

在 AZ91D 表面 SHS 反应热喷涂 Al-CuO 系 Al₂O₃ 基复相陶瓷涂层

马 壮, 林 鹏, 董世知, 李智超

(辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000)

摘 要: 采用 SHS 反应火焰喷涂技术, 把 Al-CuO 系铝热剂引入到喷涂材料中, 在 AZ91D 表面制备了 Al₂O₃ 基复相陶瓷涂层。结果表明: SHS 反应热喷涂层综合性能明显优于传统热喷涂层, 传统热喷涂层的热震次数、开气孔率、耐蚀性和耐磨性分别为 14 次、17.4%、基体的 24 倍和 8.5 倍; 而反应热喷涂层则分别为 40 次、15.2%、基体的 37 倍和 10.6 倍。若辅以 Ni-Al 合金打底, 喷后重熔工艺可使反应喷涂层的综合性能进一步提高。

关键词: AZ91D 镁合金; SHS 反应热喷涂; 陶瓷涂层

中图分类号: TG 148 **文献标识码:** A

Al₂O₃-based multiphase ceramic coating of Al-CuO system prepared by SHS reaction thermal spraying on AZ91D

MA Zhuang, LIN Peng, DONG Shi-zhi, LI Zhi-chao

(College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin12300, China)

Abstract: With SHS reaction flame spraying, Al₂O₃-based multiphase ceramic coating was prepared on AZ91D by introducing Al-CuO thermite into spraying materials. The results indicate that, the comprehensive properties of reaction spraying coatings are better than those of traditional ones. The thermal-shock times of traditional spraying coating is 14, the open porosity is 17.4%, the corrosion resistance and wear resistance are 24 and 8.5 times of those of the substrate, respectively, while those of the reaction ones are 40, 15.2%, 37 and 10.6, respectively. If adding Ni-Al alloy as the render and remelting after spraying, the comprehensive properties of reaction spraying coatings can be improved further.

Key words: AZ91D magnesium alloy; SHS reaction thermal spraying; ceramic coating

为解决镁合金耐磨、耐蚀和耐热性差等问题, 经常在镁合金表面制备一层陶瓷涂层。常用的制备涂层方法有化学或物理气相沉积、激光熔覆、等离子喷涂等, 而采用工艺设备简单、成本较低的氧-乙炔火焰喷涂方法制备涂层在国内外研究很少, 只有叶宏等^[1]和本文作者的前期工作^[2]对此进行了尝试, 采用的都是传统的火焰喷涂, 虽取得一定进展, 但仍存在诸如涂层生粉较多、组织疏松、结合强度差等问题。因为在传统的热喷涂中, 陶瓷相常采用外加复合的方式预埋在喷涂原材料中, 所以涂层中陶瓷相分布不均匀,

粒度较大, 结合界面易受污染, 大大影响涂层的性能^[3-6]。而近年来发展起来的反应热喷涂将自蔓延高温合成 (SHS) 与热喷涂技术相结合, 在合成材料的同时将合成材料沉积, 涂层中的陶瓷相是原位合成的, 结合界面洁净^[7], 而且反应放出的热量可作为第二热源进一步提高喷涂材料的熔融程度, 有助于改善涂层的综合性能。目前, 这种方法在钢基体上应用较多^[8-10], 而在镁合金基体上的应用在国内外文献中还未见报道。本文作者认为, 利用 SHS 反应火焰喷涂技术在镁合金表面制备陶瓷涂层比在钢基体上制备陶瓷涂层更具应

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目(20062203)

收稿日期: 2008-09-22; 修订日期: 2008-12-31

通讯作者: 马 壮, 教授, 博士; 电话: 13941824669; E-mail: linpong1234@163.com

用前景,这是因为:1)在喷涂火焰和SHS反应放出的反应热的双重作用下,由于镁合金熔点比钢低,所以表面更容易发生微熔化,有利于和涂层形成牢固的冶金结合;2)由于Mg化学活动性比钢强,更容易和喷涂材料发生化学反应,和涂层形成较强的化学结合;3)镁及其合金质地较软,塑韧性比钢好得多,使得喷涂粒子在喷枪的加速作用下更容易在其表面上沉积并发生嵌合,从而形成更牢固的机械结合。这些因素都将有助于提高涂层的结合强度,改善涂层的综合性能。

本文作者把Al-CuO系铝热剂引入到Al₂O₃基陶瓷骨料中,采用SHS反应火焰喷涂技术在镁合金表面制备复相陶瓷涂层,并对其结构、抗热震性、致密性、耐蚀性、耐磨性等性能进行研究。

1 实验

1.1 试验材料

基体材料为AZ91D,喷涂材料由陶瓷骨料Al₂O₃-20%TiO₂复合粉末和由Al、CuO组成的铝热剂粉末两部分组成,Al和CuO质量比为3:1,喷涂材料粉末粒度为44~74 μm。为更好地探讨反应热喷涂中铝热剂对涂层质量和性能的作用机理,本试验也制备了喷涂材料为Al₂O₃-20%TiO₂纯陶瓷粉末和喷涂材料为Al+(Al₂O₃-20%TiO₂)的两种传统喷涂试样以进行对比。试样编号及喷涂材料配比如表1所列。

表1 喷涂材料

Table 1 Spraying materials components

Spraying method	Sample No.	Content/%		
		Thermite Al-25%CuO	Ceramic aggregate Al ₂ O ₃ -20%TiO ₂	Pure Al
Traditional spraying	B1	0	100	0
	B2	0	50	50
Reaction spraying	C1	50	50	0

1.2 涂层制备

本研究采用QT-E2000-7/H型两用火焰喷枪进行喷涂,工艺参数如表2所列。由于喷涂材料在空中飞行的时间极短,其中的铝热剂可能来不及反应或反应不充分就沉积到基体上,不能充分发挥作用。而喷后重熔处理则可以使铝热剂喷到基体上后继续发生反应,并可提高涂层的致密性和结合强度。但由于镁合金熔点过低,重熔过度,会使基体熔化甚至点燃,因

表2 喷涂工艺参数

Table 2 Parameters of spraying process

Pressure of O ₂ /MPa	Pressure of C ₂ H ₂ /MPa	T valve reading
0.8-0.9	0.11-0.12	4-7
P valve reading	Spraying distance/mm	Spraying angle/(°)
8-12	150-180	60-90

此,在喷前先喷一层Ni-Al过渡层,既可起到防止基体熔化的作用,还可降低因镁合金基体与涂层热膨胀系数差异而引起热应力。本研究在反应热喷涂工艺C1的基础上制备了喷前Ni-Al合金打底、喷后重熔的试样(编号为C2,Ni-Al过渡层厚度约为100 μm)。为探讨孔隙率对涂层耐蚀性影响,还制备了喷后清漆封孔的试样(编号为C3)。

1.3 涂层性能结构测试

采用日本理学D/MAX-RB型X射线衍射仪对涂层进行物相分析;采用SSX-550型扫描电镜进行形貌分析;将试样在400 °C箱式电阻炉中恒温加热15 min,然后取出迅速淬入室水中,如此循环进行,直至涂层出现裂纹或剥落,用循环次数表征涂层的抗热震性和结合强度^[11-12];用浮力法测试涂层开气孔率以评定其致密性;将各试样在浓度为3.5%的醋酸溶液中浸泡,每隔10 min中称一次质量,用质量损失评定其耐蚀性。磨损在M-200磨损试验机上进行,其工艺参数为:外加载荷300 N,磨损时间10 min,转速180 r/min,采用环块式滑动磨损方式,对磨环尺寸为d40 mm×5 mm,用读数显微镜测量磨痕尺寸并根据下式换算成磨损体积:

$$V = L \left[\frac{\pi R^2}{180} \arcsin\left(\frac{W}{2R}\right) - \frac{W}{2} \left(R^2 - \frac{W^2}{4} \right)^{1/2} \right] \quad (1)$$

式中:V为磨损体积,R为对磨环半径,W为磨痕宽度,L为磨痕长度。

2 结果与分析

2.1 反应热喷涂层物相分析

对反应热喷涂试样C1进行X射线物相分析结果如图1所示,采用X'Pert High Score分析软件对涂层物相组成进行半定量分析,结果如表3所列。由表1可以看出,涂层中Al₂O₃含量已由喷涂材料中的40%

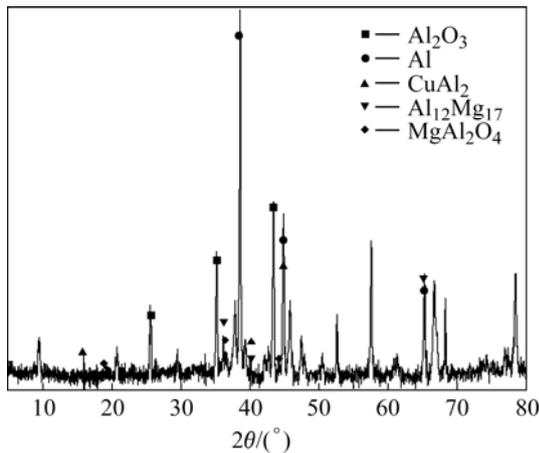


图 1 反应喷涂层 X 射线物相分析结果

Fig.1 XRD pattern of reaction spraying coatings

表 3 涂层物相组成

Table 3 Phase composition of coatings (mass fraction, %)

Al ₂ O ₃	Ti O ₂	Al	Cu O	CuAl ₂
55	<1	10	<1	5
TiAl ₃	Mg Ti ₂ O ₄	Al ₁₂ Mg ₁₇	MgAl ₂ O ₄	Others
3	3	3	2	≈17

增至 55%，Al 和 CuO 分别由原来的 37.5%和 12.5% 减至 10%和不到 1%，说明 Al 和 CuO 大部分发生了铝热反应原位生成 Al₂O₃，并且涂层中还有 CuAl₂、MgAl₂O₄、Al₁₂Mg₁₇ 等其他新相生成。由于铝热反应生成的产物及产生的新相都是在喷涂过程中原位合成，因而具有洁净界面，容易和基体及周围粒子形成化学、冶金结合，有利于提高涂层与基体的结合强度以及涂层中陶瓷粒子间的聚合强度^[7, 13]。另外，铝热反应生成的产物及产生的新相呈熔融状态，沉积到涂层中，一方面起粘结剂的作用，一方面对涂层沉积时产生的孔隙具有一定填充作用，使涂层致密度明显上升^[14]，从而提高涂层耐蚀性及界面抗氧化性。

2.2 反应热喷涂层形貌分析

样品 C1 的反应热喷涂层表面及截面 SEM 像如图 2 所示。由图 2(a)可以看出，反应火焰喷涂涂层的形貌具有在大气中热喷涂涂层的典型特征：涂层主要由大小不一的扁平颗粒组成(即片层结构)，说明喷涂材料在沉积过程中熔融较为充分。由图 2(b)可以看出，涂层均匀致密，只存在少量夹杂和孔隙，涂层与基体之间界线不明显，说明涂层与基体已融为一体，呈现出一定的冶金结合。

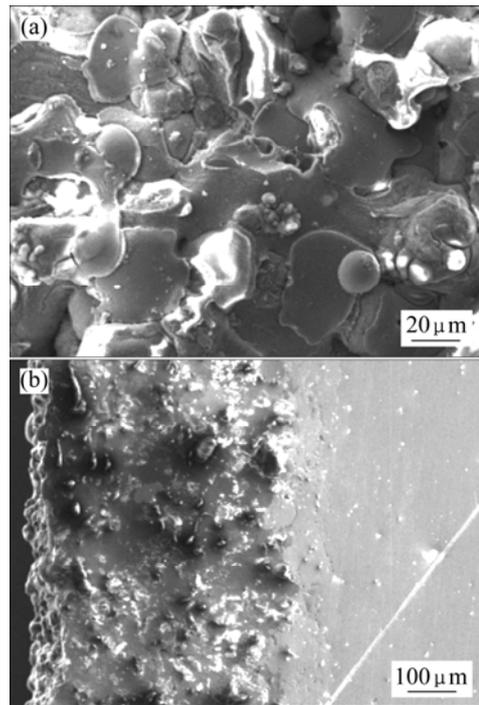


图 2 样品 C1 的反应热喷涂层 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of coatings of sample C1: (a) Surface; (b) Cross section

2.3 反应热喷涂层抗热震性

传统热喷涂(样品 B1 和 B2)和反应热喷涂(样品 C1 和 C2)试样在同等热震条件下的热震结果如表 4 所列。样品 B1 的喷涂材料为纯陶瓷粉末，只热震一次，涂层就完全脱落并破碎。样品 B2 由于铝粉的加入，其热震性能有所改善。Al 的热膨胀系数和 Mg 相差不大，它的引入可减小涂层与基体热膨胀系数差异，降低热循环过程中产生的热应力^[15]。但由于传统火焰喷涂火焰温度较低，粉末飞行速度较小，涂层与基体之间以机械结合为主，其结合强度不够高，所以只热震 14

表 4 热震试验结果

Table 4 Results of thermal-shock experiment

Sample No.	Heating temperature/°C	Thermal shock times	Phenomenon
B1	400	1	Coating breaking off and substrate remaining coarsening trace
B2	400	14	Coating breaking off and substrate partially remaining coarsening trace
C1	400	40	Edge of coatings breaking off
C2	400	50	Coating still being perfect

次便有大块脱落。样品 C1 为反应热喷涂试样, 其抗热震性明显提高, 热震次数可达到 40 次。因为除了过剩相 Al 可减小涂层与基体热膨胀系数差异和降低热应力外, Al-CuO 系铝热剂在喷涂过程中引燃, 放出大量反应热能进一步提高喷涂材料的熔融程度, 有利于与基体形成化学冶金结合, 涂层的结合强度明显提高。样品 C2 为在样品 C1 工艺基础上, 喷前先喷 Ni-Al 底层, 喷后进行重熔处理, 这样可使工作层、Ni-Al 底层和基体表面发生熔化, 使涂层和基体间产生焊接的冶金结合面, 从而大幅度提高涂层致密性和结合强度^[16], 所以其抗热震性能达到最好, 热震到 50 次时, 仍完好无损。

2.4 反应热喷涂层致密性

不同工艺热喷涂层孔隙率如表 5 所列。由表 5 可以看出, 不经封孔的试样涂层孔隙率都比较大, 主要因为传统火焰喷涂火焰温度不够高, 喷射速率不够大。但相比而言, 反应热喷涂层由于铝热反应能够放出大量反应热可进一步提高喷涂材料的熔融程度, 使得致密度比传统喷层稍好。Ni-Al 打底并轻度重熔工艺可明显降低涂层孔隙率。理论上, 喷后重熔处理可以更大程度的降低孔隙率, 但限于本试验所用试样尺寸较小, 且镁合金熔点过低, 所以只能轻度重熔, 重熔过度, 会使基体熔化甚至点燃。样品 C3 为清漆封孔试样, 由于清漆在液态时可完全渗入涂层孔隙中, 因此固化后可使涂层孔隙率降至为 0%。

表 5 涂层孔隙率

Table 5 Porosity of coatings

Sample No.	Spraying process	Porosity/%
B2	Traditional spraying	17.4
C1	Reaction spraying	15.2
C2	Backing and remelting	11.3
C3	Sealing hole after spraying	0

2.5 反应热喷涂层耐蚀性

各种试样的腐蚀质量损失曲线如图 3 所示, 计算所得平均腐蚀速率如表 6 所列。由图 3(a)可看出, AZ91D 基体在醋酸中腐蚀速率远远高于喷涂试样的, 这使得喷涂试样腐蚀曲线在相同坐标下无法标明, 只得另建坐标系才能标明, 如图 3(b)所示。由图 3 可看出, 喷涂试样耐蚀性由样品 B2 到样品 C2 逐渐提高, 样品 C3 几乎未发生腐蚀。结合表 5 中的致密性数据可发现, 涂层耐蚀性随着孔隙率的降低而提高。因此,

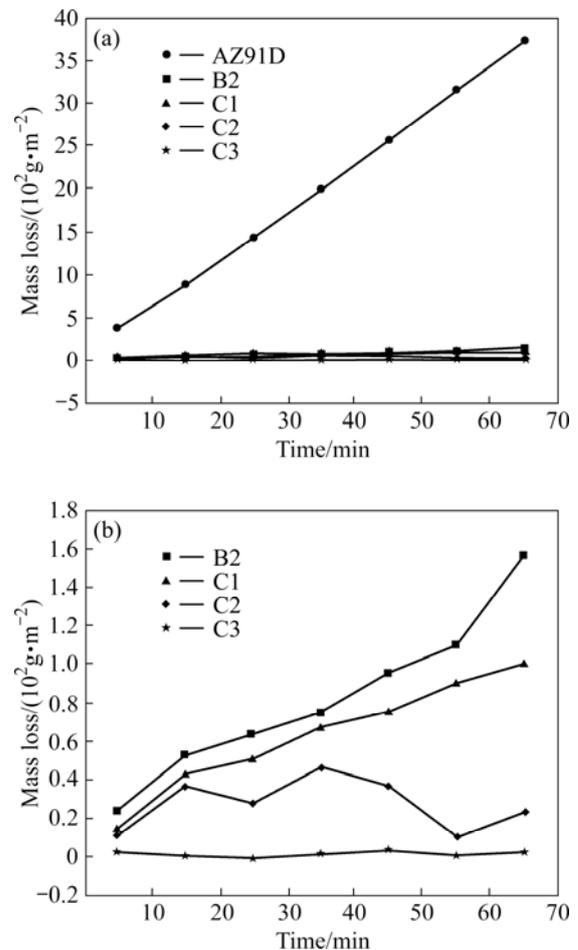


图 3 试样的腐蚀质量损失曲线

Fig.3 Mass loss curves of samples

表 6 试样平均腐蚀速率

Table 6 Average corrosion rate of samples

Sample No.	Average corrosion rate/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)	Times of corrosion resistance improved
AZ91D	3209	1.00
B2	133.8	23.98
C1	86.34	37.17
C2	20.13	159.4
C3	1.714	1872

本试验条件下, 涂层致密性成为影响涂层耐蚀性的主要因素。另外, 各喷涂试样中都有过剩相 Al 存在, 可形成 Al₂O₃ 致密保护膜, 也可提高涂层耐蚀性。但过剩相 Al 不宜太多, 因为 Mg 的电极电位比 Al 低, 可以和 Al 构成原电池, 加速 Mg 腐蚀, 这也正是样品 B2 在腐蚀后期, 腐蚀速率迅速上升的原因之一。对于样品 C2, Ni-Al 打底并重熔不但能大幅度降低孔隙率, 而且 Ni、Al 之间还能形成一系列耐蚀性优良的金属间

化合物和致密的腐蚀产物膜, 可阻止腐蚀进一步扩展^[17]。由图 3(b)中的曲线可知, 腐蚀过程中样品 C2 质量增加和减少交替出现, 可能就是腐蚀产物膜的形成和脱落造成的。对于样品 C3, 由于用聚氨酯清漆封孔, 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, 同时还会覆盖在涂层上, 使涂层与基体之间不能构成腐蚀电池, 因此耐蚀性能最好。但聚氨酯清漆不耐高温, 若在高温下使用, 可考虑水玻璃等其他无机封孔剂。

2.6 反应热喷涂层耐磨性

耐磨性是衡量涂层质量的一种重要的力学性能指标, 与涂层的结构、结合强度、致密性及涂层中硬质相的含量与分布都有关系。AZ91D 基体及各喷涂试样的磨损体积损失及相对耐磨性如表 7 所列, 由表 7 可看出, 各种喷涂试样的耐磨性比 AZ91D 基体的有大幅度提高, 反应热喷涂层(样品 C1)的耐磨性好于传统热喷涂层(样品 B2)的。这主要因为前者由于 Al 和 CuO 的 SHS 反应而使涂层具有更高的结合强度、致密性和更多的硬质相, 而重熔工艺则进一步强化了这种效果, 因此, 涂层耐磨性得到了进一步提高。

表 7 试样磨损体积及相对耐磨性

Table 7 Wear volume and relative wear resistance of samples

Sample No.	Wear volume loss/mm ³	Relative wear resistance
AZ91D	3.72	1.0
B2	0.44	8.5
C1	0.35	10.6
C2	0.26	14.3

3 结论

1) 采用 SHS 反应火焰喷涂技术, 把 Al-CuO 系铝热剂引入到喷涂材料中, 可成功制备 AZ91D 表面 Al_2O_3 基复相陶瓷涂层。Al-CuO 系铝热剂不但可直接原位合成 Al_2O_3 涂层, 还会产生 CuAl_2 、 MgAl_2O_4 、 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 等其他新相。

2) SHS 反应热喷涂层抗热震性明显优于传统热喷涂层, 热震次数可达到 40 次, 若辅以 Ni-Al 打底, 喷后重熔工艺可使涂层热震到 50 次时仍完好无损。

3) 反应热喷涂层致密性好于传统热喷涂层, Ni-Al 打底并轻度重熔可使涂层致密性大幅度提高,

清漆封孔可使涂层孔隙率降低为 0, 致密性达到最好。

4) 喷涂试样耐蚀性随着致密性的增大而提高, 反应热喷涂层的耐蚀性比基体的提高了 36 倍; Ni-Al 打底并喷后重熔后涂层的耐蚀性可提高至基体的 160 倍; 清漆封孔后几乎不发生腐蚀, 耐蚀性最好。

5) 传统热喷涂层和反应热喷涂层的耐磨性分别为 AZ91D 基体的耐磨性的 8.5 倍和 10.6 倍, Ni-Al 打底并喷后重熔后, 反应热喷涂层的耐磨性可增至 AZ91D 基体的 14.3 倍。

REFERENCES

- [1] 叶 宏, 孙智富, 吴超云. 镁合金表面热喷涂 Al- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 梯度涂层研究[J]. 武汉理工大学学报, 2006, 28(7): 9-11.
YE Hong, SUN Zhi-fu, WU Chao-yun. Research on thermal spraying Al- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ gradient coating on the surface of magnesium alloy[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2006, 28(7): 9-11.
- [2] 马壮, 曲文超, 李智超. AZ91D 热化学反应热喷涂陶瓷涂层耐蚀性研究[J]. 热加工工艺, 2007, 36(23): 37-39.
MA Zhuang, QU Wen-chao, LI Zhi-chao. Research on corrosion resistance of thermo-chemical reaction flame spraying ceramic coatings on AZ91D[J]. Hot Working Technology, 2007, 36(23): 37-39.
- [3] 胡正前, 张文华, 孙文华. 离子喷涂 TiC-Ni-Mo 金属陶瓷涂层成分对组织与性能影响的研究[J]. 复合材料学报, 1999, 16(3): 87-92.
HU Zheng-qian, ZHANG Wen-hua, SUN Wen-hua. Effect of the ingredient of plasma spraying TiC-Ni-Mo cermets coating on the microstructure and properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1999, 16(3): 87-92.
- [4] 胡正前, 张文华, 汪晓霞. 离子喷涂 TiC-Ni-Mo 金属陶瓷涂层结构与性能的研究[J]. 金属热处理, 1998, 23(9): 1-3.
HU Zheng-qian, ZHANG Wen-hua, WANG Xiao-xia. Study on microstructure and properties of TiC-Ni-Mo cermets coatings by plasma spraying[J]. Heat Treatment of Metal, 1998, 23(9): 1-3.
- [5] ECONOMOU S, BONTE M D, CELIS J P. Processing, structure and tribological behaviour of TiC-reinforced plasma sprayed coatings[J]. Wear, 1998, 220(1): 34-50.
- [6] ECONOMOU S, BONTE M D, CELIS J P. Tribological behaviour at room temperature and at 550 °C of TiC-based plasma sprayed coatings in fretting gross slip conditions[J]. Wear, 2000, 244(1): 165-179.
- [7] 刘长松, 殷声. 反应热喷涂的发展[J]. 材料保护, 2000, 33(1): 83-85.
LIU Chang-song, YIN Sheng. Advance of reactive thermal spraying[J]. Materials Protection, 2000, 33(1): 83-85.

- [8] DALLAIRE S, LEVERT H. Synthesis and deposition of TiB_2 containing materials by arc spraying[J]. *Surface Technology*, 1992(50): 241–248.
- [9] KODAMA T. Reactive thermal spray by high velocity ceramic jet and characterization of the coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1999, 8(4): 537–544.
- [10] FAUCHAIS P. Reactive thermal plasma: Ultrafine particle synthesis and coating deposition[J]. *Surface Coatings Technology*, 1977, 97: 66–78.
- [11] FUNKE C, MAILAND J C. Characterization of ZrO_2 -7% Y_2O_3 thermal barrier coatings and FEM analysis of stress redistribution during thermal cycling of TBCS[J]. *Surface and Coatings Technology* 1997, 94/95: 106–111.
- [12] RAMASWANY A, SEETHARAMU S, VARMA K B R. Al_2O_3 - ZrO_2 composite coatings for thermal barrier application[J]. *Compo Sci Tech*, 1997, 57: 81–89.
- [13] 刘慧渊, 黄继华, 张建纲. 反应火焰喷涂的 TiC/Fe 金属陶瓷复合涂层[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(8): 1389–1393.
LIU Hui-yuan, HUANG Ji-hua, ZHANG Jian-gang. TiC/Fe metal ceramic composite coating by reactive flame spray[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(8): 1389–1393.
- [14] WU B C, CHANG E, CHANG S F. Degradation mechanisms of ZrO_2 -8at% Y_2O_3/Ni -22Cr-10Al-1Y thermal barrier coatings[J]. *J Am Ceram Soc*, 1989, 72: 212–218.
- [15] 王建江, 杜心康, 刘宏伟. Al 对反应火焰喷涂 $TiC-TiB_2$ 复相陶瓷涂层的影响[J]. *无机材料学报*, 2007, 22(3): 550–554.
WANG Jian-jiang, DU Xin-kang, LIU Hong-wei. Influence of Al on reaction flame sprayed $TiC-TiB_2$ multiphased ceramic coatings[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, 22(3): 550–554.
- [16] ANANTHAPADMANABHAN P V, TAYLOR P R. Titanium car-bide-iron composite coating by reactive plasma spraying of ilmenite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 287(6): 121–125.
- [17] 李淑华, 邵德春. 稀土与激光表面重熔对喷涂层耐蚀性的影响[J]. *材料科学与工艺*, 1994, 2(2): 91–96.
LI Shu-hua, SHAO De-chun. The effect of rare earths and laser remelting on the corrosion resistance of coatings[J]. *Material Science & Technology*, 1994, 2(2): 91–96.

(编辑 何学锋)