

## 热喷涂 FeAl 涂层中纳米晶结构的 XRD 分析 \*

嵇 罡<sup>1,2)</sup> T. Grosdidier (高泰瑞)<sup>2)</sup> A. Tidu<sup>2)</sup> 邹建新<sup>2,3)</sup> 董 闯<sup>3)</sup>

1) Laboratoire d' Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces, EA 3316, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, Site de Sevenans, 90010 Belfort Cedex, France

2) Laboratoire d' Etude des Textures et Application aux Matériaux, UMR CNRS 7078, Université de Metz, Ile du Saulcy, 57045 Metz Cedex 01, France

3) 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024

**摘 要** 利用超音速火焰喷涂 (HVOF) 和大气等离子喷涂 (APS) 工艺分别喷涂了雾化 (微米结构的) 以及球磨 (纳米结构的) Fe-Al 粉末制备了不同结构的涂层. 两种原料粉末和喷涂工艺均引起涂层的 XRD 峰异常宽化. 由宽化峰给出的晶粒尺寸与 TEM 测出的晶粒尺寸有较大的差异. 结合 SEM、电子探针以及 TEM 的测试结果, 同时考虑到涂层中形成的结构缺陷以及化学成分的不均匀性, 证实异常宽化来自喷涂过程中由于 Al 的耗损导致的 FeAl 相中 Al 的成分不均匀分布.

**关键词** FeAl 基涂层, 热喷涂, 纳米晶结构, X 射线衍射

中图分类号 TG174

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)10-1013-07

## XRD ANALYSIS OF NANOSTRUCTURES IN FeAl BASED COATINGS PREPARED BY THERMAL SPRAYING

Ji Gang<sup>1,2)</sup>, T. Grosdidier<sup>2)</sup>, A. Tidu<sup>2)</sup>, ZOU Jianxin<sup>2,3)</sup>, DONG Chuang<sup>3)</sup>

1) Laboratoire d' Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces, EA 3316, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, Site de Sevenans, 90010 Belfort Cedex, France

2) Laboratoire d' Etude des Textures et Application aux Matériaux, UMR CNRS 7078, Université de Metz, Ile du Saulcy, 57045 Metz Cedex 01, France

3) State Key Laboratory for Material Modification by Laser, Ion and Electron beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024

Correspondent: Ji Gang, Tel: 33(0)387317130, Fax: 33(0)387315377,

E-mail: ji.gang@univ-metz.fr

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.10176005)

Manuscript received 2005-04-06, in revised form 2005-06-06

**ABSTRACT** FeAl coatings having essentially different microstructures were prepared by spraying the atomized (microcrystalline) and milled (nanocrystalline) Fe-Al powders using high velocity oxy-fuel (HVOF) and atmospheric plasma spraying (APS) techniques. Significant XRD peak broadening was observed whatever the thermal spraying technique and the starting feedstock powder used, from which the calculated grain sizes are obviously different with those obtained by TEM. This unusual broadening was discussed in combination with SEM, microprobe and TEM analyses, and considering structural defects as well as chemical composition heterogeneities formed in the coatings. It is indicated that the inhomogeneous distribution of Al content in the FeAl phase due to Al depletion during spraying processes is the main reason for the significant peak broadening.

**KEY WORDS** FeAl base coating, thermal spraying, nanostructure, X-ray diffraction

热喷涂是一种涉及各种粉末沉积技术的金属表面加工方法, 而工业热喷涂涂层已被广泛用于保护结构零件免

于磨损和腐蚀<sup>[1]</sup>. 在一般的热喷涂过程中, 原料细粉首先由气流带入燃烧火焰并被迅速加热到熔化状态, 然后被高速喷射到基材表面并迅速扁平化和凝固, 扁平粒子的连续沉积形成最终的涂层. 涂层的微观结构因此依赖于每个原料粉末颗粒的性质以及其与燃烧火焰和基材的相互作用<sup>[2]</sup>. 近年来, 用热喷涂技术喷涂各种金属 (球磨) 以及陶瓷 (球磨 + 团聚) 纳米粉末已被成功地用于制备

\* 国家自然科学基金资助项目 10176005

收到初稿日期: 2005-04-06, 收到修改稿日期: 2005-06-06

作者简介: 嵇 罡, 男, 1974 年生, 博士

具有优异性能的纳米涂层。例如 Ni 基<sup>[3-5]</sup>, Co-Cr<sup>[6]</sup>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr<sup>[7]</sup>, CuAl<sup>[8]</sup>, FeAl<sup>[9-11]</sup> 等金属纳米涂层以及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub><sup>[12-14]</sup>, ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[15-18]</sup> 等陶瓷纳米涂层。研究表明,提高纳米涂层性能的关键在于能形成两重性的结构(包含完全熔化和未完全熔化粒子),并把原始粉末中的纳米结构保留在未熔粒子中<sup>[19-21]</sup>。

透射电子显微镜 (TEM) 分析有利于提高人们对热喷涂纳米涂层微观结构形成机理的认识,但目前少见相关报道<sup>[21-28]</sup>。三种可能的原因是:(1) 由于涂层的厚度(100—300 μm)和减薄工艺的限制难以获得高质量横截面方向上的薄膜样品;(2) 由于涂层结构的复杂性以及不均匀性需要大量的实验来获得代表性的结构;(3) 技术上经常要求利用微电子衍射以及会聚束电子衍射去分析非常细微和混杂的结构。因此,纳米涂层中的纳米晶结构经常利用微观硬度的测量以及 X 射线衍射 (XRD) 线形分析来间接地描述。例如,测量 FeAl 基纳米涂层中被保留的纳米晶未熔粒子的硬度,其值高于 500 HV<sup>[10]</sup>。与利用热喷涂雾化粉末(不含纳米晶)获得的粗晶涂层相比,这种纳米晶涂层的硬度提高了近 35%,并接近于相同成分密实的微米晶烧结材料<sup>[10]</sup>。但硬度值在很大程度上受到涂层中硬化的氧化物相以及起软化作用的气孔的影响,所以很难准确地表征纳米晶的存在。已有报道<sup>[10,29-31]</sup>表明,XRD 衍射峰宽化分析也用于估算纳米涂层中纳米晶的尺寸。XRD 作为一种常用的结构分析技术具有对样品无特殊要求并且操作快速、简单等优点。X 射线一般能覆盖几个平方毫米的样品面积,因此它的结果提供了衍射区域内众多晶粒的总体信息。本文对 FeAl 涂层的 XRD 衍射峰异常宽化进行了细致分析,提出了不能简单地按照通常方式由峰宽化估算晶粒尺寸的问题。

## 1 实验方法

### 1.1 热喷涂涂层的制备

利用超音速火焰喷涂 (HVOF) 和大气等离子喷涂 (APS) 工艺分别喷涂了 FeAl 雾化粉(不含纳米结构)以及球磨纳米粉末来实现不同结构的涂层。两种原料粉末的主要成分为 Fe-39.9%Al(原子分数),其合成以及 HVOF 喷涂工艺见文献<sup>[10, 32]</sup>。APS 喷涂的主要设备是 Plasma-Technik 2000 控制台以及 F4 喷枪。主要的 APS 喷涂工艺参数为:氩气流量 50 L/min,氦气流量 180 L/min,电流 650 A,相隔距离 125 mm。其中氩气由于其低的导热性被用于限制传递给粉末颗粒的热流。选择氦气是因为其高的粘性能驱动粉末颗粒,从而建立高的颗粒飞行速度。利用 DPV2000 光学系统测量了颗粒在到达基材瞬间的速度大约为 300 m/s。而等离子体的温度则高达 12000—14000 °C。所有的涂层都沉积在背面用压缩空气冷却的铜基材上,而且都达到相同的厚度(300 μm)。但是由于喷涂技术本身的特点(等离子体相对于超音速火焰),颗粒在 APS 实验中能达到的温度要远高于 HVOF 时的温度,

而其飞行速度要远低于 HVOF 方法时的速度。

### 1.2 结构分析

1.2.1 X 射线衍射 (XRD) 分析 原料粉末和涂层的 XRD 谱线是在织构测角仪上记录的。采用 FeK<sub>α</sub> 辐射 (λ=0.19373 nm),配有石墨单色仪,Inel-CPS120 弯曲位置敏感探测器。衍射数据通过背底、Lorentz 偏振以及吸收因素的纠正。线性分析是在精确测量的 FeAl(110) 和 (220) 衍射峰上完成的。FeAl 相和 Fe<sub>3</sub>Al 相相互重叠的峰由 Pearson VII 函数加以分离。

粉末和涂层样品的相干衍射区尺寸  $D_{\text{eff}}$  和内应力值  $(\varepsilon^2(L))^{1/2}$  是由两阶 Warren-Averbach 方法决定的。这种方法据报道适用于分析纳米结构材料(晶粒尺寸小于 100 nm)<sup>[33]</sup>。内应力是由经典距离 ( $L=5$  nm) 决定的。同时利用 Stokes 法去卷积除去设备宽化因素的影响。

文献<sup>[34]</sup>曾报道,剧烈的塑性变形和快速水淬能在形成结构缺陷的同时使有序的 FeAl 相(即 B2 结构)无序化。为了用 XRD 法研究 FeAl 涂层中的有序态,相对长程有序参数 (LRO) 可由以下关系决定:

$$S = \frac{(I_S/I_F)_{\text{sample}}}{(I_S/I_F)_{\text{reference}}}$$

其中  $I_S$  和  $I_F$  分别为 FeAl 超晶格衍射峰 111 和基本衍射峰 200 的强度,参考样品则为用相同的球磨粉末经烧结后完全退火处理(500 °C 然后在 400 °C 长时间保温)的样品。

位错密度  $\rho$  由以下经典关系估算:

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}(\varepsilon^2(L))^{1/2}}{|\bar{b}|D_{\text{eff}}}$$

其中, B2 结构的 Burger's 矢量  $\bar{b}$  为  $\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$ ,  $a(=0.2909$  nm) 是晶格常数。

1.2.2 电子显微镜和电子探针分析 原料粉末以及涂层横截面的形貌观察和化学成分分析是在配备有 NORAN 能谱仪 (EDS) 的 HITACHI S-4700 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 上进行的。涂层横截面的薄膜样品是通过机械减薄和离子减薄获得的。离子减薄使用的是 GATAN 600 型减薄仪。然后在 PHILIPS CM20 透射电子显微镜 (TEM) 上进行结构分析。加速电压为 200 kV。利用 CAMECA SX50 电子探针精确测量了涂层中主要组成元素 Al, Fe 和 O(考虑到喷涂过程中的氧化)的分布,其工作条件为 20 kV, 50 nA。测量是在镜面光洁度的涂层横截面上进行的,测量单元是 8×30 的矩阵,每个节点的间距为 10 μm。

## 2 实验结果

### 2.1 原料粉末的结构

图 1a, b 分别为 FeAl 雾化和球磨粉末颗粒的 SEM 图像。其中雾化粉末颗粒的形貌为表面呈现粗大树枝状的

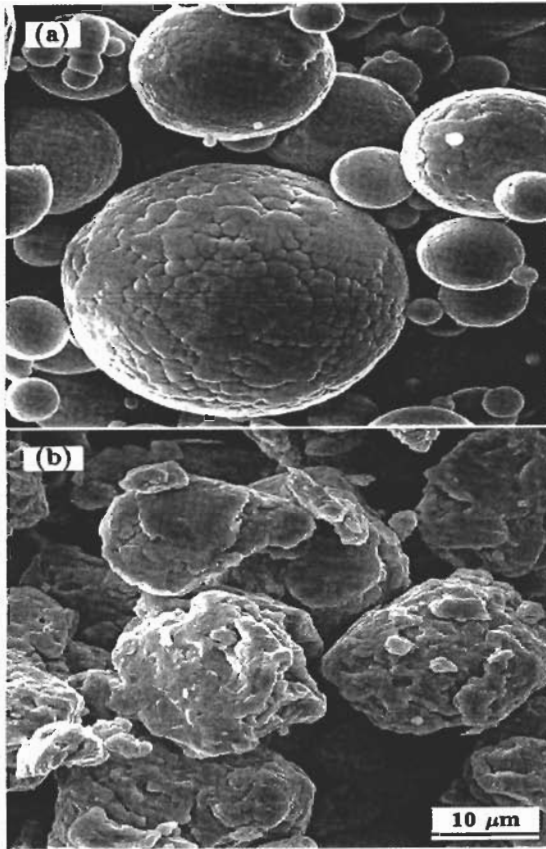


图 1 雾化粉末与球磨粉末形貌的 SEM 像

Fig.1 SEM morphologies of atomized (a) and milled (b) FeAl powders

球形。对球磨粉末,由于机械球磨过程中颗粒被反复粉碎和焊接,使得粉末颗粒表面凹凸不平,颗粒形状不规则。图 2a, b 分别是 FeAl 雾化和球磨粉末的 XRD 谱。表 1 中给出了对应的 XRD 分析的结果。如图 2a 所示,雾化粉末呈现出尖锐的 FeAl 基本衍射峰(200 和 211)以及显著的超晶格衍射峰(111 和 210)。这说明雾化快速凝固过程无法使 FeAl 合金无序化<sup>[35]</sup>。其相对 LRO 参数( $=0.8$ )低于 1(完全有序)则暗示在雾化粉末中仍保留了 FeAl 相中常见的结构缺陷,例如:淬火空位和反向原子对<sup>[34,36]</sup>。结合已发表的 TEM 结果<sup>[37]</sup>表明雾化粉末的结构是高度有序的微米结构。

相对于雾化粉末,球磨粉末的基本衍射峰明显宽化,超晶格衍射峰也几乎完全消失(图 2b)。两阶 Warren-Averbach 法分析得到的相干衍射区间  $D_{\text{eff}}$  和内应力  $(\epsilon^2(L))^{1/2}$  值分别为 9 nm 和  $5.8 \times 10^{-3}$ , 相对 LRO 参数  $S$  为 0.1(表 1)。这一结果表明球磨过程产生了纳米结构以及高内应力的无序态,这与曾报道的 FeAl 球磨粉末的数据<sup>[36,38-40]</sup>以及 TEM 的结果<sup>[21]</sup>相符合。

## 2.2 热喷涂涂层的结构

2.2.1 SEM 和电子探针分析 图 3a, b 分别是典型的 HVOF 和 APS 涂层横截面上的 SEM 图像。使用

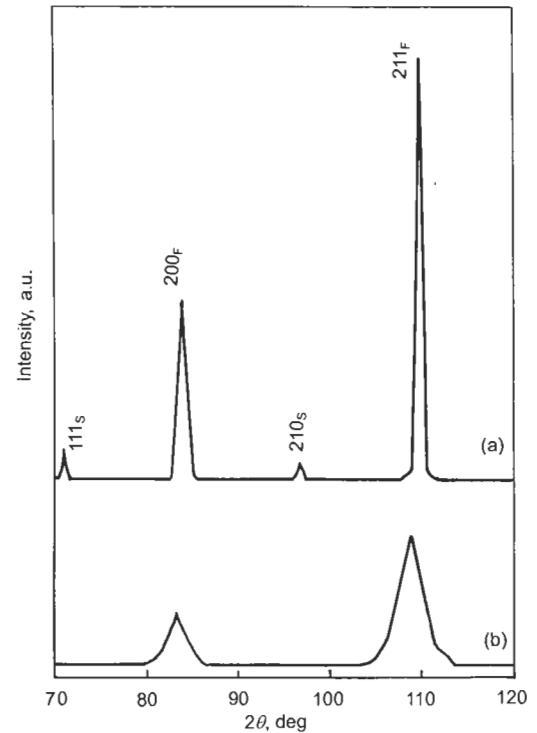


图 2 雾化粉末与球磨粉末的 X 射线衍射谱

Fig.2 XRD traces of atomized (a) and milled (b) FeAl powders (F—Fundamental diffraction, S—Superlattice diffraction)

表 1 原料粉末的 X 射线衍射 (XRD) 分析结果

Table 1 Fine scale microstructure characteristics of the FeAl powders determined by XRD analysis

Powders analysed	Lattice strain $((\epsilon^2(L))^{1/2})$	Domain size $(D_{\text{eff}})$ , nm	Relative LRO ( $S$ )
Atomised powder	Reference	>100	0.8
Milled powder	$5.8 \times 10^{-3}$	9	0.1

不同的(雾化和球磨)粉末对这两种涂层的 SEM 形貌影响都不大。如图 3a 所示,两重性的形貌在 HVOF 涂层中清晰可辨,即近似球状的未熔粒子以及由完全熔化颗粒充分铺展形成的扁平粒子。EDS 成分分析结果显示主要的灰色区域对应于 FeAl 相。而相对暗和亮的灰色区域对应的分别是氧化物和  $\text{Fe}_3\text{Al}$  相,这些相通常分布在未熔粒子的周边以及扁平粒子间是由热喷涂过程中 Al 的氧化和耗损所致<sup>[10]</sup>。图中完全黑色的部分是在热喷涂(或涂层样品制备)过程中形成的孔隙。在 APS 涂层中(图 3b),对应于氧化物和  $\text{Fe}_3\text{Al}$  相的成分衬度也清晰可见。但由于 APS 喷涂本身具有的非常高的颗粒温度以及低的颗粒飞行速度,使得在最终的涂层中几乎无法保留未熔粒子,并且熔化粒子的扁平化率也要低于 HVOF 方法。

图 4 为电子探针分析获得的涂层(APS+球磨粉末)中组成元素 Al, Fe 和 O 在不同位置处的分布图。由图可见,这三种元素分布范围较宽: Al 0—38%, Fe 11%—

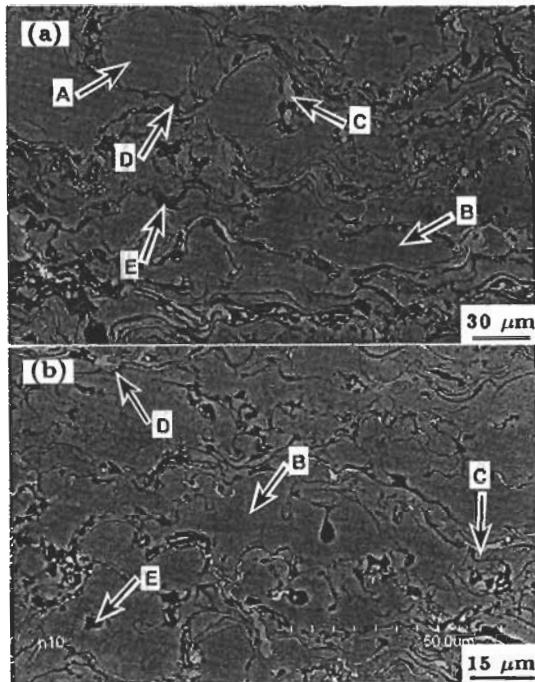


图3 HVOF和APS涂层横截面上典型的SEM图像

Fig.3 Typical SEM micrographs of the cross section of coatings prepared by HVOF (a) and APS (b) (A—Unmelted FeAl particle, B—Melted FeAl particle, C—Fe<sub>3</sub>Al, D—Oxide, E—Pore)

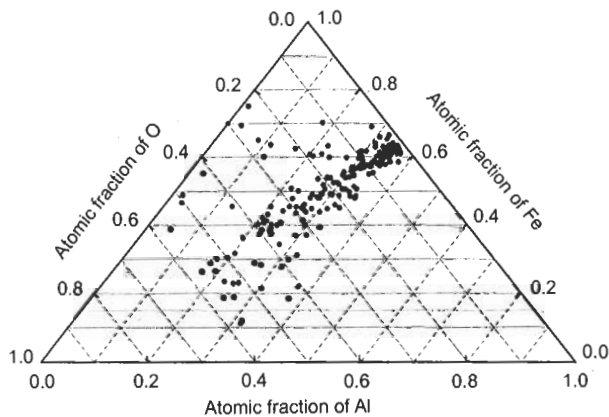


图4 在APS喷涂FeAl球磨粉末制备的涂层中,用电子探针对不同位置测量的Al,Fe和O的浓度分布图

Fig.4 Distributions of concentrations of Al, Fe and O obtained from microprobe analysis at various positions in a coating prepared by APS spraying FeAl milled powder

75%, O 1%—57% (原子分数). 在Fe—Al二元的情况(当O含量接近0%时), Al的成分范围为27%—38%. 而在其它情况, Fe和Al都是以不同的氧化物形式而存在.

2.2.2 XRD分析 图5为喷涂雾化和球磨粉末获得的HVOF和APS涂层的XRD谱. 表2给出了XRD分析的结果. 如图5所示, 所有的四种涂层的FeAl超晶格衍射峰(111, 210)都部分消失说明FeAl相处于部分

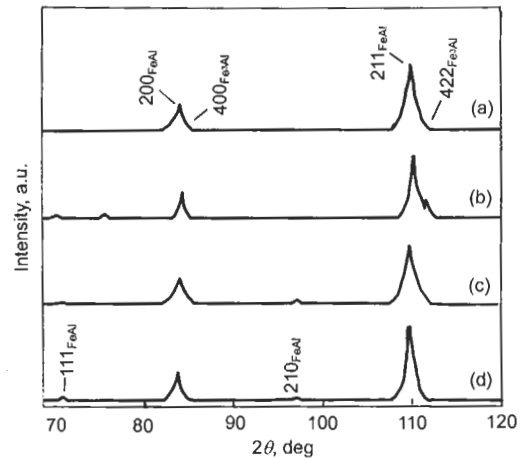


图5 不同喷涂条件下获得的涂层的X射线衍射谱线

Fig.5 XRD traces of the as-deposited coatings

(a) milled powder + HVOF

(b) atomised powder + HVOF

(c) milled powder + APS

(d) atomised powder + APS

有序态. 表2中相对LRO参数 $S$ 依赖于不同的原料粉末而与热喷涂工艺基本无关. 使用球磨粉末( $S=0.1$ )获得的涂层 $S \approx 0.4$ , 这说明热喷涂是一个有序化的过程. 然而使用雾化粉末( $S=0.8$ )制备的涂层的有序度( $S=0.6$ )反而降低了. 这主要是因为热喷涂过程中的快速冷却是以基材/沉积颗粒界面的热传导为主, 而雾化过程则以气氛/熔化颗粒界面的对流为主. 因此, 热喷涂过程中更有效的冷却效果能在涂层中获得更高的亚稳度从而导致相对低的有序度.

其次, FeAl基本衍射峰(200,211)在四种不同结构的涂层中都呈现了宽化的峰形. 而且每个衍射峰都是不对称的, 它们分别由位于低角度的FeAl峰和位于高角度的Fe<sub>3</sub>Al峰重叠而成. 这种不对称的峰形在利用HVOF喷涂雾化粉末获得的涂层中(图5b)最明显. XRD峰宽化分析是在仔细分离FeAl和Fe<sub>3</sub>Al峰后进行的. 结果发现无论原料粉末和喷涂工艺, 在不同结构的涂层中都能获得纳米级的相干衍射区尺寸 $D_{\text{eff}}$ (表2). 并且HVOF涂层中的 $D_{\text{eff}}$ 值要小于APS涂层中的 $D_{\text{eff}}$ 值, 而其内应力 $(\epsilon^2(L))^{1/2}$ 和位错密度 $\rho$ 值都要高于APS涂层中的相应值.

2.2.3 TEM分析 已发表的TEM分析结果<sup>[21]</sup>表明, 用HVOF喷涂球磨粉末获得的纳米涂层包含两种典型的FeAl纳米晶, 即由原始的球磨粉末的结构再结晶而形成的等轴的三维纳米晶(在未熔粒子中)以及由熔化颗粒的快速凝固和定向生长形成的二维柱状纳米晶(在扁平粒子中). 而利用HVOF喷涂雾化粉末, 即使能在涂层中保留未熔粒子, 但是由于雾化粉末本身没有纳米结构, 因此无法像HVOF+球磨粉末的情况那样在未熔粒子中

表 2 不同涂层中 FeAl 相的 X 射线衍射分析结果

Table 2 Fine scale microstructure characteristics of the FeAl phase in the coatings determined by XRD analysis

Coating analysed	Lattice strain $\langle \epsilon^2(L) \rangle^{1/2}$	Domain size $D_{\text{eff}}$ , nm	Relative LRO, $S$	Dislocation density $\rho$ , $\text{cm}^{-2}$
HVOF + milled powder	$4.7 \times 10^{-3}$	23	0.40	$2.81 \times 10^{11}$
HVOF + atomised powder	$4.3 \times 10^{-3}$	28	0.60	$2.11 \times 10^{11}$
APS + milled powder	$2.9 \times 10^{-3}$	35	0.46	$1.14 \times 10^{11}$
APS + atomised powder	$3.6 \times 10^{-3}$	51	0.60	$0.97 \times 10^{11}$

形成三维纳米晶. 大量的 TEM 观察也证明了这一结果. 在 APS 喷涂过程中, 原料粉末基本上被完全熔化因此涂层的结构与粉末的性质 (热历史) 无关. 图 6a 是一 APS 涂层中完全熔化区域的 TEM 明场像, 表明该区域是由快速凝固形成的亚微米级的柱状晶和等轴晶构成. 图 6b 是 TEM 暗场像, 呈现了在一等轴晶中存在反相畴 (APDs). 这一 FeAl 合金中常见的结构缺陷在 HVOF 涂层中也经常被发现, 例如图 6c 中所示的在一柱状晶内形成的 B2 结构的 APDs. APDs 的存在有效地验证了 HVOF 和 APS 喷涂过程中 Al 的耗损, 这将在讨论部分加以详细地说明.

### 3 讨论

表 2 中利用 HVOF 喷涂雾化粉末制备的涂层中的相干衍射区间  $D_{\text{eff}}$ 、内应力  $\langle \epsilon^2(L) \rangle^{1/2}$  和位错密度  $\rho$  值与 Totemeir 等 [41] 已发表的颗粒飞行速度为 570 m/s 时所获得的数据相近. 相对于喷涂雾化粉末的情况, 使用相同 HVOF 工艺喷涂球磨粉末未能在涂层中得到更高的内应力和位错密度值 (表 2), 这是因为涂层中保留下来的未熔粒子本身就继承了球磨过程中由剧烈的塑性变形而形成的高应力. 相关的研究还表明, 利用 HVOF 工艺喷涂金属粉末由于颗粒的高飞行速度 (即动能), 其撞击效应将使已沉积的涂层 (或基材) 发生变形 [41,42], 因此提高颗粒的飞行速度有助于提高涂层的内应力、位错密度 [41] 以及硬度、弹性模量 [43]. 与 HVOF 涂层相比, APS 喷涂工艺赋予了粉末颗粒更高的温度以及更低的速度, 在涂层的制备过程中甚至对已沉积的涂层产生一定程度的原位热处理作用, 因而导致涂层中低的内应力和位错密度值 (表 2). 同时值得一提的是, 就表 2 中位错密度值本身而言是很高的, 相当于冷轧材料水平. 但是大量的 TEM 分析表明, 除了被保留下来的具有高位错密度的纳米晶未熔粒子以外, 没有在其它任何结构中发现如此高的位错密度. 因此 TEM 的分析无法有力地验证 XRD 方法估算出的位错密度值, 至少对于 APS+ 雾化粉末的情况, 高的  $\rho$  值是难以成立的.

对于含有内应力和位错的块状材料, XRD 峰宽化分析得到的相干衍射区尺寸  $D_{\text{eff}}$  经常代表了亚晶粒或位错单元的平均尺寸, 而非实际晶粒的尺寸. Ji 等 [21,44] 曾

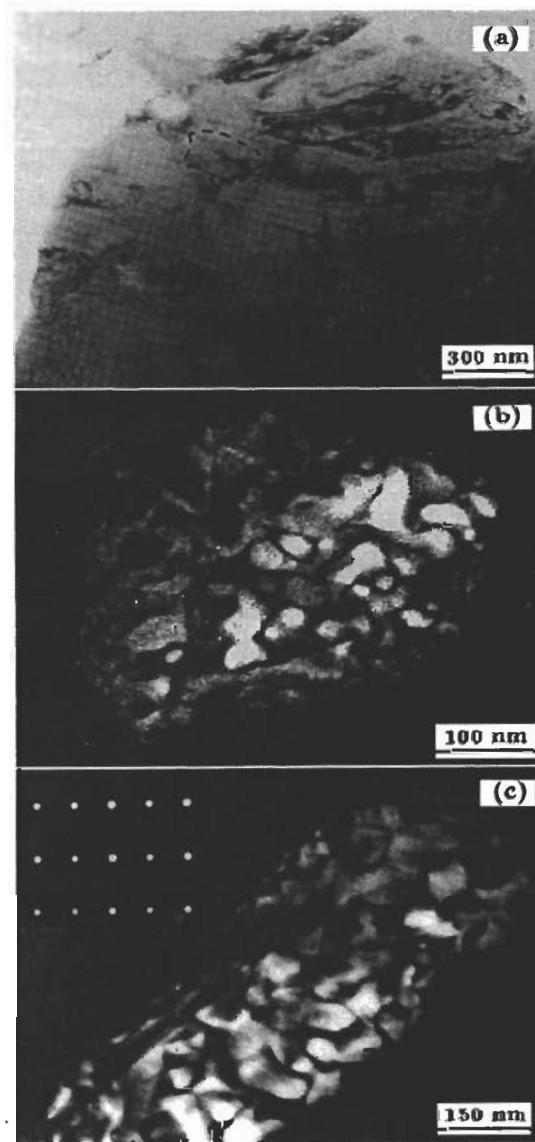


图 6 APS 涂层的 TEM 明场像和暗场像及 HVOF 涂层中柱状晶的暗场像

Fig.6 TEM bright-field micrograph showing one splat in APS coating containing columnar and equiaxed grains (a), TEM dark-field micrograph showing antiphase domains (APDs) within an equiaxed grain indicated by dotted line in Fig.6a (b) and TEM dark-field micrograph showing a columnar grain consisting of APDs in HVOF coating and the inset to be EDP of the [011] zone axis of FeAl (B2) phase

报道在用 HVOF 工艺喷涂球磨粉末获得的纳米涂层中能保留近 12% 包含有三维纳米晶的未熔粒子以及能在扁平粒子中形成二维柱状纳米晶。如果考虑到 HVOF 喷涂过程中由于颗粒的撞击效应引入的位错, XRD 分析获得的  $D_{\text{eff}}$  值 (23 nm, 见表 2) 似乎合乎逻辑。但其它三种不含三维纳米晶未熔粒子的涂层的 XRD 分析也显示了反常的纳米级的  $D_{\text{eff}}$  值, 特别是对于 APS+ 雾化粉末的情况 ( $D_{\text{eff}}=51$  nm)。要知道这种涂层的结构特征是: (1) 无法保留三维纳米晶结构的未熔粒子; (2) 弱的撞击效应导致低的位错密度; (3) 在扁平粒子中形成的柱状晶的平均晶粒尺寸一般也要大于 HVOF 涂层中的尺寸 (>100 nm)。这是由于 HVOF 喷涂过程中固有的高的撞击效应将导致有效的扁平化过程最终在涂层中形成薄的扁平粒子和细小的柱状晶粒, 因此其本身就拥有比 APS 更高的冷却速度<sup>[28,37]</sup>。

B2 结构的反相畴 (APDs) 的存在 (图 6) 说明, 涂层中局部的化学成分已偏离了原始粉末中的成分 (39.9%Al)。Prakash 等<sup>[45]</sup> 研究了熔体纺丝法 (melt spinning) 制备的 FeAl 合金, 其结果表明 B2 结构的反相畴只能在有限的 Al 成分范围内 (22%—37%) 由连续的有序过程来获得, 即熔体 → 高温无序相 → 有序的 B2 结构, 而且其尺寸随 Al 含量的增加而变大。一旦超过临界值 (37%Al) 后, B2 结构将由熔体快速冷却直接获得, 这样就没有任何反相畴能被观察到<sup>[45]</sup>。TEM-EDS<sup>[46]</sup> 以及电子探针分析 (图 4) 也的确证明了涂层中存在 FeAl 相中的 Al 含量的成分梯度。

热喷涂过程中颗粒与热源、颗粒与基材甚至颗粒之间的相互作用都是随机的, 这必将导致非常不均匀的涂层微观结构以及化学成分分布。而且由于金属粉末颗粒暴露于高温的反应气氛中经常导致其氧化和蒸发。特别是元素 Al 有很强的亲氧性, 因此能在形成 Al 的氧化物的同时在 FeAl 相中造成 Al 的耗损形成成分梯度, 甚至导致 Fe<sub>3</sub>Al 相 (图 5)。对于 XRD 谱而言, FeAl 相中 Al 的成分梯度将在局部范围内造成晶格常数和衍射角度的变化, 在总体上表现为衍射峰的宽化。总而言之, 由于化学成分梯度和结构缺陷的缘故, XRD 分析得到的尺寸在这些热喷涂涂层中将不再与 TEM 观察到的实际晶粒尺寸相匹配, 这也同时导致了对其位错密度值过高的估算。

#### 4 结论

利用多种手段对 HVOF 和 APS 热喷涂工艺喷涂 FeAl 雾化和球磨粉末获得的四种不同结构的涂层进行了分析。喷涂过程中发生的 Al 的氧化和蒸发导致了 FeAl 相中化学成分的不均匀性, 同时也改变了其稳定性; 再加上不同粉末颗粒之间 (甚至在同一颗粒内部的不同位置) 所经历的不同的热机械条件, 这必将导致局部不均匀的涂层微观结构。无论喷涂工艺 (APS 或 HVOF) 和原料粉末

(雾化或球磨) 的变化, XRD 记录的 FeAl 衍射峰都过于宽化。结合 SEM、电子探针以及 TEM 分析表明, FeAl 相中 Al 的成分梯度是造成这一结果最主要的原因。在分析含有高的亚稳结构的热喷涂涂层时, XRD 线形宽化分析获得的“晶粒尺寸”不一定对应实际的晶粒尺寸。

感谢廖汉林教授 (Belfort, France) 在热喷涂实验上的帮助及与王玉成教授 (武汉理工大学) 富有成效的讨论。

#### 参考文献

- [1] Bunshah R F. *Deposition Technologies for Films and Coatings*. USA: Noyes Publications, 1982: 1
- [2] Pawlowski L. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. England: Wiley, 1995: 1
- [3] Lee J S, Ajdelsztajn L, Kim N J, Lavernia E J. In: Berndt C C, Khor K A, Lugscheider E F eds., *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium*, Oakland, CA, USA: ASM International, 2001: 511
- [4] Lau M L, Jiang H G, Nüchter W, Lavernia E J. *Phys Status Solidi*, 1998; 166a: 257
- [5] Jiang H G, Lau M L, Lavernia E J. *Nanostruct Mater*, 1998; 10: 169
- [6] Lau M L, Strock E, Fabel A, Lavernia C J, Lavernia E J. *Nanostruct Mater*, 1998; 10: 723
- [7] He J H, Ice M, Lavernia E J. *Mater Mater Trans*, 2000; 31A: 541
- [8] Lau M L, He J, Schweinfest R, Rühle M, Levi C G, Lavernia E J. *Mater Sci Eng*, 2003; A347: 231
- [9] Grosdidier T, Liao H L, Tidu A. In: Berndt C C ed, *The 1st International Thermal Spray Conference (ITSC)*, Montréal, Canada: ASM International, 2000: 1341
- [10] Grosdidier T, Tidu A, Liao H L. *Scr Mater*, 2001; 44: 387
- [11] Grosdidier T, Liao H L, Lenhard S, Tidu A, Revol S. *J Phys IV*, 2001; 11: 11
- [12] Gell M, Jordan E H, Sohn Y H, Goberman D, Shaw L, Xiao T D. *Surf Coat Technol*, 2001; 146-147: 48
- [13] Goberman D, Sohn Y H, Shaw L, Jordan E, Gell M. *Acta Mater*, 2002; 50: 1141
- [14] Li C Q, Ma S N, Deng Z C, Ye X L. *Technol Hot Work*, 2003; 6: 31  
(李长青, 马世宁, 邓智昌, 叶雄林. 热加工工艺, 2003; 6: 31)
- [15] Lima R S, Kucuk A, Berndt C C. *Mater Sci Eng*, 2001; A313: 75
- [16] Lima R S, Kucuk A, Berndt C C. *Mater Sci Eng*, 2002; A327: 224
- [17] Chen H, Ding C X. *J Inorg Mater*, 2002; 17: 882  
(陈 煌, 丁传贤, 无机材料学报, 2002; 17: 882)
- [18] Chen H, Zhou X M, Huang M H, Tao S Y, Ding C X. *J Inorg Mater*, 2003; 18: 911  
(陈 煌, 周霞明, 黄民辉, 陶顺衍, 丁传贤. 无机材料学报, 2003; 18: 911)
- [19] Gell M. *Mater Sci Eng*, 1995; A204: 246
- [20] Jordan E H, Gell M, Sohn Y H, Goberman D, Shaw L, Jiang S, Wang M, Xiao T D, Wang Y, Strutt P. *Mater Sci Eng*, 2001; A301: 80
- [21] Ji G, Morniroli J P, Grosdidier T. *Scr Mater*, 2003; 48: 1599

- [22] Verdon C, Karimi A, Martin J L. *Mater Sci Eng*, 1998; A246: 11
- [23] Stewart D A, Shipway P H, McCartney D G. *Acta Mater*, 2000; 48: 1593
- [24] Dent A H, Horlock A J, McCartney D G, Harris S J. *Mater Sci Eng*, 2000; A283: 242
- [25] Dent A H, Horlock A J, McCartney D G, Harris S J. *Surf Coat Technol*, 2001; 139: 244
- [26] Chrtaska T, King A H. *Thin Solid Films*, 2001; 397: 30
- [27] Chrtaska T, King A H. *Thin Solid Films*, 2001; 397: 40
- [28] Deshpande S, Sampath S, Gouma P I, Herman H. In: Moreau C, Marple B eds, *Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology*, Orlando, Florida, USA: ASM International, 2003: 1419
- [29] Jiang H G, Lau M L, Lavernia E J. *Nanostruct Mater*, 1998; 10: 169
- [30] Shaw L L, Goberman D, Ren R, Gell M, Jiang S, Wang Y, Xiao T D, Strutt P R. *Surf Coat Technol*, 2000; 130: 1
- [31] Lima R S, Kucuk A, Berndt C C. *Mater Sci Eng*, 2001; A313: 75
- [32] Ji G, Grosdidier T, Hao S Z, Liao H L, Dong C. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 561  
(嵇 罡, 高泰瑞, 郝胜智, 廖汉林, 董 闯. 金属学报, 2005; 41: 561)
- [33] Warren B E, Averbach B L. *J Appl Phys*, 1952; 23: 497
- [34] Morris M A, Gunther S, Morris D G. *Mater Sci Forum*, 1998; 269-272: 631
- [35] Barth M, Wei B, Herlach D M. *Mater Sci Eng*, 1997; A226: 770
- [36] Gialanella S, Amils X, Baro M D, Delcroix P, Lecaer G, Lutterotti L, Surinach S. *Acta Mater*, 1998; 46: 3305
- [37] Ji G, Grosdidier T, Liao H L, Morniroli J P, Coddet C. *Intermetallics*, 2005; 13: 596
- [38] Varin R A, Bystyzycki J, Calka A, Wexler D. *J Metastable Nanocryst Mater*, 1999; 2-6: 103
- [39] Yavari A R, Negri D, Navarro E, Derui A, Hernando A, Botta W J. *J Metastable Nanocryst Mater*, 1999; 2-6: 229
- [40] Amils X, Nogues J, Munoz J S, Surinach S, Baro M D. *J Metastable Nanocryst Mater*, 1999; 2-6: 531
- [41] Totemeier T C, Wright R N, Swank W D. *J Therm Spray Technol*, 2002; 11: 400
- [42] Kuroda S, Tashiro Y, Yumoto H, Taira S, Fukanuma H. In: Coddet C ed, *Proc 15th Int Thermal Spray Conference*, Nice, France: ASM International, 1998: 569
- [43] Totemeier T C, Wright R N, Swank W D. *Intermetallics*, 2004; 12: 1335
- [44] Ji G, ElKedim O, Grosdidier T. *Surf Coat Technol*, 2005; 190: 406
- [45] Prakash U, Buckley R A, Jones H. *Philos Mag*, 1991; 64: 797
- [46] Ji G, Grosdidier T, Morniroli J P. *Acta Mater*, in submitted