

等离子喷涂 Al_2O_3 涂层腐蚀失效机制

王引真 孙永兴 宋玉强 何艳玲

(石油大学机电工程系 东营 257062)

摘要 采用等离子喷涂方法制备 Al_2O_3 陶瓷涂层,研究了涂层在不同腐蚀介质中的耐蚀性及其失效机制.结果表明, Al_2O_3 涂层在碱性环境中耐蚀性较强,在酸性环境中的耐蚀性较差,在盐类环境中的耐蚀性一般.陶瓷涂层在腐蚀介质环境中工作时,因其内部非平衡相、夹杂物、残余应力及孔隙率的存在发生化学腐蚀.

关键词 等离子喷涂 陶瓷涂层 耐蚀性 Al_2O_3

中图分类号 TG174.442 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)04-0227-03

WET CORROSION BEHAVIOR OF PLASMA SPRAY Al_2O_3 CERAMICS COATING ON STEEL 1Cr18Ni9Ti

WANG Yinzheng, SUN Yongxing, SONG Yuqiang, HE Yanling

(Department of Mechanical and Electrical Engineering, University of Petroleum, Dongying 257062)

ABSTRACT Al_2O_3 ceramics coating was prepared by plasma spraying method. The corrosion resistance of Al_2O_3 ceramics coating in different corrosion media was investigated. The results showed that Al_2O_3 ceramics coating has higher corrosion resistance in alkaline solutions, poorer corrosion resistance in acid solutions and certain level of corrosion resistance in salt solutions. The corrosion of the ceramics coating can be attributed to chemical corrosion, which was enhanced by the non-equilibrium phase, inclusion, residual stress and micro porosity within the coating.

KEY WORDS plasma spraying, ceramics coating, corrosion resistance, Al_2O_3

等离子喷涂陶瓷涂层由于具有高硬度、高熔点、耐磨、隔热、绝缘等特点,近年来成为国内外热喷涂领域研究的热点。 Al_2O_3 、 ZrO_2 和 Cr_2O_3 是研究最多的陶瓷涂层,其研究涉及到涂层的耐磨性、耐蚀性和耐热冲击性等^[1,2]。目前,关于陶瓷涂层的腐蚀失效机制存在两种不同的观点.一种观点认为^[3],陶瓷涂层的腐蚀是腐蚀介质沿陶瓷涂层的孔隙进入腐蚀金属基体,从而导致涂层剥落;另一种观点则认为^[4],陶瓷涂层本身也存在着腐蚀.因此,陶瓷涂层的腐蚀失效机制尚待进一步研究.本文拟以 Al_2O_3 涂层为研究对象,研究其不同腐蚀介质中的耐蚀性及其失效机制.

1 实验方法

基材选用奥氏体不锈钢 1Cr18Ni9Ti,试样的尺

寸为 25 mm × 6 mm 的圆柱体.粘结层材料选用 Ni/Al 粉末,陶瓷材料选用 Al_2O_3 粉末.

用 METCO 7MB 等离子喷涂设备制备双层涂层,即先在试样表面喷涂 Ni/Al 粘结层,其厚度为 80 μm ~ 100 μm ;再喷涂 Al_2O_3 陶瓷粉末,涂层总厚度为 250 μm ~ 300 μm .喷涂工艺参数见表 1.

将试样分别浸入 3.5 mass % NaCl、5 mass % HCl 和 10 mass % NaOH 溶液中浸泡 500 h.采用腐蚀前后的重量变化 W_c 作为评定涂层耐蚀性的指标.用北京矿冶研究总院研制的 KF-185 封孔剂在 100 保温 30 min,对涂层进行封孔处理.用 TG328B 型分析天平(测试精度 1/1000)测量试样的重量变化.

采用光学显微镜和 HITACHI S-570 扫描电镜对涂层腐蚀前后的组织进行分析.采用 D/Max-rB 自动化 X-衍射仪测定涂层的相组成.

2 结果

2.1 试验结果

涂层在 3.5 mass % NaCl、5 mass % HCl 和 10

Table 1 Plasma spray deposition parameters

Spray powder	Arc voltage V	Arc current A	Ar L/min	H ₂ L/min	N ₂ L/min	Powder feed rate, g/min	Spray distance mm
Ni/Al	65	520	52	3	9	50~55	100~120
Al ₂ O ₃	75	520	52	3	9	36~38	60~80

mass % NaOH 溶液中浸泡 500 h 后,涂层的腐蚀失重依次为 (mg) 7.5, 13.5 和 5.8. 这说明, Al₂O₃ 涂层在腐蚀介质中存在腐蚀, 并且涂层的耐蚀性与腐蚀介质的种类有关. Al₂O₃ 涂层在不同介质中耐蚀性由强到弱的排列顺序为: 10 mass % NaOH > 3.5 mass % NaCl > 5 mass % HCl.

2.2 涂层组织特征

涂层在 5 mass % HCl 介质中腐蚀前后的表面形貌和横截面组织特征见图 1 和图 2. 等离子喷涂 Al₂O₃ 涂层是由扁平状粒子堆积而形成的层状结构材料. 陶瓷层表面存在微孔洞和缝隙, 见图 1a, 陶瓷层内部也存在一定数量、尺寸较小的孔洞, 并且, 陶瓷层与粘结层之间存在明显的层间界面, 见图 2a. Al₂O₃ 涂层在 5 mass % HCl 介质中腐蚀 500h 后, Al₂O₃ 涂层表面出现了许多网状的腐蚀裂纹, 见图 1b. Al₂O₃ 陶瓷层内部的孔洞数量明显增加、孔洞尺寸明显增大, 陶瓷层内部出现了连通型的腐蚀裂纹, 见图 2b. 这表明, 涂层在腐蚀性介质中, 陶瓷层内部发生了腐蚀.

2.3 涂层相分析

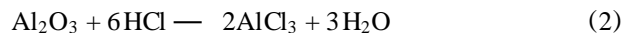
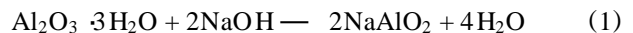
Al₂O₃ 涂层的 X 衍射相分析结果见图 3. 原来以 - Al₂O₃ 相为主的陶瓷粉末, 经过等离子喷涂后, 形成的涂层主要以 - Al₂O₃ 相为主, 并伴有少量未转变的 - Al₂O₃ 相. 所以, Al₂O₃ 涂层是由稳定的 - Al₂O₃ 相和非稳定的 - Al₂O₃ 相两相组成.

3 讨论

3.1 涂层的化学腐蚀

由 2.1 可知, Al₂O₃ 涂层在 3 种腐蚀性介质中均发生了程度不同的腐蚀, 其耐蚀性由强到弱的排列顺序为 (mass %): 10 NaOH > 3.5 NaCl > 5 HCl. 分析认为, 首先涂层的多孔性为腐蚀液进入涂层提供了条件, 其次涂层中所含的夹杂和非平衡相, 它们与腐蚀介质之间发生化学反应, 是造成陶瓷涂层的腐蚀的原因之一.

Al₂O₃ 涂层中, 稳定相 Al₂O₃ 既不溶于水, 也不溶于酸和碱, 但非稳定的 - Al₂O₃ 虽不溶于水, 但能溶于酸和碱^[5]. 在 5 mass % HCl、10 mass % NaOH 介质中, - Al₂O₃ 相在与酸和碱相接触时可能会发生下列反应^[6]:



结果造成 Al₂O₃ 涂层腐蚀.

3.2 Al₂O₃ 陶瓷涂层腐蚀失效机制

通过对涂层腐蚀表面和横截面的组织观察发现, 涂层在腐蚀性介质中, 陶瓷层内部发生了腐蚀. 分析认为, 金属/陶瓷复合涂层的腐蚀失效主要为: 陶瓷层内部的化学腐蚀.

对结构陶瓷材料腐蚀的研究发现, 结构陶瓷的耐蚀性主要取决于其化学稳定性, 其次还受晶界相

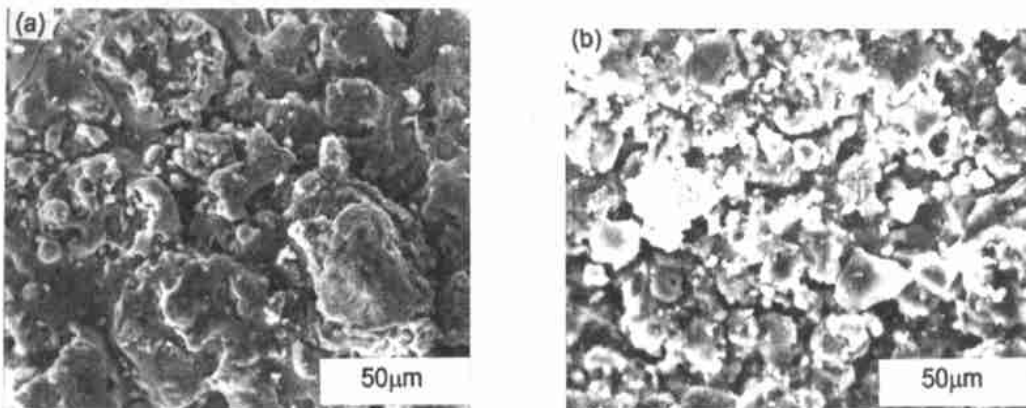


Fig. 1 SEM micrographs of coating's surface before and after corrosion (a) as sprayed (b) after corrosion

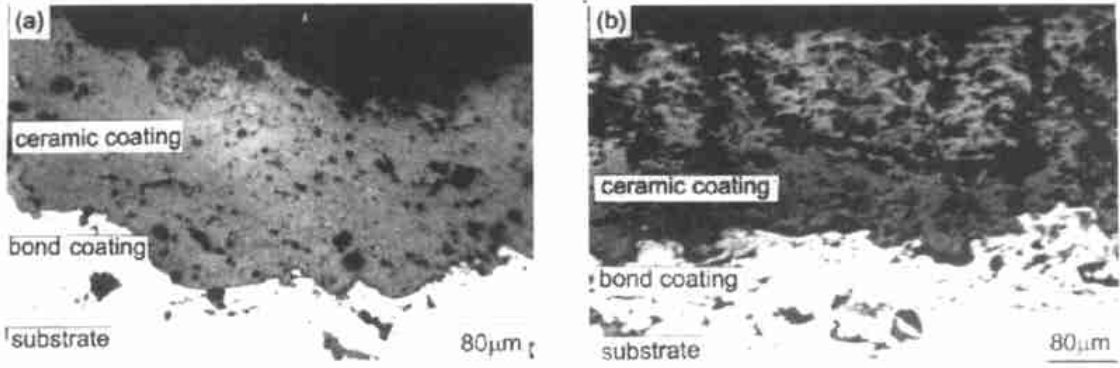


Fig. 2 Cross - sectional metallograph on of coating (a) as sprayed (b) after corrosion

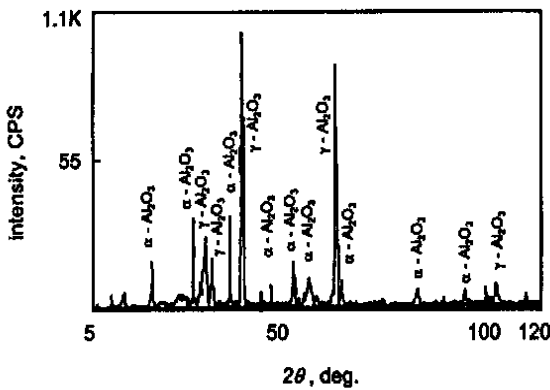


Fig. 3 X - ray diffraction pattern of plasma - sprayed Al₂O₃ ceramics coating

和各种添加物的影响,结构中的微小缺陷都可能成为化学腐蚀的源点^[7].

陶瓷涂层与结构陶瓷相比,陶瓷涂层的化学腐蚀程度大于结构陶瓷.这是因为:

- 1 陶瓷喷涂粉末,总含有少量的其他残余氧化物.因此,喷涂材料会给涂层带入某些夹杂物.
- 2 在喷涂过程中,由于熔融粒子与周围空气进行反应,在涂层中形成夹杂物.
- 3 对于具有晶格类型转变的喷涂材料,喷涂后,形成多相组织结构,其中非平衡相的化学稳定性较差.
- 4 涂层中存在大量的孔洞及残余应力.

涂层中非平衡相和夹杂物的存在,降低了涂层的化学稳定性.当腐蚀介质与夹杂物相遇时,夹杂物与腐蚀介质中的离子发生化学反应而溶解.夹杂物溶解,由于体积膨胀,造成局部区域的应力增大,促使涂层内裂纹的形成和扩展.涂层的多孔性为腐

液渗入提供了便利通道.涂层内残余应力的存在进一步加速了腐蚀裂纹的形成和扩展.因此,在本试验条件下,式(1)、(2)所列反应就有可能发生,即陶瓷涂层存在化学腐蚀.采用纯度较高的喷涂材料,严控喷涂工艺参数,提高涂层制备质量,减少涂层内夹杂物数量及孔隙率,并通过涂层结构设计降低涂层内残余应力,均对提高涂层的耐蚀性有利.

4 结论

- 1 Al₂O₃ 涂层在碱性环境中具有较强的耐蚀性,在酸性环境中的耐蚀性较差,在盐类环境中具有一定的耐蚀性.
- 2 陶瓷涂层在腐蚀介质环境中工作时,因其内部非平衡相、夹杂物、残余应力及孔隙率的存在发生化学腐蚀.
- 3 通过控制喷涂工艺参数、调整喷涂材料,减少涂层内孔隙率的大小及残余应力,可提高涂层的耐蚀性.

参考文献:

[1] Leivo E M, Vippola M S, Sorsa P P A, et al. Journal of Thermal Spray Technology, 1997, 6(2) :205

[2] Haynes J A, Rigney E O, Ferber M K, et al. Surface and Coatings Technology, 1996, 86/ 87:102

[3] Tokaji K, Ogawa T, Hwang J U, et al. Journal of Thermal Spray Technology, 1996, 5(3) :269

[4] 李淑华, 邵德春. 材料科学与工艺, 1994, 2(2) :91

[5] 黄佩丽, 田荷珍. 基础元素化学, 北京:北京师范大学出版社, 1994. 287

[6] 陈寿椿, 唐春元, 于肇德. 重要无机化学反应(第三版). 上海:上海科学技术出版社, 1994. 4

[7] 朱立群. 兵器材料科学与工程, 1995, 18(4) :50