

·材 料·

## 不同热喷涂技术对铁基非晶涂层的电化 学腐蚀性能的影响

欧阳晟<sup>1</sup>, 储志强<sup>1</sup>, 陈德强<sup>2</sup>, 解路<sup>3</sup>, 王跃明<sup>4</sup>

(1. 湖南省冶金材料研究院有限责任公司, 湖南长沙 410014; 2. 河南科技大学高端轴承摩擦学技术与应用  
国家地方联合工程实验室, 河南洛阳 471023; 3. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083;  
4. 湖南科技大学新能源储存与转换先进材料湖南省重点实验室, 湖南湘潭 411201)

摘要: 文章分别采用等离子喷涂、超音速火焰喷涂、爆炸喷涂制备了铁基非晶涂层。研究了不同  
喷涂技术制备铁基非晶涂层的显微结构和电学腐蚀性能, 探讨了喷涂技术类型对电学腐蚀机  
理的影响。结果显示, 三种热喷涂技术制备铁基非晶涂层的非晶含量分别为 78.23%、85.41%、  
89.58%。其中, 爆炸喷涂制备的铁基非晶涂层拥有最优的抗腐蚀性能。不同喷涂技术所制备的涂  
层孔隙率和非晶含量存在较大差异, 进而影响了电学腐蚀机理和抗腐蚀性能。

关键词: 等离子喷涂; 超音速火焰喷涂; 爆炸喷涂; 铁基非晶涂层; 电学腐蚀

中图分类号: TG139+.8 文献标识码: A 文章编号: 1003-5540(2020)04-0041-06

非晶合金具有短程有序、长程无序、无晶界、无位错等结构特性, 因而在宏观上展示出了非常高的强度、硬度和优良的耐腐蚀性能<sup>[1-5]</sup>。大量研究者尝试将非晶合金应用于工业领域, 但是, 由于非晶合金存在室温脆性和尺寸限制这两个缺点, 因而块体非晶合金的应用一直难以大规模实现和拓展<sup>[6]</sup>。近年来, 研究者们尝试在各种不同基体表面制备非晶涂层以代替块体非晶合金。非晶涂层, 既能赋予基体高硬度、优良耐磨和耐腐蚀性能, 又能克服室温脆性和尺寸限制, 因此, 非晶涂层成为当下极具潜力的新材料。由于铁基非晶涂层相对其它体系成本最低, 所以在规模化应用方面具有巨大的市场前景。

当前, 热喷涂技术经常被用来制备铁基非晶涂层, 尤其是等离子喷涂和超音速火焰喷涂。Kumar 等人<sup>[7]</sup>采用等离子喷涂技术制备了 FeCrBSiC 非晶/纳米晶复合涂层, 研究了等离子功率对涂层形貌和

非晶含量的影响。Ji fu Zhang 等人<sup>[8]</sup>通过超音速火焰喷涂技术制备了 FeCrMnWMoSi 非晶涂层, 结果显示, 该涂层显示出了较低的孔隙率和优越的抗电学腐蚀性能。Chun yue Zhang 等人<sup>[9]</sup>采用等离子喷涂制备了铁基非晶涂层, 并优化了工艺参数, 改善了涂层微观结构。Yang yang Zhou 等人<sup>[10]</sup>采用超音速等离子喷涂技术制备了 FeCrMoCBY 非晶涂层, 研究了氩气流量和喷涂功率对涂层显微结构和非晶含量的影响。Lei Qiao 等人<sup>[11]</sup>通过超音速火焰喷涂制备了 FeCrBSiCS 非晶涂层, 研究了喷涂过程、涂层显微结构、耐腐蚀性能三者时间的对应关系。而关于爆炸喷涂制备非晶涂层的文献则非常少。Zhou Zheng 等人<sup>[12]</sup>采用爆炸喷涂制备了 Fe<sub>48</sub>Cr<sub>15</sub>Mo<sub>14</sub>C<sub>15</sub>B<sub>6</sub>Y<sub>2</sub> 非晶涂层, 结果显示, 该涂层孔隙率低于 2%, 且非晶含量为 54%。Wu Hong 等人<sup>[13]</sup>通过爆炸喷涂制备了 Fe<sub>51.33</sub>Cr<sub>14.9</sub>Mo<sub>25.67</sub>Y<sub>3.4</sub>C<sub>3.44</sub>B<sub>1.26</sub> 非晶涂层, 分析了涂层与不锈钢基体之间的耐磨损和抗腐蚀性能差异。

当前, 不同热喷涂技术制备的非晶涂层抗电学腐蚀性能的研究还很缺乏, 尤其是爆炸喷涂技术和其它热喷涂技术的对比分析, 还有待深入探讨。

本文旨在研究等离子喷涂、超音速火焰喷涂、爆

基金项目: 湖南省自然科学基金(2016JJ5029); 湖南省军民融合产业发展专项资金(B116J1); 高端轴承摩擦学技术与应用国家地方联合工程实验室(河南科技大学)开放基金(201913); 材料表界面科学与技术湖南省重点实验室(中南林业科技大学)开放基金(KFBJM2019002)

作者简介: 欧阳晟(1969-)男, 工程师, 主要从事热喷涂技术及粉末冶金新材料研究工作。

炸喷涂这三种热喷涂技术制备的铁基非晶涂层的电化学腐蚀行为和性能。对不同热喷涂技术制备的铁基非晶涂层的 XRD 图谱、横截面形貌、电化学腐蚀行为进行了研究。探讨了涂层动电位极化曲线和腐蚀后的表面形貌。对喷涂技术类型、涂层显微结构、电化学腐蚀性能之间的对应关系做了相应分析。最终目的是为采用不同热喷涂技术制备的非晶涂层在电

化学腐蚀防护领域的应用提供理论依据和技术参考。

## 1 试验过程

三种喷涂技术所采用的原材料均为商业铁基非晶粉末(Liquid Metal Company, America)。粉末成分和含量见表 1,表面形貌如图 1 所示。

表 1 喷涂粉末的具体成分

成分	Mo	Cr	C	Si	B	Ni	Y	Mn	Cu	Fe
含量	18	16	2.62	1.63	1.12	1.12	0.35	0.24	0.18	Bal.

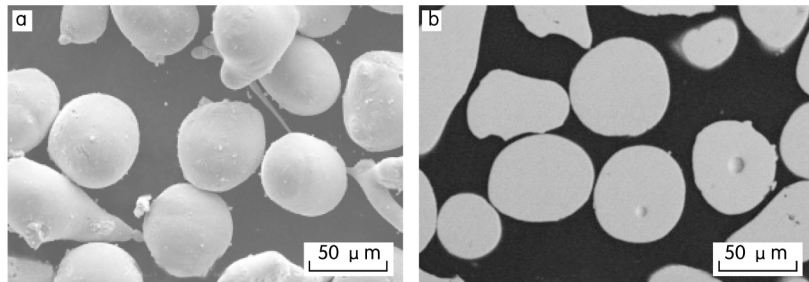


图 1 喷涂粉末的 SEM 形貌照片

a - 表面形貌; b - 截面形貌

从图 1 可以看到,粉末粒度范围是 40 ~ 75  $\mu\text{m}$ ,大部分粉末颗粒为近球形。这种粒度范围和形貌特征赋予了粉末良好的流动性,在喷涂过程中不易堵塞喷枪,因而很适合用于各种热喷涂。

喷涂基体采用 304 不锈钢,通过线切割制取 200 mm  $\times$  100 mm  $\times$  4 mm 尺寸的若干不锈钢板,接着用砂纸进行金相研磨并抛光,然后超声波清洗。在喷涂之前,每片基体都进行喷砂以粗化表面。基体表面粗糙度控制到大约  $Ra = 4 \mu\text{m}$ 。

试验分别选用 DH - 1080 等离子喷涂设备、第聂伯 - 3 型爆炸喷涂设备、DG - HVO/AF 超音速火焰喷涂设备开展 Fe 基非晶合金涂层制备,三种热喷涂技术(等离子喷涂、超音速火焰喷涂、爆炸喷涂)的具体工艺参数分别见表 2、表 3、表 4。

采用扫描电子显微镜(SEM, FEI200, USA)来观

表 2 等离子喷涂 Fe 基非晶合金涂层工艺参数

参数	喷涂功率 /kW	氩气流量 /L $\cdot$ min $^{-1}$	氢气流量 /L $\cdot$ min $^{-1}$	送粉速率 /g $\cdot$ min $^{-1}$	喷涂距离 /mm
数值	35	50	16	45	120

表 3 超音速火焰喷涂 Fe 基非晶合金涂层工艺参数

参数	丙烷流量 /L $\cdot$ min $^{-1}$	氧气流量 /L $\cdot$ min $^{-1}$	送粉速率 /g $\cdot$ min $^{-1}$	压缩气体压力 /MPa	喷涂距离 /mm
数值	28	25	35	0.6	225

表 4 爆炸喷涂 Fe 基非晶合金涂层工艺参数

参数	氧气流量 /m $^3$ $\cdot$ h $^{-1}$	乙炔流量 /m $^3$ $\cdot$ h $^{-1}$	喷涂距离 /mm	送粉速率 /g $\cdot$ min $^{-1}$	爆炸频率 /s
数值	1.2	1.0	140	35	4

察粉末和涂层的形貌。通过 X 射线衍射仪(Rigaku D/max - 2550VB 衍射仪, Cu K $\alpha$ )来分析粉末和涂层的非晶结构,  $2\theta$  角为 20 $^\circ$  ~ 80 $^\circ$ 。采用 MDI JADE 软件计算所有涂层的非晶含量。每一种涂层均选取五个样品测试其非晶含量,并计算平均值作为该种涂层的非晶含量。采用 Image J 软件计算所有涂层的孔隙率。每个样品随机选取五张横截面的 1 000 倍数的扫描电镜照片测试孔隙率,并计算平均值作为该种涂层的孔隙率。采用电化学工作站(Zahner, 德国)来测试不锈钢基体和各种涂层的动电位极化曲线和抗腐蚀性能。测试采用三电极模式,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞(SCE)电极,工作电极为研磨抛光后的涂层。3.5% NaCl and 1 mol/L H $_2$ SO $_4$  溶液作为腐蚀介质。腐蚀测试之后的样品表面形貌采用扫描电子显微镜观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层显微结构

图 2 显示了不同热喷涂技术制备的涂层横截面

形貌。从图 2(a) 可以看到,等离子喷涂涂层中含有非常多大小不一的孔洞及微裂纹,并且可以观察到明显的典型层状结构。从图 2(b) 可以看出,该涂层的孔洞和裂纹数量相对图 2(a) 来说,有大幅度的减少,并且层状结构也逐渐减少。而图 2(c) 中,孔洞寥寥无几,几乎找不到裂纹和层状结构,意味着该涂

层的致密度非常高。因此,三种热喷涂技术制备的铁基非晶涂层致密度由高到低排列依次是:爆炸喷涂、超音速火焰喷涂、等离子喷涂。经过 Image J 软件的计算,等离子喷涂、超音速火焰喷涂、爆炸喷涂制备的三种非晶涂层的孔隙率分别为:2.3%、1.2%、0.8%。

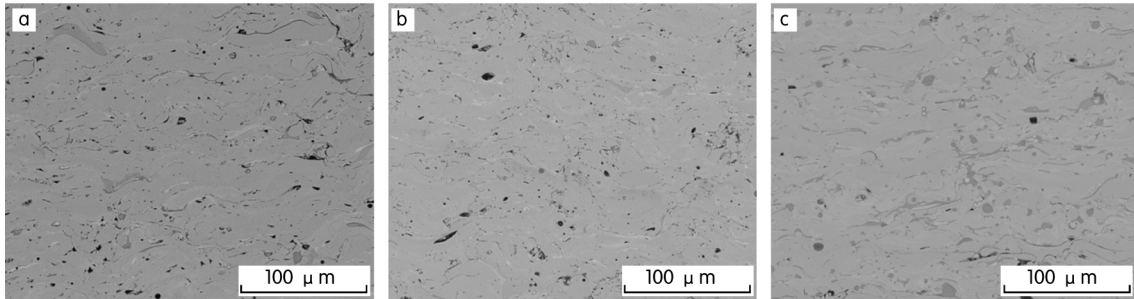


图 2 三种热喷涂技术制备的涂层横截面形貌

a - 等离子喷涂; b - 超音速火焰喷涂; c - 爆炸喷涂

图 3 展示了喷涂粉末和三种铁基非晶涂层的 XRD 图谱。从图 3 可以看出,喷涂粉末和涂层均显示了漫散射峰,意味着粉末和涂层主要相结构为非晶。但是,等离子喷涂和超音速火焰喷涂制备的铁基非晶涂层衍射峰中可以看到少量明显的尖锐峰,表明晶相的存在。通过 PDF 卡片检索,尖锐峰代表的物相为  $\alpha$ -Fe 固溶体和一些碳化物。经过 MDI JADE 软件的计算,三种涂层非晶含量分别为 73.42%、80.16%、89.71%。三种热喷涂技术制备的非晶涂层均含有晶相,主要归结于热喷涂的沉积机理。热喷涂主要利用大量热能来熔化或熔融粉末粒子,并使其撞击基体表面,沉积形成涂层,因此,粉末粒子在形成涂层的过程中携带了大量的热量,这些热量对已经形成的涂层具有较大的热冲击,导致涂层内部非晶结构产生部分晶化。而爆炸喷涂制备的铁基非晶涂层非晶含量最高,应该解释为,爆炸喷

涂是一种脉冲式喷涂,相对等离子喷涂和超音速火焰喷涂这两种持续性喷涂类型来说,可以大幅减少对基体的热冲击,进而减少非晶的晶化。

2.2 不锈钢和铁基非晶涂层的电化学腐蚀行为和性能

图 4 显示了不锈钢基体及三种涂层在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线。经过开路电位测试,不锈钢基体和三种涂层的腐蚀电位分别为 112 mV、284 mV、317 mV、361 mV。腐蚀电位反映了该样品的腐蚀倾向,越高的腐蚀电位则表明涂层腐蚀过程进行的难度越大,也就是该涂层的抗腐蚀性越强。因此,很明显,铁基非晶涂层的腐蚀倾向远小于不锈钢基体,三种涂层的抗电化学腐蚀能力由强到弱依次为:爆炸喷涂、超音速火焰喷涂、等离子喷

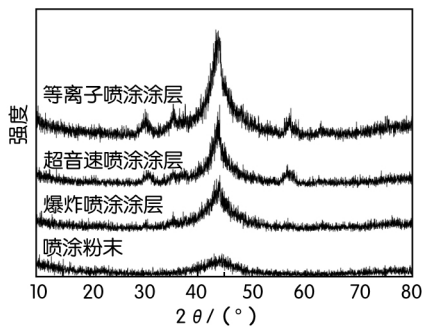


图 3 喷涂粉末及三种热喷涂技术制备的涂层 XRD 图谱

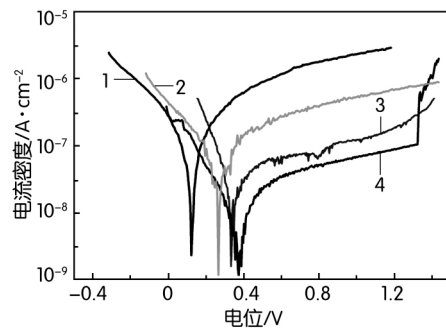


图 4 在 3.5% NaCl 腐蚀液中的不锈钢基体和三种涂层的动电位极化曲线

1 - 不锈钢基体; 2 - 等离子喷涂非晶涂层;  
3 - 超音速火焰喷涂非晶涂层; 4 - 爆炸喷涂非晶涂层

涂。另外,从图中可以看到,超音速火焰喷涂和爆炸喷涂制备的铁基非晶涂层比不锈钢基体和等离子喷涂涂层具有更明显和更宽的钝化区,表明前两者比不锈钢和等离子喷涂非晶涂层的钝化膜更稳定。而且在三种涂层中,爆炸喷涂获得的涂层展示出了最优的抗腐蚀性能,钝化膜最稳定。结合非晶含量、孔隙率及以上结论,可以推断,非晶含量增加和孔隙率降低是提高热喷涂铁基非晶涂层抗电学腐蚀性能的两个关键因素。影响机理可以解释为,腐蚀的发生和扩散通常借助于晶界、空位、位错等晶体缺陷<sup>[14]</sup>,而非晶结构不存在这些晶体缺陷,因此,涂层非晶含量越高,抗腐蚀性能越强。另外,腐蚀还能轻易地通过孔洞和微裂纹侵蚀涂层内部,造成涂层失效,所以孔隙率越低,涂层抗腐蚀性能也越强。在三种热喷涂技术中,爆炸喷涂非晶涂层的非晶含量最高、孔隙率最低,因此,拥有最强的抗电学腐蚀

性能。

图 5 展示了不锈钢和三种涂层腐蚀后的扫描电镜形貌。从图 5(a)、5(b) 可以看到,不锈钢和等离子涂层的腐蚀面呈现很多腐蚀坑。众所周知,3.5% NaCl 溶液对铁基合金的腐蚀主要依靠氯离子的局部集中侵蚀<sup>[15]</sup>,当样品内部具有大量晶界、孔洞和微裂纹时,氯离子将优先侵蚀这些微区,因而形成了一个的腐蚀坑。因此,非晶含量越高、孔隙率越低,则腐蚀坑越少。从图 5(c)、5(d) 可以看到,超音速火焰喷涂和爆炸喷涂获得的涂层腐蚀面非常光滑,腐蚀坑数量少且尺寸较小,表明这两种技术制备的非晶涂层承受的侵蚀很轻微。另外,从图 5(c) 中可以看到,该涂层腐蚀面上存在一些腐蚀产物,而图 5(d) 所展示的涂层腐蚀面却没有腐蚀产物,意味着爆炸喷涂非晶涂层的抗电学腐蚀能力比超音速火焰喷涂非晶涂层更胜一筹。

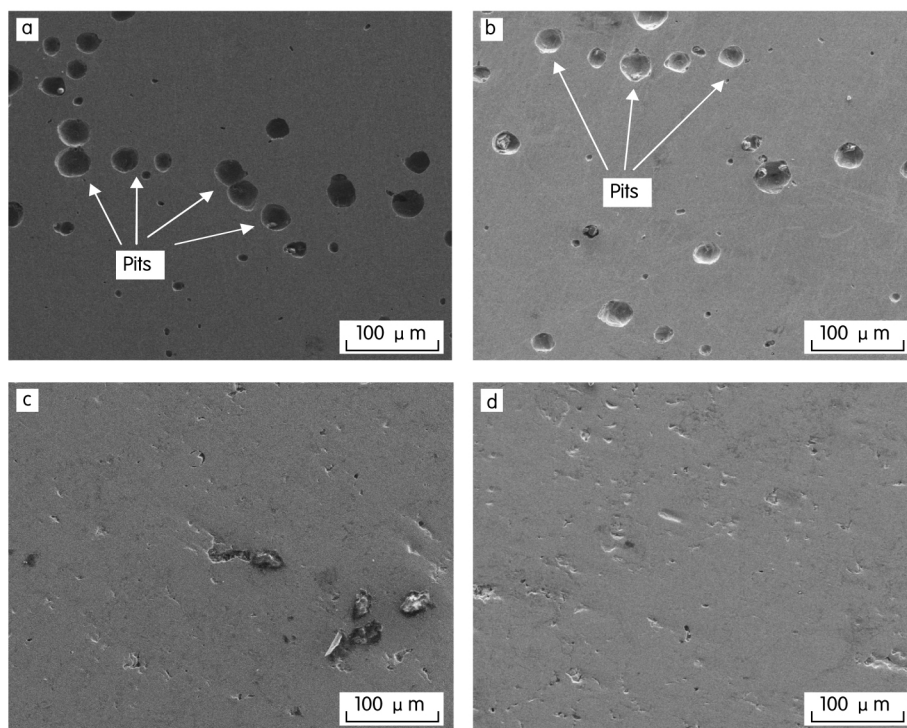


图 5 不锈钢基体和三种涂层的腐蚀面形貌

a - 不锈钢; b - 等离子喷涂; c - 超音速火焰喷涂; d - 爆炸喷涂

### 3 结 论

1. 不锈钢基体及三种热喷涂技术制备的铁基非晶涂层腐蚀电位分别为 112 mV、284 mV、317 mV、361 mV,意味着非晶涂层抗电学腐蚀性能远强于不锈钢,因而对不锈钢基体具有很好的防护能力。

并且爆炸喷涂在三种热喷涂技术中,制备的铁基非晶涂层具有最强的抗腐蚀性能。

2. 不锈钢和等离子喷涂涂层腐蚀面呈现大量的腐蚀坑,而超音速火焰喷涂和爆炸喷涂涂层很少,说明后两者耐氯离子侵蚀能力更强。另外爆炸喷涂涂层腐蚀面没有发现腐蚀产物,说明其对氯离子的抵

抗能力最优。

3. 热喷涂铁基非晶涂层遭受电化学腐蚀并失效的过程主要由非晶含量和孔隙率所影响,而这两者的最关键影响因素是热喷涂技术类型。其中,爆炸喷涂涂层拥有最高非晶含量和最低孔隙率,因此在非晶涂层抗电化学腐蚀领域具有巨大的研究价值和市场前景。

#### 参考文献:

- [1] Qiao J H ,Jin X ,Qin J H ,et al. A super-hard superhydrophobic Fe-based amorphous alloy coating[J]. Surface and Coatings Technology 2018 ,334: 286 – 291.
- [2] Luo Q ,Sun Y J ,Jiao J ,et al. Formation and tribological behavior of AC-HVAF-sprayed nonferromagnetic Fe-based amorphous coatings [J]. Surface and Coatings Technology 2018 ,334: 253 – 260.
- [3] Lou B S ,Yang Y C ,Lee J W ,et al. Biocompatibility and mechanical property evaluation of Zr – Ti – Fe based ternary thin film metallic glasses [J]. Surface and Coatings Technology ,2017 ,320: 512 – 519.
- [4] Zhang S D ,Zhang W L ,Wang S G ,et al. Characterisation of three-dimensional porosity in an Fe-based amorphous coating and its correlation with corrosion behaviour [J]. Corrosion Science ,2015 ,93: 211 – 221.
- [5] Wang Y ,Xing Z Z ,Luo Q ,et al. Corrosion and erosion-corrosion behaviour of activated combustion high-velocity air fuel sprayed Fe-based amorphous coatings in chloride-containing solutions [J]. Corrosion Science 2015 ,98: 339 – 353.
- [6] Ai P W ,Tao Z ,Wang J Q. Formation and properties of Ni-based amorphous metallic coating [J]. Materials Transactions ,2005 ,46 ( 5 ) : 1 010 – 1 015.
- [7] Kumar A ,Kumar R ,Bijalwan P , et al. Fe-based amorphous/nanocrystalline composite coating by plasma spraying: Effect of heat input on morphology , phase evolution and mechanical properties [J]. Journal of Alloys and Compounds 2019 ,771: 827 – 837.
- [8] Zhang J ,Liu M ,Song J ,et al. Microstructure and corrosion behavior of Fe-based amorphous coating prepared by HVOF [J]. Journal of Alloys and Compounds 2017 ,721: 506 – 511.
- [9] Zhang C ,Chu Z ,Wei F ,et al. Optimizing process and the properties of the sprayed Fe-based metallic glassy coating by plasma spraying [J]. Surface and Coatings Technology 2017 ,319: 1 – 5.
- [10] Zhou Y Y ,Ma G Z ,Wang H D , et al. Fabrication and characterization of supersonic plasma sprayed Fe-based amorphous metallic coatings [J]. Materials & Design 2016 ,110: 332 – 339.
- [11] Qiao L ,Wu Y ,Hong S , et al. Relationships between spray parameters , microstructures and ultrasonic cavitation erosion behavior of HVOF sprayed Fe-based amorphous/nanocrystalline coatings [J]. Ultrason Sonochem 2017 ,39: 39 – 46.
- [12] Zhou Z ,Wang L ,Wang F C ,et al. Formation and corrosion behavior of Fe-based amorphous metallic coatings prepared by detonation gun spraying [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China , 2009 ,19: 634 – 638.
- [13] Wu H ,Lan X D ,Liu Y ,et al. Fabrication ,tribological and corrosion behaviors of detonation gun sprayed Fe-based metallic glass coating [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China ,2016 ,26 ( 6 ) : 1 629 – 1 637.
- [14] Koga G Y ,Nogueira R P ,Roche V ,et al. Corrosion properties of Fe – Cr – Nb – B amorphous alloys and coatings [J]. Surface and Coatings Technology 2014 ,254: 238 – 243.
- [15] Li Z ,Zhang C ,Liu L. Wear behavior and corrosion properties of Fe-based thin film metallic glasses [J]. Journal of Alloys and Compounds 2015 ,650: 127 – 135.

收稿日期: 2020 – 06 – 28

## Effects of Different Spray Techniques on Electrochemical Corrosion Resistance of Iron-based Amorphous Coatings

OUYANG Sheng<sup>1</sup> ,CHU Zhi-qiang<sup>1</sup> ,CHEN De-qiang<sup>2</sup> ,XIE Lu<sup>3</sup> ,WANG Yue-ming<sup>4</sup>

( 1. Hunan Metallurgy Material Institute Co. Ltd. ,Changsha 410014 ,China;

2. National United Engineering Laboratory for Advanced Bearing Tribology Henan University of Science and Technology Luoyang 471023 ,China; 3. State Key Laboratory of Powder Metallurgy ,Central South University ,

Changsha 410083 ,China; 4. Hunan Provincial Key Laboratory of Advanced Materials for New Energy Storage and Conversion Hunan University of Science and Technology Xiangtan 411201 ,China)

**Abstract:** Plasma spray ( PS ) ,high velocity oxy-fuel spray ( HVOF ) and detonation spray ( DS ) techniques were applied to fabricate iron-based ( Fe-based ) amorphous coatings. Microstructure and electrochemical corrosion resistance of the coatings were examined ,and the effects of different spray techniques on corrosion resistance were

discussed. The results showed the coatings made by PS ,HVOF and DS exhibited high amorphous content of 78. 23% ,85. 41% and 89. 58% , respectively. The DS coating obtained the best corrosion resistance among the three coatings. Different spray techniques affected coating porosity and the amorphous content which both affect the corrosion resistance.

**Key words:** plasma spray; high velocity oxy-fuel spray; detonation spray; iron-based amorphous coating; corrosion resistance

( 上接第 31 页)

## Brief Introduction of Production Process of Ethylene Glycol Antimony

LIU Yi-fan ,TAN Xian-bo ,ZHAO Gong-ye

( *Hsikwang Shan Twinkling Star Co. ,Ltd Lengshuijiang 417500 ,China* )

**Abstract:** In order to develop deep processing antimony products and expand the application of antimony , Hsikwangshan Twinkling Star Co. ,Ltd develops ethylene glycol antimony products by itself. It successfully researches and develops the wet process with an annual output of 2 000 tons of ethylene glycol antimony. This paper introduces the technical principle ,technological process ,main technical conditions and parameters ,as well as product quality , economic and technical indicators of the production process of ethylene glycol antimony.

**Key words:** ethylene glycol antimony; purification reflect; crystallization; dry; ratio of liquid-solid

( 上接第 34 页)

[2] 曲胜利 李天刚 董准勤 等. 富氧底吹熔炼生产实践及底吹设计改进探讨[J]. 中国有色冶金 2012 2( 1) : 10 - 12.

[3] 冯双杰. 氧气底吹熔炼炉的设计计算[J]. 世界有色金属 ,

2014 ( 10) : 46 - 47.

[4] 张和平. 底吹还原炉的设计[J]. 中国有色冶金 2012 41( 1) : 38 - 39.

收稿日期: 2020 - 05 - 04

## Emergency Treatment of the Weak Part of Bottom Blown Converter

LI Yan-li ,CHANG Hai-feng ,LI Meng-ke ,ZHANG Yong

( *Henan Yuguang Gold and Lead Co. ,Ltd. Jiyuan 459000 ,China* )

**Abstract:** The lead outlet ,slag outlet ,smoke outlet ,charge outlet and oxygen lance of the bottom blowing furnace in lead smelting are easy to appear problems ,temporary emergency treatment is adopted to restore its normal operation , and necessary improvement is made by overhauling ,to avoid the failure of the furnace due to problems in the weak area.

**Key words:** bottom blowing furnace; emergency treatment; weak area; stop furnace