

镍铝复合丝和镍铝合金丝及其涂层

Composite Ni-Al Wire and Prealloyed Ni-Al Wire and their Coatings

杨中元 (北京有色金属研究总院, 北京 100088)

YANG Zhong-yuan

(Beijing General Research Institute for Non-ferrous metals, Beijing 100088, China)

摘要: 介绍了镍铝复合丝和镍铝合金丝及其涂层的成分、相结构, 比较分析了涂层的结合强度, 分析了涂层自结合作用机理, 估算了喷涂一平方米面积所消耗的丝材及相应用丝材成本, 介绍了两种材料适用的对象及设备。

关键词: 镍铝复合丝; 镍铝合金丝; 结合强度; 喷涂

中图分类号: TG146.1⁺5; TG146.2⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2002) 2-0031-03

Abstract: This paper presented mainly compositions and phase structures of composite Ni-Al wire and prealloyed Ni-Al wire and their coatings. Related properties such as bond strength, microhardness of two coatings were evaluated. Self-bonding mechanism of two coatings were analysed. In addition, the amount and the cost of consumed wires for spraying per square meter were estimated. The substrates with self-bonding adapted to two undercoat materials were introduced. The spraying equipments for two wires were also suggested.

Key words: composite Ni-Al wire; prealloyed Ni-Al wire; bond strength; spraying

在热喷涂技术的实际应用过程中, 涂层与基体的结合是最为关心的问题之一, 因为涂层与基体结合力的高低直接影响到涂层的应用。而涂层与基体的结合强度不仅与喷涂方法有关, 还与所使用的喷涂材料有关, 特别是喷涂所用的底层材料。长期以来, 人们一直在用某些组元之间喷涂时能产生放热反应的材料进行打底, 以提高粒子的温度, 从而改善涂层与基体的结合强度。较典型的有镍包铝粉、铝包镍粉、镍铝复合丝等。但是, 用镍包铝粉和铝包镍粉来打底时, 粉尘多, 沉积效率低, 而用镍铝复合丝打底时, 粉尘很少, 且沉积效率高。近年来, 随着电弧喷涂技术的发展, 由于电弧喷涂有较高的涂层结合强度、耗能少、成本低、效率高、工艺易于掌握、喷涂质量容易保证等特点, 尤其适合于大面积喷涂, 因而受到广大用户的青睐。为了适应电弧喷涂发展的需要, 改善涂层与基体的结合强度, 专门研制成了适合电弧喷涂用的镍铝合金丝材。用镍铝合金丝来打底时, 几乎没有什么烟尘, 不仅劳动条件大为改观, 而且涂层与基体的结合强度也较高。本研究主要介绍并分析目前用得较为广泛的镍铝复合丝材和镍铝合金丝材。

喷涂过程中组元之间能产生放热反应, 从而改善涂层与基体的结合强度。为此通过差热分析, 选定出合适的能产生放热反应的镍铝复合丝的成分是: Al17% ~ 27%, (质量分数, 下同) 余量为 Ni。而镍铝合金丝本身已经先预合金化, 因而不存在利用组元间产生化合反应放热的问题, 这种材料的设计主要是考虑丝材本身的加工性能及热喷涂性能, 成分为 Ni95%, 其余为 Al。

1.2 丝材的相结构

对于镍铝合金丝, X 射线衍射结果如图 1 所示。由衍射结果可以看出, 合金丝材的组成相为单一的 (Ni) 固溶体, 这是由于在制备镍铝合金丝材时, 先制备出铝含量不超过 5% 的镍铝合金, 此时铝全部溶于镍固溶体中, 然后把合金加工成直径 $\phi = 3.0\text{mm}$ 的丝

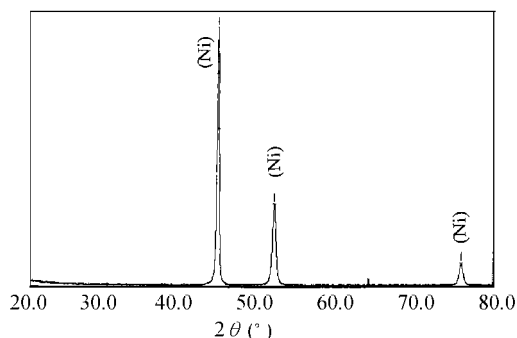


图1 镍铝合金丝 X 射线衍射图

Fig.1 X ray diffractogram of prealloyed Ni-Al wire

1 镍铝复合丝和镍铝合金丝

1.1 化学成分

设计这种材料的出发点主要是利用材料本身在

材,在后续的加工过程中,由于铝含量较低,因而没有从镍固溶体中析出。而对于镍铝复合丝材,由于这种丝材的制备是采用一定成分的镍粉与铝粉混合后装在铝管中加工成型的,很显然,这种丝材的相应应该是Ni和Al两种。

2 镍铝复合丝涂层与镍铝合金丝涂层

有关实验方法及工艺可参阅文献 [1],在此不再赘述。

2.1 涂层的相结构

镍铝合金丝材和镍铝复合丝材喷涂后涂层的X射线衍射结果如图2和图3所示。从衍射结果可以看出,对前者,涂层中除了(Ni)固溶体外,还有Al₂O₃和NiO。这是因为铝含量低于5%的镍铝合金,其组成相为均一的(Ni)固溶体。在用电弧喷枪喷涂的过程中,由于电弧热源的温度高达几千度,作为阴阳极的镍铝合金丝材的端部很快被电弧加热至强烈的过热而熔化。此时,由于合金丝材端部已经熔化,且又暴露在空气中,这样活泼性很强的铝元素和熔融合金中的部分镍元素在很高的温度下就会与空气中的氧气发生如下的氧化反应,生成Al₂O₃和NiO:



对于镍铝复合丝喷涂层而言,涂层中的主要组成相为NiAl和Ni₃Al。因为镍铝复合丝的主要组成物是铝和镍,它们按一定的比例混合后装在铝管里,加工成的成品即φ3.0mm的丝材在用火焰喷枪喷涂过程中,丝材端部首先与火焰接触,由于火焰的温度很高,丝材端部很快受热熔化并被压缩空气从喷嘴处吹离,这样熔融的液滴在冲击到基体表面的过程中由于温度很高而使其中的Ni和Al发生如下化合反应:



从而在基体表面的涂层中形成了NiAl相和Ni₃Al相。

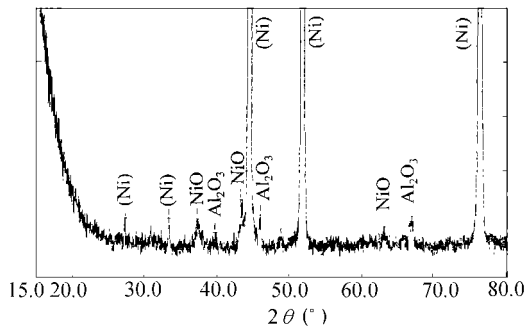


图2 镍铝合金丝涂层的X射线衍射图
Fig.2 X ray diffractogram of prealloyed Ni-Al coating

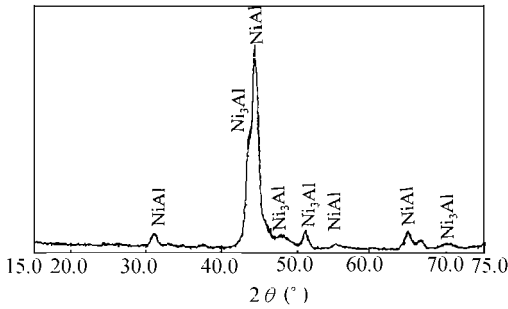


图3 镍铝复合丝涂层的X射线衍射图
Fig.3 X ray diffractogram of composite Ni-Al wire coating

2.2 涂层的结合强度

镍铝合金丝材喷涂的涂层结合强度和镍铝复合丝喷涂的涂层结合强度分别如表1和表2所示。

表1 镍铝合金涂层的粘接强度

Table 1 Adhesive strength between prealloyed Ni-Al wire coating and substrate

电弧喷涂镍铝合金涂层		
材料名称及状态	抗拉强度 σ_b /MPa	备注
序号		
1	> 58	胶层断裂但涂层与基体仍未分离且结合良好
2	44	小部分涂层与基体分离
3	40	小部分涂层与基体分离
4	> 47	胶层断裂但涂层与基体仍未分离且结合良好
5	55	-

表2 镍铝复合丝涂层的粘接强度

Table 2 Adhesive strength between composite Ni-Al wire coating and substrate

火焰喷涂镍铝复合丝涂层		
材料名称及状态	σ_b /MPa	备注
序号		
1	26	大部分涂层与基体基本分离
2	32	同上
3	30	同上
4	38	涂层与基体基本分离
5	31	大部分涂层与基体基本分离

* 注:表1和表2中的拉伸试样包括喷有涂层的棒状试样在粘胶前都进行了磨削处理

从表1和表2对涂层结合强度测试的结果可以看出,用电弧喷涂的镍铝合金丝材涂层与基体的结合强度最小为40MPa,最高值大于58MPa,平均结合强度在48MPa以上。国外有技术资料^[2]报导,若基体表

面进行粗化处理, 则镍铝合金丝涂层的结合强度可达到 75MPa 左右, 而对于表面进行磨削处理的基体其结合强度可达到 60MPa; 而对于用火焰喷涂的镍铝复合丝涂层与基体的结合强度则低于前者的结合强度, 其结合强度的平均值为 31.4MPa。显然, 电弧喷涂的镍铝合金丝涂层的结合强度比镍铝复合丝涂层的结合强度要高 1.5 倍以上。而且, 这两种丝材在喷涂时烟尘很少, 劳动条件大为改观, 这对于长时间连续作业和面积喷涂是非常有益的。

2.3 涂层的硬度

对于两种喷涂丝喷涂的涂层实际上能测出的有效硬度是其表面硬度, 镍铝合金丝喷涂的涂层其显微硬度值为 HM 220 ~ HM 260, 而镍铝复合丝所喷涂层的显微硬度值为 HM 300 左右。可见, 两种涂层的硬度没有大的差别。由于这两种涂层均是作为喷涂的底层, 很少直接作为工作层, 因而, 考虑其硬度值的高低对外面的工作层意义不大。

3 作用原理

对于电弧喷涂镍铝合金丝而言, 电弧热源温度高, 丝材在喷涂过程中, 其端部很快被电弧加热至强烈的过热而熔化, 此时, 由于合金丝材端部已经熔化, 且又暴露在空气中, 这样活泼性很强的铝元素和熔融合金中的部分镍元素在很高的温度下就会与空气中的氧气发生氧化反应, 放出大量的热量, 使丝材端部熔滴的温度进一步升高, 由于电弧喷涂时粒子的飞行速度较大, 有较高的冲击能量, 因而熔融的粒子在很高的温度下冲击到基体表面时, 热量损失很少, 有利于发生微冶金结合, 且高速冲击的熔滴会变形并在基体的表面凹凸点形成牢固的结合。而对于火焰喷涂镍铝复合丝而言, 一方面, 利用火焰本身的燃烧热作为热源; 另一方面, 镍铝复合丝在喷涂过程中, 由于丝材端部直接与火焰接触, 因而丝材端部的温度迅速上升, 当温度达到一定值时, 镍铝复合丝材中的镍粉就会与铝(装在管中的铝粉和管子本身)发生化合反应, 放出大量的反应热。这种热量是导致镍铝复合丝材具有自结合性能的主要原因。近来, 有些学者^[2]指出, 镍铝复合丝具有自结合性能的原因是丝材在喷涂过程中组元发生氧化反应放出的大量热所致, 但从镍铝复合丝材的涂层的 X 射线衍射结果来看, 其涂层中并未出现镍和铝的氧化物, 而只有镍与铝的化合物。由于普通丝材火焰喷涂时的粒子速度比电弧喷涂时的粒子速度低, 因而赋予粒子的冲击能量也较低, 这也许是造成电弧喷涂与普通火焰丝材喷涂结合强度有差异的原因之一。

4 用量及用料成本分析

喷涂时的沉积效率直接影响到喷涂所消耗的原材料数量及喷涂工作效率, 从而直接影响到喷涂所需成本。对于火焰喷涂镍铝复合丝, 若把这种丝材喷涂的涂层密度按 $5.9\text{g}/\text{cm}^3$, 沉积效率按 75% 计算, 喷涂打底时的涂层厚度为 0.1mm, 则每平方米喷涂打底所需的镍铝复合丝材约为 787g, 目前这种丝材的市场价为 350 元/kg, 因而喷涂这种丝材每平方米所需的丝材成本为 275.45 元; 而对于电弧喷涂用镍铝合金丝而言, 丝材喷涂的涂层密度为 $7.8\text{g}/\text{cm}^3$, 沉积效率为 75%, 喷涂打底时的底层厚度为 0.1mm, 每平方米打底所需的镍铝合金丝材为 1040g, 镍铝合金丝材目前的市场价为 280 元/kg, 则每平方米喷涂镍铝合金丝打底时所需的丝材成本为 291.2 元。用火焰喷涂镍铝复合丝时, 还需用氧气和乙炔, 因而火焰喷涂镍铝复合丝的原料成本还需加上消耗氧气和乙炔的价格。当然, 依此可同样算出目前很多用户用铝包镍粉或镍包铝粉打底时每平方米所消耗的原材料成本。

实际上, 用镍铝复合丝及镍铝合金丝进行喷涂打底时, 只要待喷涂的材料表面洁净, 可以省去喷砂这一道工序而直接用它们打底, 且涂层与基体结合牢固。这一特点使得镍铝复合丝及镍铝合金丝特别适合于现场施工, 也节约了喷砂所需的费用。

5 使用设备

对于镍铝合金丝而言, 其丝材本身的强度要远高于镍铝复合丝材的强度, 且镍铝合金丝材的熔点较高, 在喷涂时, 更适合于用电弧设备, 而对镍铝复合丝材, 若用电弧喷涂设备进行喷涂, 由于丝材强度低, 可以说是很软, 在喷涂操作时, 丝材相对容易弯扭变形, 因而在喷涂过程中容易造成断丝, 有时稍不慎还会造成丝材的某个部位与端部丝材同时短路而影响喷涂, 所以对于镍铝复合丝材的喷涂建议使用火焰喷涂设备。

6 适用对象

尽管镍铝复合丝可以对普通碳钢、合金钢、铸铁、镁合金、钛等金属及合金材料具有良好的自结合性能, 但对于在 Cu, Ta, Nb, W 上, 镍铝复合丝没有达到牢固的自粘接, 在铝及铝合金、黄铜、铁镍钴合金上得到的自粘接强度通常较低, 但还是比较牢固的; 而对镍铝合金丝, 在退火或硬化过的普通碳钢、退火或硬化过的合金钢、不锈钢、铝及铝合金、镍、铸

(下转第 46 页)

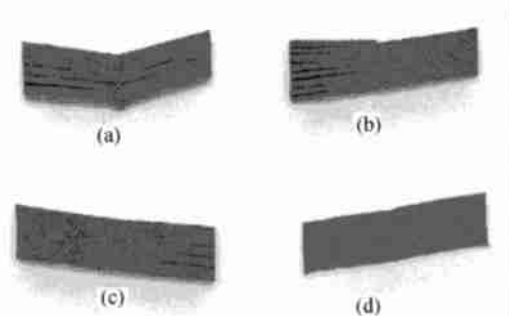


图5 电子束固化单向碳纤维复合材料剪切破坏模式

Fig. 5 The mode of shear fracture for EB cured

unidirectional carbon fiber reinforced composites

(a) carbon fiber as received; (b) dried at 100 °C for 5h;

(c) dried and consolidated;

(d) coated with electron beam curable monomer

Interactions between Phenolic Resin and Carbon Fiber Electrochemically Oxidized in Ammonium Carbonate Solution and Their Effect on Oxidation Behavior [J]. Chem Mater 1995, 7: 120- 1030.

- [9] James V Crivello, William A Mowers. Electroinitiated cationic polymerization in the presence of diaryliodonium [J]. Macromol Chem Phys, 1998, 199: 725- 733.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (59833110)

收稿日期: 2001-06-04; 修订日期: 2001-10-25

作者简介: 刘玉文 (1972-), 女, 博士研究生, 主要从事高分子单体合成、改性和复合材料界面设计。联系地址: 哈尔滨工业大学应用化学系 410# (150001)。

* * * * *

(上接第 33 页)

铁、钛和钼等光滑金属的表面都有良好的自结合性能, 对铜基合金或钨并不呈现出自结合性能。

7 结论

镍铝合金丝和镍铝复合丝材的相结构分别是单一的 (Ni) 固溶体和 Ni, Al 相, 相应涂层的组成相分别为 Al_2O_3 , NiO 和 NiAl, Ni_3Al , 且涂层与基体的结合强度前者比后者高, 前者的平均结合强度在 48MPa 以上, 后者的平均结合强度为 31.4MPa; 此外, 两种丝材打底时的粉尘很少, 劳动条件大为改观。电弧喷涂镍铝合金丝主要是利用高的电弧热源温度及合金丝中的部分元素氧化放热来改善其结合性能; 而火焰喷涂镍铝复合丝则是利用火焰本身的燃烧热使复合丝中的镍粉与铝在喷涂过程中发生化合反应放出的反应热, 从而导致其具有自结合性能。喷涂镍铝复合丝每平方米需要 787g 丝材, 丝材成本约 275.45 元; 喷涂镍铝合金丝时每平方米需要 1040g 丝材, 材料成本约 291.2 元。至于喷涂所用设备, 建议镍铝合金丝的喷涂采用电弧喷涂设备, 而镍铝复合丝的喷涂采用火焰丝材喷涂设备。另外, 这两种喷涂用底层材料对普通碳钢、合金钢、铸铁、镁合金、钛等金属及合金材料具有良好的自结合性能, 但对于 Cu, W 等材料, 并不呈现自结合特性。

参考文献

- [1] 杨中元. 中国表面工程, 1999, 12 (2): 15.
[2] 张中礼. 全国热喷涂技术交流会论文集, 1999, 57.

收稿日期: 2001-06-06; 修订日期: 2001-10-29

作者简介: 杨中元 (1968-), 男, 硕士, 高级工程师, 现在北京有色金属研究总院从事热喷涂用材料及工艺的研究开发工作, 联系地址: 北京新街口外大街二号 209 室 (100088)。

官能团, 在碳纤维表面处理过程中引入的与电子束工艺不匹配的官能团以及碳纤维的比表面积大而吸附的微量水分, 对环氧树脂在电子束辐照下进行阳离子聚合产生严重的负面影响, 是电子束固化复合材料界面性能较低的原因之一。

(2) 电子束固化工艺中对复合材料施加的压力较小, 易使纤维与树脂基体产生不充分接触, 在复合材料界面形成缺陷, 影响界面性能。增强纤维与树脂基体的不充分接触是电子束固化复合材料界面性能较低的重要原因。

(3) 与电子束固化工艺相匹配的碳纤维表面涂层能改善电子束固化复合材料界面性能。

参考文献

- [1] 包建文, 陈祥宝. 电子束固化树脂基复合材料进展 [J]. 高分子通报, 2000, (1): 69- 74.
[2] Lawrence T Drzal, Michael J Rich and Edward K Drown. 44th International SAMPE Symposium, 1999, 633- 646.
[3] Christopher J Janke, Kenneth D Yarborough and Lawrence T Drzal. 44th International SAMPE Symposium, 1999, 647- 659.
[4] 陈明, 洪啸吟. 紫外光固化涂料的进展 [J]. 涂料工业, 1999, 12: 30- 36.
[5] R. S. Davidson. Mechanism of Electron-Beam Curing [M]. Radiat. Curing in Polym. Sci. Technol. 1993. Vol. III 301- 339.
[6] 马瑞德, 潘治平, 董良昶等. 辐射加工技术 [M]. 成都: 四川科学技术出版社. 1984. 129- 133.
[7] C U Pittman Jr, W Jiang, Z R Yue, etc. Surface properties of electrochemically oxidized carbon fibers [J]. Carbon, 1999, 37: 1797- 1807.
[8] Tiejun Wang, Peter M, A Sherwood. X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fiber Surface, 18 Interfacial