

电热爆炸喷涂法制备 NiAl 基合金涂层*

魏世丞, 徐滨士, 王海斗, 金 国

(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)

摘 要: 利用金属导体 NiAl 系合金箔, 电热爆炸产生的瞬间高能量冲击波效应, 制备 NiAl、NiCrAlRE 两种等离子体喷涂层。通过涂层 SEM 等检测, 可以看出涂层具有纳米晶、微米晶组织结构, 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, 得出两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 NiCrAlRE 电热爆炸等离子体涂层。

关键词: 电热爆炸; NiCrAlRE; 耐高温腐蚀

中图分类号: TG456.6

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)05⁺-0146-04

Electro-thermal Explosion Plasma Spray Coating of NiAl base

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

(Academy of Armored Force Engineering, National Key Laboratory for Remanufacturing Technology, Beijing 100072 China)

Abstract: Prepare two kinds of plasma spray coatings: NiAl and NiCrAlRE, by using instantaneous high-energy shock wave effect produced by electro-thermal explosion of metal conductor alloy foil of NiAl base. It is shown that spray coatings possess nano-structure and micro-structure, meanwhile coating can form a metallurgy binding layer with its base body, and there is an evident buffer layer between coating and its base body. Corrosion changing rule of these two plasma spray coatings can be gained after anti-corrosion testes under the conditions of high temperature oxidation, chloridization, and sulfuration, and then sequentially select better NiCrAlRE electro-thermal explosion plasma spray coating of anti-corrosion and heat resistance.

Key words: electro-thermal explosion; NiCrAlRE; anti-corrosion and heat resistance

0 引 言

在涂层制备领域, 目前研究及应用的技术有很多种, 其中包括电化学沉积、化学沉积、气相沉积、堆焊、熔覆、热浸镀、热喷涂等几种手段, 其中热喷涂技术包括火焰喷涂、电弧喷涂、等离子喷涂及特种喷涂。在特种喷涂中又包括气体爆炸喷涂、激光喷涂、悬浮液料热喷涂、冷喷涂及电热爆炸喷涂等几种新型制备涂层的工艺^[1~3]。

其中电热爆炸喷涂又称线爆炸喷涂, 是一种新型的喷涂工艺, 其利用金属导体(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溶度, 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

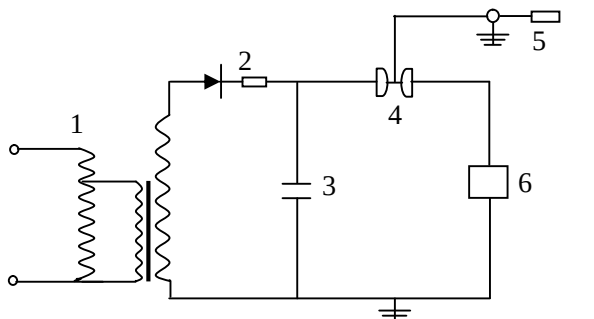
电热爆炸喷涂装置包括高压直流电源、储能电容器组、三电极开关及电爆炸室等几个部分组成^[6], 如图 1 所示。喷涂材料与 RLC 电流串联, 固定在电极两端, 当三电极开关闭合, 电容器放电在电路中产生大电流, 在一定的介质下通过对金属导体瞬间施加直流高压, 在起爆丝内部形成 $10^6 \sim 10^7 \text{ A/cm}^2$ 的电流密度, 使起爆丝爆炸获得直径为几十至几百纳米的粒子, 起爆丝/箔在几十 μs 至

收稿日期: 2006-08-10 修回日期: 2006-09-15

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。

几 ms 内被加热至汽化温度, 汽化成金属蒸汽, 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 spray coating 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以 NiAl 金属间化合物作为研究对象, 但 NiAl 成为结构材料有两个重要障碍: 低的常温断裂抗力和低的高温强度和蠕变抗力^[7~8]。因此在 NiAl 合金中添加 Cr、RE 元素, 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, 构成 NiCrAlRE 喷涂材料。文中针对两种镍基喷涂材料, 利用电热爆炸喷涂技术, 在 45G 基体上制备电爆喷涂层。其中喷涂材料尺寸为 90 mm × 5 mm × 0.8 mm 箔材, 基材尺寸为 20 mm × 10 mm × 10 mm。喷涂过程在大气环境中进行, 电容器放电电压为 4 800 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及氯化试验测试, 腐蚀试验温度为 800 °C, 腐蚀时间为 150 h, 每 10 h 为一个周期, 腐蚀后称重, 对两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 %NaCl 水溶液为腐蚀介质。

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、氯化两种腐蚀介质里进行了高温耐蚀性测试, 图 2 (a)、(b)、为相应的腐蚀动力学增重曲线。从图 2(a)两种电爆喷涂层高温氧化腐蚀动力学曲线上可以看出, NiAl 喷涂层在整个试验周期里几乎呈直线规律。从腐蚀增重曲线上可以清晰的看出 NiCrAlRE 电爆喷涂层耐高温氧化能力明显好于 NiAl 喷涂层, 其耐高温氧化能力较 NiAl 喷涂层增强 1.19 倍。

高温氯化腐蚀增重曲线图 2(b)中可以看出, 两种电爆喷涂层高温氯化腐蚀增重曲线接近直线规律。NiCrAlRE 与 NiAl 在氯化腐蚀试验过程中, NiCrAlRE 喷涂层耐氯化腐蚀能力较 NiAl 喷涂层增强 1.29 倍。

纵观两种腐蚀介质下的耐蚀性测试结果, NiCrAlRE 电爆喷涂层较 NiAl 喷涂层表现出了良好的耐蚀效果, 但从两组结果对比来看, 其耐高温氯化腐蚀的效果较高温氧化而言, 效果区别不大, 其具体原因还有待通过微观组织分析进一步研究。

2.2 电爆喷涂层微观组织分析

图 3、4 为两种电爆喷涂层表面扫描电镜照片, 图 5 为电爆喷涂层腐蚀前截面扫描照片。从两种电爆喷涂层腐蚀前的表面扫描照片上可以看出, NiAl 喷涂层存在块状组织结构, 这种结构的存在使得 FeAl 材料脆性高。而加入了 Cr、RE 元素的 FeCrAlRE 喷涂层结构已经得到极大改善, 涂层组织更加细化, 均匀性得到更大的改观。从两种电爆喷涂层腐蚀后扫描照片上对比来看, NiAl 喷涂层表面已产生大量腐蚀产物, 而 NiCrAlRE 喷涂层表面则仅有少量腐蚀产物产生。

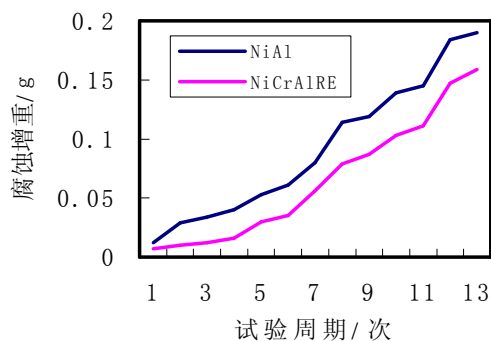
从喷涂层截面扫描照片上可以清晰的看到, NiCrAlRE 喷涂层较 NiAl 喷涂层明显致密, 涂层内部几乎没有空隙, 而 NiAl 喷涂层在局部出现了较为明显的缺陷, 说明 RE 元素的确起到了细化晶粒, 改善涂层组织结构的作用。

3 讨论

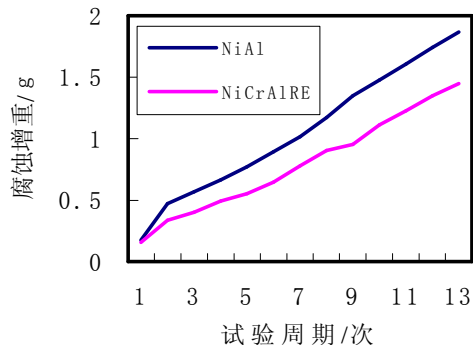
目前研究的高温合金构成基本上均由基础元素和添加元素构成, 其中基础元素需同时满足尽可能高的熔点、高温下低的蒸气压、高温强度高、耐高温腐蚀、易于加工及其经济性等方面的要求^[9]。能接近上述要求的金属只有 Fe、Co、Ni, 尽管这些单金属在较高温度环境下不具备足够的高温强

度和耐高温氧化腐蚀性能,但通过合金化能够显著改善这些金属的性能。因此,目前高温合金几乎都是以 Fe、Co、Ni 金属为基,通过添加 Cr 以及其它

抗氧化元素(稀土元素)形成高温奥氏体,以保证材料在高温下有良好的塑性和强度,在金属表面形成致密的 Cr_2O_3 等保护层^[10]。



(a) 氧化腐蚀



(b) 氯化腐蚀

图2 电爆喷涂层腐蚀增重动力学曲线

Fig.2 Two types of nickel base electro-thermal explosion spray coatings high temperature corrosion dynamic curves (a)Oxidization corrosion (b)Chlorination corrosion

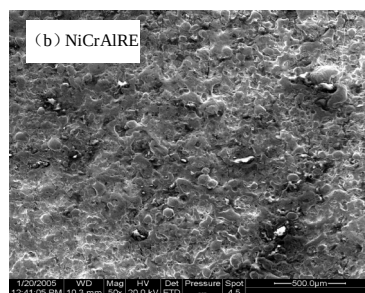
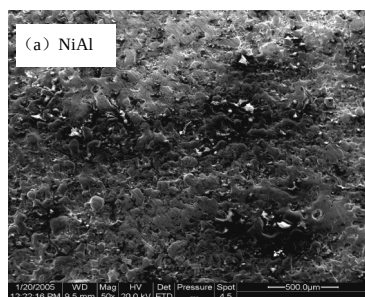


图3 两种电爆喷涂层腐蚀前表面扫描照片 ×50

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

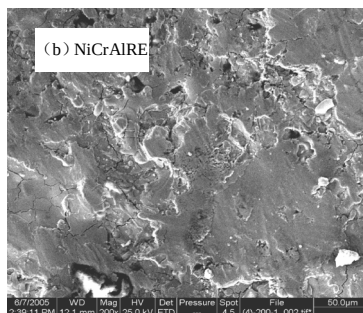
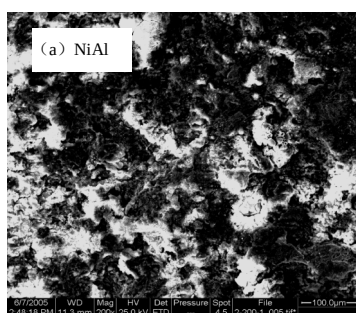


图4 两种电爆喷涂层腐蚀后表面扫描照片 ×200

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

对比两种电爆喷涂层耐蚀性测试结果,可看出 NiCrAlRE 喷涂层耐高温氧化腐蚀明显好于 NiAl 喷涂层,其原因在于元素 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^[11-12]。

在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 (Ni_2O_3 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3) 发

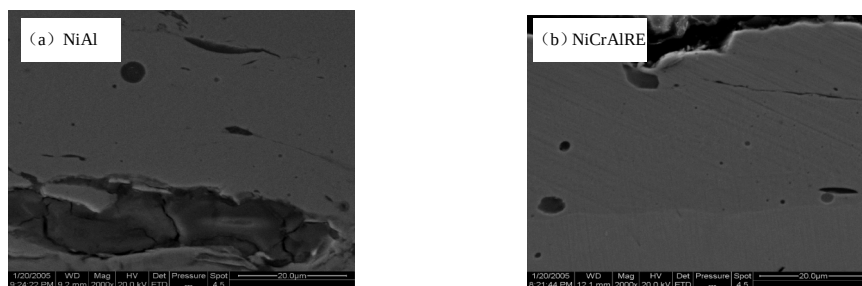
图5 两种电爆喷涂层腐蚀前截面扫描照片 $\times 2000$

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

生反应, 形成 $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ 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 NiAl 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。

4 结 论

(1) 电热爆炸喷涂技术是一种新兴的且具有一定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、纳米结构。

(2) NiCrAlRE 电爆喷涂层的耐蚀性明显好于未添加 Cr 及 RE 元素的 NiAl 电爆喷涂层, 说明添加元素 Cr 的确改善了 NiAl 合金的组织结构, 增强了 NiAl 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) NiCrAlRE 喷涂层具有良好的高温耐氧化及耐氯化腐蚀性能, 可作为一种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, 马世宁. 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] Liu Z D. An experimental study on preparation of WC-Co coatings with the exploding wires technique [J]. Explosion and Shock waves, 2003, 23(2): 116-121.
- [7] Wang Y, Chen W, Wang L. Micro-indentation and erosion peoperties of thermal sprayed NiAl intermaetallic-based alloy coatings [J]. Wear, 2003,254(3-4):350-355.
- [8] Wang F H, Tang Z L. Oxidation and protection of TiAl intermetallics [J]. Chinese Journal of Materials Research,1998,12 (4):337-344.
- [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] 张汉林, 魏明坤. 新型的金属间化合物基复合材料 [J]. 材料科学与工艺, 1997(3):51-54.

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