

爆炸喷涂 Al-Cu-Fe 准晶涂层性能分析

王仲勋¹, 张恕爱¹, 邢勤¹, 于仁萍¹, 宫晓峰¹, 肖凤艳¹, 王浩²

(1.烟台职业学院, 山东 烟台 264670;

2.哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: **目的** 提高准晶涂层内部准晶相含量, 进而研究 Al-Cu-Fe 准晶涂层的各项性能。**方法** 采用爆炸喷涂的方式在 2A12 铝合金基底上制备了 Al-Cu-Fe 准晶涂层。借助 SEM、XRD 等手段对 Al-Cu-Fe 准晶粉体的组织形貌、物相形成进行研究。采用显微硬度计、拉力试验机测试涂层的力学性能。采用比热容测试仪、激光热导仪检测涂层的热性能。使用摩擦磨损试验机研究了涂层的摩擦磨损性能。**结果** 水雾化法制成的 Al-Cu-Fe 准晶粉体主要包含准晶相和少量的 $\beta\text{-Al}_{42.54}\text{Cu}_{34.65}\text{Fe}_{22.81}$ 相, 准晶含量为 73%。882 °C 为准晶相的熔点, 粉体在 800 °C 的退火温度下准晶含量能达到 98.7%。涂层在 700 °C 下比热容为 0.749 J/(g·K), 热导率为 5.913 W/(m·K)。涂层的显微硬度为 569.4HV0.3, 经退火处理最高硬度可达 658.33HV0.3。涂层的结合强度为 33.25 MPa, 退火处理后结合强度为 58.75 MPa。涂层在不同载荷和温度下, 摩擦因数为 0.768~0.512 (均低于基体), 在 15 N 和 20 N 的载荷下磨损率较基体提升明显 (磨损率仅为基体的 7.31%), 高温环境下同载荷较室温环境下涂层的磨损率提升明显 (高温磨损率为低温的 3.00%)。**结论** 准晶涂层可以对基体起到良好的热防护, 对基体的减摩耐磨具有积极的作用。对涂层进行退火处理后, 能有效提高涂层的硬度、结合强度等性能。

关键词: 爆炸喷涂; 准晶涂层; 热防护涂层; 摩擦磨损

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)03-0197-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.03.017

Microstructure and Properties of Al-Cu-Fe Quasicrystal Coating Prepared by Explosive Spraying

WANG Zhong-xun¹, ZHANG Shu-ai¹, XING Qin¹, YU Ren-ping¹,
GONG Xiao-feng¹, XIAO Feng-yan¹, WANG Hao²

(1. Yantai Vocational Collage, Shandong Yantai 264670, China; 2. College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

ABSTRACT: Quasicrystal material is a solid ordered phase with crystal structure between crystal and amorphous. It has both long-range quasi periodic translation order and amorphous rotational symmetry. Its special structure makes it outstanding in

收稿日期: 2022-01-05; 修订日期: 2022-07-28

Received: 2022-01-05; Revised: 2022-07-28

基金项目: 山东省高等学校科技计划项目 (J17KB039); 山东省高等学校青创科技计划项目 (2019KJB001); 烟台职业学院校本重点课题 (2020XBZD005)

Fund: Project of Shandong Province Higher Educational Science and Technology Program (J17KB039); Shandong University Youth Innovation Technology Program (2019KJB001); School-based Key Project of Yantai Vocational College (2020XBZD005)

作者简介: 王仲勋 (1980—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为爆炸喷涂技术。

Biography: WANG Zhong-xun (1980-), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: explosive spraying technology.

引文格式: 王仲勋, 张恕爱, 邢勤, 等. 爆炸喷涂 Al-Cu-Fe 准晶涂层性能分析[J]. 表面技术, 2023, 52(3): 197-206.

WANG Zhong-xun, ZHANG Shu-ai, XING Qin, et al. Microstructure and Properties of Al-Cu-Fe Quasicrystal Coating Prepared by Explosive Spraying[J]. Surface Technology, 2023, 52(3): 197-206.

mechanics, tribology and heat insulation, and has a good application prospect in the field of medium temperature thermal protection. It has great application prospects in the surface protection of key moving parts such as aviation, ships and nuclear power. However, the content of quasicrystal phase in the quasicrystal coating has a great impact on its service performance. The retention of quasicrystal phase content is closely related to the spraying temperature. The energy of traditional plasma spraying and supersonic flame spraying is high, and the content of quasicrystal phase in the prepared coating is less than 40%. How to improve the content of high quasicrystal phase in the coating is an international problem. In this paper Al-Cu-Fe coating was prepared by explosive spraying. Firstly, Al-Cu-Fe quasicrystal coating was prepared on 2A12 aluminum alloy substrate, and then the coating was annealed. The powder morphology was observed by scanning electron microscope and the phase composition and quasicrystal content of Al-Cu-Fe quasicrystal powder were analyzed by X-ray diffraction. The mechanical properties of the coating were tested by microhardness tester and tensile testing machine. The thermal properties of the coating were measured by specific heat capacity tester and laser thermal conductivity tester. The friction and wear properties of the coating were studied by friction and wear tester. The results show that the Al-Cu-Fe quasicrystal powder prepared by water atomization mainly contains quasicrystal phase and a small amount of β -Al_{42.54}Cu_{34.65}Fe_{22.81} phase, the quasicrystal content is 73%. 882 °C is the melting point of quasicrystal phase, and the quasicrystal content of powder can reach 98.7% at 800 °C. The specific heat capacity of the coating is 0.749 J/(g·K) and the thermal conductivity is 5.913 W/(m·K) at 700 °C. The microhardness of the coating is 569.4HV0.3. After annealing, the maximum hardness can reach 658.33HV0.3. The bonding strength of the coating is 33.25 MPa, and the bonding strength after annealing is 58.75 MPa. Under different loads and temperatures, the friction coefficient of the coating is between 0.768-0.512 (both lower than the substrate). Under the loads of 15 N and 20 N, the wear rate of the coating is significantly higher than that of the substrate (the wear rate is only 7.31% of the substrate). Under the same load at high temperature, the wear rate of the coating is significantly higher than that under normal temperature (the wear rate at high temperature is 3.00% of that at low temperature). The quasicrystal coating can play a good role in thermal protection of the substrate, and also play a positive role in antifriction, wear resistance of the substrate. After annealing, the hardness, bonding strength of the coating can be effectively improved.

KEY WORDS: explosive spraying; quasicrystal coating; thermal protective coating; friction and wear

21 世纪科技的迅猛发展,使得高温合金逐渐无法满足越来越高的温度需求,利用热防护涂层与基体结合使用更能有效地提高材料的适用环境。在以往的热防护涂层中,金属基热防护涂层虽然具有良好的抗高温氧化防护作用,但一般不具备良好的隔热性能;陶瓷基涂层虽有良好的隔热性能,但与金属基体的热膨胀系数相差较大。而且以往的热防护涂层并未对摩擦磨损性能做过多要求,这就限制了其在复杂环境下的使用。

1984 年,以色列的科学家谢赫特曼发现了准晶^[1],它有着普通晶体所不具备的 5-、8-、10-或者 12-次的旋转对称性^[2-3]。准晶、超导体和 C60 巴基球一同被称作是 20 世纪 80 年代凝聚态科学领域的三大突破,直至今日依然是材料科学的前沿领域^[4]。该材料具有低导热系数、良好的摩擦学性能,在复杂环境下的热防护应用具有更为广阔的应用前景。

热喷涂是较早用于制备准晶涂层的工艺之一^[5-7]。Feitosa 等^[8]利用超音速火焰喷涂工艺制备了 Al-Cu-Fe-B 准晶涂层。Lepeshev 等^[9]利用等离子喷涂工艺制备出了 Al-Cu-Fe 准晶涂层。激光熔覆技术也是获得准晶涂层的一种方法^[10-11],激光熔覆工艺下的层数与激光功率都对准晶相的生成有很大的影响^[12]。电子束沉积

工艺也可用于制备 Al-Cu-Fe 准晶涂层^[13],通过此工艺获得的准晶涂层的成分与初始靶材的成分存在偏差^[14-15]。傅迎庆等^[16]利用爆炸喷涂在低碳钢基体上制备了 Al-Cu-Cr 准晶涂层,结果表明,爆炸喷涂可以制备出致密高硬度的涂层。由此可知准晶涂层的制备方法多种多样,不同的制备方法和工艺参数对准晶涂层的质量有很大的影响,其中爆炸喷涂在提高涂层结合强度以及涂层质量方面有极大的优势,制备的涂层致密度高、厚度均匀且准晶相含量高,可以有效提高准晶涂层的使用寿命^[17-19],但是爆炸喷涂较低的涂层制备效率限制了该技术的广泛应用。在涂层的后处理方面,Fehrenbacher 发现准晶涂层在退火处理下可以降低涂层的摩擦因数^[20]。本文采用爆炸喷涂的方式在 2A12 铝合金基底上制备了 Al-Cu-Fe 准晶涂层,研究了涂层的各项性能以及热处理对其力学性能和耐腐蚀性能的影响。

1 试验

1.1 材料与试剂

本文采用的基体材料是 2A12 铝合金,其成分如表 1 所示。

表 1 2A12 铝合金化学成分
Tab.1 Chemical composition of 2A12 aluminum alloy
wt. %

Al	Si	Cu	Mg	Zn	Mn
Bal.	≤0.5	3.8-4.9	1.2-1.8	≤0.3	0.3-0.9

本文选用的 Al-Cu-Fe 基准晶粉末是采用高压水雾化制粉工艺制备的, 该工艺冷却速度可以达到 $10^6\text{ }^{\circ}\text{C/s}^{[21]}$, 因而制备的粉末内部组织细小 (粒径 $40\sim60\text{ }\mu\text{m}$), 成分更为均匀。与传统的氩气雾化制粉工艺相比, 更高的冷却速率可以使粉末中的准晶相含量更高。

1.2 涂层制备工艺

选用俄罗斯 OB 爆炸喷涂设备制备涂层。喷涂前对基体进行表面清洁, 之后进行喷砂粗化处理并预热。涂层制备的参数为 56% 的氧燃充枪比, 150 mm 的喷涂距离和 4 枪/s 的喷涂频率, 涂层厚度为 $150\sim200\text{ }\mu\text{m}$ 。

1.3 表征方法

采用 FEI 公司的 QUANTA200 环境扫描电子显微镜, 用于粉末及涂层试样观察以及摩擦磨损形貌观测。该仪器还配备了 EDAXgenesisxm-2X 射线能量色散光谱仪 (EDS), 用于分析粉末及涂层试样的元素组成。采用 Philips 公司的 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对涂层及粉末做物相分析。测试所使用的参数为: 步进式测量, 采样时间 0.2 s, 步进角度 $0.02\text{ }(^{\circ})/\text{s}$, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 室温。所使用的靶材为铜靶。采用 HVS-1000A 数字显微硬度计检测涂层显微硬度, 显微硬度测试仪的参数为负载 300 g、保载时间 10 s, 从涂层一侧开始测量, 每个试样进行多次测量以减小误差。采用 INSTRON 公司 5882 型电子拉力试验机 (设备统一编号: 5110002) 检测结合强度, 涂层黏接剂采用 E7 胶, 拉伸速率为 1.27 mm/min , 拉断后计算拉伸结合强度, 每种涂层分别选取 5 个试样进行测试, 计算 5 个试样测试结果的算术平均值作为最终结果。比热容的测试试验参考

GJB 330A—2000《固体材料 60~2 773 K 比热容测试方法》。试样直径为 $3\sim5\text{ mm}$, 厚度为 0.5 mm , 利用线切割制备直径为 12.7 mm 、厚度为 2 mm 的圆片纯涂层试样, 采用激光热导仪 LFA427 对涂层在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的热导率进行测试。摩擦磨损试验条件为: 载荷 5、15、25 N, 冲程 3 mm, 频率 3 Hz, 时间 30 min。对磨材料为直径 10 mm 的 440C 钢球以及无润滑剂的干摩擦条件, 利用白光干涉仪对磨痕进行三维形貌观测并计算磨损的磨痕宽度、磨痕深度、体积损失。采用 CH1600E 电化学工作站测量涂层的耐腐蚀性, 工作站的工作电压范围为 $0\sim10\text{ V}$, 电流范围为 $0\sim250\text{ mA}$, 工作站是三电极体系, 即样品是工作电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极。试验所用的腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液。

2 结果与分析

2.1 Al-Cu-Fe 准晶粉体性能表征

图 1 是 Al-Cu-Fe 粉末的微观形貌, 粉末颗粒具有典型的水雾化粉末特征。在低倍 SEM 图片中可以看出, 粉末尺寸为 $50\sim100\text{ }\mu\text{m}$, 粉末颗粒的大小比较均匀, 粉末基本都呈不规则的形状, 球形度较低^[22]。在高倍 SEM 图片中可以看到, 粉末表面比较粗糙, 存在突起的小颗粒以及褶皱, 如图 1b 红色方框所示。表面粗糙的原因是高压水雾化法具有高的冷却速度, 其冷却速度可以达到 $10^6\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, 而在粉末制备中形成的粉末是否为球形取决于制备过程中粉末的凝固时间和球化时间, 在高压水雾化法中, 粉末冷却速度较快, 粉末凝固时间少于粉末球化时间, 没有足够的时间使得粉末完全长大成为球形, 粉末表面也因此比较粗糙。

表 2 是 Al-Cu-Fe 粉末成分, 可以看出粉末在制备中发生了氧化, 但 Al、Cu、Fe 元素的原子比还是与准晶相 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 较为接近。图 2 为 Al-Cu-Fe 粉末 XRD 图谱, 经分析可知粉末主要为 I - $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 准晶相, 还含有少量的 $\beta\text{-Al}_{42.54}\text{Cu}_{34.65}\text{Fe}_{22.81}$ 相。采用 K 值法对粉末准晶相含量进行测量计算后, 得出粉末中的准晶相含量为 73%。

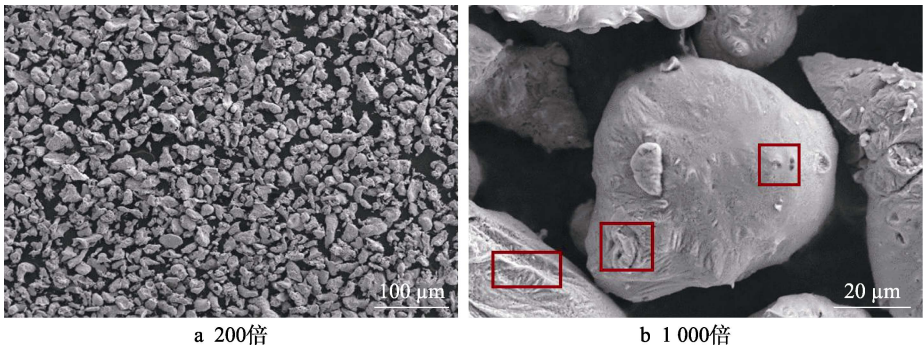


图 1 Al-Cu-Fe 粉末形貌
Fig.1 Morphology of Al-Cu-Fe powder

表 2 Al-Cu-Fe 粉末颗粒成分
Tab.2 Particle composition of Al-Cu-Fe powder

Power	Al	Cu	Fe	O
Al-Cu-Fe	63.95	16.55	11.00	8.5

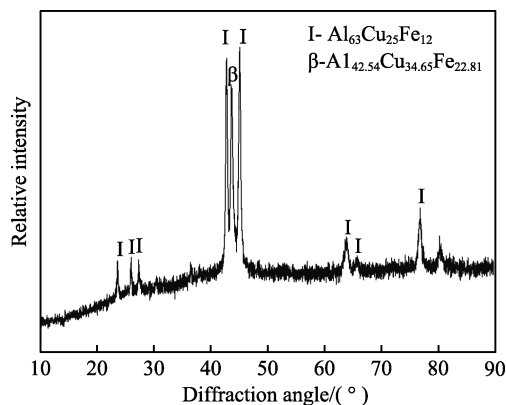


图 2 Al-Cu-Fe 粉末 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of Al-Cu-Fe powder

图 3 是 Al-Cu-Fe 粉末的 TG 和 DSC 图谱。TG 曲线表明, Al-Cu-Fe 粉末在试验开始阶段, 质量上升, 一直到约 700 °C, 粉末的质量变化都比较平稳, 而后随着温度上升, 质量也在逐渐上升, 在 850 °C 附近时质量增加速率又一次加快。分析可能是由于粉末中产生相变或达到粉末熔点破坏了粉末中的稳定结构, 使得粉末发生氧化增重。粉末总的质量变化小于 2%, 说明该粉末用于热喷涂制成涂层后不会引起较大的质量变化。

根据 DSC 曲线可以看出, 粉末在室温到 70 °C 左右在放热, 而后一直到 600 °C 一直呈缓慢吸热的状态, 在 595.67、743.22、882.3 °C 附近有吸放热峰存在。由文献[23]的研究结果可知, 882.3 °C 附近的吸放热现象是准晶相的熔点, 这一结果进一步证明了粉末中准晶相的存在, 743.22 °C 和 595.67 °C 处的吸放热则为其低熔点相的熔化。

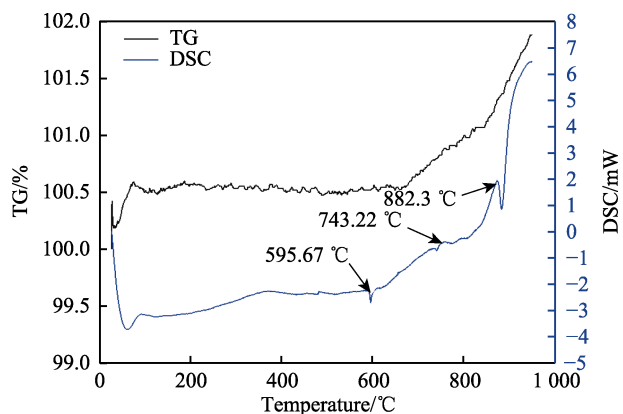


图 3 Al-Cu-Fe 粉末 TG-DSC 曲线
Fig.3 TG-DSC curve of Al-Cu-Fe powder

2.2 Al-Cu-Fe 涂层的基本性能

图 4 为 AlCuFe 涂层的截面形貌, 可以看出, 涂层与基体结合较为良好且孔隙分布较为均匀, 根据涂层截面形貌结合软件计算得到涂层孔隙率为 1.63%。同时对 AlCuFe 涂层的 XRD 进行了测试, 图谱如图 5 所示, 可以看到, 准晶涂层的相组成没有明显变化, 依然是由准晶相 I-Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ 和 β-AlFe 组成。

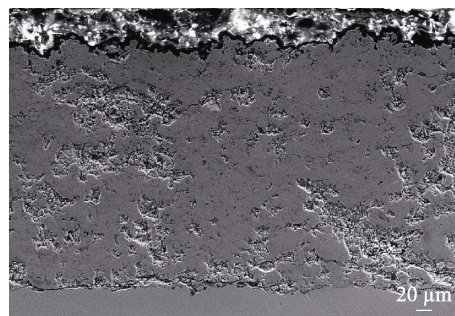


图 4 AlCuFe 涂层的截面形貌
Fig.4 SEM of Al-Cu-Fe coating

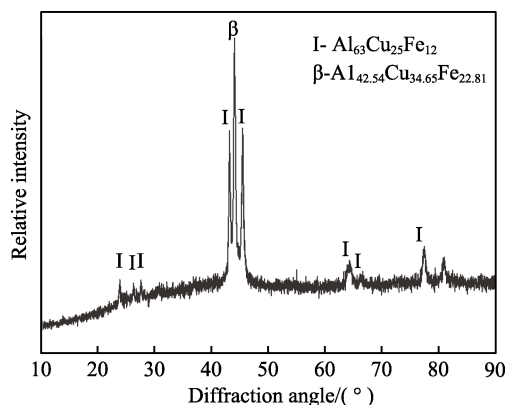


图 5 AlCuFe 涂层的 XRD 图谱
Fig.5 XRD of Al-Cu-Fe coating

根据 Al-Cu-Fe 涂层预期的极限使用温度, 对涂层进行了比热容测试和热导率测试以研究其隔热性能。图 6 为 Al-Cu-Fe 涂层室温到 700 °C 的定压比热容变化曲线, 室温到 100 °C 过程中, 比热容由 0.679 J/(g·K) 先下降后又缓慢回升到 0.684 J/(g·K), 变化较小, 100 °C 至 260 °C 过程中, 比热容由 0.684 J/(g·K) 下降到 0.568 J/(g·K) 后又缓慢回升到 0.634 J/(g·K), 随着温度升高到 500 °C, 比热容再逐渐下降至 0.434 J/(g·K), 500 °C 至 700 °C 比热容逐渐上升后略微下降, 比热容最高在 642 °C 达到 0.782 J/(g·K)。总体来说, 涂层的比热容在 500 °C 以下时呈阶梯状下降, 500 °C 到 700 °C 大体呈现出上升的趋势。Al-Cu-Fe 涂层的吸热能力先下降后上升, 且 700 °C 环境下涂层的吸热能力优于室温。

使用激光热导仪对 Al-Cu-Fe 涂层在 700 °C 条件下进行试验, 得到了涂层内代表传热能力的热扩散系

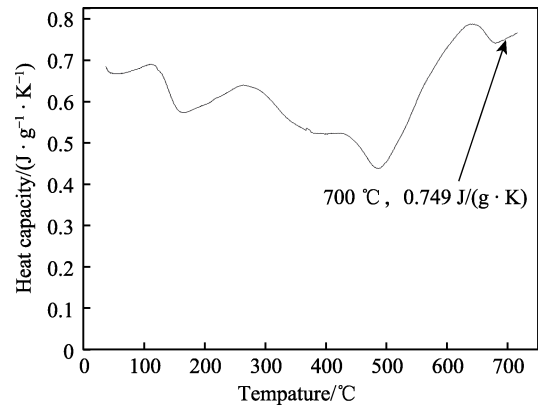


图 6 Al-Cu-Fe 涂层定压比热容曲线
Fig.6 Specific heat capacity curve of Al-Cu-Fe coating at constant pressure

数为 1.743 mm²/s, 计算得出涂层在 700 °C 下的热导率如表 3 所示。热导率计算公式如式 (1) 所示。

$$\lambda = \alpha \rho C_p \tag{1}$$

式中: λ 代表热导率, W/(m·K); α 代表热扩散系数, m²/s; ρ 代表密度, kg/m³; C_p 代表定压比热容, J/(kg·K)。涂层的热导率为 5.913 W/(m·K), 而常用的耐高温材料——氧化锆的热导率一般为 1.60~2.03 W/(m·K)^[24], 常用的金属材料的热导率可达 30 W/(m·K) 甚至更高, 意味着 Al-Cu-Fe 涂层对常用金属材料可以起到良好的热防护效果。

表 3 700 °C 下涂层的热导率值

Tab.3 Thermal conductivity values of coatings at 700 °C

Sample	Temperature/°C	Thermal diffusivity/(mm ² ·s ⁻¹)	Specific heat/(J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	Density/(g·cm ⁻³)	Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
Al-Cu-Fe	700	1.743	0.749	4.530	5.913

2.3 Al-Cu-Fe 涂层的显微硬度

试验选取不同温度退火处理后的涂层进行显微硬度测试, 首先对退火试样进行表面清理, 然后放入坩埚中随坩埚一起放置于中温试验炉加热室中部。升温速率为 10 °C/min, 采取不同的保温温度, 保温时间为 120 min。保温结束后, 试样随试验炉冷却到室温, 最后取出试样进行后续测试。从图 7 中可以看出, 退火温度在 300 °C 以下时, 涂层的表面硬度集中于 569.4~584.44HV0.3; 退火温度在 300~600 °C 之间时, 涂层的硬度随退火温度逐渐增高; 退火温度为 600~700 °C 时, 涂层硬度又趋于平稳, 最高达到了 658.33HV0.3。随着退火温度的增加, 准晶涂层中的低熔点相慢慢发生熔化, 随后与涂层中的高熔点固相发生包晶反应生成准晶相, 导致涂层中准晶相含量上升^[25]。Al-Cu-Fe 准晶相属于二十面体准晶, 滑移系很少, 难以发生变形, 因此随着涂层准晶相含量的上升, 涂层表面硬度增加。

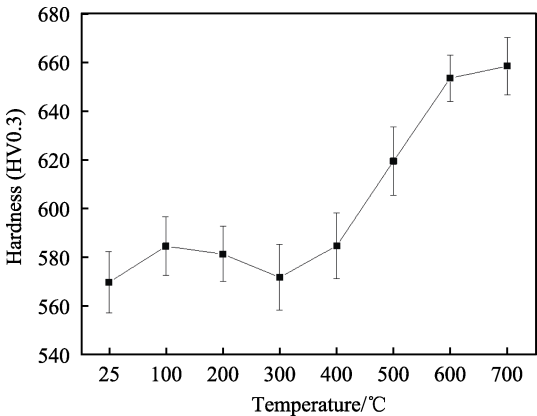


图 7 不同热处理温度下 Al-Cu-Fe 涂层硬度变化曲线
Fig.7 Hardness variation of Al-Cu-Fe coating at different heat treatment temperatures

2.4 Al-Cu-Fe 涂层的结合强度

本文选取了未经退火处理的涂层 (AlCuFe-RT) 与经过退火处理的涂层 (AlCuFe-400) 进行结合强度的对比试验, 退火处理温度为 400 °C。由前文粉末的热分析结果可知, 喷涂粉末中存在部分低熔点相, 溶解温度约为 595 °C, 而涂层中低熔点相在高温下退火过程中会发生熔化, 导致退火后的组织更加疏松, 孔隙和裂纹也会增多^[26], 不利于提高涂层的结合强度。因此在这部分试验中对涂层进行了 400 °C 下的退火处理。图 8 为退火处理前后 Al-Cu-Fe 涂层结合强度。可以看出, 退火处理前涂层结合强度为 33.25 MPa, 退火处理后涂层的结合强度为 58.75 MPa, 退火处理使得涂层结合强度明显上升, 提高了 76.7%。分析认为, 涂层退火后, 准晶相含量会上升, 且退火使得涂层内应力降低, 组织更加均匀化, 有利于提高涂层的结合强度。

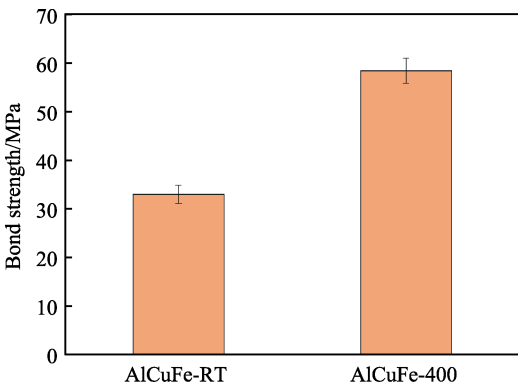


图 8 400 °C 退火处理前后 Al-Cu-Fe 涂层的结合强度
Fig.8 Bonding strength of Al-Cu-Fe coating before and after annealing at 400 °C

2.5 Al-Cu-Fe 涂层的摩擦磨损性能

图 9 为 5 N 载荷下基体、室温环境下涂层及 700 °C 高温环境下涂层的动态摩擦因数曲线。由图 9 可知,

在跑合阶段,高温下涂层的摩擦因数上升较高,达到了 1.4,远高于基体和室温下涂层的摩擦因数,随着跑合阶段的结束进入稳定阶段后,涂层在高温环境下的摩擦因数与室温接近,均低于基体的摩擦因数。室温环境下,涂层的摩擦因数曲线在稳定阶段波动略小于基体,这是由于在低载荷条件下,摩擦副之间的接触面积较小,此时材料表面细微的突起都会引起摩擦因数曲线的波动。而高温环境下摩擦产生的磨屑比较容易黏附在材料表面并填补到孔隙等缺陷处,使得材料表面容易趋于光滑,因此高温环境下的摩擦因数曲线整体都表现出极低的波动,较为平滑。

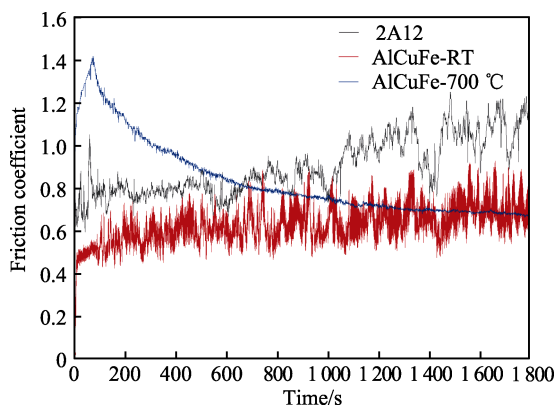


图 9 5 N 载荷下基体和涂层动态摩擦因数曲线

Fig.9 Dynamic friction coefficient curve of substrate and coating under 5 N load

图 10 为 15 N 载荷下基体、室温环境下涂层及 700 °C 高温环境下涂层的动态摩擦因数曲线。与 5 N 载荷下所不同之处在于,室温下 Al-Cu-Fe 涂层的曲线波动变小,高温下 Al-Cu-Fe 涂层跑合阶段的摩擦因数上升幅度大大减小。这是由于在载荷升高的情况下,摩擦副之间接触更加紧密,接触面积增大,材料表面更加光滑,一些微小的突起对摩擦过程的影响减小,导致摩擦因数曲线较为平滑。而基体的摩擦因数曲线后半段波动较大可能是由于随着摩擦的进行,摩擦生热使得摩擦前期产生的磨屑黏连到了摩擦副表

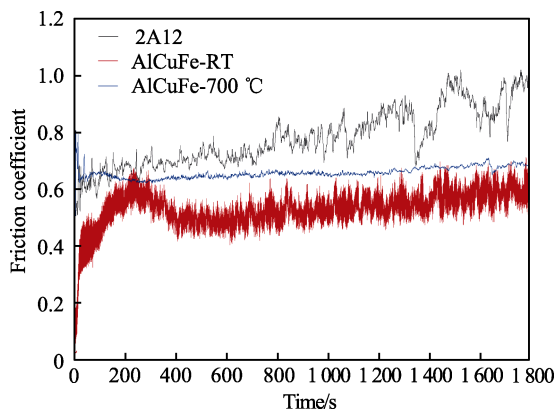


图 10 15 N 载荷下基体和涂层动态摩擦因数曲线

Fig.10 Dynamic friction coefficient curve of substrate and coating under 15 N load

面,形成了新的较大的突起,使得摩擦因数产生了较大的波动。

图 11 为 25 N 载荷下基体、室温环境下涂层及 700 °C 高温环境下涂层的动态摩擦因数曲线。与 5 N 和 15 N 载荷下的不同在于,高温摩擦因数有了较为明显的降低。室温下涂层和基体的摩擦因数在后半段出现较大波动可能也是由于磨屑对其造成的影响。

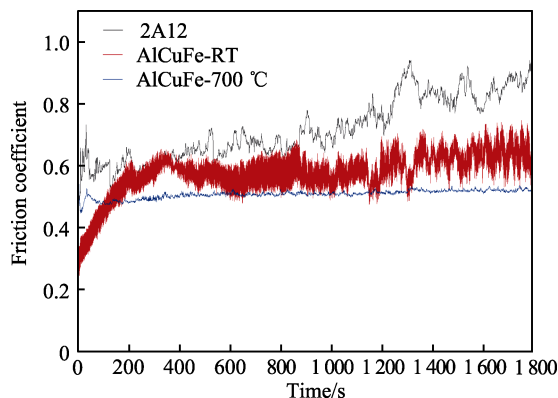


图 11 25 N 载荷下基体和涂层动态摩擦因数曲线

Fig.11 Dynamic friction coefficient curve of substrate and coating under 25 N load

图 12 为基体、室温环境下涂层及高温环境下涂层在 3 个载荷下的平均摩擦因数。室温环境下涂层的摩擦因数为 0.635~0.526,高温环境下涂层的摩擦因数为 0.768~0.512,而基体的摩擦因数为 0.877~0.701,可以看出准晶涂层与基体相比具有较低的摩擦因数,低摩擦因数正是准晶材料的重要特性。同时还可以发现,摩擦因数随载荷的提高下降较为明显,这是由于载荷提高使得摩擦副之间的接触面积增大,在摩擦磨损的稳定阶段,接触面积增大意味着微小的凸起对摩擦过程的影响会有所减小,即接触面由粗糙变为相对光滑,不仅使得稳定阶段摩擦因数曲线较为平滑,对降低摩擦因数也有良好的促进效果。高温下摩擦因数随载荷升高而降低还与摩擦过程中的磨屑容易发生黏着有关,发生黏着的磨屑在磨球的运动下可以填补到孔隙和坑洞中,使得摩擦面光滑度增加,因此降低摩擦因数更加明显。

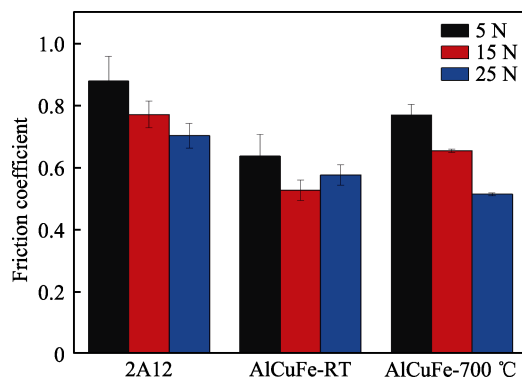


图 12 平均摩擦因数

Fig.12 Average friction coefficient diagram

图 13—15 为基体、室温环境下涂层及高温环境下涂层摩擦磨损试验后的三维磨痕形貌, 根据软件分析得各个磨痕的磨损体积如表 4 所示。

图 16 为根据磨损体积计算的基体、室温环境下涂层及 700 ℃ 高温环境下涂层的磨损率。除 5 N 载

荷下准晶涂层磨损率提升不明显外, 在 15 N 以及 25 N 载荷下 Al-Cu-Fe 涂层磨损率比 2A12 基体降低了 1 个数量级, 其中涂层在室温环境下最低的磨损率为 $2.67\times10^{-5}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ (25 N 载荷), 在高温环境下涂层的磨损率进一步下降, 磨损率最低为 $8.52\times$

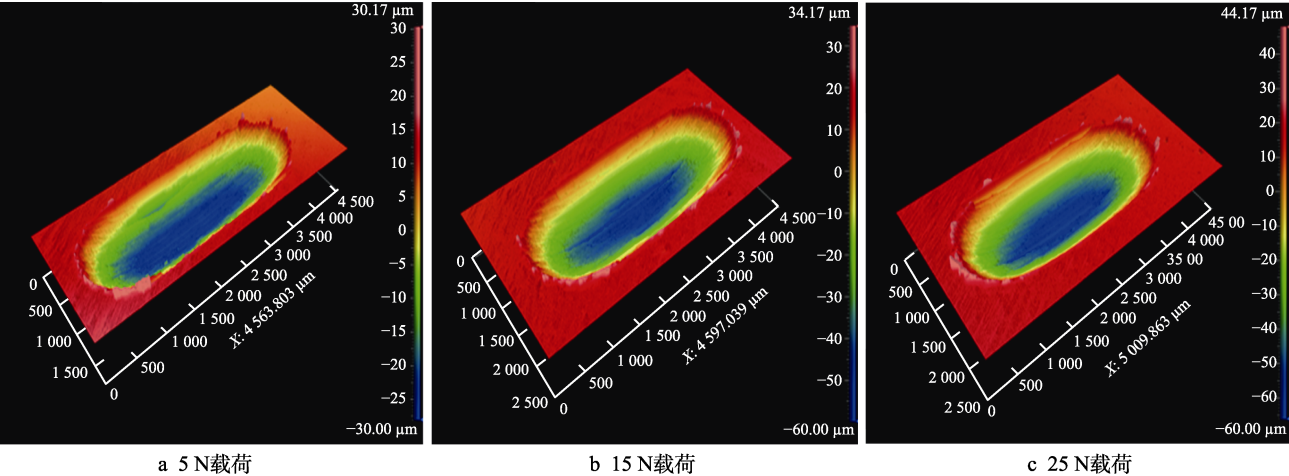


图 13 基体摩擦磨损试验后的三维磨痕形貌
Fig.13 Three-dimensional topography and wear scar of substrate: a) 5 N loaded; b) 15 N loaded; c) 25 N loaded

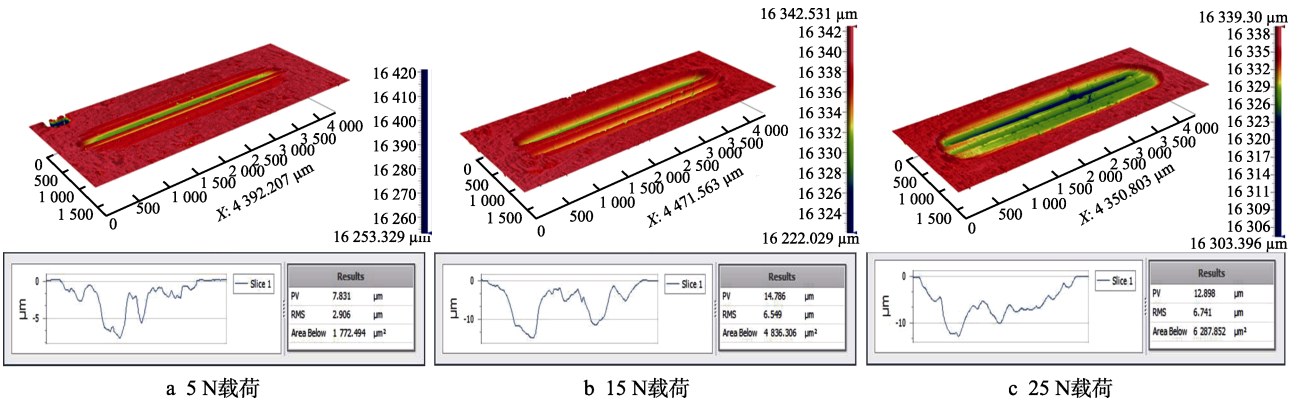


图 14 室温环境下涂层摩擦磨损试验后的三维磨痕形貌
Fig.14 Three-dimensional topography and wear scar of coating at room temperature:
a) 5 N load; b) 15 N load; c) 25 N load

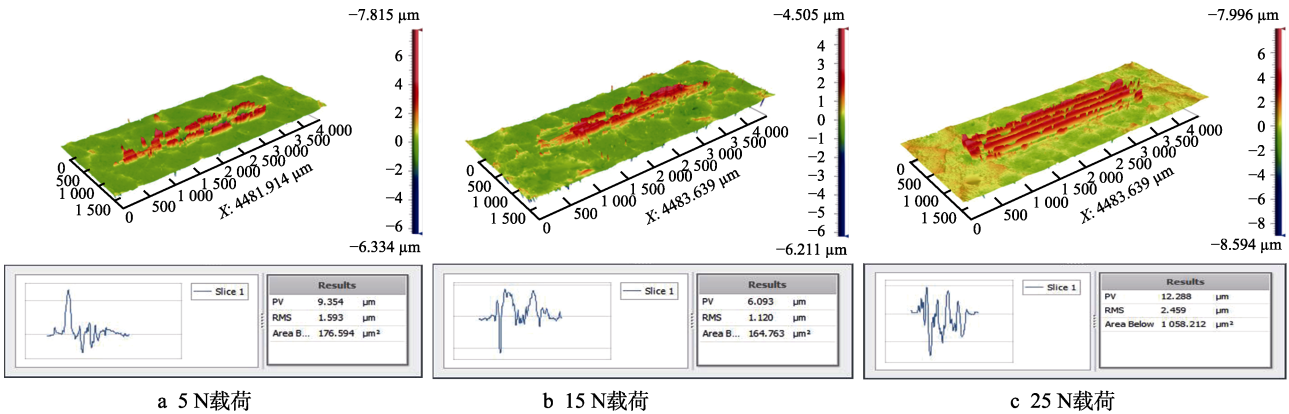


图 15 高温环境下涂层摩擦磨损试验后的三维磨痕形貌
Fig.15 Three-dimensional topography and wear scar of coating at high temperature:
a) 5 N load; b) 15 N load; c) 25 N load

表 4 各磨痕的磨损体积
Tab.4 Wear volume of each wear scar

Sample	5 N	15 N	25 N
2A12	0.005 5	0.190 9	0.242 5
AlCuFe-RT	0.005 4	0.013 9	0.021 6
AlCuFe-700 °C	0.001 5	0.000 4	0.003 0

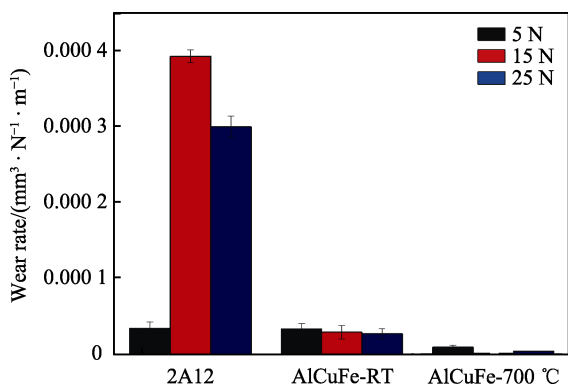


图 16 2A12 基体和 Al-Cu-Fe 涂层不同载荷下的磨损率
Fig.16 Wear rate of 2A12 substrate and Al-Cu-Fe coating under different loads

$10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ (15 N 载荷)。以 15 N 载荷的磨损率为例, 经过计算后得知 Al-Cu-Fe 涂层磨损率仅为基体的 7.31%, 高温试验环境下同载荷的涂层磨损率为室温环境下的 3.00%, 由此可以说明 Al-Cu-Fe 涂层具有良好的耐磨性能, 且在高温环境下其耐磨性能还会进一步提高。

图 17 为室温摩擦磨损中涂层在 5、15、25 N 载荷下的 500 倍磨痕形貌。在 5 N 的低载荷下, Al-Cu-Fe

涂层主要发生轻微的摩擦磨损, 磨痕表面存在微观犁沟和少量的黏着磨屑。微观犁沟是由于磨损产生的磨屑颗粒以及对磨球在低载荷下的轻微刮擦产生的, 少量的黏着磨屑是在摩擦过程中硬度较低的磨屑被对磨球挤压变形最后黏着在磨痕表面形成的。15 N 载荷下, 磨痕形貌存在微观犁沟和大量的剥落坑以及极少量的黏着磨屑, 微观犁沟同样由磨粒产生, 而剥落坑则是由于在 5 N 载荷下, 且在剪切力的作用下, 磨屑来不及在磨痕表面产生黏着或者未产生牢固的黏着便在对磨球的运动下被推走, 在此过程中由于黏着作用, 磨屑还会带走部分表面材料从而形成剥落坑。25 N 载荷下磨痕表面几乎没有可见的微观犁沟, 产生了较多的黏着磨损。这是由于在高载荷作用下磨屑比较容易被压入到磨痕表面并形成较为牢固的黏着。

图 18 为高温摩擦磨损中涂层在 5、15、25 N 载荷下 500 倍磨痕形貌。从 5 N 载荷下的高温磨痕图中可以看出, 磨痕表面出现了数量多、面积大的剥落, 图片中箭头处还存在一条垂直于摩擦方向的裂纹。分析认为, 涂层在高温环境下, 由于热应力集中以及涂层与基体存在热膨胀系数的差异容易产生裂纹, 而一旦产生裂纹便容易在磨损过程中发生裂纹扩展并导致剥层产生。15 N 载荷下磨痕表面存在平行于摩擦方向的脊和微观犁沟, 尤其在图中箭头处可以看到磨屑在磨痕表面发生划动的现象及产生的痕迹, 除此之外还可看到磨痕表面存在部分黏着磨屑。25 N 载荷下磨痕中无明显的微观犁沟, 较多的是黏着磨屑且磨屑与基体的痕迹较浅。

总体来看, 室温环境下 5 N 载荷的磨损机理以磨粒磨损为主伴随着轻微的黏着磨损。15 N 载荷下磨

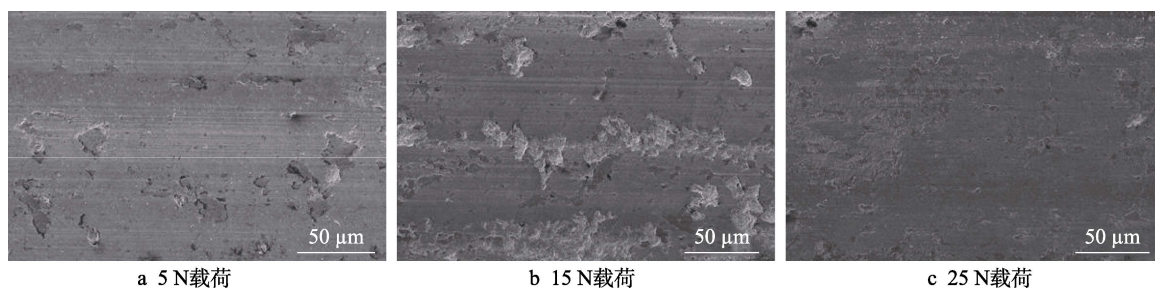


图 17 室温环境下 Al-Cu-Fe 涂层的磨痕形貌

Fig.17 Morphology of wear scar of Al-Cu-Fe coating at room temperature: a) 5 N load; b) 15 N load; c) 25 N load

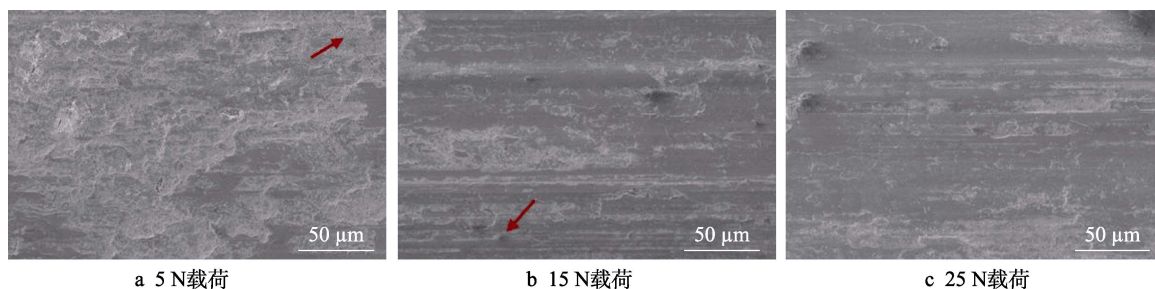


图 18 高温环境下 AlCuFe 涂层磨痕形貌

Fig.18 Wear scar morphology of Al-Cu-Fe coating in high temperature environment: a) 5 N load; b) 15 N load; c) 25 N load

损以剥层磨损为主, 存在轻微磨粒磨损, 磨屑对磨损表面没有起到良好的保护作用。25 N 载荷下则以黏着磨损为主, 磨损面较为光滑, 磨屑对磨损表面起到了良好的保护作用。高温摩擦环境的 5 N 载荷条件下磨损以剥层磨损为主, 15 N 载荷则同时存在磨粒磨损和黏着磨损, 25 N 载荷下磨损机理与室温下接近, 以黏着磨损为主。

2.5 准晶涂层性能对比

将本文制备的准晶涂层与国内外报道的准晶涂层相关性能进行了对比, 如表 5 所示, 本文制备的准晶涂层虽然耐磨性能低于其他涂层, 隔热性能差异不大, 但是拥有更高的结合强度及更优异的耐蚀性能, 后期可以就提高准晶涂层硬度及耐磨性能进行进一步研究。

表 5 准晶涂层性能对比
Tab.5 Comparison of properties of quasicrystal coatings

References	Coating composition	Preparation technology	Bonding strength/MPa	Wearing coefficient	Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
This work	AlCuFe	Detonation flame spraying	58.75	0.526	5.913 (700 ℃)
[27]	AlCuFe	Electron beam physical vapor deposition		0.3	
[28]	AlCuFe	High velocity oxygen fule	51.3	0.2	
[29]	AlCuCr	High velocity oxygen fule	22.3	0.26	
[31]	AlCuCoSi	Atmospheric plasma spraying	30		5.67 (600 ℃)

3 结论

1) Al-Cu-Fe 涂层比热容随着温度升高先是呈阶梯状下降, 后又逐渐上升, 700 ℃下 Al-Cu-Fe 涂层比热容为 0.749 J/(g·K), 高于室温涂层比热容, 有利于高温环境下的涂层防护。Al-Cu-Fe 涂层在 700 ℃下的热导率为 5.913 W/(m·K), 与常规氧化锆涂层的差距在 1 个数量级以内, 对基体可以起到良好的热防护能力。

2) Al-Cu-Fe 涂层退火处理后表面硬度随退火温度上升, 从 569.4HV0.3 上升到了最高 658.33HV0.3。Al-Cu-Fe 涂层 400 ℃退火后, 涂层结合强度上升明显, 从退火前的 33.25 MPa 上升到了退火后的 58.75 MPa, 退火使结合强度提高了 76.7%。

3) 室温下 Al-Cu-Fe 涂层在 5、15、25 N 载荷下的平均摩擦因数分别为 0.636、0.526、0.575, 磨损率分别为 3.33×10⁻⁵m、2.87×10⁻⁵、2.67×10⁻⁵ mm³/(N·m), 磨损机制随载荷增加从磨粒磨损为主转变为黏着磨损为主。高温环境下 Al-Cu-Fe 涂层在 5、15、25 N 载荷下的平均摩擦因数分别为 0.768、0.653、0.512, 磨损率分别为 9.23×10⁻⁶、8.52×10⁻⁷、3.71×10⁻⁶ mm³/(N·m), 磨损机制都以黏着磨损为主。Al-Cu-Fe 涂层对 2A12 基体具有良好的减摩耐磨功能。

参考文献:

[1] SHECHTMAN D, BLECH I, GRATIAS D, et al. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry[J]. Physical Review Letters, 1984, 53(20): 1951-1953.

[2] 张森. 基于修正偶应力理论的纳米准晶层状板振动研

究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2021.

ZHANG Miao. Study on Vibration Nano-Quasicrystal Layered Plate Based on Modified Couple Stress Theory [D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Tehchnology, 2021.

[3] 董闯. 准晶材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 1998.

DONG Chuang. Quasicrystalline Materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1998.

[4] 钟嘉彬, 陈永君, 滕琳琳, 等. Al 基准晶薄膜/涂层研究进展[J]. 中国表面工程, 2021, 34(5): 105-116.

ZHONG Jia-bin, CHEN Yong-jun, TENG Lin-lin, et al. Research Progress on Al-Based Quasicrystal Films/Coatings [J]. China Surface Engineering, 2021, 34(5): 105-116.

[5] 辛先峰, 董闯, 庞厂, 等. 涂层和薄膜态准晶材料的研究现状及展望[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 19-25.

XIN Xian-feng, DONG Chuang, PANG Chang, et al. State-of-the-Art and Prospects of Quasicrystalline Coatings and Thin Films[J]. Surface Technology, 2020, 49(5): 19-25.

[6] DUBOIS J M, KANG S S, VON STEBUT J. Quasicrystalline Low-Friction Coatings[J]. Journal of Materials Science Letters, 1991, 10(9): 537-541.

[7] SORDELET D J, BESSER M F, ANDERSON I E. Particle Size Effects on Chemistry and Structure of Al-Cu-Fe Quasicrystalline Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1996, 5(2): 161-174.

[8] FEITOSA F R P, GOMES R M, SILVA M M R, et al. Effect of Oxygen/Fuel Ratio on the Microstructure and Properties of HVOF-Sprayed Al₅₉Cu_{25.5}Fe_{12.5}B₃ Quasicrystalline Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 353: 171-178.

[9] LEPESHEV A A, KARPOV I V, USHAKOV A V. Formation of the Structure and Physicomechanical Properties of a Quasicrystalline Al-Cu-Fe Alloy Upon Plasma Spraying[J]. Physics of the Solid State, 2017, 59(3):

- 438-442.
- [10] KANG N, EL MANSORI M, LIN X, et al. In-Situ Synthesis of Aluminum/Nano-Quasicrystalline Al-Fe-Cr Composite by Using Selective Laser Melting[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 155: 382-390.
- [11] FU Ying-qing, KANG Nan, LIAO Han-lin, et al. An Investigation on Selective Laser Melting of Al-Cu-Fe-Cr Quasicrystal: From Single Layer to Multilayers[J]. Intermetallics, 2017, 86: 51-58.
- [12] 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, 30(11): 7-10, 13.
- YUAN Wei-dong, SHAO Tian-min, SE Dao, et al. Preparation of AlCuFe QC Coatings by Plasma Spray and Laser re-Melting[J]. Journal of Materials Engineering, 2002, 30(11): 7-10, 13.
- [13] BONASSO N, PIGEAT P. Real Time Study of the Growth of I-AlCuFe in very Thin Films Obtained by Simultaneous Deposition of the Components[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 334-335: 509-512.
- [14] TRICOT S, NISTOR M, MILLON E, et al. Epitaxial ZnO Thin Films Grown by Pulsed Electron Beam Deposition [J]. Surface Science, 2010, 604(21-22): 2024-2030.
- [15] MATHURI S, RAMAMURTHI K, RAMESH BABU R. Influence of Deposition Distance and Substrate Temperature on the CdSe Thin Films Deposited by Electron Beam Evaporation Technique[J]. Thin Solid Films, 2017, 625: 138-147.
- [16] 傅迎庆, 周锋, 张立志, 等. 爆炸喷涂 Al-Cu-Cr 准晶涂层的组织及硬度研究[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(S1): 193-197.
- FU Ying-qing, ZHOU Feng, ZHANG Li-zhi, et al. Microstructure and Hardness Properties of Detonation Spraying Al-Cu-Cr Quasicrystalline Coatings[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2007, 28(S1): 193-197.
- [17] 李俊辰, 付俊波, 何勇, 等. 爆炸喷涂的研究进展及发展趋势[J]. 热加工工艺, 2020, 49(14): 20-24.
- LI Jun-chen, FU Jun-bo, HE Yong, et al. Research Progress and Development Trend of Detonation Spraying[J]. Hot Working Technology, 2020, 49(14): 20-24.
- [18] 赵立英, 刘平安. 氧燃比对爆炸喷涂碳化钨涂层结构和性能的影响[J]. 材料工程, 2016, 44(6): 50-55.
- ZHAO Li-ying, LIU Ping-an. Effects of Oxygen-Fuel Ratio on Structure and Property of Detonation Gun Sprayed WC Coating[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(6): 50-55.
- [19] 王超, 王丽莲, 姜卓. 爆炸喷涂工艺研究进展[J]. 热处理, 2015, 30(2): 9-13.
- WANG Chao, WANG Li-lian, JIANG Zhuo. Progress of Research on Detonation Gun Spraying[J]. Heat Treatment, 2015, 30(2): 9-13.
- [20] KLEIN T, SYMKO O G. Formation of AlCuFe Quasicrystalline Thin Films by Solid State Diffusion[J]. Applied Physics Letters, 1994, 64(4): 431-433.
- [21] 余勇, 曾归余, 肖明清, 等. 一种气体雾化法制备金属粉末的防堵塞喷嘴装置: CN204747508U[P]. 2015-11-11.
- YU Yong, ZENG Gui-yu, XIAO Ming-qing, et al. Gaseous Atomization Preparation Metal Powder Prevents Blocking up Spray Nozzle Device: CN204747508U[P]. 2015-11-11.
- [22] 李小平, 徐洲, 姜传海, 等. 雾化 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 粉末的热处理过程中的相变分析[J]. 材料导报, 2004, 18(2): 103-105, 74.
- LI Xiao-ping, XU Zhou, JIANG Chuan-hai, et al. The Phase Analysis of Atomized $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ Powder in Heat-Treatment[J]. Materials Review, 2004, 18(2): 103-105, 74.
- [23] 李志强, 徐洲, 王硕. 常规凝固与落管凝固制备 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 准晶材料的比较[J]. 上海金属, 2001, 23(6): 6-9.
- LI Zhi-qiang, XU Zhou, WANG Shuo. Comparison between Conventional Method and Tube Dropping Solidification to Prepare $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ Quasicrystalline Material [J]. Shanghai Metals, 2001, 23(6): 6-9.
- [24] 金志浩. 工程陶瓷材料[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2000.
- JIN Zhi-hao. Engineering Ceramic Material[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2000.
- [25] 王硕, 徐洲, 李小平. 铸态 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 的热处理及相分析[J]. 上海金属, 2003, 25(2): 10-13, 32.
- WANG Shuo, XU Zhou, LI Xiao-ping. The Heat Treatment and Phase Analysis of the Casting $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ [J]. Shanghai Metals, 2003, 25(2): 10-13, 32.
- [26] 蒙冕武, 崔玉文, 李松瑞. $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 合金中准晶的相变研究[J]. 铝加工, 1994(2): 34-39.
- , LI Song-rui. Study on Phase Transformation of Quasicrystals in $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ Alloy[J]. Aluminum Fabrication, 1994(2): 34-39.
- [27] WU J S, BRIEN V, BRUNET P, et al. Scratch-Induced Surface Microstructures on the Deformed Surface of Al-Cu-Fe Icosahedral Quasicrystals[J]. Materials Science and Engineering: A, 2000, 294-296: 846-849.
- [28] SALES M, MERSTALLINGER A, USTINOV A I, et al. Effect of the Addition of Crystalline B-Phase in Al-Cu-Fe Quasicrystalline Coatings on Their Tribological Properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(14): 6206-6211.
- [29] FU Ying-qing, AN Lian-tong, ZHOU Feng, et al. Al-Cu-Cr Quasicrystalline Coatings Prepared by Low Power Plasma Spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(20): 4964-4970.
- [30] 王全胜, 李佳彬, 石峰, 等. 等离子喷涂准晶热障涂层研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2008(S1): 67-69.
- WANG Quan-sheng, LI Jia-bin, SHI Feng, et al. Studies on Quasicrystalline TBCS by Plasma Spraying[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2008(S1): 67-69.