

氢气流量对超音速微粒沉积 Al-12Si 涂层的影响

朱 胜, 刘玉项, 王晓明, 韩国峰, 姚巨坤

(装甲兵工程学院 装备再制造技术国家重点实验室, 北京 100072)

摘 要: 采用 SEM、XRD、EDS、拉伸试验机及硬度仪, 检测不同氢气流量下采用超音速微粒沉积技术制备的 Al-12Si 涂层形貌、相组成和力学性能, 研究作为次燃料气和还原气的氢气流量对涂层结构和性能的影响。结果表明: 提高氢气流量能显著提高颗粒的速度, 利于颗粒沉积; 氢气流量为 30 L/min 时涂层最厚, 但孔隙率最大; 继续增大氢气流量, 厚度减小, 孔隙率降低; 涂层由 $\alpha(\text{Al})$ 相和 Al-Si 共晶相组成, 氧含量随氢气流量增大而降低, 未发现氧化物相; 涂层结合强度超过 34 MPa, 硬度是基体硬度的 2 倍以上, 结合强度和硬度均随氢气流量增大而增大, 能够显著提升基体的耐磨性能。

关键词: Al-12Si 涂层; 氢气; 超音速微粒沉积; 流量; 涂层性能

中图分类号: TG174

文献标志码: A

Effect of hydrogen flow rate on Al-12Si coating by supersonic particles deposition

ZHU Sheng, LIU Yu-xiang, WANG Xiao-ming, HAN Guo-feng, YAO Ju-kun

(National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

Abstract: Adopting scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectrometer (EDS) and tensile machine and hardness tester, the morphologies, phase constitutions and mechanical properties of Al-12Si coatings by supersonic particles deposition (SPD) at different hydrogen flow rates were detected, and the effect of the flow rate of hydrogen, which was treated as minor-fuel and reductive gas in the process of coating, on the structure and properties was studied. The results demonstrate that increasing the hydrogen flow rate can increase the velocity and deposition rate of the particles remarkably. The coating reaches the largest thickness and porosity when the hydrogen flow rate is 30 L/min, and the thickness and porosity tend to decrease with increasing hydrogen flow rate. The coating is composed of $\alpha(\text{Al})$ phase and Al-Si eutectic phase, and the content of oxygen decreases with increasing the hydrogen flow rate, but oxidation phase is not discovered. The bonding strength is beyond 34 MPa, and the hardness of coating is twice more of substrate. The bonding strength and hardness increase with increasing the hydrogen flow rate, which can enhance the wear resistance of substrate notably.

Key words: Al-Si coating; H_2 ; supersonic particles deposition; flow rate; coating properties

超音速微粒沉积技术 (Supersonic particles deposition)^[1-3]是在冷喷涂基础上发展起来的新型喷涂技术。冷喷涂是基于空气动力学原理的喷涂技术, 其原理为在常温或较低温度下, 利用高压气体(氮气、氩气、混合气体或空气等)携带粉末颗粒轴向进入缩放喷

嘴中, 产生超音速气-固双相流, 颗粒加速后(速度为 300~1200 m/s^[4])在完全固态下撞击基体, 通过产生较大的塑性变形沉积在基体上形成涂层^[5]。超音速微粒沉积技术与冷喷涂技术的不同在于工作气不仅有上述冷喷涂的高压气体, 还包括丙烷(C_3H_8)和氢气, 二者

分别作为主燃料气和次燃料气在喷枪中燃烧形成低温(1000~1200 ℃)焰流,明显提高颗粒温度使颗粒沉积的临界速度得以降低,有利于颗粒沉积。与超音速火焰喷涂相比,超音速微粒沉积具有低温优势,适宜喷涂温度敏感、氧化敏感和相变敏感材料^[6]。由于氢气易燃易爆,在冷喷涂中基板处存在弓激波易引起氢气爆炸,因此冷喷涂完全不能使用氢气^[7]。超音速微粒沉积中使用氢气一方面作为燃料气可以加速火焰燃烧速度和增加火焰长度^[8],另一方面作为还原气在焰流中形成还原氛围,避免了颗粒在喷涂中的氧化。

以往冷喷涂研究者主要针对空气压力、载气种类、颗粒粒径和喷涂距离等对涂层性能的影响进行了研究^[5,9],但有关氢气对涂层影响的研究较少。本文作者采用超音速微粒沉积技术在 ZM5 镁合金表面制备 Al-12Si 涂层,研究氢气在喷涂过程中对涂层结构及性能的影响。观察不同氢气流量下涂层的形貌、相结构和组织、结合强度和硬度的变化规律。

1 实验

采用装甲兵工程学院装备再制造技术国家重点实验室制造的 AK-02M 型超音速微粒沉积设备制备 Al-12Si 合金涂层。该设备采用丙烷作为主燃料气,氢气作为次燃料气,氮气作为送粉气,三者与空气混合在喷枪中燃烧,气流通过缩放 Laval 喷管携带喷涂颗粒与基体碰撞,形成涂层。

喷涂颗粒采用 Al-12Si 合金粉末,其化学成分见表 1。其粒径范围为 40~75 μm。喷涂基体采用 ZM5 镁合金,尺寸为 20 mm×20 mm×10 mm 和 d 25.4 mm×10 mm;喷涂前,采用棕刚玉喷砂,以清除表面油污,提高结合强度。设置喷涂工艺参数如下:入口压力 0.57 MPa,喷涂距离 160 mm,送粉速率 0.49 g/s,喷涂时间为 180 s,氢气流量采用 28、30、32 和 34 L/min 4 组参数。

表 1 Al-12Si 合金粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of Al-12Si alloy powders (mass fraction/%)

Al	Si	Cu	Fe	Mg	Mn
Bal.	11.8	0.20	0.16	<0.01	<0.01

采用荷兰 PHILIPS 公司生产的 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜观察不同氢气流量下制备的涂层表面及截面形貌;采用扫描电镜及附带的能谱分析仪对不

同涂层化学元素组成进行测定;采用德国布鲁克公司生产的 D8A 型 X 射线衍射仪(Cu K α 靶)对不同涂层进行物相分析,光管电压为 40 kV,电流为 30 mA,扫描模式为连续扫描,扫描步长 0.02°,时间步长为 0.6 s。

涂层结合强度测试采用粘结拉伸法,用 E-7 胶将试样与拉头粘结,110 ℃固化 3 h 后取出,室温静置 24 h 后采用深圳新三思材料检测公司生产的电子试验机上进行试验,拉伸速度为 0.5 mm/s。采用图像法测量涂层的孔隙率:将涂层截面进行抛光处理,在扫描电镜下拍摄相同倍数的涂层截面图片,采用 Image J^[10] 图像分析软件测定涂层孔隙率。

采用韦氏显微硬度仪测试不同涂层截面的显微硬度,压头为金刚石四棱锥体,载荷为 0.5 N,加载时间为 20 s。

2 结果与分析

2.1 涂层形貌

不同氢气流量下制备的 Al-12Si 涂层的表面形貌如图 1 所示。

当氢气流量为 28 和 30 L/min 时,涂层表面存在未破碎的颗粒,如图 1(b)中箭头所示。当氢气流量为 28 L/min 时,颗粒镶嵌在涂层中与破碎的小颗粒粘结一起,结合牢固;当氢气流量增加到 30 L/min 时,颗粒仅仅黏着在涂层上,并被后续颗粒高速“切削”,此时颗粒容易脱离涂层,形成凹坑^[11]。当氢气流量增大至 32 和 34 L/min 时,涂层表面均为破碎的小颗粒,粒径仅为原始颗粒的一半,且颗粒之间相互嵌合,形成涂层的机械结合机制。当氢气流量为 34 L/min 时,在涂层表面存在局部熔化现象,如图 1(d)箭头所示。可知氢气流量较大时,在喷涂过程中对颗粒的加热效果更加明显,颗粒和基体碰撞后产生的热量使涂层表面很薄一层温度达到熔点^[12],产生局部熔化,局部熔化能够细化晶粒,并减少涂层孔隙。图 2 所示为不同氢气流量下制备的 Al-Si 涂层的界面形貌。

测得图 2(a)~(d)中 4 种涂层厚度分别为 227.5、375、321.4 和 275 μm;4 种涂层的孔隙率分别为 0.5%、0.686%、0.423%和 0.404%,可知 4 种涂层均较厚、孔隙较少、孔隙率较小。当氢气流量为 30 L/min 时,涂层较厚但是孔隙率最大;而氢气流量较小或较大时,涂层变薄但孔隙较少,涂层变薄表明颗粒在基体上沉积数量较少,颗粒的沉积效率较低。但随着氢气流量的增大,涂层更加致密,有利于提高涂层的防腐能力。

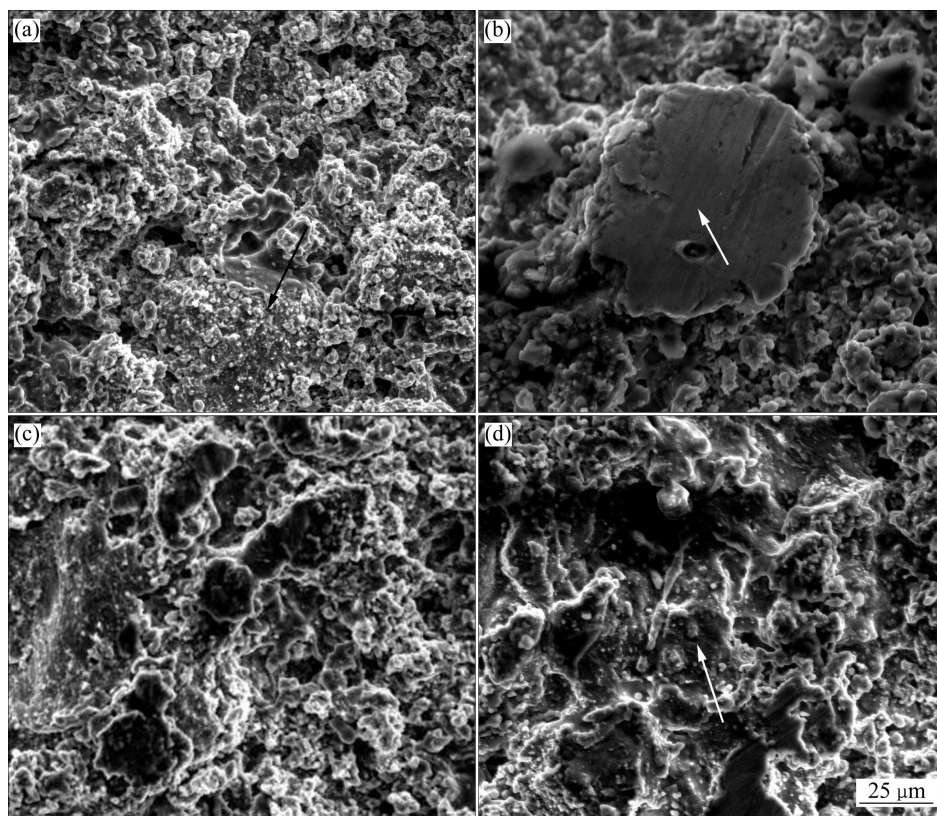


图 1 不同氢气流量下 Al-12Si 涂层表面的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of surface of Al-12Si coatings at different hydrogen flow rates: (a) 28 L/min; (b) 30 L/min; (c) 32 L/min; (d) 34 L/min

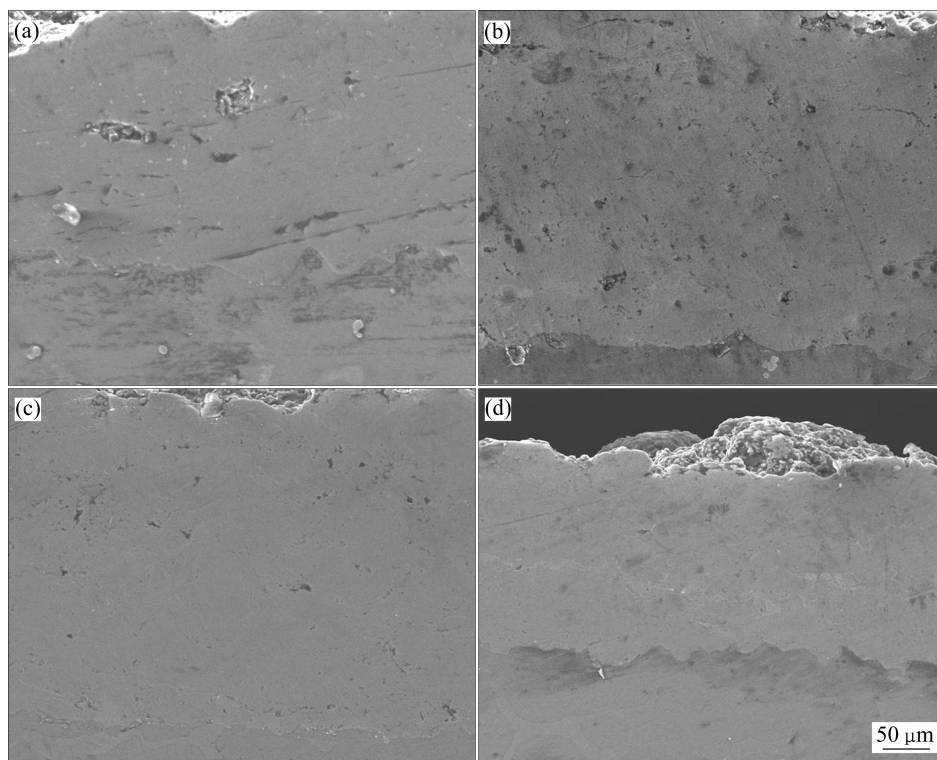


图 2 不同氢气流量下 Al-12Si 涂层界面的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of interface of Al-12Si coatings at different hydrogen flow rates: (a) 28 L/min; (b) 30 L/min; (c) 32 L/min; (d) 34 L/min

表 2 所列为不同氢气流量下涂层截面元素组成。由表 2 可知, 随着氢气流量的增加, 涂层中氧元素含量降低, 氢气流量为 32 和 34 L/min 时氧元素含量仅是流量为 28 L/min 时的 1/3。说明氢气在喷涂过程中起到还原气作用, 在燃料燃烧形成的焰流中隔绝空气与颗粒的接触, 降低了涂层中的氧元素含量, 并减少了涂层的相变和孔隙, 提高涂层的性能^[13]。另外, 4 种涂层比原始喷涂颗粒的铝、硅元素含量降低, 一方面由于选区内涂层中碳元素增加, 另一方面喷涂过程中局部高温导致铝元素烧蚀; 但铝、硅元素含量变化与氢气流量变化关系不明显。碳元素含量增加是在喷涂过程、抛光过程及样品固定在扫描电镜样品台过程产生的, 未发现其对涂层结构、性能有显著影响。

表 2 不同氢气流量下 Al-12Si 涂层的元素组成
Table 2 Element compositions of Al-12Si coatings at different hydrogen flow rates

Flow rate of hydrogen/(L·min ⁻¹)	w/%			
	C	O	Al	Si
28	11.48	3.56	74.88	10.08
30	20.8	2.07	67.88	9.25
32	20.71	1.20	68.48	9.61
34	17.55	1.05	71.82	9.58

2.2 涂层的相组成

图 3 所示为不同氢气流量下制备的 4 种 Al-12Si 涂层表面的相组成。由图 3 可知, 4 种涂层由 $\alpha(\text{Al})$ 相和 Al-Si 共晶相组成, 未检测到明显氧化物相。由衍射峰强度可知, 氢气流量为 32 和 34 L/min 时, 涂层中 Al-Si 共晶相的衍射峰强度大于其他两种的, 且在

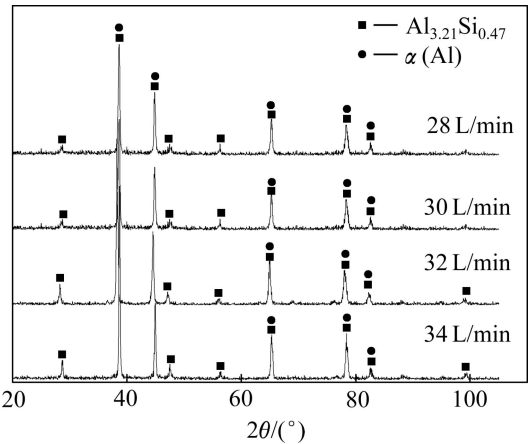


图 3 不同氢气流量下 Al-12Si 涂层表面的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of Al-12Si coating surface at different hydrogen flow rates

衍射角 2θ 为 100° 时存在衍射峰, 表明氢气流量较大时颗粒塑性变形剧烈, 晶粒发生了破碎细化。涂层中 $\alpha(\text{Al})$ 相变化不明显, 表明喷涂过程中颗粒温度较低, 低于铝合金颗粒的熔点, 颗粒以固态撞击基体沉积形成涂层。

在涂层中未发现明显氧化物相, 再次证实了氢气的还原作用。经分析, 涂层中组织为均匀细小的 Al-Si 共晶相加初生 $\alpha(\text{Al})$ 固溶体, 如图 4 所示。白色片状为 Al-Si 共晶体, 黑色枝晶为 $\alpha(\text{Al})$ 相。Al-Si 共晶体分布广泛, 因其流动性好, 因此有利于在涂层形成过程中的颗粒发生塑性流变。均匀细小的组织提高了涂层的强度和塑性^[14]。

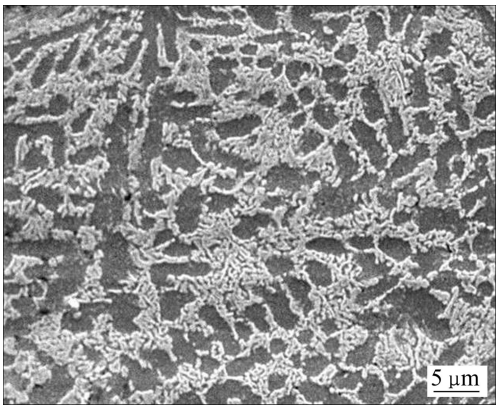


图 4 Al-12Si 涂层组织的 SEM 像
Fig. 4 SEM image of microstructure of Al-12Si coating

2.3 涂层的力学性能

图 5 所示为不同氢气流量下 Al-12Si 涂层结合强度变化规律曲线。当氢气流量为 34 L/min 时, 结合强度达到 40 MPa 以上; 氢气流量为 28 L/min 时, 涂层的结合强度最低(34.861 MPa), 且从断口情况来看, 4 种涂层的断裂部位均发生在涂层和基体之间, 说明涂层内部致密, 具有较高的内聚强度和较优的力学性能。由图 5 可知, 随着氢气流量的增大, 涂层的结合强度增大。这是由于喷涂过程中, 涂层的结合强度主要受到颗粒速度的影响, 颗粒速度越大, 结合强度越高。氢气在喷枪中作为丙烷的次燃料气燃烧, 其燃烧产生的热焓约为等量的丙烷的 5.5 倍, 因此氢气流量越大, 即氢气与丙烷比值越大, 产生的热量越多, 一方面导致焰流速度越大, 另一方面燃烧产生的热量使颗粒温度升高, 颗粒的塑性变形剧烈, 使得颗粒-基体、颗粒-颗粒间结合紧密, 从而提高了涂层的结合力。

图 6 所示为不同氢气流量下涂层-基体界面沿沉积方向硬度分布曲线。由图 6 可知, 由涂层表面沿沉积方向硬度逐渐减小, 涂层表面硬度最大, 约为

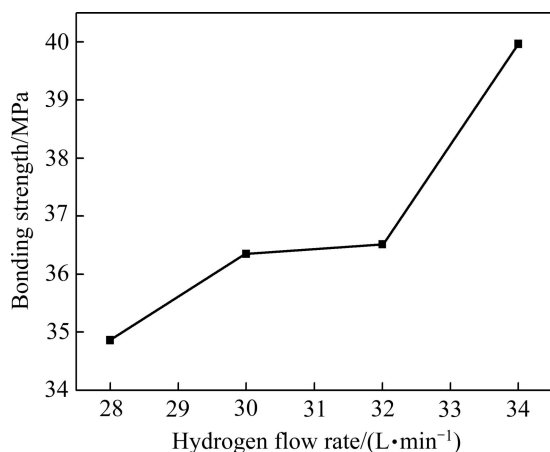


图5 不同氢气流量下 Al-12Si 涂层的结合强度

Fig. 5 Bonding strength of Al-12Si coatings at different hydrogen flow rates

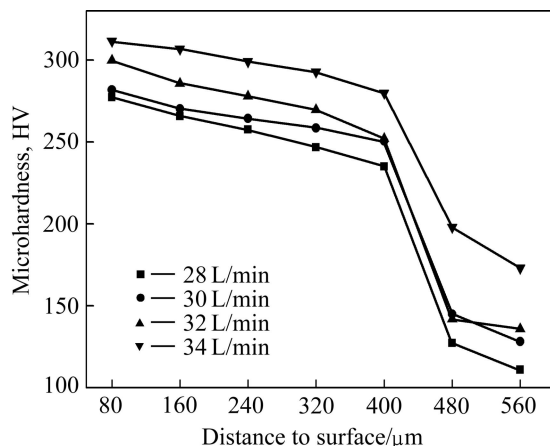


图6 不同氢气流量下 Al-12Si 涂层-基体界面硬度分布

Fig. 6 Microhardness distribution of coating-substrate boundary at different hydrogen flow rates

300HV_{0.05}; 随着与表面的距离增大, 涂层硬度轻微减小; 在距离表面 400~480 μm 处, 涂层硬度的减幅变大, 此距离区间在基体和涂层结合面位于基体的一侧。在喷涂基体初期受到颗粒撞击, 颗粒动能转化为颗粒自身和基体内能; 由于颗粒比基体的导热率大, 热量传递到基体中并存储, 基体受到后续颗粒持续撞击并升温, 从而造成表面硬化。在距离涂层表面 480 μm 处其硬度为喷涂后 ZM5 镁合金基体的硬度, 约为 150HV_{0.05}, 远小于涂层的硬度^[15]。测得未喷涂涂层 ZM5 镁合金基体的平均硬度为 145HV_{0.05}, 比喷涂后基体的硬度稍低。

随着氢气流量的增大, 超音速火焰的燃烧速率和火焰长度均变大, 颗粒加热均匀持久, 在喷涂前具有更高的温度和速度, 因此形成的涂层发生了局部熔化

(见图 1(d)), 涂层更加致密, 硬度更高。在距离表面 480~560 μm 处, 氢气流量为 34 L/min 时的涂层硬度比其他 3 组涂层硬度更高, 表明喷涂中有更多的热量在基体中积累, 使基体组织发生变化, 晶粒细化, 提高了基体的硬度^[16], 改善了基体的耐磨性能。

3 结论

1) 在超音速微粒沉积中, 使用不同流量的氢气作为燃料气和还原气在镁合金表面制备 Al-Si 合金涂层时, 其表面存在未破碎沉积颗粒。随着氢气流量增大, 颗粒破碎并相互嵌合。氢气流量为 34 L/min 时, 涂层表面局部熔化; 氢气流量为 30 L/min 时, 涂层厚度最大, 而孔隙率随氢气流量增大而减小。

2) Al-Si 合金涂层由 α(Al)相和 Al-Si 共晶相组成, 未发现氧化物相; 涂层中氧元素含量低, 并随氢气流量的增大而降低。

3) 涂层结合强度较高, 随氢气流量增大而增大。喷涂后涂层硬度比 ZM5 镁基体有极大提高, 由平均 150HV_{0.05} 增大到 300HV_{0.05}, 改善了基体的耐磨性能。涂层表层硬度最大, 并沿沉积方向硬度逐渐降低, 而随着氢气流量的增大, 涂层界面处的硬度增大。

REFERENCES

- [1] MATTHEWS N. Supersonic particle deposition (SPD) cutting edge technology for corrosion protection and damaged metallic component recover[C]// Proceedings of the 2010 SDE Symposium. Melbourne: RAAF Williams, 2010: 24-25.
- [2] JONES R, MATTHEWS N, RODOPOULOUS C A, CAIRNS K, PITT S. On the use of supersonic particle deposition to restore the structure integrity of damaged aircraft structures[J]. International Journal of Fatigue, 2011, 33: 1257-1267.
- [3] CHAMPAGNE V K, LEYMAN P F. Repair of apache mast support on AH64 helicopter using cold spray[C]// Proceedings of the 62nd Meeting of the Society for Machinery Failure Prevention Technology. MFPT. US Army Research Laboratory, 2008: 1-42.
- [4] 周香林, 苏贤涌, 崔 华, 郭辉华, 巫湘坤, 张济山. 颗粒材料特性对冷喷涂撞击行为影响的模拟研究[J]. 金属学报, 2008, 44(11): 1286-1291.
ZHOU Xiang-lin, SU Xian-yong, CUI Hua, GUO Hui-hua, WU Xiang-kun, ZHANG Ji-shan. Simulation effect of cold-sprayed particles properties on their impacting behaviors[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(11): 1286-1291.
- [5] 卜恒勇, 卢 晨. 冷喷涂技术的研究现状及进展[J]. 材料工

- 程, 2010(1): 94-98.
- BU Heng-yong, LU Chen. Research and development of cold spray technology[J]. Journal of Materials Engineering, 2010(1): 94-98.
- [6] 杨素媛, 王 静, 郭启雯. 冷喷涂工艺的进展及应用现状[J]. 新技术新工艺, 2011(2): 52-56.
- YANG Su-yuan, WANG Jing, GUO Qi-wen. The progress and application status of cold spraying technology[J]. New Technology & New Process, 2011(2): 52-56.
- [7] 李铁藩, 王 凯, 吴 杰, 陶永山, 李 鸣, 熊天英. 冷喷涂装置研究进展[J]. 热喷涂技术, 2011, 3(2): 15-34.
- LI Tie-fan, WANG Kai, WU Jie, TAO Yong-shan, LI Ming, XIONG Tian-ying. Development on cold spray apparatus[J]. Thermal Spray Technology, 2011, 3(2): 15-34.
- [8] VERHELST S, SIERENS R, VERSTRAETEN S. A critical review of experimental research on hydrogen fueled SI engines[C]// Proceedings of the SAE 2006 World Congress. Detroit, 2006: 430.
- [9] ZHANG D, SHIPWAY P H, MCCARTNEY D G. 工艺参数变化对冷喷涂铝沉积性能的影响[J]. 中国表面工程, 2008, 21(4): 1-7.
- ZHANG D, SHIPWAY P H, MCCARTNEY D G. The effect of processing variables on deposition characteristics of aluminium by cold gas dynamic spraying[J]. China Surface Engineering, 2008, 21(4): 1-7.
- [10] RASBAND W. Image processing and analysis in Java[EB/OL]. [2013-06-15]. <http://rsb.info.nih.gov/ij/>.
- [11] 刘德鑫, 石仲川, 张晓云, 陆 峰, 孙志华, 汤智慧. ZM6 镁合金冷喷涂 Al 涂层结构与耐蚀性研究[J]. 材料工程, 2012(12): 50-54, 60.
- LIU De-xin, SHI Zhong-chuan, ZHANG Xiao-yun, LU Feng, SUN Zhi-hua, TANG Zhi-hui. Structure and anti-corrosion properties of cold sprayed Al coatings on ZM6 magnesium alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2012(12): 50-54, 60.
- [12] 卜恒勇, 卢 晨. 冷喷涂工作气体和粒子速度数学模型[J]. 材料导报, 2011, 25(5): 112-115.
- BU Heng-yong, LU Chen. The numerical models of working gas and particles in cold spray process[J]. Materials Reviews, 2011, 25(5): 112-115.
- [13] 王佳杰, 魏尊杰, 霍树斌, 王吉孝, 张 颖, 王志平. 超音速冷气动力喷涂 Cu 涂层的结合机理[J]. 焊接, 2005(9): 36-39.
- WANG Jia-jie, WEI Zhun-jie, HUO Shu-bin, WANG Ji-xiao, ZHANG Ying, WANG Zhi-ping. Bonding mechanism of Cu coating by supersonic cold gas dynamic spray[J]. Welding & Joining, 2005(9): 36-39.
- [14] 陈学海, 陈康华, 梁 信, 陈送义, 彭国胜. 热变形温度对 7085 铝合金组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(1): 88-94.
- CHEN Xue-hai, CHEN Kang-hua, LIANG Xin, CHEN Song-yi, PENG Guo-sheng. Effects of hot deformation temperature on microstructure and properties of 7085 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(1): 88-94.
- [15] 韩 玮, 孟宪明, 赵 杰, 张俊宝. 冷喷涂 304 不锈钢涂层的组织与耐磨耐腐蚀性能[J]. 材料保护, 2011, 44(3): 77-80.
- HAN Wei, MENG Xian-ming, ZHAO Jie, ZHANG Jun-bao. Microstructure as well as wear and corrosion resistance of 304 stainless steel coating prepared by cold spraying[J]. Materials Protection, 2011, 44(3): 77-80.
- [16] SPENCER K, FABIJANIC D M, ZHANG M X. The use of Al-Al₂O₃ cold spray coatings to improve the surface properties of magnesium alloys[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 204: 336-344.

(编辑 陈卫萍)