

电弧喷涂 Zn-Al-Mg-RE 粉芯丝材及其涂层的制备

Study on Preparation of Arc Sprayed Zn-Al-Mg-RE

Cored Wire and the Coating

陈永雄, 刘 燕, 梁秀兵, 魏世丞, 徐滨士

(装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

CHEN Yong-xiong, LIU Yan, LIANG Xiu-bing, WEI Shi-cheng, XU Bin-shi

(National Key Laboratory for Remanufacturing,

Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

摘要: 在前期研发出 Zn-Al-Mg-RE 粉芯丝材制备新型防腐涂层技术的基础上, 提出了采用 Zn-Al 合金带材包覆复合粉末的新工艺制造 Zn-Al-Mg-RE 粉芯丝材, 设计制造了 Al 质量分数分别为 2%, 5%, 8% 的系列 Zn-Al 合金带材, 测试了带材的硬度、拉伸强度和伸长率等力学性能指标, 并和国外新近研制的 Zn-Al 合金带材(A220)展开对比; 研究粉芯丝材的制造工艺。结果显示, 选用的带材中 Zn-2Al 带和 A220 带材能够满足粉芯丝材的生产要求。利用研制的粉芯丝材进行电弧喷涂实验, 发现这两种丝材的喷涂稳定性都较好, 制备的涂层较致密, 层状组织特征明显, 时间电位曲线显示两种涂层均表现出较强的耐蚀性能, 在实验后期, 两者的电极电位趋于一致。

关键词: 电弧喷涂; Zn-Al 合金带材; 粉芯丝材; 涂层; 防腐蚀

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)03-0065-04

Abstract: A new method of using Zn-Al alloy strip to manufacture Zn-Al-Mg-RE cored wire was introduced. Series of Zn-Al alloy with aluminium content of 2%, 5% and 8% (mass fraction) were selected to produce strips, the A220 type Zn-Al alloy strip newly developed by an American company was also used as comparison, the hardness, tensile strength and specific elongation of the strips were tested, and the manufacturing process of cored wire was investigated. Results showed that, among these strips, only the Zn-2% Al and A220 strip are satisfied with manufacture for cored wires. Arc spraying experiment revealed that the wire feeding stability is enhanced, and compact, lamellar coating microstructure is obtained. Electrode potential testing showed that the two coatings perform high anti-corrosion properties, and with the testing processing, the potential values of the two coatings are approximate to be equal.

Key words: arc spray; Zn-Al alloy strip; cored wire; coating; corrosion resistance

电弧喷涂技术因其成本低廉、效率高、性能可靠等优势而广泛应用于装备零部件的防腐蚀或耐磨损领域, 例如, 电弧喷涂 Zn-Al 合金涂层技术正逐渐成为大型钢结构长效防腐的首选工艺之一。人们也对 Zn-Al 合金涂层的材料设计、制备工艺以及防腐性能等方面展开了大量的研究, 研制出各种类型的 Zn-Al 涂层^[1-4]。早期 Zn-Al 合金丝材的喷涂主要集中在 Zn-15Al(质量分数, 下同)合金上, 因为当 Al 含量大于 15% 时, 脆性相的形成导致丝材无法拉拔减径。有研究表明^[5, 6], 当用一根 Zn 丝和一根 Al 丝进行电弧喷涂时, 通过调节两丝的进给速度或采用不同直径的丝材组合, 可以制备出不同 Al 含量的 Zn-Al “伪”合金涂层, 高 Al 含量的合金涂层表现出更佳的耐腐蚀性能。

但是, 这种涂层的缺陷在于不同的丝材直径或送丝速度组合, 导致雾化不均匀, 涂层的成分在局部区域变化不定, 从而一定程度上影响了涂层的性能。

粉芯丝材的出现很大程度上解决了 Zn-Al 合金丝材拉拔难的问题。如本实验室前期研制了 Zn-15~30Al 的系列粉芯丝材^[7], 实验结果显示, 粉芯丝材制备的涂层比“伪”合金涂层的组织更加均匀, 喷涂更加稳定, 腐蚀实验表明 Zn-Al 合金涂层的耐蚀性能是纯 Zn 涂层的 6~7 倍。进一步的实验研究发现, 向 Zn-Al 合金中加入适量的其他元素能显著改善喷涂层的耐蚀性能, 如新近出现的 Zn-Al-RE 合金、Zn-Al-Si 合金、Zn-Al-Mg 及 Zn-Al-Mg-RE 合金^[8-10]等, 其中以 Zn-Al-Mg 系列合金粉芯丝材技术最为突出。Zn-Al-

Mg 系列合金涂层腐蚀时生成了致密的产物, 堵住了涂层中的孔隙, 阻止腐蚀的进一步进行, 表现出其它材料难以具备的良好的自封闭效果, 从而大大提高了涂层的防腐性能^[11, 12]。但是这些技术大多停留在实验室研究阶段, 还未见大规模的工业应用报道。其主要原因在于 Zr-Al 基合金喷涂粉芯丝材通常使用纯 Zn 带作外皮、用 Al 粉及其它混合粉末作填料的方式制备, 而 Zn 带的硬度和刚性极低, 制备的丝材柔软易变形而影响喷涂时的可靠送丝, 导致不能长时间稳定的喷涂。

一定 Al 含量的 Zr-Al 合金因其硬度较高而广泛用于模具等块体零件的生产及实心丝材的制造^[13], 但由于其脆性高、强度低而难以用在带材的生产领域, 在国内还未见有专门生产 Zr-Al 合金带材的厂家, 在国外也只是近几年才开展这方面的工作。因此, 研究适当合金成分及性能的 Zr-Al 合金材料用于带材的生产是一个很有理论价值和实践意义的方向。本工作就是针对以上技术背景, 采用合适的 Zr-Al 带作外皮的新工艺制备 Zr-Al+Mg-RE 合金粉芯丝材, 并进行电弧喷涂实验考核丝材的稳定性, 研究涂层的组织与性能。

1 实验方法

1.1 Zr-Al 合金带材的选择

首先设计 Al 含量分别为 2%, 5%, 8% 三种成分的 Zr-Al 合金, 依次经过配料→熔炼→连续铸造→热轧→卷取→中轧→精轧→精整→表面除油→检验包装等工序制造成品带材, 研究 Zr-Al 合金带材的加工工艺; 同时选用美国 Alltrista 公司新近研制的牌号为 A220 的 Zr-Al 合金带材作对比。测量带材的拉伸强度、显微硬度和伸长率, 以评定带材的力学性能。

1.2 合金粉末的配制

基于前期的研究结果^[7-10], 粉芯丝材的填充粉末由 Zn 粉、Al 粉、Al+Mg 合金粉以及复合稀土镍粉组成。Mg 元素以 Al+50% Mg 合金粉末的形式加入到丝材中, 主要是为避免当以纯 Mg 粉加入时在喷涂过程中会发生燃烧而损失掉, 使得涂层中的 Mg 含量远远低于设计值。

1.3 粉芯丝材的制造

采用北京工业大学的多功能药芯丝材成型设备, 采用多辊连续轧制和多道连续拔丝减径方法制造粉芯丝材, 其工艺过程如图 1 所示, 依次经过: 带材经特殊轧辊被压制成 U 形, 混合粉末由皮带式送粉器以特定速度送入到 U 形带中, 已填充粉末的 U 形带经轧辊被压制成圆形并封口, 封口的带材经由多道拔丝模被顺序拉拔减径, 最终形成一定直径的粉芯丝材。粉芯丝材的生产除了对设备的精度、同步性及稳定性等要求较高外, 还对带材质量及生产工艺控制要求严格, 否则易出现翻带、断带等现象, 尤其是使用力学性能较差的软质金属带材。为此, 通过使用上述几种 Zr-Al 合金带材进行 Zr-Al+Mg-RE 粉芯丝材的试制实验, 研究制造粉芯丝材时对带材的性能要求, 优化出合适的带材成分, 同时, 优化研究制造丝材所采用的送粉高度系数、拉拔压力、拉拔速度以及减径加工率等工艺参数。

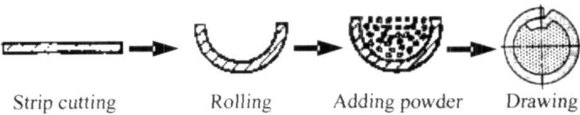


图 1 粉芯丝材制造工艺流程图
Fig. 1 Flow chart of producing cored wire

1.4 涂层的制备与检测

使用 CMD-AS-3000 型电弧喷涂电源及自行研制的 HAS-02 型高速电弧喷涂枪进行喷涂实验, 工艺参数如表 1 所示。实验时固定喷枪, 进行 1h 的连续喷涂测试, 考核 Zr-Al+Mg-RE 粉芯丝材的喷涂稳定性。同时制备涂层的金相试样, 应用 QUANT 200 型扫描电子显微镜 (SEM)、GENESIS 型 X 射线能谱仪 (EDAX)、D8 Advance 型多晶 X 射线衍射仪 (XRD) 等设备分析涂层的组织形貌与成分, 并与最初使用纯 Zn 带加工的 Zr-Al+Mg-RE 粉芯丝材所制备的涂层组织进行对比。通过检测 Zr-Al+Mg-RE 涂层在腐蚀介质中电极电位的变化趋势, 不同丝材制造工艺对涂层腐蚀性能的影响。实验腐蚀介质是 5% 的 NaCl 溶液, 参比电极为饱和甘汞电极, 电极电位的测量使用的是数字电压表, A3 钢基体试样的尺寸为 25mm×25mm×3mm。

表 1 Zr-Al+Mg-RE 丝材的高速电弧喷涂工艺
Table 1 Arc spray process of Zr-Al+Mg-RE wires

Wire diameter/mm	Spray voltage/V	Spray current/A	Spray distance/mm	Air pressure/MPa
2	32	100	200	0.6
3	34	120	200	0.6

2 结果与讨论

2.1 Zr-Al 合金系列带材的性能分析

表 2 为几种规格带材的力学性能,可以看出,随着 Al 含量的提高,带材的显微硬度在升高,但拉伸强度和伸长率在降低。同时对 A220 带材的成分进行了 EDAX 能谱分析(图 2),其 Al 的质量含量约 1%,微量的稀土元素有助于细化组织,改善带材的性能^[14]。所以,合适的成分设计是 Zr-Al 合金带材及其粉芯丝材生产的关键,较高的 Al 合金含量,虽能提高材料的硬度,但其强度和塑性降低,会增加带材轧制及制丝拉拔的难度,过低的合金含量则不利于提高制备丝材的硬度和刚度,进而影响喷涂时送丝的稳定性的。Zr-8Al 合金由于力学性能较低,在轧制带材过程中就经常出现拉断现象,因此认为该成分的合金不宜制造带材。

表 2 Zr-Al 合金带材的力学性能

Table 2 Mechanical properties of Zr-Al alloy strips

Strip	Tensile strength/MPa	Hardness(HV)	Extensibility/%
Zr-8Al	90.5	62.7	20.3
Zr-5Al	122.5	50.9	25.5
Zr-2Al	148.4	38.2	31.6
A220	130.7	41.9	38.1

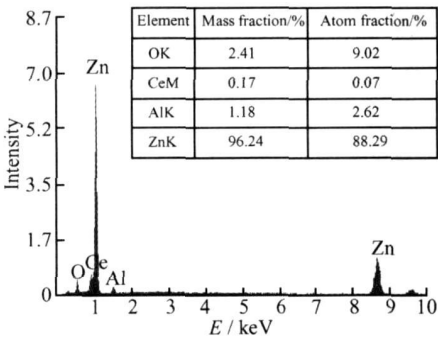


图 2 A220 带材的成分能谱分析

Fig. 2 EDS results of the A220 strip

表 3 制作 Zr-Al+Mg-RE 粉芯丝材的工艺参数

Table 3 Process parameter of Zr-Al+Mg-RE cored wire

Strip	Strip width× thickness	Wire diameter/mm	Packing ratio/%	Drawing speed/(mm·s ⁻¹)	Reducing size ratio/%
Zr-2Al	10mm×0.4mm	2.0	17-18	15-30	3.8-4.8
Zr-2Al	14mm×0.5mm	3.0	20-22	15-30	3.3-4.8
A220	14mm×0.5mm	3.0	20-22	25-45	4.2-5.3

其是对 Zr-2Al 制造的丝材,宜采用机械法去除产生的氧化膜,显现金属光泽后,采用真空密封包装的方法储存。

2.2 粉芯丝材的制备与工艺优化

粉芯丝材的制作过程中,对粉末的填充高度系数(也即是粉末填充在 U 形带中的量)、拔丝的拉力、拔丝的速度及减径时的道次加工率等参数设置要求严格。粉末填充高度与丝材的最终填充率(单位体积内粉末质量占总体丝材质量的比率)相关系,对 Zr-Al+Mg-RE 粉芯丝材体系而言,如果粉末填充高度设置过大,虽能增加填充率,但由于粉末的密度轻,粉末填得过满时,在封口阶段易使粉末粘在带材边沿而造成翻带。拔丝的拉力大小设置应适当低于带材的拉伸强度,过小则影响同步性而不能稳定生产。拔丝的速度不应设置过高,因为对于 Zn 基合金带材而言,其再结晶温度较低(90℃左右^[15]),拔丝速度过大时,与拔模间产生的摩擦热量足以使带材产生回复和再结晶,而发生加工软化,使带皮的硬度和强度下降,易造成断丝,或者制成的丝材硬度和刚度减小幅度过大而违背了最初的设计目的,减径道次加工率也要合理设置,加工率过大时也易产生加工软化甚至拉断现象,如对 A220 带材,较合理的加工率设计是先将丝材直径由 4.6mm 依次减径 0.2mm 至 3.6mm(对应道次加工率为 4.3%~5.3%),而后依次减径 0.15mm 至 3mm 成品直径。通过以上分析和多次实验,发现对 Zr-5Al 合金带材而言,由于其力学性能偏低,丝材生产中经常出现拉断现象,因此,该成分的 Zr-Al 合金并不满足粉芯丝材的生产要求,Zr-2Al 和 A220 带材虽然在不合理的工艺参数时也会发生翻带、断丝等现象,但通过实验摸索,优化其工艺(如表 3 所示),能批量生产出质量可靠的粉芯丝材。

对制造的粉芯丝材进行后处理也是一道重要的工序。实践发现,加工过程中残留于丝材表面的固体润滑剂会在喷涂时影响丝材导电性,应去除,同时,Zr-Al 合金带材制造的粉芯丝材长期放置于大气中时,表面会腐蚀和氧化生产致密的薄膜而严重影响其导电性,尤

2.3 Zr-Al+Mg-RE 粉芯丝材的涂层制备结果分析

喷涂实验发现 Zr-2Al 和 A220 合金带材制备的粉芯丝材的喷涂稳定性都较好,采用推丝式送丝机构

时,在实验时间内均未出现断弧。图 3 为分别采用原有纯 Zn 带和研制的 Zn-2Al 合金带制造的 Zn-Al-Mg-RE 粉芯丝材所对应的涂层组织形貌,可以看出,两种涂层组织无明显差别,都显现出了层状的结构特征,涂层较致密,能谱分析表明,涂层中颜色较深的区域对应 Al、Mg 含量较高,浅色区域 Zn 含量很高,X 射线衍射结果(图 4)也表明,两种涂层的相组成无明显差别,都含有 Zn, ZnO, $MgZn_2$, Al_3Mg_2 , $Al_5Mg_{11}Zn_4$ 相以及 $ZnAl_2O_4$ 和 $MgAl_2O_4$ 尖晶石氧化物相。由此说明,由于粉芯丝材的总体成分保持不变,带材中加入少量的 Al 合金元素,没有对最终的涂层组织产生影响。

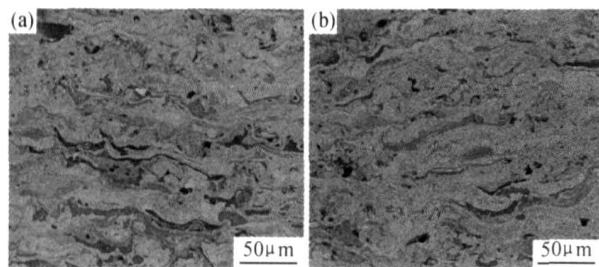


图 3 纯 Zn 带(a)和 Zn-2Al 合金带(b)

对应 Zn-Al-Mg-RE 涂层的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM photographs of Zn-Al-Mg-RE coatings prepared by zinc strip (a) and Zn-2Al alloy strip (b)

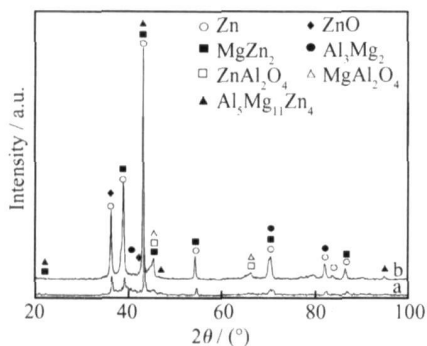


图 4 纯 Zn 带(a)和 Zn-2Al 合金带

(b)对应 Zn-Al-Mg-RE 涂层的 X-ray 图谱

Fig. 4 X-ray spectra of the Zn-Al-Mg-RE coatings prepared by zinc strip (a) and Zn-2Al alloy strip (b)

利用腐蚀电位相对于时间的变化趋势可以定性的评价涂层的防腐蚀性能,以及判断涂层失效的时间。图 5 示出了两种涂层和 A3 钢基体在 5%NaCl 溶液中自腐蚀电位随时间的变化曲线。由图可见,涂层的自腐蚀电位始终都比 A3 钢基体的低,这些涂层都能起到牺牲阳极(涂层)来保护阴极(基体)的作用。Zn-2Al 带材制备的 Zn-Al-Mg-RE 涂层的电位在实验初期正移幅度大于纯 Zn 带制备的合金涂层,但在实验后期,两者的电位值都变得平稳,并趋于一致,说明随着腐蚀

时间的延长,二者的耐蚀性能都变得稳定且相似。

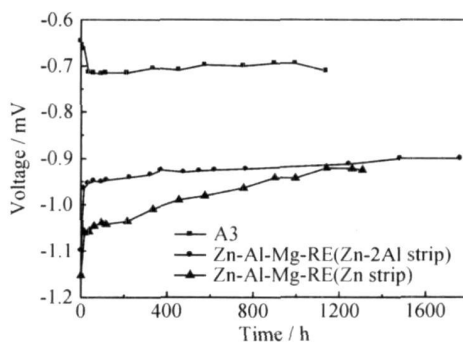


图 5 两种 Zn-Al-Mg-RE 涂层的电极电位曲线

Fig. 5 Electrode voltage graphs of the Zn-Al-Mg-RE coatings and A3 steel substrate

3 结论

(1) 通过研究 Zn-2Al, Zn-5Al, Zn-8Al 几种合金制备成带材的实验,并和国外研制的 A220 带材作对比,发现 Al 含量升高,其脆性增大,延伸率和强度在降低,其中 Zn-2Al 和 A220 带材的综合力学性能最好,可满足粉芯丝材的生产要求。

(2) 粉芯丝材的生产要选择合适的粉末填充高度系数、拔丝拉力、拔丝速度及减径加工率等工艺参数,为避免生产中出现断丝或丝材软化现象,应控制带材的受热温度于其再结晶温度以下。

(3) Zn-Al 合金带材制造的 Zn-Al-Mg-RE 粉芯丝材喷涂时,其喷涂稳定性较好,有利于规模推广应用。其中利用自行开发的 Zn-2Al 合金带材制造 Zn-Al-Mg-RE 丝材所对应的涂层组织与纯 Zn 带对应的涂层一样致密,层状特征明显,相组成无明显差别。时间电位曲线显示两种涂层均表现出较强的耐蚀性能,在实验后期,两者的电极电位趋于一致。

参考文献

- [1] 齐鑫哲,魏琪,栗卓新,等. 电弧喷涂制备铝基涂层的组织与性能研究[J]. 材料工程, 2005, (1): 20-24.
- [2] NURIYA H, SUZUKI T, ISHIKAWA K, et al. Corrosion resistance of thermal sprayed film of Zn, Al and Zn-Al alloy against atmosphere corrosion[J]. Zairyo to Kankyo Corrosion Engineering, 2002, 51(9): 404-409.
- [3] 徐滨士,张伟,梁秀兵. 热喷涂材料的应用与发展[J]. 材料工程, 2001, (12): 3-7.
- [4] 刘燕,朱子新,陈永雄,等. Zn-Al 系列高速电弧喷涂层电化学腐蚀性能研究[J]. 中国表面工程, 2004, (5): 23-25, 30.
- [5] LESTER T, KINGERLEY D J, HARRIS S J. Thermally sprayed composite coatings for enhanced corrosion protection of

(下转第 73 页)

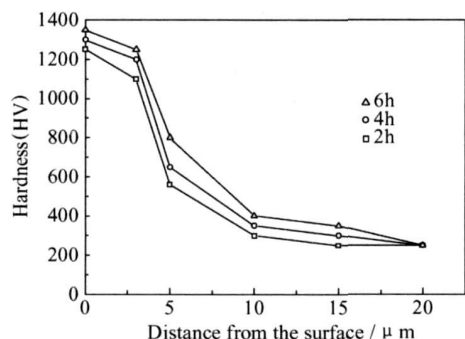


图7 不同时间渗铬再4h氮化后渗层的显微硬度分布

Fig7 Micro-hardness distribution of chromized layer after ion nitriding

离子渗铬, 能够获得良好的铬渗镀层。

(2) 在本工艺条件下, 铬渗镀层可达 20~ 30 μm , 沉积层铬浓度在 45% 以上, 扩散层铬含量呈梯度分布, 且随渗铬时间的增加而提高。

(3) 渗镀层由沉积层+ 扩散层组成, 三种工艺条件下, 沉积层厚约 3~ 5 μm , 渗镀铬的基体组织均匀, 晶粒细小, 碳化物弥散, 基体基本保持原有的组织不变。渗铬层表面物相主要由铁、铁-铬、铬碳化物(Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6) 等组成。

(4) 渗镀层的显微硬度呈梯度分布, 2H 渗铬表层硬度达 650HV 以上, 4H 渗铬表层硬度达 760 以上, 6H 渗铬表层硬度达 850HV 以上。

(5) 碳素工具钢双辉渗铬后再对渗层离子氮化, 能显著提高表层的显微硬度, 最高增幅达 60% 以上, 但

硬度提高仅在表面沉积层范围左右。渗铬层离子氮化后表面物相由铁-铬固溶体(Fe-Cr)、铬碳化物(Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6), 铁氮化物(Fe_4N), 铬氮化物(CrN) 组成。且铁-铬固溶体和铁氮化物的衍射峰随渗铬时间的增加而减弱, 铬氮化物衍射峰随渗铬时间的增加而增强。

参考文献

- [1] 高原, 徐晋勇, 高清, 等. 一种适合于高熔点金属合金化的新技术[J]. 新技术新工艺, 2006, (3): 32- 35.
- [2] 高原, 徐重. 双层辉光离子渗金属渗入机理的研究[J]. 真空, 1993, (2): 23- 25.
- [3] 高原. 双层辉光离子渗金属物理基础的研究[J]. 热加工工艺, 1992, (5): 10- 13.
- [4] 师昌绪, 李恒德, 周廉, 材料科学与工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [5] 潘邻. 化学热处理应用技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.
- [6] 戴达煌, 周克崧, 袁镇海, 等. 现代材料表面技术科学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [7] 池成忠, 高原, 赵晋香, 等. T8 钢低温双辉等离子渗铬研究[J]. 太原理工大学学报, 2003, (3): 285- 287.

基金项目: 国家自然科学基金项目(50764002); 广西研究生创新项目(2006105950805M07); 广西区自然科学基金项目(桂科自0728207)

收稿日期: 2007-10-08; 修订日期: 2008-03-10

作者简介: 郑英(1969—), 男, 硕士研究生, 工程师, 技师, 主要从事材料表面改性及数控加工方面的研究, 联系地址: 湖南交通职业技术学院机电工程系(410000), E-mail: ying8512@sina.com

(上接第 68 页)

steel structures[A]. Proceedings of the 15th International Thermal Spraying Conference[C]. Nice, France, 1998.

- [6] MANOJ B, KHANNA A S. Performance of "Hybrid" coatings in marine environment [EB/OL]. <http://www.intmetl.com/hybrid.htm>, 2000.

- [7] LIU Yan, CHEN Yong-xiong, XU Bin-shi, et al. Electrochemical corrosion behavior of arc sprayed Zn-Al coatings[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004, 14(S2): 443- 445.

- [8] LIU Yan, ZHU Zi-xin, MA Jie, et al. Effects of Rare earth Metal on Microstructure and Corrosion Resistance of Arc-sprayed Zn-Al-Mg Coating[A]. Proceedings of the ITSC 2005[C]. Basel, Switzerland, 2005.

- [9] XU Bin-shi, ZHU Zi-xin, LIU Yan, et al. Microstructure and electrochemical corrosion behavior of the Zn-Al-Mg coatings produced by cored wires and high velocity arc spraying[A]. Proceedings of the ITSC 2005[C]. Basel, Switzerland, 2005.

- [10] 陈永雄, 徐滨士, 许一, 等. 热喷涂 Zn-Al 合金防腐涂层技术的

研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(4): 70- 73.

- [11] 刘燕. Zn-Al-Mg-RE 粉芯丝材及其涂层自封闭机理的研究[D]. 北京: 装甲兵工程学院, 2005.
- [12] 付东兴. 舰船涂料与 Zn-Al-Mg-RE 涂层构建的复合涂层的耐蚀机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学博士学位论文, 2007.
- [13] 闫承俊, 王吉岱. 铝铝合金的研究现状及应用[J]. 中国铸造装备与技术, 2005, (4): 4- 7.
- [14] 张国英, 刘春明, 魏丹, 等. 铝铝合金中稀土及杂质的晶界行为[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2007, 28(2): 209- 212.
- [15] 梁金明, 李伟文. 铝带的生产工艺与质量[J]. 上海有色金属, 2003, 24(3): 124- 128.

基金项目: 国家自然科学基金(50735006)

收稿日期: 2007-12-19; 修订日期: 2008-06-02

作者简介: 陈永雄(1978—), 男, 博士生, 从事热喷涂技术的研究, 联系地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号院士办(100072), E-mail: yongxiongchen@yahoo.cn