

等离子喷涂钙镁铝硅酸盐陶瓷涂层制备及性能

王志平¹, 曹雨涵¹, 程涛涛^{1,2}, 罗 震³, 刘为东¹

(1. 中国民航大学, 天津市民用航空器适航与维修重点实验室, 天津 300300; 2. 河北工业大学机械工程学院, 天津 300401;
3. 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300350)

摘 要: 采用高温熔制法制备了 1 种 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 非晶陶瓷材料, 利用高速破碎技术和等离子喷涂技术在 45 号钢基体上制备得到钙镁铝硅酸盐陶瓷涂层。对块状陶瓷和涂层的物相组成、显微硬度和微观形貌进行了分析, 通过拉伸实验测试了涂层的结合强度。通过盐溶液浸泡腐蚀实验研究了涂层的耐腐蚀性能和腐蚀机理。结果表明: 钙镁铝硅酸盐陶瓷涂层的孔隙率为 $7.93\%\pm 3.27\%$, 无明显层状结构, 涂层显微硬度值为 6.63 GPa, 与块体材料相比仅降低了 3.89%, 非孔隙区域具有类块体陶瓷材料的显微结构和力学性能; 涂层结合强度为 (16.25 ± 2.11) MPa, 断裂发生在涂层与金属过渡层的界面处, 与等离子喷涂其它陶瓷涂层的结合性能相当; 通过 1 000 h 的浸泡腐蚀实验得到涂层试样的腐蚀速率为 $0.102\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 与基体试样相比降低了 12.3 倍, 具有良好的耐腐蚀性能; 分析腐蚀截面形貌发现, 涂层的致密结构对腐蚀起机械隔绝作用, 堆积在涂层孔隙与裂纹表面的腐蚀产物的溶解速率与腐蚀液渗至基体的速率达到平衡, 减缓了腐蚀的发生。

关键词: 钙镁铝硅酸盐; 非晶陶瓷涂层; 等离子喷涂; 耐腐蚀性能; 类块体材料

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)11-2780-12

网络出版时间: 2023-09-28



Fabrication and Properties of Plasma Sprayed Calcium Magnesium Aluminum Silicate Ceramic Coatings

WANG Zhiping¹, CAO Yuhuan¹, CHENG Taotao^{1,2}, LUO Zhen³, LIU Weidong¹

(1. Key Laboratory for Civil Aircraft Airworthiness and Maintenance, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China;

2. School of Mechanical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: A $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ amorphous ceramic material was fabricated by a high-temperature melting method, and calcium magnesium aluminum silicate ceramic coating was prepared on 45# steel substrate via high-speed grinding and plasma spraying. The phase composition, microhardness, and microstructure of monolithic ceramics and coatings were analyzed, and the bonding strength of the coatings was tested through tensile experiments. The corrosion resistance and mechanism of the coating were investigated through salt solution immersion corrosion experiments. The results indicate that the porosity of the calcium magnesium aluminum silicate ceramic coating is $7.93\%\pm 3.27\%$, without an obvious layered structure. The microhardness value of the coating is 6.63 GPa, which is only 3.89% lower than that of monolithic materials. The non-porous area has the microstructure and mechanical properties of monolithic ceramic materials. The bonding strength of the coating is (16.25 ± 2.11) MPa, and the fracture occurs at the interface between the coating and the metal transition layer, which is equivalent to the bonding performance of other plasma spraying ceramic coatings. The corrosion rate of the coated sample is $0.102\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, which is reduced by 12.3 times, compared to the substrate sample, indicating a good corrosion resistance through a 1 000 h-immersion-corrosion-experiment. Based on the analysis of the corrosion cross-section, the dense structure of the coating plays a mechanical isolation role in corrosion. The dissolution rate of

收稿日期: 2023-05-22。 修订日期: 2023-06-07。

基金项目: 天津市教委自然科学基金项目(2020KJ030); 天津市民用航空器适航与维修重点实验室开放基金项目“高熵氧化物陶瓷涂层制备及抗污损机理研究”; 中国民航大学实验技术创新基金(2022CXJJ49)。

第一作者: 王志平(1963—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 程涛涛(1987—), 男, 硕士, 实验师。

Received date: 2023-05-22. Revised date: 2023-06-07.

First author: WANG Zhiping (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zpwang@cauc.edu.cn

Correspondent author: CHENG Taotao (1987—), male, Master, Experimentalist.

E-mail: cheng604@126.com

corrosion products accumulated on the pores and crack surfaces of the coating is balanced with the rate of corrosion liquid penetrating into the substrate, reducing the corrosion.

Keywords: calcium magnesium aluminum silicate; amorphous ceramic coating; plasma spraying; corrosion resistance; monolithic like material

海洋环境是一个十分复杂的腐蚀性环境, 其中盐分、悬浮泥沙、溶解气体、生物以及腐败有机物等对金属材料具有较强的破坏作用^[1]。海水具有较高的含盐量, 以 NaCl、MgCl₂ 等氯化物为主要成份, 其中氯离子的半径较小, 具有较强的穿透性, 会对船舶及海洋设施的表面造成很强的腐蚀作用。随着沿海地区工业的快速发展, 海洋环境也变得更加复杂, 对金属材料的腐蚀越发严重, 造成巨大的经济损失^[2]。因此, 研究海洋环境中金属结构材料的腐蚀规律和防护方法有着重要的现实意义。

万金剑^[3]总结了 A517Gr.Q 钢在模拟海水全浸区的点蚀机理及腐蚀产物转变过程, 金属海洋腐蚀的形式包括单纯电化学腐蚀、电化学与机械作用协同腐蚀以及电化学与生物作用协同腐蚀。涂层防护法是目前最有效、应用范围最广的防腐蚀措施, 其基本原则是防止金属基体与腐蚀介质直接接触来起到隔绝作用^[4]。这种方法的成本低、防腐时效长、操作简单, 因其具有较高的经济性和实用价值而广泛应用于能源、运输、船舶工程等领域^[5]。其中陶瓷涂层具有高硬度、高耐磨耐蚀性和不易老化等优良性能。为了达到理想的防护效果, 海洋腐蚀环境中的金属防护涂层需要满足以下性能条件: 1) 良好的机械性能; 2) 较高的结合强度; 3) 优良的耐腐蚀性能。

钙镁铝硅酸盐材料是由 CaO、MgO、Al₂O₃ 和 SiO₂ 4 种金属氧化物为主要原材料制成的陶瓷材料。该陶瓷材料具有较高的力学性能和良好的耐腐蚀性能, 且材料来源广泛、成本低廉。周志军^[6]采用烧结法制备钙镁铝硅酸盐(CMAS)系微晶玻璃基复合陶瓷涂层, 研究发现该材料的耐高温、耐磨损和耐腐蚀性能良好, 具有较高的显微硬度和结合强度, 且涂层表面致密平整、无裂纹和气孔等缺陷。兰志丹^[7]使用 3D 打印技术制备的银电极表面 CaO-MgO-SiO₂ (CMS)系微晶玻璃涂层界面无明显孔隙和裂纹, 具有良好的力学性能和较低的介电常数, 涂层的存在提高了 Ag 电极基体的高温稳定性。张昊等^[8]采用硅酸盐玻璃粉作为掺杂相, 有效地提高了 Al₂O₃-13%TiO₂ (AT13)涂层在 NaCl 盐溶液中

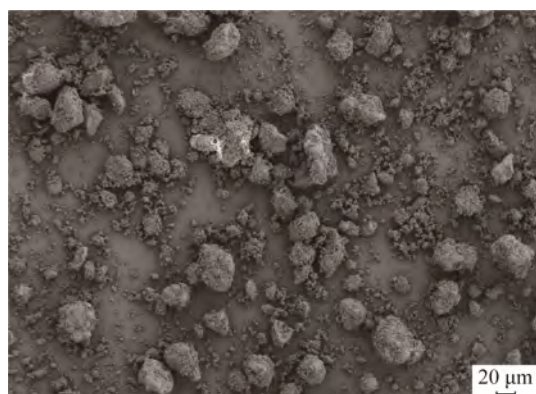
的耐腐蚀性能, 且 $n(\text{CMAS}):n(\text{AT13})=2:10$ 时的耐腐蚀性能最优。

前期科研人员主要利用烧结法和 3D 打印技术制备钙镁铝硅酸盐系功能涂层, 研究成果表明, 钙镁铝硅酸盐系陶瓷涂层具有较好的力学性能和耐腐蚀性能(CMAS 作为耐腐蚀添加相), 具有在海洋腐蚀环境应用的潜力。由于等离子喷涂射流温度极高(超过 10 000 °C)^[9], 可以熔化目前已知的所有陶瓷材料, 因此等离子喷涂技术是当前制备各类陶瓷基功能涂层的首选工艺^[10-12]。但是, 目前直接利用等离子喷涂方法制备 CMAS 陶瓷涂层的公开报道较少, 针对等离子喷涂 CMAS 涂层的性能研究和机理分析不够深入。本工作首先利用高速破碎技术制备出适合等离子喷涂的陶瓷粉末, 再利用大气等离子喷涂技术在 45 号钢基体上制备 1 种钙镁铝硅酸盐陶瓷涂层, 对涂层的微观形貌和力学性能进行表征。通过盐溶液浸泡实验对该涂层在 Cl⁻环境下的耐腐蚀性能进行测试, 并分析涂层在模拟海洋腐蚀环境下的失效机理。

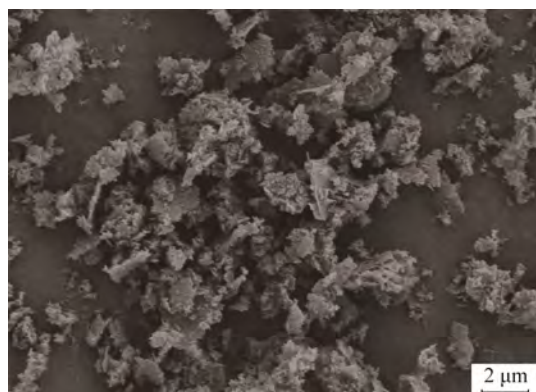
1 实验

1.1 涂层原材料

钙镁铝硅酸盐陶瓷涂层的原材料包括 CaO、MgO、Al₂O₃、SiO₂ 4 种氧化物粉末, 纯度均为分析纯。图 1 分别为 4 种氧化物粉末的微观形貌图, CaO 粉末成团聚状, 团聚颗粒的粒径分布不均, 形状呈球形或椭球形, 平均粒径为 38.53 μm。MgO 粉末质轻且粒径较小, 呈片状, MgO 颗粒间相互黏附, 团聚成松散的球状, 粉末流动性较差, 团聚颗粒的平均粒径为 2.53 μm。Al₂O₃ 粉末的流动性较好, 颗粒之间不黏附, 呈不规则的片状, 平均粒径为 1.17 μm。SiO₂ 粉末呈不规则的块状, 颗粒之间不相互黏附, 流动性较好, 粒度分布不均匀, 平均粒径为 50.37 μm。4 种氧化物粉末的粒度分布范围、流动性和微观形貌各不相同, 若直接将上述混合粉末应用于等离子喷涂技术将会造成堵塞喷嘴, 送粉不连续, 熔融不充分等问题, 因此需要使用高温熔制和适当的造粒技术得到具备可喷涂性的陶瓷粉末进行喷涂。



(a) CaO



(b) MgO

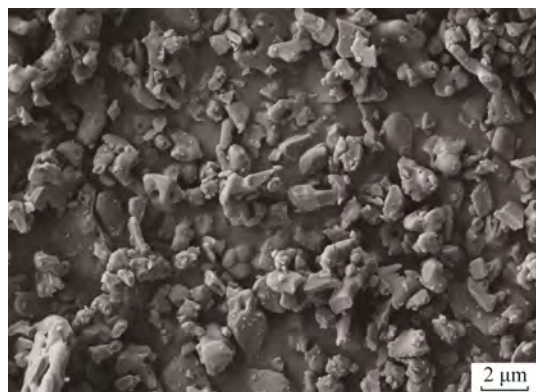
(c) Al₂O₃(d) SiO₂

图1 4种氧化物颗粒的微观形貌

Fig. 1 Microscopic morphology of four types of oxide particles

陶瓷涂层与金属基体之间的热膨胀系数、力学性能和微观结构等差异较大, 为了降低涂层与基体之间的应力梯度、增大涂层与基体间的粘结强度, 在涂层与金属基体之间增加一层金属过渡层, 材料为 CoCrAlY (Co-110)。CoCrAlY 金属过渡层的致密度高, 结合强度好, 具有优异的抗氧化腐蚀性能, 是一种应用广泛的陶瓷涂层粘结层^[13]。该过渡层具有一定的塑性, 能够在喷涂过程中吸收部分应力, 达到缓冲效果。

1.2 涂层制备工艺及性能表征

1.2.1 氧化物粉末原料球磨及高温熔制 CaO、MgO、Al₂O₃、SiO₂ 4 种氧化物原料的配比见表 1, 采用高温熔制法进行块状陶瓷的制备。使用 DECO-PBM-2L 立式行星式球磨机制备 CMAS 混合粉末, 原料氧化物粉末采用无水乙醇作为介质, 氧化锆球作为混料介质, 固液比为 1.0:1.5, 球料比为 5:1, 球磨转速为 500 r/min, 球磨时间为 6 h。将球磨后的混合物放入烘箱烘干 5 h, 使用粒径 2 mm 的标准筛将干燥的研磨球与混合粉末分离。将充分混合后的粉末放入刚玉坩埚, 在高温炉中加热至 1 300 °C 并保温 6 h, 冷却后获得 CMAS 块状陶瓷材料。

表1 钙镁铝硅酸盐原料配比

Table 1 Raw material ratio of CMAS

Component	Mole fraction/%	Mass fraction/%
CaO	33	33.17
MgO	9	6.46
AlO _{1.5}	13	11.90
SiO ₂	45	48.47

1.2.2 块体材料破碎及表征 利用 FW100 高速破碎机对块状陶瓷材料进行破碎处理, 转速为 24 000 r/min。将 CMAS 块状陶瓷破碎 3 min 后过筛, 选取通过 100 目标标准筛但未通过 200 目标标准筛的陶瓷颗粒进行喷涂。依据 GB/T 1482—2010, 利用霍尔流速计测量陶瓷粉末的流动性; 依据 GB/T 1479.1—2011, 利用漏斗法测量粉末的松装密度; 依据 GB/T 21524—2008, 利用标准筛测量陶瓷粉末的粒度范围。

利用日本 Rigaku SmartLab SE 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测定 CMAS 陶瓷粉末的相组成, 射线源为 Cu K_α 射线, 扫描角度范围为 10°~80°, 扫描速度为 5 (°)/min。

1.2.3 陶瓷涂层制备及表征 利用普莱克斯 3710 等离子喷涂系统制备 CMAS 陶瓷涂层。基体

材料为 $\phi 25.4 \text{ mm} \times 6.0 \text{ mm}$ 的 45 号钢, 涂层制备工艺见表 2。

利用 Hitachi S-3400N 扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)观察陶瓷颗粒及陶瓷涂层的微观形貌, 通过日本 Olympus 公司生产的激光共聚焦显微镜及其材料分析软件 OLYCIA LEXT 测量涂层的孔隙率。

表 2 等离子喷涂工艺参数
Table 2 Plasma spraying process parameters

Sample	Voltage/V	Current/A	Power feeding rate/(r·min ⁻¹)	Spray distance/mm
Ceramic layer	40	800	2.0	120
Adhesive layer	38	780	1.5	120

1.3 力学性能测试

1.3.1 显微维氏硬度 采用 TMVS-1 显微维氏硬度计对块体陶瓷及涂层的显微硬度进行表征, 实验方法参考 GB/T4340(1.2)标准。压头采用面角为 136° 的正四棱锥形维氏压头, 加载载荷为 0.2 kg, 保载时间为 10 s, 取 12 个测试点的平均值作为块体陶瓷材料和涂层的显微硬度值。维氏硬度值 H_V 根据式(1)计算得到, 其中 F 为加载力, 单位是 N; S 为压痕表面积, 单位是 mm^2 ; D 是两条压痕对角线长度的平均值, 单位为 mm; θ 为压头的面角, 本试验中 $\theta=136^\circ$ 。

$$H_V = 0.102F/S = 0.102 \frac{2F \sin(\theta/2)}{D^2} = 0.1891 \frac{F}{D^2} \quad (1)$$

1.3.2 结合强度 根据 ASTM C633-13 对涂层的结合强度进行测试, 采用 Instron 5982 万能电子材料试验机对涂层试样进行拉伸实验。将钢拉伸柱与涂层试样背面进行喷砂处理, 钢拉伸柱与涂层试样之间用 3M2214 环氧树脂胶粘剂相粘接, 在 121°C 下固化 60 min, 拉伸装置示意图见图 2。测试时, 设置拉伸速率为 1 mm/min, 直至加载力小于 100 N 时终止。取发生断裂时的载荷为最大破坏载荷 $F(\text{N})$, 根据式(2)计算得到涂层结合强度 $X(\text{MPa})$ 。

$$X = 4F/(\pi d^2) \quad (2)$$

式中: d 为涂层断裂处结合面直径(mm), $d=25.4 \text{ mm}$ 。

1.4 耐腐蚀性能测试

使用环氧冷镶树脂及固化剂对试样非涂层表面进行密封处理, 暴露直径约 20 mm 的圆形区域涂层, 参照 JB/T 6073—1992 和 GB/T 19746—2018 试验标

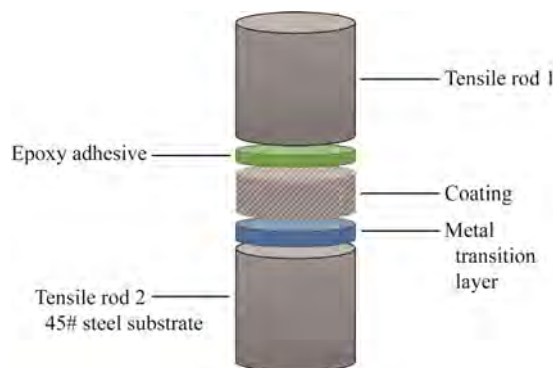


图 2 结合强度测试装置

Fig. 2 Bonding strength testing device

准进行中性盐溶液的浸泡实验。因为 NaCl 溶液模拟海洋腐蚀环境是一种常见的实验方法^[14-15], 能够很好地模拟海水中 Cl^- 对海洋设施的破坏作用, 因此试验溶液设计为去离子水配置的质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液, 试剂的纯度为分析纯, pH 值为 7, 实验温度为 25°C 。参考标准 GB/T 19746—2018 中溶液配制的要求, 溶液体积与试样表面积之比不小于 $3 \text{ L}/\text{dm}^2$, 故取溶液体积为 500 mL。进行周期为 1 000 h 的盐溶液浸泡腐蚀实验, 以基体试样作为对照组, 涂层试样为实验组, 每隔 48 h 清洗腐蚀产物, 记录试样表面形貌变化情况以及腐蚀前后试样质量变化情况。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 3 为 CMAS 陶瓷粉末的 XRD 谱。从图 3 可以观察到明显的弥散峰, 没有出现晶体衍射峰, 证明在 XRD 分辨范围内所制备的 CMAS 陶瓷材料为无序的非晶态结构。根据袁珂^[16]对非晶态的 CMAS 陶瓷材料进行的热物理性能表征可知, 该材料在 1226°C 后呈完全熔化状态, 且在冷却后为无定型的非晶态。非晶态合金材料因其长程无序的特点而展现出各向同性, 避免出现晶体材料中位错、滑移等缺陷, 通常表现出高强度和优良的耐腐蚀性^[17]。邱实等^[18]制备的铝基非晶合金涂层展现出了优异的耐蚀性, 涂层中的晶化相和孔隙等缺陷降低了材料的耐蚀性^[19]。Bijalwan 等^[20]研究发现, 在模拟海洋环境下 Fe 基非晶涂层较高的非晶态含量有助于提高涂层的耐腐蚀性。综上分析, 利用表 1 所示的原材料和配比, 经过球磨和高温熔制得到的非晶 CMAS 块体材料具有良好的力学性能和耐腐蚀性能的潜力。

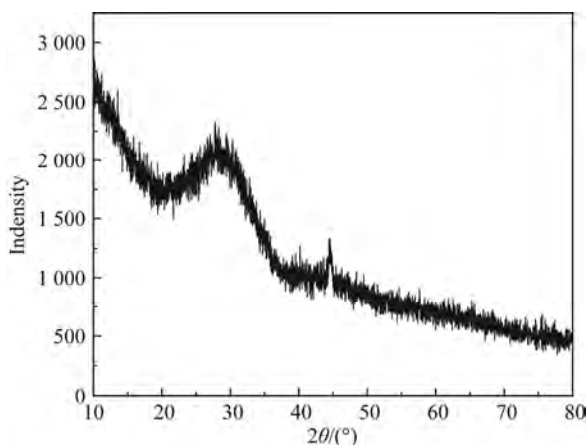
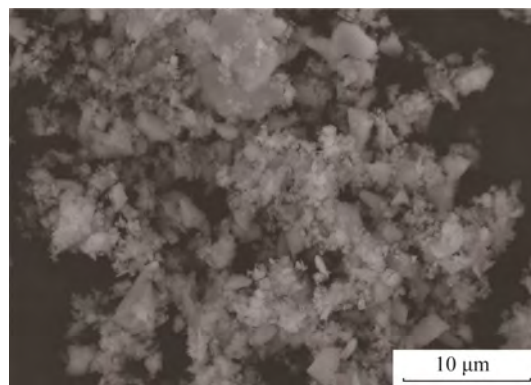


图3 钙镁铝硅酸盐陶瓷粉末的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of CMAS powder

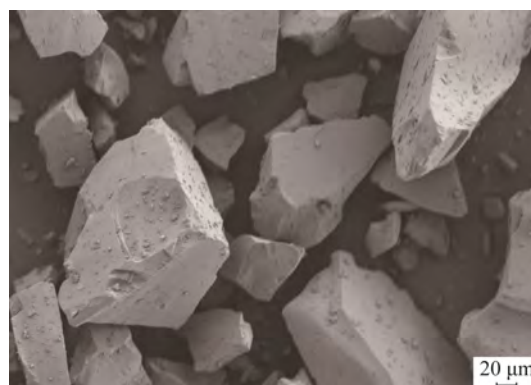
2.2 破碎颗粒显微形貌及可喷涂性能表征

对陶瓷粉末的微观形貌进行观察,如图4所示。图4a为混合氧化物粉末在扫描电子显微镜3000倍放大倍数下的微观形貌,粉末混合均匀,呈无序排列,不同氧化物的尺寸和形状不同。图4b为200倍下破碎后的陶瓷颗粒,经过高速破碎的陶瓷颗粒呈不规则的多边形状,表面平整,同时其表面不同程度地黏附着一些尺寸较小的陶瓷粒子。小尺寸陶瓷粒子在等离子射流中易于达到完全熔化状态或具有较高的熔化程度,可以提高陶瓷材料的沉积效率。图4c为50倍下的陶瓷颗粒,粒度分布较为均匀。在喷涂过程中,陶瓷颗粒的熔融液滴撞击基体表面后快速冷却,同时附着在大颗粒表面的陶瓷粉末在高温下填充了大颗粒熔融液滴之间的孔隙。

用于等离子喷涂的粉体材料需要达到可喷涂性能要求,包括喷涂颗粒的粒径大小、流动性和松装密度。通过调整破碎工艺得到适合等离子喷涂技术的陶瓷颗粒,CMAS陶瓷颗粒的流动性和松装密度如表3所示,粉末流动性为139.0 s/50 g,松装密度为1.257 g/cm³。若流动性过小,喷涂粉末无法有效连续的进入等离子射流中。图5表征了CMAS陶瓷颗粒的粒度分布情况。图5a为破碎后陶瓷颗粒的粒径分布图,不同粒径区间的颗粒呈正态分布。选取48.00~75.00 μm的颗粒作为可喷涂粉末,利用图像分析软件随机选取20个颗粒进行测量,其粒径分布如图5b所示,粒径平均值为67.74 μm,代表粒径大小的折线图均匀分布在平均粒径值两侧,表明颗粒粒度分布均匀。等离子射流在喷嘴处获得较高的飞行速度和温度,大粒径的颗粒较小颗粒的传热性能差,容易产生颗粒未完全熔融的情况。较小粒径的颗粒在保持高飞行速度时容易在射流中发生飘散,



(a) Unmelted powder



(b) Broken ceramic powder (200×)



(c) Broken ceramic powder (50×)

图4 钙镁铝硅酸盐粉末材料微观形貌

Fig. 4 Microscopic morphology of calcium magnesium aluminum silicate powder materials

表3 陶瓷颗粒性能表征

Table 3 Characterization of ceramic particle properties

Flow time (per 50 g)/s	Apparent density of powders $\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
132.5	1.224
140.1	1.293
144.4	1.256

降低喷涂的沉积效率。同时小粒径的颗粒会降低喷涂粉体的流动性,因此喷涂颗粒不应过大或过小。

经过等离子喷涂实验验证可知,粉末具有较好的可喷涂性能。

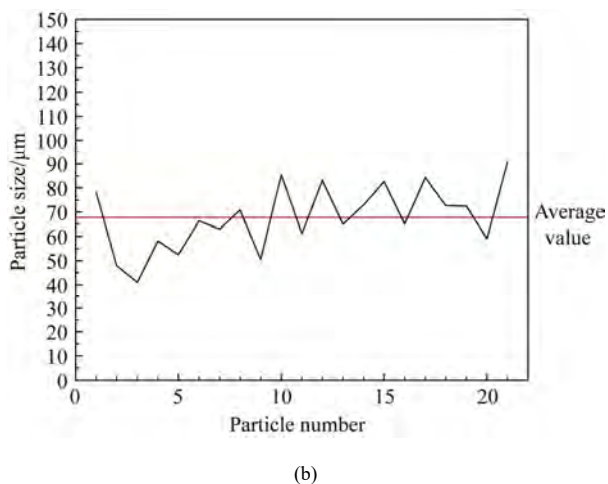
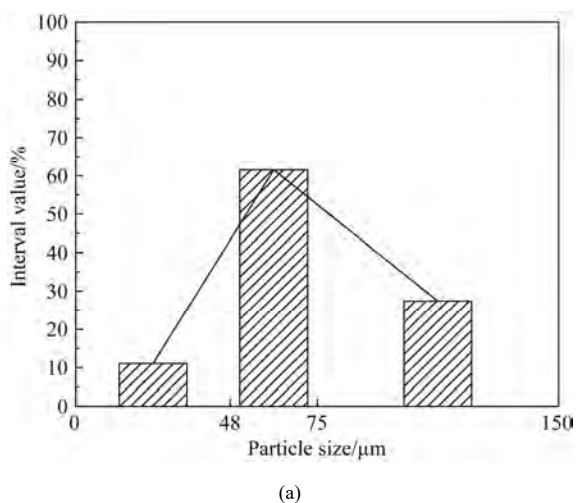


图 5 钙镁铝硅酸盐陶瓷粉末粒度分布图

Fig. 5 Particle size distribution diagram of calcium magnesium aluminum silicate ceramic powder

2.3 涂层显微形貌及微观结构表征

图 6 为 CMAS 陶瓷涂层在扫描电镜下的表面微观形貌。图 6a 中涂层未出现明显的大尺寸裂纹和孔洞。图 6b 中涂层高倍显微形貌呈现出比较光滑且致密的特征。这是因为 CMAS 材料的熔点较低(约为 1 226 °C, 远低于等离子射流的温度), CMAS 颗粒在等离子射流中可以达到良好的熔融状态, 导致熔融液滴在撞击基体时可以充分铺展, 从而形成光滑且致密的大面积片层^[8]。图 7 为 CMAS 涂层的截面显微形貌。从图 7 可以看出, 涂层中弥散分布着少量孔洞。利用图像分析软件随机选取 10 个孔洞进行尺寸测量, 孔洞的最大尺寸为 103.72 μm, 最小尺寸为 15.84 μm, 平均尺寸为 40.92 μm。但是结合图 6 和图 7 可以看出, 在 CMAS 的非孔洞区域非常致密,

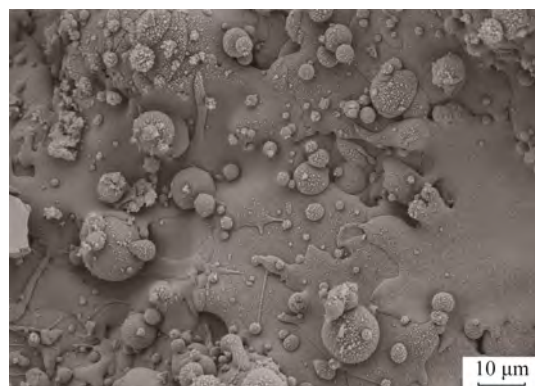
并且没有热喷涂涂层典型的层状结构特征。随机选取涂层的 5 个视场计算其孔隙率, 将 CMAS 陶瓷涂层与纯 Al₂O₃ 涂层以及 AT13 涂层的孔隙率进行对比, 如表 4 所示, 根据文献[8, 21]中的测试结果可知, 纯 Al₂O₃ 涂层的孔隙率为 8.39%, AT13 涂层的孔隙率为 13.2%, 工作中 CMAS 陶瓷涂层的孔隙率为 7.93%±3.27%, 与上述 2 种传统陶瓷涂层相比孔隙率更低, 结构更加致密。由于不同粒度的陶瓷颗粒在熔融状态下相互堆叠和填充, 弥补了涂层中的部分孔隙和微裂纹, 使涂层具有较高的致密度和较

表 4 孔隙率实验结果对比

Coating	Field	Porosity/%	Average porosity/%
CMAS	1	13.56	7.93±3.27
	2	7.69	
	3	7.07	
	4	5.52	
	5	5.82	
Al ₂ O ₃			8.39
AT13			13.20



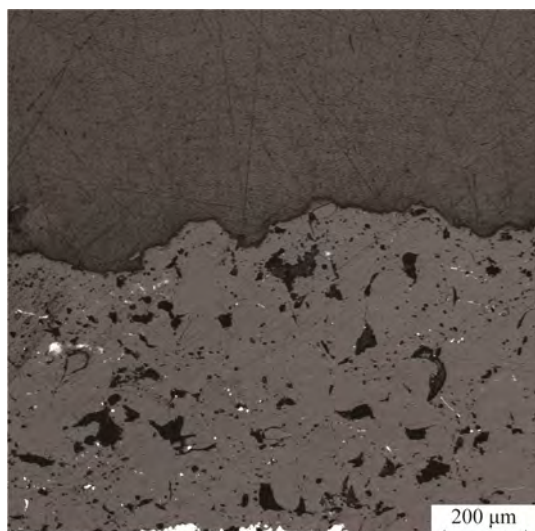
(a) 50×



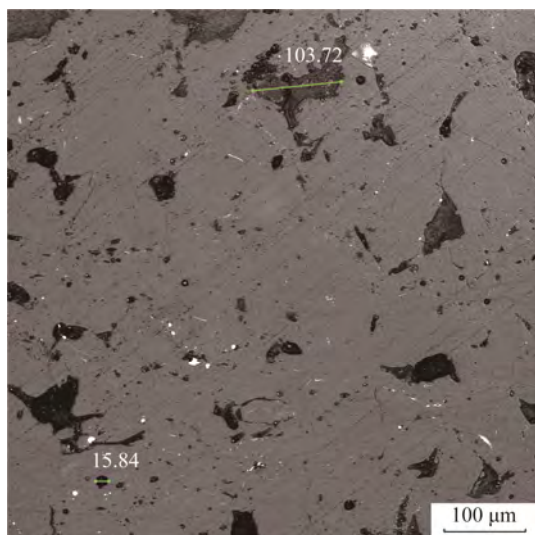
(b) 1 000×

图 6 钙镁铝硅酸盐涂层表面形貌

Fig. 6 Surface morphology of calcium magnesium aluminum silicate coating



(a) Ceramic layer cross-section



(b) Cross section hole size

图 7 钙镁铝硅酸盐陶瓷涂层截面形貌

Fig. 7 Cross section morphology of CMAS coating

低的孔隙率^[22–23], 这种结构使涂层具有更优良的耐腐蚀性能。

2.4 力学性能

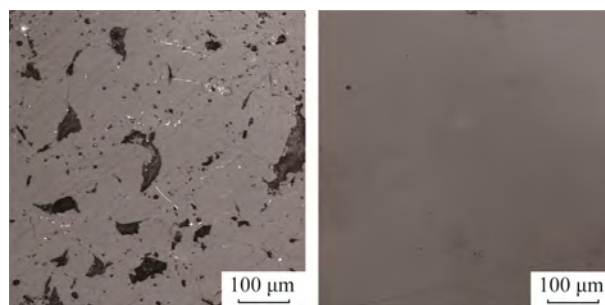
2.4.1 显微硬度 在海洋腐蚀环境中, 悬浮的泥沙与流动的海水形成的液固两相流会对船舶及海洋设施造成冲蚀^[24], 因此针对海洋设施的表面涂层需要考虑其硬度和结合强度等力学性能。表 5 对比了块体陶瓷材料、涂层材料和基体材料的显微硬度值, 结果表明, 块体陶瓷和陶瓷涂层的显微硬度远高于基体的显微硬度, 为基体的 2 倍以上, 能够有效增强基体抵抗局部变形的能力。陶瓷涂层的显微硬度略低于块体陶瓷, 仅降低了 3.89%。图 8a 和图 8b 对比了块体陶瓷与陶瓷涂层的截面微观形貌, 发现涂层的显微形貌和显微硬度值与块体材料相当, 认

为制备的涂层具有类块体材料的性能。但是块体陶瓷的截面存在少量微孔洞, 陶瓷涂层相比于其块体材料而言具有更多大尺寸孔隙、孔洞和微裂纹等缺陷。这会导致当材料受到显微硬度压头施加的压力时, 涂层材料更容易在微观层面上发生失效, 从而产生更大的形变。同时材料在等离子喷涂过程形成的片层结构使涂层容易发生层间失效。因此陶瓷涂层的硬度值较块体陶瓷有所降低。与传统陶瓷涂层相比, 纯 Al_2O_3 涂层的显微硬度为 6.67 GPa^[25], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ 涂层的显微硬度为 6.73 GPa^[26], CMAS 陶瓷涂层的硬度值与之相当。

表 5 力学性能对比

Table 5 Comparison of mechanical properties

Material	Vickers-hardness/ $HV_{0.2}$	Vickers-hardness/GPa
Substrate	332.06	3.25
Monolithic ceramics	704.36	6.90
Coating	676.63	6.63



(a) Monolithic ceramics

(b) Coating

图 8 块体陶瓷与涂层微观形貌对比

Fig. 8 Comparison of micromorphology between monolithic ceramics and coating

2.4.2 结合强度 图 9 为 CMAS 涂层结合强度的拉伸力-位移曲线。该涂层的抗拉结合强度为 (16.25 ± 2.11) MPa。参考文献^[27]的实验数据, 等离子喷涂 Al_2O_3 基陶瓷涂层的结合强度为 16.41 MPa, 常规 AT13 涂层结合强度约为 15.62 MPa, CMAS 陶瓷涂层的结合强度与传统陶瓷涂层相比维持在同等水平。

图 10 为 CMAS 涂层拉伸试样断口分析结果。图 10a 为涂层拉伸断裂的断口宏观形貌。图 10b 为断裂后拉伸断口表面 EDS 分析结果。从图 10b 可以看出断口处主要包含 Co、Cr、Al、Y、Ca、Mg、Si 等元素, 该结果说明 CMAS 涂层拉伸试样断裂的具体位置为 CMAS 陶瓷涂层/金属过渡层界面处, 断裂位置示意图如图 10c 所示。

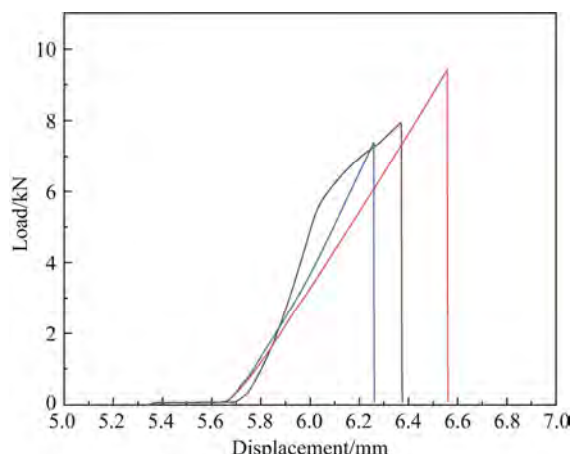


图 9 涂层拉伸实验的力-位移曲线

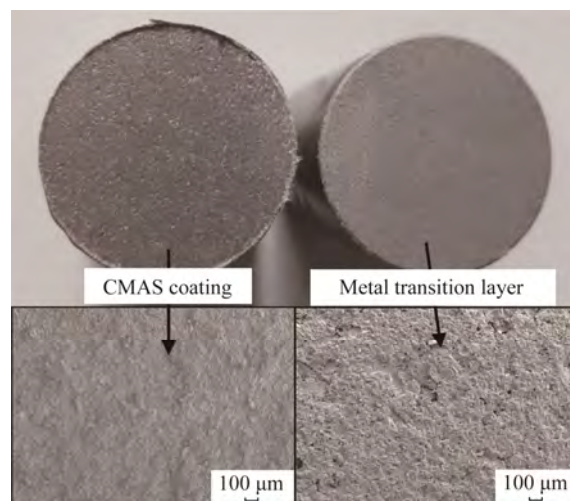
Fig. 9 Force-displacement curve of coating tensile experiment

图 11a 的 A 区域和 B 区域为金属过渡层 CoCrAlY, C 区域为 CMAS 涂层。与金属过渡层相比, CMAS 涂层的断口处明显具有更多孔洞, 断裂多发生在孔洞密集区。这些区域的粒子在等离子射流中未完全熔化或熔化程度低, 因此沉积时铺展性较差, 在涂层与过渡层界面形成了疏松的结构。图 11b 所选区域的断口呈现出粘结层与涂层截面的阶梯式断口, 而不是片层结构的大片剥落, 且断口发生在陶瓷层中。说明在没有大量密集孔洞出现的区域, 裂纹扩展发生在陶瓷层中, 且阶梯式断口相比于大片剥落的额平滑断口断裂路径较为曲折, 将消耗更多能量, 此时裂纹扩展发生在陶瓷层的微裂纹处。

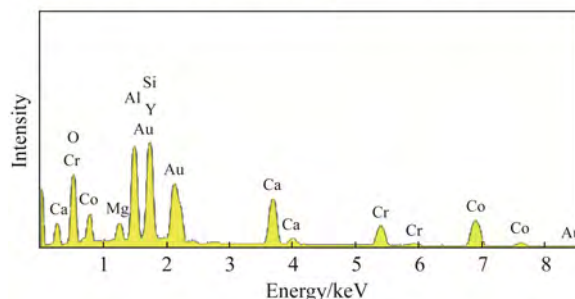
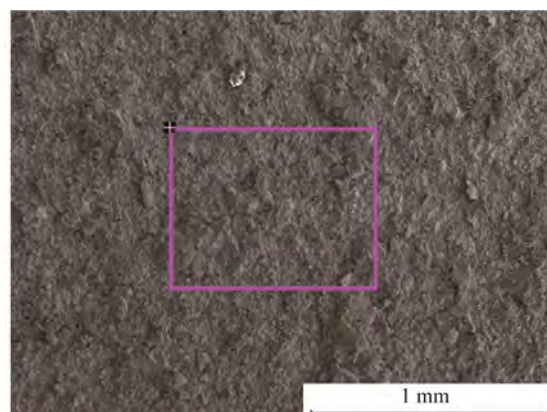
由于热喷涂的工艺特点决定了涂层中不可避免会出现孔洞、微裂纹等微观组织缺陷, 界面连接处容易产生应力集中和裂纹扩展, 在拉伸过程中容易在此处发生断裂。CMAS 涂层拉伸断口处的物相组成主要包含 CMAS 非晶相、微裂纹以及孔洞。受喷涂工艺影响, 孔洞和微裂纹的数量和尺度会造成涂层的结构缺陷, 当孔隙率较低、微开裂较少时将改善涂层的结合强度。CMAS 非晶相优良的力学性能也会提高涂层的结合强度。各物相之间, 特别是陶瓷面层和金属过渡层之间如果形成冶金结合, 将会显著提高涂层的结合强度。

2.5 涂层耐浸泡腐蚀性能

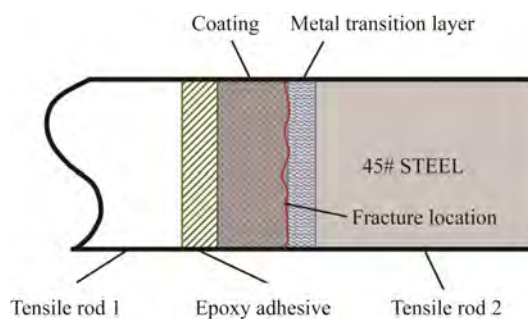
图 12 为基体试样和涂层试样在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中进行周期为 137 h 的浸泡腐蚀试验后的宏观形貌对比。可以看出, 经过 137 h 的盐溶液浸泡腐蚀实验, 没有涂层保护的基体试样表面腐蚀严重, 并出现了连续的腐蚀产物。带有涂层的试样在经过 137 h 的盐溶液浸泡腐蚀后没有出现明



(a) Macroscopic fracture



(b) Elemental distribution



(c) Schematic diagram of fracture location

图 10 拉伸断口形貌分析

Fig. 10 Analysis of tensile fracture morphology

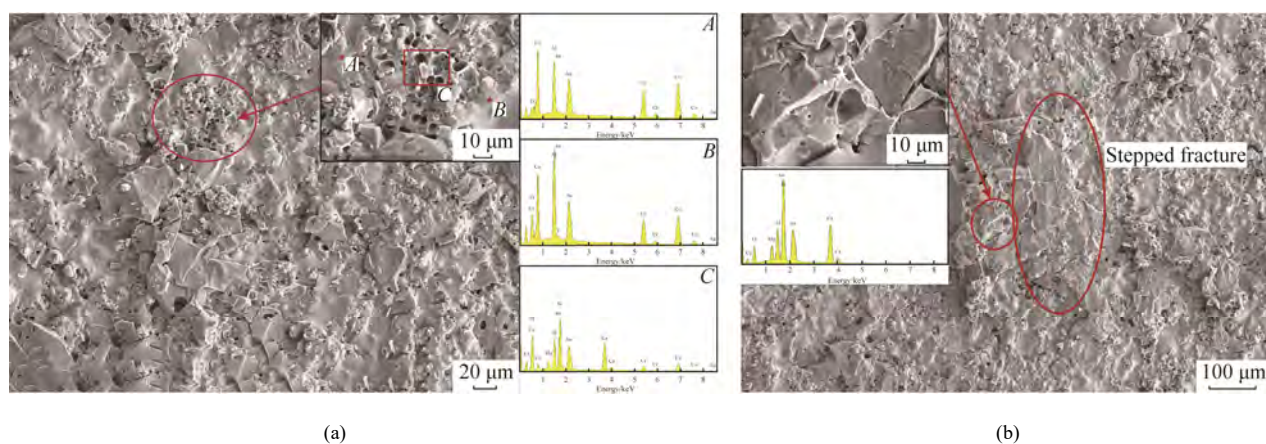


图 11 断口处微观形貌及元素分布

Fig. 11 Microscopic morphology and element distribution at the fracture surface

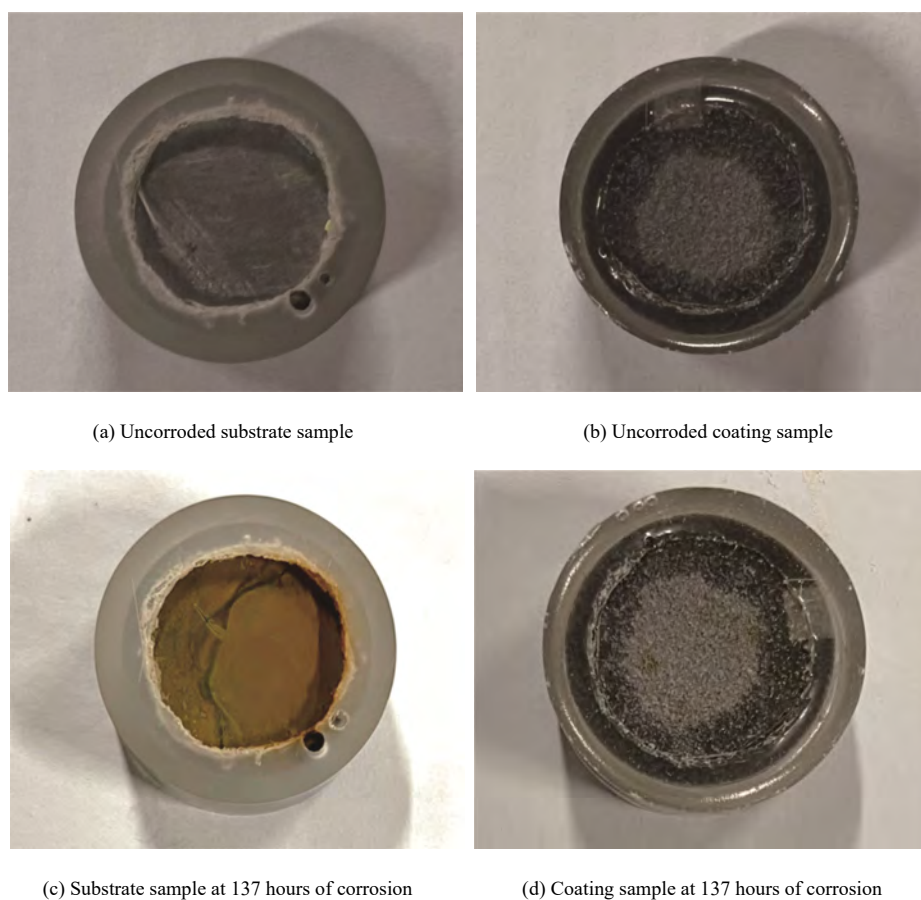


图 12 基体与涂层在腐蚀前后的宏观形貌对比

Fig. 12 Comparison of macroscopic morphology between substrate and coating before and after corrosion

显的破坏现象, 但能够观察到少量褐色斑点。此时认为 45 号钢基体发生失效, 浸泡腐蚀 137 h 后不再对其进行腐蚀。分析 2 种试样浸泡腐蚀前后的质量变化情况, 如图 13 所示。两种试样在盐溶液浸泡腐蚀过程中均出现质量增加现象, 基体试样 137 h 后质量增加 50 mg, 涂层试样 305 h 后质量增加 50 mg。

其中基体试样的质量增加速率远高于涂层试样, 涂层试样的质量增加速率在前期最快, 之后趋于平缓。涂层试样腐蚀时间为 1 000 h, 去除腐蚀产物的并称重, 腐蚀试验数据见表 6。其中 m_0 为试样初始质量; m_1 为试样腐蚀结束后质量; Δm 为试样腐蚀后减质量。

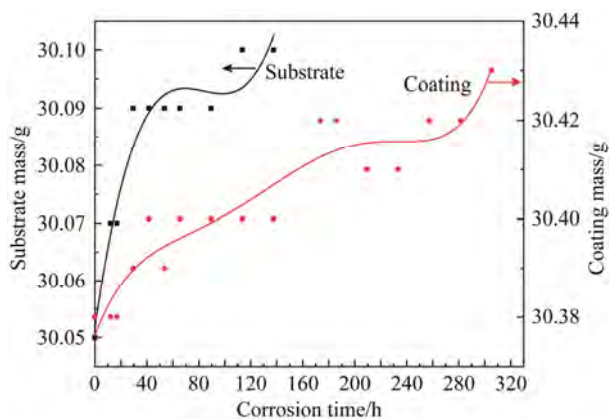


图 13 基体试样和涂层试样在 305 h 浸泡周期中质量变化
Fig. 13 Mass changes of substrate and coating samples during a 305 h-soaking-cycle

表 6 2 种试样腐蚀试验数据

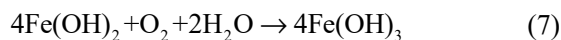
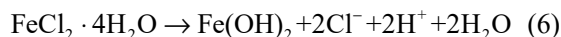
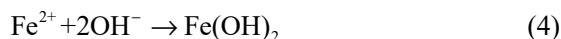
Table 6 Corrosion test data for two types of specimens

Material	m_0/kg	m_1/kg	$\Delta m/\text{kg}$	Corrosion area S/m^2
Substrate	3.005×10^{-2}	3.000×10^{-2}	5.000×10^{-5}	2.88×10^{-4}
Coating	3.038×10^{-2}	3.036×10^{-2}	2.000×10^{-5}	1.95×10^{-4}

应用式(3)计算试样腐蚀率,

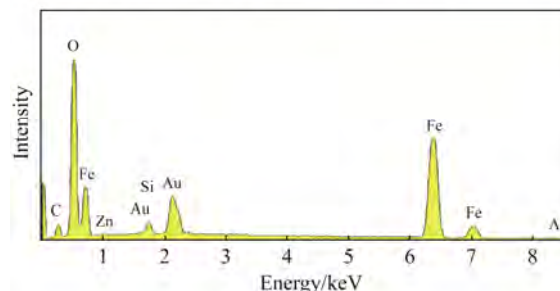
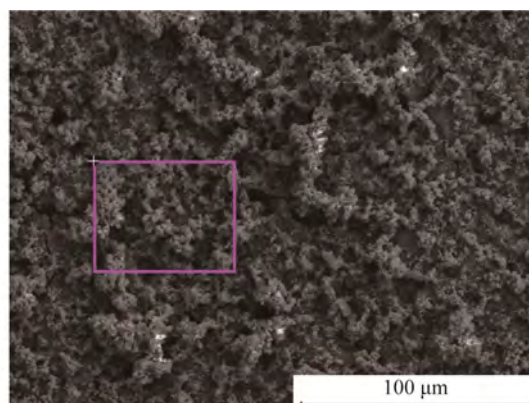
$$\text{Corrosion rate} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (3)$$

得到基体试样腐蚀速率为 $1.263 \text{ } 0 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 涂层试样腐蚀速率为 $0.102 \text{ } 6 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。腐蚀增重的化学反应式见式(4)~式(7), 45 号钢在 NaCl 盐溶液中的腐蚀包括: Fe^{2+} 与 OH^- 结合形成难溶性化合物 $\text{Fe}(\text{OH})_2$; Fe^{2+} 与 Cl^- 结合生成中间产物 FeCl_2 , 继续分解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$; 不稳定的腐蚀产物 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 将会被溶液中的溶解氧氧化生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 最终沉积在试样表面形成锈层^[3]。

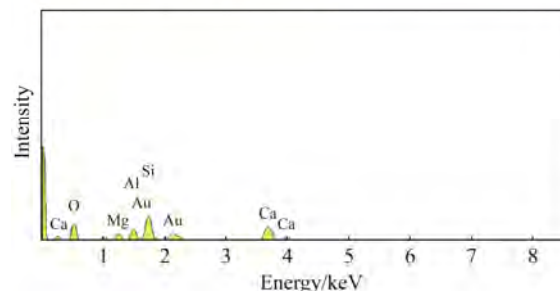
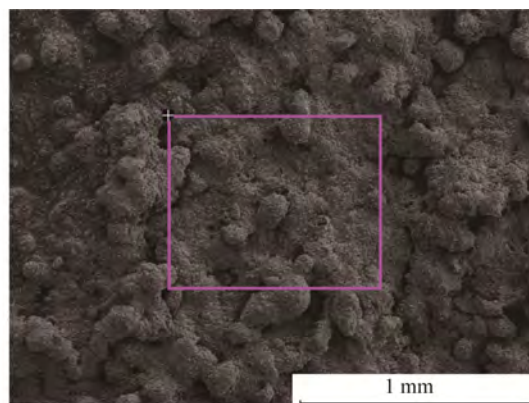


在腐蚀初期, 腐蚀溶液通过涂层中的孔隙、孔洞、微裂纹等缺陷渗入涂层内部、涂层与过渡层界面以及过渡层与金属基体界面, 腐蚀溶液主要与基体发生反应, 腐蚀产物沿着涂层中的缺陷传递到涂层表面并堆积。随着堆积在孔隙及微裂纹处的腐蚀产物逐渐增多, 在应力作用下, 微裂纹持续扩展, 为腐蚀介质的渗入提供更多通道, 腐蚀产物增加, 因此在腐蚀前期试样的增重速率较快。当腐蚀产物的堆积量过多时会造成腐蚀通道堵塞, 因此随着腐蚀时间的增加, 腐蚀速率逐渐降低, 达到腐蚀产物

溶解与腐蚀介质渗入的平衡。如图 14 所示, 基体试样表面出现大量氧元素, 并观察到大量疏松多孔的腐蚀产物, 涂层表面没有明显的铁元素析出。由于涂层较为致密, 没有在涂层表面观察到明显的腐蚀产物。如图 15 所示, 出现了大尺寸裂纹以及孔洞周围的腐蚀, 认为腐蚀首先发生在涂层表面的微裂纹



(a) Substrate corrosion surface



(b) Coating corrosion surface

图 14 腐蚀试样表面元素分析

Fig. 14 Analysis of surface elements of corroded specimens

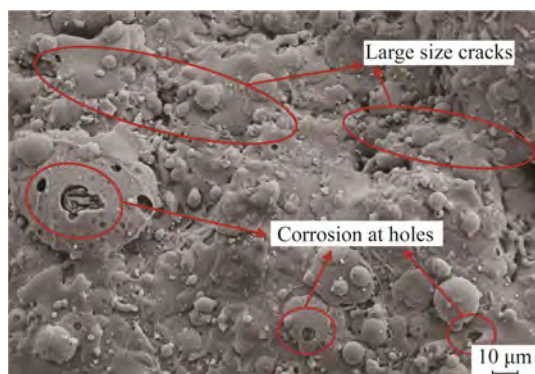
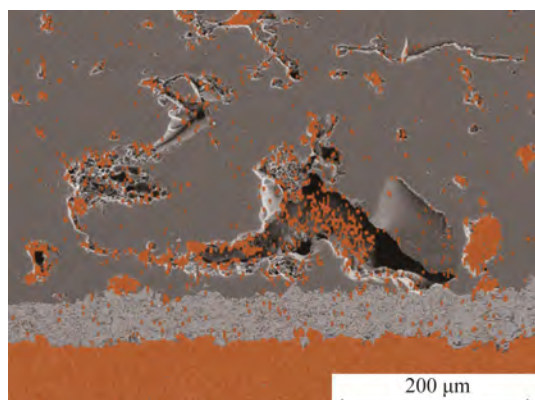


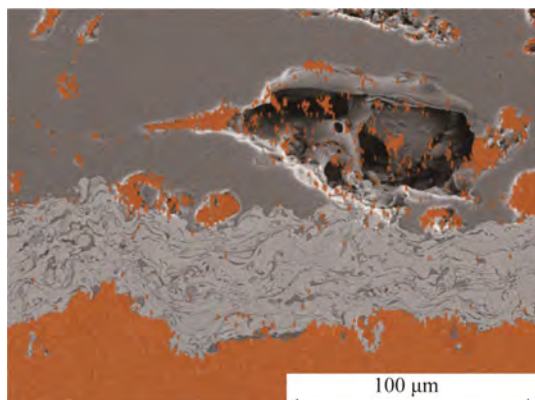
图 15 涂层腐蚀 1 000 h 后微观形貌

Fig. 15 Microscopic morphology of coating after 1 000 hours of corrosion

和孔洞处,为腐蚀介质提供了渗入通道。由于腐蚀介质中的 Cl^- 的直径很小,具有很强的穿透性,其渗透到过渡层与金属基体界面,使金属基体溶解于腐蚀溶液中,由图 16 的 Fe 元素分布情况可以看出,Fe 元素没有在金属过渡层停留,但可以穿过渡层附着在涂层的缺陷表面,并沿着裂纹生长方向渗透,腐蚀过程中 Fe 元素的迁移路径由金属基体至涂层的孔隙、裂纹处,造成腐蚀产物的堆积。



(a)



(b)

图 16 涂层截面 Fe 元素分布情况

Fig. 16 Distribution of Fe in the coating cross-section

3 结论

1) 利用高温熔制、高速破碎和等离子喷涂技术制备的 CMAS 涂层孔隙率为 $7.93\% \pm 3.27\%$, 无明显层状结构, 涂层显微硬度值为 6.63 GPa, 与块体材料相比仅降低了 3.89%, 非孔隙区域致密度较高, 具有类块体陶瓷材料的显微结构和力学性能。

2) 等离子喷涂 CMAS 涂层的结合强度为 (16.25 ± 2.11) MPa, 断裂发生在涂层与金属过渡层的界面处, 与目前采用商品化的陶瓷粉末和成熟的等离子喷涂工艺制备的其它陶瓷涂层结合性能相当。

3) 经过 3.5% NaCl 盐溶液浸泡腐蚀 1 000 h 后, 涂层试样的腐蚀速率为 $0.102 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 基体的腐蚀速率为 $1.263 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 涂层的防护使材料的腐蚀速率降低了 12.3 倍, 具有良好的耐腐蚀性能。

4) 显微形貌及能谱分析结果表明腐蚀首先发生在涂层表面的微裂纹和孔洞处, 腐蚀液通过涂层的缺陷渗透至基体表面。生成的腐蚀产物通过金属过渡层扩散并附着在涂层缺陷表面, 在裂纹和孔隙处产生腐蚀产物的堆积, 堵塞了腐蚀通道。堆积腐蚀产物的溶解和腐蚀液渗入之间的平衡减缓了腐蚀的发生。

参考文献:

- [1] TIAN H Y, CUI Z Y, MA H, et al. Corrosion evolution and stress corrosion cracking behavior of a low carbon bainite steel in the marine environments: Effect of the marine zones[J]. Corros Sci, 2022, 206: 110490.
- [2] HOU B R, LI X G, MA X M, et al. The cost of corrosion in China[J]. NPJ Mater Degrad, 2017, 1: 4.
- [3] 万金剑. 高强钢 A517Gr.Q 在模拟海水中的腐蚀行为及机理研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2017.
WAN Jinjian. Research on the corrosion behaviors and mechanism of A517Gr.Q steel in simulated seawater (in Chinese, dissertation). Xi'an: Xi'an University of technology, 2017.
- [4] SØRENSEN P A, KIIL S, DAM-JOHANSEN K, et al. Anticorrosive coatings: A review[J]. J Coat Technol Res, 2009, 6(2): 135–176.
- [5] 易中周, 单科, 翟凤瑞, 等. Al_2O_3 包覆 ZrO_2 粉体制备的热障涂层材料的结构与性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(3): 328–332.
YI Zhongzhou, SHAN Ke, ZHAI Fengrui, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(3): 328–332.
- [6] 周志军. $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃基耐高温磨蚀复合陶瓷涂层的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2007.
ZHOU Zhijun. Study of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramic based composite coating with good wear and corrosion resistance at elevated temperatures (in Chinese, dissertation). Changsha: Hunan University, 2007.
- [7] 兰志丹. 银电极表面 CMS 系微晶玻璃涂层的制备与高温防护性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
LAN Zhidan. Preparation and high temperature protection performance

- of cms glass-ceramic coatings on silver electrode (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [8] 张昊, 张晶晶, 刘旭, 等. 等离子喷涂不同比例掺杂 G-Al₂O₃-13% TiO₂ 复合涂层的耐腐蚀性能[J]. 中国表面工程, 2020, 33(3): 95-103.
- ZHANG Hao, ZHANG Jingjing, LIU Xu, et al. China Surf Eng (in Chinese), 2020, 33(3): 95-103.
- [9] ZAVAREH, AKHTARI M, et al. Analysis of corrosion protection behavior of Al₂O₃-TiO₂ oxide ceramic coating on carbon steel pipes for petroleum industry[J]. Ceram Int, 2018, 44(6): 5967-5975.
- [10] ZHOU F F, WANG S, XU B S, et al. Nanomechanical properties of plasma-sprayed nanostructured and conventional 8YSZ thermal barrier coatings[J]. Ceram Int, 2022, 48(24): 37483-37487.
- [11] DUDAS A, LAKI G, NAGY A L, et al. Wear behaviour of ceramic particle reinforced atmospheric plasma spray coatings on the cylinder running surface of internal combustion engines[J]. Wear, 2022: 502-503.
- [12] ZHANG K C, ZHOU Z H, DENG Y, et al. Protection performance of plasma sprayed Al₂O₃-13% TiO₂ coating sealed with an organic-inorganic hybrid agent[J]. J Wuhan Univ Techno Mater Sci Ed, 2022, 37(3): 331-335.
- [13] 杨江龙. K488 合金 8YSZ/CoCrAlY 热障涂层制备工艺和性能[D]. 哈尔滨工业大学, 2017.
- YANG Longjiang. Fabrication Process and Property of 8YSZ/CoCrAlY Thermal Barrier Coatings Onto K488 Superalloy (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [14] DAI K Y, LI S L, HU P Y, et al. Effect of outer rust layer on cathodic protection and corrosion behavior of high-strength wire hangers with sheath crack in marine rainfall environment[J]. Case Stud Constr Mater, 2023, 18: e02043.
- [15] GAO Y L, XIAO Z X, LIU B X, et al. Effect of addition of alumina and rare-earth oxide particles on the corrosion resistance and mechanism of low carbon low alloy steel[J]. Materials Research Express, 2023, 10(4): 046520.
- [16] 袁珂. Al-Ti-YSZ 热障涂层制备及其抗 CMAS 腐蚀机理研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2019.
- YUAN Ke. Preparation of Al-Ti-YSZ Thermal Barrier Coatings and Mechanism of CMAS Mitigation (in Chinese, dissertation). Xiangtan: Xiangtan University, 2019.
- [17] 黄松强, 何学敏, 周经中, 等. 热喷涂制备非晶态合金耐蚀涂层及其在电力设施防护中的应用研究进展[J]. 中国表面工程, 2021, 34(5): 92-104.
- HUANG Songqiang, HE Xuemin, ZHOU Jingzhong, et al. China Surf Eng (in Chinese), 2021, 34(5): 92-104.
- [18] 邱实, 张连民, 胡红祥, 等. HVAF 制备铝基非晶合金涂层及其腐蚀行为研究[J]. 中国舰船研究, 2020, 15(4): 89-96.
- QIU Shi, ZHANG Lianmin, HU Hongxiang, et al. Chin J Ship Res (in Chinese), 2020, 15(4): 89-96.
- [19] ZHANG L M, MA A L, HU H X, et al. Effect of microalloying with Ti or Cr on the corrosion behavior of Al-Ni-Y amorphous alloys[J]. Corrosion, 2018, 74(1): 66-74.
- [20] BIJALWAN P, KUMAR A, NAYAK S K, et al. Microstructure and corrosion behavior of Fe-based amorphous composite coatings developed by atmospheric plasma spraying[J]. J Alloys Compd, 2019, 796: 47-54.
- [21] 李荣泽, 赵晓琴, 段文山, 等. 等离子喷涂 Al₂O₃ 涂层与高硬配副的摩擦学性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 184-195.
- LI Rongze, ZHAO Xiaoqin, DUAN Wenshan, et al. Surf Technol (in Chinese), 2021, 50(9): 184-195.
- [22] WANG Z, ZHANG J, ZHANG H, et al. Fabrication and corrosion resistance of plasma-sprayed glass-powder-doped Al₂O₃-13% TiO₂ Coatings[J]. J Therm Spray Tech, 2020, 29: 500-509.
- [23] BANSAL P, PADTURE N P, VASILIEV A. Improved interfacial mechanical properties of Al₂O₃-13% TiO₂ plasma-sprayed coatings derived from nanocrystalline powders[J]. Acta Mater, 2003, 51(10): 2959-2970.
- [24] 李强, 唐晓, 李焰. 冲刷腐蚀研究方法进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(5): 399-409.
- LI Qiang, TANG Xiao, LI Yan. J Chin Soc Corros Prot (in Chinese), 2014, 34(5): 399-409.
- [25] YANG K, CHEN J, HAO F, et al. Stress-induced phase transformation and amorphous-to-nanocrystalline transition in plasma-sprayed Al₂O₃ coating with relative low temperature heat treatment[J]. Surf Coat Technol, 2014, 253: 277-283.
- [26] NG P T H, NGUYEN V T. Microstructure and micro-hardness of Al₂O₃-TiO₂ coating by plasma spraying on SKD61 steel[J]. Mater Trans, 2020, 61(9): 1829-1832.
- [27] 路学成. 等离子喷涂纳米氧化铝基陶瓷涂层制备及性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2015.
- LU Xuecheng. Fabrication and properties of plasma sprayed alumina-based ceramic nanocoatings (in Chinese, dissertation). Tianjin: Hebei University of Technology, 2015.