

专题——热喷涂技术研究及应用

Al₂O₃ 对等离子喷涂 Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ 复合陶瓷涂层性能影响研究

贾碧^{1,2}, 潘复生¹, 陈春江², 徐榕², 江寒梅², 王如转², 邸永江²

(1.重庆大学, 重庆 400030; 2.重庆科技学院, 重庆 401331)

摘要: **目的** 研究 Al₂O₃ 添加量对 Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ 四元复合陶瓷涂层性能的影响。**方法** 采用等离子喷涂技术在油气管道 X80 管线钢基体表面制备出具有不同 Al₂O₃ 含量的四元复合陶瓷涂层。另外, 为探究基体温度对涂层性能的影响, 所有涂层均在等离子喷枪预热及室温的两种基体上制备。所制涂层的气孔率、硬度、结合力及电化学腐蚀性能分别采用煮沸称重法、维氏硬度计、划痕仪、电化学工作站进行检测, 并用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 分析不同 Al₂O₃ 含量涂层的物相组成和形貌特征, 研究 Al₂O₃ 含量对涂层各性能的影响。**结果** 随着 Al₂O₃ 含量的增加, Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ 四元复合陶瓷涂层的气孔率呈现先降低后增加的趋势, 相对应的四元复合陶瓷涂层的结合力、维氏硬度则先增加后降低。当 Al₂O₃ 质量分数为 60% 时, 四元复合陶瓷涂层的性能最优, 气孔率为 3.6%, 硬度为 824.6HV, 结合力为 53.8 N。电化学腐蚀测试表明, Al₂O₃ 能增强涂层的耐腐蚀性能, Al₂O₃ 质量分数为 60% 时, 涂层自腐蚀电位最高, 为 -0.28 V。另外, 在基体预热和不预热条件下, 所制涂层性能随 Al₂O₃ 含量的变化一致, 但是基体预热比不预热更有利于涂层性能的提高。**结论** Al₂O₃ 的添加不仅能够有效降低涂层 Cr 含量, 还能显著提升四元复合陶瓷涂层的各项性能, 特别是耐腐蚀性。此外, 等离子喷涂前对基体进行预热, 有利于涂层性能提高。

关键词: 等离子喷涂; X80 管线钢; Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂; 陶瓷涂层; 微观组织; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)08-0055-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.08.007

Effect of Al₂O₃ on Properties of Plasma Sprayed Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ Composite Ceramic Coating

JIA Bi^{1,2}, PAN Fu-sheng¹, CHEN Chun-jiang², XU Rong², JIANG Han-mei²,
WANG Ru-zhuan², DI Yong-jiang²

(1.Chongqing University, Chongqing 400030, China; 2.Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of Al₂O₃ on the properties of Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ quaternary composite

收稿日期: 2019-11-06; 修订日期: 2020-07-22

Received: 2019-11-06; Revised: 2020-07-22

基金项目: 国家自然科学基金 (11972100); 重庆市技术创新与应用发展专项 (cstc2019jscx-fxydX0075)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (11972100), Chongqing Special Project of Technology Innovation and Application Development (cstc2019jscx-fxydX0075)

作者简介: 贾碧 (1964—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为超强、耐磨、防腐陶瓷及涂层。邮箱: 18696617359@163.com

Biography: JIA Bi (1964—), Female, Doctor, Professor, Research focus: super-strength, wear-resistant, corrosion-resistant ceramics and coatings. E-mail: 18696617359@163.com

引文格式: 贾碧, 潘复生, 陈春江, 等. Al₂O₃ 对等离子喷涂 Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ 复合陶瓷涂层性能影响研究[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 55-62.

JIA Bi, PAN Fu-sheng, CHEN Chun-jiang, et al. Effect of Al₂O₃ on properties of plasma sprayed Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ composite ceramic coating[J]. Surface technology, 2020, 49(8): 55-62.

ceramic coating. The composite ceramic coatings with different Al_2O_3 contents were deposited on the surface of X80 pipeline steel by plasma spraying. In addition, all coatings were prepared on preheated and unpreheated substrates to show the effect of substrate temperature on the coating properties. Then, the porosity, hardness, adhesion and electrochemical corrosion performance of the coatings were measured by boiling weighing method, Vickers hardness tester, scratch tester and electrochemical workstation, respectively. The phase composition and morphology characteristics of the coatings with different Al_2O_3 contents were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The effects of substrate temperature and Al_2O_3 content on the coating properties were studied. With the increase of Al_2O_3 content, the porosity of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ quaternary composite ceramic coating decreased firstly and then increased, while the adhesion and dimensional hardness of the corresponding quaternary composite ceramic coating increased firstly and then decreased. When Al_2O_3 mass fraction was 60%, the performance of the quaternary composite ceramic coating was the best, with porosity of 3.6%, hardness of 824.6HV and adhesion of 53.8 N. The electrochemical corrosion test showed that the corrosion resistance of the coating was improved by Al_2O_3 . When Al_2O_3 mass fraction was 60%, the self corrosion potential of the coating was the highest, -0.28 V. In addition, under the preheating and unpreheating conditions, the properties of the coating varied with the Al_2O_3 content, but preheating was more beneficial to improving the coating properties than unpreheating. The addition of Al_2O_3 can not only effectively reduce the Cr content of the coating, but also significantly improve the properties of the quaternary composite ceramic coating, especially the corrosion resistance. In addition, the substrate should be preheated before plasma spraying, which is beneficial to improving the coating properties.

KEY WORDS: plasma spraying; X80 pipeline steel; $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$; ceramic coating; microstructure; corrosion resistance

石油及其相关产物在工业发展中占有重要地位,石油也因此被称为“工业的血液”。石油的运输依赖于公路、铁路、航空及石油管道等运输方式,其中油气输运管道因建设周期短,运输成本低,安全系数高,连续高效、无污染,可穿过各种区域,占地量小,转运环节少等原因,已成为目前应用最为广泛的石油及相关工业产物的输运方式之一。优异的管道质量是保证油气输运安全可靠的前提。目前常用的输运管道多为金属管材,为提高管道的耐腐蚀性及抗磨损性能,常采用有机涂层防护、电化学保护技术、添加缓蚀剂与合理的防腐抗磨等工艺设计,其中有机涂层(如二/三层聚乙烯 PE、二/三层聚丙烯 PP、环氧粉末、聚氨酯)+缓蚀剂(如咪唑啉)是最经济、直接、普遍的管道防腐方法。但有机涂层易变质老化,电化学保护需建立较多电流基站,缓蚀剂难以除净。基于以上问题,进一步探索改善或改变油气管道的防护工艺与措施,提供简单环保、成本低廉、效果可靠、便于维护的防护途径,是一项具有重要理论和现实意义的研究工作。

热喷涂技术^[1-5]是一种将熔化或半熔融状态的喷涂材料,通过高速气流使其雾化喷射至零件表面的表面改性方法。通过热喷涂技术能够制备出优于基体性能的表面功能涂层,可赋予材料表面耐腐蚀、耐磨损、抗高温氧化、抗疲劳等优异性能。等离子喷涂技术作为热喷涂技术的一种,因具有焰流温度高、基体热影响小、涂层平整、厚度可控、孔隙率低、杂质含量少、喷涂参数可优化、喷涂材料种类广等优点,成为制备高熔点涂层材料最常用的工艺。将高性能陶瓷作为喷

涂材料,采用等离子喷涂技术将金属材料的韧性与陶瓷材料的抗腐蚀性、耐磨性、高硬度、强绝热、低线膨胀系数、无污染性等优点相结合,可满足设备及其部件在苛刻条件下的使用。近年来,该技术逐渐应用于石油工程领域,在机械装备与设备器件的修复、强化、防护方面取得了良好的效果^[6]。

目前主要采用以高含量 Cr_2O_3 为主要成分的单一、两组元或三组元陶瓷涂层进行管道表面改性,如 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 等复合陶瓷涂层材料等^[7-13]。 Cr_2O_3 与 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等陶瓷涂层材料复合化的设计,有效提升了单组元陶瓷涂层材料的致密度、力学性能及其应用稳定性^[7-13]。但是 Cr_2O_3 陶瓷材料存在价格相对昂贵的问题,且会对生态环境造成污染。当前,如何降低涂层成本和铬含量成为了亟需解决的问题。此外,研究表明,在 Al_2O_3 陶瓷涂层材料中添加 SiO_2 能够使材料晶粒更加均匀化,并在晶粒间形成连续玻璃质,抑制裂纹形成,阻碍裂纹扩展等^[14]。结合文献[7-14]的研究结果可知, Cr_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 与 Al_2O_3 四种材料的两两组合或三三组合,可以制备出具有更加优异性能的复合陶瓷涂层^[7-14]。因此,本论文尝试制备 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 四组元复合陶瓷涂层材料,以进一步降低涂层中的 Cr_2O_3 含量及其成本。基于此,同时考虑到 Al_2O_3 材料的优异性能及其低成本性^[15-16],本论文在保持 TiO_2 和 SiO_2 含量一定的情况下,研究了不同 Al_2O_3 含量的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 四组元复合陶瓷涂层材料的微观结构、力学性能与电化学腐蚀性能及其影响机制,探索了部分 Al_2O_3 取代 Cr_2O_3 的可能性,为油气管道

防护涂层的多样化研究奠定了一定的实验基础。

1 试验

1.1 Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ 陶瓷复合涂层制备

本论文采用 X80 管线钢板材作为喷涂基体, 线切割尺寸为 40 mm×24 mm×6 mm, 对喷面除锈、除油, 并采用 24 号刚玉砂进行喷砂处理。为保证涂层与金属基体的结合力, 采用 NiCoCrAlY 合金粉末为中间层, 粉体粒度为 45~96 μm。

涂层原料采用锦州市金江喷涂材料有限公司生产的 Cr₂O₃、TiO₂、Al₂O₃、SiO₂ 四种氧化物陶瓷粉末, 粉体粒度均为 15~45 μm。按表 1 所示配比, 分别称取并配制四组元复合陶瓷粉末, 总质量 700 g。然后将复合粉末用“V”型搅拌器(西南技术工程研究所)进行分散混合 4 h。将分散均匀的四组元陶瓷复合粉末置于立式鼓风干燥箱(HHG-9240B 型)中, 在 65 ℃ 下干燥 30 min, 并自然冷却至室温备用。利用进口等离子喷涂设备(9MC Plasma Control Unit)进行喷涂, 主气为 Ar, 辅气为 H₂。复合粉末被加热至熔化或熔融状态, 在等离子高速焰流的曳引下, 加速撞击到基体表面, 并沉积形成涂层, 喷涂参数如表 2 所示。

表 1 Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ 复合陶瓷粉末组成
Tab.1 Composition of Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ composite ceramic powder

Sample	wt. %			
	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	66	8	20	6
2	46	8	40	6
3	26	8	60	6
4	6	8	80	6

表 2 等离子喷涂参数
Tab.2 Plasma spraying parameters

Parameters coating	Middle layer NiCoCrAlY	Ceramic layer
Main gas flow/(L·h ⁻¹)	80	80
Auxiliary gas flow/(L·h ⁻¹)	120	150
Spray power/kW	30	27
Powder feeding rate/(g·h ⁻¹)	500	500
Spray distance/mm	80	140

1.2 涂层结构形貌测试

用 X 射线衍射仪(智能转靶 SmartLab-9, 日本)对涂层物相组成进行分析。采用扫描电子显微镜(FSEM, 日本)观测涂层的微观形貌结构。

1.3 涂层性能测试

将涂层试样放入盛有无水乙醇的烧杯中, 浸泡

15 min 后, 超声波清洗 5 min, 再用丙酮试剂擦拭干净, 并放置在干燥箱中干燥。本文采用煮沸称重法检测试样气孔率。涂层硬度采用 452SVD 型维氏硬度计进行测试。涂层的结合力用 RST 型划痕测试仪进行测试。涂层的耐腐蚀性能采用电化学腐蚀法测定, 用电化学工作站(CHI660E)测试涂层塔菲尔曲线, 以 3.5%NaCl 溶液作为腐蚀介质, 以待测试样为工作电极, 铂电极、饱和甘汞电极分别为辅助电极与参比电极, 电压测试范围为-0.6~0.1 V, 扫描速度为 1.0 mV/s。

2 结果及分析

2.1 Al₂O₃ 含量对 Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ 陶瓷涂层物相组成的影响

图 1 为不同 Al₂O₃ 含量的 Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ 陶瓷涂层的 XRD 图。从图中可以看到, 随着 Al₂O₃ 含量的增加, Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ 陶瓷涂层中 Al₂O₃ 的特征峰强度越来越强, 而 Cr₂O₃ 的特征峰强度则越来越弱。这是由于特征峰的强度与物质的含量相关^[17], 因此随着复合陶瓷中 Al₂O₃ 所占质量增大, 其特征峰也随之增强。由于 TiO₂ 和 SiO₂ 的含量不变, 因此其特征峰强度没有明显变化。另外, Cr₂O₃、TiO₂、Al₂O₃、SiO₂ 的特征峰均存在于各样品中, 表明四组分复合粉末经等离子喷涂后, 形成的涂层组成均匀。但是当 Al₂O₃ 质量分数增加至 80% 后, 可以看到样品中出现了 Al₂TiO₅ 新相。

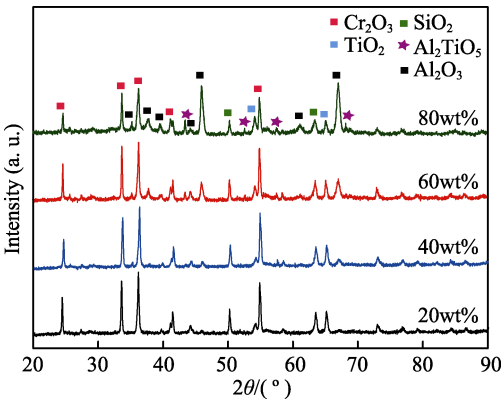


图 1 不同 Al₂O₃ 含量的 Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ 陶瓷涂层的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ composite ceramic coatings with different contents of Al₂O₃

2.2 Al₂O₃ 含量对 Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ 陶瓷涂层形貌的影响

不同 Al₂O₃ 含量的 Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ 陶瓷涂层的形貌如图 2 所示。由图可见, 在添加 20%、40%、80%Al₂O₃ 的 Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ 陶瓷涂层材料的 SEM 图像中, 皆发现了气孔或裂纹等缺陷, 尤其是

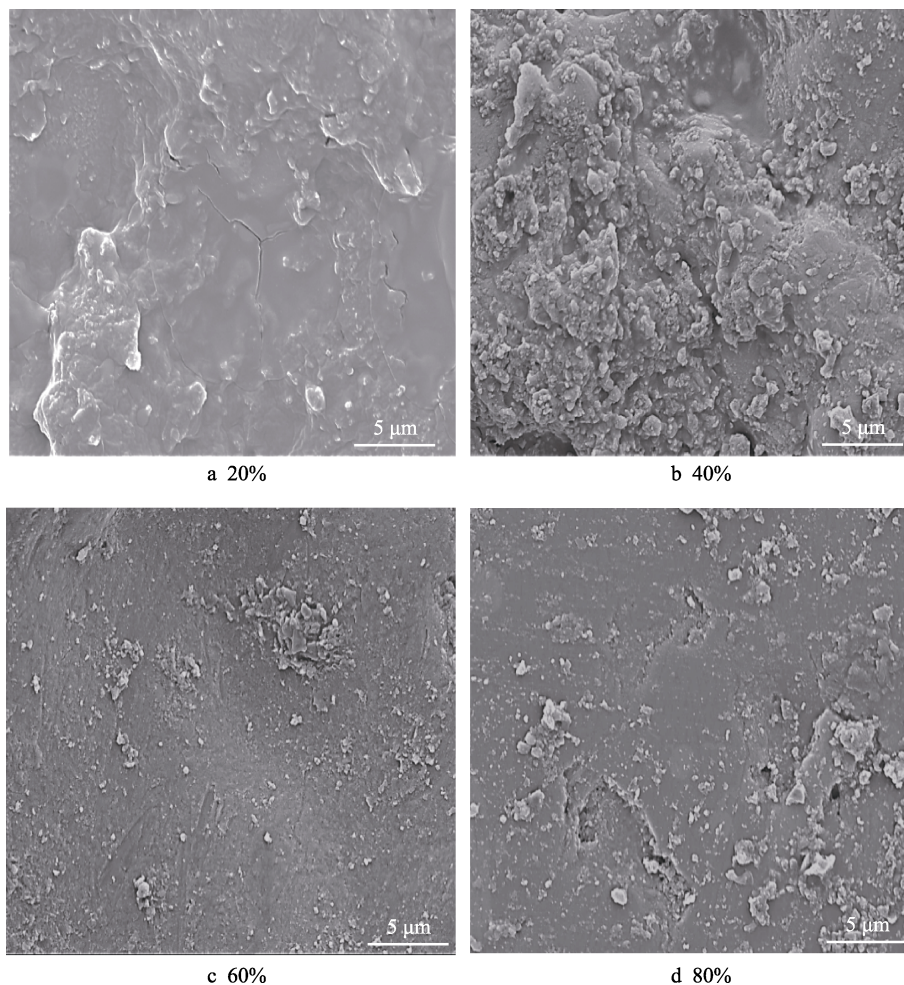


图2 不同 Al_2O_3 含量的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 陶瓷涂层的 SEM 图

Fig.2 SEM images of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ composite ceramic coatings with different contents of Al_2O_3

80% Al_2O_3 的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 陶瓷涂层材料(图 2d)更加明显。而在添加 60% Al_2O_3 的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 陶瓷涂层材料的 SEM 图像中,没有发现明显的气孔或裂纹等缺陷。

2.3 Al_2O_3 含量对 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 陶瓷涂层气孔率的影响

图 3 为基体预热及基体室温(不预热)条件下对应不同 Al_2O_3 含量的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合陶瓷涂层材料的气孔率。从图中可以看出,基体不预热条件下制备的陶瓷涂层材料的气孔率介于 4.7%~6.4%之间,基体预热条件下制备的复合陶瓷涂层材料的气孔率介于 3.6%~5.8%之间,均在常见的等离子喷涂陶瓷涂层材料的气孔率范围^[18],且基体预热条件下制备的复合陶瓷涂层材料的气孔率明显低于基体室温条件下制备的陶瓷涂层材料,这说明基体预热有利于陶瓷涂层的附着^[19]。值得注意的是,不论基体预热与否,复合陶瓷涂层材料的气孔率均随着 Al_2O_3 含量的增加,先降低后升高,这表明 Al_2O_3 含量对复合陶瓷涂层的气孔率有显著影响。当 Al_2O_3 含量增加至 60%时,复合陶瓷涂层的气孔率最低,为 3.6%。这是因

为 Al_2O_3 含量较低时,陶瓷复合粉末中 Cr_2O_3 的含量较多,而 Cr_2O_3 的熔点高于 Al_2O_3 的熔点,因此复合粉末的熔点较高,在进行等离子喷涂时, Cr_2O_3 可能会出现不完全熔融或夹杂生粉的现象,在高速撞向基体的过程中,容易出现回弹,并撞击后续粒子,从而降低粒子沉积效率,基于基体表面的扁平化铺展弱,粒子间的不完全填充及涂层材料的骤冷收缩,使涂层材料留存较多孔隙,造成气孔率高。而随着 Al_2O_3 含量的不断增加, Cr_2O_3 的含量不断减少,复合粉末的熔点也不断下降,在进行等离子喷涂时,粒子的不完全熔融或夹杂生粉的现象减轻,当高热的熔融粒子撞向基体时,能快速铺展开,后续粒子撞向基体时便能依次堆叠。这样使形成的涂层微观结构更加致密均匀,由外界气体或粒子状态带来的气孔减少,从而使得复合陶瓷涂层材料的气孔率不断降低。但当 Al_2O_3 质量分数为 80%时,涂层的气孔率上升。根据 XRD 测试结果可知,此时陶瓷复合粉末中 Al_2O_3 的含量过多,在等离子喷涂时,部分 Al_2O_3 转变成 Al_2TiO_5 , Al_2TiO_5 具有极低的热膨胀系数^[20],在材料制备过程中,更容易因两相间热不匹配产生的过大热应力而产生微裂纹等缺陷,会导致涂层材料的微缺陷增多(从

图 2d 可以看出), 引起涂层材料致密度的下降, 进而导致本文的陶瓷复合涂层材料的气孔率上升。

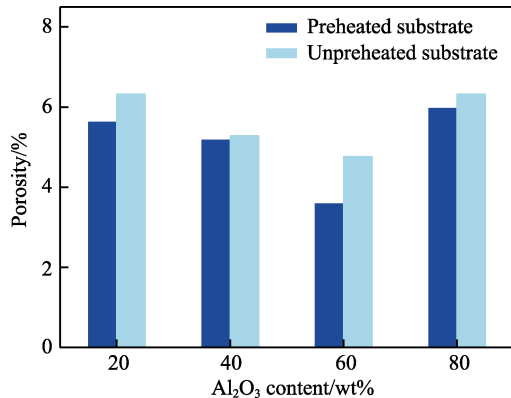


图 3 不同 Al_2O_3 含量的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合陶瓷涂层的气孔率

Fig.3 Porosity of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ composite ceramic coatings with different Al_2O_3 contents

2.4 Al_2O_3 含量对涂层材料硬度的影响

将涂层用于磨损工作环境中时, 其硬度与使用性能关系较为密切, 在一定程度上反映了涂层的耐磨损性。图 4 为 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合陶瓷涂层的维氏硬度随不同 Al_2O_3 含量的变化曲线。如图所示, 复合陶瓷涂层的维氏硬度介于 612.2~824.6HV 之间, 平均高于基体硬度的 2~4 倍, 可有效增强基体抵抗局部变形的能力。随着 Al_2O_3 含量的增加, 复合陶瓷涂层的维氏硬度不断增大, 当 Al_2O_3 质量分数增加至 60% 时, 涂层的维氏硬度达到最大, 为 824.6HV。这是因为 Al_2O_3 含量的增加促使复合陶瓷涂层气孔率降低。脆性材料硬度与弹性模量一般呈线性关系^[21], 而材料弹性模量随着气孔率的增加而降低(通过两者关系式(式 1)可知^[22]), 因此材料硬度随着气孔率的升高而降低。当 Al_2O_3 质量分数为 80% 时, 涂层材料气孔率升高, 硬度降低。另外, 从图中可以看出, 基体预热比

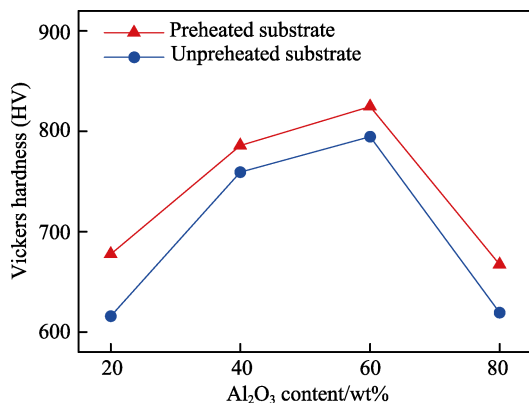


图 4 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合陶瓷涂层的维氏硬度随 Al_2O_3 含量的变化曲线

Fig.4 Curves of Vickers hardness of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ composite ceramic coatings with different Al_2O_3 contents

基体不预热时的涂层硬度高出 50~100HV。这表明基体预热更有利于复合陶瓷涂层硬度的提高。这是因为基体进行了等离子喷枪预热, 缩小了涂层与基体之间的温差, 高温粒子快速撞向基体时不会出现骤冷, 而是渐渐地完成熔滴的扁平化, 从而使粒子的重叠效果更佳, 气孔率更低, 故而涂层的硬度更高^[23]。

$$E = E_0 \left[\frac{4P(1-\nu^2) \left(1 + \frac{s}{R} \right)^3}{1 + \frac{\pi}{\pi}} \right]^{-1} \quad (1)$$

式中, E_0 为无孔材料弹性模量; ν 为泊松比; P 为气孔率; s 为缺陷尺寸; R 为晶粒尺寸。

2.5 Al_2O_3 含量对陶瓷涂层材料结合力的影响

结合力是衡量涂层质量好坏的重要指标之一, 结合力越大, 表明涂层附着基体的能力越强, 机械性能越好。图 5 为 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合陶瓷涂层结合力随 Al_2O_3 含量变化的曲线。从图中可以看出, 涂层的结合力介于 42.5~53.8 N 之间, 在常见的等离子喷涂陶瓷涂层的结合强度范围内^[24]。随着 Al_2O_3 含量的增加, 涂层的结合力呈现出先增大后减小的变化趋势。当 Al_2O_3 质量分数为 60% 时, 复合陶瓷涂层的结合力最大, 为 53.8 N, 这表明提高 Al_2O_3 的含量能有效提高复合涂层的结合力。此时复合陶瓷中 Cr_2O_3 的含量减少, 复合粉末的熔点降低, 在进行等离子喷涂时, 粒子可完全熔化, 高热的熔融粒子撞向基体时能有效平铺, 有助于后续粒子撞向基体时, 进行连接与堆积, 从而提高了与基体之间的机械铆合与扁平化连接, 进而提升了涂层的结合力, 使涂层不易脱落。但当 Al_2O_3 质量分数继续增加至 80% 时, 结合力下降了 17%。这一方面是由于此时体系中 Cr_2O_3 的含量较少, 复合陶瓷粉末的熔点过低, 不利于熔融粒子在基体表面快速铺展, 从而导致结合力下降。另一方面, 材料

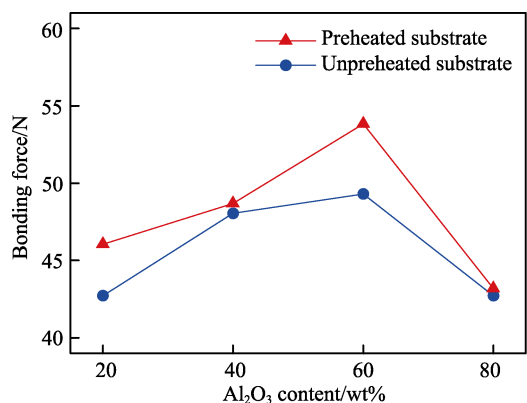


图 5 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合陶瓷涂层结合力随 Al_2O_3 含量变化的曲线

Fig.5 Curves of adhesion of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ composite ceramic coatings with different Al_2O_3 contents

微观结构中出现了更多的微孔、微裂纹等缺陷,这些缺陷尖端容易发生更为严重的应力集中现象,导致在服役环境下易发生缺陷的快速扩展,从而导致脱层等破坏行为,降低涂层材料结合力。此外,陶瓷涂层材料的结合力一般随着硬度的增加而增加^[25],因此结合力随着材料气孔率的增加而降低。

另外,从图5中还可以看出,在两种基体条件下,涂层结合力随 Al_2O_3 含量的变化趋势一致,但是基体预热条件下制备的涂层结合力高于基体不预热条件下制备的涂层。这是由于基体进行了等离子喷枪预热后,高温焰流粒子撞击基体时的热导率会减小,凝固潜热会增大,从而降低了对外的热传递,促使熔融粒子的凝固速度减小,这样其扁平化过程将优先于凝固过程发生,从而使得熔融粒子在凝固前能够变形充分,故熔融粒子的结合状态变好^[26-28],因此基体预热更有利于提高涂层结合力。

2.6 Al_2O_3 含量对陶瓷涂层材料电化学腐蚀性能的影响分析

耐腐蚀性常用于表征材料抵抗环境腐蚀强弱的能力,耐腐蚀性能越好,材料的使用寿命就越长^[29-31]。

因此除了研究涂层力学性能,耐腐蚀性也是涂层的重要性能之一。从前面的研究可以看到,随着 Al_2O_3 含量的变化,复合陶瓷的各项性能变化明显,这表明了 Al_2O_3 含量对于复合陶瓷涂层力学性能具有显著影响,因此有必要研究其对涂层耐腐蚀性的影响。

图6为不同 Al_2O_3 含量的复合陶瓷涂层的塔菲尔曲线。从图中可知,对于所有样品,基体预热比基体不预热条件下自腐蚀电位更正,这是因为基体预热增强了陶瓷涂层的结合力和硬度,因此基体预热更有利于涂层耐腐蚀性的提升。值得注意的是,随着 Al_2O_3 含量的增加,复合陶瓷涂层的自腐蚀电位不断提高。这是由于复合陶瓷涂层的气孔率降低,结合力增加,因此其自腐蚀电位也随之升高,表明添加 Al_2O_3 能显著降低陶瓷涂层的腐蚀热力学倾向,从而提高陶瓷复合涂层的耐腐蚀性^[32]。但是当 Al_2O_3 质量分数继续增加至80%时,复合陶瓷涂层的自腐蚀电位又下降。这是由于此时涂层结合力、硬度下降,特别是气孔率升高,因此会导致腐蚀介质沿孔隙进入涂层内部,腐蚀金属基体,进而造成涂层脱落失效,降低耐腐蚀性。另外,由于此时过量的 Al_2O_3 导致新相生成,这些非平衡相也会造成化学腐蚀^[33-34]。

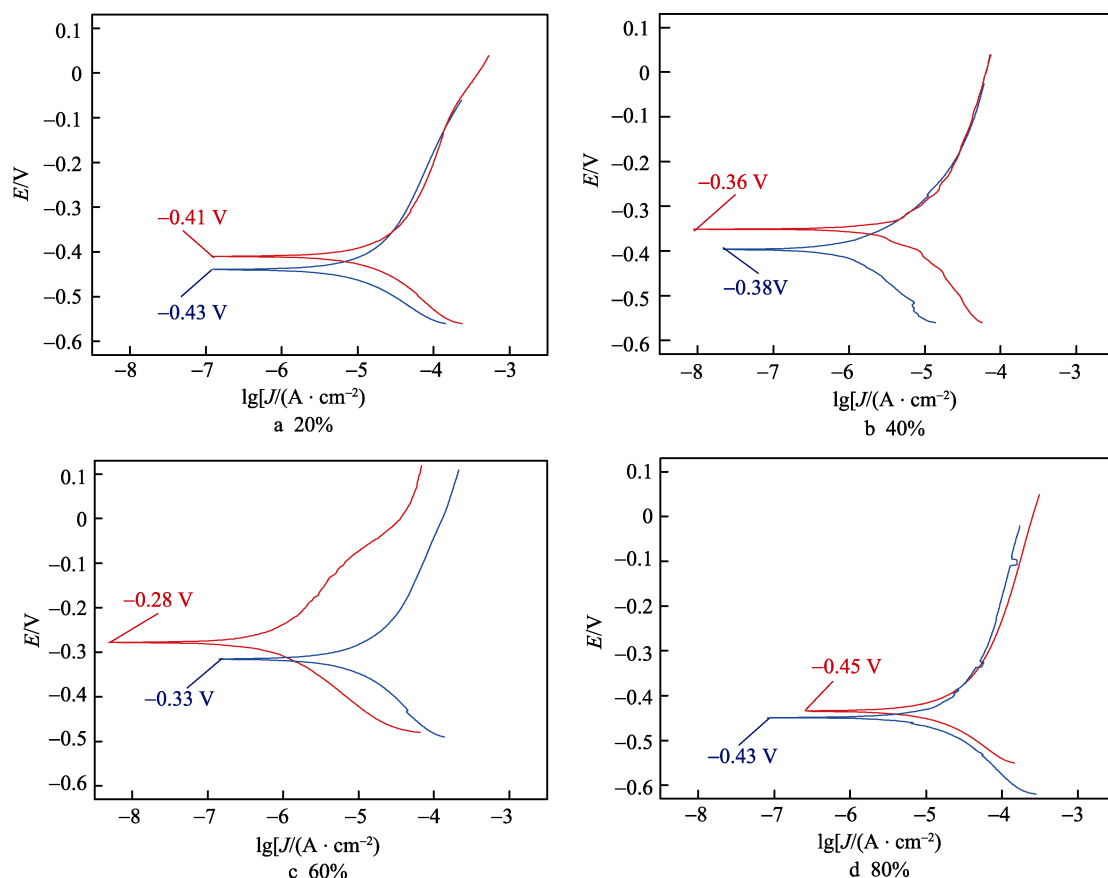


图6 不同 Al_2O_3 含量的复合陶瓷涂层的塔菲尔曲线

Fig.6 Tafel plot of composite ceramic coatings with different Al_2O_3 contents

综上,当 Al_2O_3 质量分数为60%时,复合陶瓷的耐腐蚀性能最优。为了展示四元涂层的优势,将所制备的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/8\%\text{TiO}_2/60\%\text{Al}_2\text{O}_3/6\%\text{SiO}_2$ 四元陶瓷涂层

与常见一元、二元、三元 Cr_2O_3 基等离子喷涂陶瓷涂层的耐腐蚀性进行了对比^[35-39],如表3中所示。从表中可以看出,所制涂层的自腐蚀电位最高,抗腐蚀性

表 3 Cr₂O₃/8%TiO₂/60%Al₂O₃/6%SiO₂ 复合陶瓷涂层与文献中不同组成陶瓷涂层的耐腐蚀性对比
Tab.3 Comparison of corrosion resistance between Cr₂O₃/8%TiO₂/60%Al₂O₃/6%SiO₂ composite ceramic coating and another ceramic coating with different composition in the literature

Ceramic coating composition	Preparation method	Corrosion potential/V	Reference
26%Cr ₂ O ₃ /8%TiO ₂ /60%Al ₂ O ₃ /6%SiO ₂	Plasma spray	-0.28	This paper
100%Cr ₂ O ₃	Plasma spray	-0.30	[36]
92%Cr ₂ O ₃ /8%TiO ₂	Plasma spray	-0.38	[23]
60%Al ₂ O ₃ /40%Cr ₂ O ₃	Plasma spray	-0.52	[38]
92%Cr ₂ O ₃ /3%TiO ₂ /5%SiO ₂	Plasma spray	-0.49	[39]
57%Al ₂ O ₃ /40%Cr ₂ O ₃ /3%CeO ₂	Acetylene flame spraying	-0.44	[40]

能优异，这说明添加 Al₂O₃ 的 Cr₂O₃ 基四元涂层不仅 Cr 含量低，而且耐腐蚀性高，能够满足油气管道服役环境对管道涂层质量的要求。

3 结论

本文系统地分析了不同 Al₂O₃ 含量对 Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ 陶瓷涂层材料的气孔率、硬度、结合力与电化学腐蚀性能的影响，探讨了涂层材料的气孔率、硬度、结合力与电化学性能的变化趋势及其影响机理，同时研究了基体预热和基体不预热条件下制备的不同 Cr₂O₃/TiO₂/Al₂O₃/SiO₂ 复合陶瓷涂层材料的性能。主要结论如下：

- 1) 随着 Al₂O₃ 含量的增加，涂层材料的气孔率呈现先降低后升高的变化趋势，硬度和结合力呈现先增大后减小的变化趋势。当 Al₂O₃ 质量分数为 60%时，四元复合陶瓷涂层的性能最优，气孔率为 3.6%，硬度为 824.6HV，结合力为 53.8 N。
- 2) 电化学腐蚀测试表明，添加 Al₂O₃ 能提高涂层材料的耐腐蚀性能，且当 Al₂O₃ 质量分数为 60%时，涂层自腐蚀电位最高，为-0.28 V，此时耐腐蚀性最佳。
- 3) 基体预热能够减小涂层材料与基体间的温差，有助于增强涂层材料的硬度、结合力与耐腐蚀性。

参考文献：

[1] ZAVAREH M A, SARHAN A A D M, KARIMZADEH R, et al. Analysis of corrosion protection behavior of Al₂O₃-TiO₂ oxide ceramic coating on carbon steel pipes for petroleum industry[J]. Ceramics international, 2018, 44(6): 5967-5975.

[2] 糜亮, 李水清, 丁毅, 等. 碳钢表面等离子喷涂 Cr₂O₃ 涂层及其耐腐蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2011(2): 113-115.

[3] 李水清, 糜亮, 丁毅, 等. Ni 对 Cr₂O₃ 涂层孔隙率及耐腐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2011(6): 8-10.

[4] 王引真, 孙永兴. 热喷涂技术在石油石化工业中的应

用与发展[J]. 石油工程建设, 2004(8): 1-5.

WANG Yin-zhen, SHUN Yong-xing. Application and development of thermal spray technology in petrochemical industry[J]. Petroleum engineering construction, 2004(8): 1-5.

[5] 陈林, 杨冠军, 李成新, 等. 热喷涂陶瓷涂层的耐磨应用及涂层结构调控方法[J]. 现代技术陶瓷, 2016, 37(1): 3-20.

CHEN Lin, YANG Guan-jun, LI Cheng-xin, et al. Thermally sprayed ceramic coatings for wear-resistant application and coating structure tailoring towards advanced wear-resistant coatings[J]. Advanced ceramic, 2016, 37(1): 3-20.

[6] ZAVAREH M A, SARHAN A A D M, RAZAK B B A, et al. Plasma thermal spray of ceramic oxide coating on carbon steel with enhanced wear and corrosion resistance for oil and gas applications[J]. Ceramics international, 2014, 40(9): 14267-14277.

[7] 任伟. 等离子喷涂 Cr₂O₃ 涂层的显微硬度及耐磨性能研究[J]. 热加工工艺, 2017, 46(22): 178-180.

REN Wei. Research on microhardness and wear resistance of plasma sprayed Cr₂O₃ coating[J]. Hot working technology, 2017, 46(22): 178-180.

[8] WANG Lan, FENG Ke-xing, YANG Liang, et al. The application of ceramic coatings in petroleum chemical and building industries[J]. International conference on material and environmental engineering, 2014, 2: 146-149.

[9] 郑志刚, 刘敏, 邓春明, 等. 离子喷涂 Al₂O₃ 涂层/GCr15 干摩擦磨损性能研究[J]. 材料研究与应用, 2009, 3(1): 55-59.

ZHENG Zhi-gang, LIU Min, DENG Chun-ming, et al. Dry wear behavior of plasma sprayed alumina coating against GCr15[J]. Material research and application, 2009, 3(1): 55-59.

[10] OU Xian, DENG Chang-guang, WANG Ri-chu, et al. Microstructure and wear resistance of Cr₂O₃ ceramic coatings sprayed by supersonic atmosphere plasma spraying[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2014, 12: 180-184.

[11] DHAKAR Balmukund, SCHATTERJEE Satyajit, SABIR-UDDIN Kazi. Linear reciprocating wear behaviour of plasma-sprayed Al₂O₃-Cr₂O₃ coatings at different loading and sliding conditions[J]. Indian academy of sciences, 2017, 10: 1763-1772.

[12] LI Shou-biao, XU Li-Kun, SHEN Cheng-jin, et al. Performance of erosion-resistant ceramic coatings deposited by plasma spraying[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2011, 6(3): 196-200.

[13] 李振铎, 吴朝军, 曾克里, 等. 等离子喷涂纳米结构 Cr₂O₃/5SiO₂/3TiO₂ 涂层性能研究[J]. 有色金属, 2007(1):

- 72-74.
LI Zhen-duo, WU Chao-jun, ZENG Ke-li, et al. Study on properties of plasma sprayed nanostructured $\text{Cr}_2\text{O}_3/5\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$ coating[J]. *Nonferrous metals*, 2007(1): 72-74.
- [14] 杨元政, 刘正义, 庄育智. 添加剂 SiO_2 在等离子喷涂陶瓷涂层及其激光重熔中的作用研究[J]. *中国激光*, 2000, 27(10): 947-952.
YANG Yuan-zheng, LIU Zheng-yi, ZHUANG Yu-zhi. Influences of additive SiO_2 in plasma sprayed ceramic coatings and subsequent laser remelting[J]. *Chinese journal of lasers*, 2000, 27(10): 947-952.
- [15] 安家财, 杜三明, 肖宏滨, 等. 等离子喷涂陶瓷耐磨涂层的研究进展[J]. *热加工工艺*, 2010, 24(39): 140-143.
AN Jia-cai, DU San-ming, XIAO Hong-bin, et al. Research status of plasma-sprayed ceramic wear-resistance coating[J]. *Hot working technology*, 2010, 24(39): 140-143.
- [16] LI Can, LIU Xiao-ping, ZHENG Qiang, et al. Improvement of tribological properties of plasma-sprayed Cr_2O_3 coatings by adding diamond powder[J]. *Chinese journal of vacuum science and technology*, 2016, 8: 873-879.
- [17] ZHANG Jing-jing, WANG Ze-hua, LIN Ping-hua, et al. Effect of sealing treatment on corrosion resistance of plasma sprayed $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}8\text{TiO}_2$ coating[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2011, 20(3): 700-705.
- [18] 何继宁, 阎殿然, 董艳春, 等. 等离子喷涂 Al_2O_3 与 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 涂层中的相变及涂层的耐腐蚀行为[J]. *金属热处理*, 2005(8): 50-52.
HE Ji-ning, YAN Dian-ran, DONG Yan-chun, et al. Phase transformation in plasma sprayed Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ coatings and their anti-corrosion behaviors[J]. *Heat treatment of metals*, 2005(8): 50-52.
- [19] HE Yan-ling, WANG Yin-zhen, WANG Wei-dong. An investigation on the corrosion resistance properties of Al_2O_3 and Cr_2O_3 ceramic sprayed coatings[J]. *Petroleum engineering construction*, 2000, 26(2): 6-8.
- [20] TERAOKI Ono, YOSUKE Sawai, MASAYUKI Ikimi. Acoustic emission studies of low thermal expansion aluminum-titanate ceramics strengthened by compounding mullite[J]. *Ceramics international*, 2007, 33(5): 879-882.
- [21] GREEN David. An introduction to the mechanical properties of ceramics[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [22] KRSTIC V D. Effect of microstructure on fracture of brittle materials: Unified approach[J]. *Theoretical and applied fracture mechanics*, 2006, 45: 212-226.
- [23] 陶翀, 王磊. 等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-NiCoCrAlYTa}$ 涂层的成分控制与组织性能研究[J]. *热加工工艺*, 2017, 46(8): 150-154.
TAO Chong, WANG Lei. Research on composition controlling and microstructure performance of plasma spraying $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{NiCoCrAlYTa}$ coating[J]. *Hot working technology*, 2017, 46(8): 150-154.
- [24] PANTELIS D I, SARAFOGLOU C I, PETSAS N P, et al. Tribological properties of atmospheric plasma sprayed Cr_2O_3 coatings: Effect of NiAl bond coating[J]. *Surface engineering*, 2017, 10: 201-208.
- [25] 林香祝, 陈仁悟, 薛玉娥. 硬质涂层的硬度及结合力的测试方法[J]. *真空科学与技术*, 1989, 3(9): 197-202.
LIN Xiang-zhu, CHEN Ren-wu, XUE Yu-e. Hardness and adhesion measurement of hard coatings[J]. *Vacuum science and technology*, 1989, 3(9): 197-202.
- [26] TIAN Xiao, JIA Ke-jun, ZHU Yan, et al. Wear mechanism of ceramics and the research status on wear degree evaluation method[J]. *Lubrication engineering*, 2012, 1: 105-109.
- [27] ZAVAREH M A, SARHAN A A D, RAZAK B, et al. Electrochemical characterizations of different ceramic composite coatings on carbon steel piping using high velocity oxy-fuel spray[J]. *Proceedings of the world congress on engineering and computer science*, 2014, 11(2): 958-966.
- [28] LI Li, HE Ding-yong, JIANG Jian-min, et al. Investigation on flattening behaviour of plasma sprayed NiAl particles on AZ31 magnesium alloy[J]. *Transactions of materials and heat treatment*, 2010, 6: 150-154.
- [29] WANG Zhen-kai. Research on corrosion resistance and anti-pollution performance of plasma spray ceramic coating[J]. *Explosion-proof electric machine*, 2010, 2: 37-40.
- [30] ZHAO Xue-bo, YAN Dian-ran, DONG Yan-chun, et al. Electrochemical corrosion resistance of TiN coatings by reactive plasma spraying after heat treatment[J]. *Transactions of materials and heat treatment*, 2012, 4: 121-126.
- [31] YANG Kai, ZHOU Xia-ming, LIU Chen-guang, et al. Sliding wear performance of plasma-sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ composite coatings against graphite under severe conditions[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2013, 22(7): 1154-1162.
- [32] 徐昌盛, 王海生, 周学杰, 等. 金属表面热喷涂陶瓷层的防腐性能研究现状与展望[J]. *材料保护*, 2011, 10(10): 59-61.
XU Chang-sheng, WANG Hai-sheng, ZHOU Xue-jie, et al. Current status of research and prospect of thermal sprayed corrosion resistant ceramic coating on metal matrix[J]. *Journal of materials protection*, 2011, 10(10): 59-61.
- [33] YANG Kai, FENG Jing-wei, ZHOU Xia-ming, et al. Microstructural characterization and strengthening-toughening mechanism of plasma-sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ composite coatings[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2012, 21(5): 1011-1024.
- [34] DHAKAR B, CHATTERJEE S C, SABIRUDDIN K. Linear reciprocating wear behaviour of plasma-sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ coatings at different loading and sliding conditions[J]. *Sādhanā*, 2017, 42(10): 1763-1772.
- [35] 陈春江, 贾碧, 徐榕. 管道等离子喷涂 Cr_2O_3 复合涂层及其耐蚀性能[J]. *云南化工*, 2018, 45(4): 85-87.
CHEN Chun-jiang, JIA Bi, XU Rong, et al. Plasma spray Cr_2O_3 composite coating and its corrosion resistance[J]. *Yunnan chemical technology*, 2018, 45(4): 85-87.
- [36] 陈春江, 贾碧, 王云飞, 等. 等离子喷涂 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 高温氧化物陶瓷复合涂层的微观组织及电化学性能[J]. *表面技术*, 2019, 48(9): 224-229.
CHEN Chun-jiang, JIA Bi, WANG Yun-fei, et al. Microstructure and electrochemical properties of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ high temperature oxide ceramic composite coating by plasma spraying[J]. *Surface technology*, 2019, 48(9): 224-229.
- [37] 王挺, 李建国, 李广东, 等. 纳米 CeO_2 对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 陶瓷涂层组织及性能的影响[J]. *兵器材料科学与工程*, 2008, 31(3): 51-54.
WANG Ting, LI Jian-guo, LI Guang-dong, et al. Effect of nanometer CeO_2 powder on the structure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ceramic coating[J]. *Ordnance material science and engineering*, 2008, 31(3): 51-54.
- [38] CHENG Xu-dong, PENG Sheng, ZHOU Ji-liang. Influence of TiO_2 nano particles on the resistance to corrosion and mechanism of Cr_2O_3 [J]. *Rare metal materials and engineering*, 2012, 41(1): 319-322.