

玻璃-Cr₂O₃ 陶瓷涂层表面液态重金属 润湿角的测量与表征^{*}

刘 赞, 陈平虎, 邱长军

(南华大学 机械工程学院, 湖南 衡阳 421001)

摘 要: 金属材料的腐蚀性能与其表面润湿特性有着密切的关系。采用亚音速火焰喷涂技术制备了玻璃-Cr₂O₃ 陶瓷涂层,设计了一套运行在高温环境中且密封的专用试验平台,研究经过不同保温时间后,重金属在 45 钢与喷有玻璃-Cr₂O₃ 陶瓷涂层的 45 钢表面的润湿角及相关现象的变化。结果表明:相同质量的重金属液滴在 45 钢表面的润湿角为 18°,在玻璃-Cr₂O₃ 陶瓷涂层表面的润湿角为 114°,玻璃-Cr₂O₃ 陶瓷涂层抗液态重金属润湿性能较好。固化后重金属颗粒与试样之间的接触面积及剪切强度均有所不同,304 不锈钢与颗粒剪切强度为 1.42 MPa,而涂层与颗粒剪切强度为 0.21 MPa。

关键词: 玻璃-Cr₂O₃; 陶瓷涂层; 润湿性

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2013)03-0069-06

Measurement and Characterization of the Wetting Angle of Liquid Heavy Metal on Glass-Cr₂O₃ Ceramic Coating Surface

LIU Zan, CHEN Ping-hu, QIU Chang-jun

(School of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, Hunan)

Abstract: The corrosion resistance of metal materials is closely associated with the surface wetting property. A glass-Cr₂O₃ ceramic coating was prepared by subsonic flame spraying technology. Running in the high temperature environment, a sealed and specialized experimental platform was designed. The wetting behaviors of liquid heavy metal on 45 steel and glass-Cr₂O₃ ceramic coating surface were evaluated after different time of heat preservation. The results show that the wetting angle is 114° on the glass-Cr₂O₃ ceramic coating surface in contrast to 18° on the 45 steel surface for the same heavy metal droplet. The contact area and the shear strength between the solidified heavy metal particle and the specimens are different. The shear strength is 1.42 MPa and 0.21 MPa for the 304 stainless steel and the glass-Cr₂O₃ ceramic coatings surface between solidified heavy metal particles, respectively.

Key words: glass-Cr₂O₃; ceramic coatings; wetting property

0 引 言

半个多世纪以来,“一次通过”模式是世界范围处理核废料的主要手段,但这给环境和资源均带来了极大的负面影响。加速器驱动次临界系统(Accelerator driven sub-critical system, ADS)既

可以降低核废料的放射性危害,实现核废料的最少化处置,同时还能将废料转化为能量输出,提高核资源的利用率,被国际公认为核废料处理的最有效手段。作为我国“未来先进核裂变能”战略性先导科技专项两大部署内容之一,ADS 系统得

收稿日期: 2013-01-30; 修回日期: 2013-03-26; 基金项目: * 湖南省研究生科技创新项目(2012SCX06); 湖南省高校科技创新团队支持计划; 湖南省重点学科建设项目(机械工程)

作者简介: 刘赞(1989-),男(汉),湖南娄底人,硕士生;研究方向:表面成型制造

网络出版日期: 2013-05-15 15:53; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130515.1553.001.html>

引文格式: 刘赞,陈平虎,邱长军. 玻璃-Cr₂O₃ 陶瓷涂层表面液态重金属润湿角的测量与表征 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(3): 69-74.

到高度重视^[1],成为我国核电发展的重要方向。ADS系统中冷却剂为液态重金属铅或铅铋合金,这种极端核能环境工况对现有的金属材料带来了巨大挑战^[2-3]。通过涂层技术提高金属材料的性能是解决材料腐蚀问题的重要途径之一^[4-6],而材料的腐蚀性能与其表面润湿特性有着密切的联系,文献[7]详细论述了润湿特性对材料耐腐蚀性能有很大的影响,文献[8]表明提高材料表面的抗润湿性可以明显提高材料的耐腐蚀性能,因此,着手材料表面的抗润湿特性的研究对提高金属材料耐腐蚀性能及其相关性能具有非常重要的意义。而采用耐高温的玻璃体系与陶瓷体系组成的玻璃陶瓷是近几十年发展起来的一类可用于极端环境下的新型材料,热喷涂玻璃陶瓷涂层具有良好的耐腐蚀性能^[9-10]与耐磨性能^[11]。因此,研究玻璃-Cr₂O₃涂层抗液态重金属润湿等相关性能对证明其能在ADS环境下使用具有一定的意义。

文中设计了一套运行在高温环境中且密封的专用测试润湿角的试验平台,对不同材料的试样润湿特性进行初步表征。比较45钢与喷有玻璃-Cr₂O₃陶瓷涂层的45钢表面液态重金属液滴的润湿角;对比经过不同保温时间,冷却后的相同质量的液滴与304不锈钢的粘接程度;比较经过相同保温时间,冷却后304不锈钢及涂层表面与颗粒之间的剪切强度。阐明经过不同保温时间后,重金属在不同材料表面润湿角及相关现象的变化。

1 试验材料与方法

1.1 试验平台的设计

设计了一套专用于不同温度环境中重金属润湿效应试验的非标试验平台,对金属材料及玻璃-Cr₂O₃陶瓷涂层的抗润湿特性进行表征,实时监控润湿角随时间、环境温度、液滴质量等条件变化而变化的情况,记录重金属熔化的全过程。试验平台由炉体、炉膛温控装置、保护气供应装置、试样表面温控设备及图片处理装置5部分组成,其中保护气体供应装置可以防止金属在熔化和测试过程中被氧化。装置示意图见图1。

目前加热装置主要有马弗炉和一般加热炉,两者在保温、密封、可视与温度自动控制方面各有利弊。鉴于此,根据两者的加热方式及保温原理设计试验专用的炉体。为了得到试样表面温度与炉膛加热温度的关系、防止液态金属被氧化、保证

整个试验平台及试样的平衡,组装了炉膛温控系统、购买了红外测温仪、配置了保护气供应系统及一个调平部件;另外,为了实时监控润湿角的变化,购买了高清相机及相关辅助设备一套。

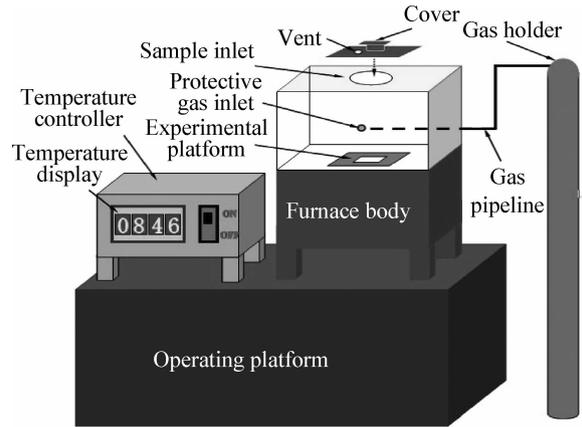


图1 试验平台示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental platform

1.2 试验材料与方法

1.2.1 试样制备

试样材料为45钢和304不锈钢,将45钢材料利用线切割加工成图2形状(30 mm×24 mm;凸台尺寸24 mm×24 mm)的试样,304不锈钢试样尺寸为30 mm×30 mm×5 mm。

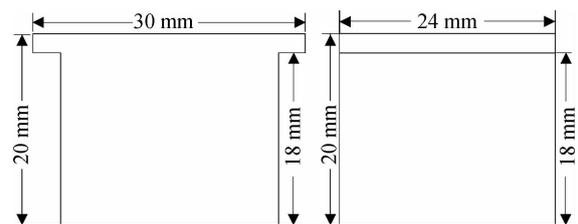


图2 45钢试样示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the 45 steel

1.2.2 涂层的制备

以北京玻璃研究院生产的型号为A418的玻璃釉料和Cr₂O₃陶瓷粉末为原材料,两者按质量比5:95的比例混合,采用高温烧结、球磨破碎的工艺制备95% Cr₂O₃(质量分数)的玻璃陶瓷复合粉末,采用亚音速火焰喷枪将制得的粉末喷于45钢试样表面,制得热喷涂玻璃-Cr₂O₃陶瓷涂层试样。

1.2.3 测试方法

测试润湿角的方法很多,包括量角法^[12]、量高法^[13]、悬滴法^[14]等。文中主要采用量高法,此

方法更快捷、误差相对较小,测量原理如图3所示,润湿角 α 计算公式^[13]:

$$\alpha = 2\arctan \frac{2h}{D} \quad (1)$$

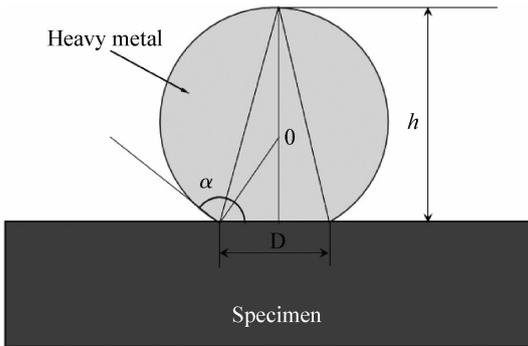


图3 量高法计算润湿角原理图

Fig.3 Schematic diagram of the hypsometry method for the wetting angle measurement

1.2.4 性能测试

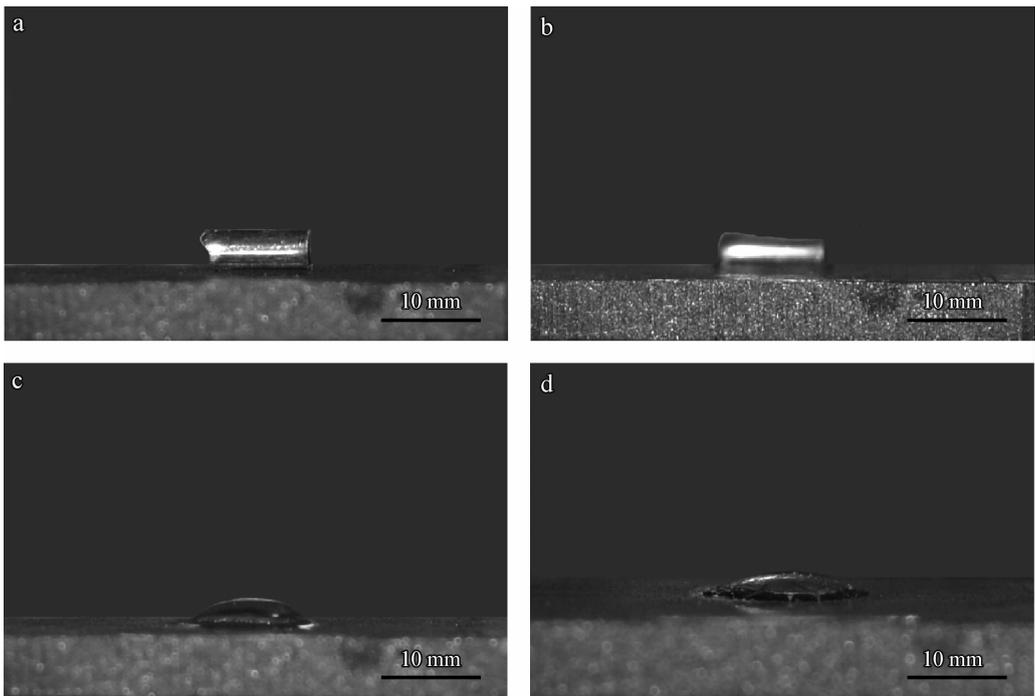
取45钢试样及喷有95% Cr₂O₃ 的玻璃-Cr₂O₃ 陶瓷涂层试样,分两次放置在试验平台的相应位置,调平,充保护气,分别将质量0.2g的条形状重金属放置在其表面上,加热至400℃,利用高清相机记录重金属在试样表面的熔化过程,并测量其润湿角。另取2块304不锈钢试样,先

后按上述步骤操作,进行第一块试样的试验时,待不锈钢表面重金属熔化后,关掉电源,不保温便立即使其随炉冷却;进行另一试样的实验时,则待重金属熔化后,继续保温45min,然后随炉冷却,测量不保温及保温试样与颗粒的粘接程度。再取涂层试样进行相似试验,待重金属熔化后保温45min,然后随炉冷却,测试其与涂层表面粘接程度,对比304不锈钢与涂层试样在相同条件下,与重金属液滴的粘接程度,阐明304不锈钢及涂层的抗润湿效应及相关特性。

2 结果与分析

2.1 过程监控与润湿角表征

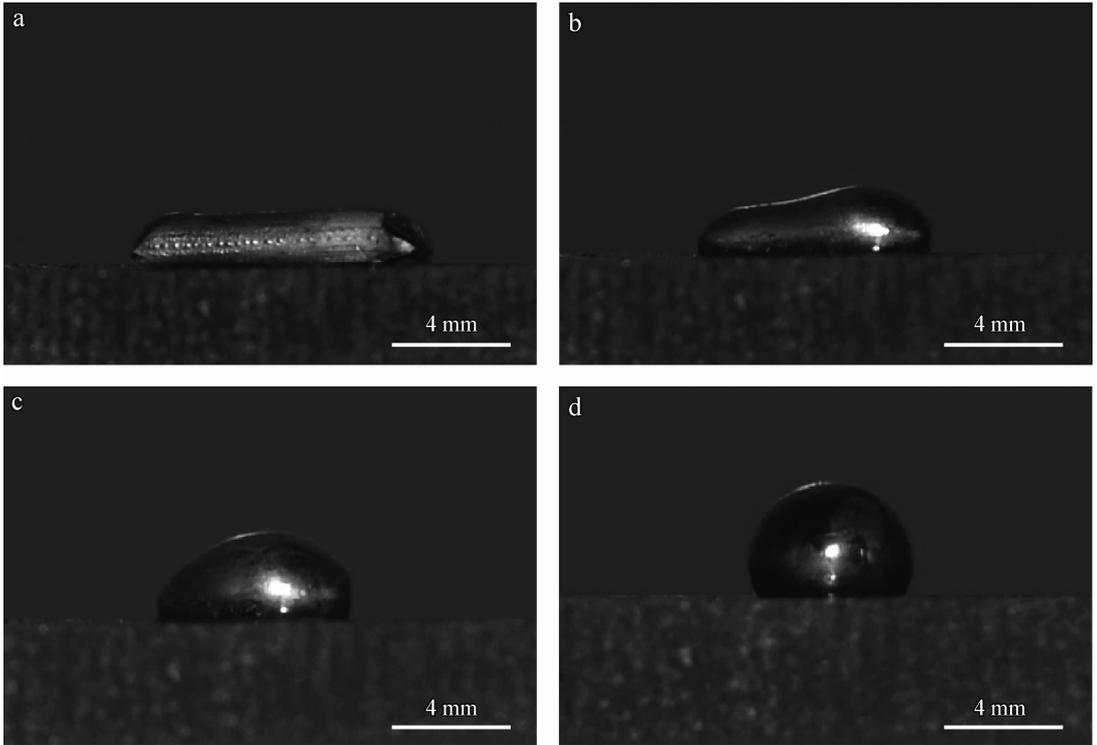
图4为重金属在45钢表面(环境温度400℃)的熔化过程。图4(a)为重金属的固体状态(圆棒状),经过一段时间后,重金属在试样表面开始熔化、向四周扩散(如图4(b)(c)),最后液滴在平板上铺平(如图4(d)),测得其润湿角为18°。图5为重金属在喷有涂层的45钢表面熔化过程宏观形貌图。有涂层与没有涂层的试样润湿特性相差很大,涂层表面液滴在熔化过程中渐渐缩成一团,最终变成较匀称的液态颗粒,测得其润湿角为114°。两种材料表面重金属润湿角的相关参数见表1。



(a) 0 min (b) 15 min (c) 30 min (d) 45 min

图4 400℃时45钢表面重金属熔化过程

Fig.4 Melting process of the heavy metal on the 45 steel surface at 400℃



(a) 0 min (b) 15 min (c) 30 min (d) 45 min

图 5 400 °C 时玻璃-Cr₂O₃ 涂层表面重金属熔化过程Fig. 5 Melting process of the heavy metal on the surface of the glass-Cr₂O₃ ceramic coating at 400 °C

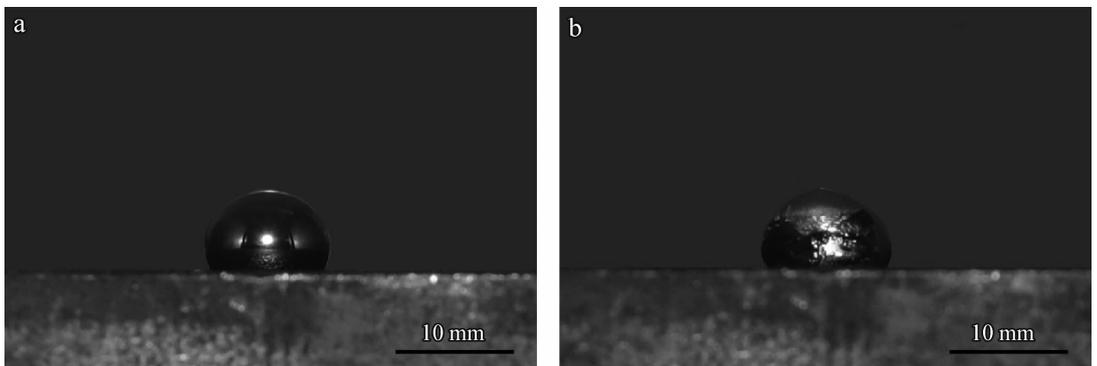
表 1 量高法测量润湿角的相关参数

Table 1 Parameters of wetting angles by hypsometry method

Materials	D/mm	h/mm	$\alpha/(\text{°})$
45 steel	12.5	1.0	18
95% Cr ₂ O ₃ coating	4.5	3.5	114

2.2 液滴形貌与表面剪切强度

图 6 为 304 不锈钢表面重金属溶化后保温不同时间的形貌图。图 6(a) 是保温 0 min 的宏观形貌, 其轮廓清晰, 比较匀称, 左右比较对称, 而保温 45 min 后的液滴形貌(图 6(b)) 发生了较大的变化, 颗粒右侧开始下塌, 左右两侧出现严重的不对称。



(a) 0 min (b) 45 min

图 6 304 不锈钢表面经不同保温时间后的液滴宏观形貌

Fig. 6 Morphologies of the droplet on the surface of 304 stainless steel after different holding time

图7为玻璃-Cr₂O₃陶瓷涂层表面液滴随着时间的变化情况,相对304不锈钢而言,液滴的形状

变化不是很大,接触角相对稳定,保温0 min与45 min的润湿角基本保持不变。

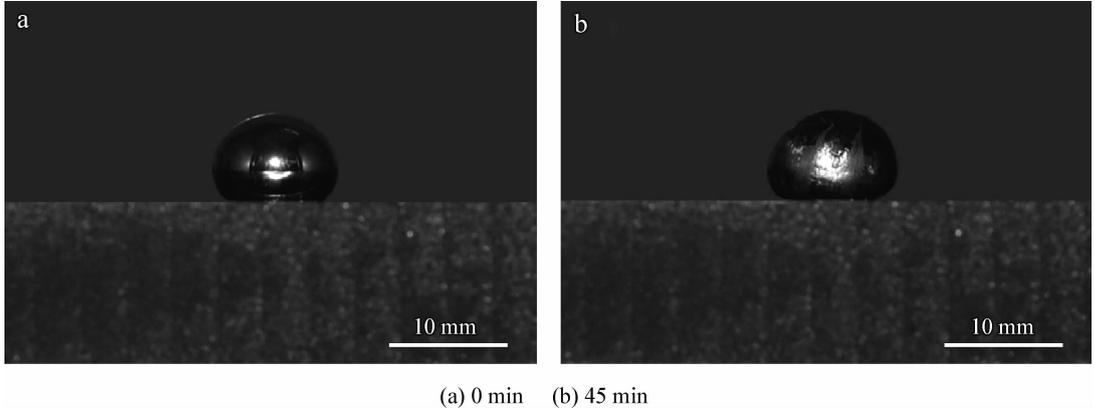


图7 玻璃-Cr₂O₃涂层表面经不同保温时间后的液滴宏观形貌

Fig.7 Morphologies of the droplet on the surface of the glass-Cr₂O₃ ceramic coating after different holding time

表2为304不锈钢保温不同时间及304不锈钢与玻璃-Cr₂O₃陶瓷涂层在相同时间保温、冷却之后与重金属的剪切强度。从表中可以清楚的看出,在保温时间不同时,304不锈钢表面与重金属液滴的接触面积发生了很大的变化,不保温时的接触面积为4.91 mm²,而保温45 min后接触面积变为7.07 mm²。这表明随着时间的变化,液滴由于张力而慢慢向外扩散。

另外,利用拉力器测试冷却后液滴与试样表面的粘接程度,不保温的颗粒仅仅需要1.5 N就能从304不锈钢表面脱落,其剪切强度为0.31 MPa,而保温45 min后,剪切强度为1.42 MPa。玻璃-Cr₂O₃陶瓷涂层表面液滴保温45 min后接触面积为7.07 mm²,与304不锈钢基本相同,但是剪切力却远远小于304不锈钢,仅为1.5 N,剪切强度为0.21 MPa。

表2 不同金属材质、不同保温时间的剪切强度

Table 2 Shear strength of different heavy metal after different holding time

Material	Holding time <i>t</i> /min	Liquid quality <i>m</i> /g	Contact area <i>S</i> /mm ²	Shear stress <i>F</i> /N	Shear strength <i>P</i> /MPa
304 stainless steel	0	0.21	4.91	1.5	0.31
304 stainless steel	45	0.21	7.07	10	1.42
95% Cr ₂ O ₃ coating	45	0.21	7.07	1.5	0.21

2.3 结果分析

重金属在45钢表面熔化时,向四周扩散,最后液滴在平板上铺平,润湿角为18°;而在喷涂有玻璃-Cr₂O₃陶瓷涂层的试样表面熔化时,液滴渐渐缩成一团,最终变成较匀称的液态颗粒,其润湿角为114°。出现这一现象的原因是试样表面喷涂玻璃-Cr₂O₃陶瓷涂层后,形成了疏水层,液滴表面张力减少,不向四周扩散,试样抗润湿性能增强。

在保温一段时间后,重金属液滴在304不锈

钢表面的形状变得不均匀,而在玻璃-Cr₂O₃陶瓷涂层表面形状基本保持不变,接触角相对稳定;在相同条件下,重金属液滴在玻璃-Cr₂O₃陶瓷涂层表面的剪切力与剪切强度明显比304不锈钢表面小。其原因可能是重金属浸入304不锈钢中,导致液滴形状不均匀,结合性能增强,而对试样表面进行热喷涂玻璃-Cr₂O₃陶瓷涂层的处理后,形成了疏水结构层,对重金属液滴表现出一定的疏水特性,且表面吸附了一层气体分子,也可能降低了液滴接触涂层表面而浸入的可能性。

3 结 论

(1) 304 不锈钢表面重金属的熔化过程与玻璃-Cr₂O₃ 陶瓷涂层相似,但是保温 45 min 之后液滴的形状发生了很大的变化,而玻璃-Cr₂O₃ 陶瓷涂层上的液滴基本保持不变。

(2) 对 304 不锈钢及涂层试样上冷却后的液滴施加水平力,测试固体颗粒与试样表面的粘接程度,固体液滴与 304 不锈钢之间的剪切强度为 1.42 MPa,而玻璃-Cr₂O₃ 陶瓷涂层为 0.21 MPa,重金属不易于粘附在玻璃-Cr₂O₃ 陶瓷涂层表面。

(3) 不同材质试样的抗润湿性不同,45 钢表面重金属熔化时,很快就往四周扩散,铺平在试样表面,测得润湿角为 18°,而在玻璃-Cr₂O₃ 陶瓷涂层表面熔化时,重金属逐渐缩聚成左右对称的液滴,测得润湿角为 114°,玻璃-Cr₂O₃ 陶瓷涂层的抗液态重金属润湿性能较好。

参考文献

- [1] 詹文龙,徐珊珊. 未来先进核裂变能——ADS 嬗变系统[J]. 中国科学院院刊,2012,27(3): 375-381.
- [2] 任凤仪,周镇兴. 国外核燃料后处理[M]. 北京:原子能出版社,2006.
- [3] 杨文斗,马春来,许维钧. 反应堆材料学[M]. 北京:原子能出版社,2007.
- [4] 崔爱永,胡芳友,回丽,等. 钛基梯度功能涂层组织和腐蚀

性为研究[J]. 中国表面工程,2011,24(5): 18-21.

- [5] 张舞文,马爱斌,江静华,等. 海洋工程用钢表面喷涂 Zn, Al 和 Zn-55%Al 伪合金涂层的耐腐蚀性[J]. 中国表面工程,2011,24(3): 59-64.
- [6] 吴向清,胡慧玲,谢发勤,等. 等离子喷涂镍基金属涂层的组织与耐腐蚀性[J]. 中国表面工程,2011,24(5): 13-17.
- [7] 邱日. 铜基体微纳米金属枝晶的制备、润湿性及其防腐性能的研究[D]. 中国科学院研究生院(海洋研究所),海洋腐蚀与防护,2012.
- [8] 董志国,姚广春,苏立涛,等. CeO₂-ZrO₂ 包覆石墨粉增强铝基复合材料的制备与耐蚀性能[J]. 中国稀土学报,2008,26(4): 405-408.
- [9] 陈平虎,邱长军,陈勇,等. 热喷涂玻璃-Cr₂O₃ 陶瓷涂层的性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程,2012,17(6): 761-766.
- [10] 陈平虎,邱长军,陈勇,等. 激光微纳烧结处理对玻璃陶瓷涂层组织及腐蚀性能的影响[J]. 焊接学报,2013,34(1): 81-84.
- [11] 张书品,邱长军,陈平虎,等. 不同配比 Cr₂O₃ 陶瓷涂层耐磨性能评定[J]. 热加工工艺,2013,42(2): 125-126.
- [12] 张世举,程延海,邢方方,等. 接触角与表面自由能的研究现状与展望[J]. 煤矿机械,2011,32(10): 8-10.
- [13] 杜文琴,巫莹柱. 接触角测量的量高法和量角法的比较[J]. 纺织学报,2007,28(7): 29-34.
- [14] 洪振宇. 悬垂液滴研究及表面张力和润湿角测定[J]. 物理实验,2006,26(7): 10-12.

作者地址: 湖南省衡阳市蒸湘区常胜西路 28 号 421001
 南华大学机械工程学院
 Tel: (0734) 8281661
 E-mail: uscjxie2011@126.com

• 学术动态 •

2013 年全国青年表面工程学术会议圆满召开

2013 年 5 月 28~31 日,由中国机械工程学会表面工程分会青年工作委员会主办、中科院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室承办的第五届全国青年表面工程学术会议暨表面工程分会第一届青年工作委员会成立会议在宁夏银川召开。会议主题是“绿色表面工程及其创新应用”,聚焦于表面工程交叉领域青年学者的交流与进步。来自全国高等院校、科研院所、公司企业的 260 余名表面工程领域工作者参加了会议。

会议期间由表面工程分会副主任委员马世宁教授宣布第一届青工委组成名单并颁发聘书,中科院兰州化学物理研究所王立平研究员当选为表面工程分会第一届青工委主任委员。

大会特邀报告内容展示了表面工程领域的最新发展方向及学科发展前沿,给广大青年科技工作者提供了一个很好的学习机会,受到代表的高度评价。与会代表分别在 3 个分会场就气相沉积及等离子表面工程技术、喷涂及摩擦学表面工程、其他功能表面工程技术 3 个方向进行了学术研讨与交流。

此次会议探讨了青年表面工程领域的发展和未来趋势,为与会者提供了一个交流新思想、切磋新技术的平台,促进了青年表面工程领域的研究创新和技术发展。会议评出优秀论文 10 篇,并对会议提供支持的 17 家承办和协办单位颁发了支持学会工作“特别贡献奖”和“突出贡献奖”。会议期间同时召开了表面工程分会第六次常委扩大会议和碳基薄膜专业委员会筹备会议。

(本刊编辑部 供稿)