

不同 Ni、Cr 含量镍基涂层在模拟烟气中的热腐蚀行为

章亚林¹, 毛晓飞¹, 刘光明², 刘康生², 李华才³

(1. 国电科学技术研究院, 武汉 430066; 2. 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063;
3. 国电长源汉川第一发电有限公司, 湖北 汉川 431614)

摘要: **目的** 研究超音速喷涂不同 Ni、Cr 含量涂层在模拟烟气中的热腐蚀行为, 比较涂层的耐蚀性能。探讨涂层在模拟环境中的腐蚀机理。**方法** 采用超音速火焰喷涂技术, 在 20 钢表面制备不同 Ni、Cr 含量的合金涂层。涂层试样涂覆 75%Na₂SO₄+25%NaCl 混合盐膜, 在 750 °C 含 0.15% (体积分数) SO₂ 模拟烟气中进行腐蚀测试, 获得腐蚀动力学规律。采用 XRD、SEM、EDS 对涂层以及高温腐蚀产物的成分、结构、形貌进行分析。**结果** 采用超音速火焰喷涂制备的涂层结构致密, 平均孔隙率为 0.84%, 涂层中有少量金属氧化物。腐蚀过程中, 涂层试样先增重后失重, 腐蚀产物为 NiO、NiCr₂O₄、FeCr₂O₄ 和 (Fe,Cr)₂O₃。腐蚀产物具有双层结构, 外层富 Ni, 内层富 Cr。**结论** 在测试条件下, Ni 的质量分数为 64%, Cr 的质量分数为 23% 时, 涂层具有较好的耐蚀性。

关键词: 超音速; 镍基合金涂层; NaCl+Na₂SO₄ 盐膜; 热腐蚀

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)09-0191-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.030

Hot Corrosion Behavior of Ni-based Coating with Various Ni and Cr Content in Simulated Fuel Gas

ZHANG Ya-lin¹, MAO Xiao-fei¹, LIU Guang-ming², LIU Kang-sheng², LI Hua-cai³

(1. Guodian Science and Technology Research Institute, Wuhan 430066, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;
3. Guodian Changyuan Hanchuan No.1 Power Generation Co., Ltd, Hanchuan 431614, China)

ABSTRACT: The work aims to study hot corrosion behavior of Ni-base alloy coatings with various Ni and Cr content in simulated fuel gas prepared by HVOF, and compare corrosion resistance of the coatings. Corrosion mechanism of Ni-base alloy coating was discussed in brief. Ni-base alloy coatings with various Ni and Cr content were prepared on 20# steel substrate by high velocity oxyfuel spraying (HVOF). Hot corrosion tests were performed to the samples coated with 75%Na₂SO₄+25%NaCl mixed salt film in 0.15% SO₂ simulated flue gas at 750 °C to obtain corrosion dynamic law was obtained. Composition, structure, morphology of the coatings and high temperature corrosion products were investigated by using XRD, SEM and EDS. The Ni-base coatings prepared by HVOF were dense with porosity of 0.84%. A little oxides were detected in the coating as well. All

收稿日期: 2017-03-25; 修订日期: 2017-04-25

Received: 2017-03-25; Revised: 2017-04-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51161022); 江西省教育厅科技计划项目(DB201301133, 201301050); 国电集团公司资助项目(2016-02)

Fund: Supported by the National Science Foundation of China (51161022), Science and Technology Foundation of Department of Education of Jiangxi Province (DB201301133, 201301050), China Guodian Corporation (2016-02)

作者简介: 章亚林(1964—), 男, 硕士, 主要研究方向为金属技术监督、锅炉压力容器检验。

Biography: ZHANG Ya-lin (1964—), Male, Master, Research focus: metal technical supervision, boiler and pressure vessel inspection.

通讯作者: 刘光明(1971—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

Corresponding author: LIU Guang-ming (1971—), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion and protection of materials.

samples were first subject to mass gain and then mass loss during corrosion. The corrosion products were NiO, NiCr₂O₄, FeCr₂O₄ and (Fe,Cr)₂O₃. The corrosion products had bilayer microstructure, Ni-enriched external layer and Cr-enriched internal layer. The coating with 64wt.% Ni and 23wt.% Cr exhibits good corrosion resistance in the test environment.

KEY WORDS: element content; HVOF; Ni-base coating; NaCl+Na₂SO₄ salt film; hot corrosion

垃圾焚烧发电锅炉服役条件很恶劣。高温、高压以及高氯、高硫燃烧产物对锅炉腐蚀严重,容易造成锅炉爆管,威胁着电厂的安全运行。因此,需要对锅炉采用必要的防护手段,以保证锅炉安全运行和延长锅炉使用寿命。热喷涂技术取材范围广泛,操作工艺灵活方便,成本相对低廉,已被广泛地应用于锅炉管道防腐领域^[1-5]。其中,超音速火焰喷涂^[6-8](HVOF)具有涂层性能好(结合强度高、致密、孔隙率低)、生产效率高、成本低、现场施工方便的优点。

铬镍基合金涂层被广泛地应用为锅炉防护材料^[9-11]。垃圾焚烧发电锅炉环境中含硫和氯,合金涂层中的 Ni、Cr 对比对涂层的耐蚀性有重要影响。高 Cr 涂层在高温条件下,材料表面生成连续致密的保护性氧化铬膜,可提高涂层抗硫酸盐腐蚀性能^[12-13];涂层中的 Ni 在含氯盐环境下,能形成高熔点、不易挥发的 NiO 和 NiCl₂,有助于抑制氯盐对涂层的腐蚀^[14]。合金中加入 Nb 通常有利于提高涂层的抗热腐蚀性能。

本文采用超音速火焰喷涂法制备了三种不同 Ni、Cr 含量的涂层,研究了这三种涂层表面涂覆 Na₂SO₄+NaCl 盐膜在模拟烟气中的腐蚀行为,简要讨论了其腐蚀机理。

1 实验

喷涂材料采用三种不同 Ni、Cr 含量的合金粉材,其编号记为 1[#]、2[#]、3[#]。合金粉末的化学成分和含量见表 1。合金粉末粒径均为 25~53 μm。基材采用锅炉用 20 钢,尺寸为 25 mm×16 mm×6 mm。

表 1 合金粉末的名义成分

Tab.1 The nominal compositions of the alloy powder wt%

No.	Ni	Cr	Mo	Nb	Co	Ti	Fe	Mn	Si
1 [#]	64.0	23.0	5.2	2.6	0.8	0.3	3.5	0.3	0.3
2 [#]	62.0	25.0	5.2	2.6	0.8	0.3	3.5	0.3	0.3
3 [#]	60.0	27.0	5.2	2.6	0.8	0.3	3.5	0.3	0.3

喷涂前,试样进行喷砂处理。超音速火焰喷涂设备采用 JP8000 喷涂系统,航空煤油作为燃料气体,O₂ 作为助燃气体。样品表面先喷涂 NiAl 底层,再喷涂合金粉末。采用 Praxis1264wl 送粉器,以压缩空气作为送粉保护气体,以 Praxis8100 为喷涂主控制器。喷涂工艺参数为:O₂ 流量 800 L/min、煤油流量 0.4

L/min、载气(N₂)流量 10 L/min、送粉量 60 g/min、枪距 350 mm、喷涂次数 8 次、线速度 500 mm/s。

涂层样品预热后,在其表面均匀涂覆约 2 mg/cm² 的 Na₂SO₄+NaCl 盐膜(NaCl 和 Na₂SO₄ 的质量比为 1:3),然后将 1[#]、2[#]、3[#]样品放入模拟烟气气氛中。模拟烟气气氛成分为:SO₂ 0.15%,O₂ 3.5%,CO₂ 15.3%(均为体积分数),N₂ 余量。测试温度 650、750 ℃,腐蚀过程中每间隔 20 h 取出一个样品,清洗样品表面可溶性盐,并烘干、称量。腐蚀最长时间为 200 h,获得样品的腐蚀动力学曲线。

采用 Quanta200 型扫描电镜(SEM)观察腐蚀后试样的微观形貌;采用 D8advance-D8X 型 X 射线衍射仪和 INCA250X-Max50 型能谱仪(EDS)对腐蚀产物和成分进行分析。

2 结果和讨论

2.1 热喷涂涂层结构

图 1 为超音速喷涂 1[#]涂层的表面和截面形貌图(2[#]、3[#]样品的表面、截面形貌与图 1 相似)。由图可见,采用超音速火焰喷涂制备的涂层致密,表面存在少量

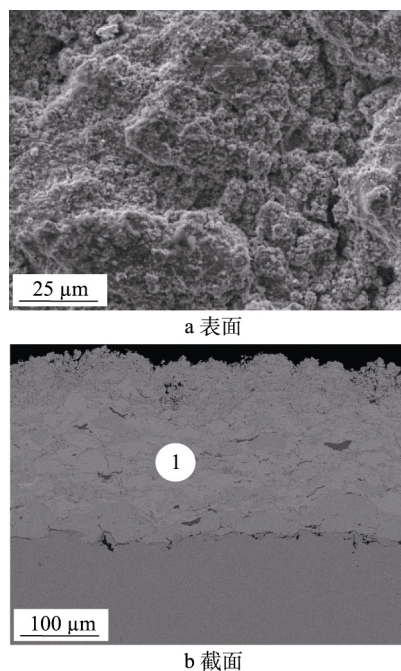


图 1 超音速喷涂 1[#]涂层形貌图
Fig.1 Surface morphology (a) and cross section (b) of the 1[#] coating prepared by HVOF

微孔, 外侧涂层微孔比内侧涂层稍多。经测定, 平均孔隙率为 0.84%。EDS 分析结果显示涂层含有少量 O, 表明在热喷涂过程中, 涂层发生了轻微氧化。

2.2 热腐蚀动力学曲线

图 2 为 1[#]、2[#]、3[#]涂层试样表面涂覆 NaCl+Na₂SO₄ 盐膜后, 在 650、750 °C 模拟烟气中的腐蚀动力学曲线。由图可见, 所有样品在腐蚀过程中均整体表现为增重。腐蚀最初的 20 h, 所有样品增重较快; 腐蚀 40 h 后, 1[#]、2[#]样品出现缓慢失重, 说明腐蚀过程中有轻微腐蚀产物剥落。3[#]样品则是增重和失重交替变化, 说明样品表面腐蚀产物不断生成和剥落。1[#]、2[#]样品的动力学曲线非常接近, 说明两者耐蚀性接近。而 3[#]样品的增重和失重明显比 1[#]、2[#]样品大, 说明其耐蚀性最差。

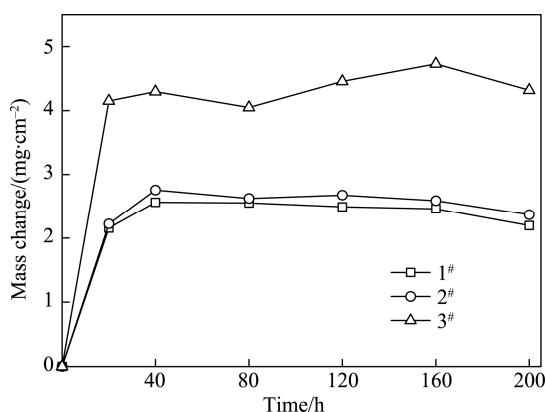


图 2 超音速喷涂 1[#]、2[#]、3[#]涂层在 650、750 °C 下的腐蚀动力学曲线

Fig.2 Corrosion kinetics curves of 1[#], 2[#], 3[#] coating prepared by HVOF at 650 °C and 750 °C

2.3 腐蚀产物的形貌和成分分析

图 3 为 1[#]、2[#]、3[#]涂层试样在 650、750 °C 及 25% NaCl+75%Na₂SO₄/0.15%SO₂ 条件下热腐蚀 200 h 后的表面 XRD 图。由于三种涂层的组成成分相同, 仅含量不同, 因此所有样品的衍射峰位置相同, 腐蚀产物均由 NiO、NiCr₂O₄、FeCr₂O₄ 和 (Fe,Cr)₂O₃ 组成。图中, 由于 1[#]样品涂层中 Ni 含量较高, NiO 衍射峰强。而 2[#]、3[#]样品则因为 Ni 含量降低, NiO 的衍射强度降低。

图 4 为 1[#]、2[#]、3[#]涂层试样腐蚀 200 h 后的表面形貌图及 1[#]试样的 EDS 图。由 SEM 图可见, 三种涂层表面均生成了呈针状和颗粒状的腐蚀产物。EDS 结果表明, 针状腐蚀产物主要由 Cr、Ni、O 及少量 Fe、Si 组成, 而颗粒状腐蚀产物除了含少量 Nb 外, 其余元素与针状腐蚀产物基本相同, 但其 Ni 含量较高。

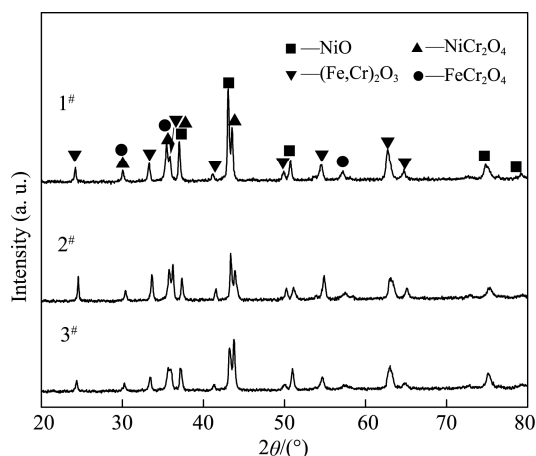


图 3 1[#]、2[#]、3[#]涂层热腐蚀 200 h 后表面 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of 1[#], 2[#], 3[#] coating after 200 h hot corrosion

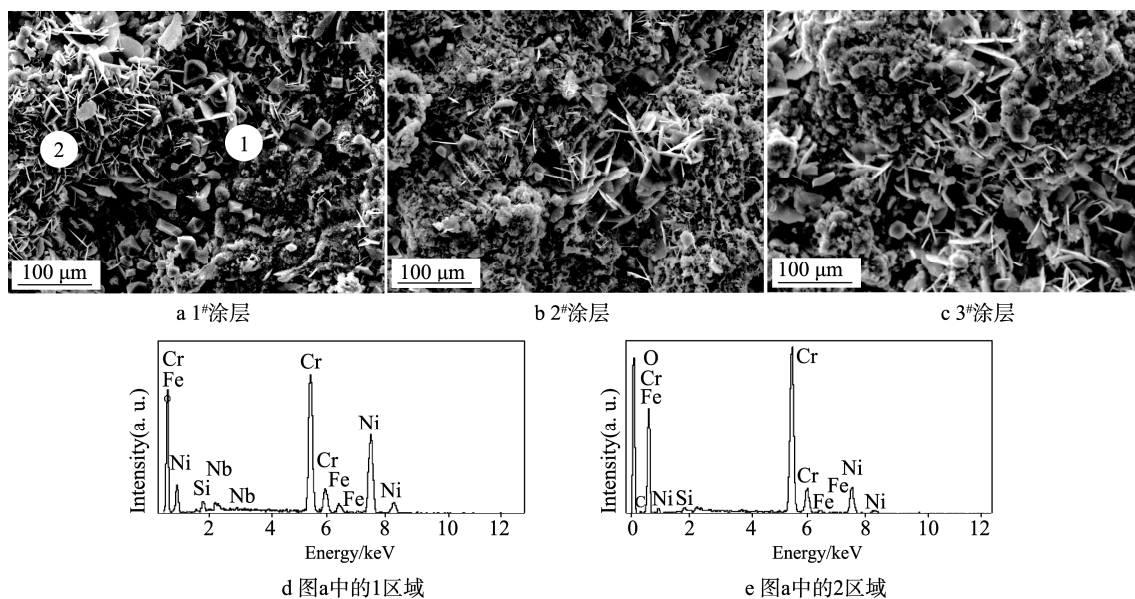


图 4 涂层在 750 °C 热腐蚀后的表面形貌图和能谱图

Fig.4 Surface morphologies and EDS results after hot corrosion at 750 °C: a) 1[#] coating, b) 2[#] coating, c) 3[#] coating, d) 1 zone of fig.a, e) 2 zone of fig.a

2.4 截面微观形貌及微区成分分析

图5为1[#]、2[#]、3[#]涂层试样腐蚀200 h后的截面形貌图及对应的EDS图。由SEM图可见,所有样品表面腐蚀产物均分内、外两层:外层较薄,呈浅灰色;内层呈深灰色,相对较致密。腐蚀产物外层均可见裂纹和剥落。其中,1[#]样品腐蚀产物外层相对较完整,

而2[#]样品可见许多细小裂纹,3[#]样品内外层间可见很宽的裂纹,且腐蚀产物剥落严重。此外,内层与涂层界面不明显(图中虚线标示为涂层/腐蚀产物轮廓线),在腐蚀区域尚可见未被腐蚀的涂层。能谱分析表明,腐蚀产物层主要由Ni、Cr、O组成,内层还含少量S。其中,外层Ni含量比内层高,而Cr含量比内层低。

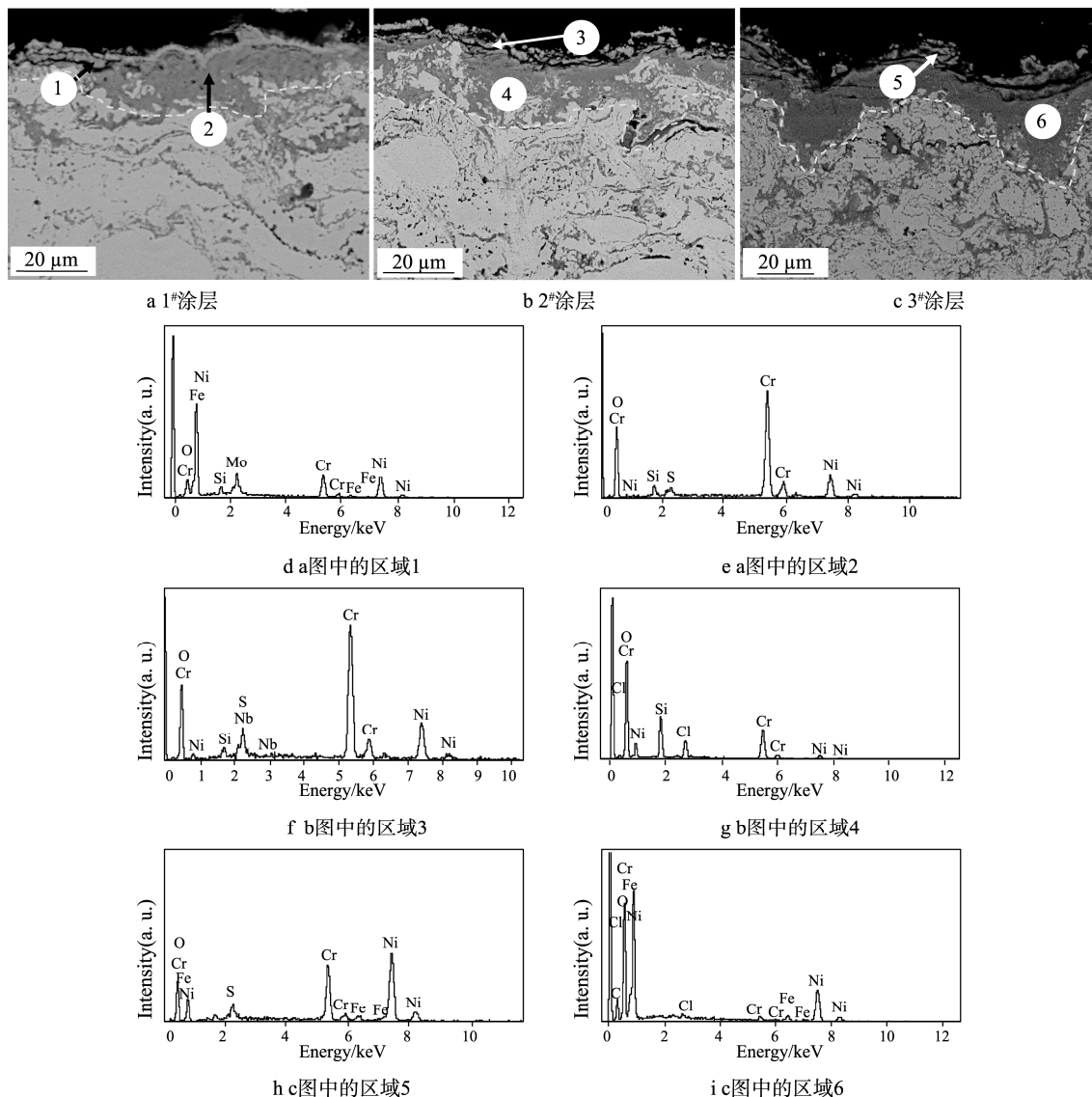


图5 1[#]、2[#]、3[#]涂层在750 °C腐蚀后样品截面形貌及EDS图

Fig.5 Cross sections and EDS results after hot corrosion at 750 °C: a) 1[#] coating, b) 2[#] coating, c) 3[#] coating, d) 1 zone of fig.a, e) 2 zone of fig.a, f) 3 zone of fig.b, g) 4 zone of fig.b, h) 5 zone of fig.c, i) 6 zone of fig.c

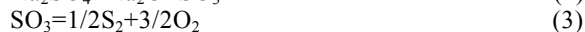
2.5 腐蚀机理

垃圾焚烧过程中,会产生含氯、硫的腐蚀性烟气以及氯盐和硫酸盐(主要是NaCl、KCl和Na₂SO₄、K₂SO₄)。在高温条件下,含硫烟气与金属反应生成金属硫化物,HCl与金属反应生成熔点较低的金属氯化物,而附着在金属表面的氯盐和硫酸盐会加速金属腐蚀。当氯盐和硫酸盐同时存在时,腐蚀更剧烈,对锅

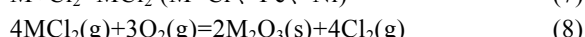
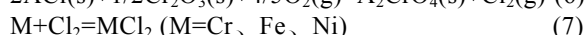
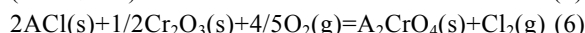
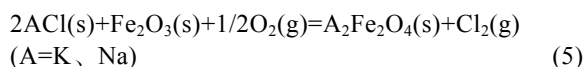
炉设备中的过热器、水冷壁以及炉床造成严重破坏,威胁锅炉的安全运行。

在650、750 °C(介于硫酸钠/氯化钠熔点与共晶点之间)下的75%Na₂SO₄+25%NaCl为熔融状态^[15],会引起热II型热腐蚀,导致腐蚀加速。研究表明^[16-17],Cr含量高的镍基合金在高温下,Cr₂O₃优先形成的热力学倾向增大,可增强合金抗硫酸盐型热腐蚀性能。在腐蚀初期,样品表面O₂供应充足,试样表面形成

了以 Cr_2O_3 和 NiO 为主的氧化膜。由于氧气被消耗, 氧化物/熔盐界面氧分压降低。同时镍基合金涂层中 Ni 含量比 Cr 含量高得多, 生成的 Cr_2O_3 膜不连续。且高温环境下发生固相反应 (1), 生成颗粒较大的尖晶石复杂氧化物 NiCr_2O_4 和 FeCr_2O_4 , 可破坏局部致密的 Cr_2O_3 膜。因此, 腐蚀后样品可见许多颗粒状 NiCr_2O_4 和 FeCr_2O_4 化合物。与此同时, 熔融 Na_2SO_4 按照式 (2)、(3) 发生分解反应, 导致 S_2 分压升高。由于硫活度增大, 硫酸盐分解的硫穿过被破坏的氧化膜进入内侧涂层, 进行式 (4) 反应形成金属硫化物, 导致在腐蚀产物内层检测到 S。由于涂层中含有一定量的难熔金属 Mo 和 Nb, 其硫化速度非常低, 在腐蚀产物/涂层界面一定程度上抑制金属的硫化, 从而提高涂层的抗硫酸盐型热腐蚀性能。



由于熔融盐中存在 NaCl , 氯盐可与试样表面的金属氧化膜反应, 生成腐蚀性较强的 Cl_2 , 反应按式 (5)、(6) 进行^[15]。式中, A 代表 K 和 Na, 释放出来的 Cl_2 穿过氧化膜到达腐蚀产物/涂层界面, 继续发生式 (7)、式 (8) 反应。



反应式 (5)、(6) 生成的氯以气态形式存在, 温度越高, 活性越大, 越容易通过腐蚀产物层和涂层缺陷进入涂层继续发生反应。Cr 含量高的合金或涂层在有氯存在的环境中耐蚀性差, 这主要与铬的氯化物熔点低, 蒸汽压大有关系, 如 CrO_2Cl_2 的熔点为 $-95\text{ }^\circ\text{C}$, 沸点为 $117\text{ }^\circ\text{C}$ 。而涂层中的 Ni 在含氯盐环境下, 能形成高熔点、不易挥发的 NiO 和 NiCl_2 , 有助于抑制氯盐对涂层的腐蚀^[14]。

Cr 可提高涂层的耐硫酸盐腐蚀性能, 而 Ni 可提高耐高温氯腐蚀性能, 适当含量的 Mo 和 Nb 能提高涂层抵抗 S 侵蚀性能^[18]。Ni 含量的升高增强了涂层抗氯腐蚀性能。1[#]涂层由于 Ni 含量高, 表面生成了较完整富 Ni 氧化膜。而样品 3[#]则由于 Ni 含量低, 表面 NiO 含量较低, 且剥落严重。当涂层中 Ni 的质量分数为 64%, Cr 质量分数为 23% 时, 涂层在测试环境下有良好耐蚀性能。

3 结论

1) 采用超音速火焰喷涂工艺制备的镍基合金涂层致密, 平均孔隙率为 0.84%, 涂层存在少量金属氧化物。

2) 三种合金涂层在表面涂覆 $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 盐膜后, 在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 模拟烟气环境中的腐蚀过程, 均是先增重后失重。

3) 所有涂层样品的腐蚀产物均为 NiO 、 NiCr_2O_4 、 FeCr_2O_4 和 $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ 。腐蚀产物均分两层: 外层富 Ni, 腐蚀产物开裂、剥落; 内层富 Cr, 较致密。

4) 在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 含 0.15% SO_2 模拟烟气中, Ni 的质量分数为 64%, Cr 的质量分数为 23% 时, 涂有 75% $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ 混合盐膜的涂层具有较好的耐蚀性。

参考文献:

- [1] ZHAO Y C, WEI Q, ZHOU X, et al. Application and Progress in the Thermal Spraying Technology for Protection of Boiler Tubes[J]. Materials Protection, 2006, 39(8): 43—46.
- [2] OKSA M, METSÄJOKI J. Optimizing NiCr and FeCr HVOF Coating Structures for High Temperature Corrosion Protection Applications[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2015, 24(3): 436—453.
- [3] 繆筱玲, 汪元奎, 刘光明, 等. P91 钢亚音速喷涂 $\text{NiCr/Cr}_3\text{C}_2$ 涂层的热腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2011(5): 12—17.
- [4] MIAO X L, WANG Y K, LIU G M, et al. Hot Corrosion Behavior of Subsonic Sprayed $\text{NiCr/Cr}_3\text{C}_2$ Coating on P91 Steel[J]. Surface Technology, 2011(5): 12—17.
- [5] STEFAN L T. The Influence of Jet Gas Temperature on the Characteristics of Steel Coating Obtained by Wire Arc Spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 220: 261—265.
- [6] 赵雁潮, 魏琪, 栗卓新, 等. 热喷涂技术在锅炉管道防护中的应用进展[J]. 材料保护, 2006, 39(8): 43—46.
- [7] ZHAO Yan-chao, WEI Qi, LI Zhuo-xin, et al. Application of Thermal Spraying Technology in Boiler Pipe Protection[J]. Material Protection, 2006, 39(8): 43—46.
- [8] NAEIMI F, RAHIMIPOUR M R, SALEHI M. Effect of Sandblasting Process on the Oxidation Behavior of HVOF MCrAlY Coatings[J]. Oxidation of Metals, 2016, 86(1): 59—73.
- [9] QIN Y, WU Y, ZHANG J. Optimization of the HVOF Spray Parameters by Taguchi Method for High Corrosion-resistant Fe-based Coatings[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2015, 24(7): 1—8.
- [10] 陈利斌, 王雪元, 徐群飞, 等. 超音速火焰喷涂技术的发展和应用[J]. 浙江冶金, 2012(1): 1—4.
- [11] CHEN Li-bin, WANG Xue-yuan, XU Qun-fei, et al. Development and Application of HVOF[J]. Zhejiang Metallurgy, 2012(1): 1—4.
- [12] LI X F, YANG Z, QIN H, et al. Hot Corrosion Behavior of A New-type High Cr Ni-base Coating in SO_2 -containing Environment[J]. Materials Protection, 2002, 35(4): 44—46.

- [10] SIDHU T S, PRAKASH S, AGRAWAL R D. Performance of High-velocity Oxy-Fuel-sprayed Chromium Carbide-Nickel Chromium Coating in an Actual Boiler Environment of a Thermal Power Plant[J]. Corrosion-Houston Tx-, 2007, 63(9): 828—834.
- [11] SENTHILKUMAR V, THIYAGARAJAN B, DURAI SELVAM M, et al. Effect of Thermal Cycle on Ni-Cr Based Nanostructured Thermal Spray Coating in Boiler Tubes[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(5): 1533—1542.
- [12] 王群, 丁彰雄, 詹旺滨. 高镍铬合金涂层材料抗硫酸盐腐蚀性能研究[J]. 盐城工学院学报(自然科学版), 2003, 16(1): 28—31.
WANG Q, DING Z X, ZHAN W B. Study on Performance of Hot Corrosion Resistance of High Ni Cr-based Coating Materials for Boiler Tubes in Molten Sulphate[J]. Journal of Yancheng Institute of Technology, 2003, 16(1): 28—31.
- [13] 李裕业, 李尚周, 余红雅. 新型高铬合金和 NiCrFe-Cr₃C₂ 电弧喷涂涂层抗高温腐蚀性能的研究[J]. 中国表面工程, 2003, 16(1): 9—12.
LI Yu-ye, LI Shang-zhou, YU Hong-ya. Study on the Corrosive Resistance of New High Chromium Alloy and NiCrFe-Cr₃C₂ Arc-sprayed Coating in High-temperature [J]. China Surface Engineering, 2003, 16(1): 9—12.
- [14] 杨波, 李茂东, 刘光明, 等. 超音速喷涂 Inconel625/NiCr 合金涂层的热腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(5): 483—488.
YANG Bo, LI Mao-dong, LIU Guang-ming, et al. Hot Corrosion Behavior of Inconel 625/NiCr Coating Prepared by HOVF[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2016, 36(5): 483—488.
- [15] MOBIN M, MALIK A U, AHMAD S. High Temperature Interactions of Metal Oxides with NaCl[J]. Journal of the Less Common Metals, 1990, 160(1): 1—14.
- [16] XIAO H, QIU Z, XIE M, et al. Comparative Study on Properties of NiCrTi Series High-temperature Antisulphur Corrosion Spray Painting Materials 45CT and PS45 [J]. Huadian Technology, 2012, 34(10): 18—20.
- [17] CHATHA S S, SIDHU H S, SIDHU B S. High-temperature Behavior of a NiCr-coated T91 Boiler Steel in the Platen Superheater of Coal-fired Boiler[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2013, 22(5): 838—847.
- [18] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 北京化工出版社, 2004.
LI Tie-fan. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals[M]. Beijing: The Industry of Beijing Chemical Publisher, 2004.