

SHS 等离子喷涂制备 $\text{FeAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ 纳米复合涂层的研究*

牛二武^{1)†} 阎殿然¹⁾ 何继宁¹⁾ 董艳春¹⁾ 李香芝¹⁾ 冯文然²⁾ 张建新¹⁾ 张古令²⁾ 杨思泽²⁾

1) 河北工业大学材料学院, 天津 300132)

2) (中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2005 年 7 月 19 日收到, 2006 年 2 月 14 日收到修改稿)

利用 SHS 等离子喷涂技术, 将经过机械团聚法制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 复合粉体送入等离子焰流, 沉积出厚度约为 400 μm 的复合涂层. 利用 XRD, SEM 和 TEM 等检测手段对涂层的成分和组织进行了分析, 测定了涂层的显微硬度、断裂韧性以及耐磨性. 结果表明涂层为具有纳米结构的 $\text{FeAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ 纳米复合组织; 涂层的显微硬度为 HV_{100g} 870, 断裂韧性是普通 Al_2O_3 涂层的 2 倍, 无润滑磨损的耐磨性是普通 Al_2O_3 涂层的 2.5 倍.

关键词: SHS 等离子喷涂, 纳米涂层, 断裂韧性

PACC: 8115R, 6800, 4630N

1. 引言

陶瓷涂层由于其较高的硬度和优异的耐磨性、耐蚀性已被作为新型涂层材料开始在工程上应用. 但它的脆性以及与基体较低的结合强度使其在一些领域的应用受到限制^[1-3]. 因此, 陶瓷涂层的增韧引起了科学界的广泛关注. 据文献[4, 5]报道, 纳米结构材料比普通材料具有更高的硬度、韧性、耐磨以及耐蚀性. 因此, 陶瓷涂层结构的纳米化是陶瓷涂层韧化的主要途径, 也是当前陶瓷涂层研究的热点.

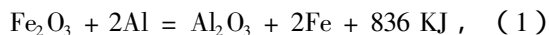
目前, 制备具有纳米结构涂层(薄膜)有各种方法, 如气相沉积(PVD, CVD)^[6], 磁控溅射^[7]、离子注入^[8]和等离子喷涂^[4]等方法. 这些制备方法的不足之处是薄膜的厚度过薄, 从而显著降低涂层的机械性能尤其是耐磨性^[9]. 而利用等离子喷涂技术, 直接喷涂纳米粉体制备具有纳米结构涂层的研究中始终存在两个难以解决的问题: 第一, 将原始纳米级粉体经过造粒制成适合等离子喷涂的微米级喂料; 第二, 喷涂过程中控制纳米粒子长大.

20 世纪 60 年代后期出现的自蔓延高温合成技术(SHS), 在合成陶瓷、金属化合物等高熔点材料方

面显示了巨大的优势. 近十年来, 将其与传统的热喷涂技术相结合的 SHS 反应喷涂技术得到了国内外学术界的广泛重视, 已经发展了 SHS 电弧、SHS 等离子弧、SHS 火焰及爆炸反应喷涂等技术^[10]. 但利用这些技术制备纳米涂层的报道, 目前还未曾见有. 本文用微米级 Fe_2O_3 及 Al 粉制成复合粉, 再利用 SHS 等离子喷涂方法喷涂复合粉, 从而制备出厚度约为 400 μm , 具有纳米结构的 $\text{FeAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ 纳米复合涂层, 并对涂层的组织及性能进行了研究.

2. 试验原理及方法

利用 SHS 等离子喷涂技术喷涂 $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ 复合粉是基于以下 SHS 反应原理:



试验原料采用微米级 Fe_2O_3 和 Al 粉. 按反应式(1)配比将两种粉体混合, 采用机械团聚的方法制备 200—300 目的 $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ 复合粉, 用等离子喷涂的方法喷涂 $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ 复合粉, 最终在基体上沉积厚度为 400 μm 左右的涂层. 喷涂工艺参数如表 1 所示.

利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射仪(XRD)和能谱仪(EDS)对涂层

* 河北省自然科学基金(批准号: 599031)资助的课题.

† E-mail: new05@aphy.iphy.ac.cn

进行检测,采用显微硬度压痕法测定涂层的断裂韧性,在 M-200 磨损试验机上进行无润滑摩擦磨损试验来评价涂层的耐磨性.

表 1 喷涂工艺参数

参数	数值
电弧电流/A	500
电弧电压/V	75
喷涂功率/kW	37.5
主气(Ar)流量/L·min ⁻¹	45
辅助气体(H ₂)流量/L·min ⁻¹	17
喷涂距离/mm	150—160

3. 试验结果与讨论

图 1 和 2 分别给出了涂层断面的 SEM 形貌及 X 射线衍射图谱.由图 1 可看出,涂层是由平行于基体的层状灰色相和黑色相及弥散分布的白色颗粒相所

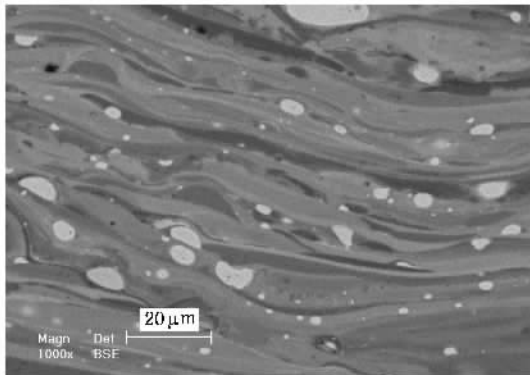


图 1 复合涂层的横截面 SEM 形貌

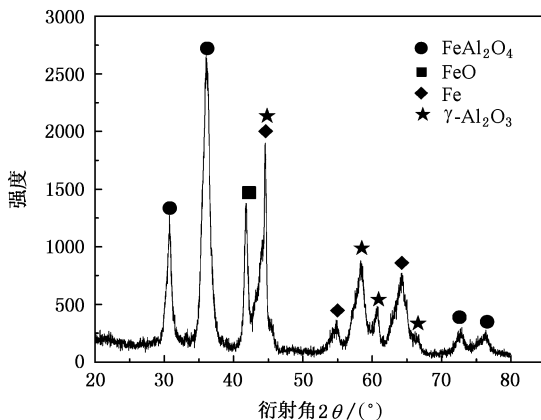


图 2 复合涂层的 XRD 图谱

组成,涂层的致密性较高,几乎没有孔隙,涂层未发现未熔区域及裂纹出现.由图 2 可看出,涂层中已不存在 Fe₂O₃ 和 Al 相,这表明在等离子焰流内 Fe₂O₃ 和 Al 完全发生了反应.反应产物除有 Al₂O₃、Fe 之外,还有 FeAl₂O₄(铁铝尖晶石)相,这说明在等离子焰流内 Fe₂O₃ 与 Al 间的反应与自蔓然条件下的反应(反应式(1))不完全相同,而是 Fe₂O₃ + Al → FeAl₂O₄ + Al₂O₃ + Fe 等不完全反应实验证实,Fe₂O₃-Al 间的反应完全是在无任何氧参与的等离子焰流内进行,反应属于在高温条件下的自蔓然,其反应速度极快及反应产物被激冷是产生铁铝尖晶石 FeAl₂O₄ 的主要原因.至于涂层中的 Al₂O₃ 以 γ-Al₂O₃ 存在,是由于 γ-Al₂O₃ 优先在熔融的 Al₂O₃ 内形核、长大并被急冷所致^[2,11].

图 3 为涂层的 TEM 形貌,其中图 3(a)为呈纳米等轴晶形态的基体组织,其晶粒尺寸小于 120 nm,经标定为 FeAl₂O₄ 相;图 3(b)为弥散分布于基体上的球形颗粒的混合组织,颗粒尺寸小于 40 nm,经标定颗粒为 γ-Al₂O₃ 相;图 3(c)为分布于不同形态纳米晶粒基体上的球形颗粒,其颗粒尺寸大小不均,经标定颗粒为 α-Fe 相.由以上试验结果可以看出,涂层为具有纳米结构的复合涂层,其形成机制还有待于进一步研究.

对纳米复合涂层的显微硬度进行了测量,采用显微硬度压痕法计算了涂层的断裂韧性,并将其与普通 Al₂O₃ 涂层进行比较.图 4 是压制载荷为 100 gf 下两种涂层的显微压痕照片.结果表明,普通 Al₂O₃ 涂层和纳米复合涂层的显微硬度分别为 990 Hv 和 870 Hv,普通 Al₂O₃ 涂层压痕边缘被压碎,并出现了翘边现象,而复合纳米涂层压痕形状较规则,压痕周围没有翘边或者压塌现象,这表明纳米复合涂层的韧性明显高于普通 Al₂O₃ 涂层.这种显微压痕上的差异,反应出纳米复合涂层的强度和韧性明显高于 Al₂O₃ 涂层.这也证实,陶瓷涂层结构的纳米化及延性金属颗粒与陶瓷的复合会明显改善陶瓷涂层的韧性.这是因为在变形时,纳米结构会使裂纹扩展发生偏转,从而延长裂纹扩展路径,涂层中的延性金属相能有效地吸收裂纹扩展能,阻止裂纹扩展,提高涂层的断裂韧性.

因为材料的断裂韧性与裂纹扩展能(G_c)成正比,因此,通过计算裂纹扩展能来表征涂层的断裂韧性是一种可行的方法,依据以下公式(2)^[12]计算出

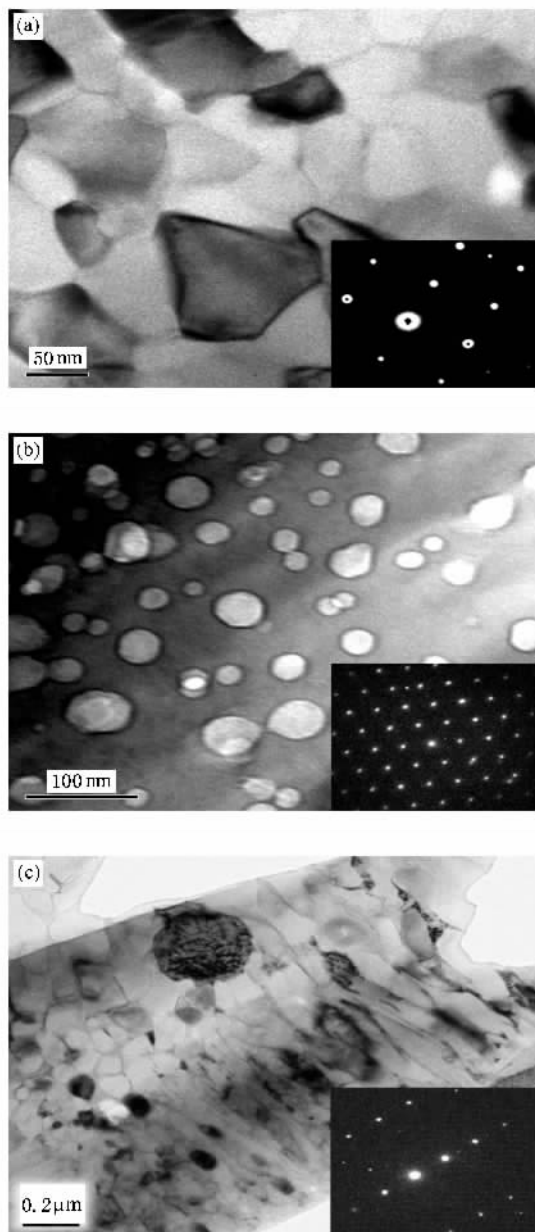


图3 复合涂层的 TEM 像及衍射花样 (a) FeAl_2O_4 ; (b) Al_2O_3 ; (c) Fe

涂层的 G_c 值, 即

$$G_c = 6.115 \times 10^{-4} (a^2 P / c^3), \quad (2)$$

其中, G_c 为临界裂纹扩展能, a 为压痕对角线的一半, c 为压痕中心到裂纹尾段的长度, P 为压制载荷。

计算结果表明, 普通 Al_2O_3 和纳米复合涂层的 G_c 值分别为 $5.4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $11.3 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, 纳米复合涂层的断裂韧性是普通 Al_2O_3 涂层的 2 倍以上。

图 5 为纳米复合涂层与普通 Al_2O_3 涂层的耐磨性的比较, 可以看出, 随着载荷的增加, 两者的磨损

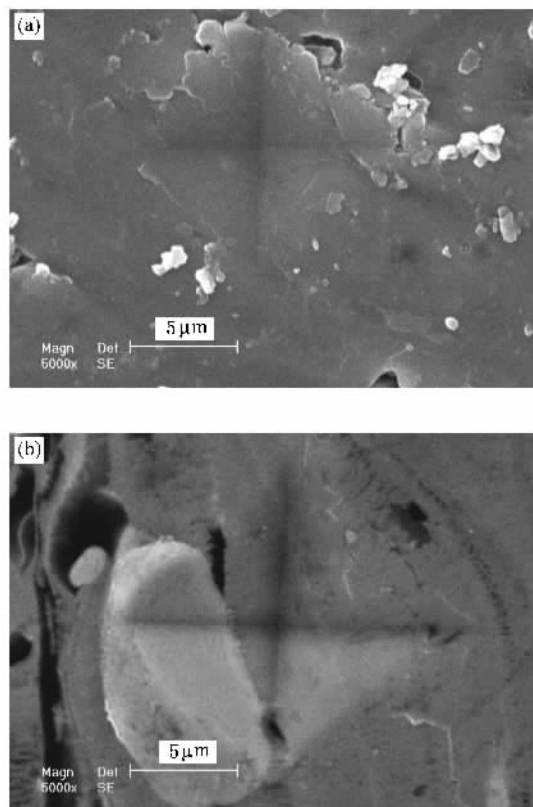


图4 压制载荷为 100 gf 下的显微压痕形貌 (a) 普通 Al_2O_3 ; (b) 复合涂层

体积均增大, 在低载荷作用下, 两者的磨损体积相差不多, 但当载荷达到 500 N 时, 普通 Al_2O_3 涂层的磨损体积为纳米复合涂层的 2.5 倍, 这反应出纳米复合涂层耐磨性明显高于普通 Al_2O_3 涂层。这与纳米复合涂层的韧性明显高于 Al_2O_3 涂层是一致的, 与 He^[13]所指出的“在晶粒尺寸较小时, 引起晶界断裂和晶粒拔出所需的外力较大, 磨损率降低”也是一致的。

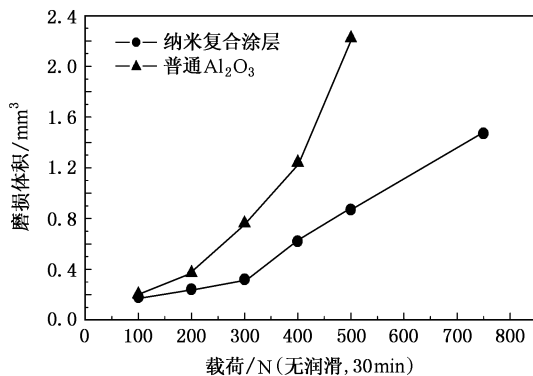


图5 涂层磨损体积随载荷的关系曲线

4. 结 论

采用微米级 Fe_2O_3 及 Al 粉,经机械团聚法制备出适于等离子喷涂的微米级复合粉体,采用 SHS 等

离子喷涂技术制备出具有纳米结构的 FeAl_2O_4 - Al_2O_3 -Fe 复合涂层.该纳米复合涂层的断裂韧性是普通 Al_2O_3 涂层的 2 倍以上,其无润滑磨损的耐磨性是普通 Al_2O_3 涂层的 2.5 倍.

- [1] Dearnley P A , Panagopoulos K , Kern E *et al* 2003 *Surf. Eng.* **19** 373
- [2] Gu W C *et al* 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 3264 (in Chinese) [顾伟超等 2005 物理学报 **54** 3264]
- [3] Lin X H , Zeng Y , Ding C X *et al* 2004 *Wear* . **256** 1018
- [4] Lin X H , Zeng Y , Ding C X *et al* 2004 *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** 627
- [5] Leon L S , Goberman D , Ren R M *et al* 2000 *Surf. Coat. Tech.* **130** 1
- [6] Weber A 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2394
- [7] Pang Z 1994 *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** 83
- [8] Zhang G L , Wang J L , Fan S H *et al* 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 2213 (in Chinese) [张谷令、王久丽、范松华等 2003 物理学报 **52** 2213]
- [9] Feng W R , Zhang G L , Chen G L *et al* 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 2399 (in Chinese) [冯文然、张谷令、陈光良等 2005 物理学报 **54** 2399]
- [10] Du X K *et al* 2003 *Thermal Spray. Tech.* **9** 38 (in Chinese) [杜心康等 2003 热喷涂技术 **9** 38]
- [11] Xue W B *et al* 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 1365
- [12] Lin X H , Zeng Y , Ding C X *et al* 2004 *J. Euro. Ceram. Soc.* **24** 627
- [13] He Y , Burggraaf A J , Lwinubst *et al* 1996 *J. Am. Ceram. Soc.* **79** 3093

Preparation nanostructured FeAl_2O_4 - Al_2O_3 -Fe composite coating by SHS plasma spraying technology^{*}

Niu Er-Wu^{1,2)†} Yan Dian-Ran¹⁾ He Ji-Ning¹⁾ Dong Yan-Chun¹⁾ Li Xian-Zhi¹⁾ Feng Wen-Ran²⁾
Zhang Jian-Xin¹⁾ Zhang Gu-Ling²⁾ Yang Si-Ze²⁾

1 *Materials Science and Technology School, Hebei University of Technology, Tianjin 300132, China*

2 *Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China*

(Received 19 July 2005 ; revised manuscript received 14 February 2006)

Abstract

In this paper, composite coating (about 400 μm thick) was prepared by SHS plasma spraying technology using micro-dimensional Fe_2O_3 -Al composite feedstock, which was fabricated by mechanicalglomeration. The composition and microstructure of the coating were analyzed by X-Ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. Meanwhile, the microhardness, fracture toughness and wear resistance were also measured. It shows that the skeleton of the coating is mainly composed of nanostructured FeAl_2O_4 and Al_2O_3 , and the dispersed phase is nanosized Fe. The composite coating possesses satisfactory microhardness of about Hv870. Compared with conventional alumina coating, the fracture toughness and wear resistance of composite coating are increased by one and 1.5 times, respectively.

Keywords : SHS plasma spraying, nanostructured, fracture toughness

PACC : 8115R, 6800, 4630N

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. 599031).

[†] E-mail: new05@aphy.iphy.ac.cn