

电弧喷涂铝青铜复合涂层的抗高温氧化作用与机理

张忠礼<sup>1</sup>, 李德元<sup>1</sup>, 张楠楠<sup>1</sup>, 肖 旋<sup>2</sup>

(1. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110023;  
2. 辽宁省科学分析研究院, 沈阳 110015)



张忠礼

摘 要: 采用铝青铜底层, 外加厚度为 0.1~0.2 mm 的纯铝涂层可进一步地提高涂层体系的抗氧化性能。900 ℃加热 12 h 的 10 次循环氧化试验结果表明, 纯铝层的应用有助于提高铝青铜涂层的自封孔能力, 在涂层表面形成的增厚富铝氧化膜以及在涂层基体界面上形成的富铝氧化层都对钢铁基体的防护有利。复合涂层体系与试件基体结合可靠, 没有早期失效迹象, 是一种有希望的高温防护涂层体系。

关键词: 电弧喷涂; 高温氧化; 铝青铜; 复合涂层

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2006)04-085-04

0 序 言

铝青铜作为电弧喷涂材料通常被用做机械修复, 恢复磨损超差工件的尺寸。由于电弧喷涂铝青铜涂层可与钢铁基体发生冶金结合, 有时还被用做过渡底层来提高涂层体系结合的可靠性<sup>[1]</sup>。除了以上应用外, 作者发现电弧喷涂的铝青铜涂层还具有很好的抗高温氧化性能。铜铝合金表面形成氧化铝的临界铝含量为 3%<sup>[2]</sup>, 铝青铜的铝含量通常在 10%左右。在高温环境下, 铝青铜涂层中的铝既要在表面形成氧化膜, 又要向基体内部扩散, 结果使涂层中的铝含量降低。固溶在涂层粒子中的铝直接关系到涂层的抗氧化寿命和对钢铁工件基体的保护效果。虽然可以通过增加合金中铝含量方法提高涂层的抗氧化性能, 但是合金中铝含量的增加很有限。目前国内有 7 个牌号的铝青铜列入国家标准, 最大铝含量不超过 12%。而且随着合金中铝含量增加, 合金的塑性降低, 以至难于拉拔成可供电弧喷涂使用的丝材。鉴于以上情况, 作者探索采用开发一种铝青铜/铝复合涂层结构的方法来增加涂层中铝的含量。经过对该涂层试件的高温加热试验, 以及对其组织、界面和结合性能的研究测试, 证明了该复合涂层结构具有更好的抗高温氧化性能, 可以对钢铁基体提供更有效的保护。

1 试验方法

试件基体材料选用低碳钢。循环氧化试件和热

震试件的尺寸规格为 60 mm×40 mm×4 mm。试件表面的前处理是 20 号棕刚玉砂喷砂处理。电弧喷涂约 0.7 mm 厚的铝青铜底层, 然后喷涂 0.1 mm 的纯铝表面层。在试验中还选取单一喷涂铝青铜涂层的试件做对比试验。试验中使用的电弧喷涂设备型号为 XDP-5, 喷涂丝材直径 3.0 mm。QA19-2 铝青铜丝材的化学成分(质量分数, %)是: Al 8.61, Mn 2.1, 其余为 Cu。电弧喷涂铝青铜涂层与纯铝涂层的工艺参数见表 1。

表 1 电弧喷涂工艺参数  
Table 1 Arc spraying parameters

喷涂参数	涂 层	
	QA19-2	Al
喷涂电压 $U/V$	32	32
喷涂电流 $I/A$	220	200
雾化空气压力 $P/MPa$	0.5	0.5
喷涂距离 $l/mm$	150	150

试件的高温循环氧化试验和热震试验的加热过程在箱式电阻加热炉中进行。高温循环氧化试验工艺为: 冷炉装入试件, 以 10 ℃/min 的加热速度升温, 当温度达到 900 ℃后保温 12 h, 然后试件随炉冷却; 在炉温降到接近室温后再重新开始下一个周期的试验。每个热循环试验的时间周期大约为 24 h, 试验进行的高温循环氧化次数为 10 次。热震试验的过程为: 加热到 900 ℃保温 20 min, 然后水淬。热震试验的次数为 10 次。

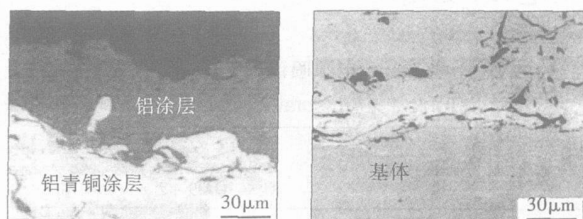
按照 GB8642-88 标准制作涂层与基体结合强度试件。弯曲试件的尺寸规格是 100 mm×10 mm×

1.2 mm, 双面都有涂层。结合强度试件与弯曲试件各有 3 组, 一是未经加热的喷涂状态, 第二种是经过两次高温循环氧化的试件, 第三种是经历了 4 次高温循环氧化试验。弯曲试验的条件是: 两支点距离 60 mm, 压头圆角半径 4 mm, 弯曲角度为  $90^\circ$ 。

对经历不同循环氧化试验的试件分别进行宏观检查, 以及应用扫描电子显微镜 (SEM)、电子探针 (EPMA) 对涂层的表面形貌进行观察和组织结构分析。为了查明涂层中氧化物的结构变化, 将氧化试验后试件表面的涂层剥离, 然后使用 5 mol 浓度的硝酸溶液将涂层溶解, 萃取不溶的氧化物供 X 射线衍射分析鉴定。

## 2 结果及讨论

经过电弧喷涂制备的铝青铜涂层紧密地结合在钢铁基体表面, 结合方式既有机结合又有冶金结合。纯铝涂层主要依靠下面铝青铜涂层提供的粗糙表面, 通过机械结合的方式沉积在外层。图 1a 和图 1b 分别是在喷涂状态下的纯铝涂层与铝青铜涂层间界面以及铝青铜涂层与钢铁基体间界面的断面照片。



(a) 铝涂层/铝青铜涂层界面

(b) 铝青铜涂层/钢基体界面

图 1 循环氧化试验前的涂层形貌

Fig. 1 Coating structure before cyclical oxidation testing

在图 1a 中的深灰颜色区域 (中间部分) 是铝涂层, 下面浅色区域为铝青铜涂层。图 1b 中上部是 QA19-2 涂层, 下面是基体金属组织。经过 1 次循环氧化试验后, 喷涂在试件表面的铝涂层发生了很大变化, 原来呈白色的外观变成浅黄色。对比在同样试验条件下单纯喷涂铝青铜涂层的试件, 可以看出二者表面颜色有明显区别, 后者的表面颜色为深黄色。从涂层与基体金属的结合状况来看, 无论是否施加了表面铝涂层, 试件的铝青铜涂层都与试件基体结合牢固, 看不出有任何宏观缺陷或早期失效迹象。

图 2 是经过 1 次循环氧化试验后, 试件表面的形貌。由图 2 可以看出, 试件表面形成了连续的氧化物。借助于 EPMA 对涂层表面进行分析, 可知氧化物的组成 (质量分数, %) 为: O 17.41, Al 49.30, Fe 1.77, Cu 31.52。

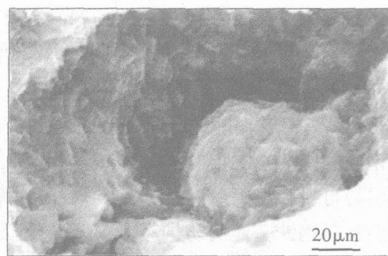
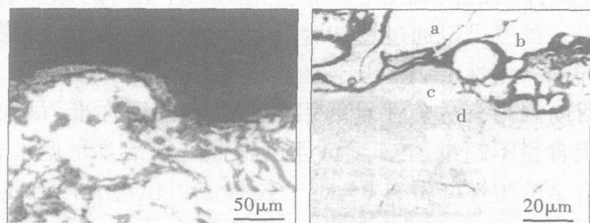


图 2 经过一次循环氧化试验后的试件表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of sample after one cycle of oxidation testing

在  $900^\circ\text{C}$  的加热温度下, 试件表面的铝涂层发生熔化, 铝元素向下方扩散到铝青铜涂层之中, 同时表面的氧化铝膜也逐渐增厚。图 3a 是经过一次循环氧化后, 涂层的近表面区域。图 3b 是铝青铜涂层与基体断面形貌的断面照片。随着氧化过程的进行, 涂层中氧化物数量增加, 同时发生氧化物的聚集、长大, 尤其在涂层与基体金属的界面处这种现象更为明显。比较图 1a、图 1b 与图 3a、图 3b 可以发现经过一次循环氧化试验后, 涂层中的氧化物数量明显增加, 涂层中的孔隙减少。EPMA 分析结果显示涂层中的氧化物主要是氧化铝, 见表 2。



(a) 涂层上部断面形貌

(b) 铝青铜涂层/钢基体界面

图 3 经过一次循环氧化试验后试件的涂层形貌

Fig. 3 Coating structure after one cycle of oxidation testing

图 4 是从经过一次循环氧化试验的试件涂层中萃取氧化物的 X 射线衍射图谱。可以看出, 此时涂层中的氧化物以  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为主, 同时还有少量的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。电弧喷涂时, 喷涂粒子以每秒钟上万度的速率从过热的液态转变到冷凝状态<sup>[3]</sup>, 在这个过程

中在喷涂粒子外面形成了亚稳相的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。通常认为只有在加热温度高于  $950\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  向  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的转变才会大量进行<sup>[4]</sup>, 所以在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  加热氧化试验后在涂层中发现的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  应该是在加热试验过程中生成的。

表 2 对图 3b 中定点 EPMA 分析结果(质量分数, %)

Table 2 EPMA analytical results of sample in Fig. 3b

元素	探 测 点			
	a	b	c	d
O	17.76	0.63	—	—
Al	47.98	4.55	—	—
Cu	2.32	90.88	3.60	—
Mn	3.65	1.54	—	—
Fe	28.29	2.40	96.40	100.00

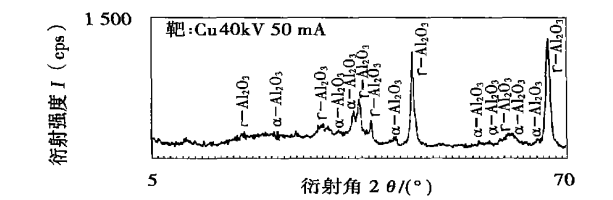


图 4 经过一次循环氧化试验后涂层中氧化物的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of oxides in coating after one cycle of oxidation testing

由图 3a 可以看出, 加热前喷涂在表面的铝层一部分转变成氧化物(深灰色), 而且氧化物层较厚, 其余的铝向下扩散到铝青铜涂层中, 提高了涂层体系的铝含量。涂层表面较厚的氧化层是阻挡氧进入涂层的可靠屏障, 因而对基体金属具有良好的保护作用。

以前的研究<sup>[3]</sup>发现, 在  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , 加热  $1\text{ h}$  后, 铝青铜涂层中的铝元素在已经出现冶金结合的“焊合点”处向钢铁基体方向发生了明显的扩散。在本试验中, 一次循环氧化要经过至少  $12\text{ h}$ , 在此过程中铝青铜涂层中的铝向基体金属方向的扩散, 同时在涂层与基体的界面上也发生着氧化物的生成、聚集; 随着加热过程的继续, 最终反应生成的氧化物完全占有界面。

试件的弯曲性能测试结果表明, 经过 2 次循环氧化试验后涂层的脆性有所增加, 但与基体结合仍然很好。与未经循环氧化试件相比, 在试件弯曲部位的两侧边缘处裂纹略有增加, 没有任何涂层脱

落。而经过 4 次循环氧化试验的试件在弯曲部位的两侧边缘处裂纹比前者又有增加, 但还是没有涂层脱落现象发生。试件弯曲时, 弯角部位边缘处出现涂层裂纹现象应该是由于涂层内氧化物数量增加, 造成涂层脆性提高所致。此外在涂层与金属基体间存在的连续脆性氧化物也加剧了上述情况的发生。

试件抗拉结合强度测试结果如图 5 表明, 涂层与试件基体的结合强度没有显著变化, 与钢铁基体结合良好。在喷涂状态, 铝青铜涂层是典型的层状组织结构, 层间分布着氧化物和孔隙。此时的氧化物和孔隙是涂层内部的薄弱处, 所以喷涂状态试件的拉伸断口多发生在涂层层间。经过两次循环氧化后, 涂层内的氧化物增加, 虽然涂层的抗拉结合强度略有降低, 但仍达到较高数值。此时拉伸断口发生的位置是在涂层与基体的界面处。观察断口发现, 在试件基体一侧的断口表面上有一层几乎连续覆盖的白色氧化物薄层, 经电子探针分析查明该白色薄层主要是铝的氧化物。经过加热过程, 涂层内的孔隙减少, 氧化物增加, 提高了涂层的层间结合强度, 所以断裂部位没有发生在涂层层间。与经过二次热循环的试件比较, 四次热循环的拉伸试件的断口特征与强度值都没有明显变化。虽然在涂层/基体界面出现了连续的氧化物层, 但这些氧化物属于反应生成。按照复合材料理论, 反应生成氧化物与基体相有化学键结合, 因而结合状况良好<sup>[6]</sup>。

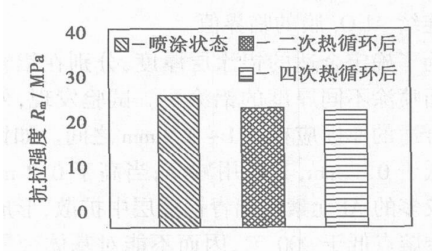


图 5 抗拉强度的测试结果

Fig. 5 Tensile adhesion test results

虽然在加热前, 涂层中已经存在了一些在电弧喷涂过程中产生的氧化物, 但是由于涂层中固有的一些孔隙是氧的有效通道, 氧化物阻碍元素扩散的作用并不突出。对多数电弧喷涂涂层来说, 其内部的孔隙率通常在  $3\% \sim 10\%$ 。在高温条件下, 在涂层孔隙未完全封闭之前, 氧仍可通过涂层中的孔隙向涂层内部扩散, 这些孔隙是氧原子扩散的通畅通道。由于喷涂粒子外表面 Al 元素的优先氧化, 氧化膜包裹的喷涂粒子内形成浓度梯度, 粒子中固溶的铝元素也要向外部边界扩散, 在边界处穿过氧化膜,

并与氧化合,使氧化膜增厚。铝与氧结合生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的过程可以引起体积增加。形成氧化物产生的体积增加效应对封闭涂层孔隙是有益的,由于孔隙的逐渐减少使涂层的氧化速度减缓。随着试件在高温环境下停留时间延长,最终,涂层中的孔隙会因氧化物的充满而封闭。当在铝青铜涂层外部又喷涂一层铝后,其作用不但为下面的铝青铜涂层补充了铝元素,使其有足够的铝含量形成保护性优良的连续氧化铝膜,而且还可借助于铝的熔化、扩散、氧化过程来尽快封闭涂层的内部孔隙。

由 SEM 观察和 EPMA 分析结果可知,与仅经过一次循环氧化试验的试件比较,在经过 10 次循环氧化试验的试件涂层中氧化物数量增长并不大。由此说明一旦涂层中的孔隙被氧化产物完全封闭后,氧向涂层内部和向基体金属方向的扩散速度将迅速下降,最终导致涂层的内氧化速度下降。如果在涂层中的孔隙完全被封闭,那么涂层的氧化行为就与发生了“内氧化”的合金类似,涂层内部的这些氧化物将对氧离子和金属原子的扩散都起到很大的约束作用,其结果将延长涂层的保护寿命。比较经过 10 次循环氧化试验的单一铝青铜涂层试件与铝青铜/铝复合涂层试件,从涂层与基体金属的结合状况上看,二者没有明显差别;但在外观上,前者涂层表面出现了一些局部黑色斑块,而后者仍呈现均匀的颜色。铝青铜涂层表面的黑色是 $\text{Cu}_2\text{O}$ 大量出现的表现,说明涂层表面的铝元素正逐渐地被消耗,已经低于形成连续 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜的临界值。

为了确定合适的铝涂层厚度,分别在铝青铜涂层表面喷涂不同厚度的铝涂层。试验发现,外面铝涂层合适的厚度应在 0.1~0.2 mm 之间。如铝涂层厚度低于 0.1 mm,其作用减弱;当高于 0.2 mm 时,由于较多的 Al 元素向铝青铜涂层中扩散,形成的铜铝合金熔点低于 900 $^{\circ}\text{C}$ ,因而不能对基体金属给予有效的保护。

### 3 结 论

(1) 电弧喷涂铝青铜/铝复合涂层方法比单一

铝青铜涂层方法有更好的抗氧化性能。铝涂层不但可以为下面的铝青铜涂层补充铝元素,使其能够有足够的铝含量以形成保护性优良的连续氧化铝膜,还可借助于铝的熔化、扩散、氧化作用来尽快封闭涂层的内部孔隙。

(2) 在经过 900 $^{\circ}\text{C}$  12 h 的第一次循环氧化试验后,在涂层体系的最外面形成了保护性良好的氧化铝层,涂层内部氧化物数量增加,孔隙减小;涂层与钢铁基体界面形成连续的富铝氧化物,涂层结合状况良好。

(3) 施加在铝青铜表面的铝涂层应该有合适厚度,厚度范围在 0.1~0.2 mm 之间为宜。铝涂层厚度过低会造成保护作用减低;涂层厚度过大将降低涂层体系的熔点,难以胜任高温环境下的工作要求。

### 参考文献:

- [1] Wen Jinlin, Zhang Zhongli. An Investigation of the self-bonding mechanism of aluminum bronze coatings sprayed by the electric arc process [A]. 11<sup>th</sup> ITSC [C]. The Welding Institute of Canada, Montreal, Canada, 1986. 169—175.
- [2] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [3] Moreau G, Gieb P, Lamontagne M. Flattening and solidification of thermal sprayed particles [A]. 13th ITSC [C]. Edited by Christopher C. Berndt, ASM International, Orlando, USA, 1992. 761—766.
- [4] Brumm M W, Grabke H J. The oxidation behaviour of NiAl—I phase transformations in the aluminum scale during oxidation of NiAl and NiAl—Cr alloys [J]. Cor Sci, 1992; 33: 1677—1690.
- [5] Wen Jinlin, Zhang Zhongli. The behavior of arc sprayed coatings after experiencing different thermal history [A]. Second International Conference on Surface Engineering [C]. Edited by I. A. Bucklow, Abington Hall, Cambridge, England. 1987, 10 1—10 8.
- [6] 朱应禄, 刘政, 陈慈浩. A1203/ZL108 复合材料凝固界面的研究 [J]. 南方冶金学院学报, 1996, 17(4): 267—272.

作者简介: 张忠礼, 男, 1955 年 11 月出生, 副教授。主要从事热喷涂设备、热喷涂材料及工艺研究, 发表论文 30 余篇。

Email: zhonglil@yahoo.com

test was presented. Two WPS used for the fabrication of steel box beam of back-gulf Bridge in Hong Kong—Shenzhen Western Corridor was designed and evaluated with CTOD test according to BS7448. The results are as follows; 1) The values of CTOD fracture toughness in welded joints of submerged arc welding (SAW) are higher. The welding procedure specification of SAW can be directly applied to the fabrication of steel box beam. 2) The values of CTOD in welded joints of shielded metal arc welding (SMAW) are lower. Hence the welding procedure specification of SMAW should be amended. It is found by scanning electron microscope that there are gas holes and micro-cracks and inclusion and harmful sulphur in the welding position.

**Key words:** steel box beam; crack tip opening displacement; toughness; welded joints

### Development and property analysis of ultra-low carbon self-shielded flux-cored wire with nitride solid solution strengthening

WANG Qing-bao, LIU Jing-feng, SHEN Feng-gang (Welding Research Institute, Central Research Institute Building & Construction, MCC, Beijing 100088, China). p81—84

**Abstract:** Ultra-low-carbon 00Cr13Ni4MoN series self-shielded flux-cored wires using nitrogen solid solution strengthening were developed. The wires have excellent welding usability and mechanical properties. The microstructure of the deposited metal is nearly single martensite, which possesses temper-resistant softening property, toughness and resistance to wear.

**Key words:** self-shielded flux-cored wire; welding usability; nitride solid solution strengthening

### High temperature oxidation behavior of arc sprayed duplex aluminum bronze based coatings

ZHANG Zhong-li<sup>1</sup>, LI De-yuan<sup>1</sup>, ZHANG Nan-nan<sup>1</sup>, XIAO Xuan<sup>2</sup> (1. School of Material Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China; 2. Liaoning Physical and Chemical Analysis Center, Shenyang 110015, China). p85—88

**Abstract:** The performance and effectiveness of arc-sprayed duplex coatings on mild steel was evaluated. The duplex coating structure is comprised of an inner aluminum bronze layer and an outer layer of aluminum 0.1—0.2 mm. Cyclical oxidation test, each lasting 12 hours, was performed in air at 900 °C for ten times. The results demonstrated that the coating had a better oxidation resistance than single aluminum bronze coating. The application of aluminum layer benefits the formation of a thick alumina-rich protective layer on coating surface and the sealing of the pores of coatings at elevated temperature. After one cyclical oxidation test, a continuous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer was formed along the interface coating/substrate, which did not make the coating adhesion degraded. The composite coatings provided steel substrate with a good high temperature protection. The composite coating would be a potential candidate for protecting steel substrate at high temperature.

**Key words:** arc spraying; high temperature oxidation; aluminum bronze; duplex coatings

### Influence of air-arc cutting on initial stress fields

HU Jun-feng<sup>1</sup>, YANG Jian-guo<sup>1</sup>, FANG Hong-yuan<sup>1</sup>, CHEN Wei<sup>1</sup>, LI Guang-min<sup>1,2</sup> (1. State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Bohai Shipbuilding Heavy Industry Co. Ltd, Huludao 125004, Liaoning, China). p89—92

**Abstract:** The influence the stress fields of air-arc cutting for 10Ni5CrMoV steel plates are simulated using finite element method and the simulating results are according well with the experiments results. The stress fields of air-arc cutting for 10Ni5CrMoV steel plates and the mechanics of influences on initial stress fields of air-arc cutting are studied further. The results show that the stable stress fields of air-arc cutting are similar to that of the butt plates welding. There are tensile stresses near the groove and then they turn low gradually, and finally the transversal stresses approach zero stress while the longitudinal stress change to compressive stress. The influence of air-arc cutting on the initial stress fields contain two aspects: 1) the stresses near the groove are released because of the metal materials wiped away; 2) the thermal function of the arc made a higher tensile stress existed near the groove, and it is more intense than the former.

**Key words:** air-arc cutting; finite element method; initial stress fields; stress fields

### Boundary element math model of welding residual stresses determination

DENG Hua-ling<sup>1,2</sup>, MA Hang<sup>3</sup> (1. China University of Petroleum (East China), Dongying 257061, Shandong, China; 2. Shandong Electric Power Research Institute, Jinan 250002, China; 3. Shanghai University, Shanghai 200072, China). p93—96

**Abstract:** There is a definite correlation between the welding residual stresses and deformations which can be connected by the incompatible strains formed in the welding process. Based on the initial welding strain, a math model of 2D welding residual stresses determination was deduced through direct boundary element method. If the value of the initial welding strain was given, and in light of the measured boundary displaces, all the unknown displacements and traction at the boundary could be calculated by using the boundary integral equation. Thereby, by using the model, the residual stresses of the weld structure could be solved. The stresses at the boundary can be calculated by the physical equation and the geometric equation according to the correlation between the stresses and the traction at the boundary. The feasibility of the model was verified through a concrete computing instance.

**Key words:** welding deformation; residual stresses; initial strain; boundary element method; math model

### Study on C/S interface in Fe based high carbon Nb—Ti—V alloyed surfacing welding layer

ZHANG Yuan-bin<sup>1</sup>, REN Deng-