

电弧喷涂技术制备复合金属涂层新进展

迟迅¹, 宋长虹¹, 鲍君峰^{2,3}, 高陟⁴, 任鑫明⁴, 马北越⁴

(1. 中国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司, 辽宁沈阳 110043;
2. 北京矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;
3. 北京科技大学, 北京 100083; 4. 东北大学冶金学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 电弧喷涂技术具有高效率、低能耗、操作简单等优点, 是制备复合金属涂层最常用的手段。本文综述了国内外利用电弧喷涂技术制备锌铝涂层、铁基合金涂层、镍基合金涂层的最新研究进展。最后, 展望了用电弧喷涂制备复合金属涂层的发展方向。

关键词: 电弧喷涂; 复合金属涂层; 综述; 研究进展

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1674-7127(2019)12-0011-05

DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2019.04.011

Research Progress on Fabrication of Composite Metal Coatings by Arc Spraying

Xun Chi¹, Changhong Song¹, Junfeng Bao^{2,3}, Zhi Gao⁴, Xinming Ren⁴, Beiyue Ma⁴

(1. AECC Shenyang Liming Aero-engine Co., Ltd, Shenyang 110043;
2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160;
3. Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083;
4. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819)

Abstract : Arc spraying technology has many advantages such as high efficiency, low energy consumption and simple operation. It is the most commonly used method to prepare composite metal coatings. In this paper, the recent research progress in the preparation of zinc-aluminum coatings, iron-based alloy coatings, nickel-based alloy coatings by arc spraying technology was reviewed. At last, the development direction on preparation composite metal coatings by arc spraying was prospected.

Key words: Arc spraying technology; Composite metal coatings; Review; Research progress

0 引言

在科技飞速发展的今天, 金属材料在机械、医疗、航空航天、建材等众多领域中发挥着重要作用^[1]。然而金属材料的腐蚀老化直接影响到设备的使用寿命, 进而影响产品的生产成本、生产效率等

诸多关键因素, 因此对金属材料的维护和保养十分关键。在海上油井、高温锅炉、地下管道等难以维护又极易氧化腐蚀的场所, 通过喷涂涂层来提高基体表面性能成为了优先的选择^[2]。

热喷涂技术是先将线材加热雾化, 然后在基体表面喷涂生成涂层, 从而实现基体与腐蚀端的隔

离,提高材料使用寿命,改善材料的表面性能^[3]。电弧喷涂是热喷涂技术中常用的一种方法,主要用于制备钢结构防腐耐磨涂层,对比其他喷涂技术具有使用方便、能耗低、结合强度高、孔隙率低等优点^[4]。目前,利用电弧喷涂技术制备多功能、高性能的复合涂层广泛受到学者的关注。基于此,本文综述了国内外利用电弧喷涂技术制备复合金属涂层的最新研究进展,提出了现存的几点问题并展望了未来发展方向。

1 原理及主要工艺参数

电弧喷涂的原理是利用高压电弧使喷枪中的两根金属丝高温熔化,再用高速气流使金属液滴雾化成为粒子,最后喷涂到经预处理后的基体表面形成涂层^[5-7]。电弧喷涂装置一般由喷涂电源、控制系统、电弧喷枪、送丝装置、高速气体供给系统组成,影响涂层性能的主要工艺参数有:喷涂电压、喷涂电流、喷涂距离、气流压力。随着喷涂电压和电流的增大,金属丝端部的温度越高,熔化产生的金属熔滴尺寸越大,从而导致涂层中金属熔体粒子增大。因此电压和电流的整体大小是控制涂层粒子尺寸的主要因素。电弧喷涂过程中最重要的是避免喷涂氧化,涂层中氧化物含量低,所得涂层结合性好、孔隙率小、纯净且致密。

2 电弧喷涂制备复合金属涂层

金属涂层的防腐机理主要分两种:一是用活泼金属作为牺牲电极先于基体发生反应;二是形成致密的氧化膜来隔离腐蚀介质。随着科学技术的发展,使用多种金属复合制备的复相金属涂层(如Cu/Co复合涂层、Zn/Al复合涂层等)可同时满足上述两种原理,因此复相金属涂层具备非常优秀的防腐性能^[8]。电弧喷涂法可以使用两根不同的金属丝或复相金属粉芯制备合金涂层或者伪合金涂层。伪合金涂层是多种金属粒子堆积结合,具有类似合金的特殊性能的涂层。采用电弧喷涂法制备伪合金涂层克服了某些合金制备困难的难关,因此制备复相金属涂层最常用的方法就是电弧喷涂法^[9]。

2.1 锌铝涂层

金属涂层中常用铝及其合金涂层和锌及其合

金涂层,锌铝合金涂层具有锌涂层的阴极保护作用 and 铝涂层的耐侵蚀性,是一种性能优异的综合防护型涂层。目前主流的工业锌铝涂层中Al的含量为15%,即Zn-Al15涂层^[10]。这种工业涂层目前最大的短板在于,其耐腐蚀性能较差。为了解决这一问题,通过对涂层中的材料的成分和结构做出设计和改性,可以提高其涂层的耐腐蚀性能。研究发现涂层中Al含量增加,涂层的抗腐蚀能力具有较大的提升,但是当合金丝中Al的含量超过15%时,会形成中间相脆性合金,使得加工喷涂用合金丝难度上升^[11]。目前能够达到的工业化的Al含量的上限为30%,其防腐性能优异,但存在制作工艺复杂,效率低,对设备损坏程度大等诸多弊端。为了提高锌铝涂层的防腐效果,不同的研究人员进行了多种研究和评价方法,来实现这一目标。

为了探究涂层中铝含量与抗腐蚀程度的相对关系,黄钰等^[11]和Bonabi^[12]等均采用电弧喷涂法制备了Zn-Al伪合金涂层,分别比较了伪合金涂层与纯Al涂层、纯Zn涂层、ZnAl双涂层和Zn-Al合金涂层的抗腐蚀性能,探究不同铝含量对于抗腐蚀性能的影响。研究发现,Zn含量高会引起富锌成分偏析出现共晶组织,遇到腐蚀介质时形成点蚀现象,破坏表面氧化膜;而Al含量过高会引起涂层钝化,影响其作为牺牲阳极的能力。三种金属涂层表面的白锈在一定程度上封闭了涂层中的孔隙,对涂层起到了屏蔽保护作用。Zn-Al伪合金涂层的厚度最低、粘附性最好;ZnAl双层涂层因锌铝交界处存在孔隙和氧化物,所以厚度最高且容易产生裂隙。循环极化实验中Zn-Al伪合金涂层涂层腐蚀均匀,无点蚀现象,且锌铝两种金属结合性好、孔隙率低。在盐雾试验中,纯Zn涂层和锌铝伪合金涂层表面产生白锈,纯Al涂层和锌铝双涂层最外层有Al氧化膜耐腐蚀性较好。结果表明,Zn-Al伪合金涂层抗腐蚀性优于Zn-Al合金涂层,活化能力优于纯Al涂层,在含Cl⁻的盐雾介质中抗侵蚀时间达到312h以上,是最适合做牺牲阳极的材料。

杨熙^[13]成功通过将粉芯丝材中Al含量提高至25%,再加入稀土元素的方法,协同提高涂层的耐腐蚀能力。研究结果表明,稀土金属的加入确实有利于涂层抗腐蚀性能的增加,通过分析发现,SEM

观察到涂层的层状结构无变化,稀土金属元素的加入有利于细化熔滴,加强喷涂雾化效果,使涂层更加致密均匀。通过 XRD 分析可知,加入稀土元素促使涂层中 Zn、Al 氧化物反应形成了尖晶石 $ZnAl_2O_4$ 相。二者均有利于涂层耐蚀性的提升。

刘毅等^[14]考虑到锌铝涂层耐腐蚀性差的一个主要原因是涂层自封闭效果不明显,容易使腐蚀介质渗透到涂层中,引起涂层的破坏。为了解决这一问题,其考虑在原料中加入 Mg 和稀土金属,采用自动化高速电弧喷涂法制备了具有自封闭效应的 Zn-Al-Mg-RE 涂层。研究发现,两种涂层都可以对 A3 钢基体起到良好的防腐作用,而且涂层中均无大孔隙和氧化物存在,但 Zn-Al-Mg-RE 涂层抗腐蚀性更佳。经 XRD 分析可知,涂层与腐蚀介质反应生成腐蚀产物主要由 $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 5H_2O$ 、 $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot H_2O$ 、 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 等含 Zn 的碱式碳酸盐、Mg 的氢氧化物以及 Mg 与 Al 形成的尖晶石氧化物的水合物构成,这些腐蚀介质不仅可以隔离腐蚀介质,还能填堵涂层中的孔隙,使涂层更加致密。Zn-Al-Mg-RE 涂层的腐蚀产物分布连续且细密,能有效覆盖涂层表面,填补涂层的孔隙,发挥自封闭效应,有效提高锌铝涂层的耐蚀性。

2.2 铁基合金涂层

粉芯丝材是将各种金属粉按所需配比混合所制的丝材,其配比可根据工作环境的需要自由调节,这也是电弧喷涂制备合金涂层的优势。铁基合金涂层具有耐磨性好、强度高、成本低等优点,广泛应用于钢材防磨损、抗氧化、修复零件腐蚀等。利用电弧喷涂技术制备铁基合金涂层具有使用范围广、操作成本低、按需调节配比等优点。目前,铁基合金涂层的磨损机理尚不清楚,大规模的高效耐磨的铁基合金涂层开发的研究尚欠缺,二者是当前铁基涂层的主要研究热点方向^[15]。

磨损机制方面,李德元等^[16]通过电弧喷涂技术,以 45 号钢为基底,分别制备了 65Mn、08Mn2Si、4Cr13 三种铁基涂层,并深入探究了不同铁基涂层抗磨机制。研究发现,65Mn 和 4Cr13 两种涂层存在孔隙和氧化物,导致涂层硬度分布不均,同时随着摩擦时间的增加,涂层中孔隙被磨屑填堵,各涂层的摩擦系数随之增大,表明涂层中氧

化物的起到了自润滑减磨作用。随着涂层磨损程度加剧,涂层硬度下降,涂层耐磨性能下降。涂层中氧化物含量越多,平均摩擦系数越小。采用涂层浸油处理,油覆盖涂层表面形成一层很薄的润滑膜,还能在压力作用下浸入孔隙中,起到封孔减磨作用,提高涂层的耐磨性。

在高效耐磨铁基涂层开发方向的研究上,赵秋颖等^[17]采用电弧喷涂技术在铝合金表面制备了 FeCrBC 合金涂层,研究了 CaF_2 化合物的加入对该涂层抗磨性能的影响。研究发现,不加 CaF_2 的合金涂层因铁氧化物的存在,磨损初期摩擦系数较低,磨损后期因氧化层被破坏导致摩擦系数上升,稳定后的均值达到 0.8。 CaF_2 的加入,一方面可以降低合金涂层摩擦系数到 0.6-0.7 之间,且随着 CaF_2 加入量的增大,摩擦系数可以进一步降低。另一方面, CaF_2 会在在磨损过程中剥落形成润滑膜,提高涂层的抗磨能力,组织涂层变形和产生裂纹。这表明 CaF_2 的加入确实有利于铁基涂层耐磨性的提高。Tian 等^[18]利用电弧喷涂技术制备了 3Cr13/FeNiCrAl 复合涂层,并测试了该涂层的粘结强度和耐磨性能。研究发现,3Cr13/FeNiCrAl 复合涂层具有较强的粘结强度,平均粘结强度达到 45.7 MPa。为了提高该铁基涂层的耐磨性能,采用在 FeNiCrAl 粉芯中加入稀土元素。研究表明,稀土金属的加入有利于该涂层在高温下形成熔融体,阻止涂层氧化,提高涂层的结合强度。耐磨实验中,涂层磨屑可填补孔隙并在涂层表面形成氧化膜,同时涂层中的 Cr23C6 和 (Fe,Cr) 固溶体提高了涂层硬度,降低了摩擦系数。Yao 等^[19]利用电弧喷涂法在 ASTM 283-C 钢上制备了 FeCrB 复合涂层,并研究了 B 的加入量的不同对涂层耐磨性能的影响。研究发现,涂层表面以 Fe-Cr 固溶体和少量铁氧化物组成,B 以硼化物形式存在。随着涂层中 B 含量的升高,涂层中氧化物含量明显下降,显微硬度和耐磨性能提高。

2.3 镍基合金涂层

镍合金具有优秀的高温耐磨性能、抗腐蚀性,其合金广泛应用于航天、军工、化学仪器、陶瓷涂料等领域。镍基合金涂层作为耐热、抗高温氧化和耐侵蚀的涂层,可以有效提高钢材的抗高温氧化腐

蚀性能,通常用于锅炉水冷管壁和换热器管壁,可有效缓解管壁的腐蚀与冲蚀^[20]。目前,研发具有抗高温氧化能力的镍铬合金涂层,以及抗腐蚀性好、结合强度好的镍铝合金涂层是众多研发人员的目标。

镍铬合金涂层的抗高温氧化能力来源于镍铬元素氧化生成了的致密氧化层,隔绝了氧气的渗透,因此氧化层的致密程度决定了涂层的高温抗氧化能力。赵雅萱等^[21]以Q345钢为基体,采用电弧喷涂法制备了高Cr镍基涂层。研究发现,在高温下,高Cr镍基涂层的Cr、Ni元素被氧化成 Cr_2O_3 、NiO、 NiCr_2O_4 等氧化物。这些氧化物连续分布在涂层表面,隔绝了外部氧原子侵入,防止Fe被氧化成 Fe_2O_3 ,提高了基体的高温抗氧化性。当涂层中的Cr质量分数高于40%时,在高温条件下能够形成连续分布的 Cr_2O_3 ,起到提高抗高温氧化性的目的。氧化过程中Ni的扩散速度大于Cr,所以会产生后形成的 Cr_2O_3 膜覆盖NiO膜的状况。王建新等^[22]发现,采用电弧喷涂法制备Ni-Cr-Ti复合涂层时,随着喷涂距离的增大,涂层的抗高温腐蚀能力先增大后减小。研究发现,被高压气流喷射出的金属熔滴需要充分加速至铺展变形,同时要保证熔滴有足够的温度和较低的氧化程度,使涂层形成致密的伪合金结合。喷涂距离过短或过长都会降低涂层的致密性、硬度、抗高温腐蚀能力。董重里^[23]等采用超音速电弧喷涂技术增强镍铬合金涂层,超音速活性火焰气流能将熔化的丝材雾化为粒度细小,分布均匀的粒子,经过超音速雾化后的粒子夹杂物明显变少,涂层更加致密,孔隙率更小,合金组分更加复杂化、多元化,抗高温氧化能力更强。

镍铝合金涂层的结合性能和抗腐蚀能力较为优异,其合金粉末是一种自放热粉末,该粉末受热时会发生铝镍间的化合反应并放出大量的热,这些热量不仅补充了熔粒的损失热,还促进了熔粒与基体的反应,大大增强了结合强度。王博等^[24]采用电弧喷涂法制备了结合强度可达39.8 MPa的NiAl合金涂层,研究发现,喷涂距离、雾化空气压力、喷涂电流、喷涂电压过大或过小都不利于涂层性能,而涂层的结合强度与涂层的厚度呈负相关,一方面是因为涂层厚度的增加使涂层内部产生缺陷

的数量增加,导致涂层的内聚强度减少;另一方面涂层越厚,涂层内的残余应力越大,残余应力造成涂层内部产生裂纹缺陷,导致涂层的结合强度降低。Wang等^[25]以镍丝铝丝为原料,采用双丝电弧喷涂法制备了NiAl合金复合涂层,复合涂层以Ni-5wt%Al作为结合层,Ni-20wt%Al为表面层。研究发现,结合层由 Al_2O_3 、Ni固溶体和NiAl化合物组成,表面层由Ni固溶体、NiAl、 Ni_3Al 、Al和 Al_2O_3 组成。涂层颗粒尺寸大小随着喷涂压力的增大而减小,适当增大喷涂压力可以降低涂层孔隙率,提高结合强度。在喷涂过程中,涂层保留原有的相结构,且在喷涂雾化时可与基体形成微合金,提高涂层结合强度。镍铝合金涂层的抗腐蚀能力主要来源于 Al_2O_3 层的钝化作用。王楠等^[26]采用超音速电弧喷涂技术制备了NiAl复合涂层,研究了所制涂层的微观结构和抗腐蚀性能。研究发现,涂层表面以Ni固溶体、NiAl化合物组成,虽然复合涂层中Al元素含量较高,但在喷涂过程中Al层作为底层,Al元素很少被氧化。NiAl涂层能作为牺牲阳极起到很好的阴极保护作用,而且在腐蚀的过程中会产生氧化铝保护膜,起到密闭的效果。Al粒子能形成网状结构,减少腐蚀产物的流失,增加涂层的致密性,起到良好的自封闭效果,增强涂层的耐腐蚀性能。

3 结论

随着国内外对电弧喷涂技术的研究越来越深入,电弧喷涂技术已在多个领域大放异彩,但是电弧喷涂技术还有很大的提升空间。

(1) 目前Al含量高于15%的Zn-Al合金丝材难以制备,利用电弧喷涂技术制备伪合金涂层的技术,未来实现工业上的推广,将成为有效提高Zn-Al合金涂层的性能的一个重要发展方向。

(2) 铁基合金丝材的氧化是造成铁基涂层性能下降的一个重要因素。开发设计方便操作的电弧喷涂设备并加强喷枪的密闭性,竭力创造无氧环境,防止丝材氧化,提高涂层的使用寿命。

(3) 镍铬合金涂层的抗酸能力和镍铝合金涂层的硬度问题是目前待解决的问题,应利用电弧喷涂技术的自由性,结合目前科技水平和工业需求,探

索具有新的不同物料组成和成分配比、性能优良、便于生产的新型镍基合金涂层的制备方法，提高合金涂层的使用上限。

参考文献

[1] 吴庆丹, 肖金坤, 张嘎, 等. 热喷涂金属基防滑耐磨涂层的研究进展 [J]. 表面技术, 2018, 47(4): 251-259.

[2] 国洪建, 贾均红, 张振宇, 等. 热喷涂技术的研究进展及思考 [J]. 材料导报, 2013, 27(2): 38-40.

[3] 刘燕, 陈永雄, 梁秀兵, 等. 基于高速电弧喷涂技术的耐磨涂层的研究进展 [J]. 材料导报, 2010, 24(s1): 44-46.

[4] 梁国, 李壮志, 颜飞, 等. 电弧喷涂技术应用研究进展 [J]. 新技术新工艺, 2015, (2): 129-133.

[5] 彭欣, 刘园园, 张勃. 电弧喷涂长效复合金属涂层防腐应用进展及趋势 [J]. 山东化工, 2016, 45(22): 57-59.

[6] 陈永雄, 梁秀兵, 刘燕, 等. 电弧喷涂快速成形技术研究现状 [J]. 材料工程, 2010, (2): 91-96.

[7] 孙小东, 刘刚, 李龙阳, 等. 热喷涂锌铝合金超疏水涂层的制备及性能 [J]. 材料研究学报, 2015, 29(7): 523-528.

[8] 李成贵, 郑郎, 邱恩超. 双丝电弧喷涂技术在缸孔修复中的应用 [J]. 表面工程与再制造, 2017, (3): 32-34.

[9] 刘小琴, 王超因, 曹宏伟, 等. 金属复合涂层的研究进展 [J]. 安徽化工, 2018, 44(6): 1-2.

[10] 宋积文, 杜敏. 无铬铝涂层发展现状 [J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(8): 411-413.

[11] 黄钰, 程西云, 彭美华, 等. Zn-Al 伪合金涂层的耐蚀性能研究 [J]. 表面技术, 2014, 43(1): 35-39.

[12] Bonabi S F, Ashrafizadeh F, Sanati A, et al. Structure and Corrosion behavior of arc-sprayed Zn-Al coatings on ductile iron substrate[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2018, 27(3): 524-537.

[13] 杨熙. 电弧喷涂稀土锌铝涂层组织及耐腐蚀性分析 [J]. 铸造技术, 2013, 34(11): 1496-1498.

[14] 刘毅, 魏世丞, 王玉江, 等. 自动化高速电弧喷涂锌铝基防腐涂层的耐蚀性研究 [J]. 功能材料, 2010, 41(s2): 296-

299.

[15] 颜月梅, 魏先顺, 江浩然, 等. 电弧喷涂铁基非晶合金涂层的组织与摩擦磨损性能研究 [J]. 热加工工艺, 2018, 47(8): 117-121.

[16] 李德元, 徐鹤, 李增荣. 电弧喷涂铁基涂层的组织与减摩机制分析 [J]. 沈阳工业大学学报, 2016, 38(2): 140-146.

[17] 赵秋颖, 贺定勇, 刘艳, 等. 氟化钙对电弧喷涂铁基涂层组织及磨损性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2014, 35(3): 200-203.

[18] Tian H L, Wei S C, Chen Y X, et al. Adhesive strength and abrasive property of Fe based composite coating deposited by high velocity arc spraying[J]. Materials Research Innovations, 2014, 18(S2): 363-367.

[19] Yao H H, Zhou Z, Wang Y M, et al. Microstructure and properties of FeCrBalloy coatings prepared by wire-arc spraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2016, 26(3): 1-9.

[20] 廖相巍. 电弧喷涂 NiCr 合金涂层的研究与应用 [D]. 辽宁: 辽宁科技大学, 2007.

[21] 赵雅萱, 王少刚, 叶庆丰, 等. 高 Cr 含量镍基合金涂层的电弧喷涂制备及其抗氧化性能研究 [J]. 表面技术, 2018, 47(1): 21-26.

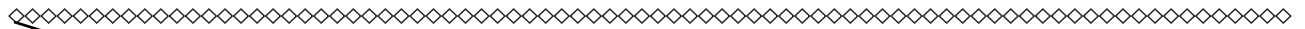
[22] 王建新, 赵士明, 姜庆华, 等. 电弧喷涂 Ni-Cr-Ti 复合涂层材料性能研究 [J]. 工业技术与职业教育, 2017, 15(2): 4-6.

[23] 董重里, 李尚周, 余红雅, 等. 高铬镍基合金超音速活性电弧喷涂涂层性能的研究 [J]. 中国表面工程, 2003, 16(2): 13-16.

[24] 王博, 王璐, 冯贞伟, 等. 工艺参数对电弧喷涂 NiAl 涂层结合强度的影响 [J]. 热喷涂技术, 2014, 6(3): 50-55.

[25] Wang J X, Wang G X, Liu J S, et al. Microstructure of Ni-Al powder and Ni-Al composite coatings prepared by twin-wire arc spraying[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2016, 23(7): 810-818.

[26] 王楠, 周勇. 超音速电弧喷涂 NiAl 复合涂层的电化学行为研究 [J]. 表面技术, 2017, 46(2): 191-195.



(上接 54 页)

[18] Park I C, Kim S J. Corrosion behavior in seawater of arc thermal sprayed Inconel 625 coatings with sealing treatment[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 325: 729-737.

[19] Zhang B, Cheng J, Liang X. Effects of Cr and Mo additions on formation and mechanical properties of Arc-sprayed FeBSiNb-based glassy coatings[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018, 499: 245-251.

[20] 罗蓉蓉, 李鹏, 孙振, 等. ITER 极向场线圈销轴电弧

喷涂 3Cr13 涂层性能研究 [J]. 核聚变与等离子体物理, 2018, 38 (1): 82-86.

[21] 田浩亮, 魏世, 陈永, 等. 高速电弧喷涂再制造曲轴 Fe Al Cr/3Cr13 复合涂层的性能研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(3): 727-732.

[22] 李长久. 热喷涂技术应用及研究进展与挑战 [J]. 热喷涂技术, 2018, 10 (4): 2-22.

[23] 刘峰, 范宏训. 电弧喷涂工艺参数对 3Cr13 涂层性能的影响 [J]. 金属热处理, 2015, 40 (4): 98-101.