

等离子喷涂纳米结构 AT13 基涂层工艺图的建立

张玉叶, 吴文贤, 李强, 陈进武, 吴敏生
(福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350108)

[摘要] 利用定量金相分析、显微硬度测试、压痕断裂试验、结合强度测试和摩擦磨损试验, 通过正交设计试验对等离子喷涂纳米结构 Al_2O_3 -13% TiO_2 (AT13) 基陶瓷涂层的工艺进行了优化。分析了工艺参数、微观结构、力学性能之间的关系, 提出了喷涂工艺图的建立方法, 建立了相应的三维关系图。通过该工艺图可确定各个性能最优的工艺参数范围。

[关键词] 等离子喷涂; 纳米结构 AT13; 陶瓷涂层; 工艺图

[中图分类号] TG174.442

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)02-0064-03

Development of Process Maps for Plasma Sprayed Nanostructured AT13-based Ceramic Coatings

ZHANG Yu-ye, WU Wen-xian, LI Qiang, CHEN Jin-wu, WU Min-sheng

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

[Abstract] By means of quantitative image analysis, microhardness test, indentation fracture test, adhesion strength test and wear resistance test, the process parameters of plasma sprayed nanostructured Al_2O_3 -13% TiO_2 (AT13)-based ceramic coatings were optimized by orthogonal design experiments. The relationships of process parameters, microstructure and mechanical properties were analyzed and further more, a method for establishment of process maps was presented, and the corresponding three-dimensional maps were established. And the range of the optimal process parameters can be easily predicted by these process maps.

[Key words] Plasma spraying; Nanostructured AT13; Ceramic coatings; Process map

0 引言

Al_2O_3 陶瓷因其资源丰富、价格低廉, 且其硬度高、摩擦因数低、化学稳定性好, 有着良好的耐磨损性能, 能够有效延长零部件的使用寿命, 多年来一直倍受国内外研究者的青睐^[1-6]。而 Al_2O_3 -13% TiO_2 (AT13) 基陶瓷涂层比单纯的 Al_2O_3 涂层具有更高的结合强度和致密度, 具有优异的耐磨、耐蚀、绝缘和精加工等综合性能, 喷涂后经激光重熔后, 能获得完全的 α - Al_2O_3 和 TiAl_2O_5 固溶体组织, 硬度极高, 耐蚀性极好^[7-8]。

等离子喷涂过程中, 影响涂层显微结构和性能的因素主要有 2 类: 撞击颗粒的特性和基体表面的条件。前者包括撞击时液滴的温度、速度和物理-化学状态(包括飞行中的氧化), 后者包括基体的温度、粗糙度、热性质、氧化状态等。而影响撞击颗粒特性的主要因素为喷涂工艺参数, 主要包括送粉速率、送粉载气流量和喷涂距离、电压、电流、主气流量、次气流量等。这些参数之间存在着交互作用, 若同时考虑这些参数的影响, 实现对喷涂过程的控制, 是一个非常巨大、困难的工作。因此, 本研究的目的之一就是探索能够直观反映喷涂工艺参数、涂层显微结构、

涂层性能之间相互关系的工艺图的建立方法, 通过建立工艺图确定各个性能对应的最佳喷涂工艺参数范围。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

喷涂基底材料为 Q235A 钢板。喷涂粉末材料为添加了纳米结构 ZrO_2 、 CeO_2 的纳米结构 Al_2O_3 -13% TiO_2 (AT13 基陶瓷) 团聚粉末, 粉末的 SEM 形貌图及 XRD 物相分析结果见图 1, 从图 1a 中可以看出喷涂粉末由纳米级粉末团聚而成。对其物相进行标定(图 1b), 其衍射峰具有宽化现象, 证明原始粉末为纳米级。

1.2 试验方法

利用正交试验设计法对喷涂工艺进行设计, 所得等离子喷涂工艺参数见表 1。

表 1 等离子喷涂工艺因素水平表

Table 1 Process parameters table of plasma spraying

水平	因 素		
	电压/V	电流/A	主气流量/(L·min ⁻¹)
1	65	550	45
2	60	530	40
3	70	570	50

利用 Philips XL30 ESEM 型扫描电镜对组织结构进行观察。

[收稿日期] 2007-11-22

[基金项目] 福建省科技厅科技计划重点项目(2005H031, 2003H024)

[作者简介] 张玉叶(1981-), 女, 山东潍坊人, 硕士, 主要从事等离子喷涂纳米结构涂层研究。

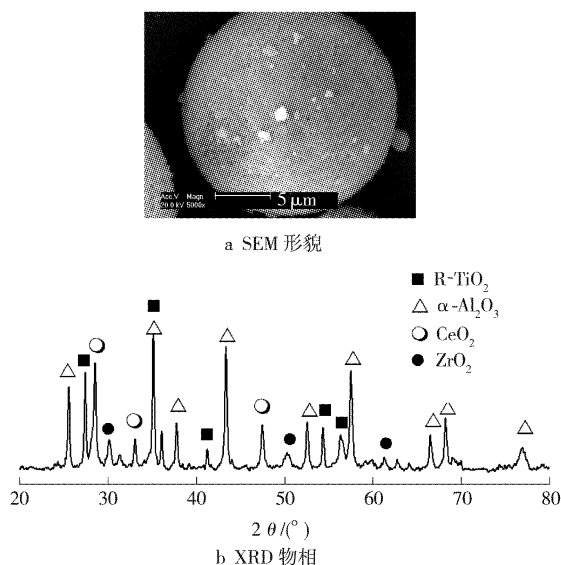


图 1 粉末的 SEM 形貌图及 XRD 物相图
Figure 1 SEM micrograph and X-ray diffraction patterns of nanostructured powders

利用 Photoshop 软件^[9]分析涂层中部分熔化区比例。用 Shimadzu XD-5A 型 X 射线衍射仪对粉末和涂层进行物相分析,采用 Cu K α 射线,扫描速度为 4°/min。利用 HV-10 型小负荷维氏硬度计进行涂层压痕断裂韧性试验,使用压头载荷 3kg,加载时间 20s,测量裂纹长度,取其倒数得断裂因子。采用 HXD-1000 显微硬度计进行硬度测试,载荷为 200g,加载时间为 15s。涂层与粘结层间抗拉结合强度根据国家标准 GB/T 8642-2002,使用 WAW-1000C 型微机控制电液伺服万能试验机进行拉伸,加载位移速度 0.5mm/min。采用块-环摩擦磨损方式,在 MM-200 型磨损试验机上进行干滑动摩擦磨损试验。

2 试验结果与讨论

2.1 试验结果

喷涂所得涂层的 SEM 形貌图以及 XRD 物相分析如图 2 所示(喷涂工艺为:电流 550A,主气流速 45L/min,电压 65V)。从图 2a 可以看出,涂层中存在双态分布,P 处为部分熔化半固态颗粒状结构,而 F 处为完全熔化层片状结构;从图 2b 可以看出,涂层中保留有因部分熔化而存留的 γ -Al $_2$ O $_3$,而添加物则因固溶为玻璃相未在图中出现。根据 1.2 中的方法对各工艺条件下得到的涂层进行分析,结果见表 2。

从表 2 中可以看出,喷涂所得涂层随着各个工艺参数的变化,变化规律并不是很明显,各个参数的影响交互作用,故需建立可以直观反应喷涂工艺、组织结构、性能的三维工艺图。

2.2 讨论

借助 Origin 软件来建立三维工艺图,如图 3 所示。以喷涂功率和主气流量的数据建立 X 轴和 Y 轴所组成的平面,以涂层的性能参数建立纵坐标 Z 轴。这 3 个坐标因素的数据在 Origin 中组成的工作表是一个 X、Y 数据没有排序的工作表,故选用随机网格方法(random XYZ)将数据转化为矩阵,选择 Correlation 网格方法得到轮廓图。之后,为调整网格激活矩阵,选用 Plot 中

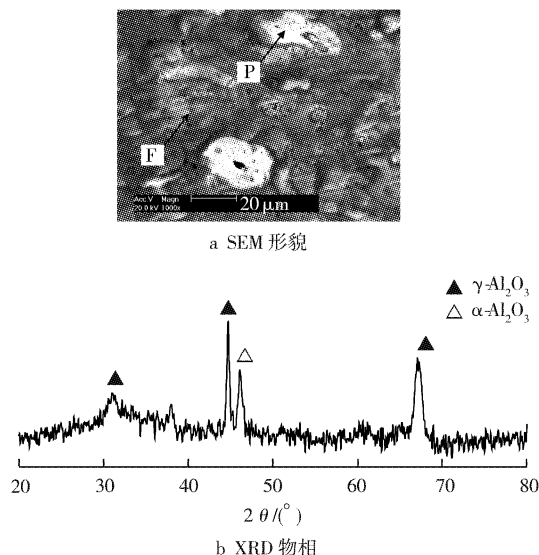


图 2 涂层的 SEM 形貌图及 XRD 物相图
Figure 2 SEM micrograph and X-ray diffraction patterns of coatings

表 2 正交设计工艺条件下喷涂所得涂层的组织结构与性能
Table 2 Microstructure and mechanical properties of coatings sprayed under different processes

工 艺	电 流	主气 流速	电 压	部分熔化 区比例 /%	硬度 均值 HV _{0.2}	断裂因子 /mm ⁻¹	结合强 度/MPa	平均磨损 量/mg
1	1	1	1	5.25	884.3	6.45	24.72	10.63
2	1	2	2	6.71	996.3	6.49	19.83	9.73
3	1	3	3	6.66	1 020.05	8.85	26.58	10.77
4	2	1	2	8.12	1 044.85	16.13	21.83	10.07
5	2	2	3	5.87	1 051.9	8.85	25.57	8.77
6	2	3	1	5.40	985.3	9.43	17.71	7.47
7	3	1	3	4.15	1 025.85	10.20	28.43	10.77
8	3	2	1	6.26	1 004.15	7.87	25.23	8.3
9	3	3	2	8.02	1 061.85	12.35	18.83	8.8

的 3D Color Map Surface 创建三维图表。对创建好的图表可通过数据细节(Plot Detail)来改变图表的颜色水平值。

选用 15 个颜色水平值,填充色从黑色渐变到白灰色。其中,黑色对应了纵坐标中涂层性能的最小值范围,白灰色则对应性能的最大值范围,由黑到白灰的渐变颜色所对应的性能坐标值依次增大。图中黑色的线为轮廓线,它可以确定纵坐标所表示的涂层性能在对应的水平坐标平面内的取值范围。白色的线对应的是等高线,表示该线所对应的纵坐标水平在同一高度,两条相邻的等高线之间的间距越宽,说明对应于该等高线所确立的工艺参数范围内的性能变化幅度越小,反之亦然。

从图 3 可以看出,同一涂层性能可以在不同的参数范围内取得。涂层中部分熔化区比例随功率增大呈降低趋势,随主气流速的增大呈先降低后增大趋势。断裂因子随部分熔化区比例的降低而呈降低趋势,而涂层硬度的变化趋势与断裂因子的变化趋势相似。结合强度则随部分熔化区比例的降低呈增大趋势,这是因为部分熔化区涂层组织相对不致密,降低了涂层的结合强度。磨损失重随部分熔化区比例的增大而降低,也就是说,

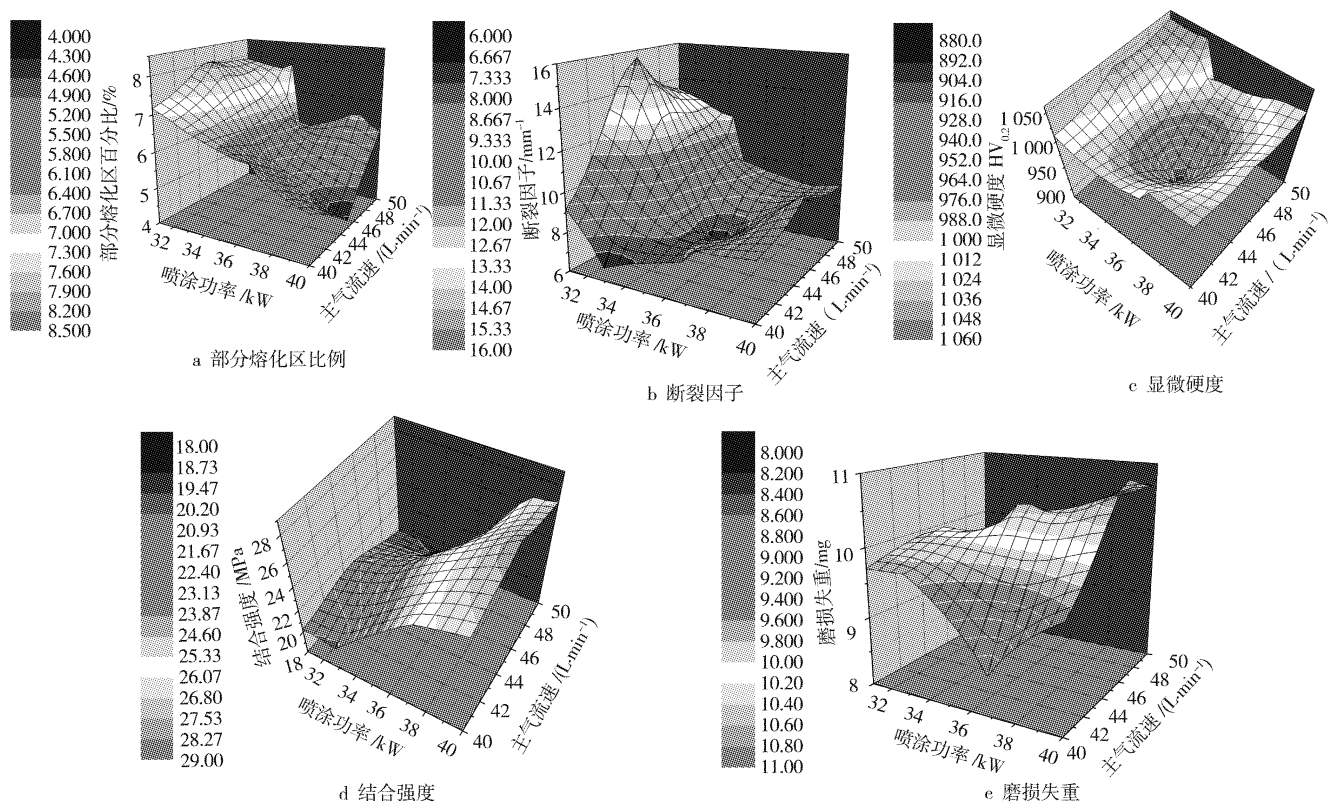


图3 组织结构或性能与喷涂功率、主气流量三者之间的关系图

Figure 3 Process maps of microstructure/mechanical properties, sprayed power and primary gas flow rate

部分熔化区比例越高,涂层耐磨损性越高,这是因为部分熔化区有利于涂层磨损过程中的应力释放。

俯视图3所示各性能工艺图,可以得到各性能最优的工艺参数范围,如表3所示。综合考虑涂层中断裂因子、显微硬度以及耐磨损性能,得到涂层性能最优的工艺参数范围:喷涂功率31~33kW,主气流速48~50L/min。该范围为本试验中最小喷涂功率以及最大主气流速范围,也是涂层中部分熔化区比例最大的范围,说明部分熔化区的比例越大,涂层各项性能相对也越好。但该范围内涂层的结合强度相对较差,所以需要考虑涂层最差喷涂工艺参数范围:喷涂功率35~36kW,主气流速45~47L/min。综合分析后得到以上性能最优的喷涂工艺参数范围:喷涂功率38~40kW,主气流速40~42L/min或48~50L/min。

表3 各性能对应的最优工艺参数范围

Table 3 Range of parameters with best properties

性能	断裂因子	显微硬度	结合强度	耐磨性
最佳性能	喷涂功率/kW	31~34	37~40*	38~40
	主气流速/(L·min ⁻¹)	42~50	31~33	48~50
最差性能	喷涂功率/kW	35~37	34~38	31~35
	主气流速/(L·min ⁻¹)	42~47	42~48	45~48

注: *表示喷涂功率与主气流速相对应。

从以上分析可以看出,通过该三维工艺图可以直观得到涂层中工艺参数对组织结构、力学性能的影响规律,并且可以通过

其趋势分析各个性能要求的最优工艺参数范围,对制定喷涂工艺具有指导性作用。

3 结论

1) 利用 Origin 软件建立了工艺参数、涂层显微结构、涂层性能之间相互关系的三维工艺图。

2) 通过建立的工艺图可直观得到三者之间的变化规律,并可按照性能要求确定最优工艺参数范围。

3) 通过综合比较各性能,确定涂层最优喷涂参数范围为:喷涂功率38~40kW,主气流速40~42L/min或48~50L/min。

[参考文献]

- [1] Ozkan S. Effect of some parameters on microstructure and hardness of alumina coatings prepared by the air plasma spraying process[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 190: 388-393
- [2] Tomaszka R, Pawlowska L, Zdanowskib J, et al. Microstructural transformations of TiO₂, Al₂O₃ + 13TiO₂ and Al₂O₃ + 40TiO₂ at plasma spraying and laser engraving[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 185: 137-149
- [3] Goberman D, Sohn Y H, Shaw L, et al. Microstructure development of Al₂O₃-13%TiO₂ plasma sprayed coatings derived from nanocrystalline powders[J]. Acta Materialia, 2002, 50: 1 141-1 152
- [4] Jordan E H, Gell M, Sohn Y J, et al. Fabrication and evaluation of

(下转第80页)

3 传动轴花键的焊补修复

修复表面的洁净质量直接影响着焊补的修复质量,因而对于需要焊补修复的部位,修复前需进行表面的预处理。鉴于传动轴质量、体积不大,为了表面预处理方便,采用整轴清洗、修复表面局部喷砂的方法进行表面预处理。先用工业汽油全面清洗传动轴上的油污,然后使用模数为 1:1 ~ 1:3 (水玻璃分子式: $m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, 模数为 $m:n$) 的水玻璃溶液再次清洗去除油脂^[1]。

清洗后的传动轴架空放置,并用氧乙炔火焰割枪对需修复的表面及其周边进行均匀烘烤。为防止表面氧化,使用中性焰进行烘烤,温度控制在 150℃ 以内,烘烤时间 3 ~ 5min。

待表面彻底干燥后,立刻对需焊补的表面进行喷砂处理,彻底清除修复表面的异物。喷砂处理后的表面达到反光均匀,显现出金属本色即可。

表面预处理完成后,要在 2h 内对需焊补的表面进行焊补作业。根据传动轴的材质及其工况要求,选用 EDPCrMnSi-15 (D207) 型号的低氢焊条作为焊补的材料。为了减少热变性及热应力的影响,在焊补时要采用短焊道、小电流、花键槽内轴线方向对称焊、焊后立即锤击焊层等方法^[2]。一条花键槽焊完后,在圆周对称方向再焊接另一条花键槽,以避免周单侧过度受热变形。

焊补工艺如下:

- 1) 在花键齿槽中心位置作上标记,便于焊补后机械加工。
- 2) 将传动轴整体均匀加热,升温速度控制在 60 ~ 80℃/h,预热温度达到 200℃ 即可。传动轴出炉后,可用保温材料覆盖上,只露出焊接部位。
- 3) 采用手工焊,焊接材料直流反接,焊接电流为 80 ~ 90A,电弧电压为 23 ~ 25V。
- 4) 花键轴焊补部位采用花键槽双侧焊的方法,无须将花键槽堆焊满,这样可以尽量减少焊接的热影响,同时可以节省材料和工时。同一花键的双侧焊接交错进行,可以较好地控制变形。
- 5) 焊接结束后,将传动轴均匀加热到 300℃,而后缓冷,以去除应力。

焊补完成后的传动轴进行机械加工,达到花键的工作尺寸。

4 轴承安装部位的电弧喷涂修复

电弧喷涂修复前同样需要对修复部位进行预处理,其方法同前(不用进行喷砂),预处理表面的尺寸向两端各延长 100mm

即可。对预处理后的轴承安装表面进行车削加工,直至消除划痕。车削后的传动轴强度会有所减弱,因而车削尺寸要严格控制,车削后的柱体直径最大缩小量不得超过柱体工作尺寸的 3%,以确保传动轴直径尺寸减小后其各项强度指标仍在强度的宽裕度之内。

车削时不能使用冷却液,车削前要使用水玻璃擦拭车刀、卡盘及使用的工装,以免产生加工表面的污染。轴肩部位要车出 R 为 1.5mm 的过度圆角,便于涂层结合。测量车削后的柱体直径,应确保喷涂的涂层在达到工作尺寸以后,仍保持有不小于 0.3mm 的涂层厚度。

车削后,表面形成有细微螺纹的均匀粗糙面,为保证预处理面的活性,必须在 2h 之内进行涂层的制备。为了提高涂层的结合强度,喷涂前表面需预热,预热可采用中性氧乙炔火焰,预热温度控制在 150℃ 以内,预热要均匀,时间要短,只要预热表面达到预热温度即可进行喷涂作业。传动轴车削加工后,可直接在车床上进行喷涂作业,这样可以省工省时,同时提高下一步的机械加工精度。

根据传动轴的工况条件,选用具有良好耐磨性的 3Cr13 为涂层制备材料^[2]。丝材直径为 3mm,喷涂电压为 36V,喷涂电流为 200A,喷涂距离 150mm,雾化压缩空气压力 0.6MPa。压缩空气需进行脱油、脱水处理后方可使用。

电弧喷涂时,传动轴相对电弧喷枪要匀速转动,转动的线速度控制在 40mm/min 左右,喷涂作业时喷枪匀速沿传动轴轴线运动,运动的速度以一次喷涂涂层厚度在 30 ~ 50μm 之内为宜。喷涂时要特别注意电弧喷枪刚打开时,不能对着喷涂的工件表面,以防止电弧引燃时产生的飞溅物污染被喷涂表面,同时,喷涂过程要连续进行。

喷涂的涂层不宜过厚,通常保证加工余量在 0.6mm 以内即可。涂层制备完成后,缓慢冷却传动轴。冷却后对修复部位进行车削和磨削加工,加工到工作尺寸后,要仔细检查涂层是否有开裂和脱落,检查合格后便可重新安装使用。

采用焊补和电弧喷涂方法修复传动轴,其所需费用不及更换新曲轴费用的 1/2,修复后的传动轴经一年的工作运转,效果良好。

[参 考 文 献]

- [1] 李国英,毕顺. 表面工程手册[M]. 北京:机械工业出版社,2001. 1-4
- [2] 徐滨士. 表面工程与维修[M]. 北京:机械工业出版社,1996. 262-267
- [7] 王海军. 热喷涂实用技术[M]. 北京:国防工业出版社,2006. 30-31
- [8] 汤文博,孙玉福,陶玲. 等离子喷涂 Al_2O_3 陶瓷涂层的冲蚀磨损特性[J]. 表面技术, 2002, 31(4): 15-17
- [9] 浦红,杨峥,陈斌. 用计算机图形软件定量分析 SEM 图像[J]. 物理测试, 2004, (1): 30-32

(上接第 66 页)

- plasma sprayed nanostructured alumina-titania coatings with superior properties[J]. Materials Science & Engineering, 2001, A301:80-89
- [5] 冯拉俊,惠博,梁天权. 等离子喷涂 $\text{NiAl-Al}_2\text{O}_3$ 梯度陶瓷涂层的性能研究[J]. 表面技术, 2005, 34(2): 15-17
 - [6] 肖正伟,曾振欧,赵国鹏. 纳米 TiO_2 涂层在低碳钢上的防腐性能[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(12): 33-35