

AC-HVAF 喷涂高铬镍基合金纳米结构涂层的热腐蚀性能研究

张杰,陶凯,崔华,周香林,张济山

(北京科技大学新金属材料国家重点实验室,北京 100083)

[摘要] 使用 AC-HVAF 喷涂工艺分别制备了纳米和微米结构的高铬镍基合金涂层,对两种涂层和 20G 钢在 550℃ 和 650℃ 表面涂盐情况下的热腐蚀性能进行了研究,并利用配有能谱分析仪的扫描电镜(SEM)和 X-ray 衍射仪(XRD)对涂层腐蚀产物的形貌、成分和相组成进行了分析。试验结果表明,腐蚀后的两种涂层表面均生成一层连续致密的氧化铬保护膜,可有效抑制腐蚀反应的进程。在相同腐蚀条件下,纳米结构涂层比微米结构涂层具有更低的腐蚀增重,显示出更优异的抗热腐蚀性能。

[关键词] AC-HVAF; 纳米结构涂层; 高铬镍基合金; 热腐蚀

[中图分类号] TG174.442

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)06-0018-04

Hot Corrosion Behavior of Nanostructured High Chromium Content Nickel Based Alloy Coatings Prepared by AC-HVAF Technique

ZHANG Jie, TAO Kai, CUI Hua, ZHOU Xiang-lin, ZHANG Ji-shan

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials,

Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

[Abstract] Nanostructured and conventional high chromium content nickel based alloy coatings were prepared by AC-HVAF technique. The corrosion kinetics of two coatings and 20G steel were studied at 550℃ and 650℃. The morphologies and compositions of corrosion products were determined by SEM and XRD. The experimental results indicate that two coatings develop a continuous and compact Cr₂O₃ layer, which can further restrain the corrosion process effectively. Under the same corrosion conditions, nanostructured coatings have lower corrosion weight gains and better corrosion resistance than conventional coatings.

[Key words] AC-HVAF; Nanostructured coating; High chromium content nickel based alloy; Hot corrosion

0 引言

在燃煤发电厂中,锅炉“四管”(即水冷壁管、过热器管、再热器管、省煤器管)的高温氧化、硫化和热腐蚀以及由此造成的诸如爆管等一系列严重后果一直是亟待解决的问题。在锅炉运行过程中,锅炉管道表面沉积的硫酸盐会引起严重的低温热腐蚀,其腐蚀速率远高于一般的高温氧化或硫化,是导致锅炉爆管的重要原因之一。目前,许多国家均开发了一系列涂层体系,应用热喷涂技术来解决这一问题,取得了较好的效果^[1]。

AC-HVAF(活性燃烧高速燃气)喷涂工艺是介于传统超音速火焰(HVOF)喷涂和冷喷涂(CGS)之间的新喷涂工艺,其特点是通过压缩空气与燃料燃烧产生高速气流加热粉末,使粉末在低于熔点的温度下被加速至高速(700m/s以上),并撞击基体,形成极低氧化物含量和极高致密度的涂层。这种喷涂工艺过程对喷涂材料的热退化影响非常低,制备的涂层表现出卓越的耐磨损及耐腐蚀特性;且生产效率高,其喷涂速率是传统超音

速火焰喷涂的 5~10 倍,沉积效率也优于传统超音速火焰喷涂^[2]。

相关研究发现,纳米结构涂层在适当的结构和成分条件下,具有远优于常规晶粒尺寸涂层的抗氧化性能和耐高温腐蚀性^[3-5]。超音速火焰喷涂因其高速低温的特点,特别适用于纳米涂层的制备,其喷涂的纳米结构涂层比微米结构涂层具有更高的硬度、结合强度以及更好的耐腐蚀性和热稳定性^[6-7]。

本课题组使用 AC-HVAF 技术在 20G 钢基体上制备高铬镍基合金纳米结构涂层,前期工作已对其进行了相关的热稳定性试验,结果表明该涂层在长时间退火条件下具有极高的热稳定性。本文模拟锅炉“四管”的使用环境^[1],采用表面涂盐法研究高铬镍基合金纳米和微米结构涂层在不同温度下的抗热腐蚀性能,并以 20G 钢作为对比试样,探讨了两种涂层的抗腐蚀机理,以为纳米结构涂层的工业应用提供相关理论依据和借鉴。

1 试验部分

1.1 试验材料

Ni 在高温下组织稳定、无同素异构转变、固溶性好,作为涂层的主体成分可以增加涂层的高温强度、韧性和热稳定性。对耐热腐蚀而言,铬是最有效的合金元素,它能在合金的表面上形

[收稿日期] 2007-07-18

[基金项目] 国家 863 计划资助项目(2002AA331080)

[作者简介] 张杰(1982-),男,山东日照人,在读硕士,研究方向:超音速火焰喷涂纳米涂层组织性能及相关工艺参数。

成致密、粘附性好的 Cr_2O_3 保护膜,提高了材料的抗热腐蚀性能^[8]。研究表明^[1,9],Cr在合金中的含量只有达到一定临界值时,才能优先形成致密、连续的 Cr_2O_3 保护膜,有效抑制热腐蚀,但Cr含量过高会使涂层的脆性增大,对涂层强度和附着力不利。考虑到锅炉“四管”的使用环境,涂层中Cr的含量通常控制在40%以上。本试验采用传统雾化化粉体和低温球磨技术制备的高铬镍基合金纳米结构粉体作为2种喷涂喂料,平均粒度分别为20 μm 和17 μm 。2种粉体的化学成分相同(Cr的质量分数为45.88%,C的质量分数为1.86%,Ni为余量)。基体材料为20G钢。

1.2 试样的制备

将基体材料20G钢制成55mm×10mm×8mm的长方体试样,先对待喷涂试样表面进行丙酮清洗及喷砂处理,再进行AC-HVAF喷涂。喷涂设备为美国UniqueCoat公司生产的INTELLI-JET AC-HVAF喷涂系统,喷涂工艺参数见表1。涂层的平均厚度为0.3~0.4mm。

表1 AC-HVAF喷涂工艺参数

Table 1 The parameters of AC-HVAF spraying

喷嘴	喷涂距离	空气	燃料1	燃料2	喂料盘
2号	170mm	590kPa	510kPa	300kPa	10r/min

1.3 试验方法

腐蚀试验在箱式电炉中进行。试验前将所有要使用的坩埚在900℃下烘干至恒重,以除去其中的水分和其它易挥发物质。试验选用 Na_2SO_4 与 K_2SO_4 摩尔比为7:3的饱和水溶液刷涂于试样表面^[1],其涂盐量约为3.0~4.0mg/cm²。加热温度分别为550℃和650℃。采用增重法来定量地反映试样的腐蚀速度,将表面涂盐的试样加热20h后取出,冷却后在分析天平上称重,再将试样表面的硫酸盐洗净,重新涂盐、加热、称重,直至总的腐蚀时间为160h。试样称重采用BS224S型电光分析天平,其精度为±0.1mg。使用配有能谱分析仪的扫描电镜(SEM)和X射线衍射仪(XRD)分别对腐蚀产物进行形貌、成分和物相分析。

2 结果与分析

2.1 腐蚀动力学分析

以腐蚀时间和采用不连续称重法测得的试样腐蚀增重分别为横、纵坐标轴,试验测得的高铬镍基合金纳米结构涂层、高铬镍基合金微米结构涂层和20G钢在550℃和650℃表面涂盐热腐蚀160h情况下的腐蚀动力学曲线如图1所示。

腐蚀增重的大小和腐蚀动力学曲线的形状可以反映出试样的腐蚀程度及腐蚀规律。从腐蚀动力学曲线的变化可以看出,20G钢的腐蚀增重随时间近乎呈直线增长,表明其腐蚀速度很快,抗热腐蚀性能很差。纳米和微米结构涂层在热腐蚀初始阶段的前20h,腐蚀增重增长剧烈,之后增重变缓,最终趋于稳定。纳米和微米结构涂层的腐蚀速度均随腐蚀时间的延长而降低,即2种涂层均能实现对基体的有效防护。考虑到腐蚀增重的情况,纳米结构涂层的增重低于同温度下的微米结构涂层,在650℃时微米结构涂层的腐蚀增重几乎是纳米结构涂层的2倍,显示出纳米结构涂层具有更优异的抗热腐蚀性能。

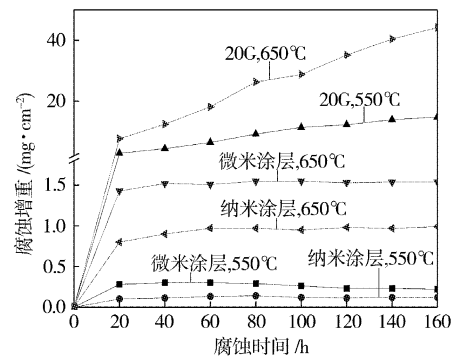


图1 各试验温度下试样的腐蚀动力学曲线

Figure 1 Corrosion dynamics curves of the samples at testing temperatures

2.2 腐蚀产物分析

对腐蚀后的各种试样,利用X射线衍射仪分析其表面的相组成,使用扫描电镜(SEM)观察涂层横截面形貌,并采用能谱分析方法确定腐蚀产物的成分及其分布。

2.2.1 X射线衍射分析

图2和图3分别为550℃和650℃时表面涂盐热腐蚀160h情况下涂层表面的X射线衍射图谱(分析前表面附着的盐层已经清除)。可以看出涂层腐蚀后的表面物相包括 Cr_2O_3 、 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 和镍铬固溶体,没有发现镍、铬的硫化物。两种涂层的衍射谱均反映出镍铬固溶体的存在,说明两种涂层表面的腐蚀产物层的厚度较小,X射线穿透了该腐蚀层,从而反映出涂层未腐蚀部分的相组成。

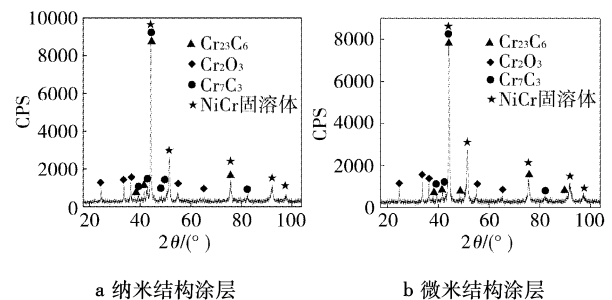


图2 550℃腐蚀后纳米和微米结构涂层的X-射线衍射图谱

Figure 2 XRD spectra of corroded nano and conventional structured coatings at 550°C

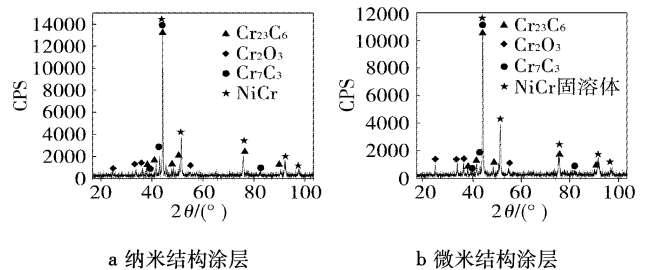


图3 650℃腐蚀后纳米和微米结构涂层的X-射线衍射图谱

Figure 3 XRD spectra of corroded nano and conventional structured coatings at 650°C

2.2.2 扫描电镜和能谱分析

图4和图5分别为在550℃和650℃表面涂盐热腐蚀160h情况下,纳米和微米结构涂层横截面的扫描电镜照片,它们清晰地反映出涂层腐蚀产物的形貌。图片显示,涂层表面覆盖着一

层致密、连续、白色的带状腐蚀产物层,该腐蚀层与涂层的结合界面清晰可见,它起到了保护涂层的作用,阻止腐蚀反应的进一步深入。

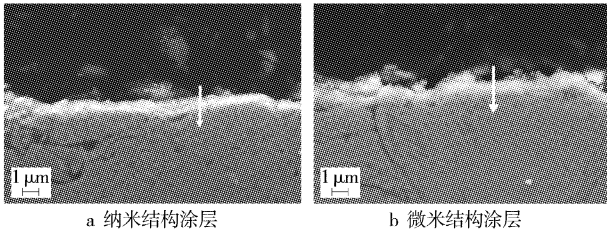


图4 550℃腐蚀后纳米和微米结构涂层横截面的扫描电镜照片
Figure 4 SEM cross section morphology of corroded nano and conventional structured coatings at 550℃

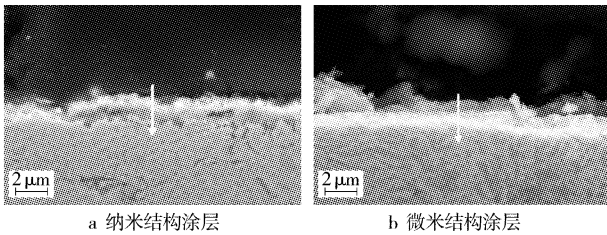


图5 650℃腐蚀后纳米和微米结构涂层横截面的扫描电镜照片
Figure 5 SEM cross-sectional morphology of corroded nano and conventional structured coatings at 650℃

结合 XRD 和能谱的线扫描分析结果(见图6、图7,起始位置和方向由图4和图5中的箭头标示),可以确定在550℃和650℃温度下,纳米和微米结构涂层表面的腐蚀产物层主要由 Cr_2O_3 组成,没有镍和铬的硫化物。从图6和图7中腐蚀产物层的线扫描分析结果图可以看出,腐蚀产物层中镍的含量很低,而越接近涂层内部,镍含量越高。氧含量则表现出相反的趋势,腐蚀产物层中含量很高,越接近涂层内部含量越低。这说明表面生成的 Cr_2O_3 膜是外氧化膜,腐蚀过程中以外氧化为主。在 Cr_2O_3 氧化膜的生长过程中既有Cr的向外扩散,又有氧的向内扩散,并且Cr的向外扩散作用相对较大,合金晶界为快速扩散通道,Cr可以沿晶界向反应前沿快速扩散传递,致使新的氧化物通常形成在氧化膜内靠外表面侧,随着 Cr_2O_3 氧化膜的生长阻止了氧的扩散,氧化反应速度下降,从而抑制了腐蚀的进一步向内发展。2种涂层在试验条件下均发生了Cr的选择性氧化,在涂层表面生成了保护性的 Cr_2O_3 膜,随着 Cr_2O_3 膜的增厚,腐蚀介质与金属间的直接反应受到抑制,阻碍了氧元素的向内扩散,避免了涂层的继续腐蚀。

3 讨论

高铬镍基合金涂层的抗热腐蚀性能主要依赖于保护性 Cr_2O_3 膜的生成,生成的 Cr_2O_3 膜越致密完整,其抗热腐蚀性能越好。从图1可以看出,在550℃和650℃下,20G钢具有很高的腐蚀速度,动力学曲线呈直线规律,这是因为20G钢在腐蚀过程中不能生成保护性氧化膜,早期生成的腐蚀产物层不断剥落而造成对20G钢的不断腐蚀。而纳米和微米结构涂层的腐蚀动力学曲线呈现相似的规律,在热腐蚀的开始阶段(0~

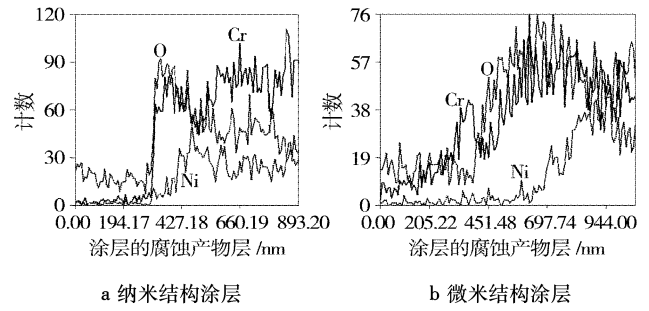


图6 550℃腐蚀后纳米和微米结构涂层横截面的线扫描结果
Figure 6 Linear scanning results of the cross section of corroded nano and conventional structured coatings at 550℃

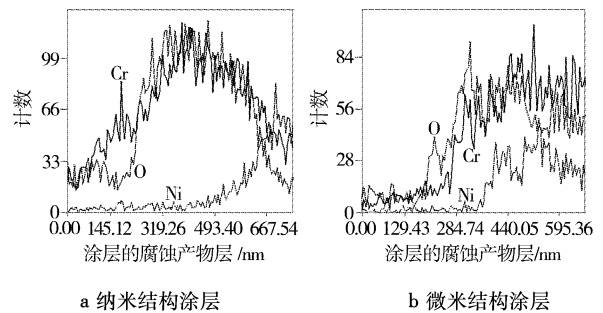


图7 650℃腐蚀后纳米和微米结构涂层横截面的线扫描结果
Figure 7 Linear scanning results of the cross section of corroded nano and conventional structured coatings at 650℃

20h),反应速度很快,此时涂层以氧化反应为主,氧化膜开始形成,在20h以后,各曲线的反应速度都趋于平缓,说明涂层表面已生成了致密完整的 Cr_2O_3 膜,对基体开始起到了保护作用。

试验结果表明,在550℃和650℃下经过160h的表面涂盐热腐蚀试验后,纳米和微米结构涂层表面均产生了一层连续致密的 Cr_2O_3 膜。从2种涂层的腐蚀增重大小的情况可以看出,纳米结构涂层具有更好的抗热腐蚀性能。纳米结构涂层的晶粒非常细小,晶粒细化可以提供更多的快速扩散通道,使Cr沿晶界向反应前沿快速扩散传递,有利于合金的选择性氧化,促进了保护性外氧化膜的快速生成。不但如此,晶粒细化缩短了晶粒间距,有利于保护性氧化膜自晶界横向生长为连续膜^[10]。这些因素可以促使纳米结构涂层在其表面快速地生成致密连续且具有优良抗腐蚀性能的 Cr_2O_3 膜,从而阻止氧向涂层内部的进一步扩散,提高了涂层的抗热腐蚀性能。

4 结论

1) 试验结果表明:在550℃和650℃下,两种高铬镍基合金涂层均表现出良好的抗热腐蚀性能,但微米结构涂层的腐蚀增重均高于相同条件下的纳米结构涂层,650℃时微米结构涂层的腐蚀增重约为纳米结构涂层的2倍。反映出纳米结构涂层具有更优异的抗热腐蚀性能。而对比试样20G钢的腐蚀增重远远高于相同条件下的2种涂层,抗热腐蚀性能最差。

2) 采用SEM、EDS及XRD等分析手段对2种涂层的腐蚀产物进行了形貌、成分和物相分析,发现腐蚀后的纳米和微米结构涂层表面均形成了具有良好保护性的致密 Cr_2O_3 膜,它对元素的扩散可起到阻碍作用,从而实现了涂层对基体的保护作用。

3) 纳米结构涂层的晶粒细小,可以促进 Cr_2O_3 膜的快速生成。此外它具有更高的致密性和更少的缺陷,这些均有利于提高涂层的抗热腐蚀性能。

[参 考 文 献]

[1] 徐滨士,马世宁,李长青,等. 几种电弧喷涂涂层抗热腐蚀性能研究 [J]. 中国表面工程,1998,39(2):14-18
[2] 樊自拴,孙冬柏,余宏英,等. 超音速火焰喷涂技术研究进展 [J]. 材料保护,2004,37(9):33-35
[3] Wang F. Oxidation resistance of sputtered $\text{Ni}_3(\text{AlCr})$ nanocrystalline coating [J]. Oxidation of Metals,1997,47(3):247-258
[4] Myung J S, Lim H J, Kang S G. Oxidation behavior of nanocrystalline Al alloys containing 5 and 10 at% Ti [J]. Oxidation of Metals,1999,51(1):79-95

[5] Geng S, Wang F, Zhu S, et al. Hot-corrosion resistance of a sputtered K38G nanocrystalline coating in molten sulfate at 900°C [J]. Oxidation of Metals,2002,51(5):549-557
[6] Lima R S, Marple B R. From APS to HVOF spraying of conventional and nanostructured titania feedstock powders: a study on the enhancement of the mechanical properties [J]. Surface & Coatings Technology,2006,200(11):3428-3437
[7] 稽罡, Grosdidier T, 郝胜智, 等. HVOF 喷涂形成纳米晶 FeAl 厚涂层的结构和热稳定性 [J]. 金属学报,2005,41(6):561-567
[8] 朱日彰,何业东,齐慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料 [M]. 上海: 上海科学技术出版社,1995. 262
[9] 张允书,李选明,史良权,等. $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 沉积引起的 Fe-Cr 合金的低温热腐蚀 [J]. 中国腐蚀与防护学报,1991,11(1):18-26
[10] 李铁藩. 金属晶界在高温氧化中的作用 [J]. 中国腐蚀与防护学报,2002,22(3):180-183

(上接第17页)

[参 考 文 献]

[1] Rack H J, Qazi J I. Titanium alloys for biomedical applications [J]. Materials Science and Engineering: C, 2006, 26(8): 1269-1277
[2] 冯波,翁杰,屈树新,等. 医用钛表面生物活性化研究 [J]. 功能材料,2005,2(4):23-27
[3] Barrere F, Van Der Volk C M, Dalmeijer R A J, et al. Osteogenicity of octacalcium phosphate coatings applied on porous metal implants [J]. Biomed. Mater. Res., 2003, 66A: 779-788
[4] Yungchin Yang, Edward Chang. Measurements of residual stresses in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on titanium alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 190(1): 122-131
[5] Gyogy E, Grigorescu S, Socol G, et al. Bioactive glass and hydroxyapatite thin films obtained by pulsed laser deposition [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(19): 7981-7986
[6] Rabiei A, Thomas B, Jin C, et al. A study on functionally graded HA coatings processed using ion beam assisted deposition with in situ heat treatment [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(20/21): 6111-6116
[7] Kuo M C, Yen S K. The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature [J]. Materials Science and Engineering: C, 2002, 20(1/2): 153-160
[8] 刘榕芳,黄紫洋,倪军,等. 在钛基上电沉积羟基磷灰石生物陶瓷涂层的研究 [J]. 电镀与涂饰,2003,22(5):17-20
[9] Xu Wei, Hu Wangyu, Li Meiheng, et al. Sol-gel derived hydroxyapatite/titania biocoatings on titanium substrate [J]. Materials Letters, 2006, 60(13/14): 1575-1578
[10] 付涛,慈勇,黄平,等. 微弧氧化-水热合成生物活性二氧化钛层的结构与性能 [J]. 稀有金属材料与工程,2002,31(2):115-117
[11] Liu Fu, Song Ying, Wang Fuping, et al. Formation characterization of hydroxyapatite on titanium by microarc oxidation and hydrothermal treatment [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2005, 100(1): 100-104
[12] 张勇,黄平,徐可为,等. 溶液钙浓度和水热合成条件对微弧氧化 TiO_2 /羟基磷灰石复合膜层形貌和组成的影响 [J]. 稀有金属材料与工程,2003,32(12):1007-1010

[13] 赵阳,钱翰城, Samir H Awad, 等. 钛合金微等离子体氧化技术研究动态 [J]. 表面技术, 2005, 34(3): 9-12
[14] Lange R, Luthen F, Beck U, et al. Cell-extracellular matrix interaction and physico-chemical characteristics of titanium surfaces depend on the roughness of the materials [J]. Biomol Eng, 2002, 19(2-6): 255-261
[15] Rae T. A study on the effects of particulate metals of orthopedics interest on murine macrophages in vitro [J]. J Bone Joint Surg (Br), 1975, 57(4): 444-450
[16] Wong M H, Cheng F T, Man H C. Characteristics, apatite-forming ability and corrosion resistance of NiTi surface modified by AC anodization [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(18): 7527-7534
[17] Velten D, Biehl V, Aubertin F, et al. Preparation of TiO_2 layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization [J]. Biomed Mater Res, 2002, 59(1): 18-28
[18] Chern Lin J H, Chen K S, Ju C P. Biocorrosion behavior of hydroxyapatite/bioactive glass plasma sprayed on Ti6Al4V [J]. Materials Chemistry and Physics, 1995, 41(4): 282-289
[19] Ricardo M Souto, Maria M Lazb, Rui L Reis. Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy [J]. Biomaterials, 2003, 24(23): 4213-4221
[20] Chen C C, Huang T H, Kao C T. Electrochemical study of the in vitro degradation of plasma-sprayed hydroxyapatite/bioactive glass composite coatings after heat treatment [J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(4): 1023-1029
[21] Garc1'a C, Cere' S, Dura'n A. Bioactive coatings deposited on titanium alloys [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(32-35): 3488-3495

欢迎订阅 双月刊
《表面技术》杂志
邮发代号: 78-31
全年定价: 48.00 元