

高强钢冷喷涂铝锌复合 涂层性能研究

Properties of Cold Spray Al/Zn
Coatings on High-strength Steel

石仲川¹, 张晓云¹, 陈 昊², 丁方正², 宇 波¹, 汤智慧¹, 陆 峰¹

(1 北京航空材料研究院, 北京 100095;

2 空军驻北京地区军事代表室, 北京 100024)

SHI Zhong-chuan¹, ZHANG Xiao-yun¹, CHEN Hao²,

DING Fang-zheng², YU Bo¹, TANG Zhi-hui¹, LU Feng¹

(1 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing

100095, China; 2 Military Representative Office of

Airforce in Beijing, Beijing 100024, China)

摘要: 采用冷喷涂技术在高强钢(300M)表面制备铝锌复合涂层作为抗腐蚀涂层。利用扫描电镜(SEM)、能量色散谱(EDS)、显微硬度测试仪研究涂层的微观形貌结构及显微硬度;综合涂层中性盐雾加速实验及户外暴晒实验结果并与300M基材进行对比,对涂层的抗腐蚀性能开展全面评价;考核冷喷涂后对300M钢基材疲劳性能影响。结果表明:冷喷涂铝锌复合涂层结构致密,平均孔隙率为0.8%,显微硬度为59.8HV_{0.025},中性盐雾实验1000h时无腐蚀,即使涂层破损也可以达到770h,户外大气暴晒实验12个月后涂层表面无腐蚀发生,冷喷涂后对300M钢基材的疲劳性能没有影响。

关键词: 冷喷涂;铝锌复合涂层;涂层性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.02.003

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1001-4381(2015)02-0014-06

Abstract: Al/Zn coatings could be deposited by cold gas dynamic spray on high-strength steel (300M) surface. The morphology and microstructure of coating were analyzed by scanning electronic microscope (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and microhardness tester. The corrosion resistance was investigated by neutral salt-spray accelerated test and atmospheric exposure test and fatigue test results of Al/Zn coatings were compared with 300M substrate. All the results indicate that Al/Zn coatings porosity is 0.8%, the microhardness is 59.8HV_{0.025}, the salt spray resistance reaches 1000h and it can reach 770h even the coatings fails, the atmospheric exposure test achieves 12 months and no influence over 300M substrate fatigue.

Key words: cold spray; Al/Zn coating; coating property

高强度钢构件具有强度高,横向塑性好,断裂韧性高、疲劳性能优良、抗应力腐蚀性能好等特点^[1],因此在汽车、飞机、轮船等大型机械制造行业有着广泛的应用。目前高强钢的抗腐蚀防护广泛采用镉镀层^[2],但由于镉镀层有毒不利环保,而且在温度高于230℃的环境下使用会引起镉脆^[3],从而导致断裂失效,因此发展高强钢的绿色环保代镉防护技术需求迫切。

铝锌复合涂层作为一种抗腐蚀涂层,不仅具有隔离腐蚀介质的作用,而且对于钢铁等基体材料来说还是一种阳极性材料,其抗腐蚀性能要超过纯铝及纯锌涂层,因此广泛用于钢铁构件的防腐。目前国内外针

对铝锌复合涂层作为代镉涂层,开展了大量研究^[4],其中就包括利用冷喷涂技术来制备铝锌复合涂层对高强钢进行防护。

冷喷涂技术(又称为低温气动喷涂技术)是近年来发展起来的新型喷涂技术^[5],即在远低于喷涂材料熔点的低温下,对粉末固体粒子进行加速后(300~1200 m/s)与基体碰撞后产生强烈的塑性变形而实现涂层沉积^[6]。与传统的热喷涂相比,不管电弧喷涂、等离子喷涂,还是爆炸喷涂以及超音速火焰喷涂,都存在着喷涂过程中粉末会发生氧化、相变、脱碳或原始粉末改变物理和化学性质等问题^[7],同时也会对基体有着不良的

热影响。而冷喷涂过程具有避免喷涂材料在喷涂过程中氧化、不发生相变、对喷涂粒子和基体热影响小、可以保持喷涂粒子的各种微观组织和特征等优点^[8,9]。

1 实验

1.1 实验设备及材料

基体材料采用 300M 钢,是美国国际镍公司于 1952 年研制的一种低合金超强度钢,其化学成分如表 1 所示。

表 1 300M 钢化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of 300M steel (mass fraction/%)

| C | Mn | Si | P | S | Cr | Ni | Mo | V | Fe |
|------|------|------|--------|--------|------|------|------|--------|-----|
| 0.38 | 0.89 | 1.67 | 0.0059 | 0.0018 | 0.91 | 1.98 | 0.42 | 0.0676 | Bal |

喷涂采用的铝粉及锌粉均由北京矿冶院提供,雾化法制备,纯度均在 99.99% 以上,其表面形貌如图 1 所示。纯铝粉的粒径范围为 38~74 μm ,纯锌粉的平均粒径约为 44 μm ,粉末颗粒均以圆形为主,这是雾化法制粉的典型特征,有利于冷喷涂涂层沉积。

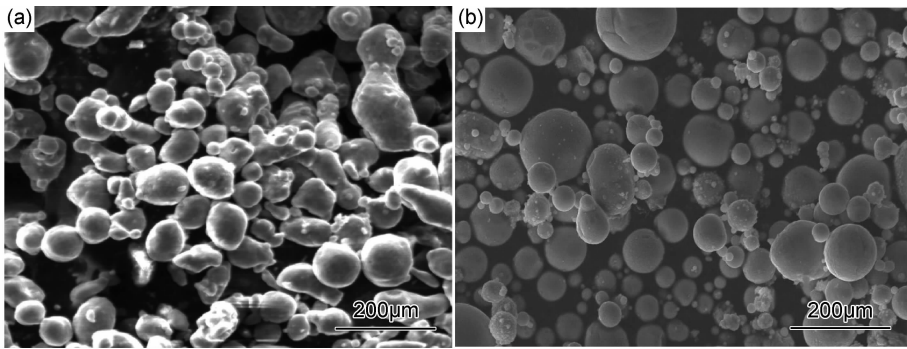


图 1 铝粉及锌粉的 SEM 形貌 (a) 铝粉;(b) 锌粉

Fig. 1 SEM images of Al powder and Zn powder (a) Al powder;(b) Zn powder

实验采用的冷喷涂设备是北京航空材料研究院 2007 年从俄罗斯科学院新西伯利亚分院理论力学及应用研究所引进,采用的工作参数如表 2 所示。

表 2 喷涂参数

Table 2 Spray parameters

| Al : Zn | Working gas | Temperature / $^{\circ}\text{C}$ | Gas pressure /MPa | Moving speed /($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$) |
|---------|----------------|----------------------------------|-------------------|---|
| 4 : 1 | Compressed air | 200-220 | 2.0-2.2 | 50 |

1.2 实验方法

1.2.1 微观形貌观察

使用 Quanta600 型环境扫描电镜对冷喷涂铝锌复合涂层的表面和截面形貌进行观察,利用 Scandium 软件对涂层的孔隙率进行分析。

1.2.2 涂层硬度测试

用 Duramin 型显微硬度仪测试涂层的显微硬度,载荷 0.025kg,加载时间 15s。

1.2.3 耐腐蚀性能测试

在 Q-Fog 型盐雾腐蚀试验箱内按 ASTM B117 的规定进行中性盐雾实验,采用纯度 $\geq 95.5\%$ 的工业氯化钠配制中性溶液作为腐蚀加速溶液,pH 为 6.5~7.2,加压成细雾状,使之均匀分布在试样表面^[10]。同时放入 300M 钢基体和涂层对比,定期观察盐雾腐蚀

情况。并按 ASTM G50 的规定分别在北京户外暴晒场及青岛团岛户外暴晒场进行户外暴晒实验,综合测试冷喷涂铝锌复合涂层的抗腐蚀能力。

1.2.4 疲劳性能测试

在疲劳试验机上按 HB 5287—1996 的规定分别进行 300M 钢裸材及带冷喷涂铝锌复合涂层 300M 钢的轴向加载疲劳实验,通过对比实验说明复合涂层对基体疲劳性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

图 2 为冷喷涂铝锌复合涂层微观形貌。图 2(a)为冷喷涂铝锌复合涂层的表面微观形貌,从图 2(a)可以看到铝锌粒子沉积时不同的变形状况。铝粒子体积较大,变形也比较充分,机械咬合现象较明显;锌粒子体积较小,大部分嵌在变形后铝粒子之间,而且从图中可清晰辨别出铝锌两种粒子,证明了在冷喷涂过程中,铝锌两种粒子没有发生相互反应,并未生成金属间化合物,均保持着各自的成分。

图 2(b)为冷喷涂铝锌复合涂层的截面微观图。由图 2(b)可见铝锌复合涂层中几乎看不到孔隙及裂纹,且与 300M 基体结合处非常致密,这从另一个方面

说明在喷涂过程中,粒子变形比较彻底,形成了非常致密的涂层。

由图 2(a),(b)可以看出,冷喷涂复合涂层均匀、致密,扫描电镜分析涂层平均孔隙率为 0.8%,而普通火焰的喷涂孔隙率为 10%~20%,电弧喷涂孔隙率一般为 10%左右,等离子喷涂在 2%~5%^[11-13],与其他喷涂方式相比,冷喷涂显著改善了涂层的孔隙率。另外,涂层内部承受压应力,有利于制备厚涂层,从图 2(b)还可以看出,铝和锌的微粒在基体吹砂表面凸凹处形成机械咬合,涂层与基体之间无过渡层,有一条明

显的界面,在电镜下几乎看不到孔隙与微细裂纹,这说明该复合涂层的结合强度及力学性能非常良好。由于在整个过程中粒子没有熔化,保持固体状态,且粒子变形量大,内部有少量孔隙,尺寸较小,绝大部分分布在粒子交界处,没有贯串性孔隙,说明不完全重叠是涂层孔隙形成的原因。不完全重叠可能是由于冷喷涂过程中局部受热不均、应力、粒子塑性变形不充分导致。值得注意的是,除了孔隙和极少量微裂纹,涂层内部没有“分层”现象,这在一定程度上提高了涂层内聚结合强度。

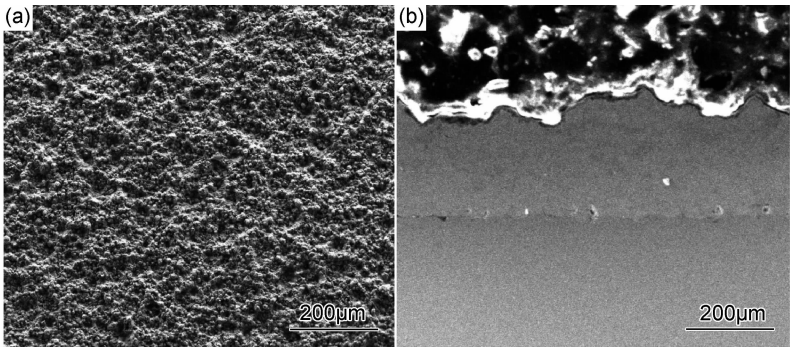


图 2 冷喷涂铝锌复合涂层微观形貌 (a)涂层表面;(b)涂层截面
Fig. 2 SEM images of cold spray Al/Zn coating (a)coating surface;(b)coating cross-section

2.2 涂层显微硬度及耐磨性分析

涂层硬度是反应涂层性能的重要指标之一,它可以从一定程度上表征涂层的耐磨性。对冷喷涂铝锌复合涂层按从表面向内部纵向取点进行显微硬度测试,两点之间距离约为 40µm,实验结果见表 3。由表 3 所示,冷喷涂铝锌复合涂层的硬度分布均匀,平均达到 59.8HV_{0.025},是工业铸铝硬度的 2.2 倍^[14,15]。

表 3 试样显微硬度结果

Table 3 Results of microhardness of samples

| Sample | HV _{0.025} | | | | | | Mean value |
|---------------|---------------------|------|------|------|------|------|------------|
| Al/Zn coating | 63.7 | 64.0 | 49.8 | 65.3 | 52.4 | 63.8 | 59.8 |

冷喷涂锌镍复合涂层的硬度分布从表面到涂层内部基本均匀,这是因为在冷喷涂过程中,底层沉积的粒子受到后续粒子的撞击,从而形成微锻结合,使涂层整体结合更加致密,而且硬度没有呈阶梯形变化而是均匀分布。另外,复合涂层的硬度高于铸铝,这说明涂层在形成过程中,由于粒子的不断撞击从而产生了加工硬化现象,明显提高了涂层的硬度。加工硬化现象一方面使涂层更加致密,另一方面使涂层具有良好的耐磨损能力,可以起到抗腐蚀、耐磨损的双重保护作用。

2.3 耐腐蚀性能分析

冷喷涂铝锌复合涂层是耐腐蚀的功能涂层,因此在评价涂层性能时,重点对其抗腐蚀性能进行考核,采用中性盐雾加速实验及户外大气暴晒实验,综合考察冷喷涂铝锌复合涂层的抗腐蚀性能,并对高强钢基体进行对比实验。图 3 为实验前 300M 和冷喷涂铝锌复合涂层的外观。

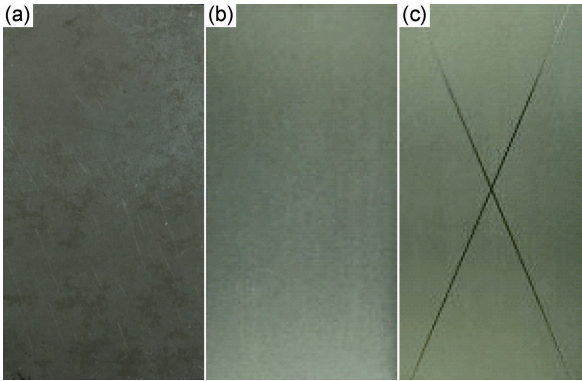


图 3 300M 和冷喷涂铝锌复合涂层
(a)300M;(b)冷喷涂铝锌复合涂层;
(c)冷喷涂铝锌复合涂层表面划叉
Fig. 3 300M and cold spray Al/Zn coating images
(a)300M;(b)cold spray Al/Zn coating;
(c)cold spray Al/Zn furcated coating

2.3.1 中性盐雾实验

中性盐雾实验是针对冷喷涂铝锌复合涂层进行人工加速模拟腐蚀的抗腐蚀性能考核。对高强钢基体及冷喷涂铝锌复合涂层试样同时进行中性盐雾实验,观察表面状况,综合两者的实验结果进行对比。为了考察涂层破损后对基体的保护能力,实验前先将涂层表面划叉使涂层破损至基体,然后再进行盐雾实验。

中性盐雾实验 1h 后 300M 基材就整片出现红锈;72h 后铝锌复合涂层表面出现三道腐蚀痕迹,且内部有白色腐蚀产物;350h 后涂层的表面泛白,有明显的颗粒感;1000h 后涂层表面仅有少许白色铝锌涂层腐蚀产物,这说明冷喷涂铝锌复合涂层的抗腐蚀性能非常良好。划叉涂层在中性盐雾实验开始 350h 后破损处

就被白色腐蚀产物完全覆盖,770h 后划叉涂层表面出现了红色锈蚀,经检验为基体的腐蚀产物,这说明即便涂层在破损状态下,仍可对基体在 770h 内进行保护。

冷喷涂纯锌涂层的中性盐雾实验结果为 360h,冷喷涂纯铝涂层的中性盐雾实验结果为 780h^[16],而铝锌复合涂层的中性盐雾实验结果为 1000h,抗腐蚀性能均在两者之上,一方面是因为铝锌复合涂层的孔隙率要小于纯铝及纯锌涂层,另一方面铝锌复合涂层在腐蚀过程中在表面生成了保护膜,除了可以延缓涂层表面的腐蚀发生,还可以将孔隙堵住,进一步阻止腐蚀介质渗入。冷喷涂铝锌复合涂层相对于高强钢基体为牺牲阳极涂层,因此,当涂层破损后,涂层会先发生腐蚀,从而保护基体材料。

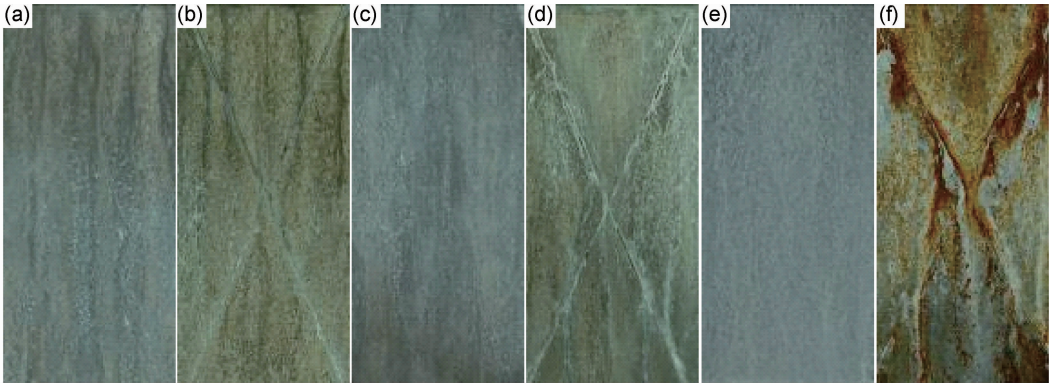


图 4 冷喷涂铝锌复合涂层试样中性盐雾实验
(a),(b)72h;(c),(d)350h;(e)770h;(f)1000h
Fig. 4 Test images of cold spray Al/Zn coating salt spray
(a),(b)72h;(c),(d)350h;(e)770h;(f)1000h

2.3.2 户外暴晒实验

户外暴晒实验是针对冷喷涂铝锌复合涂层进行大气环境下的耐腐蚀性能考核。大气环境下的暴露实验分别在北京大气试验站和青岛团岛试验站进行,分别

为南温带亚湿润区半乡村大气和南温带湿润区半工业海洋大气。共进行 12 个月的暴晒实验,对比观察高强钢及冷喷涂铝锌复合涂层在不同环境下的表面腐蚀状况。

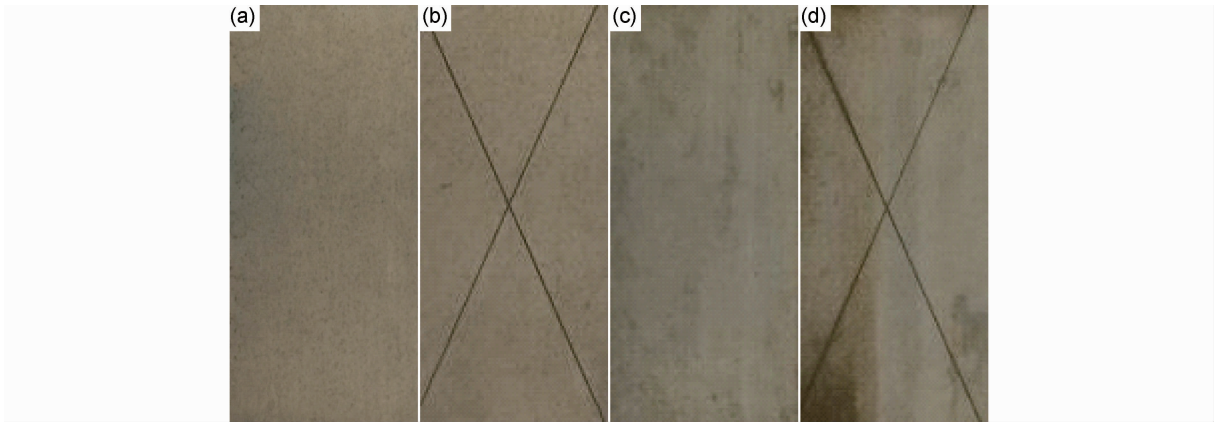


图 5 冷喷涂铝锌复合涂层试样大气暴露 12 个月后 (a),(b)北京;(c),(d)团岛
Fig. 5 Test images of cold spray Al/Zn coating exposure after 12 months (a),(b)Beijing;(c),(d)Tuandao

300M 基材在北京及团岛户外暴晒 12 个月后,整片均出现红锈而冷喷涂铝锌复合涂层在北京和团岛外暴晒 6 个月表面变化并不明显,在 12 个月后,试样表面均开始变色泛黄,但涂层并未出任何腐蚀迹象。

综合高强钢基体及冷喷涂铝锌复合涂层的户内的中性盐雾加速实验及户外大气暴晒实验结果:中性盐雾加速实验,300M 钢基体 1h 就产生红锈,冷喷涂铝锌复合涂层保护 300M 钢基体不发生腐蚀超过 1000h,即便涂层破损对基体的保护也可以达到 770h;

户外大气暴晒实验,300M 钢基体在 12 个月后发现严重腐蚀,冷喷涂铝锌复合涂层表面仅是泛黄,无腐蚀发生,说明冷喷涂铝锌复合涂层对高强钢基体有着非常良好的抗腐蚀保护。

2.4 疲劳性能分析

按 HB 5287—1996 对 300M 基材及冷喷涂铝锌复合涂层进行轴向加载疲劳实验,实验结果见表 4。由表 4 可见,喷涂涂层后的 300M 钢的疲劳性能与 300M 钢裸材的疲劳性能几乎一致。

表 4 300M 钢及冷喷涂铝锌复合涂层疲劳测试结果

Table 4 Fatigue test results of 300M and cold spray Al/Zn coatings

| | R | σ_{max}/MPa | N/10 ³ cycle | Fatigue limit/MPa |
|--------------------|----|---------------------------|--|-------------------|
| 300M | -1 | 600 | 16, 16, 19, 19, 69, 69, 103 | 430 |
| | | 575 | 31, 53, 74, 406 | |
| | | 440 | 1600, 3310, 3580, 3680, 8480 | |
| | | 420 | >10000, >10000, >10000, >10000, >10000 | |
| 300M+Al/Zn coating | -1 | 600 | 36 | 430 |
| | | 575 | 2244 | |
| | | 550 | 330, >1636 | |
| | | 500 | 1154 | |
| | | 460 | 77,3719,3878 | |
| | | 440 | 581,1688,>10000, >10000,>10000 | |
| | | 420 | >10000, >10000 | |

因为冷喷涂是采用高压气体对粉末颗粒加速后在零件表面进行喷涂,后续粒子对前一层涂层有明显的“夯实”效应,这种喷涂方式沉积的涂层内部为压应力,并会对零件表面产生类“喷丸”效果,对零件的疲劳性能有增强作用。虽然在喷涂前进行的前处理会造成基材疲劳性能的降低,但在类“喷丸”效应后,冷喷涂铝锌复合涂层对高强钢基材的疲劳性能不会造成影响。

3 结论

(1)冷喷涂铝锌复合涂层致密,涂层孔隙率平均在 0.8%以下。粒子变形比较充分,机械咬合现象明显,铝锌两种粒子没有发生相互反应,并未生成金属间化合物,均保持着各自的成分。

(2)冷喷涂铝锌复合涂层的硬度分布均匀,平均达 59.8HV_{0.025}。喷涂过程中的加工硬化行为,明显提高了涂层的硬度,使涂层具有一定的耐磨损性能。

(3)冷喷涂铝锌复合涂层有非常良好的抗腐蚀性能。中性盐雾实验超过 1000h 无腐蚀,即使涂层有破损也可以达到 770h;户外大气暴晒实验 12 个月后冷喷涂铝锌复合涂层表面无腐蚀发生。

(4)冷喷涂铝锌复合涂层对 300M 钢的疲劳性能无影响。

参考文献

[1] 周克崧,邓春明,刘敏,等. 300M 钢基体上高速火焰喷涂 WC-17Co 和 WC-10Co4Cr 涂层的疲劳和抗盐雾腐蚀性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(4):671—676.
ZHOU K S, DENG C M, LIU M, et al. Characterizations of fatigue and salt spray corrosion resistance of HVOF sprayed WC-17Co and WC-10Co4Cr coatings on the substrate of 300M steel [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(4):671—676.

[2] PAPYRIN A. Cold spray technology [J]. Advanced Materials Process, 2001, 159(9):49—51.

[3] ALKIMOV A P, KOSAREV V F, PAPYRIN A N. A method of cold gas dynamic deposition[J]. Dold Akad Nauk SSSR, 1990, 315(5):1062—1065.

[4] 孙兴年,王建勇,王和峰,等. 海洋防腐冷喷涂技术的机理、特点及国内外发展现状综述[J]. 中国新技术新产品, 2009, (10):113—114.
SUN X N, WANG J Y, WANG H F, et al. Research on characteristic, mechanism and development of cold spray in marine corrosion [J]. China New Technologies and Products, 2009, (10):113—114.

[5] 石仲川,刘德鑫,张晓云,等. 冷喷涂技术的研究现状及在航空工业领域内的应用[J]. 材料导报, 2012, 26(9):70—74.
SHI Z C, LIU D X, ZHANG X Y, et al. Research of cold gas dynamic spray technology and its application in aviation industry [J]. Materials Review, 2012, 26(9):70—74.

- [6] 石仲川, 王长亮, 汤智慧. 冷喷涂技术在轻合金再制造工程领域的研究现状[J]. 材料导报, 2014, 28(3): 97—106.
SHI Z C, WANG C L, TANG Z H. Research progress on cold spray in light alloy remanufacturing engineering [J]. Materials Review, 2014, 28(3): 97—106.
- [7] 刘德鑫, 石仲川, 张晓云, 等. 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.
LIU D X, SHI Z C, ZHANG X Y, et al. Structure and anticorrosion properties of cold sprayed Al coatings on ZM6 magnesium alloy [J]. Journal of Materials Engineering, 2012, (12): 50—54.
- [8] 李文亚, 黄春杰, 余敏, 等. 冷喷涂制备复合材料涂层研究现状[J]. 材料工程, 2013, (8): 1—8.
LI W Y, HUANG C J, YU M, et al. State-of-the-art of cold spraying composite coatings [J]. Journal of Materials Engineering, 2013, (8): 1—8.
- [9] LEE H, LEE S, KO K. Annealing effects on the intermetallic compound formation of cold sprayed Ni, Al coatings[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(2): 937—943.
- [10] 汪水翔, 魏永黎, 汪卫华, 等. 基于材料分类的无人机部件中性盐雾加速实验研究[J]. 装备环境工程, 2007, 4(4): 14—18.
WANG S X, WEI Y L, WANG W H, et al. Study of neutral salt spray testing of the UAV components based on material categorization [J]. Equipment Environmental Engineering, 2007, 4(4): 14—18.
- [11] 赵爱娃, 王晓放, 吴杰, 等. 冷喷涂技术的发展与工业应用[J]. 振动工程学报, 2004, 17(增刊 2): 651—653.
ZHAO A W, WANG X F, WU J, et al. Development of cold spray technology and its industrial applications [J]. Journal of Vibration Engineering, 2004, 17(Suppl 2): 651—653.
- [12] JODOIN B, RALETZ F, VARDELLE M. Cold spray modeling and validation using an optical diagnostic method[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(14—15): 4424—4432.
- [13] XU Y, HUTCHINGS L M. Cold spray deposition of thermoplastic powder[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 3044—3050.
- [14] ZHANG D, SHIPWAY P H, Mc CARTNEY 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, Mc CARTNEY D G. The Effect of processing variables on deposition characteristics of aluminum by cold gas dynamic spraying [J]. China Surface Engineering, 2008, 21(4): 1—7.
- [15] GRUJICIC M, ZHAO C L, DEROSSET W S, et al. Adiabatic shear instability based mechanism for partials/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process[J]. Materials and Design, 2004, 25(8): 681—688.
- [16] 李海洋, 李相波, 孙明先, 等. 冷喷涂 Zn-50Al 复合涂层在海水中的耐蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(1): 62—65.
LI H Y, LI X B, SUN M X, et al. Corrosion resistance of cold sprayed Zn-50Al coating in seawater [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2010, 30(1): 62—65.

收稿日期: 2013-08-18; 修订日期: 2014-05-28

通讯作者: 石仲川(1986—), 男, 工程师, 主要从事冷喷涂技术工艺研发工作, 联系地址: 北京市 81 信箱 5 分箱(100095), E-mail: apton@126.com