微弧等离子堆焊沉积 Ni/硅藻土高温 封严涂层的腐蚀磨损特性*

袁晓静1,查柏林2,陈小虎1,阳能军1,姚春江1

- (1. 火箭军工程大学 装备管理工程系, 陕西 西安 710025;
 - 2. 火箭军工程大学 动力工程系, 陕西 西安 710025)

摘 要:高温封严涂层在腐蚀环境中的摩擦磨损是影响其服役寿命的主要问题之一。为此,研究了微弧等离子堆焊沉积Ni/硅藻土封严涂层的工艺规律与腐蚀摩擦学性能。对粉末和涂层的基本结构的表征显示:涂层呈现堆叠结构,含有大量孔隙,涂层主要由Ni,SiO2和少量NiO组成。涂层的内聚强度平均达到8.78MPa,在拉伸应力作用下表现为以扁平化粒子边缘为主,沿着孔隙率方向应力集中的脆性断裂,以及在应力集中部位导致硅藻土粒子内部的穿晶断裂。当堆焊电流为40A时,微弧等离子堆焊制备的Ni/硅藻土封严涂层在盐环境和酸环境的摩擦系数和磨损率分别达到0.524,16.354wt.‰和0.5099,17.317wt.‰。Ni/硅藻土可磨耗封严涂层在酸性环境的腐蚀能力较低,其平衡电位达到-708mV。

关键词: Ni/硅藻土; 微弧等离子堆焊; 腐蚀磨损; 微观结构

中图分类号: V435.12 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2017) 02-0457-06

DOI: 10.13675/j. cnki. tjjs. 2017. 02. 026

Corrosive-Wearing Resistance Behavior of Ni/Diatomite Abradable Seal Coatings Produced by Micro-Arc Plasma Welding

YUAN Xiao-jing¹, ZHA Bai-lin², CHEN Xiao-hu¹, YANG Neng-jun¹, YAO Chun-jiang¹

- (1. Department of Equipment Management Engineering, Rocket Engineering University, Xi'an 710025, China;
 - 2. Department of Power Engineering, Rocket Engineering University, Xi'an 710025, China)

Abstract: The wear property at corrosion environment is one of the main problems in the service life cycle of high temperature sealing coating. The micro-structure and corrosive-wearing resistance properties of Ni/diato-mite coatings deposited by micro-arc plasma welding was reported. It shows that the coatings with a layer structure contain a large number of pores, which are mainly composed of Ni, SiO₂ and a small amount of NiO. The mean bonding strength of coatings is about 8.78MPa. Under the tensile stress, the fracture mechanism takes on the cohesive strength, where the stress were focused on the edge of flattened particle, the direction of the porosity of the brittle fracture, and diatomite particles within the trans-granular fracture. In the salt and acidic environment, when the welding current is 40A, the friction coefficient and wear rate of Ni/ diatomite abradable coatings produced by micro-arc plasma welding were stable relatively, and reached 0.524, 16.354wt.‰ and 0.5099, 17.317wt.‰, respectively. At acidic solution environment, the corrosion resistance performance of Ni/ diatomite abradable coatings is lower than that in the salt solution, and the equilibrium potential is -708mV.

Key words: Ni/diatomite; Micro plasma welding; Corrosion-wear; Micro-structure

^{*} 收稿日期: 2016-09-26; 修订日期: 2016-10-13。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51405497)。

1 引言

航空发动机压气机在工作过程中会发生热膨胀,因而在装配过程转子与机匣要预留一定间隙,但该间隙会严重降低压气机及涡轮机的工作效率。为此,采用热喷涂技术在机匣表面制备可磨耗涂层,即在与转动组件相配合的静子环上喷涂可磨耗牺牲型涂层,并要求涂层质软易磨多孔,与基体结合性能好,具有较好的表面质量和低的摩擦系数以及良好的耐高温、抗热震和抗冲击性能,保护叶片和机匣不受刮擦损伤,维持最小气路间隙以提高发动机性能[1,2]。

近年来,可磨耗封严涂层的制备技术得到了广 泛研究[3,4]。徐娜等[5]采用火焰喷涂技术制备了镍铬 铝/硅藻土高温封严涂层,涂层内组织均匀,颗粒熔化 状态良好,孔隙率均匀;刘慧等[6]从涂层的热稳定性 入手,研究了高温氧化气氛条件下涂层力学性能,结 果表明,热稳定实验后涂层内氧化物明显增多,造成 涂层结合强度降低,而硬度有所提高。与此同时,高 温封严涂层的热环境下的热稳定性能、热力学性能 也得到相应的研究。SVEJAE等[7]研究了高温环境 下的热应力损伤机制。薛伟海等[8]研究了高速刮擦 下 Ni-G 封严涂层与 Ti6Al4V 叶片间的材料转移行 为,在微观层面阐明了封严涂层受热应力作用的影 响机制。在腐蚀特性方面,邢丕臣等[9]研究了可磨耗 封严涂层抗中性盐雾腐蚀前后的宏观、微观形貌,表 面成分、相结构以及表面硬度的变化,分析了可磨耗 封严涂层的抗中性盐雾腐蚀性能。于方丽等[10]研究 了采用超音速等离子喷涂沉积镍基可磨耗封严涂 层,研究了涂层的耐腐蚀及高温摩擦磨损性能;许 存官等[11]研究了Ni包石墨封严涂层的电化学腐蚀 特性。结果表明, Ni/石墨涂层在5% NaCl溶液中的 腐蚀电位为-382.3mV。

然而,发动机经常在高湿度、高盐雾苛刻条件下 服役,其中的污染物易导致发动机部件腐蚀磨损^[12,13], 因而,腐蚀磨损失效是可磨耗封严涂层重要的失效 模式之一,但涂层在服役周期内腐蚀环境中摩擦磨 损问题研究却鲜有报道。为此,本文利用微弧等离 子堆焊技术制备 Ni/硅藻土封严涂层的腐蚀磨损性 能,以满足在使用寿命周期内,可磨耗封严涂层腐蚀 环境下的工作要求。

2 材料与工艺

2.1 微弧等离子堆焊工艺

热堆焊涂层具有易施工、厚度可控,且涂层性能

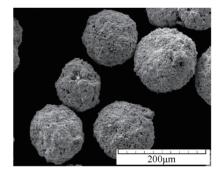
可通过改变堆焊工艺方法及参数来调整的特点[14,15]。近来发展的微束等离子堆焊弧焊接过程中熔池小、易控制,束流能量集中,对基体热影响范围小,选择合适的参数有利于涂层沉积。利用微弧等离子堆焊制备 Ni/硅藻土封严涂层,工艺参数如表 1 所示。

Table 1 Technical parameters of micro-arc plasma welding

Parameters	Tech1	Tech2	Tech3		
Voltage/V		220			
Current/A	60	40	20		
Main gas (Ar)	0.2MPa, 0.8L/min				
Carrier gas pressure (Ar) feeding flowrate	0.2MPa, 28g/s				
Welding distance/mm	45				

2.2 涂层材料

硅藻土主要由硅藻遗体组成,其化学成份主要是 SiO₂·H₂O,制备的 Ni/硅藻土可磨耗封严涂层工作温度可以达到 700~800℃。本研究采用的 Ni/硅藻土,粒度为-80~+325 目(85%),松装密度为 1.1g/cm³,流动密度为 77s/50g。图 1(a)是在扫描电镜下观察到的 Ni/硅藻土颗粒微观形貌,可清楚观察到硅藻土颗粒表面覆盖的镍颗粒。图 1(b)中,可以明显地观察到 Ni 的特征峰,副峰则表明镍与 SiO₂·H₂O 存在。



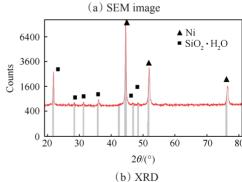


Fig. 1 Morphology and XRD spectrum of the Ni/diatomite powders

2.3 涂层性能测试

(a) 粉末与涂层表征

采用 Nano430 和 S-3700N 型扫描电镜进行粉末

和涂层的微观组织和形貌分析,利用能谱仪来对试样进行定性分析。采用 Philips X Pert Pro M型 X 射线 衍射仪对制备的粉末和涂层进行分析,使用 $Cu-K_\alpha$ 激发射线,波长 $\lambda=0.15406$ nm,电压 40kV,电流 30mA,扫描角度范围为 $20\sim90^\circ$,扫描步长 0.02° 。

(b) 涂层的结合强度

拉伸试验采用的粘接剂为美国产普莱克斯固体 胶片,有效结合强度超过90MPa,且对金属和陶瓷均 具有很好的粘接特性。与传统结合强度测试相比 较,该胶片可避免流体胶渗入涂层而影响涂层强 度。实验中,将胶片按压于涂层试样和对偶件结合 面,经0.5MPa,180℃固化3h后,采用拉伸法在JDL-50kN型万能电子拉力机上测量涂层结合强度。

(c)摩擦磨损实验

封严涂层的摩擦学试验 MMW-1A 立式万能摩擦磨损试验机上进行(见表 2)。涂层摩擦系数与磨损率测试条件为:摩擦载荷 150N,转速 120r/min,经60min连续测试采样后计算平均值。试样试验前后皆先用酒精擦拭,超声波清洗仪清洗,用 TG328A 型分析天平称重得到质量 m_1 ,磨损后,立即把试块擦干,然后放在烘干箱中烘干,烘干后放在分析天平上称重得到 m_2 。则试样的磨损失重 $\Delta m = m_1 - m_2$ 。

摩擦的环境分别为干摩擦环境、中性盐环境选用3.5wt.%NaCl溶液环境,以及调配PH为5的酸溶液环境。

Table 2 Parameters of MMW-1A tribology tester

Parameters	Value		
Solution type	3.5wt.%NaCl aqueous solution; Acid solution (PH=5)		
$Temperature/^{\circ}\!$	30		
Friction pair	Single ball friction pair, Si ₃ N ₄		
Load/N	150		
Rotation rate/(r/min)	120		
Time/min	60		

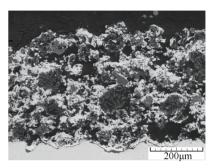
(d) 涂层的电化学特性实验

电化学试验采用 PAR4000 电化学综合测试系统测试 Ni/硅藻土可磨耗封严层的极化曲线。采用传统的三电极体系,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极。动电位稳态极化曲线测试采用电位控制法,电位扫描速率为 1mV/s。交流阻抗测试频率范围为 100kHz~10MHz,激励信号为幅值±10mV的交流正弦波,在自腐蚀电位下测试:选择 3.5wt% NaCl溶液, PH=5 的酸溶液。

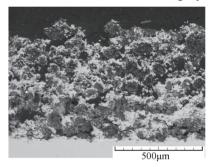
3 结果与讨论

3.1 微弧等离子堆焊 Ni/硅藻土封严涂层的微观结构

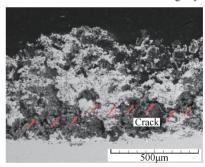
图 2 为微弧等离子堆焊 Ni/硅藻土封严涂层的微观结构。图 2(a),(b),(c)为涂层的垂直剖面图。



(a) Micro-structure of Ni/diatomite coatings by tech1



(b) Micro-structure of Ni/diatomite coatings by tech2



(c) Micro-structure of Ni/diatomite coatings by tech3

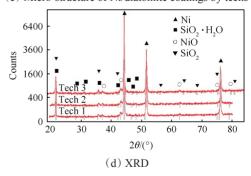


Fig. 2 Cross-section micro-structure and XRD spectrum of micro-plasma welding Ni/diatomite coatings

图 2(a)中涂层孔隙率较大,主要原因在于硅藻 土松散、质轻、多孔、吸水性和渗透性强的特性,使得 涂层颗粒结合较为松散,孔隙率较大。涂层表面存 在的部分凹坑,主要是由于在沉积过程中,Ni/硅藻土 喷出后,在飞行过程中温度降低,颗粒的硬度增加, 沉积在未完全凝固的涂层表面而成。图 2(b)为工艺 2制备的Ni/硅藻土封严涂层的SEM形貌,涂层与基 体的分界并不明显,且涂层内部分布均匀。图 2(c) 为工艺3制备的Ni/硅藻土封严涂层的垂直截面图。 可以看出,SEM形貌中,灰色部分为硅藻土,白色为 Ni 粒子,涂层的沉积过程呈堆叠生长。而且由于工 艺过程中电流较低(20A)的影响,涂层内部出现了贯 穿性裂纹。图 2(d)为三种工艺涂层的 XRD 图谱,其 中(44.5°),(51.6°),(76.3°)峰值显示为Ni元素的特 征衍射峰,(21.8°)峰值是SiO2和SiO2·H2O特征衍射 峰,说明 Ni/硅藻土主要成分元素是镍和 SiO₂(SiO₂· H₂O)。与图 1(b)对比可看出,由于高温作用,部分 SiO2·H2O在涂层沉积过程中会转化成SiO2。同时,由 于涂层在沉积过程中存在氧化作用,部分Ni粒子表 面被氧化,涂层中还存在少量的氧化(NiO)。因此,涂 层的沉积过程受到工艺的影响,当电流过大时,沉积 的涂层质量较好,但由于等离子流焓高,涂层内部受 到高温氧化、分解严重,相反电流过低,涂层氧化分 解少,但涂层中会存在裂纹,而影响涂层的机械性能。

3.2 微弧等离子堆焊 Ni/硅藻土封严涂层的结合强度

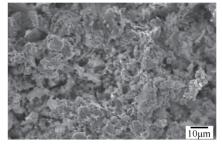
微弧等离子堆焊制备 Ni/硅藻土封严涂层呈堆叠结构,其粘结层厚度约 0.3mm,组织均匀,起到缓和应力、提高涂层结合强度的作用。根据制备涂层的特点测量出工艺 3 制备涂层的结合强度及断裂位置,如表 3 所示。表 3 中,涂层与基体的结合强度平均为8.78MPa,均断裂于涂层内部,表明沉积过程中,由于等离子焰流速度低,半熔化粒子获得的沉积冲击能量小。

图 3 为微弧等离子堆焊 Ni/硅藻土封严涂层在拉伸作用下表现出的不同尺度的断裂界面。图 3(a)显示,涂覆于 Ni/硅藻土封严涂层表面的固体胶未渗入涂层内部,因此拉伸强度可以表征涂层与基体之间的结合强度。图 3(b)为涂层在拉应力作用下的断裂面 SEM 形貌,涂层呈脆性剥落断裂。在拉伸应力作用下,在半熔化粒子边界以及孔隙产生应力集中,随之产生微裂纹,进而逐渐沿着应力集中梯度进行扩

展,直至涂层断裂;而且在断裂表面上存在独立的硅藻土损伤残余颗粒。由此表明,在拉伸作用下,Ni/硅藻土封严涂层的断裂模式表现为以扁平化粒子边缘为主,沿着孔隙梯度方向集中,并在应力集中部位导致硅藻土粒子内部断裂的脆性断裂。



(a) ×100



 $(b) \times 1000$

Fig. 3 Micro-structure of fracture surface for the coatings at tensile stress (tech3)

3.3 微弧等离子堆焊 Ni/硅藻土封严涂层的摩擦性能

涂层的摩擦学特性如图 4 所示。在 3.5wt.% NaCl 盐溶液中,采用球盘摩擦副的参数见表 2,当摩擦载荷 150N,转速 120r/min,时间 60min,涂层表面在摩擦过程中,温升达到 125~150℃。经过 60min摩擦实验后,涂层表面均被磨耗(图 5(a),(b)),并在试样表面形成环形沟槽。

图 4(a)显示,在 3.5wt.% NaCl 盐溶液中,微弧等离子堆焊沉积 Ni/硅藻土封严涂层的摩擦系数分别为 0.4536~0.524;而在 PH=5 的酸溶液条件下, Ni/硅藻土封严涂层的摩擦系数分别为 0.5099~0.6136。而且显示出,当堆焊电流为 40A 时,在酸性条件与盐溶液中具有较为稳定的摩擦系数。

由两种溶液中的磨损率发现,在酸性溶液中,Ni/硅藻土封严涂层试样的磨损更剧烈(图 4(b))。图中

Table 3 Tensile strength of micro-plasma welding deposited Ni/diatomite coatings

No.	Tensile strength/MPa	Fracture location	Strength model	Mean tensile strength/MPa
Tech3	8.85,8.86,8.49,8.95, 5.49*	Internal coatings	Cohesive strength	≥8.78 Note:* is the invalid data for fracture surface located in the solid glue

显示,在酸性液体中,Ni/硅藻土封严涂层具有腐蚀磨损作用,且随堆焊电流的减小,涂层的磨损率逐渐增加,并在20A时涂层的磨损率达到19.467%;而在中性盐溶液中,随着摩擦系数的增加,当堆焊电流为40A时,Ni/硅藻土封严涂层的磨损率会增大到16.354wt.‰。结合涂层的应用特点可知,当工艺2时(堆焊电流为40A),微弧等离子堆焊制备的Ni/硅藻土封严涂层在酸环境和盐环境下的摩擦系数和磨损率都比较平稳,分别达到0.524,16.354wt.‰和0.5099,17.317wt.‰。

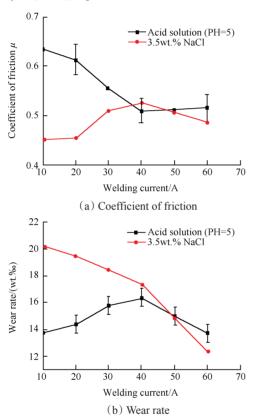


Fig. 4 Friction coefficient and wear rate for micro-plasma welding deposited Ni/diatomite coatings

3.4 微弧等离子堆焊 Ni/硅藻土封严涂层的摩擦机制

图 5 为采用工艺 2 (堆焊电流 40A) 沉积 Ni/硅藻 土封严涂层的在不同环境下的磨损表面。由图 5 (a),(b)可以看出,在 3.5wt.% NaCl 溶液中进行摩擦 实验时,Ni/硅藻土封严涂层耐磨减摩性能相对较好, 涂层在试验周期内发生了全面磨耗;而酸性环境对 涂层的寿命影响较大,在摩擦磨损后,不仅 Ni/硅藻土 封严涂层被全部磨耗,而且基体也被磨损破坏。

结合图 5(c),(d)可以发现,在两种环境中,在 150N摩擦载荷工作周期内,涂层内部损伤大,使得涂 层摩擦系数增大(干摩擦状态摩擦系数 0.385)且在酸 性环境更为明显。研究表明,在两种环境中,由于孔 隙的存在加剧了涂层中镍的发生氧化反应,生成金属氧化物,使得金属氧化物不断增多,因而加剧了涂层的损伤速度,且在酸环境更为明显。

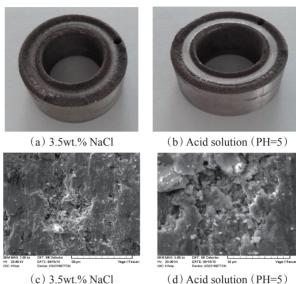


Fig. 5 Worn surface analyses of micro-plasma welding deposited Ni/Diatomite coatings (tech2)

3.5 微弧等离子堆焊 Ni/硅藻土封严涂层的电化学 特性

图 6 为 微弧 等 离 子 堆 焊 Ni/硅 藻 土 封 严 涂 层 在 3.5wt.%NaCl 溶 液 与酸性溶 液 (PH=5)中的 极 化 曲线。在 3.5wt.%NaCl 溶 液 中 (图 6(a)),当 堆 焊 电流为 20A,40A,60A 时,涂层的 极 化 电 位 分 别 为 -301mV,-392mV 和 -415mV。在腐蚀过程中,涂层内部形成大量的金属镍离子 Ni²*,在浓度梯度的作用下 Ni²*向外迁移与涂层表面阴极反应生成的 OH 结合生成氢氧化物,涂层表面粗糙,部分腐蚀产物会在表面吸附。涂层内部孔隙的存在为涂层表层的盐雾渗透提供了通道,涂层内外构成宏观腐蚀电池,促使涂层内部金属连接相腐蚀加剧[16]。

图 6(b)为 PH=5 酸环境中, Ni/硅藻土封严涂层的极化曲线, 其中平衡电位均比盐环境下涂层的平衡电位低, 且当堆焊电流为 20A, 40A, 60A时, 平衡电位分别为-695mV, -708mV和-600mV, 且在 60A时, 极化电位最大。这说明微弧等离子堆焊沉积的 Ni/硅藻土封严涂层在酸性环境中容易发生腐蚀磨损。显示, Ni/硅藻土封严涂层在酸溶液中的保护能力取决于 H*的浓度和封严涂层的孔隙率, H*的浓度和封严涂层的孔隙率越大, H*的浓度与腐蚀速率近似成正比; 在酸性环境下, 受到酸性腐蚀影响, 可磨耗 Ni/硅藻土封严涂层的抗腐蚀磨损能力较低, 因而在使用过程中, 必须降低酸性附加剂的含量。

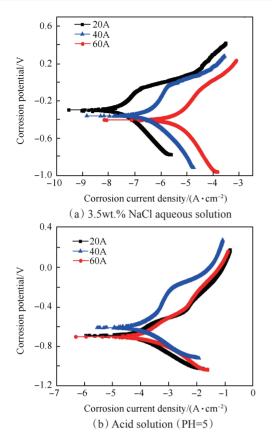


Fig. 6 Electrochemical polarization curve of micro-plasma welding deposited Ni/Diatomite coatings

4 结 论

利用微弧等离子堆焊技术制备 Ni/硅藻土封严涂层时,研究发现微弧等离子堆焊的工艺参(堆焊电流)对涂层的组织性能的影响大。

- (1)Ni/硅藻土封严涂层呈层状堆叠结构,内部孔隙率高,有利于Ni/硅藻土封严涂层的自磨耗。涂层的内聚强度平均达到8.78MPa,在拉伸应力作用下表现为以扁平化粒子边缘为主的沿着孔隙率方向的应力集中的脆性断裂,以及在应力集中部位导致硅藻土粒子内部的穿晶断裂。
- (2)Ni/硅藻土封严涂层在不同环境下的摩擦磨损性能结果表明堆焊电流为40A时,微弧等离子堆焊制备的Ni/硅藻土封严涂层在酸环境和盐环境中的摩擦系数和磨损率比较平稳,分别达到0.524,16.354wt.‰和0.5099,17.317wt.‰。
- (3)微弧等离子堆焊沉积 Ni/硅藻土可磨耗封严涂层的抗酸性环境的腐蚀能力较低,涂层内部的孔隙为腐蚀渗透提供了通道,平衡电位达到-708mV。

参考文献:

[1] 张俊红,鲁 鑫,何振鹏,等. 航空发动机可磨耗封 严涂层技术研究及性能评价[J]. 材料工程,2016,4: 94-109.

- [2] Liu Wei, Zhou Kui, Du Lingzhong, et al. Frictional Wear Resistance and Erosion Resistance of Abradable Seal Coating[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2012, 4(4): 34-41.
- [3] Stringern J, Marshell M B. High Speed Wear Testing of Abradable Coatings [J]. Wear, 2012, (294-295): 257-263.
- [4] 曹 茜, 李其连, 叶卫平, 等. 等离子喷涂 NiCrAlYSi 基 封严涂层的性能研究[J]. 热喷涂技术, 2014, 3: 35-39.
- [5] 徐 娜,张春智,栾胜家,等.NiCrAl/Diatomite可磨耗封严涂层摩擦磨损性能研究[C].洛阳:第十六届国际热喷涂研讨会(ITSS'2013)暨第十七届全国热喷涂年会(CNTSC'2013)论文集,2013:16-20.
- [6] 刘 慧, 马寒岩, 赵延春, 等. 镍铬铝-硅藻土可磨耗封 严涂层的热稳定性[J]. 焊接技术, 2011, (3): 13-15.
- [7] Sveja E, Robert M, Daniel M, et al. Failure Mechanisms of Magnesia Alumina Spinel Abradable Coatings under Thermal Cyclic Loading [J]. Journal of the European Ceramics Society, 2013, 33: 3335-3343.
- [8] 薛伟海,高禩洋,段德莉,等.高速刮擦下Ni-G封严涂层与Ti6Al4V叶片间的材料转移行为[J].中国表面工程,2014,10:65-72.
- [9] 邢丕臣, 刘建明, 王志伟, 等. 可磨耗封严涂层抗中性 盐雾腐蚀性能研究[J]. 热喷涂技术, 2015, 12: 35-41.
- [10] 于方丽,白 宇,吴秀英,等.等离子喷涂镍基可磨耗封严涂层抗腐蚀及耐磨性能分析[J]. 无机材料学报,2016,31(7):687-693.
- [11] 许存官, 杜令忠, 张伟刚. Ni/石墨封严涂层的盐雾腐 蚀研究[J]. 航空材料学报, 2010, 30(4): 53-58.
- [12] 杨晓军,许诺然,刘智刚. 污染物沉积和热障涂层脱落对气膜冷却效率影响的数值研究[J]. 推进技术,2013,34(10):1362-1368. (YANG Xiao-jun, XU Nuo-ran, LIU Zhi-gang, Effects of Deposition and Thermal Barrier Coating Spallation on Film Cooling Effectiveness: a Numerical Study[J]. Journal of Propulsion Technology, 2013,34(10):1362-1368.)
- [13] 朱向哲, 袁惠群, 李 东. 摩擦热效应对航空发动机高压转子系统碰摩响应的影响[J]. 推进技术, 2010, 31(3): 366-271. (ZHU Xiang-zhe, YUAN Hui-qun, LI Dong. Friction Thermal Effect on Rubbing Response of a High Pressure Rotor System[J]. Journal of Propulsion Technology, 2010, 31(3): 366-271.)
- [14] 邓德伟,陈 蕊,张洪潮. 等离子堆焊技术的现状及 发展趋势[J]. 机械工程学报,2013,49(7):106-111.
- [15] Yang L J. Plasma Surface Hardening of ASSAB 760
 Steel Specimens with Taguchi Optimization of the Processing Parameters [J]. Journal of Materials Processing
 Technology, 2001, (113): 521-526.
- [16] 张 峰, 黄传兵, 兰 昊, 等. TiAl/BN 复合封严涂层的耐腐蚀性能研究[J]. 热喷涂技术, 2014, 12: 23-27. (编辑:张荣莉)