

CrFeAlTi 复合涂层抗高温氧化及耐铅铋合金腐蚀性能^{*}

蒋艳林^a, 邱长军^a, 刘 赞^b

(南华大学 a. 机械工程学院, b. 工程训练中心, 湖南 衡阳 421001)

摘 要: 采用热喷涂-激光复合工艺在 304 不锈钢基体上制备 3 种 CrFeAlTi 复合涂层。采用氧化增重法评定涂层和基材抗高温氧化性能;利用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM/EDS)和 X-射线衍射仪(XRD)对涂层微观组织结构进行分析,并对涂层耐液态铅铋合金(LBE)腐蚀性能进行研究。结果表明,3 种 CrFeAlTi 复合涂层均具有良好的抗高温氧化性和耐液态铅铋合金腐蚀性,未加入 304 不锈钢粉末制备的涂层相对更好;750 ℃和 850 ℃下氧化 3 h 后 304 基材增重量分别为 0.70 g/m² 和 0.88 g/m²,而涂层增重量在 850 ℃也仅有 0.074 g/m²;450 ℃和 550 ℃下腐蚀 300 h, Pb 元素沿基材表面向内部的扩散深度达到了 8 μm 和 10 μm,而在涂层中几乎无扩散,涂层具有很好的抗腐蚀性,能阻止液态铅铋合金扩散到内部,对基材起到一定的防护作用。

关键词: 复合涂层; 抗高温氧化; 铅铋合金; 腐蚀性能

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)02-0084-06

High-temperature Oxidation Resistance and Corrosion Resistance of CrFeAlTi Composite Coatings

JIANG Yan-lin^a, QIU Chang-jun^a, LIU Zan^b

(a. School of Mechanical Engineering, b. Engineering Training Center, University of South China, Hengyang 421001, Hunan)

Abstract: Three CrFeAlTi composite coatings were prepared on 304 stainless steel substrate through the combined techniques of thermal spraying and subsequent laser sintering. The oxidation weight increase method was adopted to evaluate the high-temperature oxidation resistance property of the coatings and substrate. The microstructure and the corrosion resistance of the coatings to the liquid lead-bismuth eutectic (LBE) alloy were investigated by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM/EDS) and X-ray diffraction (XRD). The results show that three CrFeAlTi composite coatings have good high temperature oxidation resistance and corrosion resistance to liquid lead-bismuth alloy, among which the one without the addition of 304 stainless steel powder is relatively better. After an oxidation time for 3 h at 750 ℃ and 850 ℃, the mass increment for the 304 substrate are 0.70 g/m² and 0.88 g/m² respectively, but for the coating is only 0.074 g/m² at 850 ℃. This suggests that the high temperature oxidation resistance of the coatings is better than that of the substrate. After an immersion time for 300 h at 450 ℃ and 550 ℃, the diffusion depth of the element Pb reaches about 8 μm and 10 μm for the 304 substrate, which is rarely detected in coatings. The substrate thus has excellent corrosion property, which can prevent the spread of the liquid corrosive media and play a vital role in preventing the corrosion of materials.

Keywords: composite coatings; high-temperature oxidation resistance; lead-bismuth eutectic alloy(LBE); corrosion property

收稿日期: 2014-09-21; **修回日期:** 2015-01-21; **基金项目:** * 国家自然科学基金(91326114); 湖南省重点学科建设项目(湘教发[2011]76号); 湖南省高校科技创新团队支持计划(湘教通[2012]318号); 湖南省高校重点实验室基金(湘财教指[2014]85号)

通讯作者: 邱长军(1965-), 男(汉), 教授, 博士; **研究方向:** 金属材料表面改性; **Tel:** (0734) 8281 301; **E-mail:** qiuchangjun@hotmail.com

网络出版日期: 2015-03-11 15:07; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150311.1507.019.html>

引文格式: 蒋艳林, 邱长军, 刘赞. CrFeAlTi 复合涂层抗高温氧化及耐铅铋合金腐蚀性能 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(2): 84-89.
Jiang Y L, Qiu C J, Liu Z. High-temperature oxidation resistance and corrosion resistance of CrFeAlTi composite coatings [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(2): 84-89.

0 引 言

液态铅铋合金(Liquid lead-bismuth eutectic, LBE)是目前国际公认的嬗变处理长寿命高放射性废物的加速器驱动次临界系统(Accelerator driven sub-critical system, ADS)反应堆冷却剂及散裂靶的首选材料^[1]。然而高温下的 LBE 对现有核设备用金属结构材料有强侵蚀作用,现有的金属结构材料表面性能不能满足 ADS 系统高温、重金属腐蚀的工况^[2-3]。涂层技术是提高金属材料表面性能的有效手段之一^[4-5],常用的提高基材抗氧化性和耐腐蚀性的涂层有 MCrAlY 涂层^[6]、TiAl 涂层^[7]和 FeCrAl 合金涂层^[8]等,但是国内对这些涂层的耐腐蚀性研究仅仅是在常规腐蚀介质(酸碱盐)中进行。热喷涂和激光技术是常用的金属表面制备涂层的方法。文中针对 ADS 系统需要承受高温、重金属腐蚀等特殊工况条件,利用热喷涂-激光复合工艺在 304 不锈钢表面探索性的制备一种新的 CrFeAlTi 复合涂层,并研究其抗高温氧化性与耐 LBE 腐蚀性能,以期为提高 ADS 系统候选结构材料表面性能提供参考。

1 材料和方法

1.1 复合涂层的制备

以铬铁粉(CrFe,60%Cr,7%~8%C,Fe 余量)、铁铝粉(FeAl,48%~50%Fe,Al 余量)、钛粉(Ti≥99%)和 304 不锈钢粉(304,Cr18Ni9,Fe 余量)4 种粉末为原料,配制 3 种不同比例的 CrFeAlTi 复合粉末(如表 1)。选用 304 奥氏体不锈钢作为基材,尺寸 70 mm×20 mm×5 mm,制得的 3 种复合粉末为喷涂料,用 CP-3000 型亚音速喷枪对预处理(切样、清洗、烘干及喷砂)后的试样表面进行氧-乙炔火焰喷涂,喷涂厚度约为 100 μm;然后在 5 kW CO₂ 横流激光器与四轴联动数控平台进行激光重熔,形成冶金结合,激光功率为 1 400 W,扫描速度 6 mm/s,光斑尺寸 3 mm,搭接率 33%;冷却之后,喷砂处理去掉表面氧化皮和熔渣,再次用功率为 1 100 W,扫描速度 7 mm/s,光斑尺寸 4 mm,搭接率 20%的激光原位反应与熔池造渣激光工艺制备 3 种 CrFeAlTi 复合涂层。将制备好的试样分别标记为 1 号、2 号、3 号涂层试样,置于 101-1AB 电热鼓风干燥箱待用。

1.2 高温氧化试验

将制备好的 3 种涂层试样和 304 基材试样放

入 SX₂-2.5-10 高温箱型电炉中进行高温氧化试验,温度分别设定为 750 ℃和 850 ℃,使用空气作为试验的气氛,采用氧化增重法评定试样的氧化性能。每隔 30 min 取样称重,总氧化时间为 3 h,试样氧化增重采用万分之一电子天平测量,其精度为 0.1 mg。将增重量除以试样表面积,得到单位面积氧化增重与时间之间的关系。

表 1 涂层粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of different coating powders (ω/%)

Coating powder	CrFe	FeAl	Ti	304
No. 1	24	24	12	40
No. 2	30	30	15	25
No. 3	40	40	20	

1.3 LBE 腐蚀试验

采用自制的 LBE 静态腐蚀装置(如图 1)进行腐蚀试验。将制备好的 3 种涂层试样和 304 基材切成 70 mm×10 mm×5 mm 尺寸同时浸入腐蚀装置,浸入深度至少 30 mm,并通入高纯氮气作为保护气体,气体流量 22 mm³/min。在 450 ℃和 550 ℃下分别进行保温 120、200 和 300 h,每一阶段保温完成时停止加热,提升试样离开铅铋液面,待温度降低后取出试样切下 10 mm×10 mm×5 mm 小块进行观察,剩余试样放入装置继续保温至下一阶段。

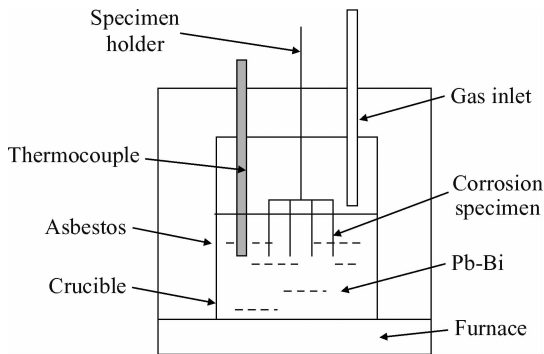


图 1 LBE 静态腐蚀装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the static corrosion apparatus in LBE

腐蚀后的试样用酒精、丙酮反复清洗,去除表面的铅铋合金。使用 JSZ6D 型连续变倍体视显微镜和 TESCAN MIRA3 LMU 型场发射扫描

电镜(SEM)对试样的腐蚀形貌特征进行记录,用SEM自带的Oxford X-Max20能谱系统(EDS)对截面元素成分进行分析。

2 结果与分析

2.1 复合涂层形貌及组织

张曼莉等^[9]人发现,3种涂层均与基材形成了良好的冶金结合,未加入304不锈钢粉末制备的3号涂层表面较为平整均匀,无孔洞、夹渣和起泡等缺陷,而另外两种涂层存在少量的孔洞和熔合等缺陷,但都没有宏观裂纹等重大缺陷;并由分析可知,3种涂层的组织主要为Cr₂O₃、Al₂O₃和Cr₇C₃等陶瓷相。图2为3号涂层的截面形貌,涂层组织致密,与基材结合界面均匀一致,无孔隙和裂纹等缺陷,涂层厚度约10 μm。

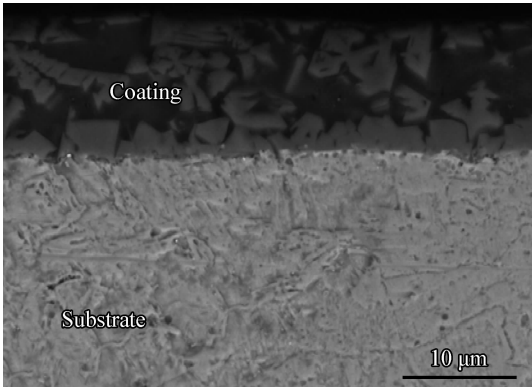
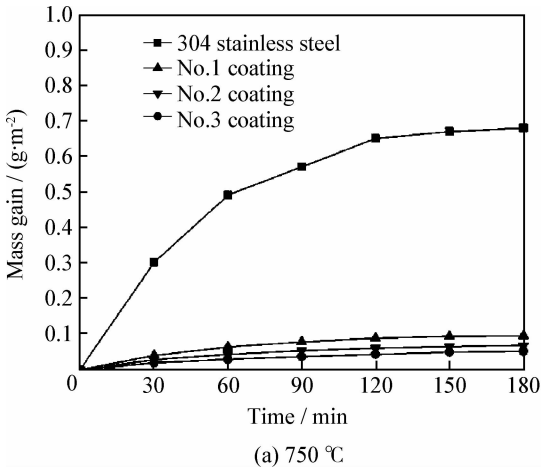


图2 典型试样3号涂层的截面形貌
Fig. 2 Cross section morphology of the No. 3 coating

2.2 抗高温氧化性能

图3所示为3种涂层试样和304基材在750℃



和850℃大气下的氧化动力学曲线。由图中可以看出,3种涂层试样和304基材的氧化动力学曲线大致都遵循抛物线规律。304基材在两种温度下氧化速度均较快,750℃和850℃下氧化3 h后增重量分别为0.70 g/m²和0.88 g/m²,而3种涂层试样均具有很好的抗高温氧化性,氧化速率较基材明显减小,甚至在图3(a)中难以区分三者的微小差异,但3种涂层在850℃下的氧化结果差异比较明显,从图3(b)中可以看出,3号涂层的抗氧化性能略优于1号和2号涂层,氧化增重量为0.074 g/m²。

图4为3号涂层氧化前后的XRD图谱,与氧化前比对,氧化后涂层没有新物相生成,只是峰的强弱有所不同。这可能是因为涂层试样在激光烧结制备过程中表面已经形成了一层氧化膜,阻止了涂层的氧化。通过分析图4可知,涂层表面的氧化物为Cr₂O₃、Al₂O₃和少量TiO₂,还有一些致密度高的尖晶石型氧化物,如FeCr₂O₄等,这些氧化物形成一层连续完整的氧化膜,能对基材起很好的保护作用。3号涂层的抗氧化性能略优于1号和2号涂层,这主要是因为,一方面3号涂层的表面均匀平整,无缺陷存在,而1号和2号涂层存在一定程度的缺陷,对其抗氧化性有一定影响,另一方面3号涂层中与O亲和力大的Ti、Al、Cr含量较1号和2号涂层高,形成的氧化膜更完整,这两方面原因使得氧化过程中氧原子通过涂层的扩散速率显著降低,没有足够的热动力穿透涂层与基体金属元素反应,降低了氧化速度,因而对基体起到很好的保护效果,提高了材料的抗氧化性能。

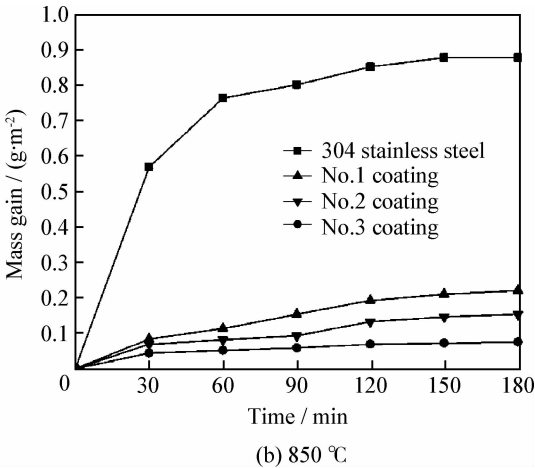


图3 3种涂层试样和304基材在大气下的氧化动力学曲线
Fig. 3 Oxidation kinetic curves of the three coatings and 304 substrate in air atmosphere

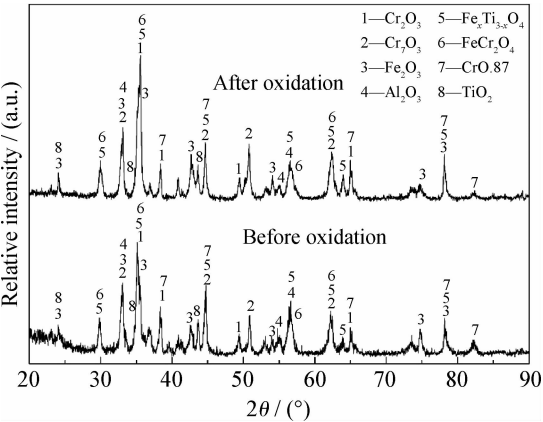


图 4 3 号涂层氧化前后的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the No. 3 coating before and after oxidation

2.3 耐 LBE 腐蚀性能

观察在 550 ℃ LBE 中保温 300 h 后 304 基材和 3 种涂层试样表面形貌,发现 304 基材试样上粘附有较多的铅铋合金且难以清除,而涂层试样上几乎没有铅铋合金残留。图 5 为 304 基材和涂层试样在 LBE 中 550 ℃ 下腐蚀 300 h 后的 SEM 截面形貌。从图中可以看出,304 基材有一层很薄的腐蚀层,约 1~2 μm;而 3 种涂层试样未看到明显的腐蚀特征。进一步分析 Pb、Bi 元素在试样中的扩散情况,通过 SEM/EDS 沿试样表面向深度方向取点(304 基材、涂层试样分别每隔 2 μm 和 1 μm 取点)对试样截面元素成分进行分析。表 2 为图 5 中标记点的 Pb、Bi 元素含量,由

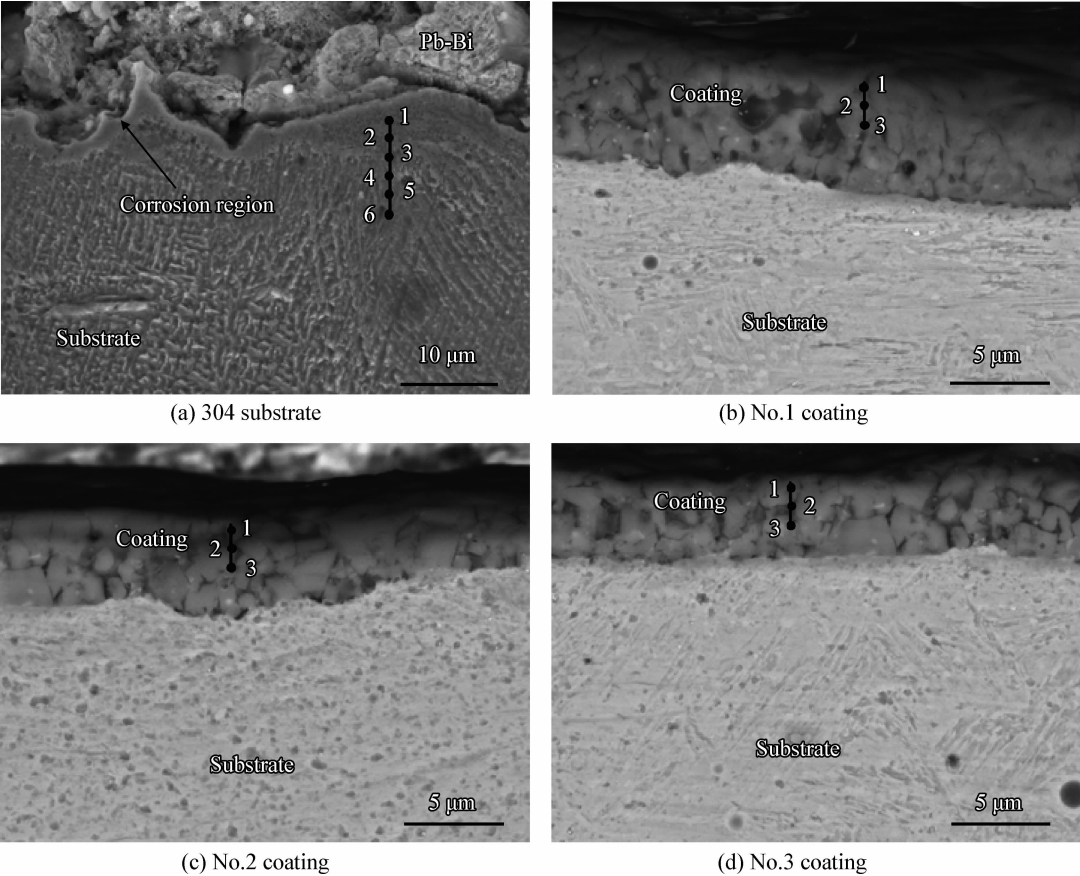


图 5 550 ℃ LBE 中保温 300 h 后的 SEM 截面形貌

Fig. 5 SEM cross section morphologies of the specimens in LBE after holding 300 h at 550 ℃

分析可知,LBE 对材料的腐蚀主要表现为 Pb 元素在试样中的扩散。

不同保温时间(120、200 和 300 h)下 Pb 元素沿试样表面向内部的扩散深度情况如图 6 所示。从图中可以看出,同一温度下,Pb 元素在基材中的扩散深度随着时间增加而加深;同一时间下,随

着温度的升高扩散深度也略微加深。在 450 ℃,Pb 元素沿基材表面向内的扩散深度达到了 8 μm,而对 3 种涂层试样都没有渗入(3 条线都位于 0 位置);在 550 ℃下,Pb 元素沿基材表面向内的扩散深度达到了 10 μm,对 1 号和 2 号涂层有微量的渗入,但最大扩散深度只有 2 μm,而 3 号

涂层未受到任何影响。对附着在 304 基体上的铅铋合金进行能谱分析(如图 7),发现 LBE 中也溶解有少量的 Fe、Cr 等基材元素,说明液态介质与基材之间发生了元素的相互迁移,从而导致了材料的腐蚀。分析表明,温度越高,腐蚀时间越长,元素的迁移运动越剧烈,基材组分元素在 LBE 中溶解度越大,同时,腐蚀介质沿材料晶界的渗透扩散率也越大,因此对材料的腐蚀也会越严重。

液态重金属对材料表面的润湿性是影响材料腐蚀的重要因素之一^[10]。涂层试样表面没有铅铋合金粘附并且 Pb、Bi 元素没有向内部扩散或仅有微量扩散,其原因可能是腐蚀介质与涂层界面发生的是非反应性润湿,润湿过程进行得很快,在很短的时间内就能达到平衡。非反应性润湿过程中界面不发生化学反应,决定润湿性的主要参数是液态金属的表面张力^[11]。涂层试样经过两次激光扫描后,表面形成了 Cr₂O₃ 复合陶瓷层,Cr₂O₃ 陶瓷层对液态重金属有较好的抗润湿性^[12],能使附在涂层表面的 LBE 表面张力减小,阻止了形成金属与介质固液反应界面,因此也降

低了腐蚀液渗透到涂层及基材的可能性,有效的防止了材料受到 LBE 的腐蚀。3 号涂层耐 LBE 腐蚀性略微好于 1 号和 2 号,这可能是由于 3 号涂层表面较好,1 号和 2 号涂层表面缺陷对其耐腐蚀性造成了影响。

表 2 图 5 各点 Pb、Bi 元素含量

Table 2 Contents of the Pb and Bi marked in Fig. 5

(ω/%)

Sample	Element	Area					
		1	2	3	4	5	6
304	Pb	4.81	3.24	1.17	0.68	0.23	0
	Bi	0	0	0	0	0	0
No. 1	Pb	1.71	0.07	0			
	Bi	0.16	0	0			
No. 2	Pb	0.34	0	0			
	Bi	0	0	0			
No. 3	Pb	0	0	0			
	Bi	0	0	0			

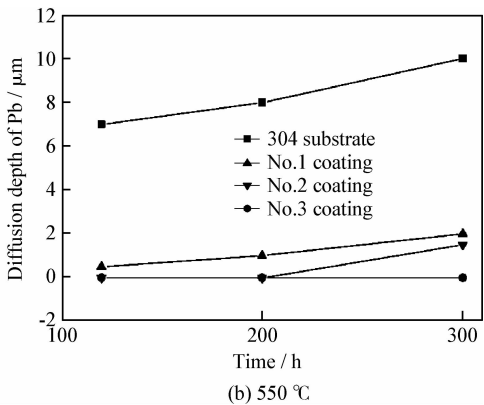
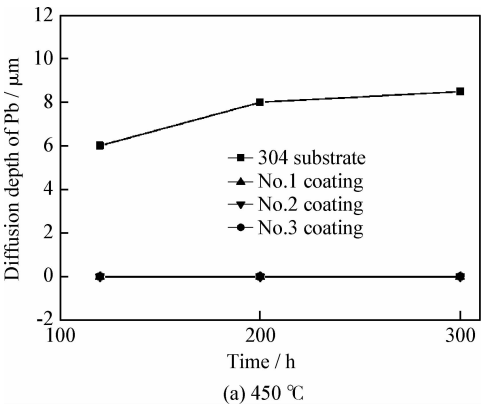


图 6 Pb 元素的扩散深度

Fig. 6 Diffusion depth of the Pb element

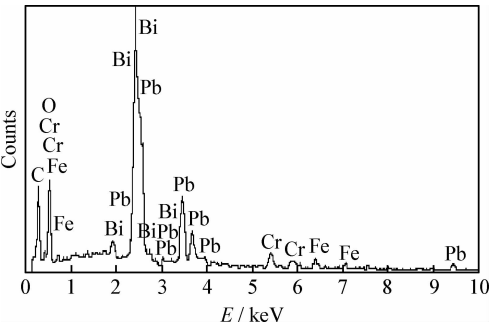


图 7 附着在 304 基体上的铅、铋的能谱分析

Fig. 7 EDS analysis of Pb, Bi attached on 304 substrate

3 结 论

- (1) CrFeAlTi 复合涂层在制备过程中形成了一层 Cr₂O₃、Al₂O₃、TiO₂ 和致密度高的 FeCr₂O₄ 等复合结构氧化膜,使材料的高温氧化性能得到了很大的提高。
- (2) CrFeAlTi 复合涂层中 Cr₂O₃ 等陶瓷相的形成提高了材料的耐腐蚀性能,304 基材有一层 1~2 μm 的腐蚀层,且 Pb 元素在 304 基材中的扩散达到了 10 μm;而涂层试样没有明显的腐

蚀形貌特征,Pb 元素的扩散也甚微。

(3) 3 种 CrFeAlTi 复合涂层均具有良好的抗高温氧化性和耐 LBE 腐蚀性,但 3 号涂层良好的表面形貌和粉末配比使其性能相对更好。

参考文献

- [1] 赵志祥,夏海鸿. 加速器驱动次临界系统(ADS)与核能可持续发展[J]. 中国工程科学,2008,10(3): 66-72.
Zhao Z X, Xia H H. Researches on ADS and the sustainable development of the nuclear energy [J]. Engineering Sciences, 2008, 10(3): 66-72 (in Chinese).
- [2] 吴宜灿,黄群英,柏云清,等. 液态铅铋回路设计研制与材料腐蚀实验初步研究[J]. 核科学与工程,2010,30(3): 238-243.
Wu Y C, Huang Q Y, Bai Y Q, et al. Preliminary experimental study on the corrosion of structural steels in liquid lead bismuth loop [J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 2010, 30(3): 238-243 (in Chinese).
- [3] Soler L, Martin F J, Hernandez F, et al. Corrosion of stainless steels in lead-bismuth eutectic up to 600 °C [J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 335: 174-179.
- [4] Kurata Y, Yokota H, Suzuki Tetsuya. Development of aluminum-alloy coating on type 316SS for nuclear systems using liquid lead-bismuth [J]. Journal of Nuclear Materials, 2012, 424: 237-246.
- [5] Proriot Serre I, Diop I, David N, et al. Mechanical behavior of coated T91 steel in contact with lead-bismuth liquid alloy at 300 °C [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205: 4521-7.
- [6] 吕艳红,王峻,吴子健. 高能高速等离子喷涂 MCrAlY 涂层的抗高温氧化性能 [J]. 中国表面工程,2013,26(6): 24-28.
Lv Y H, Wang J, Wu Z J. Performance of high temperature oxidation resistance of MCrAlY coating prepared by high-energy and high-speed plasma spraying [J]. China Surface Engineering, 2013, 26(6): 24-28 (in Chinese).
- [7] Sarkar S, Datta D, Das S, et al. Oxidation protection of gamma-titanium aluminide using glass ceramic coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203: 1797-805.
- [8] 王建平,徐连勇,许永泰,等. FeCrAl 和高镍铬合金涂层的抗高温腐蚀性能研究 [J]. 中国电力,2007,40(4): 54-57.
Wang J P, Xu L Y, Xu Y T, et al. Study on high temperature corrosion resistance of FeCrAl and NiCr alloy coating [J]. Electric Power, 2007, 40(4): 54-57 (in Chinese).
- [9] 张曼莉,郑文权,邱长军,等. 激光原位制备 Cr-Fe-Al-Ti-C 复合涂层 [J]. 金属热处理,2015,40(3): 19-22.
Zhang M L, Zheng W Q, Qiu C J, et al. Microstructure of CrFeAlTiC composite coating by laser in-situ synthesis [J]. Heat Treatment of Metals, 2015, 40(3): 19-22 (in Chinese).
- [10] 凌新圳,黄群英,宋勇,等. 液态 Pb 及 LiPb 合金与聚变堆候选结构材料润湿性研究现状 [C]. 安徽新能源技术创新与产业发展博士科技论坛论文集,2010: 73-77.
Ling X Z, Huang Q Y, Song Y, et al, The research status on wetting of fusion structure materials by Pb and LiPb alloys [C]. Anhui New Energy Technology Innovation and Industrial Development of Science and Technology Forum for Doctoral Dissertation Album, 2010: 73-77 (in Chinese).
- [11] 李菊,宫本奎,孙全胜. 金属/陶瓷的润湿性 [J]. 山东冶金,2007,29(6): 6-9.
Li J, Gong B K, Sun Q S. Wettability of metal-ceramic [J]. Shandong Metallurgy, 2007, 29(6): 6-9 (in Chinese).
- [12] 刘赞,陈平虎,邱长军. 玻璃-Cr₂O₃ 陶瓷涂层表面液态重金属润湿角的测量与表征 [J]. 中国表面工程,2013,26(3): 77-78.
Liu Z, Chen P H, Qiu C J. Measurement and characterization of the wetting angle of liquid heavy metal on glass-Cr₂O₃ ceramic coating surface [J]. China Surface Engineering, 2013, 26 (3): 77-78 (in Chinese).

(责任编辑:陈茜)