

Ni/石墨封严涂层的盐雾腐蚀研究

许存官^{1,2}, 杜令忠², 张伟刚², 杨滨¹, 王璐³, 李纪³

(1. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京, 100083; 2. 中国科学院过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190; 3. 沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司, 沈阳 110043)

摘要: 采用热喷涂技术制备了 Ni/Al/Ni 石墨系统封严涂层, 研究了涂层在盐雾环境中的腐蚀性能。结果表明: Ni/石墨涂层在 5% NaCl 饱和氧溶液中(质量分数, 下同)的腐蚀电位为 -382.3 mV , 在去氧溶液中的腐蚀电位为 -848.2 mV 。Ni/石墨面层经盐雾腐蚀后, 腐蚀产物主要为无定形 $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 腐蚀导致涂层表面石墨掉落, 涂层腐蚀失重与腐蚀时间遵循幂指数函数。在腐蚀初始阶段, 涂层的结合强度变化不大, 但是经过 480h 的腐蚀后, 涂层的结合强度明显下降, 960h 时结合强度与初始值相比下降 30% 左右。腐蚀机理研究表明, 由于 Ni/石墨涂层内部存在孔隙, 腐蚀介质沿着孔隙通道向内渗透。孔隙中充满腐蚀介质后涂层内外溶液交换困难, 在涂层的表面和内部形成宏观腐蚀电池, 加速了涂层内部金属相的腐蚀。

关键词: Ni/石墨; 封严涂层; 盐雾腐蚀; 热喷涂; 结合强度

DOI 10.3969/j.issn.1005-5053.2010.4.011

中图分类号: TG172

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2010)04-0053-06

为提高航空发动机的推力, 降低油耗, 需要对压气机、涡轮机等转动部件气路进行间隙控制。热喷涂封严涂层是实现气路封严的关键材料^[1,2], 封严涂层通常由一定比例的金属相和具有自润滑作用的非金属相组成。对可磨耗封严涂层材料的制备工艺及其常规服役条件下的性能, 国内外已经做了较为充分的研究^[3~7], 而针对可磨耗封严涂层在海洋气候条件下的性能研究尚十分薄弱, 制约了封严涂层在飞机发动机上的推广使用。为了提高封严涂层的可磨耗性, 涂层中含有较多孔隙, 但这些孔隙可能作为腐蚀介质的渗透通道, 诱发涂层内部发生缝隙腐蚀或(和)点蚀, 最终影响涂层的使用性能^[8], 对飞行安全将造成很大的威胁^[9]。某些飞机长期处于湿度大、盐碱重、风暴多的恶劣环境中, 多孔性封严涂层的腐蚀不可避免。因此, 有必要研究常温和盐雾条件下发动机封严涂层的腐蚀行为, 为防腐封严涂层的研制提供技术支持。

本研究利用热喷涂技术在 304L 不锈钢基板上喷涂 Ni/Al 粘接底层和可磨耗 Ni/石墨封严涂层面

层, 通过盐雾实验研究该系统涂层在模拟海洋大气环境下的组织和性能变化。

1 实验方法

1.1 试样制备

以 304L 不锈钢为基体材料, 使用中国科学院过程工程研究所生产的镍包铝粉末(80N 20A, 质量分数 1%, 牌号 CM 01-3)和镍包石墨粉末(75N 25C(石墨), 质量分数 1%, 牌号 CM 03-2)分别作为黏结底层材料和面层材料。用大气等离子喷涂技术制备 Ni/Al 粘接底层, 使用氧-乙炔火焰喷涂 Ni/石墨封严涂层。

腐蚀实验采用 $30\text{mm} \times 40\text{mm} \times 3\text{mm}$ 方形试样; 结合强度测试采用 $\phi 25\text{mm} \times 5\text{mm}$ 圆形试样。喷涂前用棕刚玉砂对基体进行喷砂处理以获得粗糙表面。使用 APS-2000 型等离子喷涂设备喷涂粘接层, 用 HP-600K 型氧-乙炔火焰喷涂设备喷涂面层, 其中粘接层厚度为 $100 \sim 200 \mu\text{m}$, 面层厚度为 $1.2 \sim 2\text{mm}$ 。

用水煮沸法测量涂层的开孔孔隙率, 由多张金相图片测试涂层中的开孔平均直径, 利用 EDTA 滴定法测试喷涂后涂层的石墨含量。

1.2 电化学测试分析

采用三电极体系, 以 Ni/石墨封严涂层试样为

收稿日期: 2009-01-07; 修订日期: 2009-08-15

作者简介: 许存官(1982-), 男, 博士研究生, 主要从事航空发动机热喷涂封严涂层的海洋大气腐蚀性能研究, (E-mail) xucdeng@163.com

通讯作者: 张伟刚, 男, 博士, 研究员, (E-mail) wgzhang@home.ipe.ac.cn

研究电极,用环氧树脂密封后磨平抛光,电极面积为 1cm^2 ,以铂电极为辅助电极,以饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极。测试溶液为 5% NaCl 溶液,实验温度为 $35 \pm 2^\circ\text{C}$,测试时溶液中分别充入氧气和氮气获得饱和氧和去氧溶液。动电位极化曲线测试使用 EG&G M 273 电化学工作站,扫描速率为 $0.166\text{mV}/\text{s}$ 。采用 Tafel 外推法,计算腐蚀电流密度。

1.3 盐雾腐蚀实验

氨水和去离子水对试样进行超声波清洗,去除涂层内部及表面腐蚀产物。采用失重法评估涂层的腐蚀速率,分析天平的测量精度为 10^{-4}g 。腐蚀量以单位面积失重 (g/m^2) 来计算,实验采用 3 个平行试样。

1.4 性能检测

对未腐蚀及腐蚀后的试样用 E7 胶粘棒,固化后用万能材料试验机 (WDW-100E) 测定涂层的结合强度,加载速率为 $1\text{mm}/\text{min}$ 。结合强度的计算公式为 $F = G/S$ 。式中 F 为涂层的结合强度 (N/m^2), G 为试样被拉开破坏时的负荷值 (N), S 为被测涂层试样的横截面积 (m^2)。

采用 QUANTA 200 FEG 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对涂层组织进行分析,利用 X'Pert PRO X-

射线衍射仪对腐蚀产物进行结构分析。

2 实验结果与讨论

2.1 涂层的组织

图 1a 由左至右分别是 I: 304 不锈钢基体, II: 镍包铝粘接层, III: 镍包石墨可磨耗封严工作面层, IV: 镶嵌树脂。其中粘接层又称为过渡层,具有粘接面层与基体的作用。图 1b 为面层表面高倍扫描电子显微镜照片,图中亮白区域 A 是金属连接相镍,黑色区域 B 为片状石墨,区域 C 为孔洞,这是可磨耗封严涂层的典型结构。经测试涂层的开孔孔隙率为 41%,开孔的平均直径为 $87\mu\text{m}$ 。在涂层喷涂过程中,粉体进入焰流中成熔融液滴,包覆于其中心的石墨随之高速射向基体,在与基体撞击、扁平过程中石墨被包裹在镍的内部。同时,由于熔融液滴在焰流的冲刷作用下导致部分石墨外露,石墨被烧损或氧化,喷涂后涂层中石墨含量约 14%。从图中还可以发现石墨与连接相镍之间具有良好的润湿性,石墨分布均匀,这一特点保证了涂层具有良好的自润滑作用。

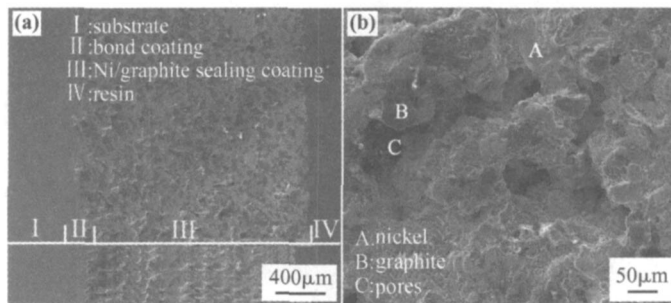


图 1 热喷涂 Ni/石墨涂层截面 (a) 及表面 (b) 扫描电镜照片

Fig 1 Cross-section micrograph (a) and surface morphology (b) of the as-sprayed Ni/graphite coating

2.2 电化学测试结果

将电化学测试试样放入测试溶液中,工作电极表面有气泡析出,说明介质透过涂层孔隙进入试样内部。由于涂层孔隙的存在,试样与溶液接触的真实面积要远远大于 1mm^2 ,因此,测试的腐蚀电流密度所反映的不是电极材料表面的真实腐蚀速率,但结果不影响对材料在这两种环境中的腐蚀性能进行比较。图 2 为 Ni/石墨可磨耗封严涂层在饱和氧和去氧 5% NaCl 溶液中的极化曲线。涂层在饱和氧溶液中的腐蚀电位高于去氧溶液 (饱和氧溶液中试样的自腐蚀电位为 -382.3mV ,去氧溶液中试样的自腐蚀电位为 -848.2mV),在饱和氧和去氧溶液中

i_{cor} 分别为 $81.13\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $40.8\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。在饱和氧溶液中,阴极反应为吸氧反应,阴极极化曲线出现了扩散控制现象,阳极部分为镍的活化溶解;在去氧溶液中,活化溶解之后接着有段电流密度恒定区域,高的稳定电流为伪钝化现象,对应着金属连接相镍的氧化与溶解^[10]。阳极极化曲线测试过程中,当电位上升到 -150mV 时,辅助电极表面析出大量气体,说明涂层达到析氧过电位,涂层快速腐蚀。

2.3 腐蚀对涂层组织和结构的影响

涂层试样经过 24h 腐蚀后,表面出现绿色腐蚀产物,并且随着腐蚀时间的延长,腐蚀产物在涂层表面不断堆积。图 3 是经过 960h 腐蚀后涂层的 SEM

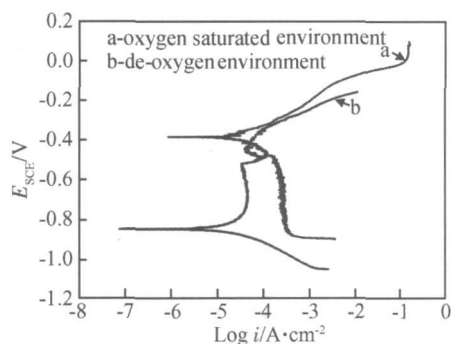


图 2 Ni/石墨封严涂层在 5% NaCl 溶液中的极化曲线
(a) 饱和氧溶液; (b) 无氧溶液

Fig 2 Potentiodynamic polarization curves for Ni/graphite coating in 5% NaCl solution in oxygen saturated (a) and de-oxygen environments (b)

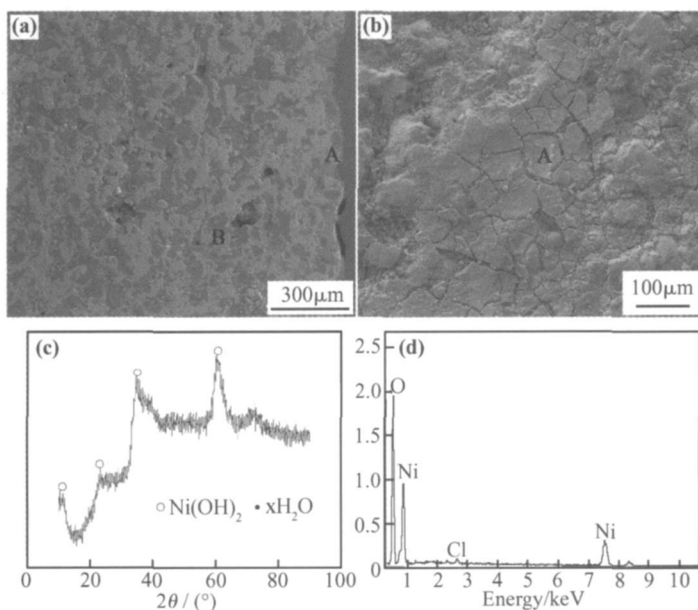


图 3 Ni/石墨涂层盐雾腐蚀 960h 后形貌及腐蚀产物分析 (a) 截面形貌; (b) 表面腐蚀产物形貌;
(c) 表面腐蚀产物 XRD 测试结果; (d) B 处能谱分析

Fig 3 The SEM morphology and the analysis of the corrosion products of the Ni/graphite coating after 960h salt spray test
(a) cross-section SEM morphology of the coating (b) SEM morphology of the surface corrosion products
(c) XRD pattern of the surface corrosion products (d) EDS analysis of the B zone in figure (a)

涂层经过 720h 腐蚀后, 将腐蚀产物清洗后对其进行 SEM 观察, 结果如图 4 所示。与腐蚀前相比, Ni/石墨封严涂层内部孔隙变大, 经测量涂层内部孔隙的平均直径为 $123\mu\text{m}$ 。这是由于 Ni 的腐蚀是沿着涂层孔隙内壁进行的, 随着腐蚀过程的进行, 金属 Ni 不断溶解, 涂层内部孔洞的尺寸也随之变大; 同时 Ni 对石墨的结合力也会下降, 导致部分石墨在试样磨抛过程中脱落。

2.4 腐蚀对涂层性能的影响

试样腐蚀后, 依次用氨水及去离子水对其进行

照片及涂层表面腐蚀产物的 XRD 分析和内部腐蚀产物的 EDS 能谱分析。图 3a 是涂层的截面 SEM 照片, 可以发现涂层表面附有腐蚀产物 (图中 A 处), 同时在涂层内部孔隙中塞积着由于腐蚀作用而形成的产物 (图中 B 处)。图 3b 为涂层经过 960h 腐蚀后表面腐蚀产物的 SEM 照片, 与不锈钢的钝化膜不同, 这些腐蚀产物疏松成龟裂状, 与涂层表面的结合力不强, 裂纹的形成可能是由于腐蚀产物脱水引起的。将表面腐蚀产物刮下、洗净、干燥, 进行 XRD 测试, 发现其主要成分为无定形 $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (图 3c) 组织。对涂层内部孔隙 B 处进行能谱分析, 发现其成分主要为 Ni Cl O, 见图 3d。

超声波清洗, 干燥后测试试样在腐蚀前后的质量变化。实验发现清洗后清洗液中有石墨残留, 这是由于在腐蚀过程中镍与石墨之间形成腐蚀电偶, 促使镍的腐蚀, 从而导致金属连接相镍对石墨的附着力下降。因此, 涂层表面的石墨会在清洗过程中脱落, 实验所测涂层的失重包括金属镍的腐蚀失重以及从涂层表面脱落石墨的质量。从图 3b 中可以发现, 腐蚀 960h 后, 涂层表面石墨已经脱落。涂层失重除去脱落石墨的质量, 即为金属镍的腐蚀失重随时间的变化, 得到腐蚀动力学曲线, 结果如图 5 所示。图中

曲线是由幂函数 $C = K t^n$ 拟合得到， C 是腐蚀失重 ($g \cdot m^{-2}$)， t 是暴露时间 (h)， K 和 n 是常数^[11]。

从图中可以看出，腐蚀失重与腐蚀时间的关系能较好地遵循幂函数规律。

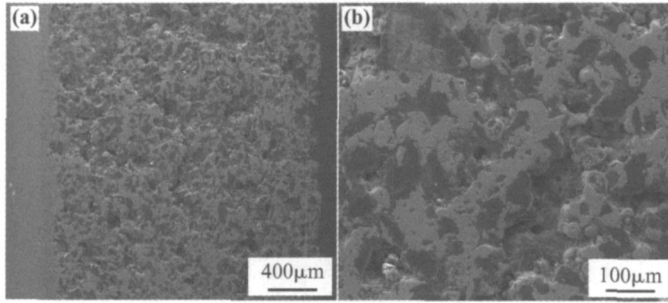


图 4 Ni/石墨涂层腐蚀 720h 去除腐蚀产物后截面 (a) 及表面 (b) 扫描电镜照片

Fig. 4 Cross-section micrograph (a) and surface morphology (b) of the Ni/graphite coating after 720h corrosion and after cleaning

涂层与基体之间的良好结合是保证涂层能够正常工作的前提，图 6 给出了涂层的结合强度与腐蚀时间变化的关系。热喷涂涂层的结合强度约为 5.2MPa，断裂位置位于 Ni/石墨面层内部而非面层与黏结层的界面处，这说明涂层间的结合力大于面层的内聚力。在腐蚀的初始阶段涂层的结合强度没有明显的变化。腐蚀 480h 时结合强度显著降低，腐蚀 960h 后，涂层的结合强度与初始值相比下降 30% 左右。这说明在腐蚀的最初阶段金属连接相 Ni 虽然遭到破坏，但还不至于对涂层的结合力造成明显影响，随着腐蚀的进行，Ni 相受到较严重的破坏以及腐蚀产物在涂层内部的塞积给涂层带来应力，致使涂层的结合强度下降。

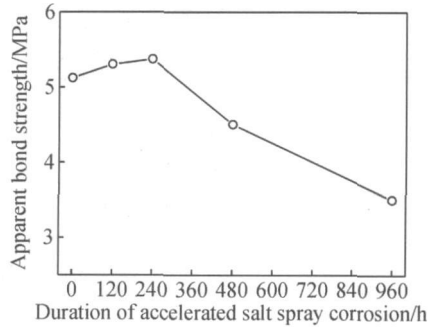


图 6 Ni/石墨涂层结合强度与腐蚀时间的关系

Fig. 6 Bond strength of the Ni/graphite coating versus corrosion time

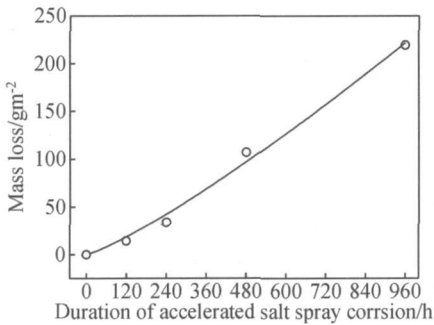


图 5 Ni/石墨涂层腐蚀失重与腐蚀时间的关系

Fig. 5 Cumulative corrosion weight loss of the Ni/graphite coating versus corrosion time during corrosion

图 7 是涂层试样腐蚀 960h 后的拉伸断口形貌和涂层表面腐蚀产物去除后的扫描电子显微镜照片。从图 7a 中可以看出，孔隙内壁由于受到腐蚀出现裂纹，同时在间隙处存在着球团形结晶状腐蚀产物 (见图中 A 处)，能谱分析发现其成分为 NiCl₂·5H₂O。腐蚀机理讨论

与涂层内部相比，涂层表面金属相的腐蚀相对较轻 (如图 7b 所示)，说明涂层的腐蚀主要表现为涂层内部的腐蚀。

如前所述，Ni/石墨封严涂层具有连通的孔隙，在盐雾环境中，沉积在涂层表面的含盐溶液会在自身重力及通孔的毛细作用下向涂层内部渗透。当涂层内部充满腐蚀介质后，介质滞留在涂层孔隙中形成闭塞区。盐雾不断在试样表面沉积，使得涂层表面保持有一定厚度的液膜。涂层表面及内部腐蚀介质的存在，使得金属连接相镍与石墨构成腐蚀电偶，金属相发生阳极溶解：



石墨表面发生氧的阴极还原反应：



随着腐蚀的进行，孔隙内部介质中的 O₂ 将被耗尽。欲使反应 (2) 能够持续进行，需使涂层内部溶液中的 O₂ 不断得到补充。涂层表面液膜中 O₂ 浓度较高，而外界 O₂ 难以通过孔隙扩散到涂层内部，涂

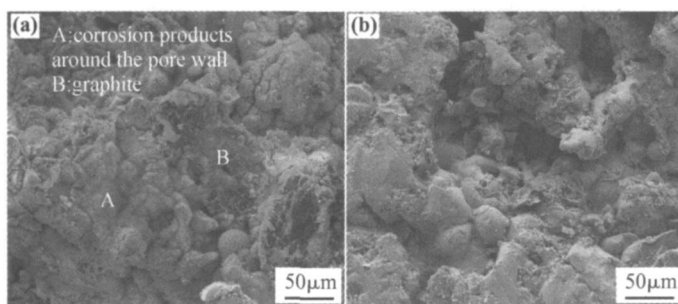
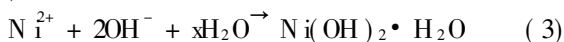


图 7 涂层腐蚀 960h 后拉伸断口形貌 (a) 和涂层表面形貌 (b)

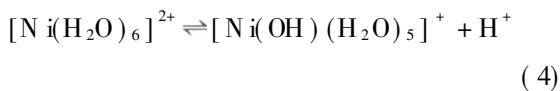
Fig 7 The fracture surface SEM (a) and the coating surface (b) of the Ni/graphite coating after 960h corrosion

层内部氧的含量随着深度的增加而降低。涂层在氧含量高的介质中腐蚀电位要高于无氧介质, 见图 2 因此, 涂层内外腐蚀介质中氧浓度差的存在构成宏观腐蚀电池, 腐蚀机理与缝隙腐蚀相似, 涂层表面发生氧的阴极去极化反应, 涂层内部金属腐蚀溶解。

在腐蚀过程中, 涂层内部形成大量的金属镍离子 Ni^{2+} , 在浓度梯度的作用下 Ni^{2+} 向外迁移与涂层表面阴极反应生成的 OH^- 结合生成绿色氢氧化物, 涂层表面粗糙, 部分腐蚀产物会在表面吸附 (图 3 中 A):



而涂层深层部位的阳离子由于孔隙的存在不能顺利向外迁移, 导致阳离子在涂层内部聚集。为维持内部介质中的电荷平衡, 涂层表面液膜中的阴离子 Cl^- 将向内部迁移, 与孔内 Ni^{2+} 形成可溶性盐 ($NiCl_2$)。介质中 Ni^{2+} 以 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 存在, 水解生成游离酸, 见式 (4), 结果使得涂层孔隙内 pH 值下降。



而 H^+ 的去极化及涂层表面氧去极化的共同作用, 促使涂层内部金属的溶解^[12]。

3 结论

(1) 火焰喷涂 Ni/石墨可磨耗封严涂层由金属连接相镍及可磨耗相石墨组成, 涂层的孔隙率为 41%, 石墨含量为 14%。

(2) 在 5% NaCl 中性溶液中, 氧的浓度影响涂层的电化学性能, 表现为溶液氧含量高, 涂层的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度高。

(3) 金属镍与石墨之间形成的腐蚀电偶导致金属镍与石墨之间的结合力降低, 涂层表面的石墨会在腐蚀过程中脱落, 涂层腐蚀失重与腐蚀时间遵循

幂指数函数 $C = Kt^n$ 。在腐蚀初期, 涂层的结合强度未见明显变化, 腐蚀 480h 后涂层结合强度下降, 到 960h 时结合强度与初始值相比下降 30% 左右。

(4) Ni/石墨封严涂层在人工模拟盐雾环境中的腐蚀机理是涂层内部孔隙导致涂层表面沉积的盐雾向内渗透, 同时由于孔隙结构使得涂层内外物质交换受阻, 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。

参考文献:

- [1] DOREMAN M, ERN NG U, MALLON J. Gas turbine use "abradable" coatings for clearance-control seals [J]. *Sealing Technology*, 2002 (1): 7-8
- [2] FARAOUN H, SEICHEPNE J L, CODDET C, et al. Modeling route for abradable coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006 (200): 6578-6582
- [3] 陈斌, 易茂中. 封严涂层的抗冲蚀性与冲蚀速率的关系 [J]. *中南工业大学学报*, 1998, 29: 381-384
- [4] 易茂中, 黄伯云, 何家文, 等. 可磨耗封严涂层的冲蚀磨损特性及模型 [J]. *航空学报*, 1998, 19(5): 546-552
- [5] BOREL M O, NICOLL A R, SCHAPFER H W, et al. The wear mechanisms occurring in abradable seals of gas turbines [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1989, (39-40): 117-126
- [6] DEMASI J T, GUPTA D K. Protective coating in the gas turbine engine [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1994 (68-69): 1-9
- [7] FARAOUN H I, GROSDIER T, SEICHEPNE J L, et al. Improvement of the mally sprayed abradable coating by microstructure control [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006 (201): 2303-2312
- [8] CELIK E, OZDEMIR I, AVCI E, et al. Corrosion behaviour of sprayed coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005 (193): 297-302
- [9] 蔡健平, 陆峰, 吴小梅. 我国航空材料的腐蚀与防护现

- 状与展望 [J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 271- 275
- [10] LEKATOU A, ZO IS D, GR MANELIS D. Corrosion properties of HVOF cement coatings with bond coats in an aqueous chloride environment [J]. Thin Solid Films, 2008 (516): 5700- 5705
- [11] 孙霜青, 郑弃非, 李德富, 等. 带包铝层的 LC4 铝合金长期大气腐蚀行为研究 [J]. 稀有金属, 2009, 33(4): 515 - 520
- [12] ZHAO W M, WANG Y, DON G LX, *et al*. Corrosion mechanism of NiCrBSi coatings deposited by HVOF [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, (190): 293 - 298

Salt Spray Corrosion of Ni/Graphite Abradable Sealing Coatings

XU Cun-guan^{1, 2}, DU Ling-zhong², ZHANG Wei-gang², YANG Bin¹, WANG Lu³, LI Ji³

(1. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Multi-phase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. Shenyang Lining Aero-Engineering (group) Corporation Ltd., Shenyang 110043, China)

Abstract A systematic Ni/CrBSi/graphite abradable sealing coating for aircraft engine was prepared by thermal spraying technology. The corrosion property of the coating was studied in a salt spray cabinet to simulate the accelerated destroy in the ocean-atmosphere environment. The results show that the corrosion pretension of the coating in the oxygen-saturate and de-oxygen 3% NaCl solution (mass fraction) are - 382.3 mV and - 848.2 mV, respectively. The major corrosion product after salt spray corrosion was a kind of amorphous $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, and the graphite separated from the coating surface. The relationship between corrosion weight loss of the coating and corrosion time followed the power exponent function. The change of the bond strength of the coating was not obvious at the initial corrosion stage. However, the bond strength of the coating decreased rapidly after 480h, and it decreased about 30% after 960h. The corrosion mechanism of the coating in the salt spray cabinet was studied and the results show that the corrosion medium permeates the porous coating by capillary pressure. When the pores are filled with the medium, the medium exchanges between the surface and the interior are very difficult, which will lead to a macro-corrosion cell between the surface and the interior of the coating and accelerates the interior corrosion of the metallic connector.

Key words Ni/Graphite abradable sealing coatings; salt spray corrosion; thermal spray; bond strength