选用了一种铁基合金粉末作为喷涂原料, 喷涂粉末元素含量见表 1。

该合金粉末用惰性气氛雾化法生产, 粉末呈圆球形或椭球形, 表面光滑, 具有很好的流动性, 粉末颗粒尺寸和形态符合超音速火焰喷涂要求。

收稿日期: 2004-11-29; 修回日期: 2005-01-05

作者简介: 王翠玲(1979-), 女(汉), 山东济宁市人, 硕士生。

表 1 铁基粉末的化学成分(质量分数)

Table1 Chemical composition of Fe- based powder						
喷涂材料	质量分数 / %					粒度/ μm
	Cr	Si	Mn	B	Fe	
铁基合金粉末	44.7	1.98	0.08	2.97	余	15~45

采用的喷涂设备为 TAFA 公司生产的 JP5000, 该系统以航空煤油为燃气, 氧气为助燃气, 氩气为送粉气, 喷涂制备工艺参数见表 2。基材为不锈钢, 表面用丙酮清洗, 然后进行喷砂粗化, 再进行喷涂。

表 2 超音速火焰喷涂工艺参数

Table2 Parameters of HVOF spraying	
参数	数值
氧气流量 / (m^3/min)	0.944
煤油流量 / (L/h)	23
喷涂距离 / mm	380
氩气流量 / (L/min)	10.5
送粉量 / (r/min)	5.5
喷枪移动速度 / (mm/s)	500

用上海产 HXD-1000TC MICROHARDNESS TESTER 测量涂层的显微硬度, 所加载荷 200 g, 保持时间为 15 s。试样组织显示用王水, 在 XJG-05 金相显微镜和荷兰飞利浦的 siron 型扫描电镜下进行组织观察和拍照。用日本岛津 XD-3A 型 X 射线衍射仪(XRD)对涂层的相结构和非晶化状况进行研究。

沿涂层的垂直方向截取样品制成金相试样, 沿喷涂的平行方向线切割切取 0.5 mm 薄片, 机械减薄至 0.1 mm, 再用离子减薄仪减薄制成 TEM 试样, 在 JEM-2000EX 型透射电镜上观察涂层的显微组织特征。

2 试验结果与分析

2.1 涂层的相结构

图 1 是涂层和喷涂粉末的 X 射线衍射图谱, 可见涂层和粉末中都出现了表征非晶相的漫散射包, 两条曲线的形状基本一致, 涂层的衍射峰更为宽化 ($2\theta = 45^\circ, 65^\circ$ 时), 这表明涂层的非晶化程度比

原始粉末更高, 而且没有发生明显的相的转变。涂层非晶相含量较多, 提示试验所选用的超音速火焰喷涂工艺与粉末能制备出高非晶含量的涂层。

资料表明, 由半径不同的原子构成的一个比较紧密的无序堆积, 将导致自由体积的减少, 流动性和扩散系数的减小, 即增强了非晶态的形成与稳定。类轻金属的含量增加也会增强非晶的形成与稳定性, 增加合金中的组元数目可以降低熔点, 使合金成分处于共晶点附近, 更容易形成非晶态^[1]。查元素原子半径表得, 以下原子的原子半径为: Fe:1.24, Cr:1.27, Si:1.34, Mn:1.32, B:0.95, 这种半径不同的金属-类金属的原子组合使粉末具有高的非晶形成能力。喷涂过程中熔液粘度较大, 基体对熔液的冷却速度极快, 可达 10^6 m/s , 元素的长程扩散受到抑制, 短程有序被保留下来, 形成无序堆积的凝固状态, 即非晶态。

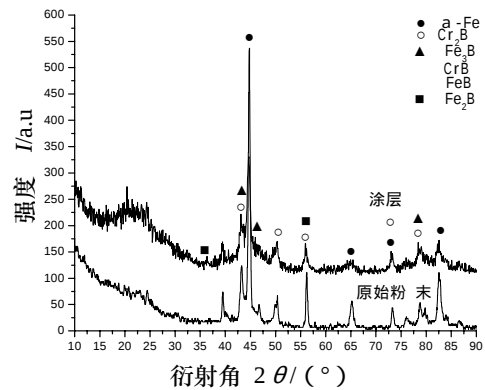


图 1 Fe 基涂层与喷涂粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Fe- based coating and spraying powder

涂层中形成了硼的化合物 Cr_2B 、 Fe_3B 、 FeB , 还有少量的 CrB 、 Fe_2B 存在。Fe、Cr 同为过渡族金属, 硼为类金属, 异类原子间的化学相互作用较同类原子强, 异类原子优先形成原子对, 这些亲和力和较强的元素结合而形成硼的化合物^[2]。这些硼化物为硬质相, 具有高的熔点和硬度, 这对于提高涂层的整体硬度和耐磨性是非常有利的, 能够延长工件的使用寿命。A.Rabie 在文献^[3]中提到涂层中有铁的氧化物夹杂、氧化物薄层存在, 这些氧化物具有低的断裂韧性, 是裂纹产生和扩展的发源地, 大大降低涂层的综合性能。在试验的涂层中未发现有氧化物存在, 这表明所制备的涂层中的氧化物含量非常少, 以致于在 XRD 中显示不出来。资料表明涂层中

氧化物的含量是随着焰流温度的升高而增加^[4]。由于超音速火焰的温度较低(比等离子喷涂的温度要低 10 000 ℃),颗粒处于熔化或半熔化状态,而且颗粒的飞行速度快致使颗粒在空气中暴露时间短,大大减少了颗粒与空气中的氧接触时间。超音速火焰喷涂的主要贡献就是在提高涂层硬度、强度、密度的同时大大降低氧化物的含量。

2.2 涂层的组织形貌特征

经过喷枪 15 道扫描后,得到了厚度约为 0.25 mm 的涂层。图 2 为涂层在光镜下的微观形貌,涂层呈现层状结构,每层大概 15~20 μm,而且涂层各区域的组织均匀一致,涂层由变形良好的带状粒子、少量未变形的球形颗粒、疏松和孔隙组成。涂层非常致密,颗粒间结合良好,见图 3。粒子在喷枪内被火焰加热到半熔化状态,然后加速,当达到基材表面时,粒子与基材高速碰撞,粒子将高的动能转化为热能,将基体表层熔化,然后粒子急剧变形并与基体的粗糙表面机械啮合,多层变形带状粒子相互搭接,堆积形成涂层。

涂层中含有一些孔隙,导致孔隙形成的因素较多,主要是喷涂粒子的相互搭接堆积与熔融粒子的体积收缩,以及喷涂时溶解于熔融粒子中的气体在涂层冷却至室温后的析出等^[5]。用图像分析仪测试其孔隙率在 1 % 左右。JP5000 超音速火焰喷涂设备喷涂颗粒的飞行速度可达 1 000~1 200 m/s,高的颗粒飞行速度会使涂层中颗粒之间的连接更加紧密,从而减小了孔隙率,增强了层与层之间的结合。资料表明等离子喷涂的涂层孔隙率在 1 %~10 %,超音速火焰喷涂的涂层孔隙率在 1 %~5 %,电弧喷涂的涂层孔隙率在 2 %~15 %^[6]。由此看来超音速火焰喷涂所得涂层具有高的致密性,这一点是其它常规喷涂方法所不能达到的。试验结果充分证实了这一点。

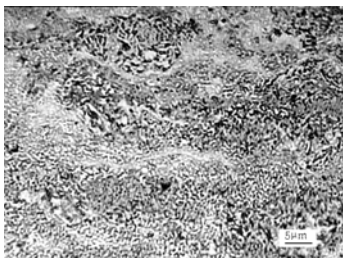


图 2 涂层的光镜形貌

Fig.2 Optical micrograph of Fe-based coating

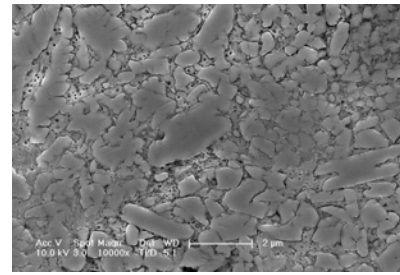


图 3 涂层的 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphology of Fe-based coating

图 4 是涂层的 TEM 图像,可见在块状化合物与无任何衬度的非晶交界处发生固态相变,生成了细小的纳米颗粒,在非晶相内部也有纳米晶生成。由于非晶态在热力学上是一种亚稳状态,其自由能比相应的晶体高,在一定的条件下,有降低能量转变成晶体的趋势。在喷涂过程中,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的晶核而生长成纳米晶。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。一些细小而弥散的金属间化合物如硼化物也可以作为非均匀形核质点,进而形成纳米晶。所形成的纳米晶非常细小,颗粒尺寸在 5~10 nm。这种高度弥散的金属间化合物、细小的纳米晶与具有较高韧性的非晶相复合组织,有利于提高涂层的力学性能^[7]。

图 5 是 α-Fe 的选区电子衍射图。衍射花样是由中心较宽的晕及漫散的环组成,这是非晶态的典型特征,同时在漫散的非晶衍射环上还分布有一系列小的 α-Fe 多晶衍射斑点。由图 4 与图 5 可见,试验所得涂层是非晶、多晶和金属间化合物组成的混合涂层,并且多晶的晶粒为纳米级。



图 4 涂层中的非晶和纳米晶
Fig.4 Amorphous and nanocrystalline structures of coating



图 5 涂层的选区电子衍射花样
Fig.5 Electron diffraction of the coating

2.3 涂层的显微硬度

采用显微硬度计对涂层和基体的显微硬度进行测试,得到如图 6 所示的硬度分布曲线。由曲线看出:涂层的硬度明显高于基体,而且涂层内各处的硬度比较均匀,平均能达到 $1\ 084\text{ HV}_{0.2}$,由涂层与基体的结合面向基体硬度呈现梯度变化,靠近涂层的基体硬度可达 $511\text{ HV}_{0.2}$,而基体内部只有 $285\text{ HV}_{0.2}$ 。

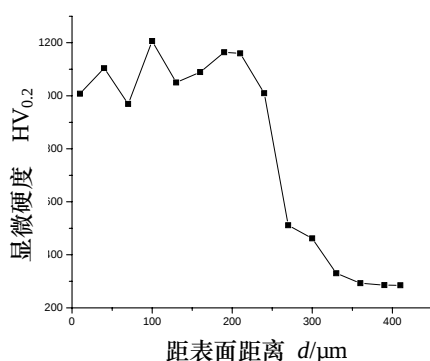


图 6 显微硬度变化图

Fig.6 Micro-hardness of coating and substrate

涂层的高硬度是由以下几个方面决定的:①非晶相内金属原子的排列是无序的,它不存晶界、缺陷、偏析等,表现出各向同性,在化学上有高度的均匀一致性,因此它具有高的硬度、强度及优异的耐磨性^[8,9];②纳米粒子几乎是不含内部缺陷的完美晶体,在非晶相切变时,纳米粒子有效阻碍位错的运动,提高强度。由于晶粒尺寸如此之小,因而材料特性发生质的变化,与一般的晶体材料相比,具有优良的力学性能。③高的粒子飞行速度使涂层紧密堆积,孔隙和疏松较少。④硼化物硬质相的形成对涂层硬度的提高起着非常重要的作用。

靠近结合面的基体硬度呈梯度变化,可认为是由于基体产生了加工硬化现象。喷涂过程中,粒子以极高的速度撞击基体,使基体产生了塑性变形。在塑性变形过程中,随着内部组织的变化,基体的机械性能也产生明显的变化,强度、硬度增加,而塑性、韧性下降。因此基体靠近结合部位的硬度要高于内部。并且随着变形程度的递减,硬度也呈下降的趋势。

3 结 论

(1) 超音速火焰喷涂 Fe 基合金粉末可以形成组织致密的涂层,涂层呈层状,孔隙较少。此方法在改善涂层的强度方面是完全可行的。

(2) 涂层由非晶、 α -Fe 纳米晶及硼化物组成。非晶相在后续涂层的加热和结晶潜热的作用下,分解形成纳米晶,纳米晶尺寸在 $5\sim 10\text{ nm}$ 。

(3) 显微硬度测试表明涂层的硬度明显高于基体,能达到 $1\ 084\text{ HV}_{0.2}$,涂层的显微硬度分布较均匀,而基体的显微硬度呈现梯度变化。

参考文献:

- [1] 曹茂盛,徐群,等.材料合成与制备方法[M].哈尔滨工业大学出版社,2001,8: 61.
- [2] 吴玉萍.压缩弧光等离子束熔覆层中晶相与非晶相[J].材料热处理学报,2002,23(1):11-14.
- [3] Rabiei A, Mumn D R, et al. Microstructure, deformation and cracking characteristics of thermal spray ferrous coatings [J]. Material Science and Engineering, 1999 A(269):152-165.
- [4] YANG Zhongyuan. Influences of gas flow rates on melting of particles of HVOF sprayed CoCrW coating and coating properties [J]. Rare Metals, 2004, 23(1): 53-58.
- [5] 向兴华,穆晓冬,刘正义. Fe 基非晶合金涂层的等离子喷涂形成特征 [J]. 焊接学报, 2003,4(1):48-52.
- [6] 徐滨士. 纳米表面工程 [M]. 化学工业出版社,2004, 1:172.
- [7] 李刚,夏延秋,等. 激光熔覆 Zr-Al-Ni-Cu 复合涂层组织及摩擦磨损性能 [J]. 摩擦学报, 2002, 22(5): 343-346.
- [8] hyung-Jun, Kim, et al. Wear performance of meta-morphic alloy coatings [J]. wear, 1999, 232:51-60.
- [9] A.H.Dent, A.J.Horlock etc. Microstructure formation in high velocity oxy-fuel thermally sprayer Ni-Cr-Mo-B alloys [J]. Science and Engineering, 2000A (283):242-250.

作者地址: 青岛市 山东科技大学材料学院 266510

Tel: 13951714832

E-mail: wangcuiling1979@163.com