

镍基非晶合金涂层的制备与腐蚀性能*

王爱萍 常新春 侯万良 王建强

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

摘要 用气体雾化法制备了 $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_6\text{Cu}_3$ 非晶合金粉末, 将粒度小于 $25\ \mu\text{m}$ 的非晶粉末用动力金属喷涂工艺制备了非晶涂层. 研究表明, 非晶涂层厚度约 $500\ \mu\text{m}$, 涂层的空隙率随喷涂温度和沉积率的增加而减少. 涂层腐蚀性能的评价选用 $1\ \text{kmol/m}^3\ \text{HCl}$ 水溶液, 动电位极化曲线测量表明, 随着空隙率的减少, 涂层呈现出与非晶合金相当的优良耐腐蚀性能.

关键词 镍基非晶合金涂层, 动力金属喷涂, 耐腐蚀性

中图分类号 TG172

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)05-0537-03

PREPARATION AND CORROSION PROPERTIES OF Ni-BASED AMORPHOUS ALLOY COATING

WANG Aiping, CHANG Xinchun, HOU Wanliang, WANG Jianqiang

Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: WANG Jianqiang, professor, Tel: (024)23971902, E-mail: jqwang@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50271070 and 50323009)

Manuscript received 2005-09-16, in revised form 2005-12-07

ABSTRACT A $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_6\text{Cu}_3$ fully amorphous metallic coating with thickness of about $500\ \mu\text{m}$ was prepared by kinetic metallization (KM) spraying gas-atomized powders. It was indicated that the porosities in the deposited coatings decreased with increasing spray temperature and deposition efficiency. The corrosion property of the coatings was evaluated by potentiodynamic polarization in $1\ \text{kmol/m}^3\ \text{HCl}$ aqueous solution. The coating holds a good corrosion resistance at a lower porosity, which is comparable with that of the corresponding amorphous alloy.

KEY WORDS Ni-based amorphous alloy coating, kinetic metallization, corrosion resistance

非晶合金独特的结构使其表现出高强度、良好耐磨与耐蚀等性能. 然而, 该类材料在变形时单一剪切带往往被开动, 未达到屈服时即发生脆性断裂, 造成灾难性的失效. 研究表明, 通过多组元玻璃合金体系非晶/纳米复合结构的形成与控制, 一定程度上可提高非晶合金的塑性^[1,2], 但非晶合金作为承载结构材料的应用仍具局限性. 因此, 若发挥非晶合金良好的耐磨与耐蚀性能, 表面涂层的应用将成为一种新的尝试.

目前开展非晶合金涂层制备的主要方法有: 等离子热喷涂、超音速喷涂、冷喷涂等, 但尚无获得完全非晶结构涂层的报道. 已有研究表明, 非晶材料在热喷涂过程中易发生晶化和氧化, 很难获得完全非晶涂层结构, 从而丧失非晶合金固有的耐蚀特性^[3,4]. 动力金属喷涂 (kinetic

metallization, KM) 是新近发展的一种低温喷涂工艺^[5]. 它以氩气作为加速粉末的气体, 在喷涂过程中, 若粉末加热温度低于其玻璃转变温度, 且未存在氧化性气氛时, 便可获得理想的完全非晶结构涂层. 本文利用 KM 方法, 选择玻璃形成能力良好的 $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_6\text{Cu}_3$ 非晶合金, 研究其非晶涂层的形成与相关性能.

1 实验方法

母合金以高纯金属元素 Ni 99.9%, Nb 99.7%, Ti 99.9%, Zr 99.8%, Co 99.9%, Cu 99.999% 为原料, 在真空感应炉中熔配而成. 利用气体雾化法制备 $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_6\text{Cu}_3$ 合金粉末, 雾化压力为 $8.1\ \text{MPa}$, 雾化温度为 $1600\ \text{K}$, 质流比约为 0.59. 筛分后小于 $25\ \mu\text{m}$ 的粉末颗粒用于 KM 喷涂. 合金粉未经特殊设计的两相声速喷嘴由热氩气喷出, 当氩气把粉末加速到 $600\text{--}800\ \text{m/s}$ 时, 粉末粒子沉积至低碳钢基体形成涂层. 喷涂参数为: 氩气压 $0.62\text{--}0.69\ \text{MPa}$, 喷涂距离 $8\text{--}10\ \text{mm}$, 涂层厚约 $500\ \mu\text{m}$, 3 种不同沉积温度和效率分

* 国家自然科学基金资助项目 50271070 和 50323009

收到初稿日期: 2005-09-16, 收到修改稿日期: 2005-12-07

作者简介: 王爱萍, 男, 1979 年生, 博士生

别为 503 K, 55%; 558 K, 66% 和 613 K, 70%. 相应样品分别记为 Coatings 1, 2, 3.

涂层微结构利用 X 射线衍射 (XRD, $\text{CuK}\alpha$ 靶, Rigaku D/max 2400) 和扫描电镜 (SEM, JMS-6301) 进行表征. 粉末热稳定性分析在示差热分析仪 (DSC, Perkin-Elmer DSC-7) 上进行, 升温速率为 0.33 K/s.

涂层腐蚀性能的评价采用电化学方法. 电化学测量采用 Pt 电极和 Ag/AgCl 参比电极的三电极系统 (Potentiostat/Galvanostat, EG&G Princeton Applied Research Model 273), 以 0.33 mV/s 的扫描速率在 1 kmol/m³ HCl 水溶液中测得极化曲线. 测量前将试样置于室温敞开的溶液中几分钟, 当开路电压基本稳定后进行检测.

2 实验结果与讨论

颗粒尺寸小于 63 μm 的 $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_6\text{Cu}_3$ 粉末的 XRD 图如图 1a 所示, 漫散的衍射峰表明粉末为

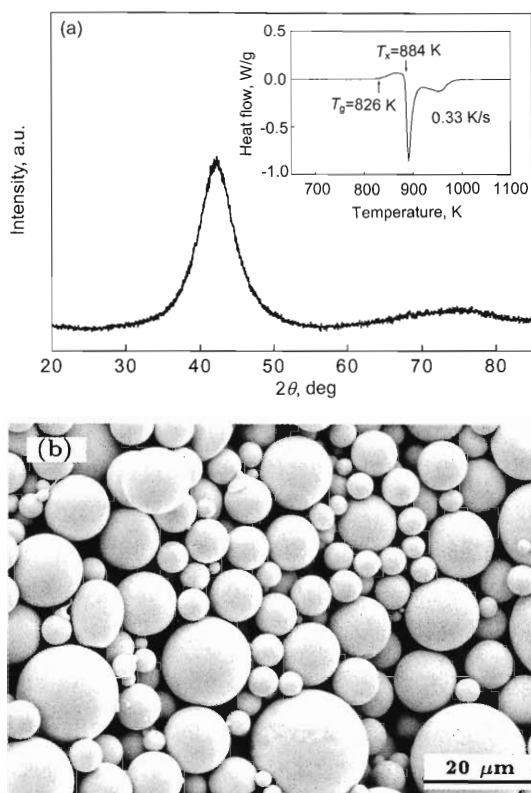


图 1 $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_6\text{Cu}_3$ 粉末的 XRD 图、DSC 曲线和 SEM 照片

Fig.1 XRD pattern, DSC curve and SEM micrograph of the $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_6\text{Cu}_3$ powders

- (a) XRD pattern of the gas-atomized powders with sizes below 63 μm , and DSC trace of the powders with diameters lower than 25 μm
 (b) SEM micrograph of the as-atomized powders with particles size of below 25 μm

非晶结构, 具有较大粒度范围的非晶结构粉末的形成是由于该镍基非晶合金具有高的玻璃形成能力 (其中铜镍浇注可形成直径约 3 mm 的棒状非晶^[6]). 另外, 从图 1a 右上角的 DSC 曲线可测得非晶粉末的玻璃转变温度为 826 K. 粒度小于 25 μm 的非晶粉用于 KM 喷涂, SEM (见图 1b) 观察显示其形貌呈近球形.

KM 喷涂实验选用的氦气喷涂温度 (503, 558 和 613 K) 较低, 喷涂过程中非晶粉末被加热的温度会更低, 远低于粉末的玻璃转变温度 (826 K), 可有效地避免非晶粉末晶化. 另一方面, KM 喷涂过程中氦气被用作送粉气和粉末加速气体, 可有效地避免非晶材料被氧化. 图 2 给出了涂层的 XRD 图谱, 表明涂层亦为非晶结构.

图 3a—c 分别给出不同喷涂温度和沉积率下获得的涂层的截面 SEM 照片, 它们分别对应于 503 K 和 55%, 558 K 和 66%, 以及 613 K 和 70%. 观察到制备的涂层存在一定的空隙 (灰黑色区域), 随喷涂温度和沉积效率的提高, 涂层趋于致密. 由图像分析方法测得 3 个涂层的空隙率分别为 (9.93±0.71)% (图 3a), (6.21±0.78)% (图 3b) 和 (2.41±0.56)% (图 3c). 显然, 非晶粉末在未被晶化的前提下, 较高的喷涂温度或沉积效率有利于粉末的软化, 沉积时呈现出更好的堆砌度, 获得相对致密的涂层.

图 4 给出了镍基非晶涂层、快冷镍基非晶合金条带及不锈钢 (1Cr18Ni9Ti) 在 1 kmol/m³ HCl 水溶液中的动电位极化曲线. $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_6\text{Cu}_3$ 非晶合金展示出非常低的钝化电流密度和宽的钝化区间, 表明其具有优异的耐蚀性能. 随着涂层中空隙率的减少, 涂层的极化曲线逐渐地展示出更低的钝化电流密度和更宽的钝化区间, 涂层趋于相应非晶合金的高耐蚀性能.

抗腐蚀涂层需具不可渗透性, 以达到保护基体的目的. 然而, 涂层中贯穿空隙的存在往往提供了基体与腐蚀环境发生电化学反应的通道, 导致基体发生电化学溶解. 通常贯穿空隙由单独的空隙沿涂层的厚度互相连接而形成, 目前尚无合适的方法精确测定, 但其形成常依赖于涂层沉积结构和厚度^[7,8]. 当涂层的厚度大约 500 μm 时, 可以

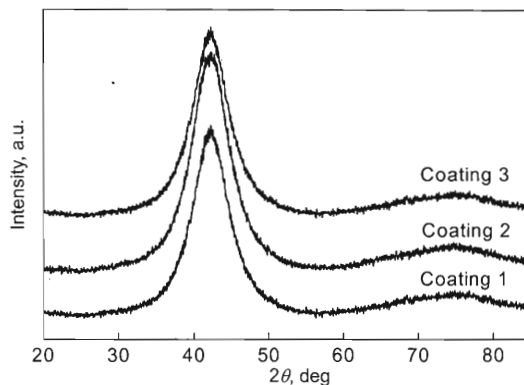


图 2 KM 喷涂制备的涂层的 XRD 图
 Fig.2 XRD patterns of the coatings sprayed by KM

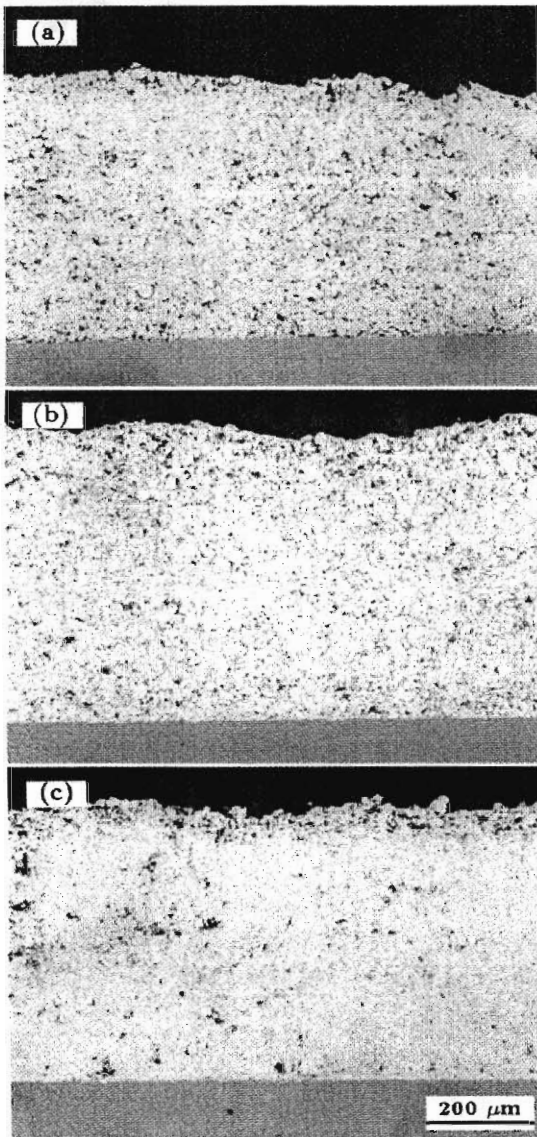


图 3 不同喷涂温度和沉积效率的涂层截面 SEM 照片

Fig.3 Cross-section SEM images of the coatings sprayed at 503 K (a), 558 K (b) and 613 K (c), corresponding deposition efficiencies to be 55%, 66% and 70%, porosities to be 9.93%, 6.21% and 2.41%, respectively

预见, 随涂层中空隙率的减少, 贯穿空隙的形成会越来越难, 相应地提高了涂层的腐蚀性能, 这从图 4 可以明显看出. 比较本研究 3 种工艺下的极化曲线可知, Coating 1 在平衡腐蚀电位之上展示出一小段钝化后发生活性溶解, 这是由于随着电压的升高, 在涂层中形成了贯穿空隙; 之后, 基体腐蚀产物在贯穿空隙中发生塞积, 曲线又展示出钝化; 最终, 贯穿空隙中腐蚀产物的溶解和更多贯穿空隙的形成, 使曲线再次展示活性溶解, 导致基体的快

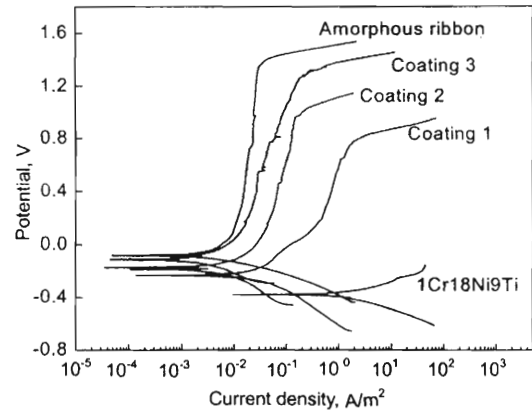


图 4 KM 制备的不同喷涂参数的涂层、镍基非晶条带及不锈钢在 1 kmol/m^3 HCl 水溶液中的动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of the coatings with three spray parameters (corresponding to Fig.3), the corresponding amorphous ribbon with the same composition as the coating and stainless steel (1Cr18Ni9Ti) in 1 kmol/m^3 HCl aqueous solution

速腐蚀溶解. 而对于 Coatings 2 和 3, 贯穿空隙很难形成, 此时的钝化区间逐渐扩展至很高的电压.

3 结论

(1) 利用 KM 喷涂技术, 制备出厚度约为 $500 \mu\text{m}$ 的镍基非晶合金涂层. 涂层的空隙率随喷涂温度和沉积率的增加而减少.

(2) 涂层的耐蚀性能与其空隙率密切相关. 当空隙率降至 $(2.41 \pm 0.56)\%$ 时, 涂层在 1 kmol/m^3 HCl 水溶液中呈现出与 $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_6\text{Cu}_3$ 非晶合金相近的良好耐蚀性能.

参考文献

- [1] Szuets F, Kim C P, Johnson W L. *Acta Mater*, 2001; 49: 1507
- [2] Bian Z, Ahmad J, Zhang W, Inoue A. *Mater Trans*, 2004; 45: 2346
- [3] Dent A H, Horlock A J, McCartney D G, Harris S J. *Surf Coat Technol*, 2001; 139: 244
- [4] Wang A P, Zhang T, Wang J Q. *Mater Trans*, 2005; 46: 1010
- [5] Gabal H. *Adv Mater Process*, 2004; 162: 47
- [6] Zhang T, Inoue A. *Mater Trans*, 2002; 43: 708
- [7] Kawakita J, Kuroda S, Kodama T. *Surf Coat Technol*, 2003; 166: 17
- [8] Ahn S H, Lee J H, Kim H G, Kim J G. *Appl Surf Sci*, 2004; 233: 105