

工艺参数对高速电弧喷涂 Al/1Cr13 复合涂层 组织结构的影响

董晓焕^{1,2}, 张振云^{1,2}, 李琼玮^{1,2}, 王豫跃³, 龚永锋³, 孙腾飞³

(1. 长庆油田分公司油气工艺研究院, 西安 710021; 2. 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室, 西安 710021; 3. 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 用高速电弧喷涂制备 Al/1Cr13 复合涂层, 采用 3 因素 3 水平正交试验法系统研究了电弧电流、电弧电压和喷涂距离对复合涂层的组织结构、孔隙率和氧含量的影响规律。采用扫描电镜对复合涂层的显微组织和孔隙率进行表征, 采用氧氮含量分析仪测得涂层的氧含量。结果表明, 在第 9 组喷涂参数即电弧电流为 240 A, 电压为 32 V, 喷涂距离为 150 mm 的条件下制备的高速电弧喷涂 Al/1Cr13 复合涂层组织较致密, Al 和 1Cr13 涂层的孔隙率最低分别为 1.6% 和 2.2%。Al 涂层氧含量显著低于 1Cr13 涂层, 最低约为 2%。

关键词: 高速电弧喷涂; Al/1Cr13 复合涂层; 组织结构; 孔隙率

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)01-0065-06

Effects of Spray Parameters on Microstructure of High Velocity Arc Sprayed Al/1Cr13 Composite Coatings

DONG Xiao-huan^{1,2}, ZHANG Zhen-yun^{1,2}, LI Qiong-wei^{1,2}, WANG Yu-yue³,
GONG Yong-feng³, SUN Teng-fei³

(1. Oil & Gas Technology Research Institute, Changqing Oilfield Company, Xi'an 710021; 2. Low Permeability Reservoirs Exploration and Development Pilot National Engineering Labs, Xi'an 710021; 3. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract: Al/1Cr13 composite coatings were fabricated by high velocity arc spray process. The effects of spray parameters (arc current, arc voltage and spray distance) on the microstructure, porosity and oxygen content of the coatings were investigated by an orthogonal experiment design method with 3 factors and 3 levels. The microstructure and porosity were measured by scanning electron microscope(SEM) and the oxygen content was examined by an oxygen-nitrogen analyzer. The results show that the densest Al/1Cr13 composite coatings are achieved under the 9th set spray parameters, arc current of 240 A, arc voltage of 32 V and spray distance of 150 mm. The minimum porosity of Al coating and 1Cr13 coating is 1.6% and 2.2%, respectively. The oxygen content of Al coating is significantly lower than that of 1Cr13 coating, and the minimum is about 2%.

Key words: high velocity arc spray; Al/1Cr13 composite coatings; microstructure; porosity

0 引 言

高速电弧喷涂是 20 世纪 90 年代研制成功的新型热喷涂技术, 利用气体动力学原理, 将高压空气或高温燃气通过特殊设计的拉伐尔喷嘴

加速后, 作为电弧喷涂的高速雾化气流雾化和加速熔融金属, 雾化粒子高速喷射到工件表面形成致密涂层^[1-2], 广泛应用于工业领域。高速电弧喷涂技术不仅具有经济性能好、适用性强等特点, 而且可使喷涂层获得更加优异的硬度和良好

收稿日期: 2011-11-02; 修回日期: 2011-12-19

作者简介: 董晓焕(1971—), 女(汉), 西安临潼人, 工程师, 硕士; 研究方向: 油气田防腐研究

引文格式: 董晓焕, 张振云, 李琼玮, 等. 工艺参数对高速电弧喷涂 Al/1Cr13 复合涂层组织结构的影响 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(1): 65-70.

的耐腐蚀和耐磨损性能^[3],因此近年来高速电弧喷涂技术被广泛用于制备防腐蚀涂层^[4-5]。

Al 是最常用的热喷涂材料之一,广泛应用于钢结构件在苛刻环境条件下的腐蚀保护。Al 涂层的缺点是对钢铁材料的动态电化学保护效果较差,对点蚀和机械损伤比较敏感^[5],但热喷涂后涂层的内部和表面均含有较厚的 Al₂O₃ 膜,Al₂O₃ 膜致密的屏蔽作用使铝的年腐蚀率很低^[7],因而广泛用于石油化工等工业领域。Regina M H 等^[8]研究发现,与火焰喷涂相比,电弧温度较高约为 4 000~6 000 ℃,所以在喷涂过程中更容易产生氧化,熔滴在飞行过程中表面会有一层氧化外壳包裹,当熔滴到达基体表面时易形成三羟铝石这种物质,使得涂层孔隙率大大减小。

本文采用高速电弧喷涂在低碳钢表面制备 Al/1Cr13 复合涂层,采用正交试验设计方法,系统研究喷涂工艺参数复合涂层的组织结构、孔隙率和氧含量的影响规律,为探讨该复合涂层的耐腐蚀性能提供基础数据,也为该复合涂层在石油化工等领域的应用奠定基础。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

基体采用尺寸为 45 mm×15 mm×3 mm 的 Q235 钢。喷涂前,试样表面用丙酮清洗,然后用 700 μm(24 目)的棕刚玉对基体进行喷砂粗化处理。

喷涂丝材采用直径为 2 mm 的实芯 1Cr13 和纯 Al 丝,分别用于制备底层和面层。1Cr13 丝材的主要化学成分如表 1 所示,除此之外还包含微量的 C 和 P。

表 1 1Cr13 丝材的主要化学成分(质量分数/%)
Table 1 The main chemical composition of 1Cr13 wire (w/%)

Elements	Si	Mn	Cr	Ni	Fe
Content	0.45	0.55	12.88	0.16	85.78

1.2 涂层的制备

采用 TSR300H 高速电弧喷涂系统制备 Al/1Cr13 涂层,喷涂过程中以丙烷为燃料,通过提高焰流的速度,来提高喷涂熔滴的温度和速度,从而增加涂层的致密性和结合强度。底层为 1Cr13,厚度为 150~200 μm,面层为纯铝,厚度为

200~250 μm。试验所用空气压力为 586 kPa,燃气压力为 530 kPa。试验采用正交试验设计方法,试验方案如表 2 所示。

表 2 工艺参数正交试验设计方案
Table 2 Orthogonal design methods of spray parameters

No.	Arc current /A	Arc voltage /V	Spray distance /mm
1	160	28	100
2	160	30	150
3	160	32	200
4	200	28	150
5	200	30	200
6	200	32	100
7	240	28	200
8	240	30	100
9	240	32	150

1.3 涂层的表征

采用 TESCAN-VEGA\XMU 型扫描电子显微镜(SEM)观察涂层的显微组织结构,Oxford IE350 型能谱仪(EDS)分析涂层的化学成分。

采用图像分析法测定涂层的孔隙率,通过涂层横截面的 SEM 照片,对孔隙率用定量金相法进行统计。采用 HORIBA EMGA-620W 型氧氮含量分析仪测定涂层的氧含量(以下氧含量均表示氧的质量分数)。

2 试验结果与分析

2.1 喷涂参数对高速电弧喷涂 Al/1Cr13 复合涂层显微组织结构的影响

通过比较在 9 组喷涂参数条件下制备的高速电弧喷涂 Al/1Cr13 复合涂层的微观组织结构,发现在第 9 组参数下复合涂层组织较致密、孔隙较少,Al 层与 1Cr13 层之间、涂层与基体之间的结合较好。图 1(a)为该组参数下复合涂层的典型断面组织结构,图 1(b)和图 1(c)是在较高分辨率下的 1Cr13 底层与 Al 面层界面以及涂层与基体界面区域的组织结构。可以看出,在该喷涂参数条件下,复合涂层的两层之间以及涂层与基体界面处结合较好。从图 1(b)可以看出

1Cr13 底层呈现出典型的层状结构特征,在层状的涂层中嵌有呈深灰色的条状组织。通过表 3 中 A 点、B 点的 EDS 结果可知,深灰色组织中含

氧量较高,为 Cr 的氧化物。这表明在高速电弧喷涂过程中,1Cr13 中主要是 Cr 发生了部分的氧化。

从图 1(b)可以看出 Al 面层层状结构特征不明显,主要是因为液态 Al(加上表面形成的氧化膜)的表面张力大,在电弧喷涂过程中喷涂粒子不易聚集成球状而是呈现不规则块状或条状,因此在与基体或已形成涂层的表面碰撞时不易铺展、扁平化^[9],但由于高速电弧喷涂过程中喷涂粒子速度较高组织仍较致密。通过表 3 中 C 点 EDS 结果可知,涂层中含有 Al 及少量的氧,说明高速电弧喷涂过程中 Al 发生了不显著的氧化。

表 3 Al/1Cr13 复合涂层组织的 EDS 结果(质量分数/%)
Table 3 Element content of Al/1Cr13 composite coatings (w/%)

Elements	Content		
	A	B	C
Fe	83.76	91.64	
Cr	13.03	8.31	
Mn	0.44		
Si	0.51		
C	0.14	0.05	
O	2.13		1.74
Al			98.26

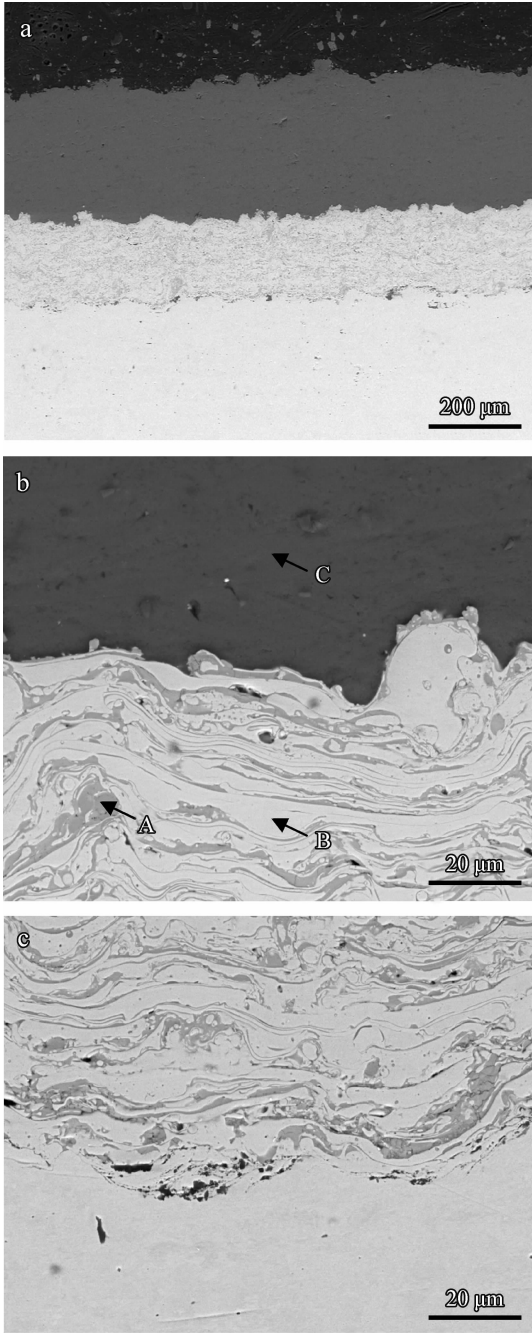


图 1 涂层的断面形貌(a) Al/1Cr13 复合涂层的组织结构
(b) Al 面层与 1Cr13 底层的界面 (c) 1Cr13 底层与基体的界面(喷涂参数为第 9 组)
Fig. 1 The fracture surface of the coating (a) micro-structure of high velocity arc sprayed Al/1Cr13 composite coatings (b) interface between Al and 1Cr13 coating (c) interface between 1Cr13 coating and substrate (coatings deposited at the 9th set spray parameters)

2.2 喷涂参数对高速电弧喷涂制备的 1Cr13 涂层和 Al 涂层孔隙率的影响

采用图像法对高速电弧喷涂制备的 9 组 1Cr13 涂层和 Al 涂层孔隙率分别进行测量,结果如表 4 所示。1Cr13 涂层获得最低孔隙率的喷涂工艺参数是第 9 组,其孔隙率最低约为 2.2%;Al 涂层获得最低孔隙率的喷涂工艺参数是第 9 组,其孔隙率最低约为 1.6%。综合 2.1 节对高速电弧喷涂 Al/1Cr13 涂层组织结构结果的分析,可以得出在电弧电流为 240 A,电压为 32 V,喷涂距离为 150 mm 的条件下制备的高速电弧喷涂 Al/1Cr13 复合涂层组织较致密。

对表 4 结果进行正交分析,可以得到电弧电流,电弧电压和喷涂距离对高速电弧喷涂 1Cr13 底层孔隙率的影响,如图 2 所示。随着电弧电流的增加,1Cr13 涂层的孔隙率降低;随着电弧电压的增加,1Cr13 涂层孔隙率先减少后增加;而喷涂距离对 1Cr13 涂层的孔隙率影响不显著。

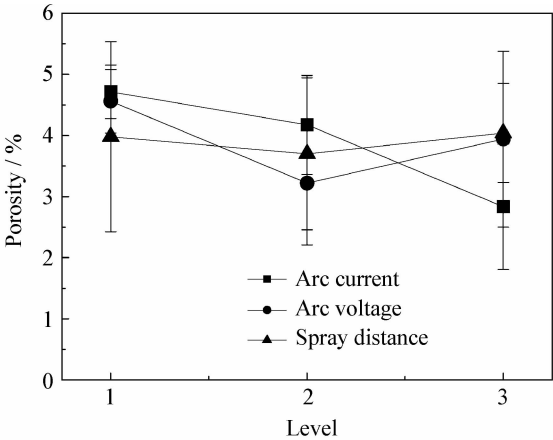
对高速电弧喷涂 1Cr13 底层孔隙率影响因素的显著性分析如表 5 所示。可以看出,电弧电流对 1Cr13 涂层孔隙率影响的显著性 $F > F_{0.05}(2,4)$,这表明电弧电流对 1Cr13 涂层孔隙率具有显著的影响,而电弧电压和喷涂距离对 1Cr13 涂层孔隙率影响不显著。主要原因可能是,随着电弧电流增加,热输入增加,熔滴过热程度增加,表面张力下降,在高速燃气焰流的作用下,雾化效果更加显著,粒子颗粒细小而且速度增加,这时随着电流的增加,粒子碰撞前具有更高的动能,扁平化程度更高,相互嵌合重叠形成高度致密的涂层,因此涂层孔隙率降低,影响显著。

表 4 9 组喷涂参数下高速电弧喷涂 1Cr13 涂层和 Al 涂层的孔隙率 (%)

Table 4 Porosity of 1Cr13 coating and Al coating fabricated under 9 sets spray parameters (%)

No.	Porosity of Al coating		Porosity of 1Cr13 coating	
	Average value	Standard error	Average value	Standard error
1	4.78	0.150	5.06	0.420
2	2.40	0.327	4.22	0.222
3	4.60	0.490	4.86	0.417
4	4.18	0.215	4.60	0.483
5	4.50	0.369	3.24	0.121
6	2.50	1.92	0.285	0.383
7	3.64	1.64	0.206	0.191
8	1.92	0.285	2.28	0.362
9	1.64	0.206	2.20	0.416

图 3 为喷涂距离对高速电弧喷涂 Al 涂层孔隙率的影响,可以看出,随着喷涂距离的增加,Al 涂层孔隙率先减小后增大。这是因为在喷涂距离较小的情况下,喷涂粒子在高速燃气焰流的作用下尚未得到充分加速,速度较低,在基体或已形成涂层表面碰撞沉积时动能较低,铺展不充分,不能充分填充已形成涂层中的变形粒子之间的孔隙,因而孔隙率较高。随着喷涂距离的增加,喷涂粒子融化较为充分、粒子经过加速达到较高速度,因而在基体上铺展较好,孔隙较少。然而随着喷涂距离进一步增大,喷涂粒子速度降低,而且温度也有所降低,使孔隙率反而迅速增加。



(Arc current: level 1-160 A, level 2-200 A, level 3-240 A; voltage: level 1-28 V, level 2-30 V, level 3-32 V; spray distance: level 1-100 mm, level 2-150 mm, level 3-200 mm)

图 2 不同因素和水平对高速电弧喷涂 1Cr13 涂层孔隙率的影响

Fig. 2 Effect of factors and levels on porosity of 1Cr13 coating

表 5 高速电弧喷涂 1Cr13 涂层孔隙率影响因素显著性分析

Table 5 Significance analysis of influencing factors on porosity of 1Cr13 coating

Spray parameter	Sum of square of deviations	Degree of freedom	Variance	F value	Critical value $z(F_{\alpha})$	Significance
Arc current/A	5.62	2	2.81	10.04	$F_{0.05}(2,4)=6.94$	※
Arc voltage/V	2.70	2	1.35	4.82	$F_{0.01}(2,4)=18.0$	
Spray distance/mm	0.20	2	0.10			
Error(e)	0.91	2	0.46			
Error(e [△])	1.11	4	0.28			

※表示影响显著

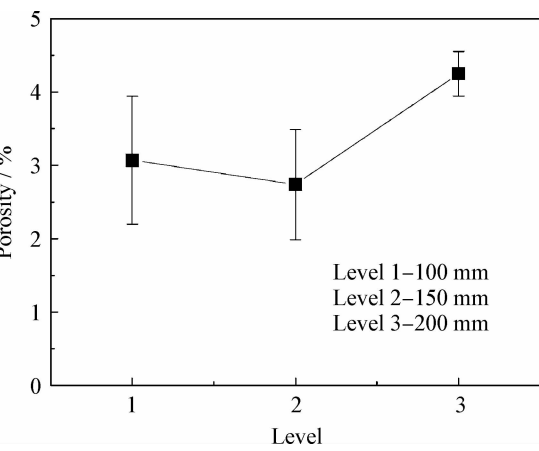


图 3 喷涂距离对高速电弧喷涂 Al 涂层孔隙率的影响
Fig. 3 Effect of spray distance on porosity of Al coating

2.3 喷涂参数对高速电弧喷涂 1Cr13 涂层和 Al 涂层氧含量的影响

高速电弧喷涂 1Cr13 涂层的氧含量如表 6 所示。对表 6 结果进行正交分析得到电弧电流、电弧电压和喷涂距离对高速电弧喷涂 1Cr13 涂层氧含量的影响如图 4 所示。

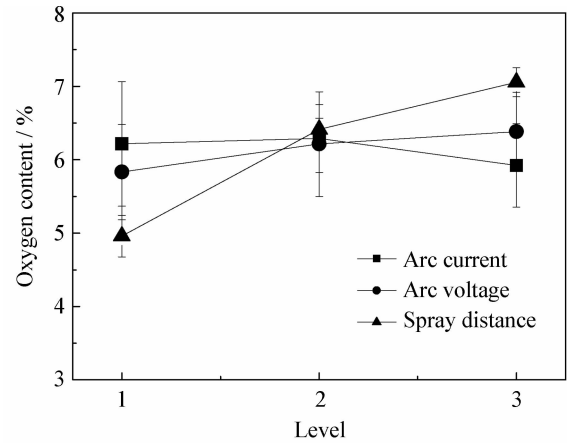
可以看出,电弧电压和喷涂距离对涂层的氧含量影响是一致的,随着电弧电压和喷涂距离的增加,涂层的氧含量增加。而随着电弧电流的增加涂层氧含量先略微增加而后降低。

由前面的分析可知,当电弧电流增加时,喷涂粒子尺寸变得细小,因而比表面积大大提高,造成粒子氧化程度增加,因此涂层氧含量增加。

表 6 9 组喷涂参数下高速电弧喷涂 1Cr13 涂层的氧含量
Table 6 Oxygen content of 1Cr13 coating fabricated under 9 sets spray parameters

No.	Oxygen content of 1Cr13 coating/%
1	4.56
2	6.72
3	7.37
4	6.25
5	7.11
6	5.51
7	6.69
8	4.81
9	4.56

然而当电弧电流进一步增加时,喷涂粒子雾化的更加细小,细小粒子的飞行速度得到迅速提高,从而使得喷涂粒子的飞行时间大大减小,此时所获得的涂层氧含量显著减小。而随着喷涂距离的增加,粒子在高温焰流中停留的时间增加,因此涂层氧含量也显著增加。而随着电弧电压的增加,熔滴尺寸较大,粒子飞行速度较慢,在高温焰流中停留时间较长,因而涂层氧含量升高。



(Arc current: level 1-160 A, level 2-200 A, level 3-240 A; voltage: level 1-28 V, level 2-30 V, level 3-32 V; spray distance: level 1-100 mm, level 2-150 mm, level 3-200 mm)

图 4 不同因素和水平对高速电弧喷涂 1Cr13 涂层氧含量的影响

Fig. 4 Effect of factors and levels on oxygen content of 1Cr13 coating

表 7 为喷涂距离对高速电弧喷涂 Al 涂层氧含量的影响。在喷涂距离较近时,尽管粒子飞行时间较短,在飞行过程中的氧化程度较低,然而由于整个 Al 涂层都处于高温焰流中,此时 Al 涂层的氧含量却比在喷涂距离较长时的高。这说明在喷涂距离较近时,已沉积形成涂层的粒子的氧化比粒子在飞行过程中的氧化严重。随着喷

表 7 喷涂距离对高速电弧喷涂 Al 涂层氧含量的影响
Table 7 Effect of spray distance on oxygen content of Al coating

Spray distance/mm	Oxygen content/%
100	2.40
150	1.99
200	2.03

涂距离的增加,粒子飞行过程中的氧化成为 Al 涂层氧化的主要原因,此时高温焰流的作用减弱,涂层氧含量降低;随着喷涂距离的进一步增加,粒子飞行时间增加,涂层氧含量略有增加。

但与 1Cr13 涂层氧含量比较可发现,尽管 Al 与 O 的亲合力显著高于 Cr 与 O 的亲合力,但由于 Al 粒子经过快速氧化后很快在表面形成一层

致密的氧化膜,阻止了 O 进一步扩散氧化 Al 粒子内部,因此高速电弧喷涂 Al 涂层的氧含量明显低于 1Cr13 涂层。

表 8 为 3 个喷涂参数对高速电弧喷涂 1Cr13 涂层氧含量影响的显著性分析,可以看出喷涂距离对 1Cr13 涂层氧含量影响比较显著,而电弧电流和电弧电压影响均不显著。

表 8 高速电弧喷涂 1Cr13 涂层氧含量影响因素的显著性分析
Table 8 Significance analysis of the influencing factors on the oxygen content of 1Cr13 coating

Spray parameter	Sum of square of deviations	Degree of freedom	Variance	F value	Critical value (F_{α})	Significance
Arc current/A	0.22	2	0.11		$F_{0.01}(2,4)=18.0$	
Arc voltage/V	0.48	2	0.24	2.53	$F_{0.05}(2,4)=6.94$	
Spray distance/mm	6.92	2	3.46	36.42		※※
Error(e)	0.16	2	0.08			
Error(e^{Δ})	0.38	4	0.095			

※※表示影响非常显著

3 结 论

(1) 在电弧电流为 240 A,电压为 32 V,喷涂距离为 150 mm 的条件下制备的高速电弧喷涂 Al/1Cr13 复合涂层组织较致密,Al 和 1Cr13 涂层的孔隙率最低分别为 1.6 %和 2.2 %。电弧电流对 1Cr13 涂层孔隙率具有显著的影响,而电弧电压和喷涂距离对 1Cr13 涂层孔隙率影响不显著;随着喷涂距离的增加,Al 涂层孔隙率先减小后增大。

(2)喷涂距离对 1Cr13 涂层氧含量影响比较显著,随着喷涂距离的增加而增加,而电弧电流和电弧电压对高速电弧喷涂 1Cr13 涂层氧含量的影响不显著;Al 涂层氧含量随喷涂距离的增加略有降低,而且明显低于 1Cr13 涂层。

参考文献

[1] Xu Binshi. High velocity arc spray and its prospects [C]. 2000 ASM International Material Conference Proceeding, St. Louis, USA, 2000: 9-15.
[2] Liu Giumin, Rozniatowski K, Kurzydowski K J. Quantitative characteristics of FeCrAl films deposited by arc and high-velocity arc spraying [J]. Materials Characteriza-

tion, 2001, 46(2/3): 99-104.
[3] Kavian C, Gossett O, Vernon B, et al. Optimization of the electric wire arc-spraying process for improved wear resistance of sugar mill roller shells [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(1): 185-188.
[4] 徐滨士,马世宁,张振学. 高效优质的防腐新技术—高速电弧喷涂技术 [C]. '99 中国国际腐蚀控制大会论文集. 北京:中国石油学会, 1999: 393-396.
[5] 徐滨士. 绿色再制造工程及其在装备防腐蚀方面的应用 [J]. 材料保护, 2010, 43(4): 1-5.
[6] 徐桂珍. 涂层和未涂层铝基体上接触应力的有限元模拟 [J]. 中国表面工程, 2000, 13(1): 27-33.
[7] 楼森,胡永乐,强文江,等. 高速电弧喷涂层在钢结构防腐蚀中的作用及应用现状 [J]. 材料保护, 2011, 44(3): 54-56.
[8] Regina M H, Pombo R, Ramon S C, et al. . Comparision of aluminum coatings deposited by flame spray and by electric arc spray [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202(1): 172-179.
[9] 徐滨士,刘世参. 中国材料工程大典(第 16 卷)材料表面工程(上) [M]. 北京:化学工业出版社, 2005: 257-262.

作者地址: 陕西省西安市未央区明光路 710021
长庆油田油气工艺研究院
Tel: (029) 8659 0677
E-mail: dxhuan_cq@petrochina. com. cn.