

铝镁合金等离子喷涂复相陶瓷涂层微观组织

冯拉俊¹, 王官充¹, 王兆华², 雷阿利¹, 许永征¹

(1. 西安理工大学 材料学院, 西安 710048; 2. 四川理工学院, 自贡 643000)

摘 要: 为解决铝镁合金表面耐磨性差的问题, 利用机械球磨法和 PVA 造粒技术制备复合陶瓷粉末, 采用等离子喷涂技术在 XGFH-3 铝镁合金表面制备了反应复相陶瓷涂层, 利用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 分析了喷涂复合粉末和复相陶瓷涂层的形貌及组成。结果表明, 复合粉末随着球磨时间的延长明显趋于扁平化和均匀化, 并且生成了 Al_3Ti 、 Ni_4Ti_3 等新相。而在喷涂过程中 Al_3Ti 和 Ni_4Ti_3 中间相又会消失, 涂层中出现了 MgAl_2O_4 和 Ti_5Si_3 等新相, 基体和涂层之间有元素扩散, 这使得涂层有良好的结合强度。

关键词: 铝镁合金; 等离子喷涂; 机械合金化; 反应陶瓷涂层

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2014)03-0001-05

0 序 言

针对国内开发的大功率铝镁合金活塞表面硬度低、容易产生磨损的实际问题^[1-2], 研究用等离子喷涂法在铝镁合金表面制备反应性陶瓷涂层, 结果发现用等离子喷涂法制备反应陶瓷涂层时, 采用氧气送粉, 不喷涂过渡层, 涂层的结合强度就达到了 19 MPa, 涂层的耐磨性是基体的 8 倍以上。为此文中系统地分析了等离子喷涂复相陶瓷涂层的组织结构, 探索其耐磨性好、结合强度高的机理。

反应陶瓷涂层是利用等离子弧将陶瓷粉末加热熔化并雾化, 在喷涂过程中发生物理变化和化学反应, 从而形成复相的涂层^[3-6]。该涂层一方面可利用廉价原始喷涂材料反应合成出性能优异、价格昂贵的涂层材料; 另一方面硬质相的原位合成使得涂层致密, 结合强度高。若将几种喷涂材料混合来制备反应涂层, 由于陶瓷相颗粒较粗大, 在等离子气流中被极大的分散, 难以完成喷涂过程的反应。因此先对几种粉末进行球磨, 即机械合金化处理, 使得涂层各成分在制粉阶段预先发生物理化学变化, 增加其反应活性。但球磨后所形成的粉体太细, 大约 5 μm 左右, 因此对球磨后的粉体进行造粒。PVA 造粒技术能使喷涂粉末相互包覆, 增加其流动性以及有利于粉末反应的发生。用机械合金化-PVA 造粒技术制备等离子喷涂反应陶瓷粉末, 采用等离子喷涂

技术在铝镁合金表面制备反应陶瓷涂层, 采用现代分析手段研究了粉末、涂层的表面形貌和相组成, 为铝镁合金表面制备反应陶瓷涂层提供依据。

1 试验方法

1.1 试验材料

喷涂材料有 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 ZnO 和金属镍等几种粉末, 粉末粒度均为 10~40 μm , 纯度为 AR 级。选择这几种材料的原因是 Al_2O_3 化学性质稳定, 耐磨性好, 并且能耐大多数的酸、碱、盐和熔剂的腐蚀; TiO_2 具有较低的熔点, 与 Al_2O_3 混合以便在高温下形成 Al_3Ti 硬质相; SiO_2 在加热过程中与其它氧化物生成硅酸盐结构, 降低涂层的孔隙率; ZnO 是一种助熔剂, 可以降低喷涂时的热化学反应温度, 提高了热化学反应的可能性; 金属镍可以调节基体与涂层间的热膨胀系数, 提高涂层的结合强度, 与原料中的其它成分相互反应, 生成 Ni_4Ti_3 等中间相, 并提高粉末熔化后的流动性, 促进离子的相互扩散, 使得涂层成分更加均匀。综合分析, 并参考文献资料 [7-9], 其各组分的质量比为 Al_2O_3 : SiO_2 : TiO_2 : ZnO : Ni = 60: 3: 9: 8: 20。

基体材料选用制造铝活塞的材料 XGFH-3, 其成分为 6% Mg, 10% Si, 2% Cu, 余量为 Al。

1.2 复相陶瓷粉末制备

复相陶瓷粉末制备流程如图 1 所示。

采用干法球磨, 转速 300 r/min, 正转 1 h 后反向 1 h 为一个循环, 完成一次循环停 15 min, 再进行下个循环, 球磨时间分别设置为 24、48、96 h。当球磨

收稿日期: 2012-11-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51174160); 教育部博士点基金资助项目 (20080700003); 材料腐蚀与防护四川省重点实验室基金资助项目 (2012CL03)



图 1 制备工艺流程图

Fig. 1 Technological process of preparation

结束后,静置时间 8 h 再开罐取样,以防粉末氧化。

造粒是采用将球磨后的粉末与聚乙烯醇溶液按照质量比 5:1 进行混合,将团聚后的粉末在 200 °C 下进行 2 h 干燥处理,然后放入研钵中进行破碎、过筛。

1.3 等离子喷涂复相陶瓷涂层的制备工艺

将 XGFH-3 铝合金基体用线切割机加工成 20 mm × 20 mm × 10 mm 的试块,采用喷砂对基体材料表面预处理。试验没有喷涂过渡层,直接在粗化后的基体上进行喷涂。喷涂前用等离子焰对试样进行预热的时间为 5 ~ 10 s,参考文献[10 - 12]给出的喷涂工艺为预热温度 100 ~ 150 °C,电压 80 V,电流 600 A,氩气压力 0.85 MPa,氢气压力 0.32 MPa,喷涂距离 100 ~ 150 mm,喷涂角度约 90°,采用枪外送粉,送粉气体为氧气,压力为 0.2 MPa。

1.4 粉末及涂层性能检测

利用 JSM-6700F 扫描电镜观察复合陶瓷粉末造粒后及涂层的表面形貌,并对涂层进行能谱分析,采用 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪对球磨后的复合粉末及涂层进行物相分析,设备参数为铜靶、衍射角范围为 15° ~ 80°,扫描速度为 10°/min,电压为 40 kV,电流为 40 mA。

2 试验结果与分析

2.1 复合粉末球磨后的表面形貌

图 2 分别是球磨 24 48 和 96 h 后的 SEM 形貌。从图 2a 可以看出,复合粉末在经过 24 h 球磨后,呈现出明显的片层状、颗粒状、尖角锐利状以及更多的小颗粒,且小颗粒有团聚现象。从图 2b 可以看出,粉末中片层结构和颗粒增多,出现了颗粒之间的粘接和包覆,与图 2a 相比,颗粒团聚更加严重。从图 2c 可以看到,粉末明显变小,几乎全部为片层状颗粒,且相对分布均匀,尖角状已经消失,团聚更加严重。

2.2 复合粉末造粒后的表面形貌

由于不同球磨时间造粒后得到的形貌基本相同,图 3 为球磨 96 h 复合粉末造粒后的 SEM 形貌。从图 3 中可以看出,造粒后的粉末主要呈现球状或近球状,分布比较均匀,很少有超细粉体存在,颗粒

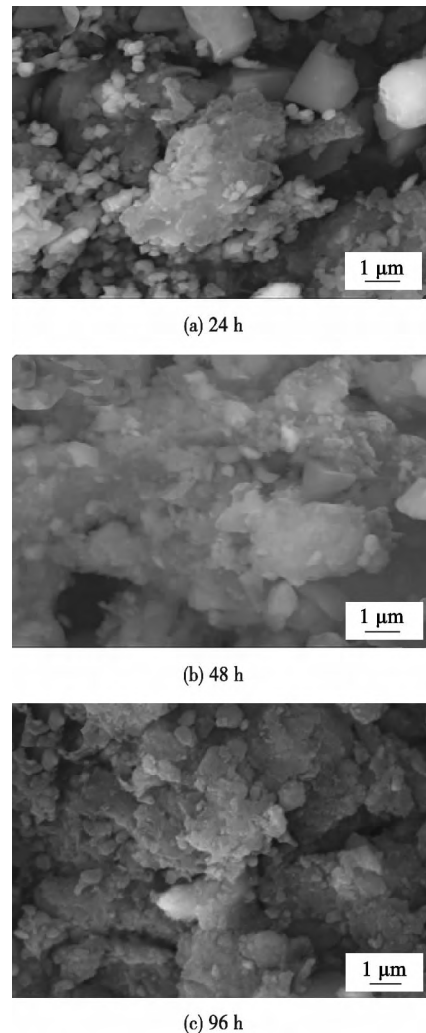


图 2 球磨不同时间复合粉末的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM images of composite powders at different milling time

的包覆效果特别明显,个别颗粒表面出现了少量的絮状附着物,这是因为球磨后不同物性的复合粉末在聚乙烯醇溶液的作用下粘结在一起,形成了相互包覆的结构。颗粒的球化将会增加粉末的流动性,有利于喷涂过程中粉末的充分熔融和反应,从而形

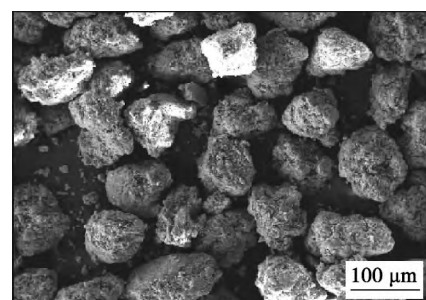


图 3 球磨 96 h 复合粉末造粒后 SEM 形貌

Fig. 3 SEM image of particles prilled by composite powders after milling for 96 h

成高质量的涂层.

2.3 复合陶瓷粉末的物相分析

图4为不同球磨时间复合粉末XRD图谱.从图4可以看出,球磨时间24 h后,有 Al_3Ti 、 Ni_4Ti_3 等新相生成,说明复合粉末在机械力的作用下发生了化学反应.随着球磨时间的延长,粉末的相组成没有发生改变,说明反应在24 h内已经完成.在随后的球磨时间里,只是新相含量的变化,并且复合粉末不断重复破碎—团聚—破碎的循环过程,并在这个过程中各相不断的相互包覆,使粉末变得更加均匀.

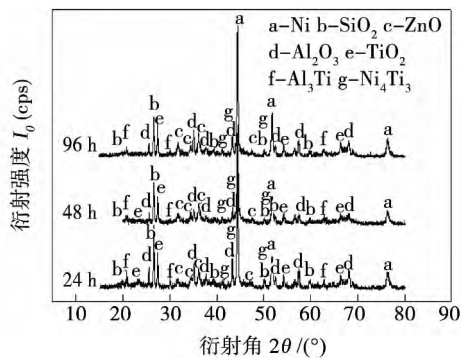


图4 不同球磨时间复合粉末XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of composite powders at different milling time

2.4 涂层表面形貌

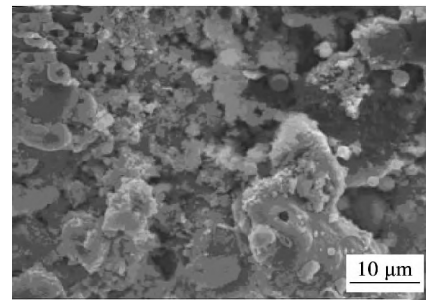
图5a、b、c分别为球磨时间24、48和96 h复合陶瓷粉末制备的等离子喷涂复相陶瓷涂层的表面形貌.

从图5中可以看到粒子的变形状况,图5a是密实的小颗粒,这是由于图5a粉末球磨时间短,颗粒粗大,造粒影响小,而图5b和图5c粉末较细,造粒后冲击表面,粒子发散,形成了一圈一圈水波状粒子变形熔滴,熔滴的边缘有较多的细小粒子.

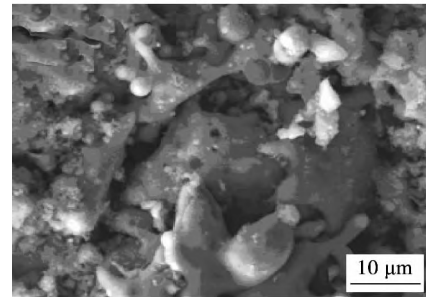
将三幅照片进行对比可以看出,随着球磨时间的增加,涂层表面细小颗粒数目逐渐减少,细小颗粒应该是熔化或半熔化状态的高熔点陶瓷相.该现象的存在和粉末的包覆效果有关,随着球磨时间的增加粉末越来越细,喷涂粉末中各相的包覆效果越好,各相的分布就越均匀,因此涂层表面未熔的小颗粒数目越少.通过对涂层结合强度检测,球磨24 h的粉末制备的涂层结合强度最小,只有14 MPa,而球磨96 h的粉末制备的涂层结合强度最高达到19 MPa,这进一步说明较细的粉末未熔化的颗粒含量较少.

2.5 涂层界面形貌和能谱分析

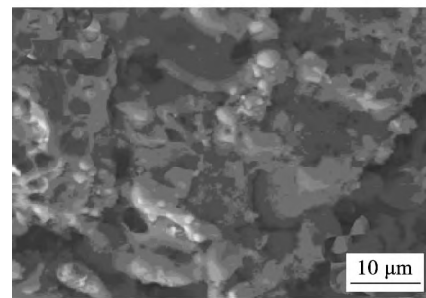
对涂层截面进行扫面和能谱分析后发现,三种涂层形成界面形貌和能谱图几乎一致,因此选取96 h



(a) 24 h



(b) 48 h



(c) 96 h

图5 不同球磨时间粉末制备涂层表面SEM形貌

Fig. 5 SEM images of coating surface prepared with different milling powders

球磨粉末等离子喷涂复相陶瓷涂层截面的SEM形貌,如图6所示.

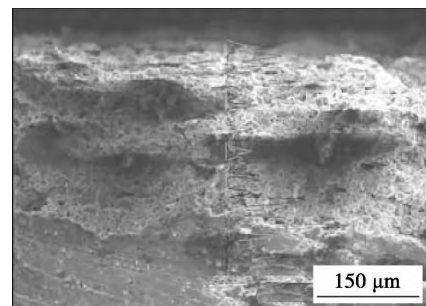


图6 涂层截面SEM形貌

Fig. 6 SEM image of cross section of coating

由图6可见涂层呈现较为均匀的片层状结构,大部分区域比较平滑,未熔化的颗粒很少,说明喷涂材料在喷涂过程中熔融较为充分.涂层和基体之间

没有特别明显的界线,涂层与基体结合良好。这是因为等离子喷涂火焰温度较高,复相陶瓷粉末能够充分熔融和铺展;另一方面,采用氧气送粉,氧气在等离子场中部分生成等离子氧,有足够的活性,加速了基体的原位氧化,还有在基体与涂层界面处有陶瓷间的化学反应,有新相原位生成,原位生成的新相填充在片层之间,形成较为平滑的结构,同时也增强了涂层之间的结合力。

图 7 为涂层截面线扫描能谱图。从图 7 可以看出,基体和涂层中的元素除了 Si 元素其它都出现了较大程度的扩散。Al 元素扩散充分,一方面基体和喷涂粉末中都含有铝,另一方面,铝镁合金的熔点较低,在等离子高温焰的作用下,基体表面会发软,甚至部分熔化,而喷涂粉末中 Al_2O_3 粒子熔化的程度小,相当硬质相, Al_2O_3 粒子冲击进入基体表面中,这样造成铝的成分在界面分布均匀。 Al_2O_3 粒子进入基体时,将其它成分挤出,甚至 Ni, Mg, Ti 元素被溅射出基体,溅射出的粒子又被后续喷涂的粒子捕获,这样使得界面 Al, Ni, Mg 和 Ti 等元素扩散,使涂层和基体之间没有明显的分界线。

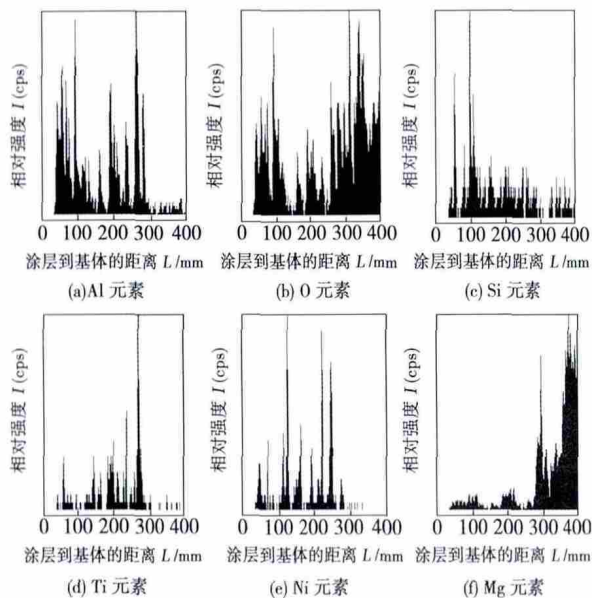


图 7 涂层截面线扫描能谱图

Fig. 7 Line energy spectrum of cross section of coating

2.6 涂层的相组成

图 8 为不同球磨时间粉末制备涂层的 XRD 图谱。由图 8 可见,涂层中存在 Al_2O_3 , 其来源一方面是外加的陶瓷相,另一方面是喷涂粉末在喷涂过程中发生反应,原位生成 Al_2O_3 陶瓷相。从图 8 还可看出,三个涂层中同时出现了新相 MgAl_2O_4 , 而球磨后得到的 Al_3Ti , Ni_4Ti_3 等相消失,这是由于这些相为亚稳态结构, Al_3Ti 有两种组织结构,一种为 α 结构,在

温度大于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 失稳,另一种结构在温度大于 $1415\text{ }^\circ\text{C}$ 失稳,高温失稳生成 Al 和 Ti 离子; Ni_4Ti_3 在温度大于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 就失稳,分解为 Ni, Ti 离子。

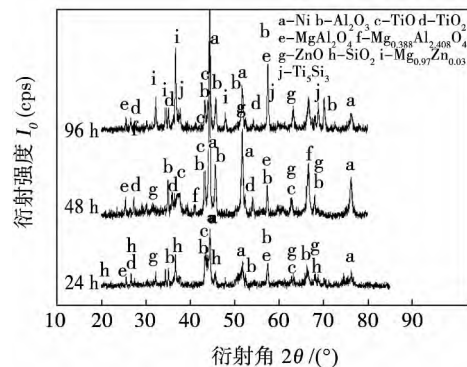


图 8 不同球磨时间粉末制备涂层 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of coatings prepared with different milling powders

由图 8 中三条曲线可以看出,粉末球磨 24 h 后制备的涂层中包含 SiO_2 , 粉末球磨 48 h 后制备的涂层中产生了 $\text{Mg}_{0.388}\text{Al}_{2.408}\text{O}_4$, 而粉末球磨 96 h 后制备的涂层中出现 $\text{Mg}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 等新相。这可能是由于球磨时间不同粉末状态不同,在等离子场中发生的化学反应不同,导致有不同的反应产物;三种涂层同时存在的物质,在每种涂层的含量不尽相同。

3 结 论

(1) 复合粉末随着球磨时间的延长明显趋于扁平化和均匀化,同时存在团聚现象,粉末在球磨过程中发生了化学反应,生成了 Al_3Ti , Ni_4Ti_3 等新相。

(2) 涂层出现造粒粉末的飞溅,出现水波状粒子团变形熔滴,随着喷涂粉末球磨时间的增加,涂层表面细小颗粒数目增多,未熔化的粉末颗粒减少。

(3) 粉末在喷涂过程中发生了化学反应,涂层中出现了 MgAl_2O_4 和 Ti_5Si_3 等新相,球磨后得到的 Al_3Ti , Ni_4Ti_3 等相消失。

(4) 涂层和基体之间结合良好,涂层中的元素除了 Si 元素以外都出现了较大程度的扩散。

参考文献:

- [1] 徐滨士. 纳米表面工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 黄 娇, 赵春英. 镁合金表面处理技术[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(11): 16-20.

Huang Jiao, Zhao Chunying. Surface treatment techniques for

- magnesium alloy[J]. *Plating & Finishing*, 2011, 33(11): 16–20.
- [3] 朱警雷, 黄继华, 王海涛, 等. 反应等离子喷涂 TiC/Fe-Ni 金属陶瓷复合涂层的显微组织[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 8(1): 36–41.
- Zhu Jinglei, Huang Jihua, Wang Haitao, *et al.* Microstructure of TiC/Fe-Ni metal ceramic composite coatings by reactive plasma spray[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 8(1): 36–41.
- [4] 邹东利, 阎殿然, 何继宁, 等. 反应等离子喷涂 TiN/Ti₃O₂ 复相陶瓷涂层[J]. *材料科学与工程学报*, 2007, 25(4): 593–597.
- Zou Dongli, Yan Dianran, He Jining, *et al.* Reactive plasma spraying TiN/Ti₃O₂ composite ceramic [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2007, 25(4): 593–597.
- [5] 邹东利, 阎殿然, 何继宁. 反应等离子喷涂 TiN 复相陶瓷涂层的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(3): 225–228.
- Zou Dongli, Yan Dianran, He Jining, *et al.* Study on plasma spraying TiN composite coatings [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36(3): 225–228.
- [6] 乔从缓, 阎殿然, 何继宁, 等. 反应等离子喷涂制备 FeAl₂O₄-Al₂O₃-Fe 涂层的性能研究[J]. *热加工工艺*, 2007, 36(7): 39–41.
- Qiao Conghuan, Yan Dianran, He Jining, *et al.* Research on performance of FeAl₂O₄-Al₂O₃-Fe coating fabricated by reactive plasma spraying [J]. *Hot Working Technology*, 2007, 36(7): 39–41.
- [7] Von C, Hilmar. Method and device for forming a layerby plasma-chemical process: US, 4915978[P]. 1990–04–10.
- [8] 许晨阳, 周大伟, 吴智鹏, 等. 国外镁合金激光表面改性技术的发展现状[J]. *有色金属加工*, 2007, 33(6): 48–50.
- Xu Chenyang, Zhou Dawei, Wu Zhipeng, *et al.* Development of magnisum alloy laser surface modification technology on aborad [J]. *Nonferrous Metals Processing*, 2007, 33(6): 48–50.
- [9] Majumdar J D, Galun R, Mordike B L, *et al.* Effect of laser surface melting on corrosion and wear resistance of a commercial magnesium alloy[J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, 247(1/2): 119–129.
- [10] 雷阿利, 李高宏, 冯拉俊, 等. 等离子喷涂 Cu-Al₂O₃ 梯度涂层的组织与耐磨性分析[J]. *焊接学报*, 2008, 29(5): 65–68.
- Lei Ali, Li Gaohong, Feng Lajun, *et al.* Structure and abrasability of Cu-Al₂O₃ gradient coatings fab-ricated by plasma spraying[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2008, 29(5): 65–68.
- [11] 雷阿利, 唐文浩, 冯拉俊. 棒材等离子喷涂法制备 Fe80P13C7 非晶态合金涂层的成形特征[J]. *焊接学报*, 2007, 28(1): 17–20.
- Lei Ali, Tang Wenhao, Feng Lajun. Forming characters of Fe80P13C7 amorphous coating fabricated by bar material plasma spraying [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2007, 28(1): 17–20.
- [12] 雷阿利, 冯拉俊, 沈文宁, 等. 等离子喷涂法制备铁基硬质涂层的力学性能[J]. *焊接学报*, 2013, 34(4): 27–30.
- Lei Ali, Feng Lajun, Shen Wenning, *et al.* Mechanical properties of iron-based hard coatings prepared by plasma spraying technology [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2013, 34(4): 27–30.

作者简介: 冯拉俊,男,1957 年出生,博士,教授,博士研究生导师. 主要研究方向为材料制备和金属的腐蚀与防护方面的教学和科研工作. 发表论文 100 余篇. Email: fenglajun@xaut.edu.cn

MAIN TOPICS ,ABSTRACTS & KEY WORDS

Microstructure of plasma sprayed composite ceramic coatings on magnalium alloy

FENG Lajun¹, WANG Guanchong¹, WANG Zhaohua², LEI Ali¹, XU Yongzheng¹ (1. School of Materials Science and Engineering ,Xi'an University of Technology ,Xi'an 710048 , China; 2. Maternal Corrosion and Protection Laboratory of Sichuan Province ,Sichuan University of Science & Engineering ,Zigong 643000 , China) . pp 1 - 5

Abstract: In this paper , to solve the problem of poor wear resistance of magnalium alloy , the composite ceramic coating on XGFH-3 magnalium substrate was prepared by plasma spraying by using composite ceramic powder as raw materials , which were made by mechanical ball milling and PVA granulating technology. The microstructure and phase composition of the composite ceramic powders and coatings were characterized by SEM and XRD. The results show that the composite ceramic powders become remarkably flattened and homogenized with increasing milling time and new phases such as Al_3Ti and Ni_4Ti_3 are formed. However , in the spraying process , Al_3Ti and Ni_4Ti_3 intermediate phases disappear and new phases such as $MgAl_2O_4$ and Ti_5Si_3 are formed in the coating. There is elements diffusion between the substrate and the coating , resulting in strong bonding strength of the coating.

Key words: magnalium alloy; plasma spraying; mechanical alloying; reactive ceramic coatings

Analysis of dynamic arc characteristics and melt transfer behavior of AC CMT

WANG Dianlong^{1,2}, ZHANG Zhiyang¹, LIANG Zhimin^{1,2}, HU Yunyan¹, WANG Jun^{1,2} (1. School of Materials Science and Engineering , Hebei University of Science and Technology , Shijiazhuang 050018 , China; 2. Hebei Key Laboratory of Material Near-Net Forming Technology , Hebei University of Science and Technology , Shijiazhuang 050018 , China) . pp 6 - 10

Abstract: In order to study the process of droplet transferring and arc behaviors of AC CMT welding , high speed photography was carried out to capture high-definition images of the arc and droplet of AC CMT welding while the electrical parameters waveforms were gathered by welding electric parameters acquisition system , and the images and waveforms were investigated simultaneously. The results show that the arc of AC CMT goes through the process of arcing-forming droplet-arc blowout. During the electrode positive period , arc concentrates at the end of filler wire and spreads on the surface of base metal , like a bell-jar. During the electrode negative period , the arc crawls up along the filler wire in a way to accelerate the melting of filler wire. Droplet transferring goes through the process of cold-hot-cold and no necking forms. During the electrode negative period the melting speed is larger , the melt transfer cycles is shorter and the diameter of droplet is larger compared with the electrode positive period.

Key words: AC CMT; arc behaviors; melt transfer; high-speed photography; data acquisition

Micro-arc spark deposition of Stellite alloy on SCH13 steel

ZHANG Song¹, YI Junzhen¹, WU Chenliang¹, ZHANG Chunhua¹, WANG Mingsheng², XIE Yujiang², TAN Junzhe³ (1. School of Materials Science and Engineering , Shenyang University of Technology , Shenyang 110870 , China; 2. State Key Lab. of Corrosion and Protection , Institute of Metal Research , Chinese Academy of Sciences , Shenyang 110015 , China; 3. Shenyang Blower Works Group Corporation , Shenyang 110869 , China) . pp 11 - 14 , 18

Abstract: Stellite alloy deposition layer was prepared with micro-arc spark deposition technique on SCH13 steel. The microstructure , chemical compositions and phase structure of the deposition layers were examined by scanning electron microscopy (SEM) , energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) , respectively. The formation and growth mechanism of a single pulse deposition spot were studied. The results showed that the single pulse deposition spot was in splash shape. A large number of the single pulse deposition spots were superimposed continuously and then a certain thickness deposition layers were formed. The deposition layer of SCH13 steel grewed in a column crystal style , and the deposition layer had a good metallurgical combination with the SCH3 steels. The deposition layers were consisted of γ -Co solid solution and chromium carbides , and had a low dilution rate. The microstructure of the deposition layer was slightly coarser with the increasing of the processing voltage. The average hardness of the deposition layers increased significantly compared to that of the Stellite alloy electrode.

Key words: SCH13 steel; micro-arc spark deposition; Stellite alloy; directional epitaxial growth

Effects of different protective gas on bypass metal transfer in consumable double-electrode gas metal arc welding process

SHI Yu^{1,2}, WANG Guilong^{1,2}, ZHU Ming^{1,2}, FAN Ding^{1,2} (1. Key Lab. of Non-ferrous Metal Alloys , the Ministry of Education , Lanzhou University of Technology , Lanzhou 730050 , China; 2. State Key Lab. of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials , Lanzhou University of Technology , Lanzhou 730050 , China) . pp 15 - 18

Abstract: In consumable double-electrode gas metal arc welding process , since the bypass welding wire is connected to the negative electrode of the welding power supply , only gravity promotes the bypass droplet transfer to the weld pool by using pure argon as protective gas. So the size of the bypass droplet is large and the metal transfer process is unstable. A high-speed camera acquisition system and a welding control system of the consumable double-electrode gas metal arc welding have been built to collect and analyze the bypass metal transfer process. On