

等离子喷涂 Cr_2O_3 -8% TiO_2 涂层参数优化研究

段忠清¹, 张宝霞², 王泽华³

(1. 滁州职业技术学院土木工程系, 安徽 滁州 239000; 2. 滁州职业技术学院机电工程系, 安徽 滁州 239000;
3. 河海大学材料学院, 江苏 南京 210098)

[摘要] 等离子喷涂陶瓷涂层与基体的结合强度往往较小, 限制了其实际应用, 为了提高结合强度, 用正交试验方法研究了等离子喷涂工艺的 4 个主要参数(喷涂距离、电流、主气流量和辅气流量)对 Cr_2O_3 -8% TiO_2 涂层结合强度的影响, 确定了优化工艺并进行了验证试验, 比较了工艺优化前后涂层的结合强度、孔隙率和显微硬度。结果表明: 影响涂层结合强度的因素主次顺序是喷涂距离、电流、辅气流量、主气流量, 工艺优化后能显著提高 Cr_2O_3 -8% TiO_2 涂层的性能, 优化工艺喷涂的 Cr_2O_3 -8% TiO_2 涂层结合强度达到 29.2MPa, 孔隙率为 3.80%, 显微硬度为 2 528HV。

[关键词] 等离子喷涂; Cr_2O_3 -8% TiO_2 涂层; 结合强度; 正交试验

[中图分类号] TG174.442

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)04-0039-03

Process Optimization of Plasma Sprayed Cr_2O_3 -8% TiO_2 Coating

DUAN Zhong-qing¹, ZHANG Bao-xia², WANG Ze-hua³

(1. Civil Engineering Department of Chuzhou Vocational and Technical College, Chuzhou 239000, China;
2. Electro Mechanical Engineering Department of Chuzhou Vocational and Technical College, Chuzhou 239000, China;
3. College of Materials Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

[Abstract] The bonding strength of ceramic coating sprayed by plasma between coating and substrate is small sometimes, this confines its application. An orthogonal test was used to investigate the influence of four main factors of spraying distance, electrical current, primary gas flow rate and secondary gas flow rate on the plasma spraying Cr_2O_3 -8% TiO_2 coating. An optimized plasma spraying parameters of Cr_2O_3 -8% TiO_2 coating was obtained. The bonding strength, hardness and porosity were measured. The result shows that the factor's effective sequence on the bonding strength first is spraying distance, then electrical current and secondary gas flow rate, primary gas flow rate at last. The optimized process improves the quality of coating remarkably, and the optimized coating has a bonding strength of 29.2MPa, porosity of 3.80% and micro-hardness of 2 528HV.

[Key words] Plasma spray; Cr_2O_3 -8% TiO_2 coating; Bonding strength; Orthogonal experiment

0 引言

采用等离子喷涂将具有耐磨性、耐腐蚀性、耐高温性的陶瓷材料与具有高强度、可加工性、导电导热性的金属材料有机地结合起来, 发挥两类材料的综合优势, 获得理想性能的复合材料^[1], 同时满足机械产品对结构性能(强度、韧性等)和环境性能(耐磨、耐蚀、耐高温等)的需要。自热喷涂技术发明以来, 各国集中了大量的人力、物力对等离子喷涂陶瓷涂层的制备工艺、性能和应用进行了一系列的研究, 取得了引人注目的成果^[2-6]。在美国, 陶瓷涂层的应用年增长率高达 15% ~ 30%, 尤其在航空、航天、发动机、汽车和化学工业领域。随着科学技术的发展, 对等离子喷涂陶瓷涂层的性能要求也在不断提高^[7]。

Cr_2O_3 具有优异的耐蚀性能, 化学性能十分稳定, 不溶于

酸、碱、盐及各种溶剂, 对大气、淡水、海水以及光极为稳定, 且 Cr_2O_3 硬度很高。加入一定量的 TiO_2 后, 会使 Cr_2O_3 粉末喷涂沉积率提高, 与基体的结合力增强, 涂层更加致密, 耐磨性能显著提高, 且使涂层容易进行磨削加工, 是一种常用的等离子喷涂涂层材料。

由于等离子喷涂工艺的复杂性, 导致涂层性能的重现性不高^[8-9], 为进一步探讨喷涂工艺与性能之间的关系, 找出主要工艺参数对涂层性能的影响规律, 本文对喷涂的主要参数进行了正交试验和相关验证试验与分析, 以提高涂层性能的稳定性。

1 试验方案

1.1 试样制备

基体材料采用 45 钢, 试样尺寸见图 1。粘结底层材料采用 NiCrAl 粉末, 工作涂层材料选用 Cr_2O_3 -8% TiO_2 , 采用美国 Praxair/TAFA 公司生产的 3710 型等离子喷涂系统, 喷枪型号为 SG-100, 采用亚音速喷涂, 枪内送粉。

[收稿日期] 2008-03-26

[作者简介] 段忠清(1973-), 男, 安徽滁州人, 讲师, 工学硕士, 主要从事热喷涂技术研究。

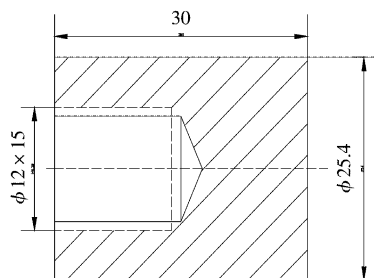


图1 基体尺寸(单位:mm)

Figure 1 The size of substrate samples

1.2 试验方法

在喷涂工作层 Cr_2O_3 -8% TiO_2 涂层前,对基体进行喷砂处理,按优化后的工艺参数^[10]在基体上先喷涂打底层 NiCrAl,涂层厚度为 $100\mu\text{m}$ 左右。对喷涂距离、电流、主气流量、辅气流量这4个主要因素采用 $L_9(3^4)$ 进行正交试验,因素和水平数见表1,其它工艺参数选定为:载气流量为 $6.13\text{L}/\text{min}$ 、送粉速率为 $47.2\text{g}/\text{min}$ ($4.0\text{r}/\text{min}$)、喷枪移动速度为 $100\text{mm}/\text{s}$ 、步距 3.2mm ,主气和载气采用氩气,辅气为氮气。每组喷涂6个试样,5个用于测定涂层与基体的结合强度,1个用于检验涂层的金相组织和涂层孔隙率。

表1 正交工艺参数设计

Table 1 Orthogonal design of process parameters

因素	喷涂距离 /mm	电流 /A	主气流量 /($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	辅气流量 /($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)
1	70	700	49.5	17.4
2	100	800	56.6	22.3
3	130	900	67.1	27.2

2 试验结果与分析

2.1 工艺参数与强度关系分析

工作层正交试验结果见表2。从表中可以看出:当喷涂距离从 70mm 增加到 100mm 时,涂层结合强度从 8.3MPa 增加到 18.6MPa ;当喷涂距离增加到 130mm 时,结合强度增加到 19.8MPa ;当喷涂距离较小时,结合强度较低。这主要是因为:喷涂距离小,陶瓷颗粒在等离子焰流中停留的时间较短,在到达基体前颗粒的温度较低,没有达到充分熔化,形成的涂层不够致密,因此结合强度较低。

当电流从 700A 增加到 800A 时,结合强度微量增加,从 19.3MPa 增加到 19.4MPa ;当电流增加到 900A 时,结合强度减小到 8.0MPa 。这是因为当电流在 $700 \sim 800\text{A}$ 时,已经使陶瓷粉末达到较为充分的熔化,而当电流增加到 900A 时,熔融液滴的表面能较小,可能会被速度较大的等离子焰流雾化,使液滴破碎,从而在基体上形成比较破碎、孔隙较多的涂层,反而使涂层的结合强度降低。同时,当喷涂功率加大时,焰流的速度也增加,会使焰流对周围空气的扰动加大,焰流外围的涡流加剧,会把大量的空气带入到焰流中,从而破坏焰流^[11],等离子焰流结构见图2。

当主气流量为 49.5 、 $56.6\text{L}/\text{min}$ 时,涂层结合强度分别为

表2 工作层正交试验结果与极差分析表

Table 2 Results of orthogonal test and range analysis

试样 编号	喷涂距 离/mm	电流 /A	主气流量/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	辅气流量/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	结合强度 /MPa
B1	1	1	3	2	11.2
B2	1	2	1	1	10.5
B3	1	3	2	3	3.2
B4	2	1	2	1	20.5
B5	2	2	3	3	26.6
B6	2	3	1	2	8.7
B7	3	1	1	3	26.2
B8	3	2	2	2	21.2
B9	3	3	3	1	12.1
I	24.9	58.0	45.4	35.9	
II	55.9	58.3	45.0	41.1	
III	59.5	24.0	49.9	63.3	
I'	8.3	19.3	15.1	12.0	$I + II + III = 140.3$ 最优参数 A3B2C3D3
II'	18.6	19.4	15.0	13.7	
III'	19.8	8.0	16.6	21.1	
极差 R	11.5	11.4	1.6	9.1	

混入空气形成的漩涡

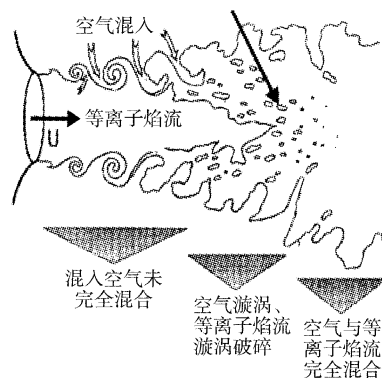
图2 等离子焰流的结构^[11]

Figure 2 Flow structure of plasma jet

15.1 、 15.0MPa ,当主气流量增加到 $67.1\text{L}/\text{min}$ 时,结合强度缓慢增加到 16.6MPa ,主气流量变化对等离子喷涂 Cr_2O_3 -8% TiO_2 涂层结合强度的影响较小。辅气流量从 $17.4\text{L}/\text{min}$ 增加到 $22.3\text{L}/\text{min}$ 时,结合强度从 12.0MPa 增加到 13.7MPa ,辅气流量增加到 $27.2\text{L}/\text{min}$ 时,结合强度增加到 21.1MPa ,辅气流量的增加对涂层的结合强度增加有一定的贡献,辅气流量较大时,结合强度较大。

2.2 因素主次分析

因素影响效应见图3,横坐标为所取水平数,纵坐标代表结合强度。用因素效应最大值与最小值的差值可以判断对指标影响的主次^[12],从图3可分析得到,影响工作层结合强度的4个因素的影响主次关系是:距离 > 电流 > 辅气流量 > 主气流量。

2.3 验证试验

根据正交试验结果,优化的等离子喷涂工艺参数为:电流 800A 、喷涂距离 130mm 、主气流量 $67.1\text{L}/\text{min}$ 、辅气流量 $27.2\text{L}/\text{min}$,其余参数不变。采用优化参数,在已经用优化参数喷涂打底层的试样上喷涂工作层(B10),对优化前后的涂层进

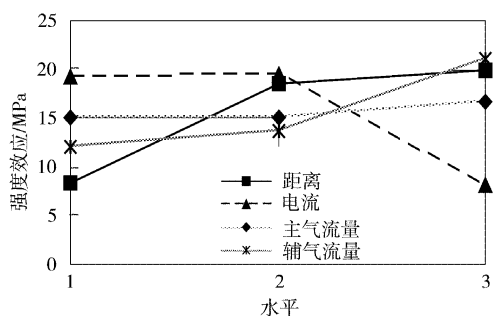


图 3 因素效应关系图

Figure 3 The factor-effect diagram

行性能对比,结果见表 3。

表 3 结合强度、显微硬度和孔隙率比较

Table 3 The comparison of bonding strength, microhardness with porosity of tow coatings

试样	结合强度/MPa	显微硬度 HV	孔隙率/%
B10	29.2	2 528	3.80
B8	21.2	1 777	4.96

图 4 是正交试验试样 B8 和验证试样 B10 涂层的金相组织照片对比,可以看到采用优化工艺参数喷涂的涂层比优化前的 B8 更为致密,孔隙率低。结果表明:优化试验前后,涂层性能的提升是显著的,工艺优化是有效的。

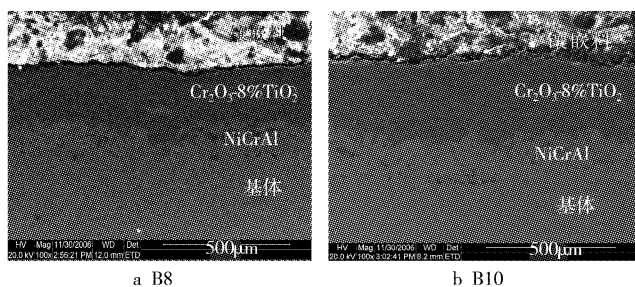


图 4 喷涂工艺优化前后的涂层组织

Figure 4 Microstructure of coatings before and after optimization

2.4 无打底层对比试验

对基体进行预处理,采用优化后的工艺参数在基体上直接喷涂 $\text{Cr}_2\text{O}_3-8\%\text{TiO}_2$,对其结合强度进行测试,测得涂层的结合强度为 15.0MPa,远小于在打底层上喷涂 $\text{Cr}_2\text{O}_3-8\%\text{TiO}_2$ 涂层的结合强度。这主要是因为 $\text{Cr}_2\text{O}_3-8\%\text{TiO}_2$ 的物理性能与基体相差很大,在基体上直接喷涂 $\text{Cr}_2\text{O}_3-8\%\text{TiO}_2$ 涂层会造成涂层与基体之间较大的内应力,从而降低涂层与基体的结合性能。在工作层与基体之间喷涂厚度适宜的打底层是必需的,打底层对缓解涂层的内应力、提高结合强度有很大的作用。

2.5 涂层线扫描分析

工作层线扫描结果见图 5。从线扫描的结果来看,在打底层 NiCrAl 涂层中,合金元素 Ni、Cr 和 Al 的分布是不均匀的,主要是因为熔融的合金粒子在凝固时发生偏聚所致^[13]。Al 在涂层中主要集中在涂层与基体的界面以及涂层的表面,在涂层的中间分布相对较少,而 Ni、Cr 在涂层中的分布较为均匀。同时,从线扫描的图像中我们还可以看出,涂层中有氧元素存在,并且贯穿整个涂层,氧元素的峰值与 Al 元素的峰值相对应,由此可

以认为,涂层中有氧化铝存在,这是由于在进行喷涂时,Al 在高温状态下与空气中的氧发生氧化反应生成的。而在涂层的自由界面处,Al 与氧的含量又出现峰值,这是由于在喷涂结束时,由于涂层温度较高,Al 继续与空气中的氧发生氧化反应所致^[12]。在工作层与打底层的界面处,打底层的 Al、Ni 的含量发生突变,减少到零,这说明在喷涂工作层时,工作层的熔点较高,具有很高的热能,在工作层熔融粒子撞击到打底层的表面时,发生了急速的冷却、固化,而没有使打底层表面产生熔化形成冶金结合,打底层与工作层有明显的界限,这也成为整个涂层的薄弱之处,与在进行涂层的结合强度拉伸试验中,涂层的破坏主要发生在打底层与工作层的界面处是相吻合的。在工作层中,铬元素与氧元素的分布较为均匀,铬含量与氧含量的变化趋势是相同的,当铬出现峰值时,对应的氧含量也出现峰值;微量的 Al、Ni 在工作层中的出现可能是残存于枪内的打底层粉末混入涂层中所导致。

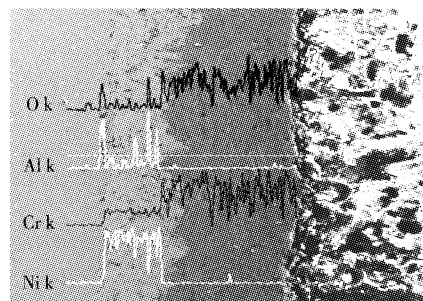


图 5 工作层线扫描分析

Figure 5 Composition analysis of bond coating by line-scan

3 结 论

通过对等离子喷涂 $\text{Cr}_2\text{O}_3-8\%\text{TiO}_2$ 涂层工艺参数的正交试验研究,可得出以下结论:

- 1) 影响工作层结合强度的参数主次关系为:喷涂距离 > 电流 > 辅气流量 > 主气流量。
- 2) 工作层正交优化参数为:电流 800A、喷涂距离 130mm、主气流量 67.1L/min、辅气流量 27.2L/min。工艺优化后的涂层组织致密均匀,涂层结合强度达到 29.2MPa,显微硬度为 2 528 HV,孔隙率为 3.80%,涂层各方面性能均比优化前有了较大幅度的提高。
- 3) 打底层对缓解 $\text{Cr}_2\text{O}_3-8\%\text{TiO}_2$ 涂层与基体之间的内应力有很大作用,采用优化参数在基体上直接喷涂工作层,涂层的结合强度为 15.0MPa,而在打底层上喷涂 $\text{Cr}_2\text{O}_3-8\%\text{TiO}_2$ 涂层时,结合强度达到 29.2MPa,提高了近 1 倍。

[参 考 文 献]

- [1] 邓世均. 热喷涂高性能陶瓷涂层[J]. 材料保护, 1999, 32(1): 1-3
- [2] 吴承康. 我国等离子体工艺研究进展[J]. 物理, 1999, 28(7): 388-393
- [3] 彭坤, 工腾, 诸小丽. 等离子喷涂陶瓷复材的性能和应用及其发展[J]. 昆明理工大学学报, 2001, 26(2): 41-45

(下转第 53 页)

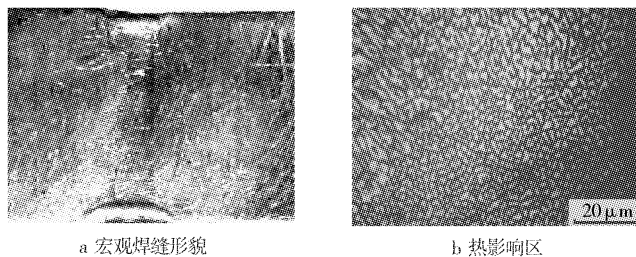
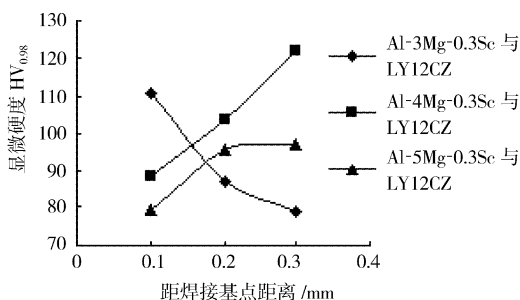


图 1 Al-4Mg-0.3Sc 与 LY12CZ 激光对焊后的形貌

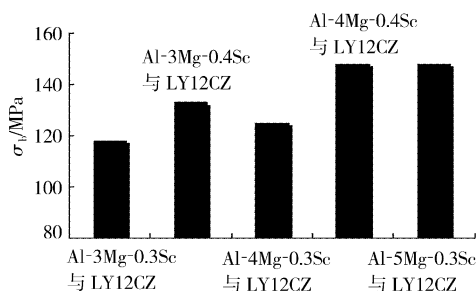
Figure 1 Microstructure of Al-4Mg-0.3Sc and LY12CZ steel by laser welding

2.2 机械性能及分析

图 2a、图 2b 分别为 Al-Mg-Sc 合金与 LY12CZ 激光对焊后的显微硬度(扫描速度为 3mm/s, 激光焊接功率为 570W)及拉伸强度(扫描速度为 2mm/s, 激光焊接功率为 570W)。由图 2a 可以看出, 在 Al-4Mg-0.3Sc 与 LY12CZ 的焊接中, 焊缝中心由于金属熔化, 硬度较低; 热影响区内由于晶粒细化, 距离焊缝中心越远, 硬度越高。在 Al-3Mg-0.3Sc 与 LY12CZ 的焊接和 Al-5Mg-0.3Sc 与 LY12CZ 的焊接中, 热影响区硬度提高不够明显甚至降低, 这可能与焊接工艺有关。由图 2b 可以看出, 当扫描速度为 2mm/s, 激光焊接功率为 570W 时, 钪的含量为 0.3%, 增加镁的含量, 抗拉强度不断增加; 镁的含量为 4% 时, 增加钪的含量, 拉伸强度也随之增加。



a 激光对焊后的硬度分布曲线



b 激光对焊后的拉伸强度

图 2 Al-Mg-Sc 合金与 LY12CZ 激光对焊后的机械性能

Figure 2 Mechanical property of Al-Mg-Sc and LY12CZ by laser welding

镁元素不仅在铝合金中有很强的固溶度, 并且在沉淀过程中能析出均匀、弥散的共格或半共格过渡相, 这些都能在基体中形成很强的应变场, 从而改变合金的强度和硬度; 同时, 还存在其它微量元素也能与镁一起形成强化能力很强而且很硬的金属间化合物, 例如 Mg_2Si 和 Al_2CuMg 等。钪是铝合金有效的晶粒细化剂, 在铝镁合金凝固过程中形成的初生 Al_3Sc 颗粒可细化铸态合金的晶粒, 抑制结晶和晶粒长大。

2.3 腐蚀测试

本试验中腐蚀时间为 30d, 每 6 天为一个周期更换新的腐蚀液, 腐蚀液为新鲜海水, 同时用电天平测量质量并观察微观组织。第 30 天发现 Al-Mg-Sc 合金与 LY12CZ 激光对焊试样的质量基本未发生变化, 而 LY12CZ 激光对焊试样表面出现了腐蚀坑。沿海区域机场的空气湿度以及酸碱环境比较接近海洋上空的大气环境, 而本试验是将经过激光焊接的试样一半浸泡在天然海水当中, 一半暴露在大气中进行, 经过激光对焊的 Al-Mg-Sc 合金与 LY12CZ 可以适应沿海地区的腐蚀环境。

3 结 论

激光焊接是一种优良的焊接方式, 除了快速成型以外, 还可以细化处理区域的晶粒, 从而提高焊接件的拉伸强度和硬度。镁和钪的加入能显著提高铝合金的机械性能和抗腐蚀性能。

在本试验 Al-4Mg-0.3Sc 与 LY12CZ 的激光焊接中, 当速度为 3mm/s, 功率为 570W 时, 硬度达到 122.1HV_{0.05}; Al-4Mg-0.4Sc 与 LY12CZ 的激光焊接中, 当速度为 2mm/s, 功率为 570W 时, 拉伸强度达到 148MPa。

[参 考 文 献]

- [1] 戴达煌, 周克崧, 袁镇海. 现代材料表面技术科学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004. 159-161
- [2] 魏化凯. 激光焊接技术在飞机结构损伤抢修中的应用[J]. 轻合金加工技术, 2005, 33(4): 47-50
- [3] (上接第 41 页)
- [4] Gu Y W. Functionally graded ZrO_2 -NiCrAlY coatings prepared by plasma spraying pre-mixed spheroidized powders [J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 96: 305-312
- [5] Xiang Xinhua. Fabrication and microstructure of ZrO_2 /NiCrAlY graded coating by plasma spraying [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 88: 66-69
- [6] Pei Y. Laserm cladding of ZrO_2 -(Ni alloy) comositw coating [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 81: 131-135
- [7] 阎洪. 金属表面处理新技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996. 157-164
- [8] 王娜, 王全胜, 王富耻. 等离子喷涂 ZrO_2 热障涂层工艺参数优化设计[J]. 中国表面工程, 2004, 17(3): 13-16
- [9] Martin Friisa, Christer Perssona, Jan Wigrenb. Influence of particle in-flight characteristics on the microstructure of atmospheric plasma sprayed yttria stabilized ZrO_2 [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, (4): 115-127
- [10] 段忠清. 等离子喷涂 Cr_2O_3 -8TiO₂ 涂层参数优化及残余应力研究 [D]. 南京: 河海大学, 2007. 32-34
- [11] Lugscheider E, Barimani C, Eckert P, et al. Modeling of the APS plasma spray process [J]. Computational Materials Science, 1996, (7): 109-114
- [12] 张铁茂, 丁建国. 试验设计与数据处理[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1990. 17-23
- [13] 徐小荣, 潘春旭. ZrO_2 陶瓷-金属梯度热障涂层的显微结构特征 [J]. 材料科学与工艺, 2003, 11(1): 68-72