

文章编号:1673-9981(2012)04-0236-05

等离子喷涂微米和纳米 Al_2O_3 -13wt% TiO_2 涂层的防护性能*

邓春明¹, 张小水², 毛杰¹, 张吉阜¹, 刘敏¹, 邓畅光¹

1. 广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院), 广东 广州 510650;

2. 中航工业南方航空工业(集团)有限公司, 湖南 株洲 412002

摘 要:以微米和纳米 Al_2O_3 -13wt% TiO_2 为粉末材料, 采用大气等离子喷涂在 Q235 钢基体表面制备了 Al_2O_3 -13wt% TiO_2 涂层, 对涂层的显微结构、相组成和显微硬度等基本性能进行了表征, 并对两种涂层的耐 SiC 砂粒磨损和耐电化学腐蚀防护性能进行了对比研究. 结果表明, 与微米粉末相比, 纳米粉末作为热喷涂材料需要更高的喷涂功率才能获得致密的纳米和微米复合涂层; 纳米粉末制备的涂层的显微硬度、耐砂粒磨损和电化学腐蚀性能均明显优于微米粉末制备的涂层, 表明纳米粉末制备的涂层具有更优良的防护性能.

关键词:等离子喷涂; 纳米 Al_2O_3 -13wt% TiO_2 涂层; 防护性能

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

大气等离子喷涂 Al_2O_3 - TiO_2 涂层因具有良好的耐磨性、耐腐蚀性、韧性和较低的材料成本而被广泛应用, 典型的应用包括作为拉丝塔轮、活塞杆和印刷部件等的耐磨防护涂层^[1-2]. 与纯氧化铝涂层相比, Al_2O_3 - TiO_2 系陶瓷由于降低了粉末熔点, 可以获得致密度更高的陶瓷涂层, 同时提高陶瓷涂层的韧性和耐磨性能. 但随着应用要求的提高, 对 Al_2O_3 - TiO_2 涂层的耐磨性、耐蚀性和韧性等提出了更高的要求, 陶瓷涂层的纳米化是提高其韧性的有效方法. 研究表明^[3], 大气等离子喷涂纳米 Al_2O_3 - TiO_2 涂层往往以双模结构存在, 即涂层以纳米和普通微米结构存在, 而这种复合结构使纳米 Al_2O_3 - TiO_2 涂层在载荷作用下具有良好的抗裂纹扩展能力, 提高了涂层的韧性. 陶瓷涂层的磨损失效机理以脆性断裂为主, 纳米陶瓷涂层韧性的提高则使其耐磨性能明显提高.

本文分别以微米 Al_2O_3 -13wt% TiO_2 和球形纳米 Al_2O_3 -13wt% TiO_2 团聚粉末为等离子喷涂材料, 研究了微米和纳米 Al_2O_3 -13wt% TiO_2 涂层的显微结构和相组成, 并评价了涂层的耐磨性和电化

学腐蚀防护性能.

1 试验方法与表征

1.1 试样制备

以 Q235 钢为基体材料, 试样尺寸为 60 mm×30 mm×4 mm. 试样经超声除油后, 采用 24 号棕刚玉、以 0.4 MPa 压力对 Q235 钢基体表面进行喷砂粗化处理. 用粒径为 10~40 μm 的 316L 不锈钢粉末制备粘层面. 分别用粒径为 22~45 μm 的微米 Al_2O_3 -13 TiO_2 和粒径为 20~40 μm 的纳米 Al_2O_3 -13 TiO_2 (简称为 AT13) 粉末作为热喷涂粉末材料, 其中微米粉末为破碎粉末(图 1a), 纳米粉末是采用粒径为 100~500 nm 的粉末团聚而形成 20~40 μm 的球形粉末(图 1b 和图 1c). 对这两种粉末均采用 GTV F6 等离子喷枪进行沉积, 粘结层和面层的沉积工艺列于表 1, 底层和面层的厚度分别为 (100±20) μm 和 (350±50) μm . 采用硅树脂对涂层试样进行封孔处理, 以提高涂层的防护性能.

收稿日期: 2012-09-28

* 基金项目: 科技部国际科技合作项目 (No. 2011DFB50030); 广东省产学研项目 (2010A090200017)

作者简介: 邓春明 (1976-), 男, 江西黎川人, 高级工程师, 博士, 从事热喷涂的研究与开发工作.

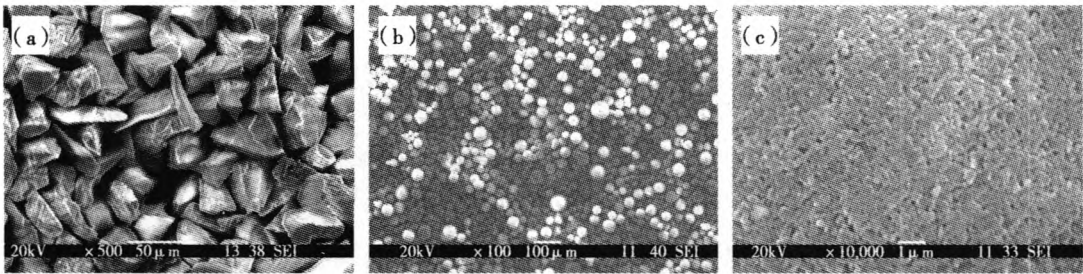


图 1 微米和纳米 AT13 粉末照片
(a)微米粉末;(b)纳米粉末;(c)纳米团聚粉末放大图
Fig. 1 SEM images for both micro and nano AT13 powders
(a)micro AT13 powder;(b)nano AT13 powder;(c)magnified image for nano AT13 powder

表 1 涂层喷涂工艺参数
Table 1 Coating deposition parameters

喷涂材料	功率/kW	氩气流量/(L·min ⁻¹)	送粉载气流量/(L·min ⁻¹)	喷涂距离/mm	送粉量/(kg·h ⁻¹)
316L	36	45	8	120	5.4
微米 AT13	42	40	10	110	约 2.4
纳米 AT13	51	40	10	110	约 2.4

1.2 试验方法与表征

采用 JSM5910 扫描电镜对涂层的剖面结构进行显微观察. 采用 D/Max-RC 型 X 射线衍射仪对粉末和涂层的相组成进行分析. 采用 VDMH-5 型显微硬度计测试涂层的显微硬度, 所用载荷为 2.94 N, 加载停留时间为 15 s. 将涂层表面磨削至低于 Ra1.0 μm, 采用日本 Suga 仪测试涂层的耐磨性, 其中涂层试样的对磨件为 100 号 SiC 砂纸, 载荷为 30 N, 砂纸在试样表面往复运行 400 次, 每组测试 3 次. 采用 CHI660B 恒电位仪测试涂层的动电位极化曲线. 测试中采用标准的三电极体系, 电解质为 3.5% 的 NaCl 中性溶液, 温度为 25 ℃. 电化学测试试样的工作面面积为 10mm×10mm. 除工作面(涂层)外, 其余各面均用环氧树脂封住. 动电位扫描范围为-1200~0 mV(相对于饱和甘汞电极), 扫描速率为 1 mV/s.

2 结果与讨论

2.1 涂层的显微结构

图 2 为微米和纳米 AT13 粉末沉积涂层的剖面

形貌. 由图 2 可见, 微米 AT13 粉末在 42 kW 较低的等离子功率下即充分扁平化, 表明粉末在该功率下充分熔融并沉积, 但其涂层存在较多不规则形状的孔隙, 大小为十几微米. 纳米团聚粉末由于热导率差, 需要在更高的功率(51 kW)下才能使其在焰流中熔融. 纳米 AT13 涂层的孔隙率明显低于微米 AT13 涂层, 其孔隙形状有圆形和不规则两种. 圆形孔隙的孔径以 1~5 μm 为主, 也有少量孔径达到十几微米, 这些孔隙的形成与纳米团聚粉末中的孔隙经高温等离子焰流烧结后没有去除有关, 而大孔径是由于粉末中的孔隙在等离子焰流中团聚长大而形成的. 不规则形状的孔径为 10 μm 米左右. 纳米 AT13 粉未经高温等离子焰流后, 大部分粉末发生烧结、长大, 形成了微米结构涂层, 但涂层中仍存在未充分熔融颗粒(箭头所示), 这些颗粒发生一定的扁平化, 而其中的粒子保持粉末的纳米结构, 因此在涂层中形成了具有纳米和微米复合结构的涂层, 这种复合结构涂层有助于提高涂层的韧性和耐磨性能^[4]. 另外, 由于粉末熔融后经快速冷淬, 在涂层层内有纵向裂纹, 但无贯穿涂层的裂纹.

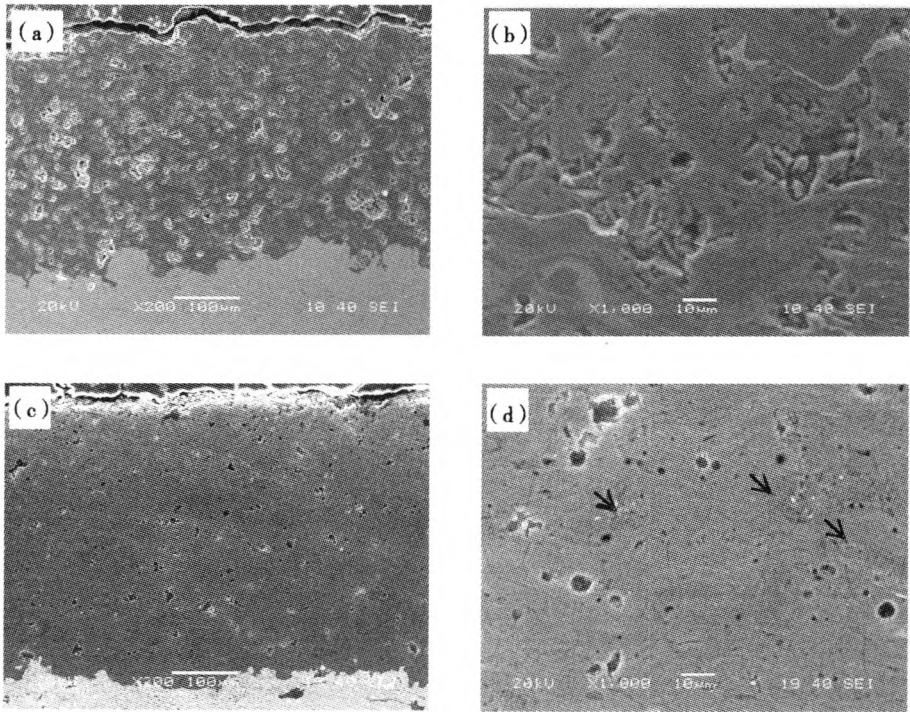


图2 微米和纳米 AT13 涂层的剖面照片

(a),(b)微米粉末制备的涂层;(c),(d)纳米团聚粉末沉积的涂层

Fig.2 Cross sectional images for both micro and nano AT13 coatings

(a)and (b) micro AT13 coating;(c) and (d) nano AT13 coating

2.2 涂层物相分析

图3为微米和纳米 AT13 粉末和涂层的 XRD 图谱. 由图3可见,微米和纳米 AT13 粉末均以 α - Al_2O_3 为主晶相,并含有少量的 γ - Al_2O_3 和 Al_2TiO_5 相,但纳米 AT13 粉末的衍射峰强较弱,且存在一定的宽化衍射峰,这与其为纳米团聚粉末有关. 喷涂态的涂层均以 γ - Al_2O_3 为主晶相,还含有少量的 α - Al_2O_3 和 Al_2TiO_5 相. 在大气等离子喷涂中粉末熔

融、急冷后主要形成 γ - Al_2O_3 (除了部分夹杂的 α - Al_2O_3 未熔颗粒),因此其含量也可以用来反映粉末的熔融状态^[5]. 此外,在涂层的图谱中均出现了一些具有微晶或非晶特征的宽化衍射峰. 这是由于等离子体温度高,等离子焰流对粒子加热充分,冷却速度快(陶瓷粒子 $104\sim106\text{ }^\circ\text{C/s}$ ^[6]),相变主要以非扩散型 Ms 转变机制为主,从而形成了部分细小的微晶或非晶.

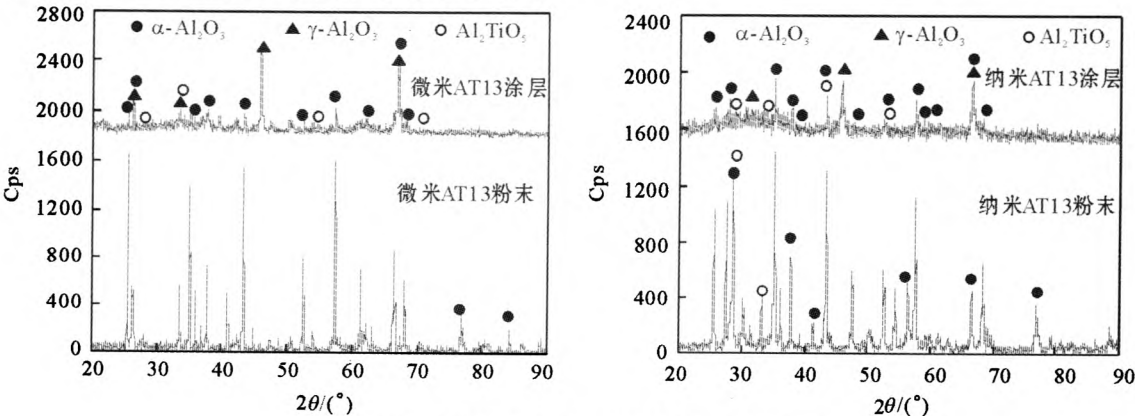


图3 微米和纳米 AT13 粉末和涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns for both micro and nano AT13 powders and coatings

2.3 涂层的显微硬度和磨损性能

等离子喷涂微米和纳米 AT13 涂层的显微硬度和磨损失重对比列于表 2. 由表 2 可知,纳米 AT13 涂层较微米 AT13 涂层的显微硬度略高,这是由于纳米 AT13 涂层的致密度更高. 但两种涂层的磨损量明显不同,纳米 AT13 涂层的磨损量为微米 AT13 涂层的 2/5 左右,表明纳米 AT13 涂层有着良好的耐磨性能. 其良好的耐磨性能可能与其纳米/微米复合结构有利于提高涂层的韧性有关.

表 2 微米和纳米 AT13 涂层的显微硬度和磨损量
Table 2 Micro-hardness and wear mass loss for both micro and nano AT13 powders and coatings

涂 层	显微硬度 HV _{0.315}	显微硬度 标准差	磨损失重 /mg	磨损失重 标准差/mg
微米 AT13	634	34	104.9	14.7
纳米 AT13	642	27	37.6	2.5

2.4 涂层的电化学性能

图 4 为微米和纳米 AT13 涂层及纳米 AT13 涂层经硅树脂封孔处理后的电化学极化曲线,图中显示相应的腐蚀电位和电流. 由图 4 可见,纳米 AT13 涂层的腐蚀电位-0.69 V 较微米 AT13 涂层的腐蚀电位-0.77 V 略高,相应的腐蚀电流密度分别为 1.35 μA/cm² 和 3.55 μA/cm²,表明纳米 AT13 涂层具有更好的耐腐蚀性能. 纳米 AT13 涂层更好的耐腐蚀性能可能和其致密度较高有关. 经硅树脂封孔后的纳米 AT13 涂层,降低了纳米 AT13 涂层的孔隙,使涂层的电化学腐蚀性能进一步提高.

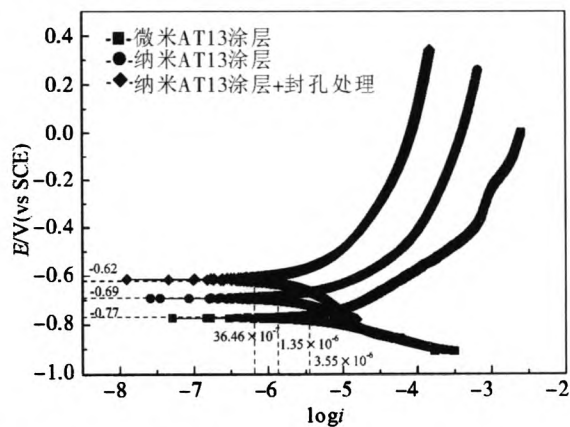


图 4 微米、纳米 AT13 涂层及经封孔处理的纳米 AT13 涂层的电化学极化曲线

Fig. 4 Electrochemical polarization curves for micro AT13, nano AT13 and sealed nano AT13 coating

3 结 论

(1)微米 AT13 涂层存在较多不规则形状的、大小为十几微米的孔隙. 纳米 AT13 涂层为纳米和微米复合结构,有圆形和不规则孔隙及层内纵向裂纹,但孔隙率较低.

(2)微米和纳米 AT13 粉末均以 α-Al₂O₃ 为主晶相,经等离子喷涂沉积后形成的涂层均是以 γ-Al₂O₃ 主晶相,并含有少量的 α-Al₂O₃ 和 Al₂TiO₅ 相.

(3)纳米 AT13 涂层较微米 AT13 涂层的显微硬度略高,其磨损量仅为微米 AT13 涂层的磨损量的 2/5 左右;纳米 AT13 涂层的抗电化学腐蚀性能优于微米 AT13 涂层,经硅树脂封孔处理后可进一步提高纳米 AT13 涂层的抗电化学腐蚀性能,表明纳米 AT13 涂层有着良好的防护性能.

参考文献:

[1] PAWLOWSKI L. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings[M]. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2008: 585-587.
[2] HEIMANN R B. Applications of plasma-sprayed ceramic coatings[J]. Key Engineering Materials, 1996, 122-124, 399-442.
[3] 田宗军,王东生,沈理达,等. 等离子喷涂纳米 Al₂O₃-13wt%TiO₂ 陶瓷涂层研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009,38(10):1740-1744.
[4] WANG M, SHAW L L. Effects of the powder manufacturing method on microstructure and wear performance of plasma sprayed alumina-titania coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(1): 34-44.
[5] 冯拉俊,曹凯博,雷阿利. 等离子喷涂 Al₂O₃ 陶瓷涂层的工艺研究[J]. 中国表面工程,2005,18(6):45-48.
[6] VARDELLE M,VARDELLE A,LEGER A C,et al. Influence of particle parameters at impact on splat formation and solidification in plasma spraying process[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1994, 4 (1): 50-58.

(下转第 275 页)

Failure analysis of exhaust valve in diesel engine

XIAO Xiaoling, KUANG Min, LE Youshu

Dept. of New Material, Guangdong General Research Institute of Industrial Technology,Guangzhou 510650, China

Abstract: The failure of the exhaust valve was investigated using the optical microscope, SEM and EDS. The result showed that the fracture of valve was mixture of inter-granular and trans-granular fracture with characteristic of herringbones, river patterns and dimples. Corruption oxidation action happened with the inclusion and oxide during the fracture. Corruption oxidation and the interaction of high frequency impact stress and heat stress resulted in fatigue fracture in the valve.

Key words: diesel engine; exhaust valve; fracture; failure analysis

=====

(上接第 239 页)

Protective performance of coatings prepared by plasma spraying using the powder of both micro and nano Al₂O₃-13 wt%TiO₂

DENG Chunming¹, ZHANG Xiaoshui², MAO Jie¹,ZHANG Jifu¹,LIU Min¹,DENG Changguang¹

1. Guangdong General Research Institute of Industry Technology (Guangzhou research institute of non-ferrous metals),Guangzhou 510650, China;2. AVIC South Aviation Industry Limited Corporation,Zhuzhou 412002,China

Abstract: Al₂O₃-13wt%TiO₂ coatings were deposited on Q235 steel by air plasma spraying (APS) using both micro and nano Al₂O₃-13wt%TiO₂ powder as feedstock. The microstructure, phase compositions and micro-hardness for as-sprayed coatings were examined. The protective properties of both micro and nano Al₂O₃-13wt%TiO₂ coatings were investigated and compared including resistance to sand abrasion and electrochemical corrosion. The results showed that relatively denser coating with a mixture of micro and nano-structure by nano Al₂O₃-13wt%TiO₂ powder was fabricated by far higher plasma power than that applied in coating prepared by micro Al₂O₃-13wt%TiO₂ powder. The as sprayed nano Al₂O₃-13wt%TiO₂ coating exhibited better resistance to sand abrasion and electrochemical corrosion, indicating that nanostructured Al₂O₃-13wt%TiO₂ coating showed better protective performances.

Key words: air plasma spraying;nanostructured Al₂O₃-13wt%TiO₂ coating;protective performance