

Cr 元素含量对镍基合金涂层抗热腐蚀行为的影响

陈丽艳, 程 杰, 吴玉萍, 龙伟漾
(河海大学 力学与材料学院, 南京 210098)

摘 要: 采用高速电弧喷涂技术在 20G 钢基体表面制备三种铬含量不同的镍基合金涂层. 光学显微镜、X 射线衍射、扫描电镜和能谱分析等技术对涂层微观组织结构、相组成及成分进行分析. 选用摩尔比为 7:3 的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ 水溶液涂刷在涂层表面, 分析涂层在 650 ℃ 下的抗热腐蚀性能. 结果表明, 涂层的腐蚀动力学曲线基本符合抛物线规律; 四种涂层表面均形成了致密连续的 NiO 和 Cr_2O_3 保护膜. 随着铬含量升高, 涂层表面氧化膜中 Cr_2O_3 含量升高, NiO 逐渐减少, 涂层抗热腐蚀性能明显提高. Ni-30Cr , Ni-45Cr , Ni-50Cr 涂层抗热腐蚀性能分别为 20G 钢基体的 10, 15 和 20 倍; Ni-50Cr 涂层抗腐蚀性能是美国 Tafa 45CT 材料的 1.4 倍.

关键词: 高速电弧喷涂; 镍基合金; 涂层; 热腐蚀

中图分类号: TG 424 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2017)04-0103-04

0 序 言

在火力发电厂和燃煤电厂中, 锅炉“四管”(水冷壁管、过热器管、再热器管及省煤器)在极端的工作条件下, 由于高温腐蚀和磨损交互作用造成管壁减薄, 造成设备损坏和机组关闭, 从而产生高昂的维修费用和巨大的经济损失^[1,2]. 热喷涂技术制备的抗高温热腐蚀涂层已经广泛应用到锅炉防护中, 其中高速电弧喷涂由于设备简单, 操作灵活, 成本低廉等优点在管道防护上具有广阔的应用前景.

Ni-Cr 合金涂层具有耐高温、组织稳定、抗热腐蚀性能好的优点^[3,4], 能够显著地提高锅炉管道的抗高温热腐蚀性能. 美国 Tafa 公司的 45CT (Ni-44Cr-Ti) 已经在国内外锅炉高温防腐领域发挥了重要作用. Bala 等人^[5] 分析了 Ni-20Cr 和 Ni-50Cr 合金涂层的抗高温氧化和热腐蚀性能, 随着铬含量的提高, 涂层的抗氧化性能明显提升; Ni-50Cr 涂层在 Na_2SO_4 -60% V_2O_5 盐膜腐蚀介质中, 900 ℃ 下热循环 50 次后表面形成致密的铬和镍的氧化物及尖晶石结构的 NiCr_2O_4 氧化膜, 阻止了盐膜的进一步渗入到基体, 提高其抗热腐蚀性能.

采用高速电弧喷涂制备 Ni-Cr 系列合金涂层, 在 650 ℃ 下对各涂层抗高温硫化及热腐蚀性能进行了系统的分析, 为高铬镍基合金涂层的实际工业应用奠定理论基础.

1 试验方法

1.1 选材与涂层制备

涂层的基体材料选用 20G 锅炉用钢. 试样尺寸为 30 mm × 10 mm × 8 mm. 喷涂材料为 Ni-30Cr , Ni-45Cr , Ni-50Cr 三种 Ni-Cr 合金粉芯丝材(直径 2 mm) 以及 55Ni-44Cr-1Ti (Tafa 45CT) 实心丝材(直径 1.6 mm). 喷涂前预先对试样表面进行除锈、除污及喷砂活化. 后对基体六个面喷涂, 喷涂厚度 0.2 mm. 电弧喷涂工艺参数见表 1.

表 1 电弧喷涂工艺参数

Table 1 Process parameters for arc spray process			
喷涂电压 U/V	喷涂电流 I/A	空气压力 p/MPa	喷涂距离 S/mm
35	200	0.65	200

1.2 热腐蚀试验

将试验所用坩埚放入 700 ℃ 下烘干至恒重. 为了使盐膜与涂层有较好的结合强度, 将喷涂好的试样预热到 250 ℃. 然后用刷子将摩尔比为 7:3 的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ 水溶液涂刷与试样表面, 试样表面的涂盐量为 3 ~ 5 mg/cm^2 . 将试样在 150 ℃ 下烘干 3 h 后放入烧至恒重的坩埚中, 在 650 ℃ 箱式电阻炉中进行热腐蚀试验. 试验采用称重法定量地反映涂层的腐蚀速率, 对试样进行涂盐、烘干、称重、腐蚀、再称重, 循环操作. 试验开始 5 h 内每隔 1 h 取出称重, 之后每隔 5 h 取出冷却称重, 累计试验时间 100 h. 数值选取 2 个平行样品的平均值, 测量涂层和基体

在盐膜热腐蚀期间的质量变化,并绘制热腐蚀动力学曲线. 称量用 AL204 型号的分析天平,其精度为 0.1 mg.

1.3 分析测试

采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对涂层热腐蚀前后的物相组成进行分析. 采用 MDI Jade 软件分析所得数据. 在 BX51M OLYMPUS 光学显微镜和 HITACHI-3400N 型扫描电镜 (SEM) 下观察涂层的微观形貌,并通过能谱分析仪 (EDS) 确定涂层热腐蚀后的表面成分.

2 结果与讨论

2.1 涂层组织形貌及 XRD 分析

图 1 为四种高速电弧喷涂 Ni-Cr 合金涂层的显微组织形貌. 涂层均呈现典型的层状结构. 涂层层状结构之间结合紧密,夹杂着少量的氧化物、孔隙和微裂纹等缺陷. 在涂层的层与层之间有带状的灰色氧化物^[6,7],这主要是因为电弧喷涂时熔滴在飞行过程中与空气中的氧发生反应生成了氧化物,熔滴撞击到基体上平铺形成带状. 涂层中呈黑色的孔隙是由于熔融粒子堆垛平铺时接触不完全,加上凝固后的体积收缩以及气体溢出造成的,多出现在层与层堆叠的边角处. 电弧喷涂涂层的孔隙不可避免,在热腐蚀试验中会成为腐蚀介质进入涂层内部的一个通道,使涂层内部发生腐蚀.

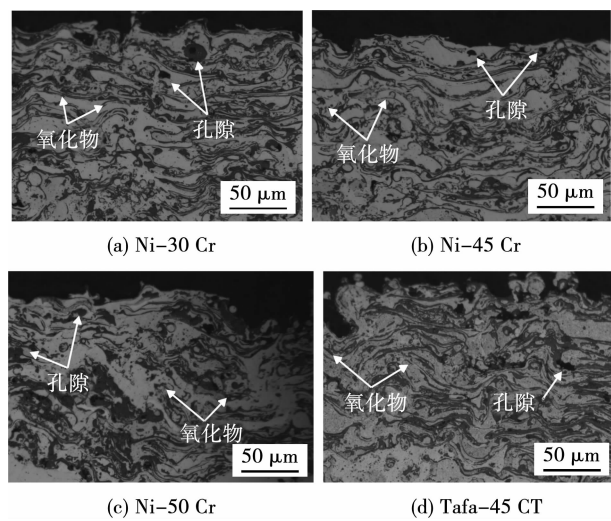


图 1 高速电弧喷涂 Ni-Cr 涂层显微组织形貌
Fig. 1 Microstructure of HVAS Ni-Cr coatings

图 2 所示为电弧喷涂制备的 Ni-Cr 系合金涂层喷涂态的 XRD 衍射图谱. 由图中可知涂层由 Ni-Cr 固溶体和少量 Ni, Cr 元素的氧化物 NiO 和 Cr₂O₃.

这些氧化物主要是熔滴在飞行过程中与空气中的氧发生反应生成的.

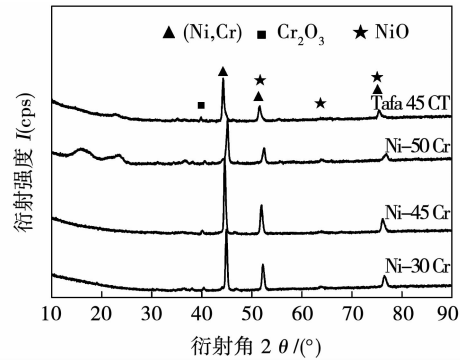


图 2 高速电弧喷涂 Ni-Cr 涂层的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD diffractograms for HVAS Ni-Cr coatings on boiler steels

2.2 涂层高温热腐蚀动力学曲线分析

图 3 为四种 Ni-Cr 合金涂层和 20G 钢基体在 650 ℃ 条件下经过 100 h 的热腐蚀动力学曲线. 从图中可以看出,四种合金涂层的腐蚀增重均明显低于 20G 钢基体,说明在四种涂层表面形成了一层具有保护作用的氧化膜,四种涂层均具有优异的抗高温热腐蚀性能.

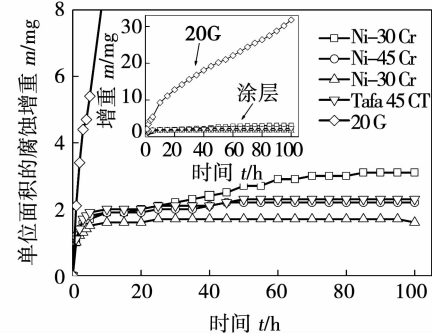


图 3 Ni-Cr 涂层和 20G 钢的热腐蚀动力学曲线
Fig. 3 Corrosion kinetic curves of HVAS Ni-Cr coatings and 20G

基体 20G 钢和四种 Ni-Cr 合金涂层的腐蚀动力学曲线随着时间的延长均呈明显的线性增长趋势,且 Ni-Cr 合金涂层分为两个阶段,第一个阶段为腐蚀初期 10 h,涂层腐蚀速率较快,之后随着时间的延长逐渐趋于平缓,腐蚀进入稳定期. 650 ℃ 高温热腐蚀 100 h 后,涂层 Ni-30Cr, Ni-45Cr, Ni-50Cr, 45CT 以及基体 20G 钢的腐蚀增重分别为 3.1, 2.2, 1.6, 2.3, 31.8 mg/cm²,由此可知,四种涂层都具有优异的抗高温热腐蚀性能,且分别比基体 20G 提高了 10 倍、

15 倍、20 倍、14 倍。四种涂层的抗热腐蚀性能由强至弱顺序依次为 Ni-50Cr, Ni-45Cr, 45CT, Ni-30Cr。

2.3 试验结果与涂层高温热腐蚀机理讨论

图 4 所示为四种涂层在 650 ℃ 下热腐蚀 100 h 后的 XRD 分析图谱。从图 4 中可以看出,涂层的腐蚀产物主要由 NiO, Cr₂O₃ 和 NiCr₂O₄ 物相组成。对比图 2 喷涂态的 XRD 可知,涂层的 Ni-Cr 固溶体经高温腐蚀生成了 Cr₂O₃ 和 NiCr₂O₄,这两相均具有良好的抗高温热腐蚀性能。Cr 元素含量较低时, NiO 含量较高,不能保证 Cr₂O₃ 保护膜完整性;随着 Cr 元素含量的增加,腐蚀产物 NiO 中的 Ni 元素被 Cr 元素所取代,生成连续的 Cr₂O₃ 保护膜, Cr₂O₃ 和 NiCr₂O₄ 的特征峰增强, Ni-30Cr 的主要腐蚀产物为 NiO, Cr₂O₃ 和极少量的 NiCr₂O₄。内腐蚀层的 Cr 元素向外扩散并与 O 元素和 Ni 元素结合形成刚玉结构的 Cr₂O₃ 和尖晶石结构的 NiCr₂O₄, 提高了涂层的抗高温热腐蚀性能。

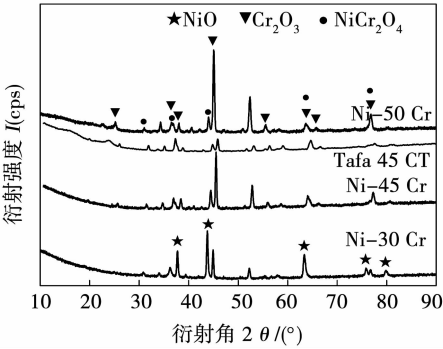


图 4 高速电弧喷涂 Ni-Cr 涂层 650 ℃ 热腐蚀后的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of HVAS Ni-Cr coatings after hot corrosion

图 5 所示为四种涂层在 650 ℃ 下热腐蚀 100 h 后表面形貌及 EDS 能谱分析,热腐蚀后各涂层表面被大量团簇状组织所覆盖。图 5 中可以看出,随铬含量的增加,生成的固体颗粒变大。表 2 为腐蚀产物的 EDS 分析物相成分, A₁ 点为平滑的层状结构,成分以 Cr 和 O 元素为主,团簇状组织 A 点主要是 Ni, O 两种元素,生成物主要是 NiO 和 Cr₂O₃。当 Cr 元素含量达到 50%, Ni-50Cr 涂层的腐蚀产物主要为 Cr₂O₃ 和 NiCr₂O₄, 与 XRD 分析结果一致,热腐蚀后层片状和块状组织分别是刚玉结构的 Cr₂O₃ 和尖晶石结构的 NiCr₂O₄,涂层的抗热腐蚀性能增强。

在热腐蚀的初始阶段,由于 NiO 的生长速度较快, Cr₂O₃ 很快被 NiO 覆盖,表面只能检测到 NiO。当铬含量较低时, Ni-30Cr 表面生成的主要腐蚀产物为 NiO 和 Cr₂O₃,涂层内部形成贫铬区致使氧化膜不致

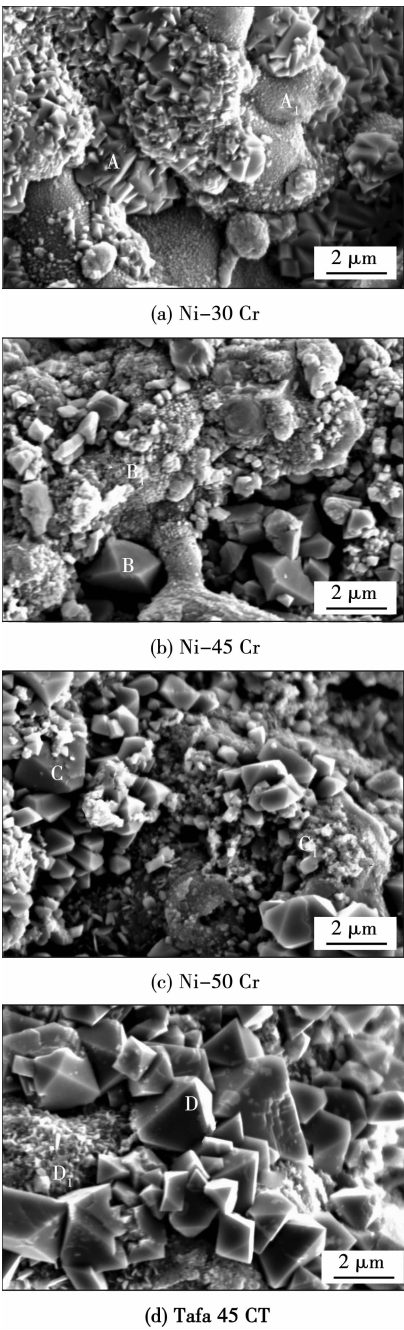


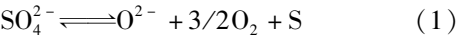
图 5 高速电弧喷涂 Ni-Cr 涂层热腐蚀表面形貌及 EDS 成分分析
Fig. 5 Surface scale morphology and EDS analysis for HVAS Ni-Cr coatings subjected to hot corrosion

表 2 涂层热腐蚀表面 EDS 成分(质量分数,%)
Table 2 EDS composition of coatings

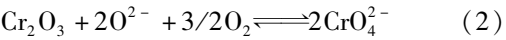
点	Ni	Cr	O
A	47.55	2.48	49.97
A ₁	21.14	57.43	21.43
B	32.80	17.80	49.41
B ₁	47.75	12.14	40.11
C	22.64	34.31	43.06
C ₁	26.64	20.60	52.75
D	16.02	23.44	60.53
D ₁	5.89	24.35	69.76

密,抗热腐蚀性能较低;当铬含量增加时,表面形成层片状的 Cr_2O_3 相,抗热腐蚀性能增强. 当铬含量增加到临界浓度时,合金涂层发生选择性氧化,生成的 NiO 和 Cr_2O_3 在腐蚀过程中形成尖晶石结构的 NiCr_2O_4 , 阻止了腐蚀的进一步进行.

在试验中,铬含量不同的几种 Ni-Cr 基涂层的抗热腐蚀性能都明显高于基体 20G 钢,说明添加 Cr 元素可以提高涂层的抗高温热腐蚀性能. 在熔融硫酸盐中^[8,9],存在着下列平衡



在熔盐和涂层界面,熔融盐中的硫跟金属发生反应或者通过孔隙或者微裂纹向涂层内部扩散,导致其含量降低,反应式向右进行, O^{2-} 浓度增高, NiO 和 O^{2-} 发生反应,生成 NiO_2^{2-} ,在熔盐表面,氧分压较熔盐和涂层界面高,式(1)不能向右进行, NiO_2^{2-} 向熔盐外扩散,重新沉淀出 NiO ,故 Ni-30Cr 的抗高温热腐蚀性能较差;铬含量增加时,生成的 Cr_2O_3 能优先 NiO 和 O^{2-} 发生反应



这样就降低了熔盐中氧离子的活度,使 NiO 的溶解度降低,提高了涂层的抗高温热腐蚀性能. 随着铬含量的增加,生成的 Cr_2O_3 厚度逐渐增加,涂层的抗高温热腐蚀性能提高.

3 结 论

(1) 高速电弧喷涂制备的四种涂层具有典型的层状结构. 层与层之间紧密结合,夹杂着少量的氧化物和孔隙.

(2) 制备的三种铬含量不同的 Ni-Cr 合金涂层和 Tafa 45CT 涂层均表现出一定的抗高温热腐蚀性能,且几种涂层的抗高温热腐蚀性能都显著高于基体 20G 钢. Ni-30Cr, Tafa 45 CT, Ni-45Cr 和 Ni-50Cr 的抗热腐蚀性能分别比 20G 提高了 10 倍,14 倍,15 倍和 20 倍. 即涂层的抗高温热腐蚀性能由强至弱顺序依次为 Ni-50Cr, Ni-45Cr, 45CT, Ni-30Cr.

(3) 铬含量的高低对镍基合金涂层的抗高温热腐蚀性能有显著的影响. 铬含量较低时, Ni-30Cr 热腐蚀产物主要是 NiO , Cr_2O_3 和少量的 NiCr_2O_4 组成,氧化膜分层不致密,抗热腐蚀性能较差,随着铬含量的增加,形成了致密连续的 Cr_2O_3 和 NiCr_2O_4 保护膜,有效阻止了热腐蚀过程的进一步进行.

参考文献:

[1] Singh H, Sidhu B, Puri D, *et al.* Use of plasma spray technology for deposition of high temperature oxidation/corrosion resistant coatings-a review[J]. *Materials and Corrosion*, 2007, 58(2): 92-102.

[2] Kawahara Y. Application of high temperature corrosion-resistant materials and coatings under severe corrosive environment in waste-to-energy boilers[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, 16(2): 202-213.

[3] 郭文敏, 吴玉萍, 李改叶, 等. 低碳钢表面电弧喷涂层 FeNi-Cr/ Cr_3C_2 与 NiCrTi 的热腐蚀性能[J]. *材料热处理学报*, 2012, 32(11): 128-134.

Guo Wenmin, Wu Yuping, Li Gaiye, *et al.* Hot corrosion of FeNi-Cr/ Cr_3C_2 and NiCrTi arc spray coatings on mild steel[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2012, 32(11): 128-134.

[4] Young D J. High temperature oxidation and corrosion of metals [M]. Netherlands: Elsevier, 2008.

[5] Bala N, Singh H, Prakash S. High-temperature oxidation studies of cold-sprayed Ni-20Cr and Ni-50Cr coatings on SAE 213-T22 boiler steel [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(15): 6862-6869.

[6] 王 倩, 吴玉萍, 李改叶, 等. 超音速火焰喷涂 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$ 涂层抗加沙空蚀性分析[J]. *焊接学报*, 2013, 34(2): 35-39.

Wang Qian, Wu Yuping, Li Gaiye, *et al.* Analysis of silt cavitation erosion resistance of coating prepared by high velocity oxy-fuel thermal spraying[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2013, 34(2): 35-39.

[7] 祝弘滨, 李 辉, 栗卓新. 热喷涂 TiB_2 -Ni 复合涂层组织结构和力学性能[J]. *焊接学报*, 2014, 35(11): 43-46.

Zhu Hongbin, Li Hui, Li Zhuoxin. Microstructure and mechanical properties of TiB_2 -Ni composite coating[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2014, 35(11): 43-46.

[8] Tao Kai, Zhou Xianglin, Cui Hua, *et al.* Oxidation and hot corrosion behaviors of HVAF-sprayed conventional and nanostructured NiCrC coatings[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(5): 1151-1160.

[9] 赵晓舟, 周 正, 贺定勇, 等. 电弧喷涂镍基涂层腐蚀及磨损行为[J]. *焊接学报*, 2013, 34(4): 48-52.

Zhao Xiaozhou, Zhou Zheng, He Dingyong, *et al.* Corrosion and wear behavior of wire-arc sprayed Ni-based coatings[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2013, 34(4): 48-52.

作者简介: 陈丽艳,女,1988 年出生,硕士研究生. 主要从事材料表面的腐蚀与防护研究工作. 发表论文 4 篇. Email: chenly20120113@163.com

通讯作者: 吴玉萍,女,教授,博士,博士研究生导师. Email: wuyphhu@163.com