

AZ31B 镁合金表面 SHS 反应热喷涂陶瓷涂层研究

时海芳, 李松湖, 魏丽凤, 刘艳梅

(辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000)

[摘 要] 为了改善 AZ31B 耐磨、耐蚀性, 采用 Al_2O_3 87% (质量分数, 后同) 及 TiO_2 13% (即 Al_2O_3 -13% TiO_2) 作为陶瓷骨料。在其中加入 Al/CuO 铝热剂, 采用普通氧乙炔火焰喷涂技术在 AZ31B 镁合金上制备陶瓷涂层。主要研究了铝热剂中 Al 和 CuO 比例及铝热剂与陶瓷骨料比例, 对陶瓷涂层的组成和性能的影响。实验表明: 在铝热剂组分配比为 $m(\text{Al}):m(\text{CuO})=3:1$; $m(\text{陶瓷骨料}):m(\text{铝热剂})=1:1$ 时, 陶瓷涂层耐磨性和耐蚀性有了显著的提高。

[关键词] AZ31B; 复相陶瓷涂层; 最佳配比; 耐磨性; 耐蚀性

[中图分类号] TG174.453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)05-0011-04

Research on SHS Thermal Spray Coating Ceramics on Surface of Magnesium Alloy

SHI Hai-fang, LI Song-hu, WEI Li-feng, LIU Yan-mei

(College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

[Abstract] Using ceramic aggregate Al_2O_3 -13% TiO_2 and thermite (Al-CuO), Al_2O_3 -based multiphase ceramic coating on AZ31B are prepared by SHS thermal spray, which is in order to improve the problem of the AZ31B that is bad in the wear resistance and corrosion resistance. The research focuses on the effects of the change of the proportion of Al to CuO in thermite and thermite to ceramic aggregate on coating's components and performance. The result shows that the wear resistance and corrosion resistance of coating are increased significantly when the proportion of Al to CuO in thermite and thermite to ceramic aggregate are 3:1 and 1:1.

[Key words] AZ31B; multiphase ceramic coating; best proportion; wear resistance; corrosion resistance

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 陶瓷涂层具有耐磨、耐蚀、耐热、绝缘等优良性能, 是一种广泛使用的表面防护涂层, 故用来解决镁合金耐磨、耐蚀、耐热性差等问题。而用普通氧乙炔火焰热喷涂方法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 陶瓷涂层, 由于其热源温度相对较低, 加之陶瓷粉末熔点较高, 难以完全熔化, 所得涂层结合强度较差, 孔隙率较高, 于是出现把传统氧乙炔火焰热喷涂技术与自蔓延高温合成 SHS (Self Propagating High Temperature Synthesis) 原理相结合, 在喷涂材料中加入铝热剂作为第二热源, 有利于喷涂时促进硬质相的熔化, 以便获得性能良好的陶瓷涂层, 称之为 SHS 反应热喷涂^[1-2]。目前, SHS 反应热喷涂在钢基体上应用比较多^[3-4], 但用在镁合金基体上, 文献中少有报道。

笔者采用普通氧乙炔火焰喷涂技术以 Al/CuO 型铝热剂为燃烧体系, 基于它们之间的铝热反应, 在镁合金 AZ31B 表面制备 Al_2O_3 基复相陶瓷涂层, 并研究了

喷涂粉末各组分之间的最佳配比和所制涂层的性能。

1 实验

1.1 材料及喷涂工艺

基体为镁合金 AZ31B, 试样规格为 20 mm × 20 mm × 7 mm。选用了组成为 Al_2O_3 -13% TiO_2 的复合陶瓷骨料, 铝热剂为 Al/CuO。在自蔓延合成反应时, 加入一定量的 SiO_2 可以优化涂层性能^[5], 因此在本次实验中加入适量 SiO_2 。实验采用在研钵中机械混合的方法制备喷涂粉末, 所用药品都是在市场上可以买到的化学药品。

对喷涂粉末进行造粒处理, 使其组分密集, 以便反应能更有效地进行。以聚合度 1 400~1 700 的聚乙烯醇(PVA)的 7% 水溶液为粘结剂, 粉末与粘结剂质量比 5:1^[6]。造粒顺序: 铝热剂—铝热剂+陶瓷骨料—

复合粉末。

喷涂采用喷枪为 QT-E2000-7/h 型火焰喷枪, 气体压力为: 氧气 0.8~0.9 MPa, 乙炔 0.08~0.09 MPa, 喷距 15~20 cm, 喷射角度 70°~90°^[7]。

喷涂工艺路线: 基体脱脂净化(丙酮、乙醇)—喷砂粗化—喷涂 Ni/Al 过渡层—预热—喷涂工作层—200℃保温 1 h—随炉冷。其中, 基体脱脂净化所用丙酮和无水乙醇是市场购买的普通化学试剂, 喷涂 Ni/Al 过渡层工艺同喷涂工作层工艺相同。

1.2 涂层性能测试

将试样在 400℃, 500℃箱式电阻炉中, 恒温加热 10 min, 然后取出迅速淬入室水中, 如此循环进行, 用循环次数表征涂层的抗热震性和结合强度; 用浮力法测试涂层孔隙率以评定其致密性。

磨粒磨损实验在 ML-10 型实验机上进行, 磨损规范: 磨损行程 80 mm、转速 6 r/min、载荷 0.2 kg、对磨材料 800 目水磨砂纸。黏着磨损实验在 M-200 型磨损实验机上进行。黏着干磨损实验规范: 载荷 30 kg, 加载时间为 10 min, 摩擦轮半径为 19 mm, 转速为 360 r/min, 对磨材料为渗碳合金钢(60~65HRC); 黏着油磨损实验规范: 载荷 40 kg, 加载时间为 15 min, 转速为 360 r/min, 对磨材料为渗碳合金钢(60~65HRC)。将各试样在质量分数为 3.5% 的醋酸溶液中浸泡, 每隔 10 min 称量一次, 用失重评定其耐蚀性。

用日本岛津 SSX-550 型扫描电镜对不同温度形成的陶瓷涂层截面形貌进行观察, 日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪对涂层进行物相分析。

2 结果及分析

2.1 SHS 反应热喷涂材料配比分析

2.1.1 铝热剂组分配比

为了确定铝热剂中 Al 和 CuO 配比, 先将陶瓷骨料和铝热剂之间的质量比确定为 1:1。很多文献中都提到按 Al 和 CuO 的化学反应摩尔比(折算成质量比为 1:4)进行配制, 而使金属相 Al 稍过量, 但对于 Al 过量的程度说法不一。笔者认为两者的配比仍应根据其反应程度而定, 最佳效果是两者能够在喷涂过程中恰好完全反应, 或使少量的 Al 有剩余。为此, 对不同铝热剂配比的试样利用热震实验(400℃)来筛选最佳铝热剂配比。实验结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 随着铝热剂中 Al 比例的增大, 涂层的质量先变好, 后变坏, 当 $m(\text{Al}):m(\text{CuO})=3:1$ 时, 涂层的质量达到最好。Al 的含量过少或过多, 都会使铝热剂反应不充分, 铝热效

表 1 不同铝热剂组分配比的 SHS 反应喷涂层热震性能
Tab.1 The shock performance of SHS reaction spray coating with thermite of different compositions

$m(\text{Al}):m(\text{CuO})$ 热震次数		涂层外观质量
1:4	4~5	组织疏松, 表面呈黑色且附着很厚一层熔渣, 有时会自行脱落。
1:2	15~17	组织仍很疏松, 表面颜色暗淡仍附有一层熔渣, 边角处时有脱落。
1:1	24~25	致密性有所提高, 表面颜色黑中略微透黄, 表面仍附有少量熔渣。
2:1	35~36	致密性良好, 表面比较洁净。
3:1	37~40	表面颜色变为深黑灰色且洁净有光泽, 致密性达到最好。
4:1	33~35	表面呈黑灰色, 上有零星金属瘤出现。
5:1	24~26	表面变为黑蓝色, 组织开始变疏松。

应不明显, 涂层的结合能力下降。而且 Al 过少, 过量的 CuO 还会使组织疏松, 降低涂层的外观质量和性能; Al 过多, 又会降低陶瓷在涂层中的主导地位, 会大大地降低涂层的耐磨性能。其中实验所制取的粉末在 150~250 目之间, 此范围也是最适合 Al/CuO 系反应热喷涂的粒度范围^[8]。

2.1.2 铝热剂与陶瓷骨料之间的配比

陶瓷骨料与铝热剂之间的配比依然对所制涂层的性能有很大的影响。为此, 选择铝热剂的组分配比为 $m(\text{Al}):m(\text{CuO})=3:1$, 做了一系列的陶瓷骨料与铝热剂之间不同配比的试样。通过热震实验(500℃), 结合其外观质量来判断陶瓷涂层质量的好坏, 并得出本实验条件下铝热剂与陶瓷骨料的最佳配比。实验结果如表 2 所示, 其中: 组次 1 为陶瓷骨料; 组次 2 为 $m(\text{陶瓷骨料}):m(\text{铝热剂})=3:1$; 组次 3 为 $m(\text{陶瓷骨料}):m(\text{铝热剂})=1:1$; 组次 4 为 $m(\text{陶瓷骨料}):m(\text{铝热剂})=1:3$; 组次 5 为铝热剂。

表 2 不同陶瓷骨料与铝热剂配比的 SHS 反应喷涂层热震性能
Tab.2 The shock performance of SHS reaction spray coating with different aggregate and composition thermite

组次	热震次数	涂层外观质量
1	22~27	涂层超过 3/4 脱落。
2	24~28	涂层大面积鼓泡且超过 3/4 脱落。
3	30~37	涂层外观正常。
4	18~22	涂层大部分裂开, 超过 3/4 脱落。
5	13~20	涂层大面积鼓泡, 超过 3/4 脱落。

根据表 2 可知, 当陶瓷骨料与铝热剂的质量比是 1:1 时, 涂层的耐热冲击性能最好。铝热剂过多或者过少都会大大地影响涂层的性能。主要是因为铝热剂

的加入是提供第 2 热源,使陶瓷骨料能够充分地熔化,这样形成均匀并堆积密集的涂层。铝热剂过多,粉末团聚不彻底,喷涂时粒子在空中的飞行时间不同,就会有过量的 Al 和 CuO 不能充分熔化,这样就会在涂层的表面形成过多的浮粉,且 Al 元素过多会大大地影响涂层的耐磨性能,制备的涂层中如 CuO 过多则会出现涂层组织疏松,降低其外观质量和性能,这样就会大大影响涂层的各种性能。铝热剂过少,喷涂时火焰温度不高,粉末不能充分熔化,依然会影响涂层的各种性能。故陶瓷骨料与铝热剂的最佳质量比为 1:1。

综合以上实验数据可知,最佳的喷涂粉末为:陶瓷骨料为 Al_2O_3 -13% TiO_2 ;铝热剂为 $m(\text{Al}):m(\text{CuO})=3:1$; $m(\text{陶瓷骨料}):m(\text{铝热剂})=1:1$ 。

2.2 涂层组织形貌分析

SHS 反应热喷涂陶瓷涂层和普通热喷涂陶瓷涂层(陶瓷骨料为 Al_2O_3 -13% TiO_2 ,不添加铝热剂)的组织形貌图见图 1 和图 2,X 射线衍射分析图分别见图 3 和图 4。

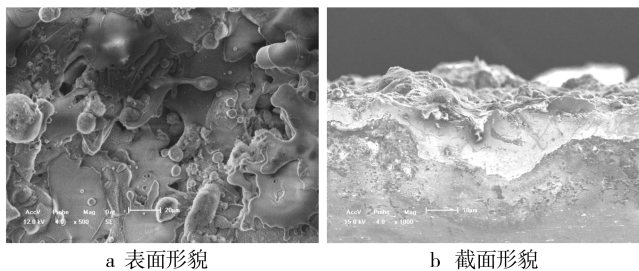


图 1 SHS 反应热喷涂陶瓷涂层组织形貌(SEM)

Fig. 1 SEM morphology of the SHS reaction ceramic coating

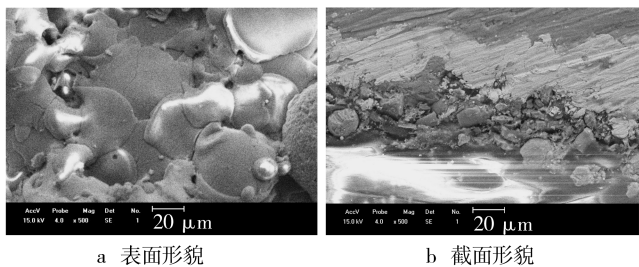


图 2 普通热喷涂陶瓷涂层组织形貌(SEM)

Fig. 2 SEM morphology of the ordinary micro-ceramic coating

由图 1a 可见,在 AZ31B 表面形成了一由层状结构排列密集的离子晶体 Al_2O_3 “骨架”和 TiO_2 粒子组成的均匀密实的陶瓷涂层,孔隙很少。从图 2a 可知,普通热喷涂陶瓷涂层还有很大的陶瓷粒子没有完全熔化,熔化的是铝粒子,这些都可以从图 2b 中看出,普通热喷涂陶瓷涂层的粒子是简单的堆积,没有完全熔化,与基体之间的分界线也是相当的明显。由图 1b 可见,涂层与基体之间界限非常模糊,没有裂纹产生,且呈现出一定的冶金结合。由于陶瓷骨料(Al_2O_3 -13% TiO_2)的熔点比较高,用常规火焰喷涂的手段很难使

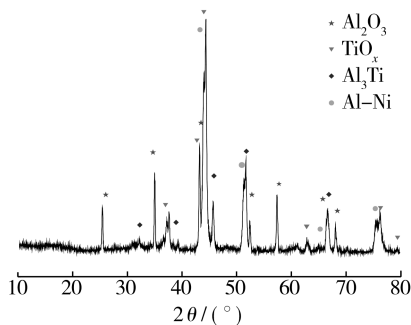


图 3 普通热喷涂陶瓷涂层 X 射线物相分析结果(XRD)

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the ordinary ceramic coating

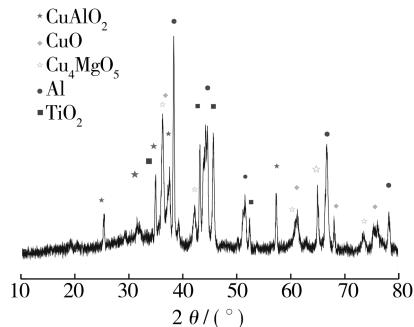


图 4 SHS 反应热喷涂陶瓷涂层 X 射线物相分析结果(XRD)

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of the SHS reaction ceramic coating

其完全熔化,所以用常规的火焰喷涂手段在 AZ31B 上面制得的陶瓷涂层可能只是一简单涂覆,很难与基体出现很紧密的结合。在该试验中引入 Al/CuO 铝热剂,并对喷涂粉末进行复合处理,使 Al/CuO 铝热剂均匀包裹在陶瓷骨料中。由于 Al/CuO 在高温情况下反应会放出大量的热从而使陶瓷骨料(Al_2O_3 -13% TiO_2)充分熔化,在 AZ31B 表面形成一均匀、密集、孔隙很少的陶瓷涂层,故 SHS 反应热喷涂涂层的孔隙率是 15.15%,普通热喷涂涂层的孔隙率是 18.84%。实验中加入的 SiO_2 在高温情况下会形成玻璃态物质,从而在一定的程度是降低熔点并且优化涂层的性能。

从图 3 可知,在普通热喷涂陶瓷涂层中有 Al_3Ti 等新的物相产生,这是由于普通热喷涂的温度不够高,陶瓷骨料只是内部之间发生反应,没有足够高的温度与基体之间发生冶金反应。从图 4 可知,在 SHS 反应热喷涂陶瓷涂层中产生了新的物相 Cu_4MgO_5 和 CuAlO_2 ,说明陶瓷骨料与基体之间发生了一定的化学反应,表明 SHS 反应热喷涂陶瓷涂层与基体之间有一定的化学结合而不是普通热喷涂陶瓷涂层简单的物理结合。

2.3 涂层抗磨损性能分析

AZ31B 基体和两种陶瓷涂层的抗磨损性能见表 3 所示。表 3 的数据为相对耐磨性,无单位。

表 3 陶瓷涂层抗磨损性能
Tab.3 The wear performance of coatings

试样	AZ31B	普通热喷涂陶瓷涂层	SHS 反应热喷涂陶瓷涂层
抗黏着干磨损	1.00	1.76	3.32
抗黏着油磨损	1.00	1.67	6.04
抗磨粒磨损	1.00	3.60	6.48

普通热喷涂由于火焰温度不够高,不能使陶瓷骨料足够充分地熔化,这样就会有未熔的陶瓷骨料颗粒在涂层表面,具有较大的孔隙。而 SHS 反应热喷涂是由于有铝热剂的引入作为第二热源,这样就使陶瓷骨料有足够的温度熔化,从而形成致密的、均匀的陶瓷涂层,且涂层与基体之间也会出现一定的冶金结合,这样就提高了涂层的耐磨性。

2.4 涂层耐蚀性能

将 1.2 节测试所得到的相应数据对各涂层试样绘制腐蚀曲线图,见图 5 所示。

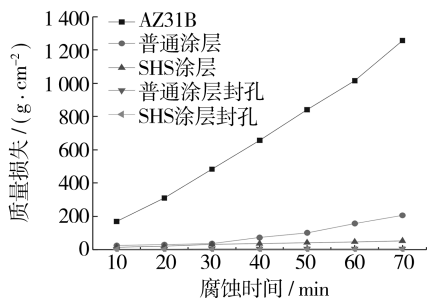


图 5 醋酸溶液腐蚀失重曲线

Fig. 5 Weight loose curves of samples in acetate solution

根据图 5 可知,AZ31B 基体的腐蚀速率远远大于其它涂层试样,使得涂层的腐蚀曲线在相同的坐标下难以标定。SHS 反应热喷涂涂层的耐腐蚀性相对于基体提高了 24.37 倍,相对于普通热喷涂陶瓷涂层来说提高了 18.28 倍,但对于封孔的试样来说,提高的倍数则更高。涂层腐蚀的主要原因,是由于涂层存在着孔隙,腐蚀液容易进入试样内部,形成腐蚀电池,进行腐蚀。对于 SHS 涂层,用聚氨酯清漆封孔,可使涂层孔隙率降低为零,阻止腐蚀介质透过涂层孔隙形成穿孔腐蚀,同时还会使涂层与基体之间不能构成腐蚀电池,因此耐蚀性达到最好。

3 结论

- 1) SHS 反应热喷涂粉末的最佳组分为:
陶瓷骨料(Al_2O_3 -13% TiO_2);
铝热剂组分配比为 $m(\text{Al}):m(\text{CuO})=3:1$;
 $m(\text{陶瓷骨料}):m(\text{铝热剂})=1:1$ 。
- 2) 用 SHS 反应热喷涂可以在 AZ31B 表面制得

以 Al_2O_3 为主的复相陶瓷涂层,并且产生了新的物相 Cu_4MgO_5 和 CuAlO_2 。

3) SHS 反应热喷涂陶瓷涂层在抗磨粒磨损、抗黏着干磨损、抗黏着油磨损方面是基体的 6.48,3.32 和 6.04 倍,是普通热喷涂陶瓷涂层的 2.88,1.56 和 4.37 倍。

4) SHS 反应热喷涂工艺明显提高了陶瓷涂层的耐蚀性能,其在 3.5%(质量分数)醋酸溶液中的平均腐蚀速率由基体的 $1\,077\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 降为 $44.20\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,是基体的 24.37 倍。

[参 考 文 献]

[1] Fauchais P, Vardelle A, Denoirjean A. Reactive Thermal Plasmas : Ultrafine Partical Synthesis and Coating Deposition[J]. Surface Coating Technology,1997,97:66—78.

[2] 林峰,杨月英,王建江,等. 自蔓延反应热喷涂复相陶瓷涂层研究[J]. 暨南大学学报(自然科学版),2007,28(1):100—101.

[3] Kodama T. Reactive Thermal Spray by High Velocity Ceramic Jet and Characterization of the Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology,1999,8(4):537.

[4] Wang J J, Du X K, Liu H W. Influence of Al on Reaction Flame Sprayed TiC-TiB₂ Multiphased Ceramic Coatings[J]. Journal of Inorganic Materials, 2007,22(3):550—554.

[5] 邓世均. 高性能陶瓷涂层[M]. 北京:化学工业出版社,2004:404.

[6] 何迎春. 反应热喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 陶瓷涂层性能研究[J]. 天津工业大学学报,2003,18(4):38—40.

[7] 马壮,曲文超,李智超. AZ91D 热化学反应热喷涂陶瓷涂层热震性研究[J]. 表面技术,2008,37(2):53—54.

[8] 刘宏伟,张龙,王建江,等. 团聚粉粒度对反应火焰喷涂 Al_2O_3 基金属陶瓷复相涂层性能的影响[C]//第六届国际热喷涂研讨会论文集. 北京:中国表面工程协会热喷涂专业委员会,2003:75—79.