

冷喷涂工艺参数对 TC4 涂层性能的影响

靳磊¹ 彭徽² 李文亚³ 崔向中¹ 姚罡¹

(1 北京航空制造工程研究所,高能束流加工技术重点实验室,北京 100024)

(2 北京航空航天大学材料科学与工程学院,北京 100191)

(3 西北工业大学材料科学与工程学院,凝固技术国家重点实验室,西安 710072)

文 摘 为了研究冷喷涂技术在 TC4 基板上沉积 TC4 涂层的性能,分析了喷涂气体种类和温度对涂层孔隙率、硬度和粉末利用率的影响规律。采用 N₂ 和 He 两种气体以及 400、500 和 600 °C 进行喷涂工艺试验研究。结果表明:在 He 或者 N₂ 下,温度越高,制备的涂层越致密,涂层硬度越高,粉末利用率也越高;相同气体温度条件下,采用 He 制备的涂层较 N₂ 更加致密,涂层硬度更高,粉末利用率也较 N₂ 高。采用 He、气体温度 600 °C、喷涂压力 0.9 MPa,制备的涂层孔隙率低到 0.8%,硬度达到 440 HV_{0.2},硬度相对基体提高 33%,粉末利用率高达 88.2%。

关键词 冷喷涂,TC4 涂层,工艺参数,涂层性能

中图分类号: TG174.44

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2018.01.012

Effect of Cold Spray Parameters on Properties of TC4 Coatings

JIN Lei¹ PENG Hui² LI Wenya³ CUI Xiangzhong¹ YAO Gang¹

(1 Science and Technology on Power Beam Process Laboratory, Beijing Aeronautical Manufacturing

Technology Research Institute, Beijing 100024)

(2 School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191)

(3 State Key Laboratory of Solidification Processing, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xian 710072)

Abstract In order to study the properties of TC4 coatings on TC4 alloys using cold spray technology, two kinds of technical parameters (gas materials and gas temperature) were used to analyze their effects on porosities, hardness and powder utilization ratio of TC4 coatings in this paper. Gas kinds (N₂ and He) and gas temperature (400 °C, 500 °C and 600 °C) were utilized and were adopted in experiment. The study indicates that the coatings are dense, more harder and utilization ratio is higher when gas temperatures become larger under the same gas materials. The coatings prepared using He are always dense, harder and utilization rate is higher than that of N₂ under the same gas temperature. In the end, the coatings with porosity 0.8%, hardness 440 HV_{0.2} (improve 33% than that of TC4 alloys) and utilization ratio 88.2% are obtained under He gas (600 °C, 0.9 MPa).

Key words Cold spraying, TC4 coatings, Technical parameters, Properties

0 引言

钛合金部件在摩擦磨损、机械加工、腐蚀等情况下很容易造成钛合金表面损伤破坏。例如液压轴承在转动过程中因长时间摩擦造成表面结构损伤,形成凹坑缺陷。如果直接对表面凹坑、沟槽修复再利用,则节省时间和经济成本;如果重新再制造轴承,则浪费大量材料,时间周期也较长。

在众多金属表面修复技术中,冷喷涂技术目前已获得了成熟应用,比如利用 Al 对航天飞机固体燃料火箭推进器进行修复^[1-2];利用冷喷涂铝对直升机铝合金桅杆支座进行修复;利用冷喷涂镁对直升机镁

合金曲轴箱外壳进行修复^[3];利用冷喷涂 Cu 涂层对铜结晶器进行修复^[4]。以上是关于铝、镁、铜等合金修复的成功报道,而关于部件为钛合金材料的修复,主要是实验室规模的研究,比如 M. V. Vidaller^[5] 系统论述了钛合金表面冷喷涂制备钛合金涂层,在 780 °C 高温、3.8 MPa 高压 N₂ 驱动下获得的钛合金涂层孔隙率最低为 0.9%,粉末利用率为 91%。李文亚等人^[6] 在钛合金基体上制备多孔钛合金涂层,孔隙率高达 45% 以上。SUN W.^[7] 在 Ti6Al4V 基体上制备 Ti6Al4V 涂层,最低孔隙率为 2.75%。参考文献 [8-12] 涉及到的 Ti6Al4V/Ti6Al4V 涂层孔隙依然偏

收稿日期:2017-05-22

第一作者简介:靳磊,1983 年出生,博士,高级工程师,主要从事等离子喷涂、冷喷涂、火焰喷涂研究及型号生产工作。E-mail: yugongyishanjin@126.com

高或者采用的工艺参数非常大,对设备硬件要求高,造成了设备投资成本高或者在高喷涂工艺参数下设备老化损伤更快。在钛合金基体上冷喷涂钛合金较为困难。按照涂层和基体的软硬程度来分,基本可分为软/软(涂层/基体)、软/硬、硬/软、硬/硬四种类型。前三种类型制备的涂层^[13-16]孔隙率较低,而硬/硬(TC4 涂层/TC4 基体)这种组合,因钛合金基板和待沉积 TC4 钛合金粒子硬度均高,二者碰撞时双方剧烈变形较少,同时钛合金熔点较 Al、Zn、Cu、Mg 高,碰撞后熔化也较困难,因此最终碰撞后粒子变形小,绝热剪切失稳困难,粒子与粒子间冶金结合少,同时粒子间存在较多的晶界面,也就是较多的孔隙。TC4 涂层相比致密的 TC4 基体,涂层存在的较多孔隙率降低了修复后涂层的抗疲劳应力、耐磨性能、抗腐蚀性能等,制约了其工业应用。总之,在 TC4 上制备低孔隙 TC4 涂层较为困难,对设备、工艺参数、粉末等要求也较高,因此在 TC4 合金表面制备 TC4 涂层的研究也较少报道。

基于以上分析,为进一步探索影响涂层孔隙率的工艺参数,本文在 TC4 基板上冷喷涂 TC4 钛合金,主要探讨喷涂气体种类和温度对孔隙率的影响规律,为制备低孔隙率涂层、提高涂层性能奠定技术基础。

1 实验

1.1 材料

基材为 TC4 钛合金,喷涂材料为 TC4 钛合金粉末,粒子形貌为球形,粉末纯度 99.9% 以上。文献^[17-18]报道冷喷涂粉末粒径基本介于 5~50 μm ,因此选用粉末的粒径在 15 μm 左右,粉末制备工艺为气雾化。冷喷涂前将粉末在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 2 h 去除少量水分以提高粉末流动性和送粉稳定性。

1.2 喷涂工艺

喷涂所用设备为美国 Inovati 公司的 KM-CDS 2.2 动力喷涂系统,该系统可实现喷涂粉末在较低压力下的有效沉积,最高使用气体压力为 2 MPa,最高使用温度为 700 $^{\circ}\text{C}$ 。

固定相关工艺参数(喷涂压力 0.9 MPa,喷涂距离 2 cm,喷枪移动速度 1 cm/s,送粉量 20 g/min),仅考虑气体(N_2 、He)和气体温度(400、500、600 $^{\circ}\text{C}$)影响因素。

1.3 性能测试与分析

采用 RigakuD/max2500 型 X-射线衍射仪对喷涂粉末和涂层进行物相测定,该 X-射线衍射仪采用 Cu 靶 $\text{K}_{\alpha 1}$ 辐射,管电压 40 kV,管电流 300 mA。

采用 FEG 250 扫描电子显微镜(SEM)对涂层微观形貌进行观察。采用 Image J 软件对涂层截面调节阈值(所选区域大小为 615 $\mu\text{m} \times 533 \mu\text{m}$)并结合像素方法求出孔隙率。

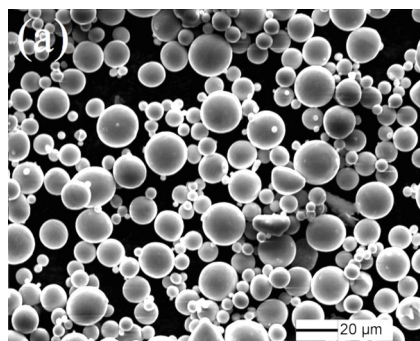
采用 MH-5 型显微硬度计测量涂层和金属基体宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2018 年 第 1 期

剖面显微硬度,载荷为 200 g,加载时间为 15 s,由于涂层组织的非均匀性使得测试值有很大分散性,因此测 5 个点求平均值。

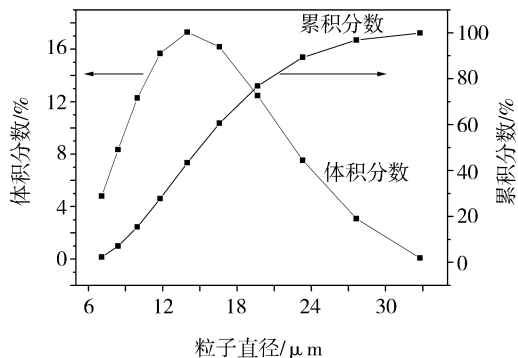
2 结果及分析

2.1 粉末粒径组成分析

喷涂所用粉末微观形貌及粒径分布如图 1 所示,可见 TC4 粉末原料为球形和少量能够影响冷喷涂过程的细小颗粒组成。由激光散射法得到的颗粒直径分布 $d_{10} = 8.983 \mu\text{m}$, $d_{50} = 14.934 \mu\text{m}$ 和 $d_{90} = 23.587 \mu\text{m}$ 。粉末松装密度 3.6 g/ cm^3 ,流动性 15 s/50 g,可见颗粒分布和流动性较为合理,可作为冷喷涂原材料使用。



(a) 粉末微观形貌



(b) 粒径分布

图 1 粉末微观形貌及粒径分布

Fig.1 Morphologies and size distributions of TC4 particles

2.2 相组成分析

图 2 为 TC4 原始粉末及 6 种工艺下 TC4 涂层制备态的 XRD 衍射结果。可见冷喷涂前后,TC4 衍射峰中未出现氧化相峰,表明涂层中不存在氧化物,说明 TC4 粉末及涂层晶体结构未发生变化。证明了冷喷涂不会出现喷涂材料氧化现象。仔细观察 Bragg 衍射峰衍射角度(36° 、 41° 、 53° 、 63° 、 71° 和 77°),发现了各个晶面的宽化程度和衍射峰值强度稍有不同,主要原因是各个晶面位错运动的点阵阻力即派纳力不同,导致各个晶面滑移难易程度不同,使得各个晶面碎化效果和微观应力不一样,结果反映在 Bragg 衍射峰宽化程度不同。总之,经过冷喷涂后涂层与原始粉末材料相比,无任何相结构变化,只是晶粒尺寸和微观应力发生了微小变化。

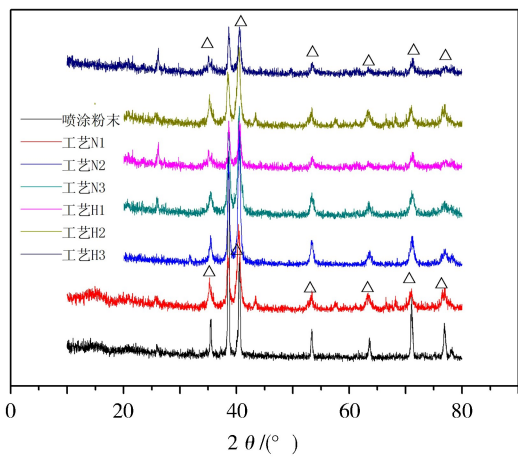


图2 TC4 粉末及 6 种冷喷涂工艺下涂层 X 射线衍射图
Fig.2 XRD patterns of TC4 powder and 6 kinds of coatings

2.3 截面形貌及孔隙率统计分析

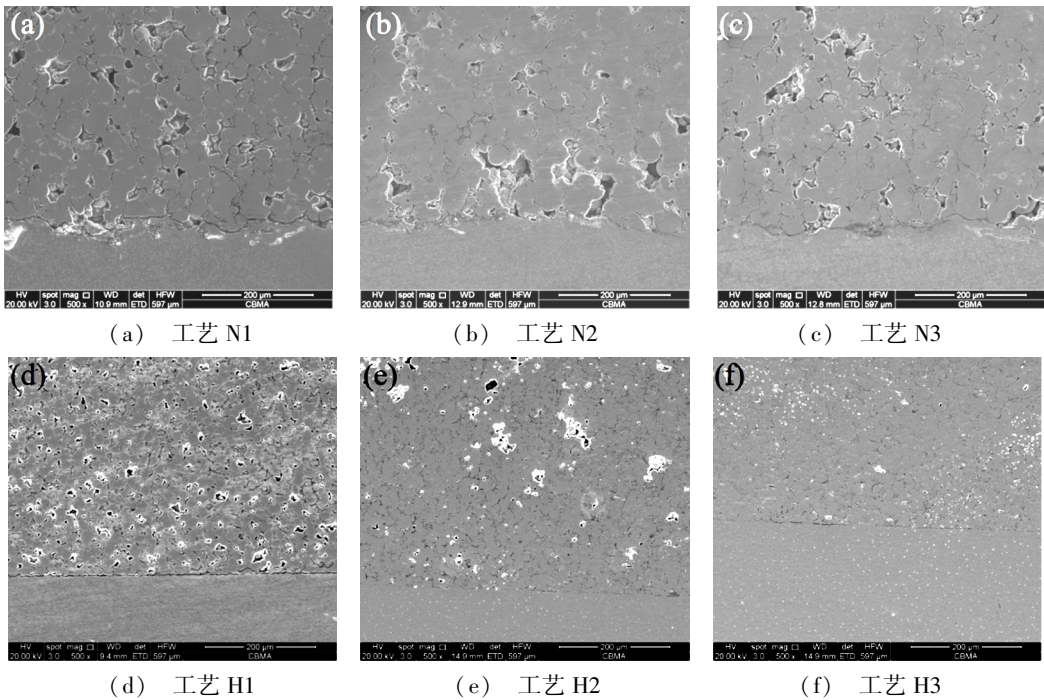


图3 TC4 涂层截面形貌

Fig.3 Cross sectional microstructures of TC4 coatings

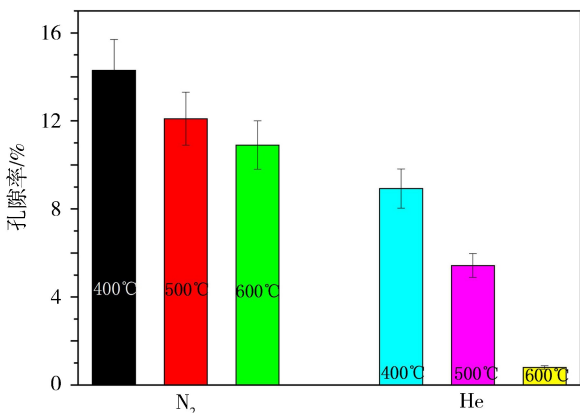


图4 不同工艺下涂层截面形貌孔隙率统计

Fig.4 Porosities of coatings prepared under different technical parameters

图4 可见孔隙率 N1>N2>N3>H1>H2>H3, 说明

图3 所示为 6 种不同工艺下制备的涂层截面形貌图,其中上部分代表 TC4 涂层,下部分代表 TC4 基板,两部分间存在界面,即涂层与基板的结合处,从结合处可以观察到涂层与基体结合好坏,也是判断涂层质量优劣的一个重要标准。孔隙率是考核涂层性能的重要指标之一,通常来说涂层孔隙率越低,粒子之间机械咬合和局部冶金结合就更多,结合强度就越大,除此之外,孔隙率还决定着涂层抗摩擦磨损、腐蚀、疲劳等性能。将图 3(a)、(b)、(c)与图 3(d)、(e)、(f)对比发现,(a)、(b)、(c)图孔隙较(d)、(e)、(f)更多且孔径较大,内部大裂纹也较多。为进一步量化涂层孔隙率,采用 Image J 图像分析软件进行孔隙率统计分析,获得的涂层孔隙率如图 4 所示。

当喷涂气体为 N₂时,随温度升高,涂层的孔隙率从 14.3%下降到 10.9%,气体温度的升高降低了涂层的孔隙率。因为涂层是由变形粒子堆叠形成的,气体温度高,粒子塑性较好,粒子变形充分,减少了粒子间的不完全重叠现象,再加上后续粒子对已形成涂层的连续冲击作用,从而大大降低了涂层的孔隙率。同理,He 也呈现相同的规律,即随温度升高,孔隙率从 8.9%下降到 0.8%,比 SUN W. 等人^[7]获得的最低孔隙率 1.3%要低,与 M. V. Vidaller^[5]最低孔隙率几乎相近(0.9%)。而 M. V. Vidaller 采用的驱动气体是 N₂,在温度 600 °C、压力 0.9 MPa 下获得涂层孔隙率高达 15%以上,而相同工艺参数下 He 制备涂层孔隙率低到 0.9%。M. V. Vidaller 的研究表明只有当 N₂ 在温度 780 °C、压力 3.8 MPa 下才能获得 0.9%这样

的低孔隙率,使用 N₂对设备的高温和高压能力要求大大提高了,增加了使用成本,因此可推断采用低温柔压的 He 也能达到高温高压 N₂的制备效果,采用 He 是制备低孔隙率涂层的有效手段。

本文也进一步证明了相同条件下 He 制备的涂层孔隙率低于 N₂,即使在较低温度下,也能获得比 N₂更低的孔隙率。原因可解释为气体比热系数 γ 不同, N₂和 He 气体比热系数 γ 分别为 1.4、1.67,在温度相同的条件下, He 声速大约为 N₂的 2.9 倍。经 Spray watch 粒子速度仪测试,在温度 600 °C、压力 0.9 MPa 下, He 携带的 TC4 粒子速度约 625 m/s,而 N₂携带的粒子速度约 538 m/s,这使得 He 作载体时粒子到达基板的速度比 N₂高约 16%,这和以往研究结果接近^[18]。而 600 °C 的 TC4 粒子与 TC4 合金碰撞结合沉积临界速度仅需 360 m/s 左右,因此 N₂和 He 都较大程度的超过了 TC4 粒子沉积临界速度,二者均能形成有效涂层,但 He 作为驱动气体携带粒子具有更大的动能和拖拽能力,粒子撞击变形更加充分,最终获得的涂层孔隙率也就更低。

喷涂粒子能否在基板上形成低孔隙率涂层,不仅取决于颗粒本身的物性参数和粒子飞行参数,基板自身属性也很关键,如表 1 所示。可见,TC4 钛合金基板较常见的铝合金和镁合金基板硬度大、熔点高、抗拉强度、条件屈服强度、弹性模量都较高,所以钛合金相对于铝合金、镁合金自身变形难度更大,粒子撞击后无法形成有效塑性变形,粒子无法有效对钛合金基板进行侵蚀、机械结合和冶金结合。同时本文发现并结合以往文献报道,降低 TC4 基板硬度高、熔点高这样的负面不利影响,可对基板进行预热和表面粗糙化处理等。

表 1 冷喷涂常见的金属基板性能对比分析^[17]

Tab.1 Properties comparing for usual cold spraying metal substrate

金属基板	硬度(HBS)	熔点/°C	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	E/GPa	G/GPa
TC4 钛合金	255~341	1630~1650	≥ 895	≥ 830	109	44
7050 铝合金	158	477~638	469~540	≥ 460	74	26.0
MB2 镁合金	58	604~632	≥ 235	≥ 120	13.2	15.7

2.4 硬度分布及变化

涂层硬度沿厚度方向上的变化情况如图 5 所示。涂层沿厚度方向 50、100、200、300、400 μm 处发现,从涂层底部到涂层顶部,硬度逐渐降低,原因可解释为粉末在沉积过程中对已形成涂层强烈挤压及夯实,最终使底部颗粒越来越致密,硬度加大,而顶部夯实时间较短,涂层比较疏松,所以硬度值也较低,但涂层不同处的硬度值均大于 TC4 基体材料,这是由于粉末的冷作硬化作用。4 种工艺制备的涂层规律相同,与 Li C. J. 等人^[19]研究规律也一致,即涂层底部硬度最

大,依下而上逐渐变小,但是都大于基体材料。同时发现在相同的气体参数情况下, He 工艺制备的涂层硬度总是大于 N₂。在确定驱动气体种类时,气体温度提高,粒子夯实作用就越强,涂层硬度也就越大。

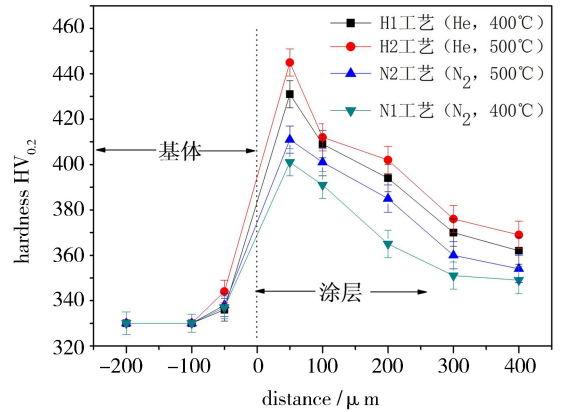


图 5 不同工艺制备的涂层显微硬度随厚度分布特征
Fig.5 Micro-hardness distribution for coatings under different technical parameters

2.5 气体种类和温度对粉末利用率的影响

冷喷涂粉末颗粒的沉积效率是指基体喷涂后质量净增量 (Δm) 占送粉总质量 (M) 的百分比,即沉积效率 $D = \Delta m / M$ 。图 6 总结了气体种类和温度对粉末沉积效率的影响规律。

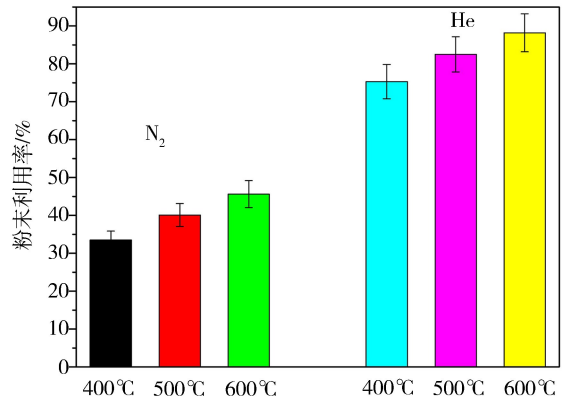


图 6 不同工艺下粉末利用率

Fig. 6 Powder deposition efficiency under different technical parameters

可见当喷涂气体为 N₂时,温度从 400 °C 升高到 600 °C,喷涂粉末利用率从 33.5% 上升到 45.6%,气体温度的升高提高了粉末沉积效率与使用效率。对于驱动气体 He 也呈现相同的规律,即随温度上升,粉末利用率也上升,从 75.3% 增加到 88.2%。当对比 N₂和 He 时发现相同气体温度和压力下, He 制备涂层粉末利用率高于 N₂。而 M. V. Vidaller 等人^[5]研究表明当粉末利用率达到 75% 时,使用的 N₂温度达 730 °C,压力达 3.4 MPa,也就是说 N₂要想达到 He 相同的粉末利用率,必须大大提高 N₂的温度和压力,这对设备的硬件能力提出了更高的要求,而高温高压 N₂喷涂将造成设备本身零部件的损耗并增加维修费用。

而本研究表明在相同气体温度和压力下,采用 He 实现的涂层孔隙率和粉末利用率效果较大程度的优于 N_2 ,即涂层沉积质量及粉末利用率很大程度取决于驱动气体的种类,驱动气体种类较大程度的影响着涂层孔隙率、硬度、粉末利用率和结合强度等关键性能。

3 结论

通过冷喷涂实验手段在 TC4 基板上沉积 TC4 涂层,研究了气体种类和温度对涂层孔隙率、硬度和粉末利用率的影响规律。研究表明:同种气体条件下,温度越高,制备的涂层越致密,硬度也越大,粉末利用率也高;在相同温度和气体压力下,采用 He 气制备的涂层较 N_2 更加致密,硬度也大,粉末利用率也较 N_2 提高。最终采用温度 600 °C、压力 0.9 MPa 的 He,制备的涂层孔隙率低到 0.8%,硬度达到 440 HV_{0.2},硬度相对基体提高 33%,粉末利用率为 88.2%,涂层达到较好的性能状态。

参考文献

[1] 熊天英,陶永山,李铁藩.冷气动力喷涂技术在空间领域的应用[C].中国空间科学学会空间材料专业委员会学术交流会议,2012:7-14.

[2] 周禹,李京龙,李文亚.冷喷涂技术的最新进展及其在航空航天领域的应用展望[J].航空制造技术,2009(9):68-70.

[3] 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 A,2012,26(9):70-74.

[4] 张俊宝,梁永利,章华兵.冷气动力喷涂技术修复压铸结晶器应用研究进展[J].宝钢技术,2011(5):23-29.

[5] VIDALLER M V. Metallic coatings deposited by cold gas spray onto light alloys [D]. University of Barcelona,2013:56-71.

[6] 李文亚, LIAO H L, CODDET C. 基于冷喷涂的多孔钛与钛合金的制备与表征 [J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(A3): 260-263.

[7] SUN W, TANA W Y, KHUN N W, et al. Effect of substrate surface condition on fatigue behavior of cold sprayed Ti6Al4V coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2017,

320: 452-457.

[8] ASTARITA A, GENNA S, LEONE C, et al. Study of the laser remelting of a cold sprayed titanium layer [J]. Procedia CIRP, 2015, 33: 452-457.

[9] GABRIEL B M, MATTHEW D. TREXLER V K. Comparison of titanium cold spray coatings [R]. 2012: 12-21.

[10] AJAJA J, GOLDBAUM D, CHROMIK R R. Characterization of Ti cold spray coatings by indentation methods [J]. Acta Astronautica, 2011, 69: 923-928.

[11] KIM K H, KURODA S, WATANABE M, et al. Comparison of oxidation and microstructure of warm-sprayed and cold-sprayed titanium coatings [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2012, 21(3/4): 550-560.

[12] KING P C, BUSCH C, TERESA K S, et al. Interface melting in cold spray titanium particle impact [J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 239: 191-199.

[13] SEINER H, CIZEK J, SEDLÁK P, et al. Elastic moduli and elastic anisotropy of cold sprayed metallic coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 291: 342-347.

[14] MOY C K S, CAIRNEY J, RANZI G, et al. Investigating the microstructure and composition of cold gas-dynamic spray (CGDS) Ti powder deposited on Al 6063 substrate [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204: 3739-3749.

[15] CINCA N, REBLED J M, ESTRADÉ S, et al. Influence of the particle morphology on the cold gas spray deposition behaviour of titanium on aluminum light alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 554: 89-96.

[16] SUHONEN T, VARISARIS T, DOSTA S, et al. Residual stress development in cold sprayed Al, Cu and Ti coatings [J]. Acta Materialia, 2013, 61: 6329-6337.

[17] 《中国航空材料手册》编辑委员会. 中国航空材料手册 [M]. 北京: 中国标准出版社, 1988: 123-245.

[18] STOLTENHOFF T, KREYE H, RICHTER H J. An analysis of the cold spray process and its coatings [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2002, 11(4): 542-550.

[19] LI C J, LI W Y. Deposition characteristics of titanium coating in cold spraying [J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 167(2/3): 278-28.