

通过AC-HVAF方法制备铁基非晶合金涂层的结构分析*

叶凤霞¹⁾ 陈燕¹⁾ 余鹏^{1)†} 罗强²⁾ 曲寿江²⁾ 沈军²⁾

1)(光电功能材料重庆市重点实验室, 重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 401331)

2)(材料科学与工程学院, 同济大学, 上海 201804)

(2013年11月3日收到; 2014年1月2日收到修改稿)

本研究通过活性燃烧高速燃气喷涂(AC-HVAF)方法制备出了均匀致密的铁基非晶合金涂层. 通过调控AC-HVAF喷涂过程的工艺参数, 研究了喷涂枪长、喷涂距离和送粉率对涂层非晶化程度的影响, 得出控制枪长是形成高质量非晶化涂层的关键, 而喷涂距离和送粉率决定了涂层的厚度和形成速率. 制备出的铁基非晶合金与基体结合致密, 孔隙率较低, 完全的非晶化结构有效的保持了铁基非晶合金优异的力学性能, 可以对基体材料进行很好的防护.

关键词: 铁基非晶合金, 涂层, 非晶化, 孔隙率

PACS: 81.05.Kf, 81.15.Rs, 61.43.Dq

DOI: 10.7498/aps.63.078101

1 引言

非晶态合金具有优异的力学和功能特性, 是一类具有广泛应用潜力的新型金属材料. 非晶态合金的原子结构呈现出长程无序的密堆积结构, 因此不存在晶界、位错等晶体材料常见的缺陷, 这导致其具有极高的强度、弹性极限和耐磨性能. 同时, 与相同元素构成的晶态合金相比, 非晶态合金抗腐蚀性能极高^[1-5]. 这些优异的性能为其带来在国防、机械、电气、电子等领域的广泛应用前景. 在表面材料技术领域, 非晶态合金涂层可以对基体材料起到很好的防护作用. 铁基非晶态合金具有优异的力学、磁学、耐腐蚀和耐磨损性能, 而且其成本相对低廉, 吸引了越来越多材料研究者的注意, 使其成为发展最快的非晶态合金体系之一^[6-12]. 在目前的工业技术水平下, 大规模使用的非晶态合金材料一般为粉末、薄带或丝材, 尺寸小、厚度薄使得非晶态合金的应用受到很大限制. 为了扩展其应用范围, 利用

热喷涂技术制备Fe基非晶涂层材料具有很大的现实意义.

热喷涂技术是利用热源将喷涂材料迅速加热到熔化或半熔化状态, 再通过高速气流或焰流使其雾化加速, 撞击材料表面形成涂层使材料表面得到强化和改性的一种应用性很强的材料表层复合技术^[13-15]. 它可以快速加热、快速冷却, 能够获得极高的冷却速率, 并可以通过控制喷涂材料的成分得到所需要的Fe基非晶/纳米晶涂层^[16,17]. 目前关于热喷涂技术制备非晶涂层的研究主要集中在热喷涂的制备工艺、热喷涂所制备涂层的耐磨损、耐腐蚀、软磁等涂层性能方面的研究. 采用热喷涂制备Fe基非晶涂层的技术主要集中在等离子喷涂(PS)、高速火焰喷涂(HVOF)、活性燃烧高速燃气喷涂(AC-HVAF)、爆炸喷涂和电弧喷涂等^[18,19]. 其中活性燃烧高速燃气喷涂(AC-HVAF)是介于传统超音速火焰喷涂和冷喷涂之间的新喷涂工艺, 可以称为热动能喷涂. 它是通过压缩空气与燃料燃烧产

* 国家自然科学基金(批准号: 51101178, 51274151)、重庆市基础与前沿研究计划杰青项目(批准号: cstc2013jcyjqq50002)和重庆市教委自然科学基金(批准号: KJ120610)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: pengyu@cqu.edu.cn

生高速气流加热粉末, 同时将粉末加速至 700 m/s 以上撞击基体, 形成极低氧化物含量和极高致密度的涂层 [20,21].

利用热喷涂技术制备 Fe 基非晶涂层既可以发挥热喷涂优质、高效、低成本的优势, 又可以获得具有优异耐磨、防腐等性能的表面防护涂层, 具有广阔的应用前景 [16-19]. 因为铁基非晶态合金与钢主体成分相同, 因此具备较好的喷涂结合条件. 在本文中, 我们应用活性燃烧高速燃气喷涂 (AC-HVAF) 方法将 Fe 基非晶合金粉末喷涂在钢基体上, 通过实验探索优化喷涂工艺参数, 制备出了与基体结合致密, 孔隙率低的具有完全非晶化状态的铁基合金涂层.

2 实验

本文采用成分结构为 $\text{Fe}_{49.7}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{1.9}\text{Mo}_{7.4}\text{W}_{1.6}\text{B}_{15.2}\text{C}_{3.8}\text{Si}_{2.4}$ (原子百分比) 的铁基非晶合金粉末为喷涂原材料, 该材料采用气雾化法制备. 基体使用的是尺寸为 $15\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 的 45# 钢, 先用磨床将其表面磨平整, 再用丙酮除去基体表面污渍并烘干. 所用的喷涂设备为 Kermetico 公司生产的型号为 AcuKote 02T 的 AC-HVAF. 将基体固定在 AC-HVAF 设备上, 使用丙烷为燃料, 丙烷经雾化、蒸发在燃烧室与压缩空气混合, 点火后从喷嘴基部通过氮气将粉末送到射流火焰中, 超高速微粒借助冲击动能在基体表面形成涂层结构. 铁基非晶合金粉末和涂层的形貌分析用 FEI COMPANY 生产的型号为 Quanta 200F 的扫描电子显微镜进行分析, 用 DX-2700 型 X 射线衍射仪对样品的晶化状态进行测试分析, 涂层的厚度用数显游标卡尺和扫描电镜照片来测试分析. 样品的热分析使用的是 NETZSCH-STA 449 C 同步热分析仪. 采用 Image-Pro Plus 软件分析 SEM 照片, 测定涂层内部的孔隙率.

3 结果与讨论

喷涂材料的粉体形态和流动性会影响喷涂的效果, 因此选择合适的铁基非晶原材料粉末是喷涂成功的前提条件. 图 1 所示为喷涂所采用的铁基非晶合金粉末的 SEM 形貌照片, 从图中可见非晶粉末中棒状及不规则形状的粉末颗粒比例在 5% 以内, 平均粒径在 $35\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 大多数粉末颗粒表面

比较光滑, 呈现均匀球状, 这种光滑的球体结构有利于喷涂过程中的流动性, 从而保证非晶态合金粉末在喷涂过程中有相同的加热效果, 有利于形成均匀的涂层结构 [22].

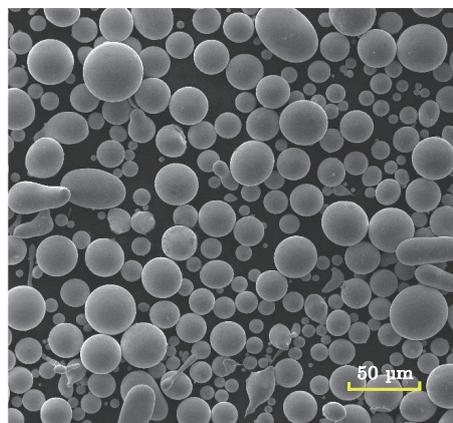


图 1 铁基非晶态合金粉末的 SEM 照片

影响喷涂质量的主要因素有喷涂的枪长、喷涂的距离和送粉率, 这些因素会对喷涂的非晶化程度和喷涂速率产生直接影响 [23,24]. 而涂层的非晶化程度直接影响涂层的质量, 只有理想的非晶化结构, 合金涂层才能继承铁基非晶合金优异的力学和磁性能 [25]. 首先考察不同喷枪长度对涂层质量的影响, 将喷涂距离固定为 150 mm, 送粉率设定为 1.8 g/s, 喷涂次数设定为 20 次, 时间为 250 s, 气体的流量比例保持一致, 将枪长分别调整为 100 mm, 200 mm 和 275 mm, 研究不同枪长对涂层非晶化程度的影响. 图 2 显示了不同枪长喷涂涂层的 XRD 曲线, 从图中可以发现做喷涂原料的铁基非晶粉末包含一定量的纳米晶相; 当枪长是 100 mm 时, 所得涂层的 XRD 曲线有明显的尖锐峰, 位置与铁基非晶粉末的纳米晶相位置对应, 这说明涂层相对于喷涂原料, 发生了纳米晶相的长大和增多. 当枪长为 200 mm 和 275 mm 时, 涂层 XRD 的衍射峰主要是以漫散衍射峰为主, 这说明在 XRD 的有效分辨率下涂层的结构主要为非晶态, 尤其是在枪长为 200 mm 时, 涂层的结构展示出比原材料粉末更好的非晶状态, 说明在这种实验条件下, 喷涂过程提高了原材料的非晶化程度. 枪长对喷射颗粒的热熔状态和冲击动能起着决定作用, 而非晶合金的形成是个典型的热力学过程, 所以控制枪长可以改变合金涂层的晶化状态. 非晶化程度的提高有利于发挥铁基非晶合金高强度、耐磨、耐腐蚀的性能优势.

接着考察喷涂距离对涂层质量的影响. 为了

检测喷涂距离对涂层质量的影响, 统一使用长度为 200 mm 的喷枪, 送粉率固定为 1.8 g/s, 喷涂次数为 20 次, 时间为 250 s, 气体进流量比例保持一致, 将喷涂距离依次调整为 150 mm, 180 mm 和 210 mm. 图 3 显示了不同喷涂距离涂层的 XRD 曲线, 三个喷涂距离的涂层主要以漫散衍射峰为主, 这说明在 XRD 的有效分辨率下各涂层都展示出了比原始粉末更优的非晶化状态. 因为枪长固定在 200 mm, 上面的分析已经得出这样的枪长有利于非晶化程度的提高, 这也就说明喷涂距离对涂层的非晶化程度影响不明显, 而枪长对非晶态的形成影响更大. 同时, 通过游标卡尺和 SEM 照片分析得到了涂层厚度随喷涂距离的变化关系, 当喷涂距离从 150 mm 变化到 180 mm, 喷涂厚度急剧降低 11.8%; 而当喷涂距离从 180 mm 增加到 210 mm, 喷涂厚度只降低了 1.3%, 这说明喷涂距离对喷涂厚度的影响非常明显. 在送粉率一定的情况下, 喷涂距离越大, 喷涂的面积越大, 而厚度增长越慢.

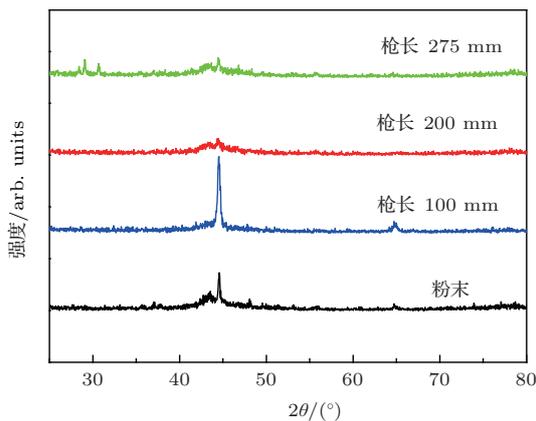


图 2 不同枪长涂层的 XRD 曲线

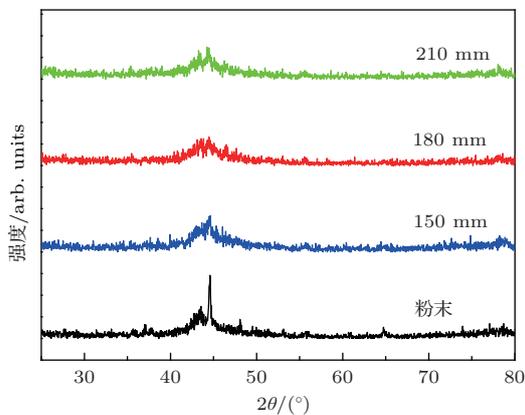


图 3 不同喷涂距离涂层的 XRD 曲线对比

为了研究送粉率对涂层质量的影响, 首先固定使用长度为 200 mm 的喷枪, 喷涂距离都为 150 mm, 喷涂次数设定为 20 次, 时间为 250 s, 气体进出流量比例一致, 分别研究了送粉率为 1.8 g/s, 2.5 g/s 和 3.2 g/s 时, 涂层的非晶化程度和厚度变化. 图 4 显示了不同送粉率涂层的 XRD 曲线, 各涂层的衍射峰主要以漫散衍射峰为主, 说明在枪长固定为 200 mm 的情况下, 三个不同送粉率的涂层在 XRD 的分辨率下都得展示了较好的非晶化状态, 送粉率对涂层的非晶化程度影响不大. 根据涂层厚度的测量, 发现随着送粉率的提高, 涂层厚度同步线性增加, 这说明送粉率越高, 涂层形成速率越高.

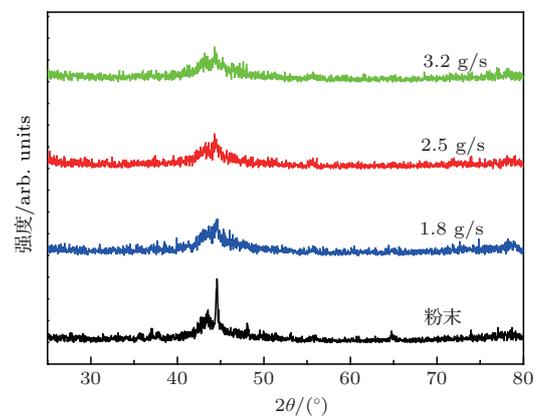


图 4 不同送粉率涂层的 XRD 曲线

通过对喷涂枪长、喷涂距离和送粉率等三个对喷涂质量起决定性因素的实验分析, 发现枪长是影响涂层非晶化程度的最主要因素, 而铁基非晶合金涂层对基体的保护依赖于其高度非晶化所带来的优势性能, 因此选择枪长是决定涂层质量的关键. 同时喷涂距离和送粉率对涂层非晶化质量的影响不大, 但是对喷涂厚度, 即涂层形成速率影响明显, 较近的喷涂距离和较高的送粉率可以提高涂层形成速率. 非晶化涂层的形成与涂层物质的热经历密切相关, 铁基非晶粉末在喷涂设备中受热处于半熔化状态, 其熔化的程度与受热时间和受热环境密切相关. 当气流状态恒定, 枪长越长粉末受热的历程越长, 吸热越多, 最终与基体碰撞冷却形成非晶化状态就要放更多的热量. 通过实验证明控制枪长可以使粉末颗粒达到适当的熔融和运动状态, 经过与基体的撞击冷却可以实现较好的非晶化结构涂层.

通过控制好 AC-HVAF 喷涂过程的工艺参数, 在喷枪长度为 200 mm, 喷涂距离保持 150 mm, 送粉率为 1.8 g/s 时, 完全非晶化的铁基合金涂层被

制备出来, 在喷涂时间为 250 s 时, 涂层厚度达到 500 μm 左右. 图 5 为涂层的 DTA 曲线, 升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 图 5 (a) 显示了涂层的晶化过程, 其中晶化起始温度为 572 $^{\circ}\text{C}$, 双重晶化峰表明涂层的晶化是分两步完成的; 图 5 (b) 为熔化反应过程, 熔化起始温度为 1145 $^{\circ}\text{C}$, 这种 DTA 曲线为典型的铁基非晶合金热力学特征. 图 6 为涂层与基体界面的 SEM 图像, 可以看出制备出的合金涂层结构均匀致密; 涂层与基体结合紧密无明显空隙存在. 虽然界面有极少量黑色氧化物, 但是相对于传统的热喷涂方法, 已经极大的减少了氧化物含量 [20,21]. 通过界面分析可见, AC-HVAF 喷涂方法可以在钢基体上制备出均匀致密的 Fe 基非晶态合金涂层.

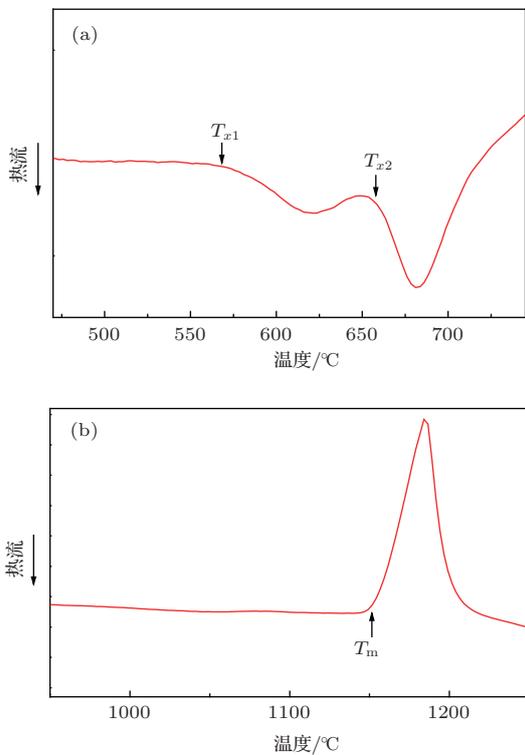


图 5 铁基非晶合金涂层的 DTA 曲线 (a) 晶化过程; (b) 熔化过程

判定优质涂层的一个重要参数就是涂层结构的孔隙率 [26,27]. 通过在涂层横截面上统计孔隙所占面积比可以估算出涂层的孔隙率, 图 7 红色区域为铁基非晶合金涂层中的孔隙或异质结构. 经过软件分析统计, 发现所制备的铁基非晶涂层孔隙率为 3.62%. 孔隙分布不是很均匀, 在靠近基体和涂层表面附近孔隙率较高, 而涂层中部区域孔隙率最低. 这说明在开始喷涂阶段, 基本表面与涂层之间的结构差异会造成孔隙率的升高; 另一方面, 涂层表面附近孔隙率的提高说明随着厚度的增加, 涂层

质量的降低. 3.62% 的孔隙率说明制备出的铁基非晶合金致密度良好, 加上完全的非晶化状态, 该涂层可以有效的保护基体, 提高材料的强度和耐磨、耐腐蚀等性能.

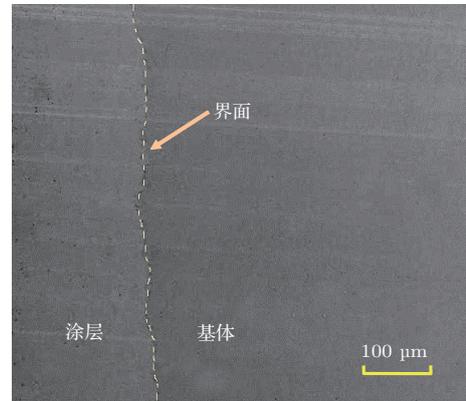


图 6 铁基非晶涂层与基体界面 SEM 照片

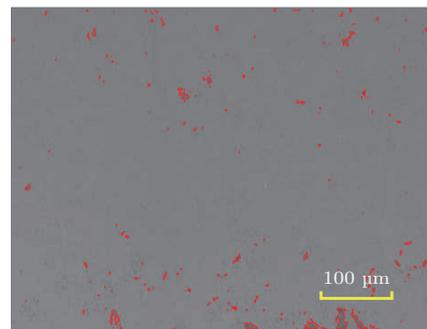


图 7 (网刊彩色) 铁基非晶涂层的孔隙率

4 结 论

通过 AC-HVAF 方法制备出了均匀致密的铁基非晶合金涂层. 通过调整 AC-HVAF 喷涂过程的参数, 总结了不同制备条件与非晶化程度的关系, 得出控制枪长是形成高质量非晶化涂层的关键, 而喷涂距离和送粉率决定了涂层的形成速率. 制备出的铁基非晶合金与基体结合致密, 孔隙率较低, 良好的非晶化状态有效的保持了铁基非晶合金优异的力学性能, 可以对基体材料进行很好的防护. 本研究对探索 AC-HVAF 方法制备非晶合金涂层提供了有益的实验分析和技术支持, 有助于铁基非晶涂层的制备与推广应用.

感谢王影和李望舒在实验中给予的帮助, 感谢孙亚娟和焦津的讨论和建议.

参考文献

- [1] Pang S J, Zhang T, Asami A, Inoue A 2002 *Acta Mater.* **50** 489
- [2] Telford M 2004 *Mater. Today* **3** 36
- [3] Lu Z P, Liu C T, Thompson J R, Porter W D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 245503
- [4] Wang W H 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 487
- [5] Yu P, Bai H Y, Tang M B, Wang W L, Wang W H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3284 (in Chinese)[余鹏, 白海洋, 汤美波, 王万录, 汪卫华 2005 物理学报 **54** 3284]
- [6] Chen M W 2011 *NPG Asia Mater.* **3** 82
- [7] Schroers J 2005 *JOM* **57** 35
- [8] Zhang B, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H, Greer A L 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 205502
- [9] Trexler M M, Thadhani N N 2010 *Prog. Mater. Sci.* **55** 759
- [10] Rong C B, Zhao Y H, Xu M, Zhao H H, Cheng L Z, He K Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2235 (in Chinese)[荣传兵, 赵玉华, 徐民, 赵恒和, 程力智, 何开元 2001 物理学报 **50** 2235]
- [11] Nassima S, Badis B, Gabriel L, Alberto C, Marcello B 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 118102
- [12] Chen Q J, Shen J, Fan H B, Sun J F, Huang Y J, McCartney D G 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 1736
- [13] Koutsky J 2004 *J. Mater. Process Techn.* **157-158** 557
- [14] Wielage B, Wank A, Pokmurska H, Grund T, Rupprecht C, Reisel G, Friesen E 2006 *Surf. Coat. Techn.* **201** 2032
- [15] Chen Z G, Zhu X R, Tang X L, Kong D J, Wang L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7320 (in Chinese)[陈志刚, 朱小蓉, 汤小丽, 孔德军, 王玲 2007 物理学报 **56** 7320]
- [16] Guo R Q, Zhang C, Chen Q, Yang Y, Li N, Liu L 2011 *Corr. Sci.* **53** 2351
- [17] Zhou Z, Wang L, Wang F C, Liu Y B 2009 *Trans. Non-ferr. Mater. Soc. Chin.* **19** s634
- [18] Zhang C, Wu Y, Liu L 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 121603
- [19] Heimann R B, Lehmann H D 2008 *Rec. Pat. Mater. Sci.* **1** 41
- [20] Stoica V, Ahmed R, Itsukaichi T, Tobe S 2004 *Wear* **257** 1103
- [21] Qiao Y F, Fischer T E, Dent A 2003 *Surf. Coat. Techn.* **172** 24
- [22] Liu X Q, Zheng Y G, Chang X C, Hou W L, Wang J Q, Tang Z, Burgess A 2009 *J. Alloy. Comp.* **484** 300
- [23] Pierlot C, Pawlowski L, Bigan M, Chagnon P 2008 *Surf. Coat. Techn.* **202** 4483
- [24] Wang T G, Zhao S S, Hua W G, Gong J, Sun C 2009 *Surf. Coat. Techn.* **203** 1637
- [25] Otsubo F, Kishitake K 2005 *Mater. Trans.* **46** 80
- [26] Zhang F G, Zhou H Q, Hu J, Shao J L, Zhang G C, Hong T, He B 2012 *Chin. Phys. B* **21** 094601
- [27] Zhang C, Chan K C, Wu Y, Liu L 2012 *Acta Mater.* **60** 4152

Structured analysis of iron-based amorphous alloy coating deposited by AC-HVAF spray*

Ye Feng-Xia¹⁾ Chen Yan¹⁾ Yu Peng^{1)†} Luo Qiang²⁾ Qu Shou-Jiang²⁾ Shen Jun²⁾

1) (*Chongqing Key Laboratory of Photo-Electric Functional Materials, College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China*)

2) (*School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China*)

(Received 3 November 2013; revised manuscript received 2 January 2014)

Abstract

The uniform and compact Fe-based amorphous alloy coating was prepared by active combustion high velocity air fuel (AC-HVAF) spray method. By tuning the parameters of AC-HVAF spray process, the influence of the spraying gun length, spraying distance, and powder feed rate on non-crystallization has been studied carefully. Results indicate that spraying gun length is the key factor in forming perfect amorphous coating. Spraying distance and powder feed rate may determine the thickness and formation rate of the coating. The prepared coatings have a tight adhesion with the substrate, low porosity, and good non-crystallization, which would effectively maintain the excellent mechanical properties of the Fe-based amorphous alloy. The coating can provide a good protection for the substrate material.

Keywords: Fe-based amorphous alloy, coating, non-crystallizing, porosity

PACS: 81.05.Kf, 81.15.Rs, 61.43.Dq

DOI: [10.7498/aps.63.078101](https://doi.org/10.7498/aps.63.078101)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51101178, 51274151), the Outstanding Youth Project of the Basic and Frontier Research Program of Chongqing, China (Grant No. cstc2013jcyj50002), and the Natural Science Foundation of Chongqing Municipal Education Commission, China (Grant No. KJ120610).

† Corresponding author. E-mail: pengyu@cqnu.edu.cn