

Al₂O₃-TiB₂ 复合陶瓷涂层制备及耐液锌腐蚀性能

吕艳红, 武旭升, 刘焱飞, 吴子健

(钢铁研究总院, 北京 100081)

摘 要: 针对连续热镀锌生产线中浸锌零部件表面的腐蚀磨损问题, 应用高能高速等离子喷涂设备制备了 Al₂O₃-TiB₂ 复合陶瓷涂层。测试了涂层的显微组织、显微硬度、结合强度及耐熔融锌液腐蚀性能。结果表明涂层显微组织中不存在相互贯通的孔隙、微裂纹和未熔化颗粒, 孔隙分布均匀且孔径较小, 孔隙率 < 3%。涂层与基体结合状态良好, 结合强度达到 56 MPa。经过 30 天的熔融锌液浸泡, 涂层表面未见有点蚀、裂纹或剥落现象。Al₂O₃-TiB₂ 复合陶瓷涂层高的致密性和较好的抗热震性能对涂层力学性能和耐熔融锌液腐蚀性能提高起到了重要作用。

关键词: Al₂O₃-TiB₂; 复合陶瓷涂层; 耐锌液; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)04-0030-04

Preparation of Al₂O₃-TiB₂ Composite Ceramic Coating and Corrosion-resistant Property to Molten Zinc

LV Yan-hong, WU Xu-sheng, LIU Yan-fei, WU Zi-jian

(Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract: Aiming at the wear and corrosion of the immersed parts in continuous hot-galvanizing lines, the Al₂O₃-TiB₂ composite ceramic coating was prepared by the high-energy and high-speed plasma-spraying equipment. The micro-structure, microhardness, bonding strength and corrosion resistance to molten zinc of the coatings were studied. The results showed that there was no interconnected pores, microcracks and unmelted particles in the coating, the pores were tiny and distributed symmetrical, the porosity was less than 3%, the coating was combined well with base material, and the bond strength could reach 56 MPa. After 30 days' immersed in molten zinc, the corrosion point, cracks and peeling off could not be watched on the surface. The high density and good thermal shock resistance of Al₂O₃-TiB₂ composite ceramic coating played an important role in improving the mechanical properties and the corrosion resistance to molten zinc.

Key words: Al₂O₃-TiB₂; composite ceramic coating; corrosion resistance; molten zinc

0 引 言

在热镀锌生产线中, 熔融锌液对浸锌零部件(沉没件、轴承等)的腐蚀非常严重, 降低了零部件的使用寿命。通常情况下钢带热镀锌线的维修周期为两周, 零件的频繁更换和维修不仅降低了作业效率, 给生产和操作带来诸多不便, 其造成的损失也极为严重^[1]。为解决这一问题, 研究者采用各种途径来提高浸锌零部件的使用寿命。热喷涂是浸锌部件涂层防护技术中应用较为广泛和成熟的技术, 热喷涂涂层能够有效保护和强化浸锌零部件表面, 延长其使用寿命。文中采用高能高速等离子喷涂技术制备了 Al₂O₃-TiB₂ 复合陶瓷涂层, 并测试了涂层的显微硬度和结合强

度, 研究了涂层的耐液锌腐蚀性能。

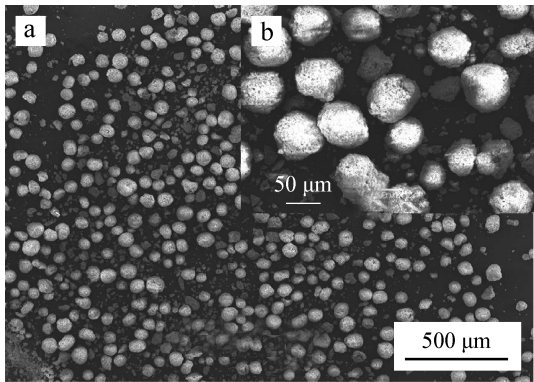
1 试验材料和方法

1.1 材料

底层材料为 NiCr 合金, 粒径为 45~80 μm; 面层材料为 TiB₂ 增韧 Al₂O₃ 复合陶瓷粉末, 粒度较均匀, 粒径尺寸均小于 48 μm, 其形貌如图 1 所示。喷涂基体材料为 316 不锈钢。

1.2 涂层制备

采用溶剂汽油浸洗除去基体待喷涂表面油脂, 而后进行喷砂粗化, 使基体的表面粗糙度达到 R_a25~60, 采用自行研制的 PS-100 型高能高速等离子喷涂设备制备涂层, 涂层结构为 NiCr 涂层(粘结底层)+ Al₂O₃-TiB₂ 陶瓷(工作面层)。喷涂工艺参数见表 1。



(b)为(a)的放大图

图 1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ 复合陶瓷粉末的 SEM 图
Fig. 1 SEM micrograph of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ composite ceramic powders, and (b) is the enlarged graph of (a)

表 1 等离子喷涂工艺参数

Table 1 Plasma spraying process parameters

名 称	粘结底层	工作面层
电流 / A	560	650
电压 / V	120	130
H_2 流量 / ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	6	10
Ar 流量 / ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	58	58
喷涂距离 / mm	120	130
喷涂角 / ($^\circ$)	90	90
送粉率 / ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)	50	40

1.3 涂层显微组织和显微硬度测试

采用 Olympus-PME3 光学金相显微镜观察涂层与基体之间、底涂层与面涂层之间的结合状态;利用 LECO 公司的 IA32 定量分析软件分析涂层孔隙率。

采用 LM700AT 型显微硬度测试仪测试涂层显微硬度,载荷 100 g,保载时间 10 s,取 10 个测试点的平均值作为涂层的显微硬度值。

1.4 涂层结合强度测试

结合强度按照 HB5476-91《热喷涂涂层结合强度试验方法》进行测试。将喷有涂层的试样与对偶件用 E7 胶粘结在一起,加压固化后在拉伸试验机上进行试验,记录每个试样的破坏载荷,取 5 组试样的平均结合强度作为涂层的结合强度。

1.5 涂层耐锌液腐蚀性能测试

试验用锌为 0 号锌锭,含锌量为 99.9%,加

入约 0.2% 铝,将其放入石墨坩锅中加热到 480 $^\circ\text{C}$ 使之全部融化并保温,试验过程中使锌液温度保持在 $480 \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ 。

采用表 1 中的参数在试样表面制备涂层,为防止试验过程中熔融锌液通过孔隙浸入涂层造成腐蚀,文中选用磷酸二氢铝作为封孔剂。试样喷涂后,采用涂刷或浸渍的方式对涂层进行封闭,封孔剂固化后将试样表面打磨光滑。

腐蚀试验前,将试样在加热炉中预热至 200 $^\circ\text{C}$ 左右,放入图 2 所示的试验装置中进行静态锌液腐蚀试验,并每隔 24 h 观察试样表面腐蚀情况。

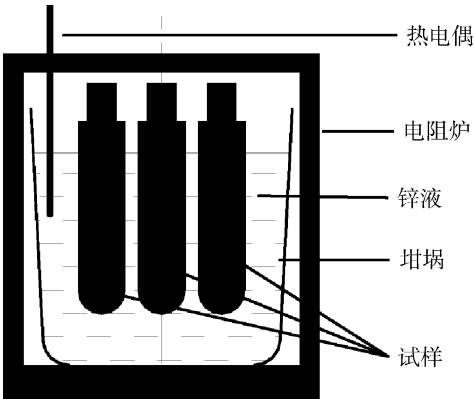


图 2 耐锌液腐蚀试验示意图

Fig. 2 The schematic of molten zinc corrosion resistance test

2 试验结果及分析

2.1 显微组织

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ 复合陶瓷涂层的显微组织如图 3 所示。涂层与基体材料、底涂层与面涂层之间结合良好,不存在明显的分离现象;涂层中不存在相互贯通的孔隙、微裂纹和未熔化颗粒,孔隙分布均匀且孔径较小。软件定量分析结果表明,涂层中孔隙率 $< 3\%$ 。

文中采用高能高速等离子喷涂系统,焰流速度快、温度高,粉末材料熔化充分且运动速度快,所形成的涂层致密性好,缺陷少。这种显微组织状态对提高涂层的力学性能和耐熔融锌液腐蚀性能非常有利。

2.2 显微硬度

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ 复合陶瓷涂层的显微硬度检测结果如表 2 所示。由测试结果可知,涂层平均显微硬度约 1100.7 HV_{100} ,表明涂层的耐磨损性能好。

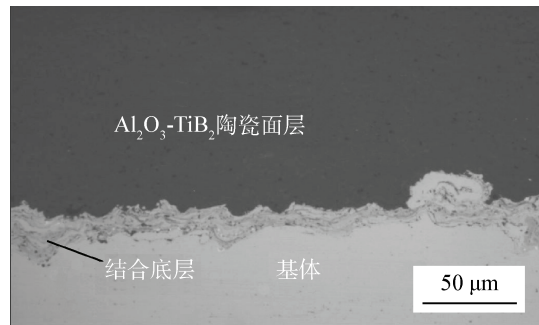


图 3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ 陶瓷复合涂层显微组织
Fig. 3 The microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ composite ceramic coatings

表 2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ 陶瓷复合涂层显微硬度 (HV₁₀₀)
Table 2 The microhardness of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ composite ceramic coatings (HV₁₀₀)

次数	1	2	3	4	5
硬度值	1016	1135	1103	1059	1120

次数	6	7	8	9	10
硬度值	1119	1097	1167	1102	1089

2.3 结合强度

对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ 陶瓷复合涂层的结合强度进行检测,涂层厚度为 0.3 mm,检测结果如表 3 所示。由检测结果可知,涂层的平均结合强度为 56 MPa。涂层结合强度高与涂层中的缺陷如孔隙、裂纹含量少,残余应力小等因素有关,同时高的结合强度对提高涂层抗剥落开裂性能,延长使用寿命极为有利。

表 3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ 陶瓷复合涂层结合强度 (MPa)
Table 3 The bonding strength of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ composite ceramic coatings (MPa)

编号	1	2	3	4	5	平均值
强度	59	58	56	59	50	56

2.4 耐锌液腐蚀性能

涂层试样静态腐蚀试验 30 天后的表面状态如图 4 所示。经过 30 天的熔融锌液浸泡,虽然锌液粘附在涂层表面,但是并未对涂层造成实质性腐蚀。涂层表面未发现有点蚀或开裂剥落现象,在锌液液面和涂层交界处也未见有明显的腐蚀现象,涂层表面有部分凸点是由于取出试样时锌液表面的浮渣粘附在表面形成的。用酸溶液

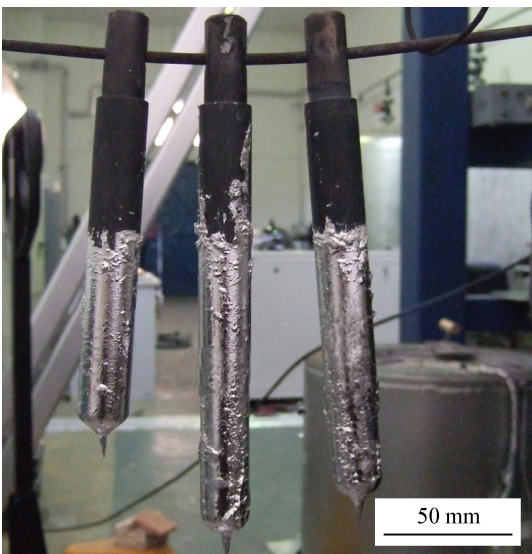


图 4 试样腐蚀 30 天后表面形貌
Fig. 4 The sample surface after 30 days' molten zinc corrosion

将粘附在涂层表面的锌处理后观察涂层完好,未见有孔洞、裂纹或涂层剥落。

涂层耐液锌腐蚀性能主要受如下几个方面的影响。

(1) 涂层材料的韧性

从腐蚀机制分析,陶瓷材料与熔融锌液的润湿性差,不发生溶解,在界面处不产生化学反应,腐蚀主要是锌液作用于材料表面的微观缺陷所致。锌液在缺陷处、成分不均匀处产生选择性优先腐蚀和韧性材料发生孔蚀,脆性材料发生裂纹腐蚀^[2]。因此,材料的韧性对耐蚀寿命有重要影响。 Al_2O_3 陶瓷材料具有高硬度、耐高温、耐磨损、耐熔融金属腐蚀等特殊性能,但单相 Al_2O_3 陶瓷材料的强度和断裂韧性很低, TiB_2 作为添加剂与 Al_2O_3 的化学相容性及物理匹配性好,使得氧化铝的韧性有较大的改善^[3]。文中选用 TiB_2 增韧的 Al_2O_3 复合陶瓷材料提高了材料的韧性,降低了涂层脆性开裂的趋势。

(2) 涂层缺陷

涂层中存在的孔隙和微裂纹等缺陷是涂层失效的主要原因,尤其是涂层中的通孔和贯穿性裂纹,为锌液的浸入提供了快速通道,熔融锌液沿着这些缺陷与底层接触,最终使涂层发生瓦解脱落而失效^[4]。文中制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ 陶瓷复合涂层致密性好,缺陷少,不存在通孔和贯穿性裂纹,同时对涂层进行封闭处理,有效阻止了锌

液通过孔隙对涂层和基体进行破坏,延长了涂层的使用寿命。

(3) 涂层与基体间的热膨胀因数

陶瓷涂层与金属基体之间的热膨胀系数差异大,热震性能差,使用过程中因热物理性能不匹配而开裂剥落是涂层失效另一原因。文中在基体与陶瓷面层之间喷涂粘结底层,粘结层的存在提高了涂层的结合强度和抗热震性能^[5],使涂层耐液锌冲刷能力提高,涂层具有了优良的综合性能。

3 结 论

(1) 采用高能高速等离子喷涂设备制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2$ 复合陶瓷涂层。该涂层致密性高,显微组织中不存在相互贯通的孔隙、微裂纹和未熔化颗粒,孔隙分布均匀且孔径较小,界面结合状态良好,平均结合强度达到 56 MPa,显微硬度 $\text{HV}_{100} \geq 1100$;

(2) 经过 30 天的静态熔融锌液腐蚀试验,涂层表面完好,未见有明显腐蚀和涂层开裂现象,表明该涂层能够有效抵制熔融锌液的侵蚀,能够

用于浸锌零部件表面的防护与强化。

参考文献

[1] 王文俊,林均品,王艳丽. 316 不锈钢/WC-Co 涂层在锌液中的腐蚀[J]. 航空材料学报, 2006, 26 (4): 56-60.

[2] 余俊,任先京,于月光,等. 镀锌沉没辊表面防腐研究 [J]. 材料导报, 2006, 20(Z2): 429-430.

[3] 杨振国,于志强,金忠. 自蔓延高温合成制备高性能 TiB_2 复合材料及应用 [J]. 机械工程材料, 2005, 29 (7): 1-3.

[4] 徐勇. 耐熔融锌铝腐蚀涂层的研究 [D]. 山东: 山东科技大学. 2005: 87-89.

[5] 刘英凯,阎殿然,邹东利. 耐液锌腐蚀材料的研究 [J]. 山东陶瓷, 2006, 29(6): 16-19.

作者地址: 北京市海淀区学院南路 76 号 100081
钢铁研究总院 7 室
Tel: 135 2144 8418
E-mail: lyh7680@126.com

• 学术动态 •

第八届亚欧国际等离子体表面工程会议

由中国机械工程学会、亚洲应用等离子表面科学与工程委员会、欧洲等离子体和离子表面工程联合委员会主办,清华大学和大连理工大学承办的第八届亚欧国际等离子体表面工程会议(AEPSE 2011)将于 2011 年 9 月 19 日至 22 日在中国大连富丽华大酒店召开。

会议的最大特点是关注科学研究与工业应用技术的紧密结合,往届 AEPSE 会议均汇集了来自亚欧及世界各地学者专家、高新技术企业人员,成为产业界和高校院所进行研究成果和前沿技术密切交流与合作的平台。

本次大会议题涵盖了等离子体及载能束表面工程技术的工艺原理(如等离子体或载能粒子与表面相互作用机理,改性过程或薄膜工艺建模及数值模拟等);工艺实验研究(如建立过程参数与改性表面/薄膜的结构及性能之间的关系,等离子体及载能束工艺特性在线诊断,专用工艺设备结构及参数优化等);表面表征与性能测试技术方法(如表面形态、化学成分、摩擦磨损、腐蚀、光电磁性能及其它表面理化特性等)。

企业展览将面向表面工程的等离子体、载能束、涂层薄膜及真空技术装备、工艺开发及诊断检测方面的研发与应用,主要包括等离子体源设计与制造、等离子体表面工程技术、载能束技术及装备、真空设备技术、光电器件产业、纳米及生物医用产业、汽车及机械加工、能源及环境领域、包装及装饰、等离子体诊断及表面测试分析等。

大会主席将由崔福斋教授和雷明凯教授担任,并将邀请行业内的知名专家、代表做专题演讲。诚挚邀请相关领域的高校师生、各大研究所的科技人员、高新技术企业人员等与会指导。

(王文字 供稿)