DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.01.002

热处理对 Fe 基非晶涂层蠕变行为影响的研究

翟海民,马　旭,张辛健,成　波,何东青,李文生
(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室,甘肃 兰州 730050)

摘　要:通过爆炸喷涂制备了 Fe 基非晶涂层,并在 300、400 及 500 ℃分别进行了保温处理并研究了保温温度对非晶涂层纳米压入蠕变行为的影响机制。结果表明,通过热处理可以明显降低涂层孔隙率,使得涂层组织结构更加致密,也因此具有更高的显微硬度;相比 300 ℃低温热处理,500 ℃热处理后的铁基非晶涂层中组织更加致密、硬度分布更加均匀,使得蠕变应力指数由初始涂层的 15.4 明显增加至 36.7,表明通过热处理可以明显增加铁基非晶涂层蠕变抗力。

关键词:铁基非晶涂层;热处理;纳米压痕;蠕变行为

中图分类号:TG178　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2022)01-0006-05

Effect of Heat Treatment on Creep Behavior of Fe-based Amorphous Coatings

ZHAI Haimin, MA Xu, ZHANG Xinjian, CHENG Bo, HE Dongqing, LI Wensheng
(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-Ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The Fe-based amorphous coating was prepared by detonation sprayed and the coating was insulated at 300, 400 and 500 ℃, respectively. Then the influence mechanism of the holding temperatures on the nanoindentation creep behavior of the amorphous coating was studied. The experimental results show that heat treatment can significantly reduce the porosity of the coating, make the coating structure more compact, and therefore have a higher microhardness; compared with the low temperature heat treatment at 300 ℃, the iron-based amorphous coating after heat treatment at 500 ℃ has a denser structure and a more uniform hardness distribution, making the creep stress index significantly increased from 15.4 of the initial coating to 36.7, indicating that heat treatment can significantly increase the creep resistance of the Fe-based amorphous coating.

Key words: Fe-based amorphous coating; heat treatment; nanoindentation; creep behavior

铁基非晶涂层因其微观组织结构呈短程有序和长程无序特点而具有超高的硬度、优异的耐腐蚀性和耐磨性,以及相对低廉的制造成本,因此在工程结构材料领域得到了广泛关注[1-2]。而利用热喷涂技术将铁基非晶粉末涂敷于金属表面可以大幅提升基体表面的耐磨损、腐蚀性能,并且也可以克服铁基非晶合金难以实现大尺寸制备的致命问题[3-4]。然而,在室温承载变形时,亚稳态非晶合金中原子团簇结构发生剪切转变并增加了自由体积浓度,随后过剩的自由体积聚集会演变形成剪切带。由于非晶合金中缺乏阻碍介质,使得非晶合金一旦承载便极易发生塑性变形,这也导致铁基非晶涂层在实际的工程应用过程中长时间承受外加载荷时容易发生蠕变变形,进而导致铁基非晶涂层发生开裂脱落而失效[5]。因此,提升抗蠕变性能成为了铁基非晶涂层实现长寿命服役的关键。

近年来研究表明,低于玻璃转变温度的热处理可以使得非晶合金内部原子发生迅速重排,导致非晶合金内部自由体积湮灭而降低合金内部缺陷浓度,使得非晶合金的强度和硬度增加[6]。例如,Babu 等[7]发现经 300 ℃热处理的冷喷涂铝非晶 / 纳米晶涂层的抗蠕变性能得到明显提升,Kumar 等[8]发现铁基非晶复合涂层相比纯非晶涂层具有更低的蠕变位移和弛豫谱,表明通过调控非晶涂层组织结构可以提升其抗蠕变特性。然而,通过热处理改善铁基非晶涂层微观组织结构,研究热处理温度参数对铁基非晶涂层蠕变性能的影响机制还有待进一步探究。鉴于此,本文作者利用空间和时间分辨率极高的纳米压痕技术在相同的峰值载荷条件下来研究不同温度参数热处理对铁基非晶涂层纳米压入蠕变行为的影响机制,为人们后续研究铁基非晶涂层的蠕变失

收稿日期:2021-12-01
基金项目:国家自然科学基金(51901092);甘肃省青年科技基金(20JR5RA431);兰州理工大学红柳优秀青年人才支持计划(26/062005)
作者简介:翟海民(1988—),博士,副研究员.研究方向:非晶合金强韧化机制及非晶涂层使役行为研究.
电话:18189548132,Email:hmzhai@lut.edu.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

效机制提供一定的理论基础。

1　试验材料与方法

试验采用气雾化法制备的 $Fe_{48}Cr_{25}Mo_9C_8B_{10}$（原子百分比，名义成分）非晶粉末，利用 AEM-DGUN 型磁控脉冲式爆炸喷涂设备将粉末沉积在尺寸为 150 mm×150 mm×8 mm 的 316L 不锈钢基体上，喷涂工艺参数见表 1。喷涂前，利用砂纸和丙酮打磨去除基体表面的锈迹和污渍，随后利用氧化铝喷砂处理基体来提高基体表面粗造度，从而增加涂层与基体的机械结合强度。

表1 爆炸喷涂工艺参数

Tab.1 Detonation spray parameters

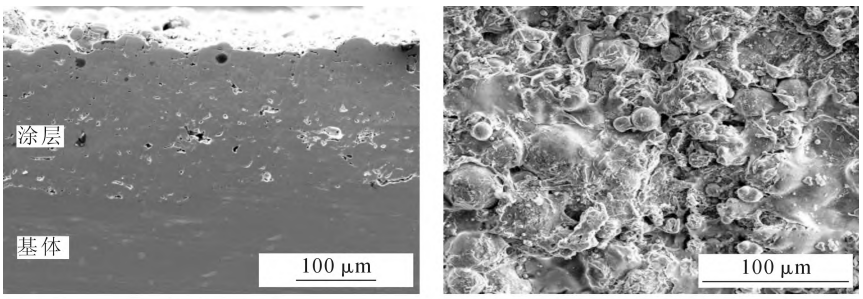
工作气体类型	氧气流量 /$m^3 \cdot h^{-1}$	乙炔流量 /$m^3 \cdot h^{-1}$	氮气流量 /$m^3 \cdot h^{-1}$	爆炸频率 /Hz	喷涂距离 /mm
$O_2+H_2C_2$	0.50	0.25	0.05	4.00	140.00

试验选择 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪测量非晶粉末的粒度分布，并利用 Bruker D8 型 X 射线衍射分析仪（XRD）和 TESCAN MIRA4 型扫描电子显微镜（SEM）表征粉末和涂层表面及横截面中相的微观结构、形态。XRD 衍射分析 2θ 角为 20°~90°，扫描步长为 0.2°。用 Image Pro-Plus 6.0 软件分析 SEM 照片估算涂层的平均孔隙率。Fe 基非晶涂层样品被放置于 OTF-1200X 型真空热处理炉中进行保温处理。本文选择低于 Fe 基非晶涂层晶化温度的 300、400 及 500 ℃进行保温处理，其中真空度为 5×10^{-2} Pa，样品随炉进行加热，保温 0.5 h 后停止保温并随炉冷却。用附带 Berkovich 金刚石压头的 UNHT 型纳米压痕仪研究涂层的蠕变行为，其中最大加载载荷为 15 mN。以 0.5 $mN \cdot s^{-1}$ 的加载速率加载至 15 mN 分别保载 60、120、240 s 后以相同的速率卸载。为保证数据的可靠性，每个参数条件下均至少测试 10 次，并且控制测试过程中的热漂移低于 0.05 $nm \cdot s^{-1}$。用 Bruker Dimension ICON 型原子力显微镜（AFM）观察涂层表面压痕形貌。

2　试验结果及讨论

2.1　铁基非晶涂层组织形貌

图 1 为铁基非晶涂层表面及横截面 SEM 照片。由图 1(a)横截面形貌可以发现涂层与基体的界面具有良好的机械结合，仅存在极少量的微小裂纹。涂层的平均厚度约为 150±20 μm，估算孔隙率约为 0.95%，表明利用爆炸喷涂制备的铁基非晶涂层具有非常均匀和致密的涂层结构。由图 2(b)涂层表面形貌照片可以发现，沉积后的铁基非晶粉末在 316L 不锈钢基体上完全铺展，涂层表面仅残存有极少量的未熔化球形粉末。



(a)横截面形貌　　(b)未抛光表面形貌

图 1 铁基非晶涂层试样的显微组织

Fig.1 Cross section microstructure and surface morphology of Fe-based amorphous coating sample

2.2　铁基非晶涂层热处理后组织结构

图 2 为铁基非晶涂层分别在 300、400 及 500 ℃保温 30 min 后的 XRD 图谱，可以发现热处理前后涂层 XRD 图谱均在 2θ 角为 35°~55°呈现宽的漫散射峰，并未出现明显的尖锐衍射峰，说明涂层仍然基本上保持非晶态。但是，相比初始的涂层，400 ℃和 500 ℃热处理后涂层 XRD 图谱漫散射峰强度明显增大，表明随着热处理温度的提高，涂层中有极少量的非晶相发生了晶化或者氧化现象。

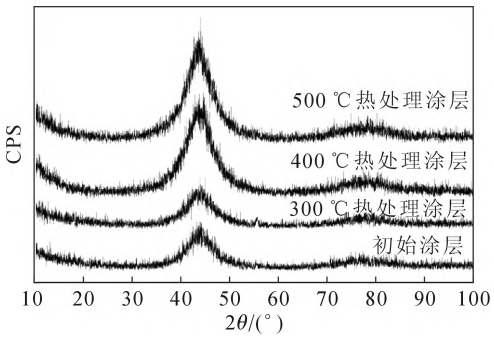
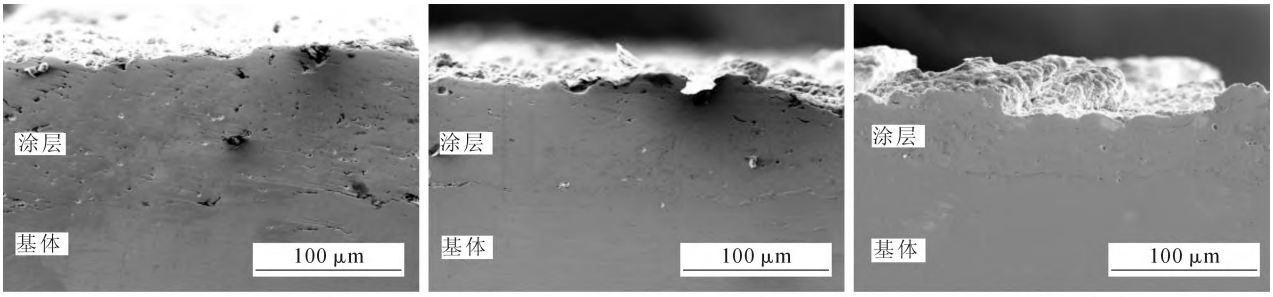


图 2 铁基非晶涂层不同温度下热处理前后的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Fe-based amorphous coatings before and after heat treatment at different temperatures

图 3 为铁基非晶涂层分别在 300、400 及 500 ℃保温 30 min 后横截面形貌 SEM 照片。可以发现，涂层在热处理后仍然与基体保持紧密结合，说明利用

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a)300 ℃　(b)400 ℃　(c)500 ℃

图 3 铁基非晶涂层不同温度下热处理后 SEM 形貌照片

Fig.3 SEM image of Fe-based amorphous coating after heat treatment at different temperatures

爆炸喷涂制备的铁基非晶涂层与 316L 基体具有良好的结合强度。随着热处理温度提高，涂层孔隙率逐渐由初始涂层的 0.95%分别减小至 0.90%(300 ℃)、0.80%(400 ℃)和 0.55%(500 ℃)。这主要是由于在较高温度长时间保温热处理时，亚稳态非晶涂层中的原子发生固相扩散逐渐弥补了涂层中的孔隙所致。

2.3 铁基非晶涂层截面显微硬度分布

图 4 为不同温度下进行热处理后铁基非晶涂层横截面上的维氏显微硬度硬度分布。热处理前后涂层的平均显微硬度均大于 670 $HV_{0.1}$。随着热处理温度的增加，涂层组织结构更加致密，孔隙率明显降低，使得涂层横截面显微硬度明显增加。相比初始涂层，500 ℃热处理后涂层的平均显微硬度增加至

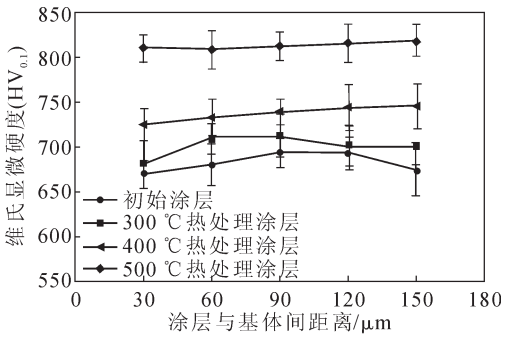


图 4 铁基非晶涂层不同温度下热处理后横截面显微硬度分布

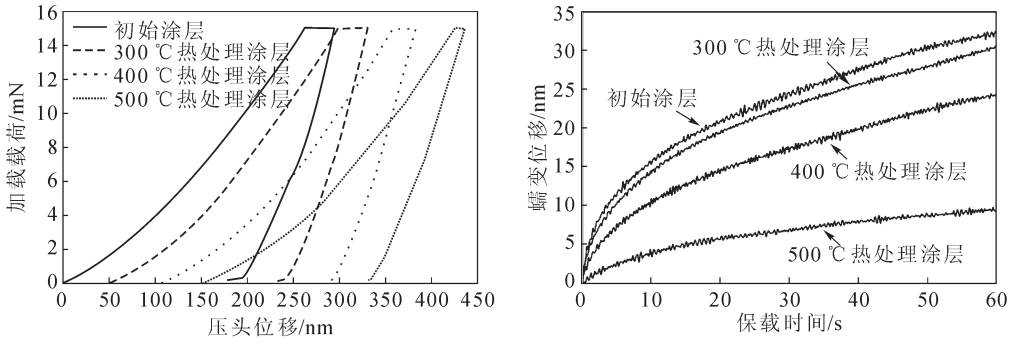
Fig.4 Cross-section microhardness distribution of Fe-based amorphous coating after heat treatment at different temperatures

814 $HV_{0.1}$。此外，由于热处理使得涂层组织结构更加均匀，非晶涂层内的亚稳态原子结构得到充分弛豫，因此涂层横截面显微硬度分布随着保温温度升高变得更加平稳。

2.4 铁基非晶涂层的纳米压入蠕变机理

图 5 为不同温度热处理后铁基非晶涂层纳米压痕载荷位移曲线图和蠕变位移曲线图。随着涂层热处理温度升高，涂层的最大压痕深度逐渐减小。相比初始涂层较大压痕蠕变位移 (32.1 nm)，300、400 和 500 ℃下热处理后的非晶涂层最大压痕蠕变位移分别减小至 30.5、24.2 和 9.6 nm。特别是 500 ℃热处理后涂层的蠕变位移仅为初始涂层的 30%，这说明通过热处理可有效改善铁基非晶涂层的抗蠕变性能。

为进一步深入理解热处理对铁基非晶涂层蠕变性能的影响机制，通过计算蠕变应力指数(n)来描述金属材料的稳态蠕变过程。图 6 为铁基非晶涂层不同温度进行热处理后纳米压痕蠕变应变速率和施加载荷的对数坐标图和计算获得相应的蠕变应力指数。由图 6(a)可以发现，随着纳米压痕压头应力的减小，曲线的斜率逐渐进入稳态期。此时，稳态期蠕变应力指数可以通过蠕变应变速率和施加载荷的对数坐标图中的曲线末端部分斜率来计算，也即 $n=(\partial \ln\varepsilon)/(\partial \ln\sigma)$[9]。由图 6(b)稳态蠕变应力指数的演变

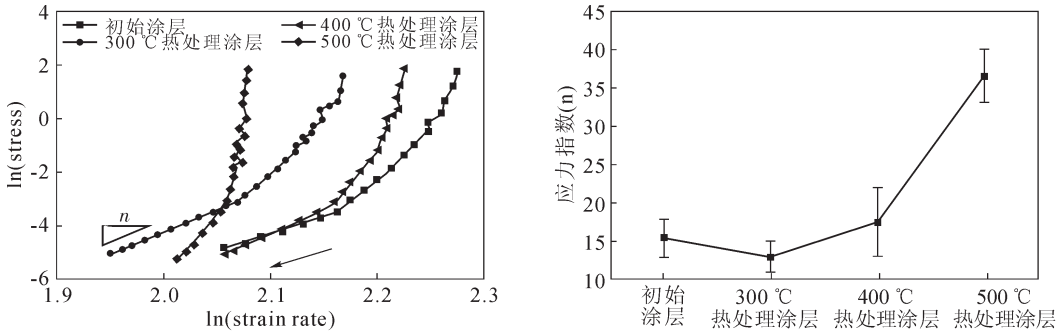


(a)纳米压痕载荷位移曲线　(b)蠕变位移曲线

图 5 铁基非晶涂层不同温度下热处理后纳米压痕载荷位移曲线及蠕变位移曲线图

Fig.5 Load displacement curve and creep displacement curve of nanoindentation of Fe-based amorphous coating after heat treatment at different temperatures

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a)痕蠕变应变速率与加载载荷关系　　(b)蠕变应力指数

图 6 铁基非晶涂层不同温度下热处理后纳米压痕蠕变应变速率与加载载荷关系及蠕变应力指数

Fig.6 The relationship between nanoindentation creep strain rate and load and creep stress exponent of Fe-based amorphous coatings after heat treatment at different temperatures

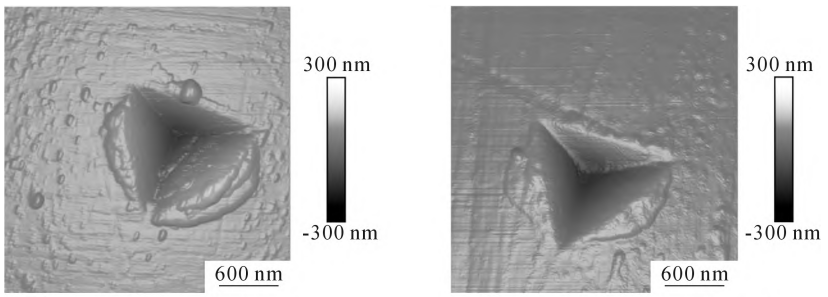
规律可以发现，非晶涂层在 300 ℃热处理后，其蠕变应力指数相比初始涂层由 15.4 略微减小至 13.0。但当进一步升高热处理温度，涂层蠕变应力指数再次增大。通常，蠕变应力指数可以用来反映材料抵抗蠕变变形的能力。在 500 ℃热处理后，非晶涂层的蠕变应力指数明显增大至 36.7，几乎是初始涂层的 2.4 倍，表明通过热处理可以有效提高非晶涂层的蠕变抗力。

对于非晶材料而言，其塑性变形主要是通过剪切转变区(STZ)的激活及这些 STZ 的协同剪切来实现的。当纳米压痕仪器压头施加载荷超过非晶涂层的临界剪切应力值时会在局部区域发生应力集中，导致非晶涂层中的自由体积浓度较高的区域会激活形成单一的 STZ。随着载荷持续施加，更多的 STZ 在局部弹性应力场的作用下被激活并逐渐聚集并演变成为剪切带，最终非晶涂层中在剪切带的滑移及扩展作用下发生塑性变形[10]。在爆炸喷涂过程中，由于粉末沉积在基体材料后被快速冷却，因此而形成的初始非晶涂层中自由体积浓度较高；在压头加载后这些自由体积更加容易聚集激活 STZ 并演化为剪切带来承载塑性变形，因此初始非晶涂层具有最大的蠕变位移。但当对非晶涂层进行高温热处理时，涂层内部亚稳态原子团簇结构逐渐向稳态转变，使得非晶涂层中自由体积的浓度明显降低，使得涂层中原子结构排布更加均匀[11]。在压头加载时，热处理后非晶涂层内较少的自由体积浓度使得 STZ 不容易被激活。这就需要压头施加更大的应力来激活更多的原子结构再次发生重排并增加自由体积浓度，因此热处理后非晶涂层的硬度明显增大（如图 4所示）。随着热处理温度升高至 500 ℃，非晶涂层内原子经过结构弛豫达到更加稳定态，使涂层中发生原子结构重排的临界应力明显增大，因此导致 500 ℃热处理后的铁基非晶涂层具有相当大的蠕变抗力。如图 7 所示，可以发现相比初始涂层，500 ℃热处理后涂层纳米压痕周围产生的剪切带和堆积的材料更少，表明该涂层发生了较小的塑性变形。

3　结论

(1)热处理温度对铁基非晶涂层孔隙率和涂层硬度有显著影响：随着热处理温度升高，涂层孔隙率逐渐降低，涂层组织结构更加致密；特别是 500 ℃热处理后涂层孔隙率大幅减小至 0.55%，平均显微硬度明显增大至 800 $HV_{0.1}$。

(2)热处理明显增大铁基非晶的蠕变抗力，相比初始非晶涂层(15.4)，400 ℃和 500 ℃热处理后涂



(a)初始涂层纳米压痕　　(b)500 ℃处理后纳米压痕

图 7 铁基非晶涂层初始态和 500 ℃处理后纳米压痕轮廓图

Fig.7 The nanoindentation profile of initial state and after heat treatment at 500 ℃ of Fe-based amorphous coating

（下转第 18 页）

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

4 结论

(1)蠕化处理使铁液的共晶点右移,初晶温度升高,0.019%~0.023%$RE_{残}$和0.006%~0.011%$Mg_{残}$使铁液凝固的初晶温度由1 152.7 ℃上升至1 163.2~1 166.6 ℃。

(2)共晶再辉温度和石墨蠕化率具有良好的对应关系,共晶再辉温度升高,石墨的蠕化率增加。当再辉温度低于5 ℃,蠕化率小于50%时;当再辉温度高于5 ℃,蠕化率大于50%。

(3)适当提高蠕化元素中RE与Mg的比例,有利于获得高蠕化率。RE含量增加后,应选用高效孕育剂,以抑制蠕化铁液的白口倾向,防止基体组织出现自由渗碳体。

参考文献:

[1] 丁淑富,孙笋升,冯细文. 我国船用大功率柴油机产业现状及发展趋势分析[J]. 柴油机,2012,34(5): 1-5.

[2] 於兴洲,万品军,周义,等. 稀土镁变质对船用气缸套减摩铸铁组织和性能的影响[J]. 铸造技术,2015,36(8) : 2068-2072.

[3] GRABON W, KOSZELA W, PAWLUS P, et al. Improving tribological behaviour of piston ring-cylinder liner frictional pair by liner surface texturing [J]. Tribology International, 2013, 61: 102-108.

[4] BAICCHI P, COLLINI L, RIVA E. A methodology for the fatigue design of notched castings in gray cast iron [J]. Engineering Fracture Mechanics, 2007, 74(4): 539-548.

[5] 赵记霞,卢琼,方东淼. 一种珠光体高强度灰铸铁气缸套材料[J]. 内燃机与配件,2018(21): 115-117.

[6] 孙玉成,孟迪,姜爱龙,等. 蠕墨铸铁性能及其在内燃机中应用的研究进展[J]. 铸造技术,2019,40(4): 417-422.

[7] 史蒂夫·道森. 蠕墨铸铁——现代柴油发动机缸体和缸盖的材料[J]. 铸造技术,2009,30(4): 455-460.

[8] DAWSON S, SCHROEDER T. Practical Applications for Compacted Graphite Iron[C]. Transactions of the American Foundry Society & the One Hundredgth Annual Metal casting Congress, 2004.

[9] STEFANESCU D M, SUAREZ R, KIM S B. 90 years of thermal analysis as a control tool in the melting of cast iron [J]. China Foundry, 2020, 17(2): 69-84.

[10] 赵玉厚,杨喜岗,杨忠,等. 热分析特征值对蠕墨铸铁蠕化率的影响[J]. 西安工业大学学报,2015,35(8): 642-647.

[11] LACAZE J, TORRE UDL, SERTUCHA J, et al. Modelling of compacted graphite cast iron solidification-Discussion of microstructure parameters [J]. China Foundry, 2020, 17 (2): 144-149.

[12] 徐倩,杨湘杰,叶寒,等. 基于定量取样杯的凝固曲线与石墨形态的判据研究[J]. 铸造,2015,64(1): 37-40.

[13] 邱汉泉著. 蠕墨铸铁及其生产技术[M]. 北京:化学工业出版社,2010.

(上接第9页)

层的蠕变应力指数分别增加至17.5和36.7。热处理促进了非晶涂层内部原子发生结构弛豫,使得涂层中原子结构排布更加均匀,导致非晶涂层中激活剪切转变区的临界应力明显增大,非晶合金中不易萌生剪切带来承载塑性变形,因此越高温度处理后的非晶涂层蠕变抗力越大。

参考文献:

[1] 李旭强,李文生,翟海民,等. 低温热循环处理Fe基非晶粉末对爆炸喷涂涂层摩擦学性能的影响 [J]. 表面技术,2020,49 (2):151-157.

[2] 刘军,姜超平. 封孔处理对Fe基非晶涂层耐蚀性的影响[J]. 铸造技术,2015,36 (6):1471-1473.

[3] 龚玉兵,王善林,柯黎明,等. Fe基非晶合金涂层的研究进展[J]. 热加工工艺,2017,46 (10):6-13.

[4] 王立强,翟慎秋,丁锐,等. 大块非晶合金研究进展[J]. 铸造技术,2017,38 (2):274-279.

[5] WU H, LAN X D, LIU Y, et al. Fabrication, tribological and corrosion behaviors of detonation gun sprayed Fe-based metallic glass coating [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 2016, 26: 1629-1637.

[6] 林尽染. 热处理对高速电弧喷涂Fe基非晶涂层抗空蚀性能的影响[J]. 材料热处理学报,2021, 42(12): 159-165.

[7] BABU P S, JHA R, GUZMAN M, et al. Indentation creep behavior of cold sprayed aluminum amorphous/nano-crystalline coatings[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 658: 415-421.

[8] KUMAR A, NAYAK S K, BANERJEE A, et al. Multi-scale indentation creep behavior in Fe-based amorphous/nanocrystalline coating at room temperature [J]. Materials Letters, 2021, 283: 128768.

[9] ZHAI H M, MA X, CHENG B, et al. Room temperature nanoindentation creep behavior of detonation sprayed Fe-based amorphous coating[J]. Intermetallics, 2022, 141: 107426.

[10] GONG P, JIN JS, DENG L, et al. Room temperature nanoindentation creep behavior of TiZrHfBeCu(Ni) high entropy bulk metallic glasses [J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 688: 174-179.

[11] DONG Q, TAN J, HUANG R, et al. Nanoindentation creep behavior of an Fe-Cr-Mo-B-C amorphous coating via atmospheric plasma spraying[J]. Intermetallics, 2022, 141: 107411.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net