

钛-铝双丝超音速电弧喷涂层显微硬度特性研究

Study on Microhardness Characteristic of Coatings Ti+Al
Twin Wires Ultrasonic Arc Sprayed

李 平, 郭 锋, 王汉功
(第二炮兵工程学院, 西安 710025)

LI Ping, GUO Feng, WANG Han-gong
(The Second Artillery Engineering College, Xi'an 710025, China)

摘要: 利用 SAS-II 型超音速电弧喷涂设备、工业级钛、铝丝材在 LY12 铝合金基体上制备了钛铝复合涂层, 并对其显微硬度进行了测定。根据均匀设计实验方案和二次多项式逐步回归分析, 获得了实验范围内, 显著水平为 0.002、相关系数为 0.98 的钛铝超音速电弧喷涂涂层显微硬度与喷涂电压、喷涂电流和喷涂距离的关系式。进一步分析表明: 当喷涂电流较小时, 随喷涂电压的增大, 涂层的硬度逐渐下降; 当喷涂电流较大时, 随电压的增大, 涂层的硬度随之增大, 而且喷涂电流越大, 其硬度的上升速度越快。而喷涂距离对涂层显微硬度的影响呈弱线性递增的关系。

关键词: 钛-铝; 超音速; 电弧喷涂; 显微硬度; 均匀设计
中图分类号: TG174.42 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)02-0067-04

Abstract: Using commercial titanium and aluminum wires, Ti+Al composite coatings were prepared on the substrate of LY12 aluminum alloy by ultrasonic arc spray equipments of SAS-II, and microhardness of coatings were determined. The results of experiments were analyzed by experiments project based on uniform design theory and the quadratic polynomial stepwise regression analysis method and a regression model between microhardness of coatings and technology parameters was obtained with significance level of 0.002 and correlation coefficient of 0.98. The further analysis results showed that microhardness of coatings decreased with increased spraying voltage at lower current; microhardness of coatings increased with increased spraying voltage at higher current, moreover, the increasing rate increased with increased current; microhardness of coatings increased with increased spraying distance linearly.

Key words: Ti+Al; ultrasonic; arc spraying; microhardness; uniform design

超音速电弧喷涂 (SWAS), 是一种利用空气动力学原理和经过特殊设计的拉瓦尔喷嘴产生的超音速雾化气流, 在明显提高金属熔滴雾化效果的同时, 可使金属微滴的飞行速度得到大幅提高, 从而获得较高涂层质量的新型电弧喷涂方法。其具有成本低、效率高、涂层质量可靠、操作方便、适应性强等优点^[1]。电弧喷涂铝涂层和锌铝、锌铝稀土伪合金涂层等已在装备防腐、快速成型及模具制造业广泛应用^[2-4], 但是, 此类涂层硬度低, 耐磨性差, 在磨损工况下难以满足使用要求。如在成型模具的制造中, 为了适应工作环境, 常常需要对其表面进行电铸处理, 以提高其表面硬度和耐磨性^[5]。为了提高和改善涂层的硬度, 本研究采用与空气化学反应活性比较高的纯金属钛作为电弧喷涂的一个电极, 以纯铝作为电弧喷涂的另一极, 利用电弧喷涂过程中钛丝与空气中的氮、氧元素及铝反应形成高硬

度的钛的氮化物、氧化物以及钛铝金属间化合物的特点, 成功地制备了较高硬度的、且具有层状结构特征的复合涂层, 并根据均匀设计理论确定的实验方案, 深入研究了工艺因素对涂层硬度的影响规律。

1 实验方法

喷涂设备采用 SAS-II 型超音速电弧喷涂设备, 喷涂用丝材分别采用 $\phi 2\text{mm}$ 铝丝 (L1) 和钛丝 (TA2), 其化学成分如表 1 所示。基体材料为国产 LY12 铝合金, 喷涂前的基本热处理状态为淬火+自然时效处理。其常规力学性能指标和成分如表 2 所示。

在涂层的制备过程中, 首先对试样表面进行清洗、去污除油后, 对喷涂表面进行喷砂粗化处理, 喷砂条件如表 3 所示。喷砂后将试样固定在专用的喷涂辅助设

表 1 喷涂用金属丝材的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of spraying stocks (mass fraction/%)

Spraying stock	Fe	Si	C	N	H	O	Cu	Ti	Al
TA2	0.3	0.15	0.1	0.05	0.015	0.2		Bal	
L1	0.15	0.14					0.0096		Bal

表 2 LY12 铝合金的常规力学性能指标及其化学成分

Table 2 Common mechanical property and chemical composition of LY12 aluminum alloy

Property				Mass fraction / %			
σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	HB/MPa	δ / %	Cu	Mg	Mn	Al
440	280	131	10	3.8-4.6	1.2-1.8	0.3-0.9	Bal

备上进行喷涂,喷涂时试样固定不动,喷枪在规定的喷涂距离下,做往复直线运动,直至涂层厚度满足要求为止(0.8~1.2mm)。喷涂时压缩空气的压力为0.6~0.8MPa,流量为3.0m³/min。

表 3 试样表面喷砂粗化条件

Table 3 The condition of sand blasting on surface of sample

Class name	Condition
Sand-blasting abrasive	Brown corundum(20 mesh)
Sand-blasting distance	100-150mm
Sand-blasting angle	90°
Compressed air pressure	0.6-0.8MPa

根据均匀设计理论^[6-8],以喷涂电压 U 、喷涂电流 I 和喷涂距离 D 为均匀设计的因素,结合 SAS-II 型喷涂设备的特点,各因素的水平值取 6 个(分别用 1, 2, 3, 4, 5, 6 表示),只要进行 6 次实验即可。为了提高实验的精度,增加实验结论的可靠性,采用拟水平法以增加实验次数,选择 $U_{12}^*(12^{10})$ 均匀试验设计表及其 1, 6, 9 列,可得到如表 4 所示的实验设计方案,其方差值为 0.1838。

涂层显微硬度测量所用仪器为上海材料试验机厂生产的 HVS-1000 型显微硬度计,测量规范为:载荷 200g,加载时间 20s。为了能够充分反映涂层硬度的真实特性,考虑到涂层硬度的分散性特点,在涂层横截面上随机选取 20 个不同位置进行测量,用其平均值表征涂层的硬度。

2 实验结果及讨论

2.1 实验结果及其处理

表 4 为涂层的显微硬度($HV_{0.2}$)测试结果。由表可见,工艺参数对涂层的显微硬度影响比较显著。为了更加清楚和直观地显示喷涂工艺参数对涂层显微硬

度的影响规律,利用 Matlab 和 DPS 专用数据处理软件^[9]进行了如方程(1)所示的逐步回归分析:

$$HV = a_0 + a_1U + a_2I + a_3D + a_4UI + a_5UD + a_6ID + a_7U^2 + a_8I^2 + a_9D^2 \quad (1)$$

式中: HV 为显微硬度(MPa); U 为喷涂电压(V); I 为喷涂电流(A); D 为喷涂距离(m); a_j ($j = 0, 1 \sim 9$) 为常数。

表 4 实验设计方案及实验结果

Table 4 The project and results of experiments

No	U /V	I /A	D /m	$HV_{0.2}$ /MPa
1	1(20)	6(120)	4(0.20)	349
2	2(26)	6(120)	1(0.05)	435
3	3(29)	5(100)	4(0.20)	491
4	4(32)	5(100)	1(0.05)	525
5	5(35)	4(80)	5(0.25)	523
6	6(38)	4(80)	2(0.10)	580
7	1(20)	3(60)	5(0.25)	497
8	2(26)	3(60)	2(0.10)	340
9	3(29)	2(40)	6(0.30)	410
10	4(32)	2(40)	3(0.15)	361
11	5(35)	1(20)	6(0.30)	365
12	6(38)	1(20)	3(0.15)	388

表 5 为二次多项式逐步回归系数的取值、t 检验及其显著性水平。由表可见,各回归系数均具有较高的显著水平和相关性。对由表 5 中的回归系数所组成的回归模型(2)的方差分析及显著性检验结果(表 6)表明,该回归模型是高度显著和可以置信的。

$$HV = 3054.58 - 123.99U - 30.25I + 1.42U^2 + 0.077I^2 + 0.689UI + 3.51ID \quad (2)$$

由式(2)可以看出,涂层的显微硬度与喷涂电压和喷涂电流的一次项及二次项有关,而且喷涂电压的影响要比电流的影响更加显著,而喷涂距离的一次项对涂层的显微硬度有显著影响,喷涂电压和喷涂电流以及喷涂电流喷涂距离的交叉项对涂层的显微硬度有

表 5 回归系数取值、t 检验及显著水平
Table 5 The values of regression factors, t-test and significance level

Factor	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₆	a ₇	a ₈	Ba1
Value	3054. 58	- 124. 2672	- 30. 28802	0. 689860	3. 50587	1. 428315	0. 076886	0
T- test	6. 45835	- 6. 09023	- 4. 69841	5. 94591	2. 503366	5. 66180	3. 583969	-
Significance level	0. 000653	0. 000892	0. 003332	0. 001011	0. 046317	0. 001305	0. 011588	-
Correlation coefficient	-	- 0. 938728	- 0. 902955	0. 936000	0. 745803	0. 930091	0. 848414	-

表 6 回归方程方差分析表及相关系数
Table 6 The variance analysis for regression equation and the correlation coefficient

Variance source	Quadratic sum	Degrees of freedom	Mean square	F-test	Significance level	Correlation coefficient
Regression	70593. 99	6	11765. 67	21. 59096> F(6, 5, 0. 05) = 4. 95	0. 001987	0. 981243
Residual error	2724. 674	5	544. 935			
Total	73318. 67	11	6665. 33			

影响。从表 5 和表 6 可以看出, 回归方程的显著水平 < 0. 05, 而且每个回归系数的 t 检验的显著水平均小于 0. 05。因此, 据文献[9] 可以判定回归模型(2) 是可靠的。

2. 2 喷涂工艺参数对涂层显微硬度的影响

图 1- 3 是根据实验所得的回归模型(2) , 分别在喷涂距离为 0. 2m、电压为 32V 和电流为 80A 情况下, 利用 Matlab 语言分析所得涂层的显微硬度与电弧喷涂工艺参数之间的变化规律。

由图 1 可见, 当喷涂距离一定(0. 2m) 时, 涂层的显微硬度随喷涂电压的变化规律与喷涂电流大小有关。当喷涂电流较小时, 随喷涂电压的增大, 涂层的硬度逐渐下降; 当喷涂电流较大时, 随电压的增大, 涂层的硬度增大, 而且喷涂电流越大, 其硬度上升的速度越快。由此可见, 喷涂电压与喷涂电流之间具有较强的交互影响作用。

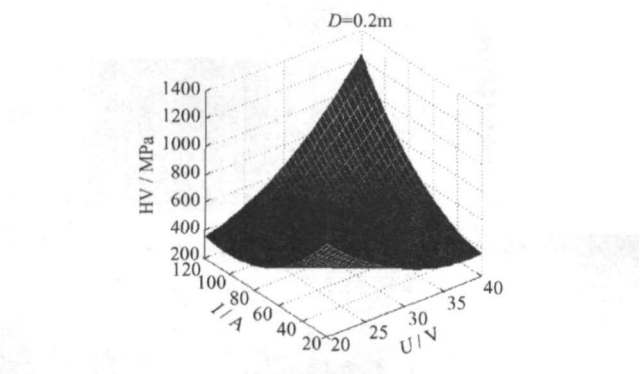


图 1 喷涂电压和电流对涂层显微硬度的影响
Fig. 1 Microhardness of the coatings vs voltage and current for certain spraying distance

下, 喷涂电流对涂层的显微硬度影响规律有所不同。当喷涂电压比较低的情况下, 且当喷涂电流小于 70A 时, 涂层的显微硬度随喷涂电流的增大而下降; 在喷涂电流为 70A 左右时, 涂层的硬度降到最小值, 此后随电流继续增大, 涂层的硬度逐渐升高。当喷涂电压较高时, 随喷涂电流的增大, 涂层硬度逐渐升高。而且喷涂电压越大, 涂层硬度变化的速度和幅度愈大。

由图 2 可见, 当喷涂电压一定(32V) 时, 在不同的喷涂距离下涂层的显微硬度随喷涂电流的变化规律基本一致, 只是随喷涂距离的增大, 涂层的硬度有所升高而已。当电流小于 50A 时, 随喷涂电流的增大, 涂层硬度略有下降; 当喷涂电流达到 50A 附近时, 涂层的硬度达到最小值; 而后, 随喷涂电流的增大, 涂层的硬度逐渐升高。

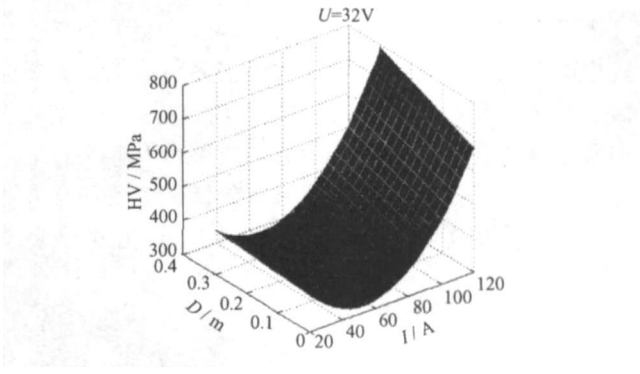


图 2 喷涂电流和喷涂距离对涂层显微硬度的影响
Fig. 2 Microhardness of the coatings vs current and distance for certain spraying voltage

当喷涂电压一定(32V) 时, 在不同喷涂电流条件下, 涂层的硬度与喷涂距离之间符合弱线性递增的规律。而且喷涂电流越高, 涂层硬度水平越高。

由图 3 可见, 当喷涂电流为 80A 时, 在不同的喷涂电压下, 喷涂距离对涂层显微硬度的影响规律为: 随喷涂距离的增大, 涂层的显微硬度呈线性升高趋势, 而其升高的速率相对较小; 另外, 喷涂电压越大, 涂层的总体硬度水平越高。

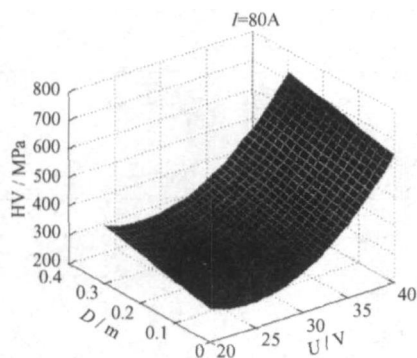


图 3 喷涂电压和喷涂距离对涂层显微硬度的影响

Fig 3 Microhardness of the coatings vs voltage and distance for certain spraying current

当喷涂电流为 80A, 喷涂电压小于 25V 时, 随喷涂电压的增大, 涂层的显微硬度逐渐下降, 但下降速度不是很大; 当喷涂电压达到 25V 左右时, 涂层的硬度出现最低值; 随后, 喷涂电压继续增大, 涂层的硬度呈现上升趋势。同时可以看到, 涂层的硬度随喷涂距离的变化而变化, 变化规律为涂层的硬度随喷涂距离的增大而升高, 但是增大的幅度并不是太大。

2.3 讨论

涂层的显微硬度与各喷涂工艺参数之间之所以会呈现上述变化规律, 与喷涂工艺参数对涂层的成分、组织结构和气孔率等的影响密切相关。研究^[10]认为, 由于钛铝 SWAS 涂层是一个由钛的氮、氧化物、含有一定量氮和氧的钛、铝固溶体、钛、钛和铝的金属间化合物等多种相组成的复合涂层, 因此, 涂层的硬度由这些相本身的硬度高低及相对含量的多少所决定。氮化钛与氧化钛都具有较高的硬度^[11], 所以涂层中氮化物和氧化物相含量的多少对涂层的硬度具有非常显著和直接的影响; 另外, 固溶于金属钛或钛铝金属间化合物中的氮、氧含量越高, 其对固溶体的强化效果愈显著^[12, 13]。

在钛铝 SWAS 中, 熔滴与空气的反应进行程度, 与熔滴温度和熔滴的比表面积有很大关系。通常, 熔滴温度越高, 反应越激烈, 生成钛的氮化物含量就越高; 熔滴的尺寸越细, 比表面积愈大, 越有利于反应的进行。在一定条件下, 熔滴温度与喷涂电压和喷涂电流的乘积成正比, 熔滴的大小则与丝材金属的进给速度, 即单位时间内熔滴的熔化速度有关。例如, 当喷涂电流为 40A, 喷涂距离为 0.2m 时, 由于喷涂电流较

小, 丝材的进给速度慢, 当喷涂电压小于 32V 时, 随喷涂电压的增大, 熔滴粒子尺寸增大, 涂层中扁平粒子厚度增大, 熔滴粒子与空气反应接触面积减少, 涂层中氮化钛含量下降; 所以, 涂层显微硬度随之下降; 而当喷涂电压大于 32V 时, 随喷涂电压增大, 熔滴粒子尺寸增大, 但金属熔滴的温度急剧升高, 使钛与空气中氮的反应速度加快, 涂层中钛的氮、氧化物含量升高, 所以出现显微硬度略有升高的趋势。当喷涂电流较高 (80A), 喷涂距离为 0.2m 时, 由于熔滴温度相对较高, 喷涂电压对熔滴温度的影响远远大于对熔滴尺寸的影响, 所以, 随喷涂电压升高, 涂层的硬度随之缓慢上升, 且当喷涂电流增至 120A 时, 这种现象更加显著, 涂层的硬度迅速升高。在大电流参数下, 可能涂层中氮化物含量高于小电流参数下涂层中氮化物的含量, 因此, 当电流为 120A 时, 涂层平均硬度较大, 且随喷涂电压的增长速率较大。另外, 观察图 1 可发现, 当喷涂电压较低时, 如在 25V 以下时, 则表现出在低电流时涂层的硬度却大于高电流时的硬度值, 这可能与在比较低的电压和电流的情况下, 由于用于加热金属丝材热量较低, 熔滴从加热熔化到形成熔滴并被吹向基体金属所需的时间加长, 熔滴在空气中加热并与其周围空气相互反应的时间延长, 涂层金属吸收的氮、氧含量升高, 涂层中氮化物含量也相对较高, 因此, 涂层的硬度也相对较高。

当喷涂距离为 0.2m, 喷涂电压分别为 26, 32V 和 38V 时 (图 1), 随电流的增大, 涂层硬度值受涂层中氮化物含量的影响, 当喷涂电流小于 70A 时, 喷涂电压为 26V 时涂层的氮化物含量最高, 喷涂电压为 32V 时涂层的氮化物含量次之, 喷涂电压 38V 时涂层的氮化物含量值最低, 因此表现在涂层的硬度水平上也具有与之相似的结果, 当喷涂电流分别大于 50, 70A 和 80A 时, 喷涂电压分别为 26, 32V 和 38V 的情况下, 涂层的氮化物含量开始逐渐升高, 所以涂层的硬度值也开始随电流的增大而升高。

喷涂距离对涂层显微硬度的影响如图 2, 3 所示。由于涂层中氮化物、氧化物含量值与在喷涂过程中钛与周围空气介质中氮、氧的反应速度有关。通常丝材尖端金属从熔滴的加热到飞向基体表面形成涂层的时间 (与喷涂电压和电流关系比较密切) 很短, 而熔滴金属与氮反应形成氮化物的时间也比较短, 几乎在熔滴飞离丝材金属以前已经完成, 但是, 实验结果却显示随距离增大, 涂层硬度升高。这是因为, 虽然在熔滴飞行阶段其与周围气体发生反应的趋势减小, 但是钛是活性极高的金属元素, 据文献^[12, 13]介绍报道: 钛在

(下转第 75 页)

- [18] 闵乃本, 李齐, 徐有尚, 等. 利用电子束悬浮区熔法制备钼单晶体[J]. 物理学报, 1963, 19(3): 160–164.
- [19] CAPP D, EVANS H, EYRE B. The preparation and characterization of high purity molybdenum single crystals [J]. J Less-Common Metals, 1975, 40: 9–19.
- [20] GLEBOVSKY V G, LOMEYKO V V, SEMENOV V N. Unit for electron-beam zone melting of refractory materials [J]. J Less-Common Metals, 1986, 117: 385–389.
- [21] GLEBOVSKY V G, SEMENOV V N, LOMEYKO V V. Influence of the crystallization conditions on the structural perfection of molybdenum and tungsten single crystals [J]. J Crystal Growth, 1988, 87: 142–150.
- [22] GLEBOVSKY V G, SEMENOV V N, LOMEYKO V V. The characteristic features of growth and the real structure of tungsten tube crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 1989, 98:

487–489.

- [23] LIU J, CHIN B, ZEE R. Processing and high temperature properties of refractory alloy single crystals [J]. J Mater Processing Tech, 1999, 89–90: 425–431.
- [24] 张清, 李中奎, 郑玉柱, 等. 大尺寸钼-钨合金单晶的研制[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(12): 1948–1952.

基金项目: 西北工业大学凝固技术国家重点实验室开放课题资助项目 (200307)

收稿日期: 2007-02-05; 修订日期: 2007-08-25

作者简介: 王红(1981–), 女, 硕士, 研究方向为凝固技术及材料制备成型, 联系地址: 西北工业大学凝固技术国家重点实验室张军转 (710072)。

(上接第70页)

600℃以下时, 就可吸收大量的氮和氧, 而熔滴在撞击基体时的温度仍然很高 (高于 600℃), 因此不能排除熔滴在此飞行过程中的吸氮和吸氧现象, 且熔滴所吸收的氮和氧可能以固溶体形式存在, 对涂层金属起到一定的固溶强化作用。一般喷涂距离越大, 涂层吸收的氮、氧含量越高, 所以其平均硬度也随之升高, 但是, 由于固溶强化作用要比形成氮化物对涂层硬度的贡献小, 效果也不甚显著, 因此, 随喷涂距离的增大, 涂层的硬度虽有升高, 但变化速率较小。

3 结论

(1) 钛铝超音速电弧喷涂涂层的显微硬度与喷涂电压、喷涂电流和距离之间的相互关系可表示为:

$$HV = 3054.58 - 123.99U - 30.25I + 1.42U^2 + 0.077I^2 + 0.689UI + 3.51ID$$

(2) 在一定的喷涂距离条件下, 喷涂电压对涂层显微硬度的影响受喷涂电流的作用较大。当喷涂电流较低时, 随喷涂电压的增大, 涂层的硬度逐渐下降; 当喷涂电流较大时, 随电压的增大, 涂层的硬度增大, 而且喷涂电流越大, 其硬度上升的速度越快。而在一定的喷涂电流情况下, 涂层的显微硬度随喷涂电压的变化规律不受喷涂距离的影响。

(3) 当喷涂电压和喷涂电流一定时, 涂层的显微硬度随喷涂距离的增大呈线性增大的关系, 但其变化幅度不如喷涂电压和喷涂电流的影响强烈。

参考文献

- [1] 王汉功. 超音速电弧喷涂技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.
- [2] 徐滨士, 马世宁. 优质、高效电弧喷涂技术的应用和发展[J]. 表面工程, 1996, 4: 7–14.
- [3] 徐滨士, 马世宁. 发展优质、高效的表面新技术-电弧喷涂技术[J]. 材料保护, 1993, 26(12): 6–8.
- [4] 杜小红. 电弧喷涂技术在中国的发展与应用[J]. 表面技术, 2000, 29(5): 21–23.
- [5] 王伊卿. 电弧喷涂制造模具关键技术及材料开发研究[D]. 西安: 西安交通大学博士学位论文, 2001.
- [6] 方开泰. 均匀设计与均匀设计表[M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [7] 白新桂. 数据分析与试验优化设计[M]. 北京: 清华大学出版社, 1983.
- [8] 栾军. 现代试验设计优化方法[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1995. 167.
- [9] TANG Q Y, FENG M G. DPS data processing system for practical statistics [M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [10] 李平, 王汉功, 郭秦, 等. 超音速电弧喷涂 Ti+Al 涂层抗滑动磨损性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2003, 11(4): 354–359.
- [11] 殷声. 现代陶瓷及其应用[M]. 北京: 科学技术出版社, 1990.
- [12] 王金友, 葛志明, 周颜邦. 航空用钛合金[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
- [13] E A 鲍利索娃. 钛合金金相学[M]. 陈石卿译. 北京: 国防工业出版社, 1986.

收稿日期: 2007-03-14; 修订日期: 2007-07-10

作者简介: 李平(1965–), 男, 博士, 副教授, 研究方向为材料科学及其表面工程技术, 联系地址: 西安市洪庆第二炮兵工程学院五系 501 教研室(710025)。E-mail: lipingtm@pub.xaonline.com