退火热处理对低压冷喷涂 Cu-Zn 复合涂层性能的影响

冯 力[1,2]，王 雄[1]，安国升[1,2]，李洞亭[1]，刘俊钊[1,2]，李文生[1,2]

(1. 兰州理工大学，甘肃 兰州 730050)

(2. 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：以 Cu-Zn 混合粉末作为喷涂粉体，采用低压冷喷涂技术在 1Cr13 基体上制备 Cu-Zn 复合涂层，在不同退火温度下对复合涂层进行退火热处理，然后测试涂层的力学性能。利用 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜、显微硬度仪等对退火热处理前后复合涂层进行微观形貌观察和硬度测试。结果表明：铜锌复合涂层结构致密，涂层与基体结合紧密；铜锌复合涂层在 200~300 ℃间退火时，涂层中金属颗粒间界面明显，涂层内部形成 β(CuZn)、γ(Cu_5Zn_8)等金属间化合物。退火温度为 200 ℃时，铜锌复合涂层的硬度($HV_{0.2}$)达到最高（1578 MPa），结合强度达到最低（7.5 MPa）；铜锌复合涂层在 350~450 ℃间退火时，涂层中金属颗粒间部分界面不明显；当退火温度为 450 ℃时，铜锌复合涂层硬度达到最低（1024 MPa），结合强度达到最高（13.9 MPa）。

关键词：低压冷喷涂；铜锌复合涂层；退火热处理；力学性能

中图法分类号：TG174.4 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2020)07-2444-07

冷喷涂技术是前苏联在 20 世纪 80 年代开发的，被认为是对热喷涂技术补充和发展[1]。由于冷喷涂温度远低于粉末颗粒的熔点，喷涂过程中粉末颗粒不经历熔化-再凝固过程，使冷喷涂技术具备传统热喷涂技术不具备的优势：(1) 较低程度的残余热应力；(2) 未沉积的粉末颗粒可以重新被收集再利用；(3) 可以制备热敏感材料的涂层；(4) 涂层具有优良的电导率和热导率[2]。截止到目前为止，冷喷涂已经能够沉积大部分金属及其合金[3]。

铜、锌及合金因具有良好的机械性能和广泛的工程应用范围，冷喷涂技术的出现为制备铜、锌及合金涂层提供了新途径。但由于喷涂过程中粉末颗粒在同一变形方向上层层堆积形成涂层，使涂层位错密度、残余应力较高，严重影响涂层性能。退火热处理能显著降低位错密度和残余应力，从而改善涂层性能[4]。李文亚等人[5]采用冷喷涂技术在 Al 基体上制备 Fe 涂层，发现 Fe 涂层在较低热处理温度下微观结构变化不大，涂层硬度降低，涂层与基体间形成微区扩散层。Huang 等人[6]采用冷喷涂工艺在 Al 基体上制备 Al、Cu 等多种涂层，发现喷涂态涂层延伸率几乎为零；热处理之后，随着退火温度的升高，涂层发生回复、再结晶，机械性能也随之发生变化。Sudharshan 等人[7]研究了热处理对 Cu-Al_2O_3 涂层的影响，发现晶粒尺寸随着热处理温度提高而增大，硬度、孔隙率在一定范围内随着热处理温度的升高而降低。Coddet 等人[8]研究了热处理对 Cu-0.1Ag 合金涂层的影响，发现仅在退火温度超过 200 ℃后，涂层机械性能才发生变化。Coddet 等人[9]研究了热处理温度对 Cu-0.5Cr-0.05Zr 合金涂层性能的影响，发现经低温热处理后，涂层中有沉淀物析出，阻碍位错运动导致涂层强度增加；提高热处理温度后，涂层发生再结晶，阻碍位错的机械阻力减小导致涂层的强度降低。

由上可以发现，采用冷喷涂工艺可以制备出均匀、致密、孔隙率低的铜基涂层，退火热处理能够消除喷涂过程中产生的加工硬化效应，改善涂层的机械性能和微观结构。本研究以 60%Cu-30%Zn-10%Al_2O_3(体积分数)粉末混合粉作为喷涂粉体，采用低压冷喷涂技术在 1Cr13 基体上制备 Cu-Zn 复合涂层，研究不同退火热处理工艺对低压冷喷涂铜锌复合涂层组织、性能的影响规律。

1 实 验

收稿日期：2019-07-15

基金项目：国家重点研发计划(2016YFE0111400)；甘肃省重点研究项目(17YF1WA159)；中国博士后科学基金项目(2018-63-200618-34)

作者简介：冯 力，男，1981 年生, 博士, 副教授，兰州理工大学材料科学与工程学院，甘肃 兰州 730050, E-mail: fenglils@lut.edu.cn

在本实验前期工作中，发现在Cu-Zn混合粉末中，当Zn粉末体积分数为30%时，所制备得到的低压冷喷涂涂层孔隙率较低（0.24%）、力学性能较好（如硬度$HV_{0.2}$为1310 MPa，结合强度为8.3 MPa）。因此，本实验采用机械混合的方式，将体积分数为30%的锌粉、与10%Al_2O_3粉末和60%铜粉进行混合，混合时间为3 h。采用Mastersizer 2000激光粒度仪分别测定Cu、Zn和Al_2O_3粉末的粒度分布，结果如图1所示：Cu粉末的平均粒度为31 μm，Zn粉末的平均粒度为26 μm，Al_2O_3粉末的平均粒度为32 μm。图 2是喷涂粉末的微观形貌，其中图 2a为电解铜粉的微观形貌，其颗粒形貌呈树枝状；图 2b为雾化锌粉的微观形貌，其颗粒形貌大致呈圆球状；图 2c为α相Al_2O_3粉末微观形貌，其颗粒形貌呈层片状。涂层基体材料为1Cr13不锈钢。

本试验采用白俄罗斯国立大学研发的GDU-3-15低压冷喷涂系统进行喷涂。喷涂工艺参数：工作气体为压缩空气，载气温度为300 ℃，载气压力为0.6~0.8 MPa，喷涂距离为10~20 mm，喷涂速度为0.4~0.6 m/s。喷涂前对基体进行喷砂处理。喷涂后对所制得涂层分别在6种热处理温度下进行热处理实验，热处理参数见表 1。

使用 JSM5600LV 型场发射扫描电子显微镜对冷喷涂涂层截面进行微观形貌观察，并利用能谱分析其组成成分。使用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射分析仪对退火热处理前后涂层表面进行物相分析。按照 GB4342-84 标准，采用 HXD-2000TMSC/LCD 显微硬度仪对涂层表面进行显微硬度测试。按照 GB8642-88 标准，在岛津 AG-10TA 拉伸试验机上进行涂层的结合强度测试。

2　实验结果

2.1　铜锌复合涂层力学性能

图 3为经6种退火热处理温度后涂层和喷涂态涂层的力学性能，其中图3a是涂层的硬度，图3b是涂层的结合强度。从图3a中可以看出，随着退火温度的升高，涂层硬度先增加后降低。当退火温度为200 ℃时，涂层硬度$HV_{0.2}$值达到最高（1578 MPa）；当退火温度高于

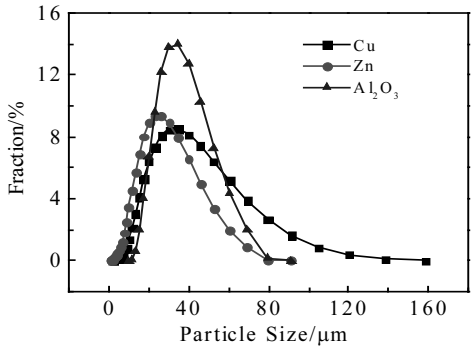


图 1　喷涂粉末粒度分布图

Fig.1　Particle-size distribution of the powder

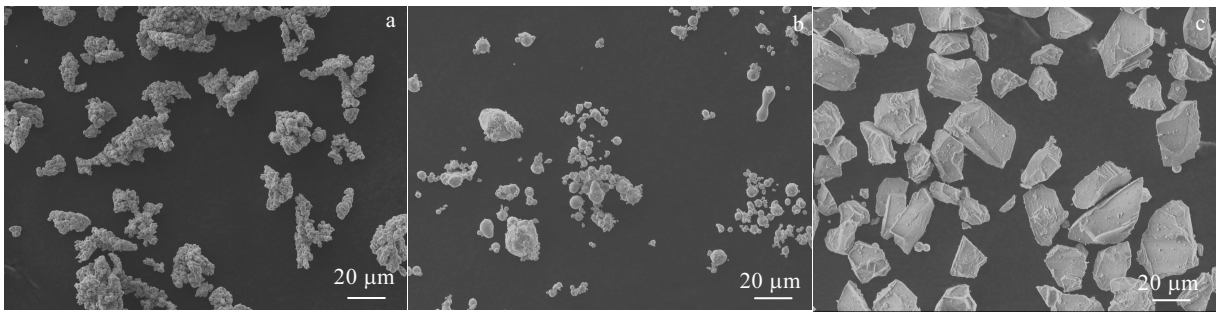


图 2　3 种粉末微观形貌

Fig.2　Morphologies of spray powder: (a) copper powder, (b) zinc powder, and (c) Al_2O_3 powder

表 1　热处理参数

Table 1　Heat treatment parameters

Temperature/℃	Heating rate/℃·min^{-1}	Holding time/h	Cooling method
200	1	1	Furnace cooling
250	1	1	Furnace cooling
300	1	1	Furnace cooling
350	1	1	Furnace cooling
400	1	1	Furnace cooling
450	1	1	Furnace cooling

200 ℃后，铜锌复合硬度随退火温度的增加而显著降低，当退火温度为 450 ℃时，涂层硬度值达到最低（1024 MPa）。从图 3b 可以看出，随着退火温度的升高，涂层结合强度先降低后升高。当退火温度为 200 ℃时，涂层结合强度值达到最低（7.5 MPa）；退火温度高于 200 ℃后，铜锌复合涂层结合强度随退火温度升高而提高，当退火温度为 400 ℃时，涂层结合强度值达到最高（13.9 MPa）。

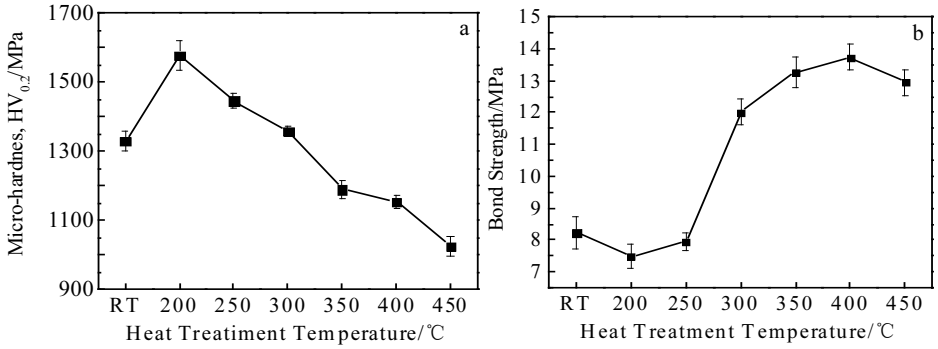


图 3　不同热处理温度下涂层力学性能

Fig.3　Mechanical properties of the coatings at different heat treatment temperatures: (a) micro-hardness and (b) bond strength

2.2　铜锌复合涂层 XRD 结果

图 4 分别为 6 种退火热处理温度后涂层和喷涂态涂层的 XRD 图谱。从图中可以看出热处理温度分别为 200、250、300、350 ℃时，铜锌复合涂层中有 β(CuZn)和 γ(Cu_5Zn_8)衍射峰出现。退火热处理温度超过 300 ℃后，β(CuZn)、γ(Cu_5Zn_8)衍射峰值逐渐减弱，退火热处理温度高于 350 ℃后，涂层中再无 β(CuZn)、γ(Cu_5Zn_8)衍射峰出现。

2.3　铜锌复合涂层微观形貌

图 5 为 6 种退火温度下涂层与喷涂态涂层截面的场发射扫描电子显微镜微观形貌，照片下方较暗部分为 1Cr13 不锈钢基体，上方较亮部分为铜锌复合涂层。从涂层的 SEM 照片可以看出，涂层与基体界面分明、凹凸不平，涂层与基体结合紧密，无贯穿裂纹与孔隙存在；同时也观察到部分 Al_2O_3 颗粒（如箭头所示）镶嵌在涂层中和界面处。呈类球形或树枝状的 Cu、Zn 原始粉末经强烈的塑性变形后被挤压成扁平状，层层堆积，最后形成致密的涂层。

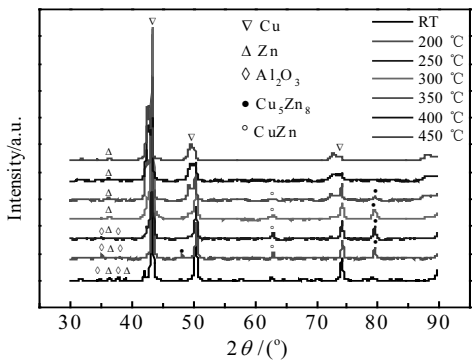


图 4　不同退火温度下涂层的 XRD 图谱

Fig.4　XRD patterns of the coatings at different annealing temperatures

采用 Image Pro-6.0 计算 6 种退火温度下涂层孔隙率，结果如图 5h 所示。从图中可以看出，随着退火温度的升高，铜锌复合涂层孔隙率先降低后增加。退火温度为 200 ℃时，涂层孔隙率最大；退火温度为 400 ℃时，涂层孔隙率最小。采用 Photoshop 测量 6 种退火温度下涂层孔隙尺寸并计算其平均值，结果如图 5h 所示。从图中可以看出，经退火热处理后涂层中孔隙的平均尺寸均有所增大，450 ℃退火后涂层中孔隙的平均尺寸增大得最为明显。

从图 5 可以看出，在不同退火温度下，铜锌复合涂层微观形貌发生明显的变化。图 5a 为喷涂态铜锌复合涂层截面形貌，沉积颗粒间界面不明显，涂层中孔隙（如箭头所示）较少，沉积粉末颗粒呈扁平状（白色区域所示）；图 5b、5c、5d 分别为退火温度 200、250、300 ℃下铜锌复合涂层截面形貌，沉积颗粒间界面逐渐变得明显，沉积粉末颗粒呈扁平状（白色区域所示）；图 5e、5f、5g 分别为退火温度为 350、400、450 ℃下铜锌复合涂层截面形貌，从 350 ℃退火后涂层内部原始粉末颗粒间的局部界面开始变得不明显。退火温度为 350℃时，铜锌复合涂层中沉积粉末仍成扁平状（白色区域所示）；当退火温度为 450 ℃时，铜锌复合涂层中几乎观察不到颗粒间界面，涂层内部孔隙尺寸增大，孔隙数量增多。

图 6 为 200、250、300 ℃退火温度下铜锌复合涂层截面的 EDS 元素面扫描。观察发现，复合涂层中 Cu、Zn 颗粒层次分明，当退火温度为 200 ℃时，Cu 原子基本不发生扩散，少量 Zn 原子向 Cu 颗粒侧扩散（白色区域所示）；当退火温度为 250 ℃时，少量 Cu 原子发生扩散（白色区域所示），Zn 原子继续向 Cu 颗粒侧扩散；当退火温度为 300 ℃，Cu、Zn 原子扩散明显，更多数量的 Cu 原子发生扩散（白色区域所示），Cu 侧有数量较多的 Zn 原子富集（白色区域所示）。

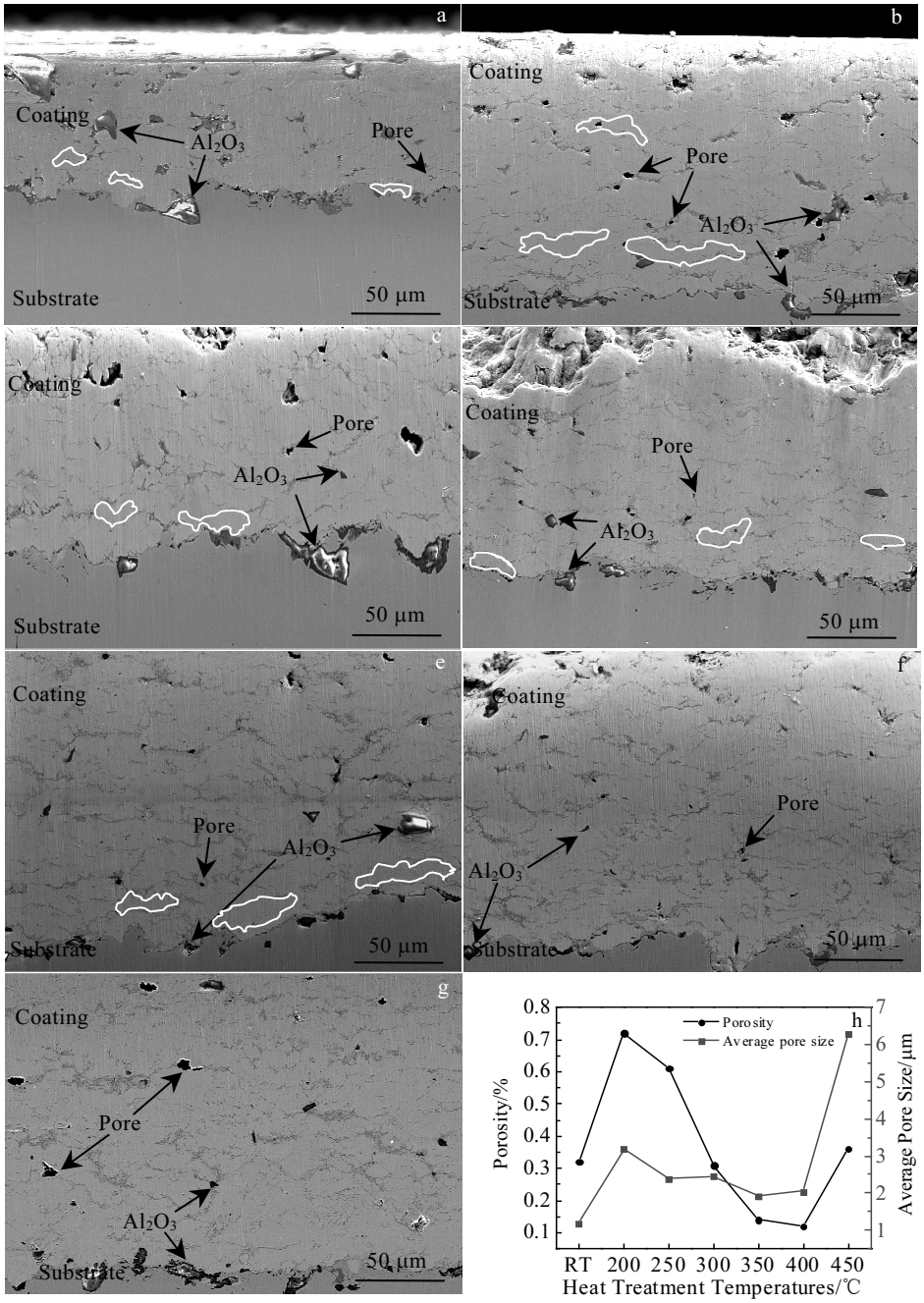


图 5　不同热处理温度下涂层的截面 SEM 微观形貌及涂层孔隙率和平均孔隙尺寸

Fig.5　SEM images (a~g), porosity and average pore size (h) of the section coating at different heat treatment temperatures: (a) RT, (b) 200 ℃, (c) 250 ℃, (d) 300 ℃, (e) 350 ℃, (f) 400 ℃, and (g) 450 ℃

图 7 为退火温度为 200 ℃下铜锌复合涂层截面由点 A 到点 B 的 EDS 元素线扫描。从图 7b 观察发现，Cu 原子主要集中于灰色区域，Zn 原子主要集中于 Cu 侧界面处白亮区域，根据涂层面扫结果推测，白亮区域是 Cu、Zn 原子在退火过程中发生扩散迁移而形成的。

图 8 分别为 200、250、300 ℃退火温度下铜锌复合涂层背散射照片及各区域能谱分析(如表 2 所示)。观察发现，3 种退火温度下铜锌复合涂层中均出现白亮过渡区域，白亮色过渡区域厚度随着退火温度升高而增大。通过分析各区 Cu、Zn 原子百分比可以推断，铜锌涂层中白亮色区域由 β(CuZn)、γ(Cu_5Zn_8)等金属间化合物组成[10]。

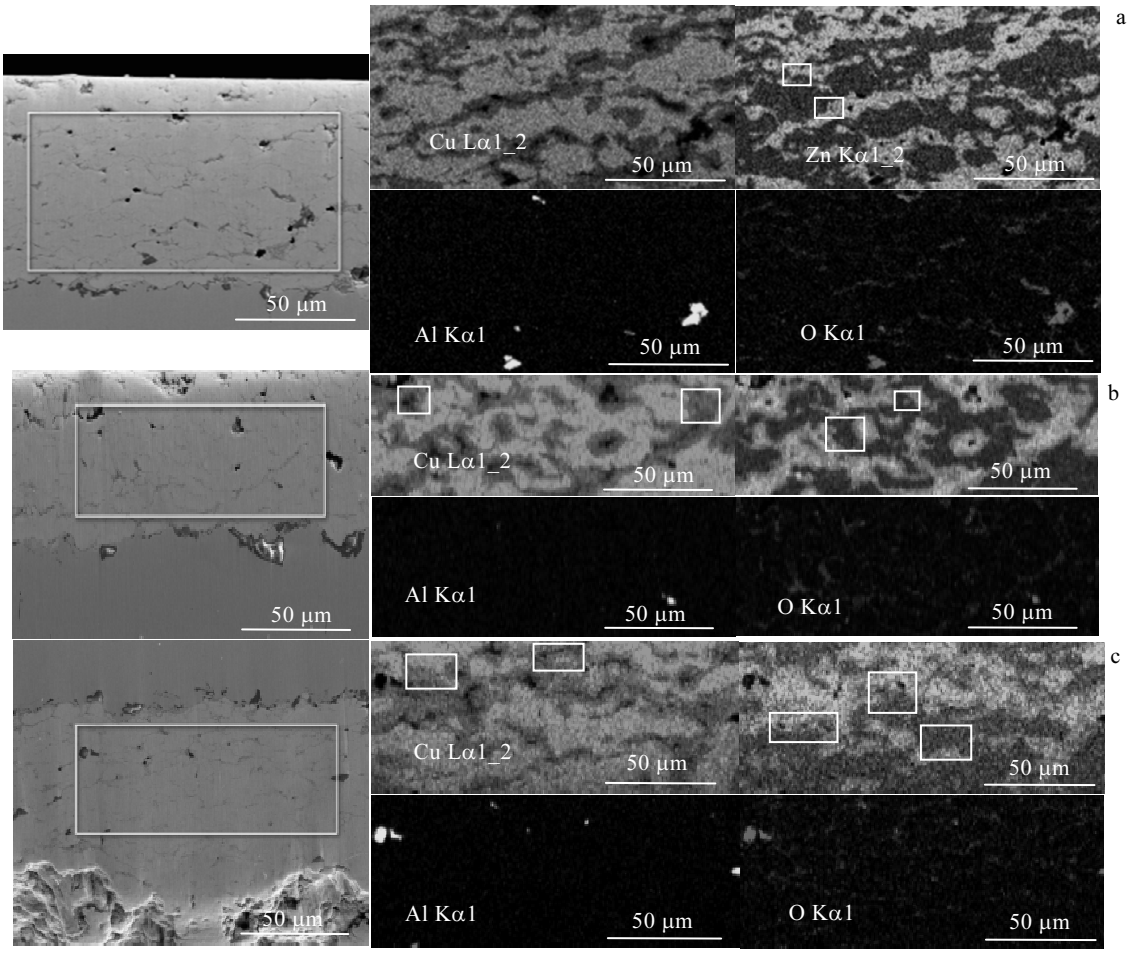


图 6　涂层截面的 EDS 元素面扫描

Fig.6　EDS element mapping of coatings section at different temperatures: (a) 200 ℃, (b) 250 ℃, and (c) 300 ℃

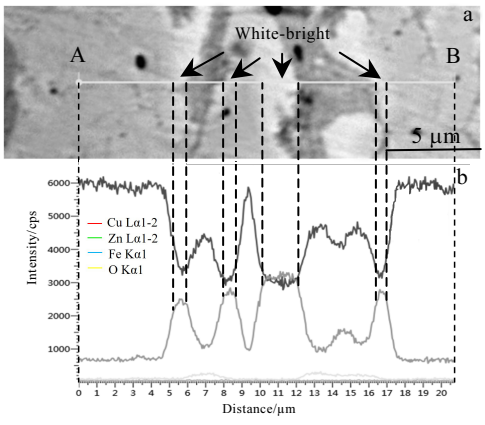


图 7　200 ℃涂层截面及由点 A 到 B 的 EDS 元素线扫描

Fig.7　SEM image (a) and EDS element line scanning from point A to point B (b) on the coating section at different annealing temperatures

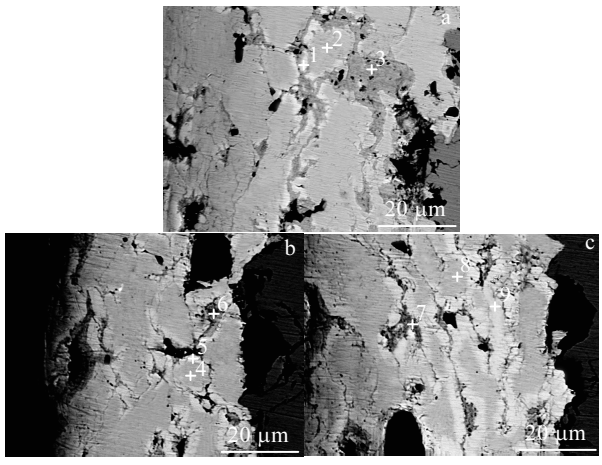


图 8　不同热处理温度下 SEM 涂层背散射照片

Fig.8　SEM back scatter electron images of coating section at different heat treatment temperatures: (a) 200 ℃, (b) 250 ℃, and (c) 300 ℃

表 2　图 8 各区域能谱分析结果

Table 2　EDS analysis of each region in Fig.8 (at/%)

Position	Cu	Zn	C	Possible phase
1	41.62	58.38	-	Cu_5Zn_8
2	100	-	-	Cu
3	84.4	8.8	1.78	-
4	100	-	-	Cu
5	51.39	44.8	1.04	CuZn
6	84.68	8.24	3.2	-
7	85.01	14.99	-	-
8	100	-	-	Cu
9	49.4	50.6	-	CuZn

3　结果与分析

3.1　铜锌复合涂层微观形貌分析

喷涂态铜锌复合涂层中沉积粉末颗粒呈扁平状，涂层内部无贯穿孔隙存在，孔隙率仅为 0.32%。退火温度在 200~300 ℃之间时，涂层中沉积粉末颗粒仍为变形的扁平状，沉积颗粒间界面明显可见，孔隙率分别为 0.73%、0.64%和 0.3%；在 200、250 ℃退火后，铜锌复合涂层孔隙率较高，这是因为喷涂后有少量高压气体残留在于涂层内部孔隙中，热处理时残留在孔隙内部气体受热膨胀而产生较大压力[11]，沉积颗粒间界面和微孔是高压气体释放的最佳区域，内部高压气体的释放不但使颗粒界面清晰可见，而且使得涂层内部微孔扩展形成孔隙，导致 200、250 ℃退火后铜锌复合涂层的孔隙率较高。在 200~300 ℃退火时，铜锌复合涂层中 Cu、Zn 原子发生扩散现象，最终在 Cu 颗粒侧形成白亮过渡区域，根据涂层 XRD 和 EDS 分析结果，可以确定白亮过渡区域由 β(CuZn)、γ(Cu_5Zn_8)等金属间化合物组成；从图 6 和图 8 观察发现，退火温度越高，白亮过渡区的厚度越大。这是由于 Cu、Zn 原子扩散速率随退火温度升高而增大造成的。

退火温度在 350~450 ℃之间时，涂层中沉积颗粒界面部分消失，孔隙率分别为 0.14%、0.12%和 0.35%；随着退火温度的升高，铜锌复合涂层孔隙率先降低后增加，提高退火温度能加快 Cu、Zn 元素的扩散迁移速率，有利于消除涂层内部颗粒界面和孔隙，降低涂层孔隙率，提高涂层致密度。

3.2　铜锌复合涂层力学性能分析

据相关文献报道[12,13]，经塑性变形后的 Cu-Zn 等合金在退火过程中会出低温退火硬化效应。根据周利等人[14]的研究，CuZn 等金属间化合物硬度较高；由此可以推测经 200~300 ℃退火后，铜锌复合涂层中 CuZn 金属间化合物的出现，提高了铜锌复合涂层的硬度。根据文献[15]的报道，β(CuZn)、γ(Cu_5Zn_8)等金属间化合物的形成有一个温度区间，仅当退火温度处于此温度区间内，才能形成金属间化合物起到强化效果。退火温度在 300~450 ℃时不处于该温度区间内，铜锌复合涂层内无法形成可以提高涂层硬度的金属间化合物；再加上涂层内部加工硬化效应随着退火温度的升高而逐渐被消除。因此，经 350~450 ℃退火后，铜锌复合涂层硬度下降。

相较于喷涂态，200~250 ℃退火后铜锌复合涂层结合强度较低。观察 200~250 ℃退火后铜锌复合涂层微观形貌图，发现涂层内部孔隙率增大，降低了涂层致密度，导致涂层结合强度下降；此外，200~250 ℃退火后生成的 β(CuZn)、γ(Cu_5Zn_8)等金属间化合物与涂层颗粒间属于异质结合，与 Cu、Zn 颗粒结合力较低，也会降低涂层的结合强度。经 300~400 ℃退火后，铜锌复合涂层结合强度逐渐增加；观察 300~400 ℃退火后铜锌复合涂层微观形貌图，发现涂层内部孔隙数和颗粒界面随退火温度升高而逐渐下降，提高了涂层致密度，导致涂层结合强度增加。经 450 ℃退火后，铜锌复合涂层结合强度出现降低趋势，这是因为铜锌复合涂层在 450 ℃退火后，孔隙率又出现增大趋势，如图 5h 所示。孔隙率的增大降低了涂层致密度，导致涂层结合强度降低。

根据文献[16]的报道，Cu-Zn 混合粉末在 400~500 ℃间热处理时会发生固相烧结和液相烧结现象。在对铜锌复合涂层进行 450 ℃退火处理时，温度超过 Zn 的熔点（419.5 ℃）；由文献[16]的报道可以推测，此时铜锌复合涂层内部会有液相烧结发生。铜锌复合涂层中的部分 Zn 熔化成液相，由于液相金属的毛细作用，部分液相 Zn 会渗入到铜颗粒间填补间隙，或者渗到涂层表面；但在涂层中原来 Zn 存在的位置留下孔隙，导致涂层孔隙数量增多，孔隙率增大。另外，在烧结过程中，粉末原子发生扩散迁移，某些一定尺寸的孔隙会合并长大，最终导致烧结后的孔隙尺寸增大[17]。综合上述因素，450 ℃退火后铜锌复合涂层中的孔隙率与孔隙尺寸都有所增大，如图 5h 所示。

4　结　论

1) 不同温度的退火热处理能改变铜锌复合涂层的微观形貌。200~250 ℃退火后，涂层孔隙率较高；300~450 ℃退火后，涂层孔隙率逐渐降低；450 ℃退火后，涂层孔隙率又出现增大趋势。200~300 ℃退火后，由于 Cu、Zn 原子间的扩散，铜锌复合涂层内部形成 β(CuZn)、γ(Cu_5Zn_8)等金属间化合物。

2) 不同温度的退火热处理能改变铜锌复合涂层的力学性能。随着退火温度的升高，铜锌复合涂层硬

度先增加后降低，在 200 ℃时涂层硬度最高；结合强度先降低后增大，在 400 ℃时涂层结合强度最高，当退火温度为 450 ℃时，铜锌复合涂层结合强度又开始降低。

参考文献 References

[1] Li Changjiu(李长久). *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2009, 22(4): 5

[2] Assadi H, Gärtner F, Stoltenhoff T *et al*. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(15): 4379

[3] Li Wenya(李文亚), Zhang Dongdong(张冬冬), Huang Chunjie (黄春杰). *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2014, 27(1): 1

[4] Choi W B, Li L, Luzin V *et al*. *Acta Materialia*[J], 2007, 55 (3): 857

[5] Li Wenya(李文亚), Chen Liang(陈 亮), Yu Min(余 敏). *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2010, 23(2): 90

[6] Huang R, Sone M, Ma W *et al*. *Surface and Coating Technology*[J], 2015, 261: 278

[7] Sudharshan P P, Vishnukanthan V, Sundararajan G. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(14): 4741

[8] Coddet P, Verdy C, Coddet C *et al*. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2015, 24: 119

[9] Coddet P, Verdy C, Coddet C *et al*. *Journal Thermal Spray Technology*[J], 2014, 23: 486

[10] Liu Rongzhang(田荣璋), Wang Zhutang(王祝堂). *Copper Alloy and Its Processing Manual*(铜合金及其加工手册)[M]. Changsha: Central South University Press, 2005: 53

[11] Xiao Zhengtao(肖正涛), Li Xiangbo(李相波), Wang Jia(王佳) *et al*. *Materials Review*(材料导报)[J], 2012, 26(3): 76

[12] Li Songrui(李松瑞), Zhou Shanchu(周善初). *Metal Heat Treatment*(金属热处理)[M]. Changsha: Central South University Press, 1998: 2

[13] Li Caiju(李才巨), Huang Suzhen(黄素贞), Zhang Daiming (张代明) *et al*. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2007, 32(10): 66

[14] Zhou Li(周 利), Li Zhiyong(李志勇), Zhao Hongyuan(赵洪远) *et al*. *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2016(12): 17

[15] Shigenori Hori(堀茂德), Zhao Yonghao(赵镛浩). *Transactions of Metal Heat Treatment*(金属热处理学报)[J],1990, 11(9): 48

[16] Ma Yan(马 研), Yang Qing(杨 卿), Sun Shaodong(孙少东) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(4): 1336

[17] Huang Peiyun(黄培云). *Power Metallurgy Principle*(粉末冶金原理)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982: 267

Effect of Annealing Heat Treatment on Properties of Low-pressure Cold Sprayed Cu-Zn Composite Coatings

Feng Li[1,2], Wang Xiong[1], An Guosheng [1,2], Li Dongting[1], Liu Junzhao[1,2], Li Wensheng [1,2]

(1. Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou 730050, China)

Abstract: With Cu-Zn mixed powder as spray powder, Cu-Zn composite coating was prepared on 1Cr13 substrate by low-pressure cold spray technique. The composite coating was annealed at different temperatures, and then the mechanical properties of the coating were tested. Micrographs and testing hardness of composite coatings before and after annealing heat treatment were obtained by X-ray diffractometer, field emission scanning electron microscope and microhardness tester. The results show that the copper-zinc composite coatings are dense and the coatings are tightly bonded to the substrate. When the copper-zinc composite coatings are annealed between 200 and 300 °C, the metal particles interfaces in the coatings are obvious, and intermetallic compounds are formed in the coatings, such as β(CuZn) and γ(Cu_5Zn_8). When the annealing temperature is 200 °C, the hardness ($HV_{0.2}$) of copper-zinc composite coating reaches the highest (1578 MPa), and the bonding strength reaches the lowest (7.5 MPa). When the copper-zinc composite coatings are annealed between 350 and 450 °C, the metal particles interfaces in the coatings are not obvious. When the annealing temperature is 450 °C, the hardness of copper-zinc composite coating reaches the lowest (1024 MPa), and the bonding strength reaches the highest (13.9 MPa).

Key words: low-pressure cold spray; copper-zinc composite coating; annealing heat treatment; mechanical properties

Corresponding author: Feng Li, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: fenglils@lut.edu.cn