

专题——热喷涂技术研究及应用

# 氧化物陶瓷封孔对热喷涂 Inconel 625 涂层热腐蚀行为的影响

倪进飞<sup>1</sup>, 熊义<sup>2</sup>, 刘光明<sup>2</sup>, 李茂东<sup>1</sup>, 董猛<sup>3</sup>, 师超<sup>2</sup>

(1. 广州特种承压设备检测研究院, 广州 510663; 2. 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063; 3. 东方锅炉股份有限公司材料研究所, 四川 自贡 643001)

**摘要:** **目的** 为了提高热喷涂涂层在苛刻环境下的耐蚀性, 采用封孔剂对热喷涂涂层进行封孔, 研究封孔对涂层抗热腐蚀性能的影响。**方法** 采用超音速火焰喷涂在 20# 钢表面制备 Inconel 625 涂层。采用正硅酸乙酯作为封孔剂基料,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  等氧化物为填料, 制备了封孔剂, 采用封孔剂对制备的涂层进行封孔。研究了封孔剂对涂层耐蚀性能的影响, 将封孔和未封孔的涂层涂覆 75% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +25% $\text{NaCl}$  混合盐膜后, 在 650 °C 下进行腐蚀, 间隔一定时间取出样品称量, 获得腐蚀动力学曲线。采用 XRD、SEM、EDS 对高温腐蚀产物成分、结构、形貌进行分析。**结果** 未封孔的 Inconel 625 涂层腐蚀 160 h 后增重约 4.4  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。表面腐蚀产物有双层结构, 外层富 Ni 较疏松、多孔, 内层富 Cr 较为致密。同时涂层/腐蚀层界面一侧有 S 元素富集。封孔层在高温熔盐中轻微溶解, 封孔样品腐蚀 160 h 后, 失重仅约 0.45  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。在腐蚀过程中 Ni 通过封孔层向外扩散并被氧化, 生成的氧化物可填补封孔层缺陷。涂层/封孔层界面形成富  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的氧化层, 进一步提高了封孔涂层的抗热腐蚀性能。**结论** 封孔层提高了涂层致密性, 能有效抑制腐蚀介质在热喷涂涂层中的扩散, 封孔能明显提高 Inconel 625 涂层的抗热腐蚀性能。

**关键词:** Inconel 625 涂层; 氧化物陶瓷粉; 有机硅; 封孔剂; 封孔层; 热腐蚀

**中图分类号:** TG174.4; TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)10-0081-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.10.009

## Effect of Oxide Ceramics Sealing on Hot Corrosion Behavior of Thermal Spraying Inconel 625 Coating

NI Jin-fei<sup>1</sup>, XIONG Yi<sup>2</sup>, LIU Guang-ming<sup>2</sup>, LI Mao-dong<sup>1</sup>, DONG Meng<sup>3</sup>, SHI Chao<sup>2</sup>

(1. Guangzhou Special Pressure Equipment Inspection and Research Institute, Guangzhou 510663, China;  
2. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;  
3. Material Research Institute, Dongfang Boiler Group Co., Ltd, Zigong 643001, China)

收稿日期: 2020-03-02; 修订日期: 2020-05-11

Received: 2020-03-02; Revised: 2020-05-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51961028); 博士启动基金 (EA201901056)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51961028) and the PhD Startup Fund (EA201901056)

作者简介: 倪进飞 (1971—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为特种设备无损检测。

Biography: NI Jin-fei (1971—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: NDT Technique for special equipment.

通讯作者: 刘光明 (1971—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料的腐蚀与防护。邮箱: gemliu@126.com

Corresponding author: LIU Guang-ming (1971—), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion and protection of materials. E-mail: gemliu@126.com

引文格式: 倪进飞, 熊义, 刘光明, 等. 氧化物陶瓷封孔对热喷涂 Inconel 625 涂层热腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 81-88.  
NI Jin-fei, XIONG Yi, LIU Guang-ming, et al. Effect of oxide ceramics sealing on hot corrosion behavior of thermal spraying Inconel 625 coating[J]. Surface technology, 2020, 49(10): 81-88.

**ABSTRACT:** The work aims to seal the thermal spray coating with sealant, and study effect of sealing on the thermal corrosion resistance of the coating to improve the corrosion resistance of thermal spray coatings in severe environments in view of that the existence of pores and defects in thermal spray coatings is one of the important reasons for coating failure. Inconel 625 coating was prepared on 20# steel substrate by high velocity oxygen fuel spray deposition. The sealing agent was prepared with TEOS as the sealing agent base material and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{CeO}_2$  as fillers. Then, the sealing agent was used to seal the pores existed in the Inconel625 coating. The effect of sealing agent on corrosion resistance of coating was studied and the coatings with and without sealing agent were corroded in film of mixed salts 75wt% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +25wt% $\text{NaCl}$  (mass fraction) at 650 °C, and the change of sample mass was obtained at intervals during the test to study the corrosion kinetic. The compositions, structures and morphologies of corrosion products were investigated by XRD, SEM and EDS. For unsealed Inconel 625 coating, the gained mass was about 4.4  $\text{mg}/\text{cm}^2$  after 160 h. The unsealed Inconel 625 coating had a duplex microstructure and the outer Ni-rich layer was looser and porous, and the inner Cr-rich layer was compact. Meanwhile, the S element was detected at the coating/corrosion interface. For sealed Inconel 625 coating, the mass loss was about 0.45  $\text{mg}/\text{cm}^2$  after 160 h because the sealing agent dissolved in the molten salt during the corrosion process. During the corrosion process, Ni diffused in the sealing layer and oxidized to fill the defects of the sealed layer. A  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -rich oxide layer formed at the coating/sealed layer interface, and then further improved the hot corrosion resistance of the sealed coating. The sealant improves the compactness of the coating and effectively inhibits the diffusion of corrosive media in the thermal spray coating. Then, the hot corrosion resistance of Inconel 625 coating is improved obviously through sealing.

**KEY WORDS:** Inconel 625 coating; oxide ceramic powder; silicone; sealing agent; sealing layer; hot corrosion

近年来,垃圾焚烧发电作为“减量化、无害化、资源化”处置生活垃圾的最佳方式,引起国家高度重视与关注。但垃圾焚烧炉的工作温度高,垃圾燃烧气氛中产生含 S、Cl 等腐蚀性介质,垃圾炉中的过热器、水冷壁等部件会发生严重活性氧化和熔盐腐蚀<sup>[1]</sup>。而严重腐蚀不仅影响设备的使用寿命,还严重威胁着人员的生命安全,同时造成巨大的经济损失<sup>[2-4]</sup>。采用优异的耐高温合金能够有效提高设备的耐高温腐蚀性能,但由于其价格高昂,导致推广使用受到限制<sup>[5]</sup>。热喷涂技术通过在普通材料表面制备一层耐高温涂层,能够有效提高材料的耐高温腐蚀性能,能够降低经济成本,因而得到较广泛的应用<sup>[6-8]</sup>。Inconel 625 镍基高温合金具有耐高温、抗氧化、耐硫腐蚀、耐氯腐蚀等优点,可作为垃圾炉的热喷涂涂层材料<sup>[9]</sup>。热喷涂涂层在制备过程中不可避免的在涂层中存在孔隙和缺陷,涂层中孔隙和缺陷将成为腐蚀介质的快速传质通道,导致涂层和基体的腐蚀加速,降低涂层的服役寿命。采用封孔剂对涂层进行封孔,可有效降低涂层孔隙率,提高涂层使用寿命。传统有机封孔剂不耐高温,研究较多的无机封孔剂(碱金属硅酸盐和磷酸盐封孔剂)虽具有耐高温、易溶于水、成膜性好、价格低等优点,但在由于碱金属和磷酸盐在表面附着有熔盐的热腐蚀环境中,可加速热喷涂涂层的腐蚀<sup>[10]</sup>。而氧化物陶瓷<sup>[11]</sup>的高温稳定性好、抗熔盐腐蚀性能优良,有望作为苛刻环境下的高温封孔剂。目前热喷涂封孔采用的热扩散重熔、机械处理、热等静压等方法,存在成本高、耗能高、施工不方便等缺点<sup>[12]</sup>。而采用涂刷封孔剂封孔的方法成本低、施工方便,但高温封孔效果不理想。Inconel 625 涂层虽然具有良好的耐蚀

性,但在环境苛刻的垃圾焚烧炉中,其耐蚀性有待进一步提高<sup>[13-15]</sup>。为进一步提高涂层的耐蚀性,且施工方便,本文采用超音速火焰喷涂方法在 20#碳钢表面制备 Inconel 625 涂层,以氧化物陶瓷粉体为主的封孔剂,对 Inconel 625 涂层进行了封孔,研究了封孔后的涂层在 650 °C  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ + $\text{NaCl}$  熔融盐中的热腐蚀行为,简要探讨了封孔涂层的腐蚀及防护机理。

## 1 实验

### 1.1 涂层制备

基材为 20#钢,经线切割成为 10 mm×10 mm×6 mm 块状样品,试样热喷涂前用丙酮清洗干净,用 22 号刚玉砂以 45°对表面进行喷丸处理。采用超音速火焰喷涂制备涂层,涂层厚度约为 480  $\mu\text{m}$ ,涂层材料为 Inconel 625,化学成分见表 1,喷涂工艺见表 2。

表 1 Inconel 625 涂层化学成分  
Tab.1 Chemical composition of Inconel 625 coating

wt%								
Ni	Cr	Mo	Nb	Al	Fe	Ti	C	other
64.27	22.70	8.70	3.53	0.13	0.19	0.20	0.01	0.11

### 1.2 封孔处理

采用正硅酸乙酯作为封孔剂基料,氧化物  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  按质量比 4 : 1 : 0.5 : 0.5 为填料,基料和填料按照 2 : 1 混合,加入适量粘结剂制备成封孔剂。采用刷涂法在制备的 Inconel 625 涂层表面

表 2 热喷涂系统参数  
Tab.2 Parameters of the thermal spraying system

Group	Oxygen/ (L·min <sup>-1</sup> )	Kerosene/ (L·min <sup>-1</sup> )	Carrier gas N <sub>2</sub> / (L·min <sup>-1</sup> )	Feed powder/ (g·min <sup>-1</sup> )	Gun distance/ mm	Spray frequency	Configuration	Line speed/ (mm·s <sup>-1</sup> )
Composite powder	800.0	0.4	10.5	60	350	8	4 inch barrel	500

进行 3 次刷涂封孔，封孔前用丙酮对涂层表面清洗干净。每次刷涂后将样品置于 60 ℃烘箱中烘干，而后进行下一次刷涂，最后置于 500 ℃马弗炉中保温 1 h 后随炉冷却，获得封孔后的试样，封孔层厚度约为 25 μm。

1.3 腐蚀试验

将 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaCl 按  $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) : m(\text{NaCl})=3 : 1$  配制成饱和水溶液，刷涂于预热试样表面，制备密度约为 5 mg/cm<sup>2</sup> 的盐膜。涂盐后，将样品放入预定温度的管式炉中进行热腐蚀，腐蚀时间为 160 h。腐蚀过程中每隔 20 h 取出试样冷至室温，用沸水洗去试样表面残留盐，烘干称量，以此作为一个循环，从而获得腐蚀动力学曲线。实验采用扫描电镜（SEM）并

结合能谱仪（EDS）分析试样的形貌及成分，利用 XRD 分析试样表面腐蚀产物的相组成。

2 结果与讨论

2.1 热喷涂涂层结构

图 1a 和图 1b 分别为 Inconel 625 涂层封孔前、后的表面微观形貌图。从图 1 可见，封孔前，Inconel 625 涂层表面有大量球状未熔颗粒，表面粗糙不平，可见明显孔洞；封孔后，Inconel 625 涂层表面较平整致密，但封孔层表面局部可见裂纹及孔洞（图中箭头所示）。图 2a 和图 2b 分别为 Inconel 625 涂层封孔前、

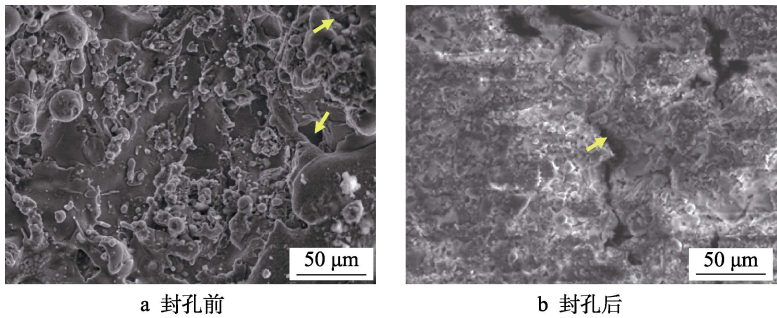


图 1 Inconel625 涂层封孔前和封孔后的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of Inconel 625 coating before (a) and after (b) sealing

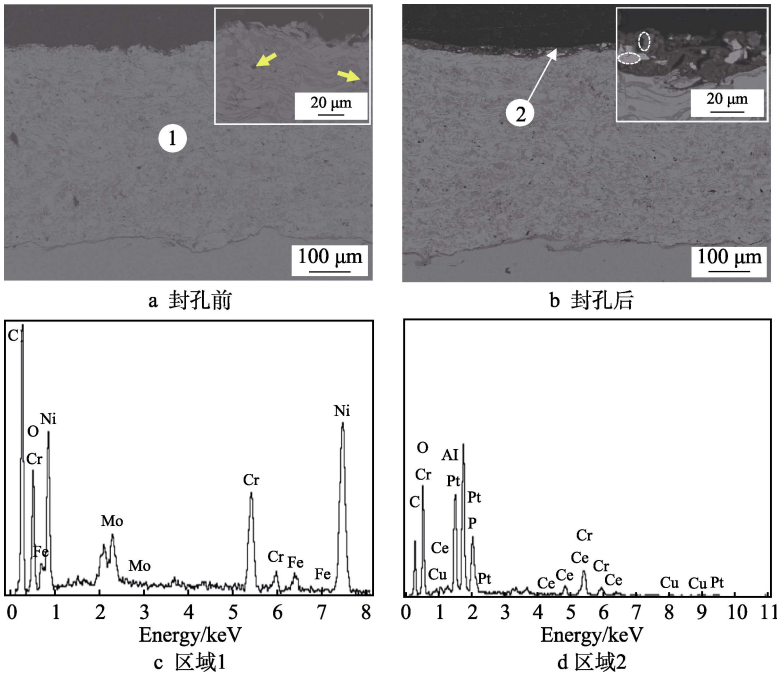


图 2 Inconel625 涂层封孔前和封孔后的截面微观形貌及对应 EDS 图

Fig.2 Cross-section morphology of Inconel 625 coating before (a) and after (b) sealing and corresponding EDS (c, d)

后的截面微观形貌及对应区域的能谱图。从图 2 可见, Inconel 625 热喷涂涂层与基体结合紧密, 涂层中有孔隙(图中箭头所示)。能谱分析显示, 涂层主要由 Ni、Cr、Fe、Mo、O 组成; 封孔样品的封孔层与 Inconel 625 涂层结合良好, 封孔层中有浅灰色和深灰色相, 能谱分析显示封孔层主要由 Si、Cr、Al、Ce、O 组成, 能谱分析浅灰色相主要为  $\text{CeO}_2$ , 深灰色相主要为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 封孔层主要由氧化物陶瓷相组成。

## 2.2 动力学曲线及宏观形貌

图 3 为未封孔和封孔 Inconel 625 涂层表面涂覆  $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{NaCl}$  盐膜后在  $650\text{ }^\circ\text{C}$  下的腐蚀动力学曲线。由图 3 可知, Inconel 625 涂层在腐蚀过程中总体表现为增重, 前期增重较快, 随着腐蚀时间的延长, 样品增重平缓, 在 120 h 时, 样品失重, 说明腐蚀过程中有腐蚀产物剥落。封孔样品在整个腐蚀过程中表现为失重, 但失重非常轻微, 应为封孔的陶瓷氧化物在熔盐中溶解所致。

图 4a 和图 4b 分别为未封孔和封孔 Inconel 625 涂层在  $650\text{ }^\circ\text{C}$  腐蚀不同时间的宏观形貌图。从图 4

可见, 未封孔 Inconel 625 涂层在腐蚀过程中, 随腐蚀时间的延长, 涂层颜色由浅灰色变为灰黄色, 直至腐蚀后期变成黑灰色。封孔涂层在腐蚀过程中, 涂层由浅绿色变成浅灰色, 样品表面颜色加深, 封孔和未封孔样品表面均未观察到大片腐蚀产物剥落的现象。

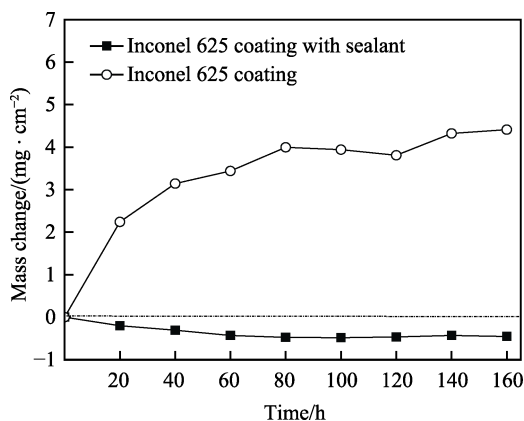


图 3 封孔及未封孔 Inconel 625 涂层在  $650\text{ }^\circ\text{C}$  下的腐蚀动力学曲线

Fig.3 Corrosion kinetics curves of Inconel 625 coating with and without sealing at  $650\text{ }^\circ\text{C}$

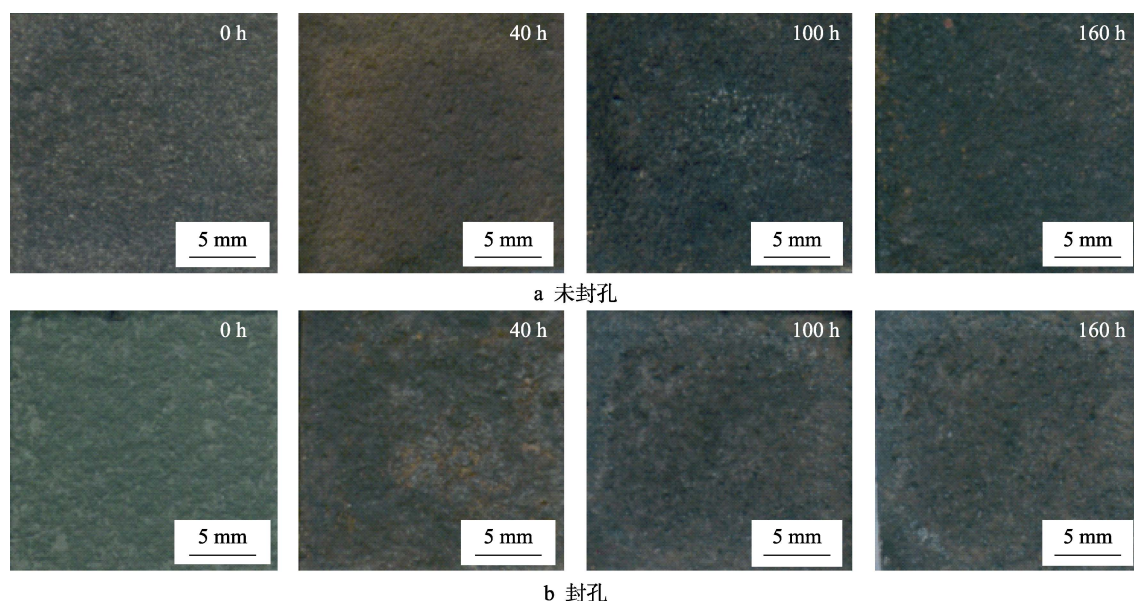


图 4 未封孔及封孔 Inconel 625 涂层在  $650\text{ }^\circ\text{C}$  腐蚀不同时间的宏观形貌

Fig.4 Macro-morphology of Inconel 625 coating without (a) and with (b), sealing after corrosion for different time at  $650\text{ }^\circ\text{C}$

## 2.3 腐蚀产物形貌及成分分析

图 5a 和图 5b 分别为未封孔和封孔 Inconel 625 涂层样品表面涂覆  $75\%\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$  盐膜在  $650\text{ }^\circ\text{C}$  热腐蚀 160 h 后的 XRD 图。从图 5a 可知, 热喷涂涂层主要由  $\text{CrNi}_2$ 、Ni 及少量被氧化的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  物相组成; 而热腐蚀后, 产物主要由  $\text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  组成。由图 5b 可知, 封孔层主要由  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  等氧化物相组成, 而腐蚀后样品表面腐蚀产物主要由  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CeO}_2$  组成。

图 6a 和图 6b 分别为未封孔和封孔 Inconel 625 涂层在  $650\text{ }^\circ\text{C}$  腐蚀 160 h 后的表面形貌及对应区域的能谱图。由图 6a 可见, 未封孔 Inconel 625 涂层腐蚀后, 表面覆盖有区域 1 和区域 2 两种不同形貌的腐蚀产物, 能谱分析表明区域 1 中的颗粒状产物主要由 Ni、Cr、O 元素组成, 结合 XRD 分析可知, 该腐蚀产物主要为  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 。区域 2 表面放大后可见裂纹(图中箭头所示), 其腐蚀产物主要由 Ni、O 及少量 Fe 元素组成, 结合 XRD 分析结果可知, 其主要相组成为  $\text{NiO}$ 。图 6b 中封孔样品较完整, 局部可见微裂纹



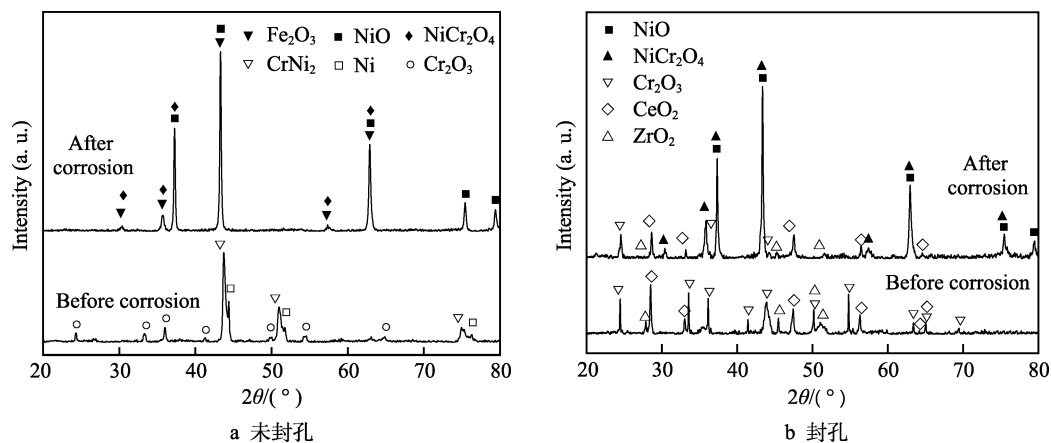


图 5 未封孔和封孔的 Inconel 625 涂层涂覆 75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+25%NaCl 盐膜在 650 °C 热腐蚀 160 h 后的 XRD 图谱  
Fig.5 XRD spectra of Inconel 625 coating without (a) and with (b) sealing after hot corrosion in 75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 25%NaCl salt film for 160 h at 650 °C

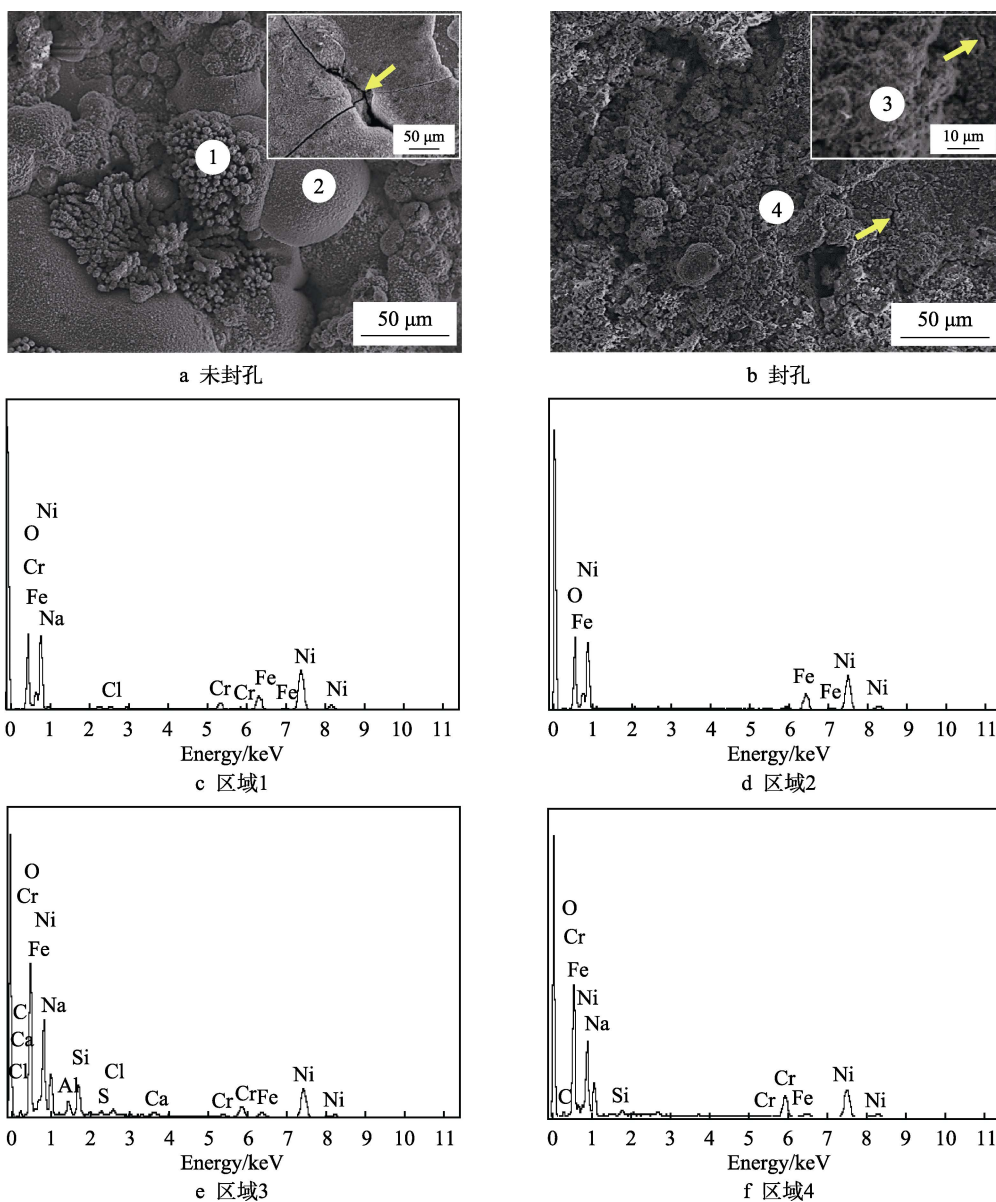


图 6 Inconel 625 及封孔涂层在 650 °C 腐蚀后的表面形貌及对应能谱图  
Fig.6 Surface morphology of Inconel 625 coating and sealing coating after corrosion at 650 °C and corresponding EDS:  
(a) without sealing, (b) with sealing, (c) area 1, (d) area 2, (e) area 3, (f) area 4

(图中箭头所示)。腐蚀后,封孔层表面含有Ni,说明高温腐蚀过程中涂层中的Ni会扩散到封孔层表面。

## 2.4 截面微观形貌及成分分析

图 7a 和图 7b 分别为未封孔和封孔 Inconel 625

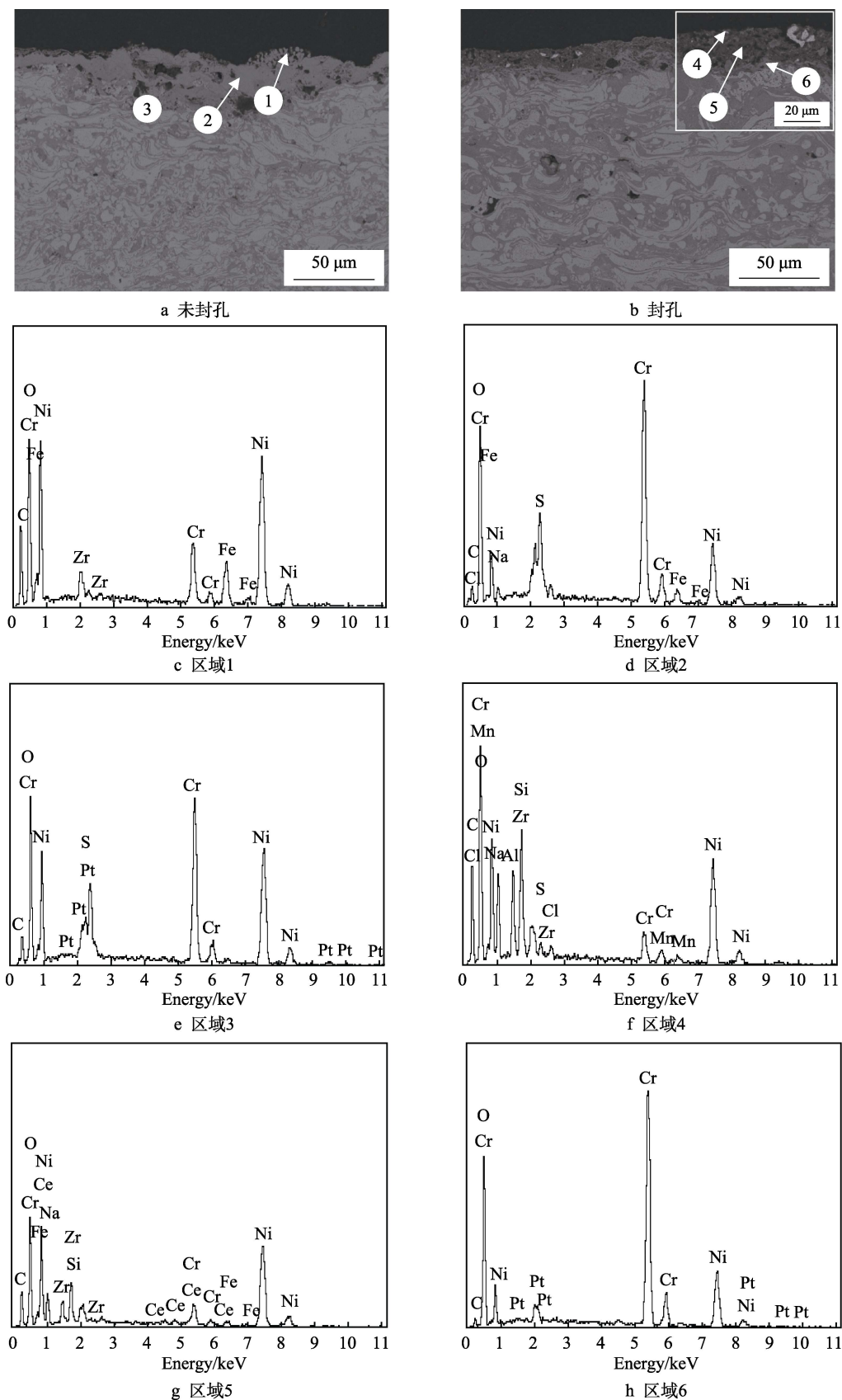


图 7 Inconel 625 及封孔涂层在 650 °C 腐蚀后的截面形貌及能谱图

Fig.7 Cross-section of Inconel 625 coating and sealing coating after corrosion at 650 °C and EDS

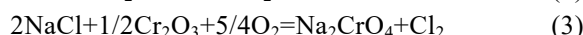
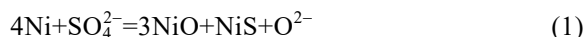
涂层在 650 °C 腐蚀 160 h 后的截面形貌及对应区域的能谱图。由图 7a 可见, 未封孔 Inconel 625 涂层表面生成一层较厚的腐蚀产物, 腐蚀层中可见明显的孔洞。腐蚀产物分为两层, 外层较薄且疏松, 内层较致密。能谱分析表明, 腐蚀产物均主要由 Ni、Cr、Fe、O、S 元素组成, 外层富 Ni, 内层富 Cr, 此外涂层中可检测到较高含量的 S, 说明涂层在腐蚀过程中生成了硫化物。由图 7b 可见, 封孔层厚度比腐蚀前薄, 说明部分封孔层在熔盐腐蚀过程中熔解消耗。能谱分析表明, 腐蚀熔盐中的 S、Cl 只存在于封孔层表面, 说明虽然封孔陶瓷层与熔盐发生了反应, 但陶瓷封孔层可以有效阻挡 S、Cl 向热喷涂涂层扩散, 可有效保护涂层。封孔层表面含 Ni, 说明高温下 Ni 可通过封孔层扩散到样品表面。涂层/封孔层界面(区域 6)可见浅灰色产物层, 能谱分析表明, 其主要组成为 Cr、O, 涂层/封孔层界面的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  可有效阻挡硫酸盐导致的热腐蚀。

## 2.5 腐蚀机理分析

垃圾焚烧发电锅炉由于垃圾的组成非常复杂, 在焚烧过程中不仅生成多种酸性气体、盐类蒸气, 还有大量被烟气携带的固体颗粒, 通常垃圾中含硫、氯物质, 焚烧过程中形成硫酸盐和氯盐。众所周知, 硫酸盐和氯盐在高温下会引起高温合金的热腐蚀, 导致高温合金的耐热腐蚀能力明显降低<sup>[16-17]</sup>, 通常高温合金中较高含量的铬可抑制硫酸盐引起的热腐蚀, 而镍有利于提高合金耐氯盐的热腐蚀性能<sup>[18]</sup>。但硫酸盐与氯盐产生协同作用, 依然会加速镍铬合金的腐蚀。

本实验在涂层表面涂覆的混合盐 75% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +25% $\text{NaCl}$  熔点为 630 °C<sup>[15]</sup>, 在试验温度下为熔融态, 其低温热腐蚀仍在液体盐中进行, 会导致腐蚀加速。一般认为, 腐蚀前期熔盐中的氧会与涂层表面合金发生氧化反应生成氧化物<sup>[19]</sup>。从热力学角度看, Cr 氧化生成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  保护性氧化膜的驱动力大于 Ni 氧化生成 NiO 的驱动力<sup>[20]</sup>。Inconel 625 中 Cr 含量较低(质量分数为 22.7%), 热喷涂涂层表面 NiO 的生长速度大于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 涂层表面的主要腐蚀产物为 NiO<sup>[21]</sup>。随着表面 NiO 的不断生长, NiO/熔盐界面上氧的活度降低, 硫酸盐与 Ni 发生反应(1), 生成 NiS, NiS 在氧分压高的区域发生反应(2)释放出  $\text{S}^{[19]}$ 。同时, NiS 的形成导致涂层表面 NiO 在氧化物/熔盐界面发生碱性熔解, 在熔盐外层析出形成疏松、保护性差的富 NiO 外层。涂层表面 NiO 的熔解, 使熔盐中 NaCl 与腐蚀前期形成的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  直接接触而发生反应(3)<sup>[22]</sup>, 进一步破坏涂层表面氧化层。同时反应(2)、(3)生成的  $\text{S}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ , 通过被破坏的氧化层进入涂层内部, 并与合金反应生成硫化物和氯化物, 进一步加速涂层的腐蚀, 其中生成的金属硫化物由于 PBR 值较大, 导致腐蚀产物/基体界面产生较大的应力, 造成腐蚀

产物开裂。而氧化物作为氯化物的最终稳定相, 使得金属氯化物在腐蚀层表面生成金属氧化物, 并释放出  $\text{Cl}_2$  继续参与氯化反应, 而腐蚀层表面生成的金属氯化物  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  能够与 NiO 发生固相反应生成  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , 因此 XRD 可检测到腐蚀产物中有  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  尖晶石相生成<sup>[23]</sup>。



封孔层在烧结过程中, 溶剂蒸发和封孔剂中 Si—OH 的缩合可能导致封孔层中产生孔隙或裂纹等缺陷<sup>[24]</sup>。能谱分析表明, 腐蚀后, 封孔层中可检测到 Ni 元素, 这是由于腐蚀过程中温度较高, 时间长, 涂层中 Ni 等金属离子可通过封孔层中的缺陷进行扩散, 并与氧反应生成氧化镍, 其中缺陷处生成的氧化镍可与封孔层中的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  发生固相反应<sup>[23]</sup>, 生成的尖晶石结构的产物对封孔层缺陷处进行填充, 使封孔层更为致密, 有效抑制了熔盐对涂层的腐蚀。而涂层表面 Ni、Fe 向封孔层扩散, 使得涂层表面的 Cr 含量升高, 封孔层中  $\text{CeO}_2$  又能够促进  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的生成<sup>[25]</sup>, 所以在涂层/封孔层界面生成了一层富 Cr 的氧化物保护膜。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  能够抑制氧向涂层内部扩散, 同时抑制 Ni、Fe 向外继续扩散过程<sup>[26]</sup>, 从而进一步提高了涂层的抗热腐蚀性能。由于封孔层表面填料与封孔层只是物理结合, 封孔层本身依然有孔洞等缺陷, 因此封孔层无法完全阻挡腐蚀介质对热喷涂涂层表面的腐蚀。但由于封孔剂在表面填充了热喷涂涂层的缺陷, 抑制了腐蚀介质快速扩散到涂层/基体界面, 因此封孔剂可提高涂层在硫酸盐和氯盐环境中的耐蚀性。

## 3 结论

1) 采用  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  和有机硅基料对 Inconel 625 热喷涂涂层进行了封孔, 封孔后在 Inconel 625 热喷涂涂层表面形成了较平整的封孔层, 但封孔层中有孔洞缺陷。

2) 封孔样品表面涂覆 75% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +25% $\text{NaCl}$  盐膜在 650 °C 下的腐蚀失重速率很小, 而未封孔涂层的腐蚀动力学曲线呈抛物线规则, 且腐蚀速率相对较大, 说明封孔可明显提高涂层的抗热腐蚀性能。

3) 涂覆 75% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +25% $\text{NaCl}$  盐膜的 Inconel 625 涂层腐蚀产物分层, 外层为富 Ni 疏松层, 内层为富 Cr 致密层, 腐蚀层/基体界面及涂层中均有 S 元素富集, 而封孔层内部及热喷涂涂层内均未检测到 S。

4) 封孔样品在腐蚀过程中涂层表面 Ni 通过封孔层向外扩散, 并与封孔层中的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  反应生成  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , 同时封孔层下的涂层 Cr 含量升高, 在  $\text{CeO}_2$  的促进作用下生成致密的富  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化层, 可抑制腐蚀介质进一步向涂层扩散, 并可提高涂层的耐高温腐蚀性能。

## 参考文献:

- [1] LEE S H, THEMELIS N J, CASTALDI M J. High-temperature corrosion in waste-to-energy boilers[J]. Journal of thermal spray technology, 2007, 16(1): 104-110.
- [2] KOSIENIAK E, BIESIADA K, KACZOROWSKI J, et al. Corrosion failures in gas turbine hot components[J]. Journal of failure analysis and prevention, 2012, 12(3): 330-337.
- [3] MOBIN M, MALIK A U. Caustic corrosion failure of back wall riser tube in a high-pressure boiler[J]. Journal of failure analysis and prevention, 2011, 11(4): 357-362.
- [4] 陈红菊, 陈文彤, 孙艳华. 火电厂锅炉水冷壁热腐蚀机理的研究现状[J]. 电力建设, 2000(2): 17-20.  
CHEN Hong-ju, CHEN Wen-tong, SUN Yan-hua. Current situation of study on thermal corrosion mechanism of boiler water walls in thermal power plants[J]. Electric power construction, 2000(2): 17-20.
- [5] 肖宏博, 邱质彬, 谢明均, 等. NiCrTi 系高温防硫腐蚀喷涂材料 45CT 与 PS45 的对比研究[J]. 华电技术, 2012, 34(10): 18-20.  
XIAO Hong-bo, QIU Zhi-bin, XIE Ming-jun, et al. Comparative study of NiCrTi series high temperature anti-sulfur corrosion spray materials 45CT and PS45[J]. Huadian technology, 2012, 34(10): 18-20.
- [6] 李长久. 热喷涂技术应用及研究进展与挑战[J]. 热喷涂技术, 2018, 10(4): 1-22.  
LI Chang-jiu. Application, research progress and future challenges of thermal spraying technology[J]. Thermal spraying technology, 2018, 10(4): 1-22.
- [7] 董艳艳, 何姗姗, 李薇. 热喷涂防腐涂层在生物质锅炉中的研究进展[J]. 电力科技与环保, 2015, 31(4): 60-62.  
DONG Yan-yan, HE Shan-shan, LI Wei. Development of corrosion resistant coating of thermal spraying in the biomass boiler[J]. Electric power technology and environmental protection, 2015, 31(4): 60-62.
- [8] 陈萌, 刘昌永, 周亮, 等. 等离子喷涂氧化铝基复合涂层研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(11): 241-247.  
CHEN Meng, LIU Chang-yong, ZHOU Liang, et al. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based composite coatings prepared by plasma spraying[J]. Surface technology, 2017, 46(11): 241-247.
- [9] 汪元奎, 黄丽琴, 刘光明, 等. Super304H 钢在含 1.5%SO<sub>2</sub> 模拟烟气中的腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 199-205.  
WANG Yuan-kui, HUANG Li-qin, LIU Guang-ming, et al. Corrosion behavior of super304H steel in 1.5% SO<sub>2</sub> simulated fuel gas[J]. Surface technology, 2017, 46(12): 199-205.
- [10] ZHANG Jing-jing, WANG Ze-hua, LIN Ping-hua, et al. Effect of sealing treatment corrosion resistance of plasma-sprayed NiCrAl/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8wt.%TiO<sub>2</sub> coating[J]. Journal of thermal spray technology, 2011, 20: 508-513.
- [11] 杨宏波, 刘朝辉, 丁逸栋, 等. 热化学反应法制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%TiO<sub>2</sub> 陶瓷涂层及其性能研究[J]. 表面技术, 2017, 46(9): 215-222.  
YANG Hong-bo, LIU Zhao-Hui, DING Yi-dong, et al. Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%TiO<sub>2</sub> ceramic coating in the method of thermo-chemical reaction and its properties[J]. Surface technology, 2017, 46(9): 215-222.
- [12] 刘美淋, 孙宏飞, 于惠博, 等. 降低热喷涂涂层孔隙率的方法[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(4): 171-173.  
LIU Mei-lin, SUN Hong-fei, YU Hui-bo. A method to decrease the porosity of thermal spray coating[J]. Corrosion and protection, 2007, 28(4): 171-173.
- [13] KHORSAND S, SHEIKHI A, RAEISSI K, et al. Hot corrosion behavior of Inconel 625 superalloy in eutectic molten nitrate salts[J]. Oxidation of metals, 2018, 90(1-2): 169-186.
- [14] 叶赞, 何国球, 戴礼权, 等. 硫酸盐条件下 Inconel 625 合金的热腐蚀行为研究[J]. 金属功能材料, 2016, 23(6): 33-38.  
YE Yun, HE Guo-qiu, DAI Li-quan, et al. The research on hot corrosion behavior of Inconel 625 alloy under sulfate conditions[J]. Functional metal materials, 2016, 23(6): 33-38.
- [15] 刘康生. 80Ni20Cr/Inconel625 涂层的制备及在模拟垃圾焚烧炉烟气侧的腐蚀行为研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2017.  
LIU Kang-sheng. Study on the preparation of 80Ni20Cr / Inconel625 coating and its corrosion behavior in synthetic flue gas[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2017.
- [16] NIU Y, GESMUNDO F, VIANI F, et al. The corrosion of Ni<sub>3</sub>Al in a combustion gas with and without Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl deposits at 600~800 °C[J]. Oxidation of metals, 1994, 42(3-4): 265-284.
- [17] JIANG H, DONG J X, ZHANG M C, et al. Hot corrosion behavior and mechanism of FGH96 P/M superalloy in molten NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> salts[J]. Rare metals, 2019, 38(2): 173-180.
- [18] 管秀荣, 关英双, 纪慧思, 等. 不同 Cr 含量对镍基高温合金抗热腐蚀性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(S1): 58-61.  
GUAN Xiu-rong, GUAN Ying-shuang, JI Hui-si, et al. Effect of different Cr content on hot corrosion resistance of nickel-based superalloys[J]. Journal of materials and heat treatment, 2014, 35(S1): 58-61.
- [19] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.  
LI Mei-shuan. High temperature corrosion of metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001.
- [20] 刘光明, 刘康生, 毛晓飞, 等. T91 钢在 KCl+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 熔融盐中的热腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2017, 37(1): 23-28.  
LIU Guang-ming, LIU Kang-sheng, MAO Xiao-fei, et al. Hot corrosion of T91 steel in molten mixture of KCl+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2017, 37(1): 23-28.

(下转第 98 页)



- Wear, 2001, 251(1-12): 1009-1016.
- [12] LOTFI B, SHIPWAY P H, MCCARTNEY D G, et al. Abrasive wear behavior of Ni(Cr)-TiB<sub>2</sub> coatings deposited by HOVF spraying of SHS-derived ceramic powders[J]. Wear, 2003, 254(3-4): 340-349.
- [13] 陈泉, 王洪涛, 纪岗昌, 等. 超音速火焰喷涂 TiB<sub>2</sub>-50Co 涂层及其性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(6): 1573-1580.
- CHEN Xiao, WANG Hong-tao, JI Gang-chang, et al. TiB<sub>2</sub>-50Co coatings prepared by high velocity oxygen fuel and their properties[J]. Acta materiae compositae sinica, 2014, 31(6): 1573-1580.
- [14] HORLOCK A J, MCCARTHEY D G, SHIPWAY P H, et al. Thermally sprayed Ni(Cr)-TiB<sub>2</sub> coatings using powder produced by self-propagating high temperature synthesis: Microstructure and abrasive wear behavior[J]. Materials science and engineering A, 2002, 336(1-2): 88-98.
- [15] 刘梦茹, 程汉池. 大气等离子喷涂制备 Ni 基 TiB<sub>2</sub> 复合涂层的研究[J]. 热加工工艺, 2014, 43(6): 133-136.
- LIU Meng-ru, CHENG Han-chi. Study on titanium diboride-nickel composite coating by atmospheric plasma spraying[J]. Hot working technology, 2014, 43(6): 133-136.
- [16] 潘蛟亮, 王引真, 李方坡, 等. Ni 包 MoS<sub>2</sub> 添加剂对镍基涂层的摩擦磨损性能影响[J]. 摩擦学学报, 2008, 28(3): 225-229.
- PAN Jiao-liang, WANG Yin-zhen, LI Fang-po, et al. Effect of MoS<sub>2</sub> coated with nickel on tribological properties of Ni-based coating[J]. Tribology, 2008, 28(3): 225-229.
- [17] LEI Y, MENG Q S, ZHUANG L, et al. Friction and wear behavior of AlMgB<sub>14</sub>-TiB<sub>2</sub> composite at elevated temperature[J]. Tribology letter 2014, 56(3): 435-442.
- [18] OUYANG J H, YANG Z L, LIU Z G, et al. Friction and wear properties of reactive hot-pressed TiB<sub>2</sub>-TiN composites in sliding against Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ball at elevated temperatures[J]. Wear, 2011, 271(9): 1966-1973.

(上接第 44 页)

- [19] 路东柱, 吴敏杰. 原位 TiC 颗粒增强 Fe-36Ni 因瓦合金的组织与性能[J]. 金属功能材料, 2014(4): 9-13.
- LU Dong-zhu, WU Min-jie. Microstructure and properties of Fe-36Ni invar alloy reinforced by in situ TiC particle[J]. Metal functional materials, 2014(4): 9-13.
- [20] 李福泉, 冯鑫友, 陈彦宾. WC 含量对 WC/Ni60A 激光熔覆层微观组织的影响[J]. 中国激光, 2016(4): 111-117.
- LI Fu-quan, FENG Xin-you, CHEN Yan-bin. Effect of WC content on Microstructure of WC/Ni60A laser cladding layer[J]. Chinese journal of lasers, 2016(4): 111-117.
- [21] ZHAO M J, WU T, LIU D J, et al. Effect of carbon fiber on microstructure evolution and surface properties of FeCoCrNiCu high-entropy alloy coatings[J]. Materials and corrosion, 2020, 71(3): 430-439.
- [22] ZHANG Z, CHEN D L. Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: A model for predicting their yield strength[J]. Scripta materialia, 2006, 54(7): 1321-1326.
- [23] ZHAO L Z, ZHAO M J, SONG L J, et al. Ultra-fine Al-Si hypereutectic alloy fabricated by direct metal deposition[J]. Materials and design, 2014, 56: 542-548.
- [24] DONG L Y, ZHEN L S, DING S H, et al. Fine-grain strengthening mechanism of low-carbon martensite steel and its mechanical properties[J]. Journal of Northeastern University, 2014, 35(4): 499-503.
- [25] ZHOU R, TONG Z P, SUN G F, et al. Microstructure and wear behaviour of 38CrMoAl steel laser-processed with addition of MoS<sub>2</sub> or WS<sub>2</sub>[J]. Lasers in engineering, 2018, 41: 1-25.
- [26] SUN G F, TONG Z P, FANG X Y, et al. Effect of scanning speeds on microstructure and wear behavior of laser processed NiCr-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> on 38CrMoAl steel[J]. Optics & laser technology, 2016, 77: 80-90.

(上接第 88 页)

- [21] 李墨. 不同 Cr 含量的 Ni 基合金腐蚀行为[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2009.
- LI Mo. Corrosion behavior of nickel-based alloys with different chromium contents[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2009.
- [22] 舒勇华, 王福会, 吴维山文. NaCl 盐膜和水蒸气对纯 Cr 腐蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000(2): 24-32.
- SHU Yong-hua, WANG Fu-hui, WU Wei-shan-wen. Effects of NaCl deposit and water vapor on the corrosion behavior of pure Cr at 500~700 °C[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2000(2): 24-32.
- [23] CHENG J, WU Y, CHEN L, et al. Hot corrosion behavior and mechanism of high-velocity arc-sprayed Ni-Cr Alloy coatings[J]. Journal of thermal spray technology, 2019, 28(6): 1263-1274.
- [24] 郭腾超, 徐国跃, 陈砚朋, 等. 硅酸盐基耐高温涂层的制备及发射率研究[J]. 红外技术, 2010, 32(12): 696-700.
- GUO Teng-chao, XU Guo-yue, CHEN Yan-peng, et al. Research on preparation and infrared emissivity property of silicate heat-resistant coatings[J]. Infrared technology, 2010, 32(12): 696-700.
- [25] 牛焱. 铁、镍基合金在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl 熔盐中腐蚀和稀土元素的作用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1990(3): 58.
- NIU Yan. Corrosion of iron and nickel-based alloys in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl molten salt and the role of rare earth elements[J]. Corrosion science and protection technology, 1990(3): 58.
- [26] 马元俊. GH3625 合金的高温腐蚀行为研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2018.
- MA Yun-jun. Study on corrosion behavior of GH3625 alloy at high temperature[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018.