

FeAl 系电热爆炸等离子体喷涂层高温耐蚀性能研究*

魏世丞, 徐滨士, 王海斗, 金 国, 吕 红

(装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘 要: 利用金属导体 FeAl 系合金箔, 电热爆炸产生的瞬间高能量冲击波效应, 制备 FeAl、FeCrAl、FeCrAlRE 等离子体喷涂层。通过涂层 SEM 等检测, 可以看出涂层致密, 同时涂层与基体可以形成冶金结合层, 涂层与基体之间存在明显的过渡层。经高温氧化、氯化、硫化耐蚀性测试, 得出 3 种等离子体喷涂层的腐蚀变化规律, 从而优选出耐高温腐蚀的 FeCrAlRE 电热爆炸等离子体涂层。

关键词: 电热爆炸; 等离子体喷涂层; FeCrAlRE; 耐高温腐蚀

中图分类号: TG174.2

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)05-0001-05

Research of Anti-corrosion and Heat Resistance Performance of Electro-thermal Explosion Plasma Spray Coating of FeAl Base

WEI Shi-cheng, XU Bin-shi, WANG Hai-dou, JIN Guo, LV Hong

(National Key Laboratory for Remanufacturing Technology, Beijing 100072)

Abstract: Three kinds of plasma spray coatings FeAl, FeCrAl and FeCrAlRE were prepared using instantaneous high-energy shock wave effect during electro-thermal explosion of FeAl conductor alloy foil. It was shown that the spray coatings possess mixed nano- and micro-structures, they can form a metallurgical bonding with substrate and an evident buffer layer between coating and base metal. The corrosion rule of these three plasma spray coatings can be obtained through anti-corrosion testes under the conditions of high temperature oxidation, chloridization, and sulfuration, and then The FeCrAlRE electro-thermal explosion plasma spray coating was selected for anti-corrosion and heat resistance use.

Key words: electro-thermal explosion; plasma spray coating; FeCrAlRE; anti-corrosion and heat resistance

0 引 言

金属的腐蚀问题非常突出, 尤其是在高温等苛刻环境下的腐蚀问题尤为严重。根据试件所处腐蚀介质的不同, 腐蚀行为可分为氧化、氯化、硫化、氢化、氮化和碳化等几种形式^[1,2]。腐蚀的产生造成了巨大的直接或间接的经济损失, 同时造成了环境污染、资源浪费和人身事故等一系列社会问题。针对腐蚀的状况, 国内外学者均在积极探索各种防护工艺, 开发耐腐蚀的涂、镀层, 研究金属在高温环境下的腐蚀规律以及腐蚀的控制方法, 从而延长金属材料的使用寿命, 保障金属构件的正常运行和安全使用^[3]。电热爆炸喷涂又称线爆炸喷涂, 是一种新型的喷涂工艺, 它是利用金属导体(丝、片、箔)瞬间通放电发生爆炸

后, 产生冲击波力学效应, 将喷涂材料以等离子体形式定向沉积到基体表面, 同时结合快速凝固技术形成喷涂层^[4,5]。电热爆炸喷涂工艺的优点在于可扩大涂层亚稳固熔度, 形成冶金结合层, 出现新的亚稳相, 减少偏析现象, 可以形成非晶、微晶和纳米晶等组织结构, 这些结构的产生使材料的物理力学性能发生显著变化, 从而改变材料的强度和塑性、改善磁性能、增强耐磨性、提高耐蚀性。

1 试样制备及试验方法

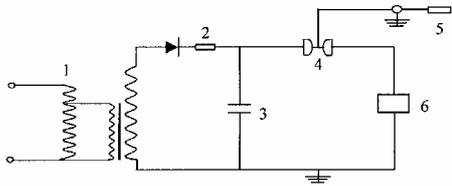
电热爆炸喷涂装置包括高压直流电源、储能电容器组、三电极开关及电爆炸室等几个部分组成^[6], 如图 1 所示。喷涂材料与RLC电流串联, 固定在电极两端, 当三电极开关闭合, 电容器放电在电路中产生大电流, 起爆丝/箔在几十微秒至几毫秒内被加热至汽化温度, 汽化的金属蒸气,

收稿日期: 2006-04-26; 修回日期: 2006-07-13

基金项目: *国家863计划项目(2003AA331130)

作者简介: 魏世丞(1974-), 男(汉), 辽宁省鞍山市人, 博士后。

喷涂粒子以等离子体瞬间喷射到基体表面,经过快速冷却,形成电爆喷涂层。



1.变压器 2.电阻 3.储能电容器组 4.三电极开关 5.触发装置 6.电爆炸室

图1 电热爆炸喷涂实验装置电路图

Fig.1 Electric circuit diagram of electro-thermal explosion spraying experiment unit (1-Transformer 2-Resistor 3- Energy accumulating capacitor set 4-Triple-pole switch 5- Trigger 6- Electric explosion chamber)

电爆喷涂材料的选取本着经济有效原则,以 FeAl 金属间化合物作为研究对象,但由于 FeAl 合金存在脆性高、不易加工等诸多不足,在 FeAl 合金中添加 Cr 元素,构成 FeCrAl 合金材料。由于 RE 元素具有细化组织晶粒,改变喷涂层表现质量的作用,因此继续添加 RE 元素,形成 FeCrAlRE 喷涂材料。文中针对 3 种铁基喷涂材料,利用电热爆炸喷涂技术,在 45G 基体上制备等离子体喷涂层。其中喷涂材料尺寸为 $90\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 0.8\text{ mm}$ 箔材,基材尺寸为 $20\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 。喷涂过程在大气环境中进行,电容器放电电压为 $4\ 800\text{ V}$,每组试样喷涂 6 次,将制备好的试样再进行微观组织分析及耐蚀性测试。

电爆喷涂层利用 EDAX 的 Philips Quant200 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析微观组织形貌,运用德国布鲁克 AXS 公司的 D8 Advance 型 X-衍射仪分析涂层相组成,对涂层及腐蚀产物进行成分标定。高温耐蚀性测试在电阻炉中分别进行氧化、氯化、硫化试验测试,腐蚀试验温度为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,腐蚀时间为 150 h ,每 10 h 为 1 个周期,腐蚀后称重,对 3 种等离子体电爆喷涂层进行腐蚀动力学分析。其中氯化腐蚀以喷淋 $3\% \text{ NaCl}$ 水溶液为腐蚀介质,硫化腐蚀介质为摩尔比 7:3 的 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 饱和水溶液。

2 试验结果及分析

2.1 喷涂层高温耐蚀性测试

电爆喷涂层分别在氧化、氯化和硫化 3 种腐蚀介质里进行了高温耐蚀性测试,图 2(a)、(b)和 (c)为相应的腐蚀动力学增重曲线。从图 2(a) 3 种电爆喷涂层高温氧化腐蚀动力学曲线上可以看出,FeAl 喷涂层在前 9 个周期里几乎呈直线规律,后期则与 FeCrAl、FeCrAlRE 两种喷涂层一样均呈现抛物线规律。从腐蚀增重曲线上可以清晰的看出 FeCrAlRE 电爆喷涂层耐高温氧化能力明显好于 FeCrAl 喷涂层,更加优异与 FeAl 喷涂层,其耐高温氧化能力较 FeCrAl 平均增加 2.20 倍,较 FeAl 喷涂层增强 3.83 倍。

高温氯化腐蚀增重曲线图 2(b)中可以看出,3 种电爆喷涂层高温氯化腐蚀增重曲线接近直线规律。但 FeCrAl 与 FeAl 在氯化腐蚀过程中,抗蚀性能相差不大,而 FeCrAlRE 喷涂层耐氯化腐蚀能力较 FeCrAl 喷涂层增强 1.14 倍,较 FeAl 喷涂层增强 1.30 倍。

图 2(c)为 3 种电爆喷涂层高温硫化腐蚀增重动力学曲线,其中 FeCrAl 与 FeCrAlRE 两种喷涂层耐硫化腐蚀能力较 FeAl 喷涂层有了一定的改善。从 3 条曲线来看,腐蚀动力学曲线接近直线规律。相比较而言,FeCrAlRE 喷涂层耐高温硫化腐蚀能力较 FeCrAl 喷涂层提高了 1.46 倍,较 FeAl 喷涂层增强了 1.78 倍。

纵观 3 种腐蚀介质下的耐蚀性测试结果,FeCrAlRE 电爆喷涂层较其它两种喷涂层表现出了良好的耐蚀效果,但从 3 组结果对比来看,其耐高温氯化腐蚀的效果较高温氧化、硫化而言,不是十分突出,其具体原因还有待通过微观组织分析进一步研究。

2.2 喷涂层腐蚀前、后微观组织分析

图 3、4 为 3 种等离子体电爆喷涂层腐蚀前、后表面扫描电镜照片,图 5、6 分别为电爆喷涂层腐蚀前、后截面扫描照片。

从 3 种等离子体电爆喷涂层腐蚀前的表面扫描照片上可以看出,FeAl 喷涂层存在粗大针状组织结构,这种结构的存在使得 FeAl 材料脆性高。而加入了 Cr 元素的 FeCrAl 喷涂层这种结构的组织已经得到极大改善,加入 RE 元素的 FeCrAlRE 喷涂层组织更加细化,涂层组织均匀性得到更大的改观。3 种电爆喷涂层腐蚀后扫描照片上对比来看,FeAl 及 FeCrAl 两种喷涂层表面已产生大

量腐蚀产物,而 FeCrAlRE 喷涂层表面则仅有少量腐蚀产物产生。

喷涂层腐蚀前、后截面扫描照片上可以清晰的看到,FeCrAl 喷涂层要较 FeAl 喷涂层更致密,涂层内部几乎没有空隙,而 FeCrAlRE 喷涂层更加致密,说明 RE 元素的确起到了细化晶粒,改善涂层组织结构的作用。

结合能谱分析(EDS)手段,针对 3 种电爆喷涂层腐蚀后试样截面进行了区域扫描,对特征区域进行成份测试,其中图 7~9 分别为 FeAl、FeCrAl、FeCrAlRE 喷涂层的测试结果。

能谱定性分析的结果看,喷涂层组织成份与喷涂材料的成份基本一致,腐蚀后的喷涂层由于 Al、Cr 等元素发生相应的反应,形成 Al₂O₃、Cr₂O₃ 以及相应的碳酸盐化合物等腐蚀产物,致使喷涂层组织成份发生改变,从而延缓了喷涂层的腐蚀进程。

3 讨论

对比 3 种电爆喷涂层耐蚀性测试结果,可以看出 FeCrAl、FeCrAlRE 喷涂层耐高温氧化腐蚀效果

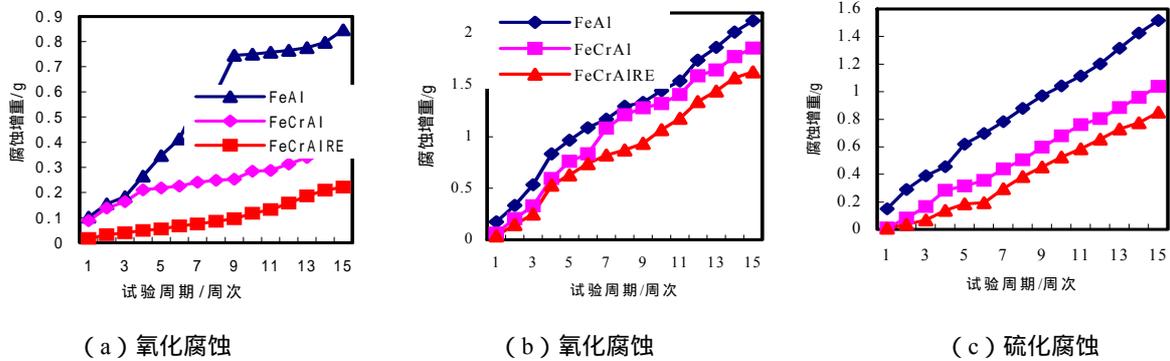


图 2 电爆喷涂层腐蚀增重动力学曲线

Fig.2 High temperature corrosion dynamic curves of iron base electro-thermal explosion spray coatings (a) Oxidization corrosion (b) Chlorination corrosion (c) Sulfuration corrosion

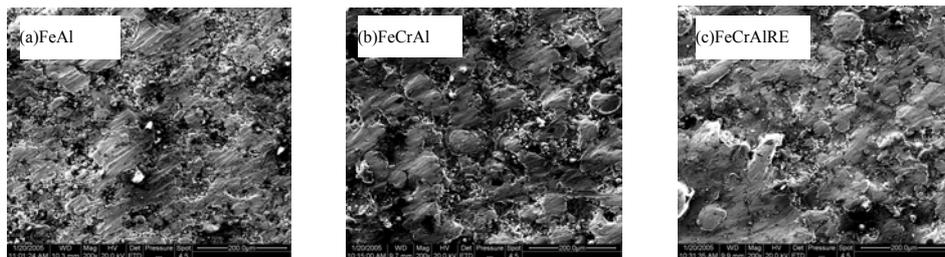


图 3 3 种等离子体电爆喷涂层腐蚀前表面扫描照片

Fig.3 Surface SEM morphologies of plasma electro-thermal explosion spraying coatings before corrosion

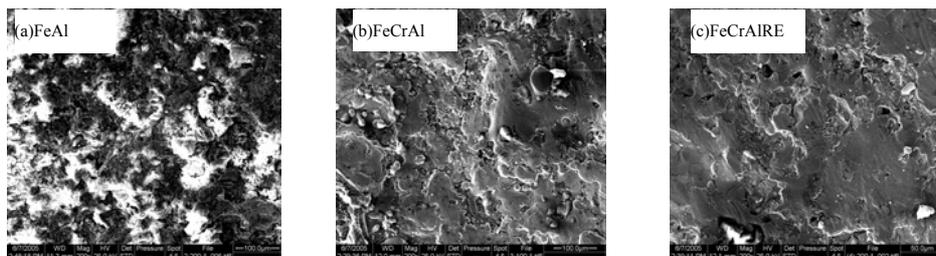


图 4 3 种等离子体电爆喷涂层腐蚀后截面扫描照片

Fig.4 Surface SEM morphologies of plasma electro-thermal explosion spraying coatings after corrosion

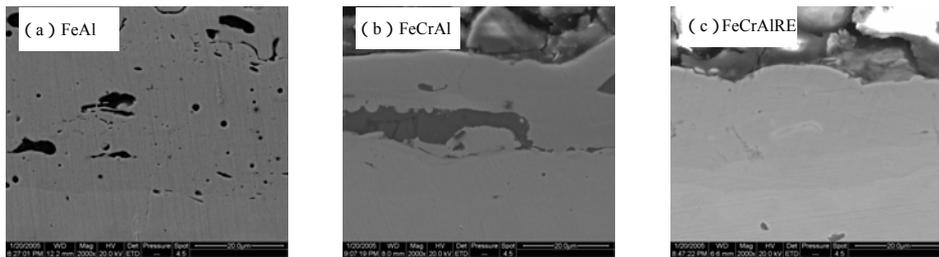


图5 3种等离子体电爆喷涂层腐蚀前表面扫描照片

Fig.5 Cross section SEM morphologies of plasma electro-thermal explosion spraying coatings before corrosion

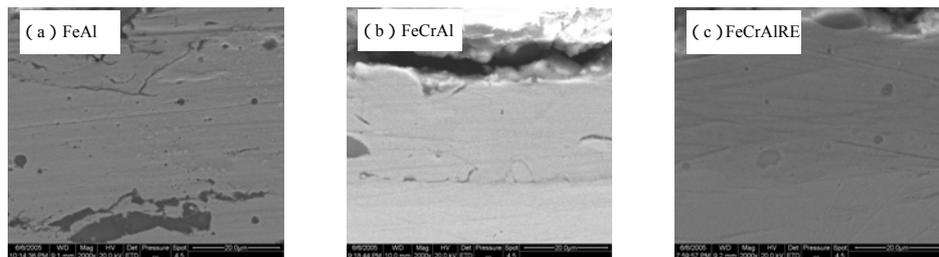


图6 3种等离子体电爆喷涂层腐蚀后截面扫描照片

Fig.6 Cross section SEM morphologies of plasma electro-thermal explosion spraying coatings after corrosion

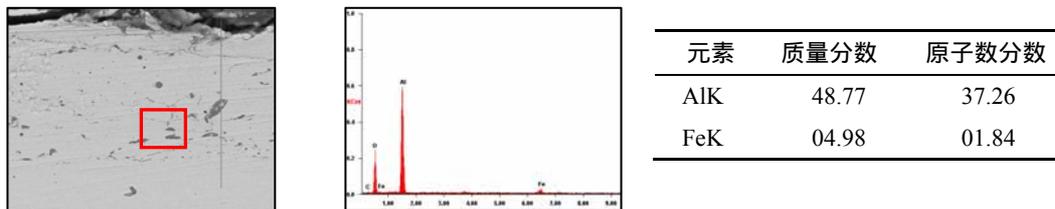


图7 FeAl电爆喷涂层腐蚀后区域能谱分析 ×400

Fig.7 Local EDS analysis of FeAl coating after corrosion ×400

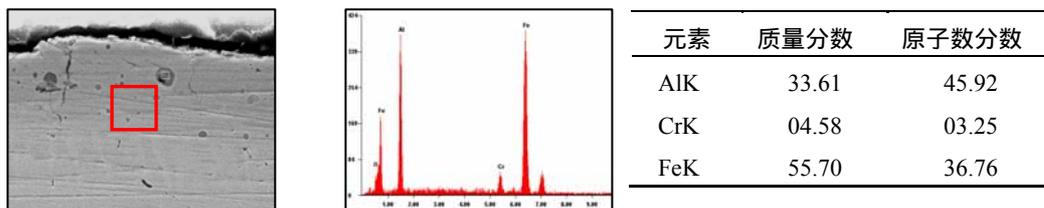


图8 FeCrAl电爆喷涂层腐蚀后区域能谱分析 ×400

Fig.8 Local EDS analysis of FeCrAl coating after corrosion ×400

明显好于FeAl喷涂层,其原因在于添加的元素Cr可以在高温氧化进程中与氧形成一层完整致密且具有保护性的 Cr_2O_3 氧化膜,从而提高了涂层的耐高温腐蚀性能。所添加的RE元素为混合稀土,包括La、Ce、Y、Pr、Nd等几种组份,其中Ce及Y

又进一步提高了涂层抗高温氧化性能,同时所形成的RE氧化物又提高了氧化膜与涂层表面的结合力,改善氧化膜的生长应力。

高温氯化腐蚀试验中,氯化物(NaCl)与高温过程中产生的氧化物(Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3)发生

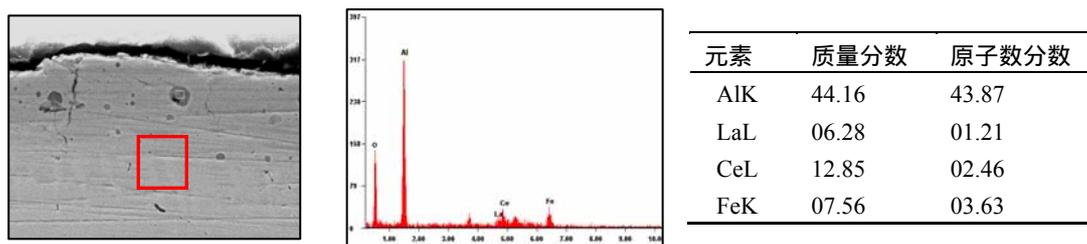


图9 FeCrAlRE电爆喷涂层腐蚀后区域能谱分析 ×400

Fig.9 Local EDS analysis of FeCrAlRE coating after corrosion ×400

反应,形成 $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ 及 Cl_2 , Cl_2 或 Cl^- 穿过已形成的氧化膜到达氧化膜与涂层界面,与涂层反应形成挥发性的氯化物,氯化物不断的向外挥发过程中又发生氧化反应,形成的金属氧化物又破坏了氧化膜的完整性。这样 Cl^- 在这个过程中起得是自催化作用,直到 Cl^- 反应为止。结合FeAl腐蚀后表面扫描照片图4(A)可以看出,喷涂层表面腐蚀形貌表现为疏松多孔,由于是在高温条件下进行的测试,使得挥发性的氯化物快速通过这些疏松的组织,同时因热膨胀系数不一致,造成涂层与氧化膜界面间的氧化物受压应力而涂层受拉应力,降低了氧化膜与涂层的附着强度,导致已形成的高温氧化膜发生严重的开裂或鼓泡,直至脱落。因此说,高温氯化腐蚀不仅仅是单一的氯化腐蚀问题,而是氯化与氧化协同作用的结果。

FeAl、FeCrAl两种电爆喷涂层在硫化腐蚀氛围里,仍然伴随着喷涂层的氧化腐蚀。由于是在高温状态下发生的腐蚀,喷涂层首先发生氧化反应,形成相应的氧化膜。随着硫化腐蚀的进展,相继产生相应的金属硫化物,同样由于彼此的热膨胀系数不同,在应力作用下,致使氧化膜发生塑性变形,使得氧化膜发生鼓泡、开裂,直至与涂层脱离。随着RE元素的加入,尤其是Y的存在,使得FeCrAlRE喷涂层表现出了优异的耐硫化腐蚀效果,其原因在于元素Y改变了氧化膜的成长机制,抑制了 Al^{3+} 的扩散过程,使氧化膜的成长由氧的晶界扩散所控制,从而形成具有抗交变热应力作用的柱状晶。这样可以抑制硫化腐蚀,使涂层只发生高温氧化反应。

4 结论

(1) 电热爆炸喷涂技术是一种新兴的且具有很发展前景的喷涂技术,其可以制备等离子体喷涂层。喷涂层组织致密,孔隙率极低,可以形成微米晶,甚至是纳米晶结构。

(2) FeCrAlRE电爆喷涂层的耐蚀性明显好于未添加Cr及RE元素的FeAl电爆喷涂层,说明添加元素Cr的确改善了FeAl合金的组织结构,增强了FeAl金属间化合物的稳定性,随着RE元素的加入,使这一效果更加突出。同时RE元素还可以起到细化涂层组织结构、提高涂层致密性、改善涂层光泽度的作用。

(3) FeCrAlRE喷涂层具有良好的高温耐氧化、氯化、硫化腐蚀性能,可作为一种经济有效的喷涂材料对高温易蚀件进行防护。

参考文献:

- [1] 徐滨士,朱绍华,刘世参,等. 表面工程理论与技术 [M]. 北京. 国防工业出版社, 1999.
- [2] 徐滨士,朱绍华,刘世参,等. 表面工程与维修 [M]. 北京. 中国机械出版社, 1996.
- [3] 徐滨士. 纳米表面工程 [M]. 北京. 化学工业出版社, 2004.
- [4] Liu Z D, An J Y, Yang K. Studies on rapid spraying by electric explosion method [J]. Explosion and Shock Waves, 2001,21(1): 17-20.
- [5] Liu Z D, Feng S P, Zhang N. Studies on High heating rates apparatus [J]. Explosion and Shock Waves, 1995, 15(4): 315-321.
- [6] 徐维普,徐滨士,张伟. 高速电弧喷涂Fe-Al/ Cr_3C_2 复合涂层的组织结构研究 [J]. 中国表面工程, 2004, 17(3): 33-36.

(下转第21页)

(上接第5页)

- [7] Lin D L. Recent Advances in High-Temperature Ordered Intermetallics [J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University, 1998, 32(2): 95-108.
- [8] 蒲泽林, 杨昆, 刘宗德. 电热爆喷涂层温度场的数值模拟 [J]. 中国表面工程, 2004, 17(1): 20-23.
- [9] Li M J, Sun X F, Guan H R. High Temperature Oxidation Behavior of (Ni, Pd)Al Coating [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(4): 439-443.
- [10] D.Toma, W.Brandl, G.Marginean. Wear and corrosion behaviour of thermally sprayed cermet coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2001(2): 149-158.
- [11] Li M S. High Temperature Corrosion of Metal [M]. Beijing : Metallurgy Industry Press, 2001.
- [12] Li Y S, Niu Y, Wu W T. Chlorination of Metallic Materials at high temperature [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2000, 12(1): 41-44.
- [13] Cao T L, Pan H Y, Dong H H, et al. High temperature cyclic oxidation behavior of Fe-Cr-Al alloys in pure SO₂ atmosphere [M]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1994, 14(2): 106-112.

作者地址：北京丰台区杜家坎 21 号 100072

装备再制造技术国防科技重点实验室

Tel : (010) 66718541

E-mail : wsc33333@163.com