

等离子喷涂铝灰渣终料涂层 工艺参数的优化

吕帅帅, 顾涛, 唐伟佳, 倪红军*, 汪兴兴
(南通大学机械工程学院, 江苏南通 226019)

摘要: 为了有效处理铝灰渣终料工业固废, 通过初筛-水解-过滤烘干-球磨过筛等工艺制备喷涂粉末, 并对喷涂粉末的微观组织和流动性进行分析; 通过正交试验法考察了等离子喷涂工艺的 4 个主要参数电压、电流、送粉电压和主气流量对铝灰渣终料涂层显微硬度、磨损率和结合强度的影响, 并对优化工艺进行了验证试验。结果表明, 优化喷涂工艺后的铝灰渣终料涂层的平均显微硬度达到 601.32 HV, 磨损率为 $9.68 \times 10^{-3} \text{ g/min}$, 结合强度为 14.24 MPa。与 45 钢基体材料相比, 显微硬度提高了约 100%。通过对铝灰渣终料造粒后, 粉末的流动性可以满足等离子喷涂设备的要求。喷涂工艺优化后能显著提高铝灰渣终料涂层的性能。

关键词: 铝灰渣终料; 喷涂粉末; 等离子喷涂; 微观组织; 流动性; 性能

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)12-0104-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.12.023

Optimization of plasma spraying technical parameters for ultimate aluminum ash coating

LV Shuai-shuai, GU Tao, TANG Wei-jia, NI Hong-jun*, WANG Xing-xing
(School of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: In order to treat effectively ultimate aluminum ash, a kind of industrial solid waste, a spray powder is prepared by the comprehensive process including primary screening-hydrolysis-filtration drying-ball milling and so on. The microstructure and fluidity of the spray powder samples are analyzed. The effects of voltage, current, powder feeding voltage and main gas flow rate on the microhardness, wear rate and bonding strength of ultimate aluminum ash coatings are investigated by orthogonal test, and the optimized process is verified via tests. It is shown that the average microhardness, wear rate and bonding strength of the coating samples are 601.32 HV, $9.68 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ and 14.24 MPa respectively. Compared to 45# steel matrix, the microhardness of samples increases by about 100%. After granulating ultimate aluminum ash, the fluidity of powder can meet the requirements of plasma spraying equipment. After optimization of spraying process, the performance of coating can be significantly improved.

Key words: ultimate aluminum ash; spray powder; plasma spraying; microstructure; fluidity; properties

铝灰渣是铝电解及铝熔炼过程中产生的副产品, 目前尚未有成效明显的大规模回收处理技术。据中国铝业网发布的数据显示, 2017 年中国铝产量达到 3 630 万 t, 比 2016 年同期增长 14.4%。据统计, 1 t 铝在加工应用整个过程中会产生 180~290 kg 铝灰渣^[1-2]。迄今为止, 我国铝灰渣总量已逾亿 t。铝灰渣的主要成为单质铝、氧化铝、氮化铝以及各种盐类。目前, 铝灰渣常见的处置方法就是回收其中的金属铝, 而提取金属铝后的残灰大部分直接堆存或掩埋, 不仅占用大量土地, 而且严重污染环境^[3-5]。随着环保力度的加强, 企业逐渐开始重视这种被遗弃的资源, 经过国内外专家学者的不懈探

索, 也逐步掌握了铝灰渣制备耐火材料、炼钢脱氧剂、无机絮凝剂、建筑材料等工艺^[6-9]。然而在生产上述产品过程中容易引发二次污染, 且产品品质低, 无法大规模地推广应用, 导致铝灰渣的累积量仍逐年上升。因此, 寻求铝灰渣应用的新工艺迫在眉睫。而等离子喷涂技术具有处理各种低品位矿石矿物和废物以获得增值产品的优点。Sahu、Mishra 和 Satapathy 等^[10-12]将热电厂废料粉煤灰与不同比例的铝粉混合, 基于等离子喷涂技术制备涂层, 涂层的综合性能优异, 可以满足工业上的需求。

为此, 笔者将铝灰渣终料与等离子喷涂技术相结合, 首次将铝灰渣终料作为喷涂材料, 在 45 钢表

收稿日期: 2018-05-22; 修回日期: 2018-10-24

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD); 南通市应用基础研究计划项目(GY12016054); 江苏省科技项目—政策引导类(国际科技合作)项目(BZ2016024)

作者简介: 吕帅帅(1988-), 男, 硕士, 实验师, 主要研究方向为铝灰渣无害化处理, 895525940@qq.com; 倪红军(1965-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为新能源和新材料, 通讯联系人, 916008953@qq.com。

面制备铝灰渣终料涂层。通过正交试验对工作涂层的喷涂参数进行优化,并对终料喷涂粉末的流动性进行评价。

1 材料与试剂

1.1 材料

工作涂层材料以江苏某金属公司提供的铝灰渣终料为原料;打底层粉末选用北京联合涂层技术有限公司生产的铝包镍复合粉末(质量分数为95%的Ni),粒度为-200~+325目;基体材料为调质处理后的45钢,显微硬度约300HV,磨损率约 $25.45 \times 10^{-3} \text{ g/min}$,加工成 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 、 $\Phi 18 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 等规格的试样,用于涂层的拉伸、磨损等试验。

1.2 仪器与试剂

超纯水仪,南京易普达科技发展有限公司生产;单组份环氧结构胶,昆山方豆电子材料有限公司生产;砂布,上海砂轮厂生产;BSA224S电子天平,西安恒科商贸有限公司渭南分公司生产;CMT5105万能力学试验机,美特斯工业系统(中国)有限公司生产;MMH-5环块三体磨损试验机,济南翰森精密仪器有限公司生产;TMV-1数显显微硬度计,时代集团生产;S-3400扫描电子显微镜,株式会社日立制作所生产;BX12C正置金相显微镜,上海双旭电子有限公司生产;FT-104B休止角测定仪,瑞柯仪器生产;SK-1002霍尔流速计,厦门群隆仪器有限公司生产。

2 实验方法

2.1 喷涂粉末的制备方法

首先对原料进行初筛,目的是为了去除其中的较大颗粒(50目以上颗粒),将筛下灰与水按一定比例混合,辅以搅拌和加热,去除其中的AlN和部分氟盐、氯盐,将过滤后的滤渣进行烘干处理,对烘干后的固体进行球磨,制备喷涂粉末样品。具体工艺流程如图1所示。

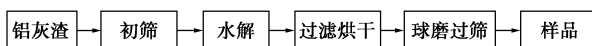


图1 铝灰渣喷涂粉末制备的工艺流程

(1)初筛:铝灰渣的来源比较复杂,含有较多的大颗粒杂质,如碎玻璃、石子、塑料等,采用50目标准筛将其中的大颗粒物和明显的杂质剔除,为下一步铝灰渣充分水解做准备。

(2)水解:取一定量铝灰渣放入烧杯中,按固液比1:10添加超纯水,将烧杯置于恒温水浴锅内,外

加搅拌装置,进行水解处理,主要是为了除盐和除氮。理论上水温越高,除氮时间越短,因此,选择90~100℃水进行除氮。除氮3~6h后,将酚酞指示剂置于烧杯口,如果指示剂没有明显变色,则停止加热,将烧杯静置1~2h,烧杯中铝灰浊液会出现分层现象,上层为难溶于水的浮渣,中间层为悬浊液,随着静置时间的增加,中间层逐渐变得透明,下层为难溶于水的沉降物。

(3)过滤烘干:首先用滤纸去除上层浮渣,然后用1500目的筛网分离中间层浊液和下层的沉降物。将中间层的浊液与下层的沉降物分别置于120℃的烤箱干燥6~12h,直至烧杯内固体质量不再减少。

(4)球磨过筛:将烧杯内块状的铝灰取出,进行球磨处理,并采用100目的分样筛进行过筛,将大颗粒物剔除或重新球磨。将100目以下的铝灰渣装瓶密封,即得铝灰渣喷涂粉末。

2.2 打底层的制备方法

采用20目棕刚玉对45钢表面进行喷砂处理;选用FH80型等离子喷涂系统制备涂层,高纯氩为主气,高纯氢为次气。打底层喷涂工艺参数如表1所示。

表1 打底层喷涂工艺参数

粉末	电压/V	电流/A	送粉电压/V	主气流量/(L·h ⁻¹)
铝包镍复合粉末	55	550	12	2000

2.3 工作层的制备方法

通过四因素三水平正交试验研究终料喷涂粉末喷涂工艺参数,结果如表2所示。对于涂层,铝灰渣终料涂层的制备工艺如图2所示,先在试样表面喷

表2 正交工艺参数设计

因素	电压/V	电流/A	送粉电压/V	主气流量/(L·h ⁻¹)
1	50	500	11	1800
2	55	550	12	2000
3	60	600	13	2200

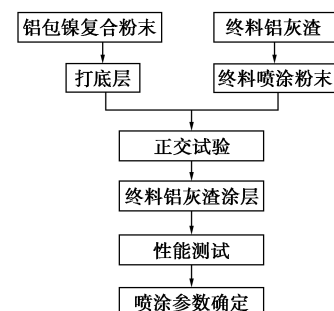


图2 铝灰渣终料涂层喷涂参数优化的流程

涂铝包镍打底层,其厚度为 0.1 mm,然后再喷涂终料喷涂粉末工作涂层,涂层总厚度为 0.4~0.6 mm,可以满足实际生产的需求。

2.4 喷涂粉末和涂层性能的测定

根据 GB/T 11986—1989《表面活性剂粉体和颗粒休止角的测量》、《金属粉末流动性的测定标准漏斗法(霍尔流速计)》以及压缩度来评价喷涂粉末的流动性。根据 GB/T 8642—2002《标准热喷涂抗拉结合强度的测定》的相关规定,利用 CMT5105 万能力学试验机对等离子喷涂后的涂层进行结合强度检测。利用时代 TMV-1 型数显显微维氏硬度计测试基体和工作涂层的硬度。在工作涂层表面选取的相对光滑的 10 个区域进行测试,并将测得的结果取平均值。试验载荷为 5 N,保压时间为 15 s。利用 MMH-5 环块三体磨损试验机进行耐磨性能测试,压力为 10 N,转速为 6 r/min,时间为 10 min,对磨件为 80 目 Al_2O_3 砂纸,用单位时间内去除涂层的质量来表征磨损率,单位为 10^{-3} g/min。

3 结果与分析

3.1 喷涂粉末微观组织与性能分析

铝灰渣终料颗粒极不规则、流动性较差,无法直接用作喷涂粉末,需对其进行造粒处理。放大 5 000 倍的铝灰渣终料和喷涂粉末的形貌如图 3 所示。由图 3 可以看出,铝灰渣终料经过水解球磨处理后,喷涂粉末粒度均匀性大幅度提高,且微观形貌近似球形。由此可见,水解球磨的造粒方法用于铝灰渣终料制备喷涂粉末基本可行。

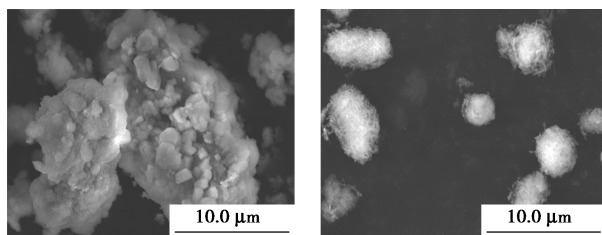


图 3 铝灰渣终料和喷涂粉末的形貌

采用休止角、流速和压缩度来评价终料喷涂粉末的流动性,结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,休止角越大,流动性越差;流速越大,流动性越差;压缩度越大,流动性越差。经过造粒处理后,终料喷涂粉末的休止角降低了 17.29%,流速降低了 7.86%,压缩度降低了 24.52%。一般而言,休止角接近 30° 时,流动性较好,属于规则颗粒;当压缩度低于 20% 时,流动性较好^[13-15]。综合评价结果表明,终料喷

涂粉末的流动性一般,低于 Al_2O_3 粉末,优于铝灰渣终料,可以满足等离子喷涂设备的要求。

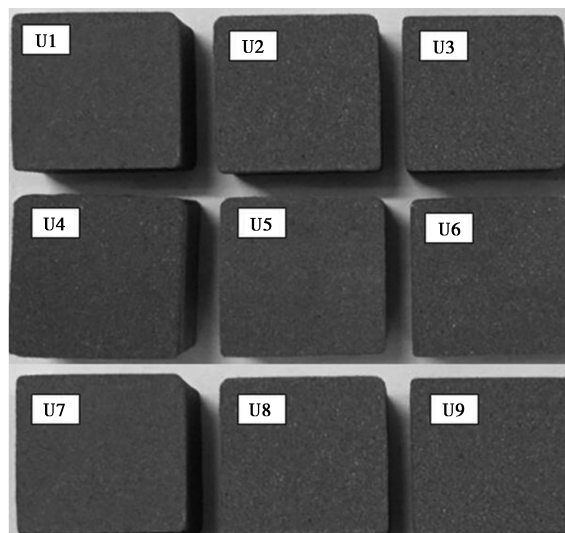
表 3 终料喷涂粉末的流动性

	铝灰渣终料	终料喷涂粉末	Al_2O_3 粉末
休止角/ $^\circ$	38.92	32.19	26.39
流速/ $[\text{s} \cdot (30 \text{ g})^{-1}]$	67.27	61.98	24.84
压缩度/%	25.53	19.27	17.82
综合评价	差	一般	好

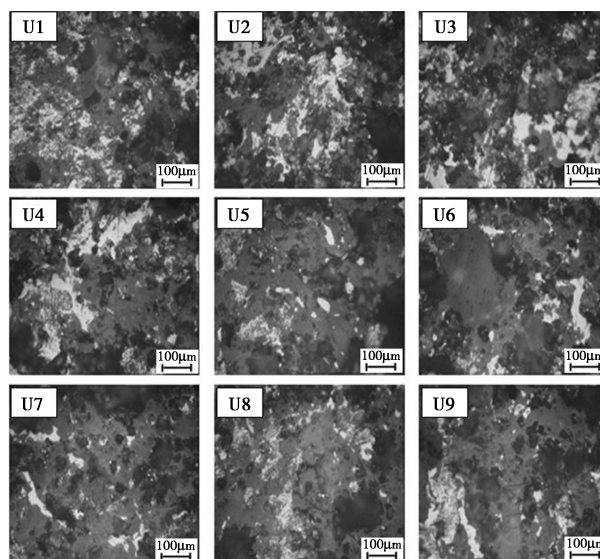
3.2 铝灰渣终料涂层微观组织与性能分析

3.2.1 微观组织分析

采用金相显微镜观察试样表面和断面形貌,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,铝灰渣终料涂层表面相对粗糙,且存在不同类型的区域,即亮区、暗区和灰区,分散在涂层的表面。试样断面形貌如图 5



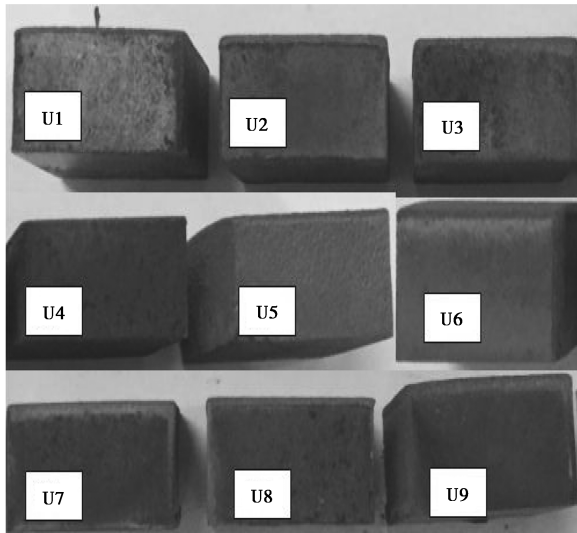
(a) 宏观



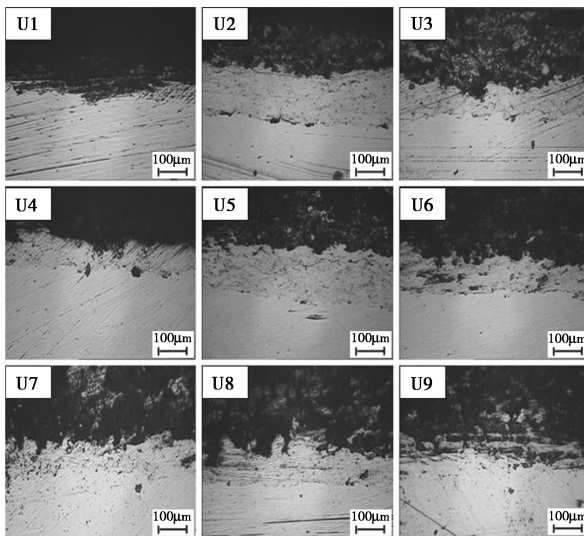
(b) 微观

图 4 铝灰渣终料涂层表面形貌

所示。由图5可以看出,试样断面有明显的分层,上层是终料喷涂粉末经过大气等离子喷涂工艺形成的工作层;中间层是铝包镍复合粉末经过大气等离子喷涂工艺形成的打底层;下层为45钢基体。由于采用手工喷涂,打底层和工作层厚度精度不高,但基本满足生产要求。



(a) 宏观



(b) 微观

图5 试样断面形貌

3.2.2 显微硬度测试结果分析

铝灰渣终料涂层的显微硬度如表4所示。由表4可以看出,由于在U1喷涂工艺下,各个喷涂参数过低,使得在喷涂过程中终料喷涂粉末无法充分融化,从而导致最后得到的涂层过薄,硬度较低,低于45钢基体;在U2~U9的喷涂工艺下,铝灰渣终料涂层的硬度均高于基体材料的硬度,最高硬度可达688.83 MPa,约为45钢基体材料硬度的2.3倍。可见铝灰渣终料涂层对45钢基体材料表面硬度的强

化也具有一定的作用。

表4 铝灰渣终料涂层的显微硬度

正交试验喷涂工艺参数	U1	U2	U3	U4	U5
维氏硬度/HV	93.439	370.92	377.18	382.96	654.87
正交试验喷涂工艺参数	U6	U7	U8	U9	
维氏硬度/HV	599.57	607.29	688.83	623.71	

3.2.3 磨损率测试结果分析

铝灰渣终料涂层的磨损率如表5所示。由表5可以看出,U1喷涂工艺下,涂层的耐磨性明显低于其他试样和45钢基体。这是由于U1的各个喷涂参数过低,导致涂层厚度较薄和致密性差,使得其耐磨性较差;U2~U9喷涂工艺下,涂层的磨损率均低于45钢基体材料,致密性好;当采用U6的工艺制备涂层时,涂层的磨损率最低,为 $9.71 \times 10^{-3} \text{ g/min}$ 。与45钢相比,磨损率降低了62.45%,优于基体材料。

表5 铝灰渣终料涂层的磨损率

正交试验喷涂工艺参数	U1	U2	U3	U4	U5
磨损率/ $(10^{-3} \text{ g} \cdot \text{min}^{-1})$	32.40	11.20	20.02	20.24	12.44
正交试验喷涂工艺参数	U6	U7	U8	U9	
磨损率/ $(10^{-3} \text{ g} \cdot \text{min}^{-1})$	9.71	20.71	25.88	14.15	

3.2.4 结合强度测试结果分析

铝灰渣终料涂层的结合强度如表6所示。由表6可以看出,不同工艺下涂层的结合强度变化幅度较大。U9工艺下,涂层的结合强度较高,约为18.55 MPa,略低于高纯氧化铝陶瓷涂层的结合强度(20~25 MPa)。因此,在电压为60 V、电流为600 A、送粉电压为12 V、主气流量为1 800 L/h的条件下,制备的铝灰渣终料涂层的结合强度较高。

表6 铝灰渣终料涂层的结合强度

正交试验喷涂工艺参数	U1	U2	U3	U4	U5
结合强度/MPa	4.51	5.32	5.45	3.47	11.64
正交试验喷涂工艺参数	U6	U7	U8	U9	
结合强度/MPa	15.78	6.32	5.43	18.55	

3.2.5 正交试验结果分析

正交试验多指标测试结果如表7所示。通过综合平衡法得出最好的试验方案^[16]。从表7可以看出,对显微硬度来讲,电压的极差最大,即电压是影响最大的因素,电压取A3水平最好;但对磨损率和结合强度来讲,电压的极差不是最大影响因素;对磨损率来讲,电压取A2最好,取A3次之;对结合强度来讲,电压取A2最好,取A3次之。对3个指标进行综合考虑,电压取A2水平为好。同理,电流取B3

水平为好,送粉电压取 C2 水平为好,主气流量取 D2 水平为好。

表 7 正交试验多指标测试结果分析

试验号	A	B	C	D	显微硬度/ HV	磨损率/ ($10^{-3}g \cdot \text{min}^{-1}$)	结合强度/ MPa
U1	1	1	1	1	93.44	32.40	4.51
U2	1	2	2	2	370.92	11.20	5.32
U3	1	3	3	3	377.18	20.02	5.45
U4	2	1	2	3	382.96	20.24	3.47
U5	2	2	3	1	654.87	12.44	11.64
U6	2	3	1	2	599.57	9.71	15.78
U7	3	1	3	2	607.29	20.71	6.32
U8	3	2	1	3	688.83	25.88	5.43
U9	3	3	2	1	623.71	14.15	18.55
显微硬度				最佳方案 A ₃ B ₂ C ₃ D ₂			
K1	841.54	1083.69	1381.84	1372.02			
K2	1861.73	1714.62	1377.59	1577.78			
K3	1919.83	1600.46	1639.34	1448.97			
极差 R	1078.29	630.93	261.75	205.76			
磨损率				最佳方案 A ₂ B ₃ C ₂ D ₂			
K1	63.62	73.35	67.99	58.99			
K2	42.86	49.52	45.59	41.62			
K3	60.74	43.88	53.17	66.14			
极差 R	20.76	29.47	22.4	24.52			
结合强度				最佳方案 A ₂ B ₃ C ₂ D ₁			
K1	15.28	14.3	25.72	34.7			
K2	33.74	22.39	27.34	27.42			
K3	30.3	39.78	23.41	14.35			
极差 R	18.46	25.48	3.93	20.35			

3.2.6 优选参数论证

根据优选参数进行铝灰渣终料涂层的制备,其性能测试结果如表 8 所示。由表 8 可以看出,与综合性能较好的 U6 工艺下制备的涂层相比,显微硬度提高了 0.29%,磨损率降低了 0.31%,结合强度降低了 9.76%,综合性能有所提高;与 45 钢基体材料相比,显微硬度提高了约 100%。因此,优选参数下制备的铝灰渣终料涂层综合性能优异。

表 8 优选参数下制备的涂层性能

电压/ V	电流/ A	送粉 电压/ V	主气 流量/ ($L \cdot h^{-1}$)	显微 硬度/ HV	磨损率/ ($10^{-3}g \cdot \text{min}^{-1}$)	结合 强度/ MPa
55	600	12	2000	601.32	9.68	14.24

4 结论

(1) 铝灰渣终料通过初筛-水解-过滤烘干-球磨过筛等工艺制备喷涂粉末,颗粒圆整度得到提高。

与铝灰渣终料相比,终料喷涂粉末的休止角降低了 17.29%,流速降低了 7.86%,压缩度降低了 24.52%,粉末流动性提高,可以满足等离子喷涂设备的要求。

(2) 根据正交试验分析结果,在优选电压为 55 V、电流为 600 A、送粉电压为 12 V、主气流量为 2 000 L/h 的工艺条件下,制备铝灰渣终料涂层的平均显微硬度为 601.32 HV,磨损率为 $9.68 \times 10^{-3} g/min$,结合强度为 14.24 MPa。与 45 钢基体材料相比,显微硬度提高了约 100%,综合性能优异。

参考文献

- [1] 顾涛,汪兴兴,吕帅帅,等.铝灰综合回收利用的研究现状与进展[J].热加工工艺,2017,46(24):29-32.
- [2] 倪红军,陈祥,吕帅帅,等.铝渣合成无机材料的研究现状及进展[J].现代化工,2015,35(11):19-22.
- [3] 郭冉,刘雄章,李青达,等.铝灰高值化回收利用技术现状[J].无机盐工业,2017,49(11):12-15,25.
- [4] 张宁燕,宁平,谢天鉴,等.铝灰有价值组分回收及综合利用研究进展[J].硅酸盐通报,2017,36(6):1951-1956.
- [5] 孟月,李志扬,陈雨飞,等.铝灰综合回收利用的技术现状(英文)[J].南通大学学报(自然科学版),2017,16(4):64-69.
- [6] Li J J, Wang J, Chen H, et al. Microstructure observation of β -sialon-15R ceramics synthesized from aluminum dross[J]. Ceramics International, 2012, 38(4):3075-3080.
- [7] Murayama N, Maekawa I, Ushiro H, et al. Synthesis of various layered double hydroxides using aluminum dross generated in aluminum recycling process[J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, s 110-111:46-52.
- [8] David E, Kopac J. Hydrolysis of aluminum dross material to achieve zero hazardous waste[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 209-210(4):501-509.
- [9] Ewais E M M, Khalil N M, Amin M S, et al. Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement[J]. Ceramics International, 2009, 35(8):3381-3388.
- [10] Sahu S P, Satapathy A, Patnaik A, et al. Development, characterization and erosion wear response of plasma sprayed fly ash-aluminum coatings[J]. Materials & Design, 2010, 31(3):1165-1173.
- [11] Mishra S C, Rout K C, Padmanabhan P V A, et al. Plasma spray coating of fly ash pre-mixed with aluminium powder deposited on metal substrates[J]. Journal of Materials Processing Tech, 2000, 102(1):9-13.
- [12] Satapathy A. Tribo-performance analysis of fly ash-aluminum coatings using experimental design and ANN[J]. Tribology Transactions, 2010, 53(4):533-542.
- [13] 刘亮,张宁,姚俊,等.制粒工艺对安全气囊气体发生剂颗粒性能的影响[J].中国粉体技术,2016,22(1):67-70.
- [14] 郝光照,王超会,刘剑虹,等.改性玄武岩火焰喷涂粉末的制备及其性能[J].材料热处理学报,2014,35(1):192-196.
- [15] 张爽.等离子弧制备金属粉末装置研制及粉末性能研究[D].长春:长春工业大学,2017.
- [16] 周京,李文卓,牟玲龙,等.7075 铝合金微弧氧化膜层致密性的电参数优化研究[J].热加工工艺,2018,(6):165-168,172. ■