

发光复合冷喷涂层的组织结构及发光性能研究

何玲¹, 胡春霞^{1,2}, 吴雪彦¹, 李文生¹, 唐丽芳¹, 赵凡¹

(1.兰州理工大学 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;
2.兰州工业学院 材料工程学院, 兰州 730050)

摘要: **目的** 在 45# 钢表面制备可高效快捷监测涂层摩擦磨损状况的耐磨自敏涂层 (Cu-14Al-X/SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺)。 **方法** 用冷喷涂方法, 在 45# 钢基体表面制备含不同体积分数的铝酸锶与高铝青铜粉末的复合发光涂层。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和荧光分光光度计, 分析了荧光粉比例对自敏复合发光涂层的相组成、发光性能、表面及截面形貌的影响。 **结果** 复合涂层的物相与原始粉末基本相同。随着涂层粉体中铝酸锶磷光粉体积分数的增加, 相同工艺下制备的涂层厚度逐渐增大。三种涂层与基体的结合强度随着铝酸锶粉末颗粒所占的比重增大, 呈现出先增大后略微降低的趋势。同时, 随着磷光粉体积分数的改变, 铝酸锶颗粒在复合涂层表面的沉积率最大为 13.6%, 且沉积率变化的趋势逐渐减小, 相应地, 涂层的发光强度也降低。 **结论** 高铝青铜与铝酸锶粉末配比为 7:3 时, 涂层发射光谱符合 4f⁶5d¹→4d⁷ 的宽带发射, 在受到激发后, 均发出耀眼的黄绿色光, 具有很好的指示效果, 且铝酸锶粒子对涂层起钉扎作用, 沉积好, 结合强度高。

关键词: 冷喷涂; 复合涂层; 组织结构; 磷光粒子; 发光性能

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)02-0117-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.02.017

Microstructure and Luminescence Properties of Cold Sprayed Luminous Composite Coatings

HE Ling¹, HU Chun-xia^{1,2}, WU Xue-yan¹, LI Wen-sheng¹, TANG Li-fang¹, ZHAO Fan¹

(1.State Key Laboratory of Advanced Nonferrous Materials Process and Recycles, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2.School of Materials Engineering, Lanzhou Institute of Technology, Lanzhou 730050, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare wear-resistant and self-sensing coating (Cu-14Al-X/SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺) on 45# steel to quickly and efficiently monitor the friction and wear conditions of coating. The luminous composite coatings with different volume fractions of strontium aluminate and high aluminum bronze powders were fabricated on 45# steel by cold spraying. The effects of phosphors content on the phase composition, luminescent properties, surface morphology and cross section morphology of the self-sensing composite luminescent coating were analyzed by XRD, SEM and fluorescence spectrophotometer. The phase composition of Cu-14Al-X/SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ was same as that of original powders. As the volume fraction of strontium

收稿日期: 2018-06-04; 修订日期: 2018-08-08

Received: 2018-06-04; Revised: 2018-08-08

基金项目: 国家国际科技合作项目 (2015DFR51090); 沈阳国家重点实验室与省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室联合基金 (18LHPY006); 甘肃省重点研发计划项目 (17JR7GA014)

Fund: International Science and Technology Cooperation Program of China (2015DFR51090), Joint Fund between Shenyang National Laboratory for Materials Science and State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals (18LHPY006), the Key Research and Development Program of Gansu Province (17JR7GA014)

作者简介: 何玲 (1976—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为表面涂层工程。邮箱: hlsww@163.com

Biography: He Ling (1976—), Female, Doctor, Professor, Research focus: surfacecoating engineering. E-mail: hlsww@163.com

aluminate phosphate powders in coating increased, the thickness of coating prepared under the same process gradually increased. The bonding strength between three kinds of coatings and the substrate increased with the growth of strontium aluminate powder particles and then decreased slightly. Meanwhile, with the change of volume fraction of phosphors, the maximum deposition rate of barium aluminate particles on the surface of the composite coating was 13.6% and then gradually decreased and the corresponding luminous strength of coating also decreased. When the mix ratio of high aluminum bronze and barium aluminate particles is 7:3, the emission spectrum of coating meets the broadband emission $4f^65d^1 \rightarrow 4d^7$. Under stimulation, dazzling yellow-green light will be emitted and good indication effects will be obtained. Barium aluminate particles can fix the coating and has good deposition effects and high bonding strength.

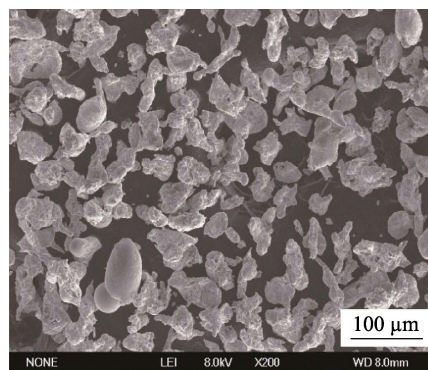
KEY WORDS: cold spray; composite coating; microstructure; phosphorescent particles; luminescent properties

碱土铝酸盐化学性质稳定,其发光强度比其他发光材料强,指示效果具有很好的实用性。碱土铝酸盐粉末的余辉时间可达 12 h,具有无污染、耐磨等优点^[1],被应用于设备的磨损检测领域^[2-3]。高铝青铜新型合金(Cu-14Al-X)不仅具有一般铜合金的高强度、高弹性模量、耐腐蚀等优点,而且具有耐磨、减摩、耐热及冲击时不产生火花等性能,作为涂层材料在表面工程领域具有重要的工业应用价值^[4]。

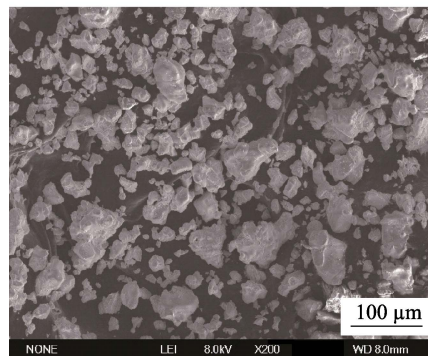
将发光材料与高铝青铜粉末耦合作为发光复合材料涂敷于工件表面,既可有效保护工件表面,还可利用长余辉磷光粒子优异的发光性能,制备具有自监测涂层摩擦磨损状况的复合涂层。冷喷涂是使喷涂粒子与基体发生塑性碰撞而实现粉体堆积的喷涂工艺^[5],其较低的工艺温度能很好地改善传统热喷涂技术中工艺温度过高引起的相变等问题^[6]。磷光粉在高温时会产生热猝灭,选用冷喷涂技术制备耐磨自敏涂层能克服该缺点,可避免磷光粒子发生相变,从而不影响涂层的指示性能。运用各种复合发光涂层对大型设备的摩擦磨损情况进行实时监测,已成为发光涂层的研究重点。C. Muratore 等^[7]用嵌入 MoS₂ 功能涂层中的 Er 掺杂和 Sm 掺杂的氧化钇检测涂层磨损厚度。He Y 等^[8]采用电沉积法制备出了蓝光 Ni 基复合发光涂层。周峰等^[9]运用低功率等离子喷涂设备,制备了铝酸锶复合发光涂层。杜连超等^[10]通过冷喷涂设备,制备了含有铝酸锶颗粒的复合发光涂层。这些研究主要集中在涂层设计以及性能表征,很少关注发光材料的含量对涂层组织性能的影响。本文运用冷喷涂技术,以 45#钢为基体,制备含不同体积分数的铝酸锶(SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺)颗粒的沉积行为,以及制备的复合涂层的微观结构和发光性能。

1 实验方法

粉末采用不规则形状的 300~400 目商用铝酸锶(SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺)粉末及自制 300~400 目高铝青铜(Cu-14Al-X)合金粉末,图 1 为二者的微观形貌。



a 高铝青铜粉末



b SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺粉末

图1 粉末 SEM 形貌图

Fig.1 SEM images of powders: (a) Cu-14Al-X; (b) SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺

喷涂前,将高铝青铜粉末在 300 °C 下保温 2 h 进行预处理,以提高粉末热淬性和沉积率。实验选用三种粉末配比制备涂层:90%(Cu-14Al-X)+10%(SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺),70%(Cu-14Al-X)+30%(SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺),50%(Cu-14Al-X)+50%(SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺),分别标记为 1#、2#和 3#涂层。喷涂基体选用 10 mm×10 mm×12 mm 的 45#钢。

喷涂采用 315 型冷喷涂设备,且三种涂层喷涂工艺参数一致,喷涂气体和送粉气体都为 N₂,气体压力为 2.2 MPa,喷涂距离为 20 mm。采用 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析其成分,采用扫描电子显微镜(SEM)、荧光分光光度计和岛津 AG-10TA 型万能材料试验机,分析荧光粉比例对自敏复合发光涂层的发光性能、结合强度、表面及截面形貌的影响。利

用 CFC-900E 型荧光显微镜及 F97PRO 型荧光光度计, 通过定量金相分析法, 测定不同比例的混合粉末中铝酸锶颗粒的沉积率, 测定 1#、2#、3#涂层的荧光显微形貌、发射光谱强度和强度变化等。

2 结果与分析

2.1 涂层组织形貌

三种粉末配比制备的复合涂层的 XRD 图谱如图 2 所示, 可知各涂层都是由 SrAl_2O_4 、 AlCu_3 、 FeAl 、 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 、 $\text{Al}_7\text{Cu}_{23}\text{Ni}$ 及 AlCo 组成, 与原始粉末物相组成一致。这表明铝酸锶和高铝青铜在冷喷涂过程中的成分都没有发生变化, 无杂质相产生。

由图 3 可知, 1#涂层的表面较平整, 喷涂粉末发生塑性变形, 均匀地沉积在基体表面, 涂层形貌呈现出层片状 (图 3a)。相比 1#涂层, 在 2#涂层的微观形貌中, 随着铝酸锶颗粒的增多, 涂层表面镶嵌突出涂层表面的颗粒增多, 经 EDS 分析可知, 这些颗粒为铝酸锶, 由于铝酸锶颗粒 (470~570 HV) 比高铝青铜颗粒 (203~296 HV) 的硬度高, 在冷喷涂沉积过程中未变形或变形程度低, 使得涂层表面粗糙不平, 而变形充分的高铝青铜粒子的沉积区域仍具有较平整的片层状结构 (图 3b)。由图 3c 可知, 由于粉末中铝酸锶所占的比重增大, 3#涂层表面凹凸不平,

在凹坑处存在明显的孔隙, 且有许多未变形的颗粒堆积。由于涂层中铝酸锶硬质相较多, 嵌入表面时冲击较大, 使已沉积的涂层结合得更加紧密。但由于铝酸锶颗粒动能不同, 且硬质颗粒在该动能下难以发生塑性变形, 这种情况下撞击涂层表面, 会在已形成的较软高铝青铜粉末涂层中产生较大的凹坑, 使涂层形貌从平整层叠状变得凹凸不平^[11]。

对三种复合涂层的截面微观形貌进行分析, 不同粉末配比的涂层均与基体以机械结合的方式结合良好, 如图 4 所示。铝酸锶颗粒 (图中箭头所示深灰色区域) 较均匀地分布在复合涂层中, 由于颗粒硬度高,

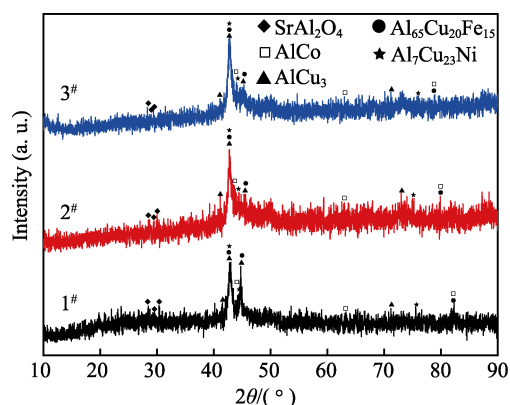


图 2 三种粉末配比的高铝青铜磷光复合涂层 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of high aluminum bronze phosphorescent composite coatings with three volume fractions

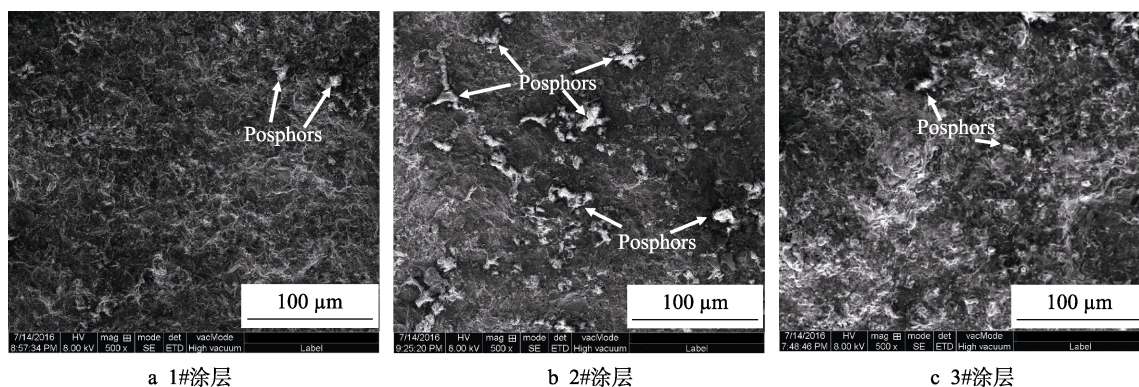


图 3 三种涂层的 SEM 形貌
Fig.3 SEM morphology of three coatings

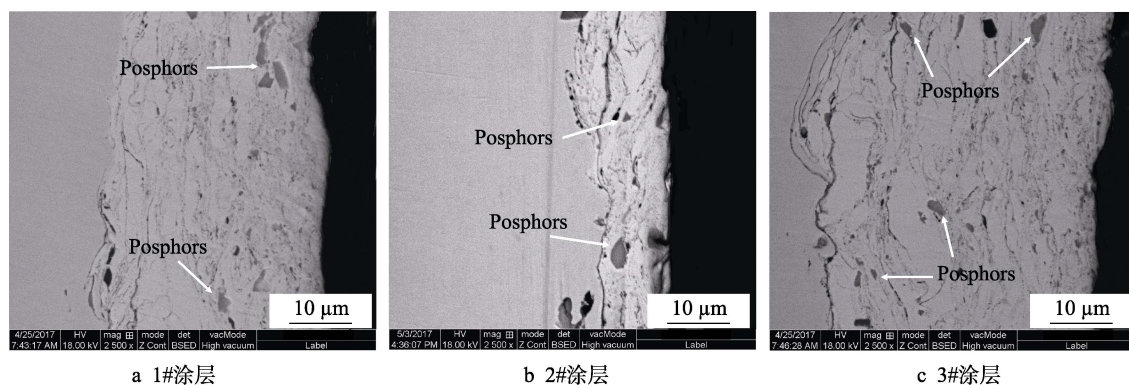


图 4 三种涂层的截面形貌
Fig.4 Cross-sectional micrographs of three coatings

通过冷喷涂处理工艺, 铝酸锶颗粒并未获得足够的动能来改变其延展性, 并且在撞击铜合金沉积颗粒的过程中, 颗粒不发生形变。相对于铝酸锶颗粒, 高铝青铜颗粒硬度较低, 已沉积在基体表面的铝青铜颗粒形成的涂层相对柔软, 较硬的铝酸锶颗粒反而起到填充作用, 降低了孔隙率^[12]。铝酸锶颗粒对耐磨涂层的强烈撞击作用, 提高了高铝青铜合金粉末的塑性变形程度, 并且强化了高铝青铜粉末颗粒之间的机械咬合作用。

1#、2#涂层与基体的界面相对较平整, 而 3#涂层与基体的界面不平整程度增大。因为随着磷光粒子体积分数的增加, 硬质颗粒增多, 碰撞基体时因无法发生塑性变形便以产生较大动能的形式将能量传递给基体, 增强了铝酸锶颗粒对基体的冲击力, 使涂层的沉积层与基板间粗糙度增强。同时, 随磷光粒子体积分数的增加, 涂层的厚度逐渐增加, 表明铝酸锶粒子对涂层起到很好的钉扎效果, 对涂层沉积有促进作用。

2.2 涂层力学性能

由图 5 可知, 三种涂层与基体的结合强度随着铝酸锶 ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) 颗粒所占比例的增加, 呈现出先增大后保持不变的趋势。随着铝酸锶硬质颗粒的增多, 喷涂过程中, 其对基体及已形成的涂层的冲

击力增强, 促使复合粉末与基体嵌合, 也增大了二者间的结合强度。但当铝酸锶体积分数达到 50% 时, 涂层中硬质相体积分数过大, 铝酸锶硬质颗粒之间直接接触的几率大大增强, 从而演变成硬质颗粒之间的非塑性弹性碰撞, 这样会使 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 颗粒发生破裂, 促使裂纹产生。由图 6 可知, 由于铝酸锶颗粒体积分数的增加, 引起了颗粒聚集。随着高铝青铜合金粉末体积分数的降低, 铝酸锶硬质颗粒容易大量聚集在基体与涂层界面, 导致涂层结合强度降低^[13]。

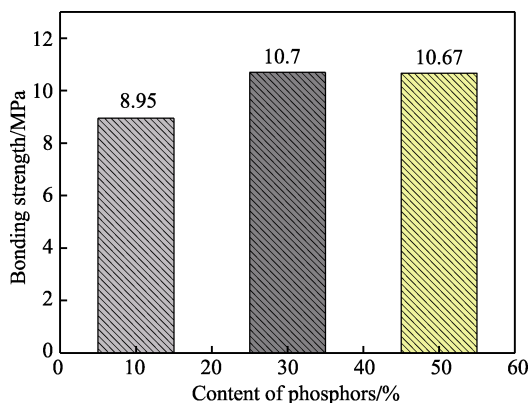


图 5 三种涂层结合强度

Fig.5 Bonding strength of three coatings

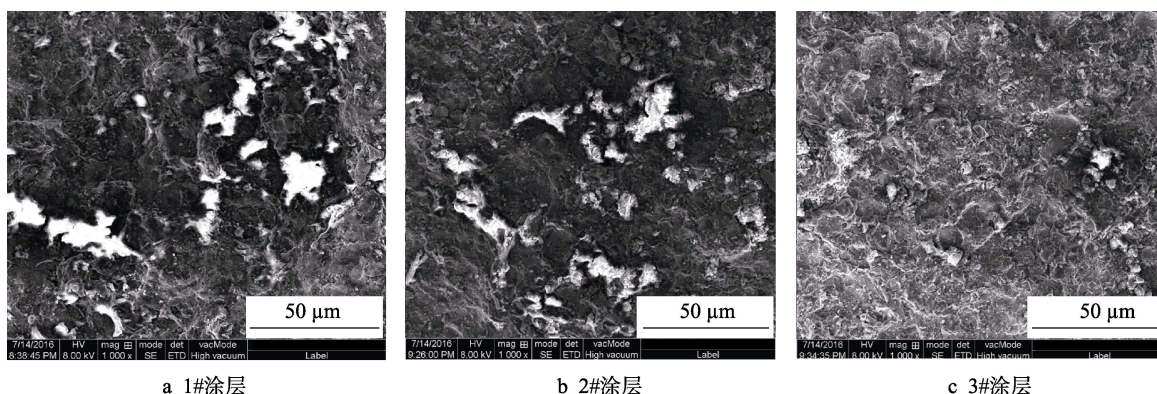


图 6 三种涂层的表面形貌

Fig.6 Surface topography of three coatings

2.3 涂层发光性能

如图 7 荧光显微照片所示, 复合涂层中, 铝酸锶粒子在受到激发后发出耀眼的黄绿色光, 具备很好的指示效果。铝酸锶磷光颗粒在涂层表面的沉积率及涂层的发光强度, 均随铝酸锶体积分数的增大而减小, 通过 Image Pro Plus 软件分析可得, 三种涂层表面磷光颗粒的沉积速率分别为 13.6%、7.3%、3.7%, 表明铝酸锶颗粒在涂层表面的沉积率随着铝酸锶颗粒所占体积分数的增大而降低。这是因为, 通过冷喷涂工艺, 涂层主要依赖于高速粉末颗粒与基板或与已沉积涂层中的粉末颗粒发生碰撞, 经过适当的塑性变形而逐渐扁平化的累积过程所形成。因此, 粉体能否有效

地在基体表面沉积的决定因素就是粉体颗粒的塑性变形能力。对于 $\text{Cu-14Al-X/SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 复合涂层, 铝酸锶硬质颗粒难以产生较大的变形, 导致其不能在基体上沉积, 沉积的为塑性变形较好的高铝青铜粒子。在喷涂过程中, 铝酸锶硬质颗粒高速撞击高铝青铜粉末, 提高了其在基体上的沉积率, 铝酸锶颗粒则嵌入已沉积的涂层中。其次, 随着原始粉末中铝酸锶体积分数的增加, 加大了铝酸锶颗粒之间在垂直于基体方向上的高速碰撞, 会导致部分铝酸锶颗粒被弹回, 甚至碎裂, 进而无法在涂层表面形成有效的沉积层^[14]。因此, 在冷喷涂沉积耐磨自敏涂层过程中, 出现磷光粉表面沉积效率随着铝酸锶体积分数增加而降低的现象。

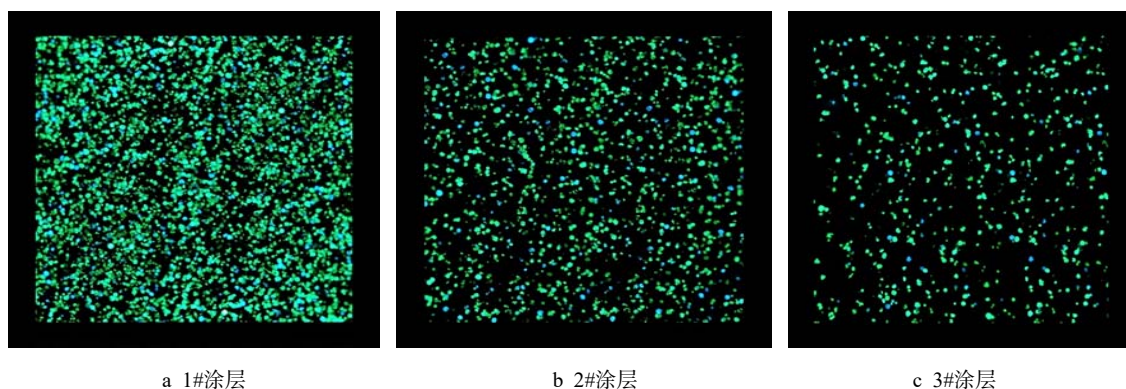


图 7 三种涂层荧光显微照片

Fig.7 Fluorescence photomicrograph of three coatings

三种不同铝酸锶体积分数配比的涂层的发射光谱曲线和 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 粉末发射光谱如图 8 所示,发现三种涂层的发光强度随着铝酸锶粉末体积分数的增大而依次减弱,该结论与图 7 中反映的磷光粒子在涂层表面沉积效率降低的结果一致。铝酸锶的发射峰为 511 nm,三种不同铝酸锶体积分数配比的涂层发射峰值都位于 505 nm 左右,属于二价铕,电子层的 $4f^65d^1 \rightarrow 4d^7$ 能级跃迁^[15],二价铕离子形成新发光中心,发射波长减小,发射光谱向短波方向移动,所以发光情况都反映出蓝移现象^[16]。这是因为铝酸锶颗粒在冷喷涂时的速度较大,基本不发生塑性变形,颗粒在碰撞过程中发生碎裂,会导致铝酸锶颗粒粒径变小,相应地,其表面能变大,从而使铝酸锶发光颗粒中的晶粒与晶粒之间的相互作用变大。

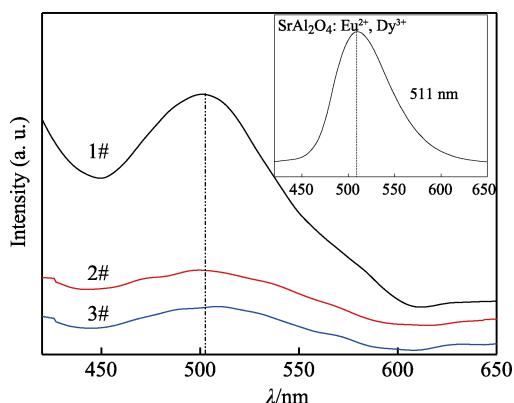


图 8 三种涂层发射光谱

Fig.8 Emission spectra of three coatings

3 结论

1) 随着铝酸锶体积分数的增加,冷喷涂 $\text{Cu-14Al-X/SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 复合涂层表面由平整层叠状逐渐变得凹凸不平。

2) 随着铝酸锶体积分数的增加, $\text{Cu-14Al-X/SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 复合涂层的厚度不断增加,铝酸锶粒子对涂层起到钉扎作用,促进涂层沉积。

3) 涂层与基板的结合强度随着铝酸锶粉末颗粒体积分数的增大,先增大,后保持不变。

4) 铝酸锶磷光颗粒在涂层表面的沉积率及涂层的发光强度均随铝酸锶体积分数的增大而减小,但涂层发射光谱符合 $4f^65d^1 \rightarrow 4d^7$ 的宽带发射,在受到激发后均发出耀眼的黄绿色光,具备很好的指示效果。

参考文献:

- [1] SAHU I P, BISEN D P, SHARMAR. UV excited green luminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ nanophosphor[J]. Research on chemical intermediates, 2016, 42(4): 2791-2804.
- [2] 曹俊, 陈连平, 李翠云. 稀土掺杂铝酸锶长余辉薄膜制备方法的研究现状[J]. 上海有色金属, 2016, 37(4): 171-175.
CAO Jun, CHEN Lian-ping, LI Cui-yun. Research status of preparation methods of long-persistent thin films with rare earth mixing strontium aluminate[J]. Shanghai non-ferrous metals, 2016, 37(4): 171-175.
- [3] 耿杰, 吴召平, 陈玮, 等. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 发光粉体的长余辉特性研究[J]. 无机材料学报, 2003, 18(2): 480-484.
GENG Jie, WU Zhao-ping, CHEN Wei, et al. Properties of long after glow $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor[J]. Journal of inorganic materials, 2003, 18(2): 480-484.
- [4] 路阳, 张巧, 李文生, 等. 新型铝青铜合金粉体材料涂层耐腐蚀性能研究[J]. 粉末冶金技术, 2010, 28(2): 105-109.
LU Yang, ZHANG Qiao, LI Wen-sheng, et al. Study of corrosion behavior of powder material of aluminum bronze coatings[J]. Powder metallurgy technology, 2010, 28(2): 105-109.
- [5] 刘卫, 余敏, 李文亚. 真空热处理对冷喷涂 $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层组织与显微硬度的影响[J]. 热加工工艺, 2010, 39(24): 196-198.
LIU Wei, YU Min, LI Wen-ya. Effect of vacuum heat treatment on microstructure and microhardness of $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$

- composite coating prepared by cold spraying[J]. Hot working technology, 2010, 39(24): 196-198.
- [6] 柳敏志, 李相波, 程旭东. 冷喷涂技术的最新进展及应用研究[J]. 热加工工艺, 2012, 41(20): 175-177.
LIU Min-zhi, LI Xiang-bo, CHENG Xu-dong. New development and application of cold spray technology[J]. Hot working technology, 2012, 41(20): 175-177.
- [7] MURATORE C, CLARKED R, JONESJ G, et al. Smart tribological coatings with wear sensing capability[J]. Wear, 2008, 265(5): 913-920.
- [8] HE Y, WANG S C, WALSH F C, et al. The monitoring of coating health by in-situ luminescent layers[J]. RSC advances, 2015, 5(53): 42965-42970.
- [9] 周峰, 傅迎庆, 高阳. 等离子喷涂 SrAl_2O_4 涂层的发光性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(2): 770-772.
ZHOU Feng, FU Ying-qing, GAO Yang. Luminescence characteristics of SrAl_2O_4 ceramics coatings deposited by plasma spraying[J]. Rare metal materials and engineering, 2009, 38(2): 770-772.
- [10] 杜连超, 李文生, 何玲, 等. 高铝青铜磷光复合冷喷涂层的发光及摩擦磨损性能[J]. 表面技术, 2015, 44(8): 31-37.
DU Lian-chao, LI Wen-sheng, HE Ling, et al. Luminescence and wear properties of cold sprayed Cu-14Al-X/phosphorescence composite coating[J]. Surface technology, 2015, 44(8): 31-37.
- [11] 白小敏, 唐建群, 吕晓亮, 等. 冷喷 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层的 20 号碳钢管道在保温层下的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2017, 38(1): 11-16.
- BAI Xiao-min, TANG Jian-qun, LYU Xiao-liang, et al. Corrosion behavior of 20# carbon steel with cold sprayed $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ coatings under insulation[J]. Corrosion & protection, 2017, 38(1): 11-16.
- [12] 邱善广. 低压冷喷涂铝涂层的防腐性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
QIU Shan-guang. Research of anti-corrosion of Al coatings by low pressure cold spray technology[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.
- [13] HUANG G. Antifouling behavior of a low-pressure cold-sprayed $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite coating[J]. International journal of electrochemical science, 2016, 11(10): 8738-8748.
- [14] PEAT T, GALLOWAY A, TOUMPIS A, et al. The erosion performance of particle reinforced metal matrix composite coatings produced by cold spray technology[J]. Applied surface science, 2016, 396: 1623-1634.
- [15] HAGEMANN H, LOVY D, YOON S, et al. Wavelength dependent loading of traps in the persistent phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [J]. Journal of luminescence, 2016, 170: 299-304.
- [16] 刘晓林, 魏家良, 陈建峰, 等. 纳米铝酸锶长余辉发光粉体的制备与性能表征[J]. 功能材料, 2008, 39(7): 1074-1077.
LIU Xiao-lin, WEI Jia-liang, CHEN Jian-feng, et al. Preparation and characterization of nano-scaled long afterglow aluminates phosphors[J]. Journal of functional materials, 2008, 39(7): 1074-1077.