

等离子喷涂制备直流接地极钢基体 NiFe_2O_4 防腐涂层^{*}

祝志祥¹, 韩 钰¹, 陈 新¹, 马 壮², 柳彦博²

(1. 中国电力科学研究院 电工与新材料研究所, 北京 100192; 2. 北京理工大学 材料学院, 北京 100081)

摘 要: 为提高常规碳钢直流接地极本体的耐蚀性能, 采用固相反应法结合团聚—破碎法造粒合成出适合等离子喷涂的 NiFe_2O_4 粉体, 利用等离子喷涂工艺在钢基体上制备 NiFe_2O_4 铁氧体涂层, 并利用场发射扫描电镜、金相显微镜、X 射线衍射仪以及涂层结合强度、电阻率、直流电解等测试方法, 对 NiFe_2O_4 涂层的微观组织结构、物理电气和腐蚀性能进行了研究。结果表明: NiFe_2O_4 涂层与基体的平均结合强度为 21.8 MPa, 涂层平均电阻率约为 $3.60 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 且涂层耐电解腐蚀性能良好, 腐蚀率约为 1.86 g/(A · a), 可较好满足直流输电系统中接地极材料的服役要求, 初步显示出等离子喷涂制备直流接地极用铁氧体环保防腐涂层的工艺可行性。

关键词: 固相反应法; 铁氧体; NiFe_2O_4 ; 电阻率; 耐蚀

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2012)03-0037-05

Nickel Ferrite Coatings on Steel for DC Ground Electrode Prepared by Plasma Spraying Process

ZHU Zhi-xiang¹, HAN Yu¹, CHEN Xin¹, MA Zhuang², LIU Yan-bo²

(1. Department of Electrical Engineer and New Material Application, China Electric Power Research Institute, Beijing 100192; 2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract: To improve the corrosion-resistance of traditional steel DC ground electrode, pure NiFe_2O_4 powders were synthesized by solid state reaction. Via the powder granulation by grain aggregation and crushing, the NiFe_2O_4 ferrite coatings were prepared on the steel substrate through plasma spraying technology. The phase and microstructure of the coating were investigated by field emission scanning electron (FESEM), metallographic microscopy and X-ray diffraction (XRD), while the physical and electrical properties of the coating were measured by bonding strength, resistivity and DC electrolysis tests. The results showed that the mean adhesion strength of the coating was 21.8 MPa, and the average resistivity of NiFe_2O_4 coating was about $3.60 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, as well as the electrolysis corrosion rate was about 1.86 g/(A · a), which could satisfy the performance needs of DC ground electrode materials. This study also indicates the feasibility of corrosion-resistant ferrite coating preparation using plasma spraying technology.

Key words: solid state reaction; ferrite; nickel ferrite; resistivity; corrosion-resistance

0 引 言

接地极是直流输电系统中的一个重要组成部分。随着特高电压直流输电技术快速发展, 常规接地极材料碳钢腐蚀过快、高硅铸铁在高溢流

密度下腐蚀速率急剧增大等不足将更加突出, 直接威胁直流输电工程的运行安全与可靠性^[1-4]。直流接地极开挖检修维护困难, 费用高, 因此接地极本体材料防腐逐渐成为直流接地极设计运

收稿日期: 2012-03-05; 修回日期: 2012-05-29; 基金项目: * 中国电力科学研究院青年科研基金项目(DG84-11-003)

作者简介: 祝志祥(1981—), 男(汉), 江苏南通人, 工程师, 博士; 研究方向: 电工新材料研究

网络出版日期: 2012-06-04 08:33; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120604.0833.004.html>

引文格式: 祝志祥, 韩钰, 陈新, 等. 等离子喷涂制备直流接地极钢基体 NiFe_2O_4 防腐涂层 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(3): 37-41.

行中不可忽视的问题。

铁氧体材料具有反尖晶石结构,其耐蚀性优于高硅铸铁类电极,且其主要成分是 Fe_2O_3 ,使用过程中不会产生二次污染危害环境,是新一代的环保抗腐蚀电极材料。国外关于铁氧体电极的应用较早,在电镀电解、地下管网腐蚀防护等领域获得了良好应用^[5-6];国内对铁氧体电极材料的研究起步较晚,目前尚无形成工业产品,制品致密性及脆性的问题仍亟待解决^[7-13]。近年来,热喷涂技术的快速发展为高性能铁氧体涂层的制备及其应用提供了良好基础。针对目前烧结、铸造等工艺难以实现大尺寸铁氧体直流接地极产品制备的不足,可以考虑采用热喷涂技术在常规碳钢接地极表面涂覆铁氧体涂层,借助涂层防护技术提高接地极本体的耐蚀性能^[14-15]。文中利用等离子喷涂工艺在钢基体上制备了直流接地极用 NiFe_2O_4 铁氧体涂层,并对涂层的微观结构、物理电气性能进行了分析表征,初步探讨了等离子喷涂制备直流接地极用铁氧体导电防腐涂层的工艺可行性。

1 试 验

1.1 试样制备

将钢基体材料机加工成适合试验研究需要的试样形状和大小,规格为 $\Phi 25\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ 及 $20\text{ mm}\times 9.85\text{ mm}\times 3.12\text{ mm}$ 。喷涂粉末由自研合成的 NiFe_2O_4 粉体经团聚-破碎造粒后制成。 NiO (粒径 $10\sim 50\text{ nm}$)和 Fe_2O_3 (粒径 $50\sim 100\text{ nm}$)纳米粉末按 1:1 的摩尔比在大气环境经行星球磨机球磨混合均匀,采用德国 Nabertherm LHTO4/17 高温烧结炉进行常压空气气氛固相烧结,烧结温度为 $1\ 150\text{ }^\circ\text{C}$,保温时间 2.5 h,合成粒径约为 500 nm 的 NiFe_2O_4 粉体。团聚-破碎造粒时将适量聚乙烯醇(PVA)饱和溶液加入 NiFe_2O_4 粉末中,经球磨结块后破碎过筛煅烧,煅烧温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$,最终获得适合等离子喷涂的 NiFe_2O_4 造粒粉末。

涂层制备采用 Praxair 公司生产的 5500-2000 型(喷枪型号 SG100)空气等离子喷涂设备,喷枪移动由 ABB 公司生产的机械手进行改革控制。喷涂前对基材表面进行除锈、除油、喷砂等预处理^[16]。等离子喷涂 4 次制备的涂层主要工艺参数见表 1。

表 1 等离子喷涂工艺参数

Table 1 Plasma spraying process parameters

Current / A	Ar	He	Powder	Spraying
	flowrate	flowrate	feedrate	distance
	/(L·min ⁻¹)	/(L·min ⁻¹)	/(g/min)	/ mm
880	38	19	12	75

1.2 试验方法

采用日本理学(Rigaku)公司的 D/max-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)分析粉末及涂层的物相结构;日本日立 Hitachi S-4800 场发射扫描电镜(FESEM)对粉末和涂层进行组织形貌观察;Olympus PME3 型金相显微镜对涂层截面进行组织分析。

采用黏结拉伸法在万能试验机上测试涂层与基体的结合强度;KEITHLEY 高精度电阻测试仪用两端法测试涂层的电阻并计算电阻率^[17]。

采用直流电源对 NiFe_2O_4 涂层进行直流电解除腐蚀试验,涂层与电源正极连接,用 Pt 电极作阴极与电源负极连接,电解介质为 3% (质量分数) NaCl 溶液,电解时间为 3 h,电流密度为 200 mA/cm^2 。

2 试验结果及分析

2.1 显微组织

图 1 给出了团聚-破碎造粒后 NiFe_2O_4 粉末及喷涂制备的 NiFe_2O_4 涂层的显微组织形貌。由图 1(a)可以看出,造粒后 NiFe_2O_4 粉体的形状呈多边形,且颗粒大小分布均匀,粒径由固相反应合成时的约 500 nm 造粒为适合等离子喷涂的 $100\text{ }\mu\text{m}$ 左右。

图 1(b)为 NiFe_2O_4 涂层表面的显微组织形貌。涂层表面部分区域颗粒呈互融状态,结合较好,部分颗粒间的结合存在一定的缝隙,甚至出现微孔洞,这与喷涂时溶解于熔融粒子中的气体在涂层冷却至室温后的析出有关^[18]。铁氧体涂层本质上属于功能陶瓷涂层,不易发生塑性变形,冷却时其热收缩应力难以松弛,因此在 NiFe_2O_4 涂层表面局部区域易形成微裂纹。

等离子喷涂时,高速飞行的熔融或半熔融的 NiFe_2O_4 粒子碰撞基材表面后在表面铺展,瞬间凝固形成涂层,涂层与基体主要是机械的锚固结合。图 2 为合成的 NiFe_2O_4 涂层截面的金相结

构,可知涂层厚度约为 $190\ \mu\text{m}$,涂层与基体结合较好,但存在一定数量、分布较均匀的孔隙。为减少和避免孔隙、局部微裂纹等微观缺陷对涂层性能的影响,可通过改善粒子熔化状态以及优化工艺参数等进行改进^[17]。

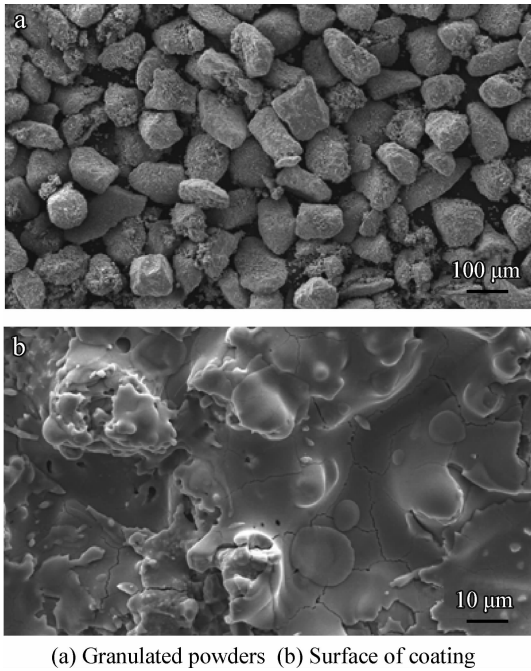


图 1 合成粉体及涂层的 FESEM 谱图
Fig. 1 FESEM images of granulated powders and coatings

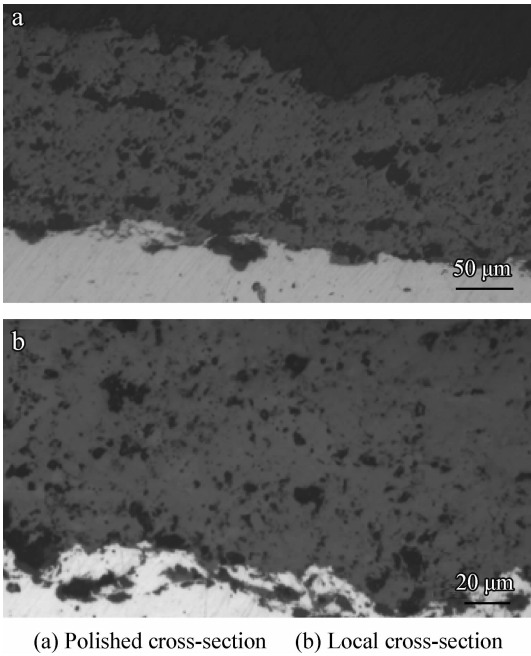


图 2 NiFe_2O_4 涂层截面的金相照片
Fig. 2 Cross-sectional microstructure of the NiFe_2O_4 coatings

2.2 物相结构分析

图 3 为固相反应合成的初始 NiFe_2O_4 粉末、造粒后的 NiFe_2O_4 粉末以及喷涂制备的 NiFe_2O_4 涂层的 XRD 谱图。由图 3 可知,经 $1\ 150\ ^\circ\text{C}$ 固相反应合成的粉末均无除 NiFe_2O_4 标准峰外的杂峰,说明合成粉体中无其它杂质相的存在,且造粒后 NiFe_2O_4 粉体的相结构没有发生改变。对比涂层和 NiFe_2O_4 造粒粉末的 XRD 结果,发现涂层与造粒粉末的峰位无明显偏移,表明在表 1 的等离子喷涂工艺参数条件下,涂层相结构与喷涂粉末的物相没有发生明显变化,合成的涂层为较纯净单相的 NiFe_2O_4 涂层。

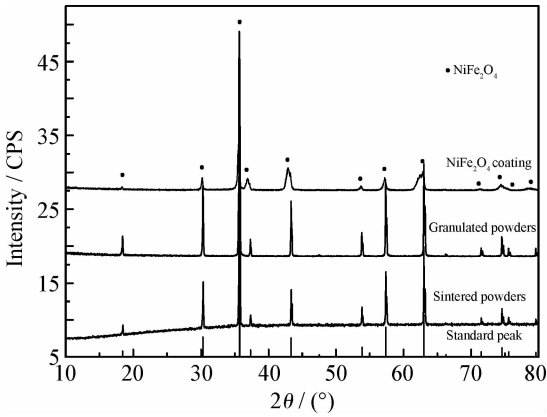
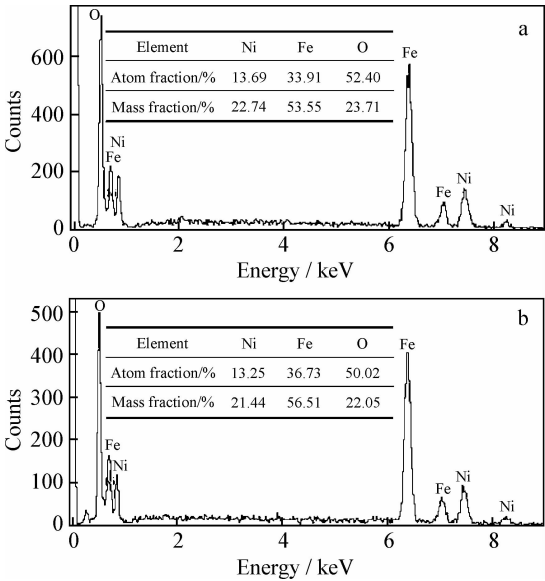


图 3 合成粉体及涂层的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of prepared powders and coatings

图 4 给出了团聚造粒后 NiFe_2O_4 粉体以及喷涂制备的涂层的面扫描能谱分析图。分析结果表明,造粒后 NiFe_2O_4 粉体中的 Ni、Fe、O 元素原子数分数比为 $1 : 2.48 : 3.83$,涂层中的 Ni、Fe、O 元素原子数分数为 $1 : 2.77 : 3.78$,均接近 NiFe_2O_4 的原子数分数比 $1 : 2 : 4$ 。

2.3 涂层结合强度

涂层与基体的结合强度常用单位面积的涂层从基体(或中间涂层)上剥落时所需的外力大小来表征。表 2 是涂层的结合强度测试结果,可知涂层与基体间结合强度的平均值为 $21.8\ \text{MPa}$,表明等离子喷涂 NiFe_2O_4 涂层与钢基体间较好的结合性。从涂层破坏方式上看,主要为沿涂层与基体的界面开裂,说明涂层与基体以机械结合为主,其结合界面是体系中的薄弱环节,后续研究中可通过涂覆适当打底层以及优化喷涂工艺参数等来提高界面结合。



(a) Granulated powders (b) Coating

图 4 NiFe₂O₄ 造粒粉末及合成涂层的 EDAX 能谱分析
Fig. 4 EDAX analyses of granulated NiFe₂O₄ powders and prepared coatings

2.4 涂层电阻及电阻率

铁氧体(通式 MF_{e2}O₄)是一类电阻率范围很大的半导体陶瓷材料,室温电阻率一般在 10⁻²~10¹²Ω·cm 之间。作为电极材料时,通常要求其电阻率在 10⁻¹Ω·cm 以下。铁氧体的导电机理主要起源于 Fe²⁺(Fe³⁺ 或 Fe²⁺(Mⁿ⁺(Fe³⁺ 金属离子之间 d 电子的交换。因此要降低铁氧体的电阻率,材料中必须有大量的 Fe²⁺ 存在,这可通过控制组分和采用特殊的制备工艺来实现^[12-15]。

表 3 给出了涂层试样的电阻率测试结果,可知 NiFe₂O₄ 涂层电阻率平均值约为 3.60×10⁻²Ω·cm,接近文献报道^[14-15]中 NiFe₂O₄ 烧结块体的电阻率(~10⁻²Ω·cm),初步显示出利用等离子喷涂工艺可以合成出较低电阻率的 NiFe₂O₄ 涂层,用其涂覆在常规碳钢接地极材料表面进行防腐,在提高接地极耐蚀性能的同时可保证其良好的通流能力,以使电流及时流散,减小接地极温升。

表 2 等离子喷涂制备的 NiFe₂O₄ 涂层的结合强度
Table 2 Adhesion strength of the prepared NiFe₂O₄ coatings

Specimen number	Tensile load /kN	Bonding strength /MPa	Average value /MPa	Annotations
A-1	10.5	20.0	21.8	95% area of coating cracks along the interface, the other cracks inside
A-2	10.3	19.6		The whole coating cracks along the interface
A-3	13.6	25.8		95% area of coating cracks along the interface, the other cracks inside

表 3 等离子喷涂 NiFe₂O₄ 涂层的电阻率
Table 3 Resistivity of prepared NiFe₂O₄ coatings by plasma spaying process

Specimen number	Resistance /Ω	Resistivity /(Ω·cm)	Average /(Ω·cm)
A-1	13.150	3.48×10 ⁻²	~3.60×10 ⁻²
A-2	13.411	3.55×10 ⁻²	
A-3	14.203	3.76×10 ⁻²	

2.5 耐电解腐蚀性

直流输电系统中,当接地极以大地为回路运行时,强大的直流电流长时间的通过接地极注入大地,导致极址土壤发热,由此会引起一系列问题,其中接地极的电解腐蚀问题较为严重,因此

直流接地极的耐电解腐蚀能力是其重要的考核指标^[3]。NiFe₂O₄ 涂层样品的直流电解试验结果显示,用 3% NaCl 溶液,以铁氧体涂层材料作阳极运行,电流密度为 200 mA/cm² 时测得的涂层电解腐蚀速率约为 1.86 g/(A·a),与文献报道的固态烧结铁氧体阳极的腐蚀率(1~10 g/(A·a))相当^[15],远低于碳钢接地极材料的腐蚀速率(约 9130 g/(A·a)),表明所制备的 NiFe₂O₄ 涂层具有良好的耐电解腐蚀性能,可对碳钢接地极材料起到良好的腐蚀防护作用。电解试验结束后观察涂层样品,涂层经电解测试后与钢基体仍结合良好,涂层表面无明显变化。

3 结 论

(1)以 NiO 和 Fe₂O₃ 纳米粉末为原料,采用

固相反应法结合团聚-破碎法造粒制备出单相 NiFe_2O_4 喷涂粉体, 固相反应法中烧结温度为 $1\,150\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间 2.5 h , 固相合成的 NiFe_2O_4 粉体粒径约为 500 nm , 团聚造粒后粉体粒径约为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。

(2) 采用等离子喷涂工艺在钢基体上制备出纯净单相的 NiFe_2O_4 涂层(厚度 $\sim 190\text{ }\mu\text{m}$), 涂层结合强度平均值为 21.8 MPa , 涂层中存在一定数量的孔隙和微裂纹, 后续研究中需优化工艺参数改善。

(3) 低电阻率和高耐蚀性是直接地极材料的关键性能指标, 测试结果显示, NiFe_2O_4 涂层电阻率约为 $3.6\times 10^{-2}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, $3\%\text{ NaCl}$ 溶液中通以 200 mA/cm^2 电流密度时的电解损耗率约为 $1.86\text{ g}/(\text{A}\cdot\text{a})$, 初步显示出等离子喷涂制备的 NiFe_2O_4 涂层能够满足直接地极材料的服役要求, 为后续直接地极用铁氧体导电防腐涂层产品的研发及应用奠定基础。

参考文献

[1] 赵晚君. 高压直流输电工程技术 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2004.

[2] Allen L K. Direct current ground electrode behavior [J]. IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, 1966, 5(3): 248-253.

[3] 樊德元, 王杏卿. 直流输电系统中接地电极材料及有关腐蚀问题的研究 [J]. 高电压技术, 1987, (2): 49-53.

[4] 钱之银, 郁祖培. 直线型直接地极腐蚀特性研究[J]. 高电压技术, 1995, 21 (3): 40-43.

[5] 吴向清, 胡慧玲, 谢发勤, 等. 等离子喷涂镍基合金涂层的组织与耐蚀性 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(5): 13-17.

[6] 张伟, 郭永明, 陈永雄. 热喷涂技术在产品再制造领域的应用及发展趋势 [J]. 中国表面工程, 2011, 24 (6): 1-10.

[7] フクタニ エイジ. 電気防食用難溶性電極について [J].

Corrosion Engineering, 1978, 27 (11): 583-589.

[8] Olsen E, Thonstad J. Nickel ferrite as inert anodes in aluminum electrolysis: part I Material fabrication and preliminary testing [J]. Journal of Applied Electro-chemistry, 1999, 29 (3): 293-299.

[9] Olsen E, Thonstad J. Nickel ferrite as inert anodes in aluminum electrolysis: Part II Material performance and long-term testing [J]. Journal of Applied Electro-chemistry, 1999, 29 (3): 301-311.

[10] 白铁城, 曾祥斌, 丘睦钦. 铁氧体电极材料的研究[J]. 材料保护, 1997, 30 (1): 3-4.

[11] 张刚, 赖延清, 田忠良, 等. 铝电解用 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的制备 [J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(4): 510-513.

[12] 赖延清, 张刚, 张勇, 等. CaO 掺杂 $10\text{NiO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合陶瓷的导电性能 [J]. 中国有色金属学报, 2006, 16 (9): 1608-1614.

[13] 钱旭坤, 朱春城, 赫晓东. $\text{Co}-\text{Ni}-x\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 惰性阳极的电导率及耐腐蚀性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36 (11): 1979-1982.

[14] 冯士明. 铁氧体电极——一种新型导电耐蚀材料 [J]. 陶瓷研究, 1993, 8 (4): 192-195.

[15] 邓树滨. 外加电流阴极保护用陶瓷阳极 [J]. 材料开发与应用, 1997, 12 (6): 33-35.

[16] 杨震晓, 刘敏, 邓春明, 等. 热喷涂基体表面预处理技术的研究进展 [J]. 中国表面工程, 2012, 25 (2): 8-14.

[17] 郭智慧, 黄群英, 宋勇, 等. CLAM 钢基体上大气等离子喷涂制备氧化铝涂层工艺研究 [J]. 核科学与工程, 2008, 28 (4): 295-299.

[18] 潘继岗, 樊自拴, 孙冬柏, 等. 等离子喷涂钼基非晶纳米晶复合涂层的组织和电化学特性 [J]. 北京科技大学学报, 2005, 27 (4): 453-457.

作者地址: 北京市海淀区清河小营东路 15 号 100192
中国电力科学研究院
Tel: (010) 8281 3345 转 8503
E-mail: zhuzhixiang@epri.sgcc.com.cn