喷涂粉末对 Al-Cu-Fe 准晶涂层组织结构的影响

蔡 斐 周春根 宫声凯 徐惠彬

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 准晶材料具有低热导率、低磨擦系数、良好的耐磨性和抗氧化性、高硬度、高温塑性等优异性能,使之适于作为表面防护涂层. 为了提高钛合金的抗高温氧化性能和耐磨性能, 采用低压等离子喷涂方法 LPPS (Low Pressure Plasma Spraying)在钛合金表面制备了 Al-Cu-Fe 准晶涂层. 通过改变喷涂粉末的成分和粒度大小,研究了喷涂粉末对制备态涂层相结构及微观形貌的影响. 由 X-射线衍射 XRD (X-Ray Diffraction)、扫描电镜 SEM(Scanning Electronic Microscope)分析得出:采用原子比为 Al70Cu20Fe10、粒度为-325 目的粉末制备的涂层,在 800℃下真空退火处理 2 h 后,结构均匀致密,二十面体准晶相(I 相)含量高,并只含有少量的 β 相.

关 键 词: 准晶; 涂层; 组织结构; 喷涂粉末; 热处理; 钛合金

中图分类号: TB 382

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2005)08-0908-05

Effects of spraying powder composition and particle size on microstructures of Al-Cu-Fe quasicrystalline coatings

Cai Fei Zhou Chungen Gong Shengkai Xu Huibin

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: Quasicrystals have been widely applied for surface protection coating because of their distinguished properties including low thermal conductivity and coefficient of friction, remarkable oxidation and wear resistances, and high hardness etc. To improve the high temperature oxidation and wear resistance of titanium alloy, the Al-Cu-Fe quasicrystalline coatings were produced on titanium alloy substrates using LPPS (low pressure plasma spraying) method. The effect of the spraying powders on the phase structure and microstructure of as-sprayed coatings was studied by altering the composition and the size of spraying powders. The results of XRD (X-ray diffraction), SEM (scanning electronic microscope) show that the Al-Cu-Fe quasicrystalline coating is dense and uniform, by preparing from Al70Cu20Fe10 powders with particle size of - 325 mesh(< 44.5μm). After annealing under vacuum condition of 800℃ for 2 hours, it is observed that the icosahedron phase is the major phase together with a few β- Al (Cu, Fe) phase.

Key words: quasicrystals; coatings; microstructure; spraying powder; heat treatment; titanium alloys

钛合金具有密度低,比强度及屈强比高,高温力学性能及耐蚀性优异等突出特点,在高推重比航空发动机及先进战斗机等国防武器装备中的用量越来越大[1]. 但钛合金在高温燃气性介质中性能会发生严重退化,其耐磨性低、高温高速摩擦易燃着火("钛火"),抗高温氧化性能差,这些缺点限制了钛合金的应用.

准晶材料是介于周期结构与无序结构之间的一类金属间化合物,特殊的结构使得准晶材料具有高硬度、低摩擦系数、良好的耐磨性、低导热率、不粘性、优异的抗氧化性等良好的综合性能[2~5]. 另外,准晶材料与高温合金的界面相容性较好,具

收稿日期: 2004-09-08

作者简介: 蔡 斐(1973-),女,上海人,硕士生, caifei@hkxb.net.cn.

有优良的耐蚀性能,因此适于作为钛合金的高温防护涂层.

等离子喷涂是采用刚性非转移型等离子弧为热源, 将金属或非金属加热到熔化或半熔化状态, 用高速气流将其吹成微小颗粒, 喷射到经过处理的工件表面, 形成牢固的覆盖层,从而使工件表面获得涂层的制备方法. 与其它制备方法相比,等离子喷涂所沉积的准晶涂层中包含很高比例的 20 面体(icosahedron)准晶相. 因此国内外有许多准晶研究者利用等离子喷涂技术制备准晶涂层[6~10].

根据 Al-Cu-Fe 的平衡相图,20 面体准晶相(I 相)只能在极窄的区域内形成,如果不严格控制其成分和冷却行为,常伴随着生成几种其它的晶体和类似相,另外,该准晶只在 715℃以上才是稳定相,在此温度以下转变为晶体相, 再升温到此温度以上,20 面体准晶重复出现. 因此制备时需经高温退火处理,方可消除其它类似相,获得较纯的准晶 I 相. 合金的成分、粉体颗粒的大小、喷涂的工艺参数、以及适当的热处理对于形成 I 相准晶含量高、结构致密、和基体结合好的涂层至关重要. 本文通过改变喷涂粉末的成分配比和粒度大小,研究了喷涂粉末对低压等离子喷涂制备态涂层结构的影响,确定了在钛合金表面等离子喷涂制备 Al-Cu-Fe 准晶涂层的粉末最佳成分及粒度大小.

1　实验方法

1.1　钛合金基体试样的制备

采用 BT16 钛合金为基体,用线切割的方法将其截取为 13 mm×10 mm×3 mm 的小片,依次用 200#,400#,600#水砂纸打磨,采用 50 目的刚玉砂对经过打磨处理的试样进行喷砂处理,喷砂后的试样浸于丙酮溶液中清洗,用吹风机吹干,最后将试样装卡于自行设计的夹具等待喷涂.

1.2　Al-Cu-Fe 准晶粉末的制备

根据 Gayle 等绘制的 Al-Cu-Fe 平衡相图(800℃时的等温区域),可知要得到 20 面体相,Al,Cu,Fe 3 种成分的原子百分比应在:Al65 ~63;Cu28 ~21;Fe12.5 ~10 这一范围内. 同时由于在喷涂过程中细粉末中 Al 的损失较大,为了得到 Al-Cu-Fe 20 面体准晶相(下文简称 I 相)含量较高的准晶涂层,本文选择了 2 种 Al 的原子百分比略高于该范围的合金:$Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$ 和 $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$.

采用真空感应熔炼方法制备 Al-Cu-Fe 合金锭;将熔炼得到的合金锭粉碎为粒径小于 1 mm 的粉末,然后用球磨机球磨 24 h,得到上述 2 种成分不同的粉末.

为了研究喷涂用粉末的粒度对喷涂所得涂层的相的影响,将 $Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$ 粉末用 100 目和 200 目的筛子过筛后,得到 2 种不同粒度的粉末:一种为-200 目(<73.9 μm),一种为-100 ~ +200 目(74 ~149 μm). 而对于 Al 含量相对较高的 $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ 粉末,则分别用 100 目、200 目、325 目筛子过筛,可得到 2 种不同粒度的粉末,一种为-325 目(<44.5 μm),另一种为-100 ~ +200 目(74 ~149 μm).

1.3　喷涂工艺参数

喷涂 Al-Cu-Fe 涂层所采用的是北京航空工艺研究所生产的 GP-80 型等离子喷涂设备,整套设备由硅整流电源、控制柜、送粉器、热交换器和喷枪 5 大部分组成.

由于低压等离子喷涂的工艺参数对涂层的性能影响较大,所以必须选择合适的参数,并控制好温度(包括基体预热、涂层冷却速度等),方能得到致密的,与基体结合强度好的准晶涂层. 否则得到的涂层或是准晶含量较少,或是孔隙率较大,或是与基体结合强度较差易剥落. 经过多次尝试,选择如表 1 所示的喷涂工艺参数.

表 1　低压等离子喷涂制备 Al-Cu-Fe 准晶涂层采用的喷涂工艺参数

喷涂电压 /V	喷涂电流 /A	转台转速 /(r·min^{-1})	喷枪转速 /(r·min^{-1})
55 ~60	550 ~600	15	40
氩气流量 /(L·min^{-1})	氢气流量 /(L·min^{-1})	腔内压力 /(133.322 Pa)	送粉速度 /(g·min^{-1})
60	20	40 ~50	30

1.4　Al-Cu-Fe 准晶涂层的显微结构分析

采用日本理学公司的 Rigaku D/max 2200pc 自动 X 射线衍射仪,对涂层的成分结构进行分析,并测定试样表面相组成. 采用 JSM-5800 型及 530/ISIS Link 型扫描电镜,对制备态涂层表面及截面组织形貌进行观察和成分测定分析.

1.5　制备态 Al-Cu-Fe 准晶涂层的热处理

由 Al-Cu-Fe 三元相图可知,稳定 20 面体准晶的成分范围很小,故通过等离子喷涂得到的涂层很难获得单一的准晶相,通常是准晶相和晶体相的混合物,为了得到单一纯净的 Al-Cu-Fe 20 面体准晶相,应对涂层进行高温真空退火处理,以消除涂层内的亚稳晶体和在喷涂过程中产生的结构缺陷. 实验条件:800℃, 120 min,真空(真空度 5×10^{-3}Pa);实验设备为卧式真空热处理炉.

2 实验结果与讨论

2.1 Al-Cu-Fe 合金粉末的成分分析

分别对研磨得到的成分 A:$Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$,成分 B:$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ 的粉末进行 X 射线衍射分析(XRD),根据 X 射线衍射卡片提供的数据,标定结果如图 1、图 2 所示.

在 XRD 中出现的 Al-Cu-Fe 合金系除了 20 面体 I 相外,还含有一些晶体相:β 相、λ 相、ω 相和 θ 相,其结构和成分比如表 2 所示.

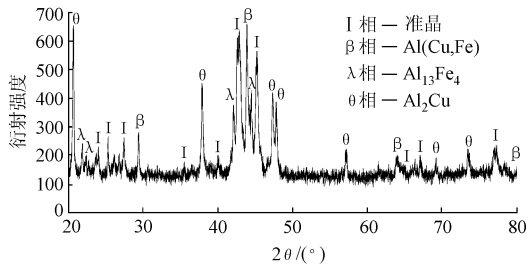


图 1 $Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$ 粉末的 X 射线衍射图谱

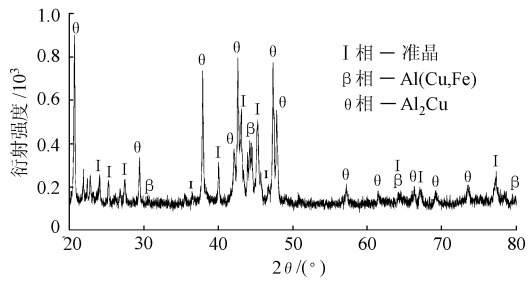


图 2 $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ 粉末的 X 射线衍射图谱

表 2 Al-Cu-Fe 合金系所含相的结构和成分

所含相	I 相	β 相	λ 相	ω 相	θ 相
结构	20 面体准晶	体心立方	单斜结构	四方结构	正四方体相
原子比	Al_6Cu_2Fe	Al(Cu,Fe)	$Al_{13}Cu_4$	Al_7Cu_2Fe	Al_2Cu

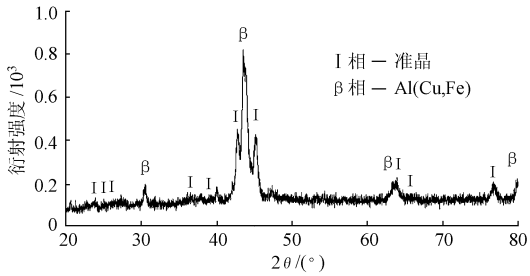
由图 1、图 2 可知,球磨后得到的 $Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$ 粉末是 I 相和 β 相、λ 相、θ 相的混合相,其中以 I 相和 β 相为主;而球磨后得到的 $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ 粉末主要以 I 相和 θ 相为主,兼有 β 相. 对比 2 图可知,$Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$ 粉末中 I 相的含量比 $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ 的多,这是由于前者 Al 的含量比后者少,其成分比更接近 $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$,而根据已有的研究结果,成分比是 $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ 的合金有更高的准晶含量.

2.2 制备态 Al-Cu-Fe 准晶涂层分析

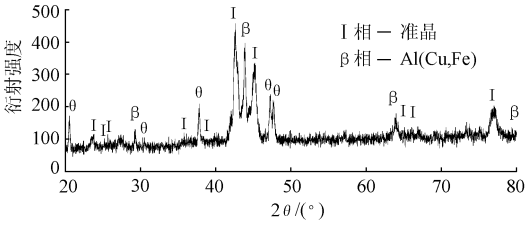
1) 相组成

$Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$ 和 $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ 粉末喷涂所得涂层的 X 射线衍射及标定结果分别如图 3、图 4 所示.

根据等离子喷涂的原理,等离子焰的热能将

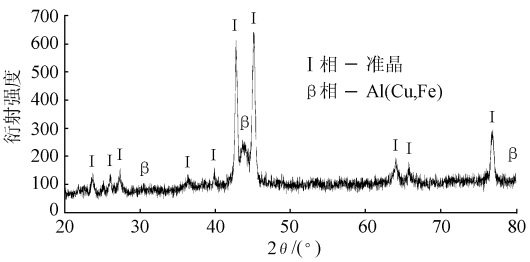


a −200 目粉末

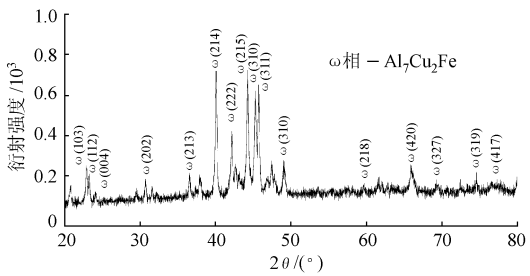


b −100 ~ +200 目粉末

图 3 粒度不同的 2 种 $Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$ 粉末喷涂所得涂层的 X 射线衍射图



a −325 目粉末



b −100 ~ +200 目粉末

图 4 粒度不同的 2 种 $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ 粉末喷涂所得涂层的 X 射线衍射图

喷涂粉末加热到熔融或半熔融状态,高速度地撞击到基材表面而形成涂层. 在喷涂过程中,Al-Cu-Fe准晶粉末从熔化到再次在钛合金表面凝固的过程中,小的 Al-Cu-Fe 粒子过热会引起 Al 的显著汽化[8],涂层内 Al 元素含量就会下降,继而发生复杂相变,及各种相之间的相互转变. 粉末粒度越小则喷涂后 Al 元素的损失就越大. 对于成分 $Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$ 而言,由图 3 可知,粒度较大(−100 ~ +200 目)的粉末喷涂后涂层内的准晶 I

相要比粒度较小(-200 目)的多,这是由于前者喷涂后 Al 元素的损失量比后者少得多,前者喷涂后涂层内的 3 种元素的成分配比与后者相比要更接近 $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$(根据 Al-Cu-Fe 三元相图,这一成分配比的合金含准晶 I 相最多). 对于成分 $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ 而言,由图 4 可知,其粒度较细(-325 目)的粉末喷涂后涂层内的准晶 I 相反而要比粒度较粗(-100 ~ +200 目)的多,粒度大的粉末形成的涂层主要由 ω 相组成,这与 $Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$ 不同. 产生这一不同结果的原因是 $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ 比 $Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$ 的 Al 元素原子含量高 2 个百分点,如前所述,小粒度粉末(-325 目)喷涂后 Al 损失量比大粒度粉末(-100 ~ +200 目)的大,对于 $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ 而言,较细粉末 Al 元素损失后涂层的元素成分配比恰好与 $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ 接近,故制备的涂层内准晶 I 相含量较高;而较粗粉末 Al 元素损失要少很多,其成分配比更接近 Al_7Cu_2Fe,故制备的涂层主要以 ω 相(Al_7Cu_2Fe)为主.

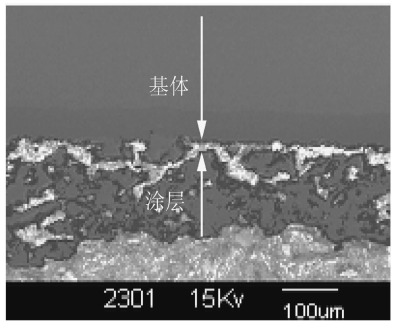
2) 形貌分析

由于本文主要是讨论准晶涂层的性质,故对于准晶 I 相含量较少的制备态涂层,则不进行进一步的性能分析. 下文讨论主要针对准晶 I 相含量较高的 $Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$ 较粗粉末(-100 ~ +200 目)和 $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ 的较细粉末(-325 目)喷涂所得的制备态涂层进行微观形貌分析.

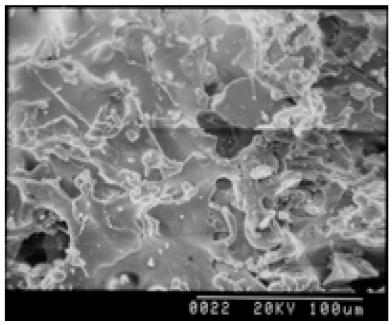
图 5、图 6 即是 2 种成分粉末所得制备态 Al-Cu-Fe 涂层在微观状态下的截面形貌和表面形貌图.

在等离子喷涂技术中,由于涂层是由单独的液滴展平并冷却而生成的,故在热处理前涂层的微观结构是不均匀的. 由图 5、图 6 可以看到,喷涂所得涂层厚度约为 100 μm,横截面是典型片状结构,同时也可以看到涂层中存在孔隙、裂缝和一些部分融解的粒子,这些被认为是等离子喷涂涂层的典型特征.

比较图 5 和图 6 可知,$Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$(-100 ~ +200 目)粉末形成的涂层不致密,和基体的结合处有大量的气孔存在,即其结合强度较差,另外其涂层表面不够平整,有较多颗粒状物体分布其上,这是因该粉末颗粒较大,有一部分粒子在等离子焰的作用下还来不及完全融化就已喷涂到试样表面所致,这与 E. Fleury 等人的研究结果[8]是一致的. 相比较而言,$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$(-325 目)粉末制备的涂层表面致密,形貌均匀,与基体结合良好,只有极少量未熔化的 Al-Cu-Fe 颗粒、缺陷和孔洞存在于涂层中. 该涂层表面并非特别平整,一些地方存在凹陷和凸起,这是由于在喷涂的过程中,等离子火焰温度较高,在瞬间融化大量粉末,导致送粉量比较大,使涂层表面显得略有些凹凸不平. 这些缺陷可通过真空热处理消除.

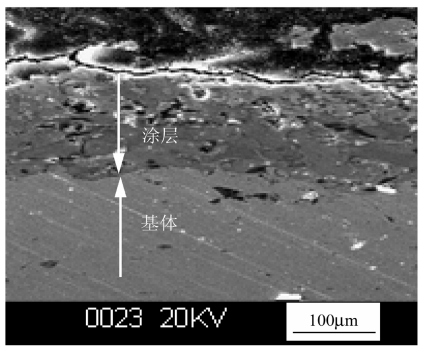


a　截面图

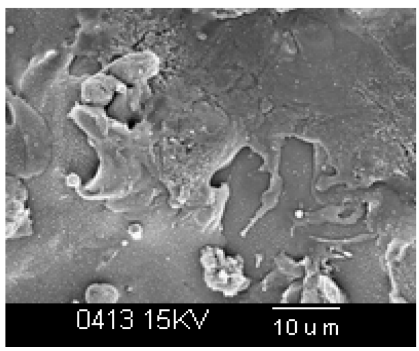


b　表面图

图 5　$Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$(-100 ~ +200 目)涂层的微观形貌



a　截面图



b　表面图

图 6　$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$(-325 目)涂层的微观形貌

2.3 热处理对涂层中准晶含量的影响

图 7、图 8 分别为 $Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$(-100 ~ +200 目)和 $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$(-325 目)粉末制备的涂层经真空退火处理后的 X 射线衍射图. 将图 3b 与图 7 对比可知, $Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$(-100 ~ +200 目)粉末制备的涂层在未经任何热处理时,由准晶 I 相、β 相和 θ 相等晶体相组成(图 3b);经退火处理后则主要由准晶 I 相组成(准晶相标定如图 7 所示). 将图 4b 与图 8 对比可知,$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$(-325 目)粉末制备的涂层在热处理前由准晶 I 相、少量的 β 相、θ 相组成(图 4b),真空热处理后得到了比较纯净. 单一的准晶相(准晶相标定如图 8 所示). 另外,比较热处理前后准晶 I 相的衍射峰可知,热处理后准晶相的衍射峰更加明锐,且半峰宽(FWHM)显著减小,表明其结构得到了改善.

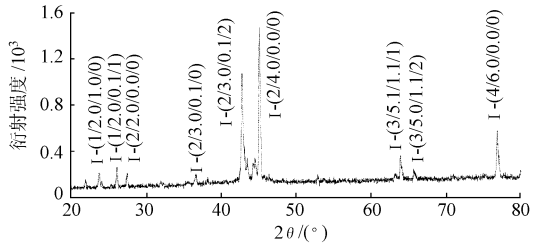


图 7 $Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$(-100 ~ +200 目)粉末制备的涂层热处理后的 X 射线衍射图

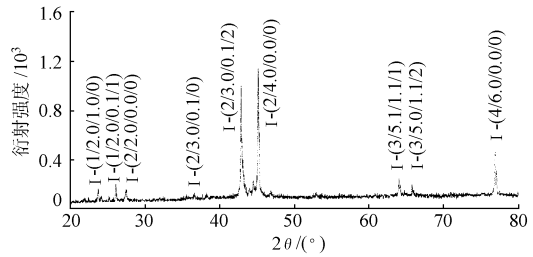


图 8 $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$(-325 目)粉末制备的涂层热处理后的 X 射线衍射图

3 结 论

1) 球磨后得到的 $Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$ 粉末以 I 相和 β 相为主,兼有 λ 相、θ 相;而 $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ 粉末以 I 相和 θ 相为主,兼有 β 相. $Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$ 粉末中 I 相的含量比 $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ 的多;

2) 成分不同的粉末,在同样的低压等离子喷涂条件下,$Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$ 是较粗粉末(-100 ~ +200 目)喷涂所得的涂层准晶含量较高,而 $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ 则是较细粉末(+325 目)喷涂所得涂层的准晶含量高. 因此,合金元素原子比应与等离子喷涂粉末的粒度大小合理搭配,以制备出 20 面体相含量高的 Al-Cu-Fe 准晶涂层;

3) 由微观形貌分析得知,与 $Al_{68}Cu_{21}Fe_{11}$(-100 ~ +200 目)相比,$Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$(-325 目)粉末制备的涂层表面致密,形貌均匀,与基体结合良好,具有良好的性能;

4) X 衍射分析表明,制备态涂层中除了 20 面体 I 相外,还含有一些晶体相:β 相、ω 相;在 800℃下真空热处理 2 h 后,可以得到比较纯净、单一的准晶 I 相,与热处理前相比,其准晶 I 相的衍射峰更加明锐,半峰宽(FWHM)显著减小,表明其结构得到了完善.

参考文献 (References)

[1] 李成功, 傅恒志, 于 翘, 等. 航空航天材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002
Li Chenggong, Fu Hengzhi, Yu Qiao, *et al*. Aerospace materials [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002 (in Chinese)

[2] Kang S S, Dubois J M, von Stebut J. Tribology properties of quasicrystalline coatings[J]. J Mater Res, 1993, 8(10): 2471 ~2481

[3] Archambault P, Janot C. Thermal conductivity of quasicrystals and associated processes[J]. MRS Bulletin, 1997, 22(11):48

[4] Zhou C G, Xu H B, Gong S K, *et al*. Formation and oxidation behavior of Al-Cu-Fe quasicrystal[J]. J Mater Sci Technol , 2002, 18: 251 ~253

[5] Sordelet D J, Widener S D, Tang Y, *et al*. Characterization of a commercially produced Al-CuFeCr quasicrystalline coating[J]. Material Science and Engineering, 2000, A294-A296: 834 ~ 837

[6] Sordelet D J, Besser M F, Logsdon J L. Abrasive wear behavior of Al-Cu-Fe quasicrystalline composite coatings[J]. Materials Science and Engineering, 1998, A255:54 ~65

[7] Sordelet D J, Besser M F, Kramer M J. Thermal spray quasicrystalline coatings part 1: relationships among processing, phase structure and splat morphology[A]. Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference[C]. France, 1998. 467 ~472

[8] Fleury E, Lee S M, Kim W T, *et al*. Effects of air plasma spraying parameters on the Al-Cu-Fe quasicrystalline coating layer [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000,278:194 ~204

[9] Fleury E, Kim Y C, Kim J S, *et al*. Comparative study of the tribological behavior of thermal sprayed quasicrystalline coating layers[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002,342: 321 ~ 325

[10] 袁伟东, 邵天敏, 瑟 岛, 等. 等离子喷涂——激光重熔制备 AlCuFe 准晶涂层的研究[J]. 材料工程, 2002(11):7 ~ 13
Yuan Weidong, Shao Tianmin, Se Dao, *et al*. Preparation of AlCuFe QC coatings by plasma spray and laser re-melting[J]. Material Engineering, 2002(11):7 ~13 (in Chinese)