

高速火焰喷涂 Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层抗高温腐蚀性能研究

刘晓明^{1,2}, 董俊慧², 徐润生³, 吴子晨¹, 高云鹏¹

(1. 内蒙古电力科学研究院, 呼和浩特 010020; 2. 内蒙古工业大学, 呼和浩特 010051;

3. 内蒙古电力(集团)有限责任公司, 呼和浩特 010020)

[摘要] 利用高速火焰喷涂方法, 选用自主研发的 Fe-Al/Cr₃C₂ 喷涂粉材, 在 20 钢基体上制备 Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层。研究了复合涂层在 650 ℃ 的抗高温腐蚀性能。采用 SEM, XRD, EDS 等先进测试手段分析了复合涂层的抗高温腐蚀机理。结果表明: Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层在 650 ℃ 的抗高温腐蚀性能明显优于基体 20 钢, 并且优于 Fe-Al 涂层, 其腐蚀动力学曲线呈抛物线变化; 复合涂层经腐蚀后, 内层生成的致密 Al₂O₃ 及 Cr₂O₃ 阻止了高温腐蚀的进一步深入。现场应用表明, Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层具有广泛的应用前景。

[关键词] 高速火焰喷涂; Fe-Al/Cr₃C₂; 复合涂层; 高温腐蚀

[中图分类号] TG174.442

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)03-0034-03

High-temperature Corrosion Resistance Research of HVFS Fe-Al/Cr₃C₂ Composite Coating

LIU Xiao-ming^{1,2}, DONG Jun-hui², XU Run-sheng³, WU Zi-chen¹, GAO Yun-peng¹

(1. Inner Mongolia Electric Power Research Institute, Hohhot 010020, China;

2. Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China;

3. Inner Mongolia Electric Power (Group) CO, LTD, Hohhot 010020, China)

[Abstract] Fe-Al/Cr₃C₂ composite coating which spraying materials were researched by us was made on the 20 steel by High Velocity Flame Spraying (HVFS). High-temperature corrosion resistance property of HVFS Fe-Al/Cr₃C₂ coating at 650 ℃ was researched. High-temperature corrosion resistance mechanism was analyzed by SEM, EDS and XRD. The results show that the high-temperature corrosion resistance property of Fe-Al/Cr₃C₂ is better than 20 steel obviously and Fe-Al coating at 650 ℃, the shape of the corrosion curve is parabola, the inner corrosion coating are densely Al₂O₃ and Cr₂O₃ which protect coatings from being corrosion. Fe-Al/Cr₃C₂ composite coating has widely application foreground through field use.

[Key words] HVFS; Fe-Al/Cr₃C₂; composite coating; high-temperature corrosion

高速火焰喷涂(High Velocity Flame Spraying, 简称为 HVFS)是 20 世纪 80 年代发展起来的一种火焰喷涂技术^[1-2], 具有火焰射流速度高(达 1 500~2 000 m/s)、温度低(约 3 000 ℃)的特点, 适合于喷涂金属陶瓷涂层。铁铝金属间化合物合金具有抗氧化和抗硫化性能优良、在多种介质中的抗腐蚀性好、高温强度高、密度低、不含贵重合金元素、成本较低等优点, 是一种潜在的高温结构材料; 但该合金系的室温低塑性和低断裂抗力严重恶化了成形工艺性能, 限制了其工程应用^[3]。利用高速火焰喷涂技术在结构材料上获得铁铝金属间化合物涂层, 既能避开铁铝金属间化合物加工成形困难的缺点, 又能充分发挥其抗高温硫化、氧化

及抗高温冲蚀等优异性能, 使铁铝金属间化合物在工业上有望得到推广应用^[4-6]。

目前, 国内主要采用高速电弧喷涂方法制备 Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层。高速电弧喷涂方法采用的喷涂材料是丝材, 然而 Fe-Al/Cr₃C₂ 因工艺限制不能直接制备成实芯丝材, 只能制成粉芯丝材进行应用。粉芯丝材中填充粉末的质量分数不能超过其包覆率, 所以电弧喷涂制备的 Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层中 Cr₃C₂ 的含量通常低于 20% (质量分数), 这大大限制了 Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层的性能潜力。

文中采用自主研发并进行了配比优化的 Fe-Al/Cr₃C₂ 合金粉末, 利用高速火焰喷涂方法在 20 钢基体上

制备 Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层,其中 Cr₃C₂ 含量近 50%(质量分数)。对该复合涂层进行了 650 ℃ 的高温腐蚀试验,并在相同条件下对 20 钢及 Fe-Al 涂层也进行了高温腐蚀试验,以便对高速火焰喷涂 Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层的抗高温腐蚀性能和机理进行对比研究。

1 试验

1.1 试验材料

基体材料为正火态 20 钢,其化学成分和力学性能见表 1 和表 2。喷涂材料选用 Fe-Al 粉末及自主研发的 Fe-Al/Cr₃C₂ 复合喷涂粉末材料,后者主要成分为铁、铝、碳化铬和稀土氧化物。

表 1 正火态 20 钢的化学成分(质量分数)

Tab.1 Chemical composition of experiment materials %

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.17~0.24	0.17~0.37	0.35~0.65	≤0.035	≤0.035	≤0.25	≤0.25

表 2 正火态 20 钢的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of experiment materials

R _m /MPa	R _{el} /MPa	A ₅ /%	ψ/%	HB/MPa
410	245	25	55	156

1.2 试验方法

将 20 钢加工成 25 mm×16 mm×5 mm 的试样,用 250 μm 的砂粒以角度 45°、距离 200 mm 进行表面喷砂处理,然后进行高速火焰喷涂。高速火焰喷涂系统由氧-乙炔气体储送装置和 CP-3000 型高速火焰喷枪组成,喷涂参数如下:氧气压力 0.8 MPa,乙炔压力 1.1 MPa,空气压力 0.4 MPa,喷涂距离 300 mm,涂层厚度约为 0.4 mm。

涂层的高温腐蚀试验采用涂盐增重法。为模拟实际运行中锅炉受热面管道表面所沉积的盐的成分,采用 Na₂SO₄+K₂SO₄ 饱和水溶液(Na₂SO₄ 与 K₂SO₄ 的物质的量比为 7:3)涂刷于试样表面。试样表面的硫酸盐涂刷均匀后,放置在 KSY-12-16 型箱式电炉内加热到(650±5) ℃,电炉未进行封闭处理,在富氧的条件下保温一定时间。采用 TG328A 型光电分析天平称量试样腐蚀前后的质量,称量精度达±0.1 mg。

高温腐蚀试验过程如下:试样保温预定时间后取出,冷却后称重,再涂盐—烘干—称重—腐蚀,如此循环至 250 h 结束。根据腐蚀增重可定量评定涂层的腐蚀速度,腐蚀速率由公式(1)进行计算:

$$v_i = [(W_{i+2} - W_i)/A] - [(W_{i+1} - W_i)/A] \times 0.6$$
 (1)

式中:W_i 为试样第 i 次腐蚀前的质量;W_{i+1} 为试样第 i 次涂盐后的质量;W_{i+2} 为试样第 i 次腐蚀后的质量;A 为试样的总表面积;0.6 为除去盐膜结晶水的系数。

用带有 EDS 的 Philips Quant 200 型扫描电子显微镜(SEM)分析涂层腐蚀产物的形貌和成分,用德国布鲁克 AXS 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析涂层腐蚀产物的组成相。

2 试验结果与分析

2.1 试验结果

图 1 是 20 钢和 Fe-Al 涂层、Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层在 650 ℃ 的腐蚀动力学曲线。可以看出,20 钢的腐蚀速率几乎呈直线上升趋势,而复合涂层的腐蚀速率总体为抛物线趋势。复合涂层的腐蚀速率在前 50 h 增幅较大,随着腐蚀时间的延长,增幅逐渐减小;150 h 后,20 钢的腐蚀速率持续增加,而复合涂层的腐蚀速率趋于水平,表明复合涂层表面已经形成致密的氧化膜,阻止了进一步的腐蚀,从而使得复合涂层具有良好的抗高温腐蚀性能。对比 Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层与 Fe-Al 涂层的腐蚀动力学曲线可知,大量 Cr₃C₂ 的加入可进一步提高涂层的高温腐蚀性能。

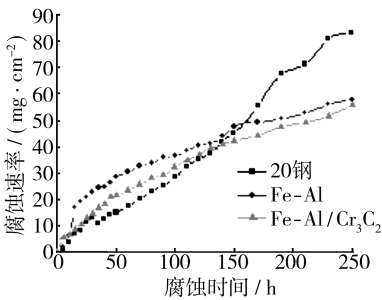


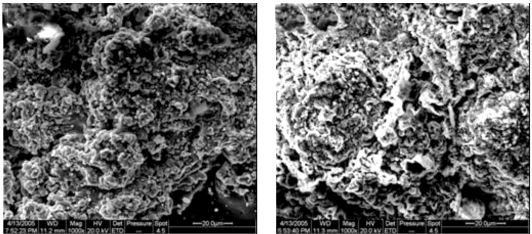
图 1 650 ℃ 时各材料的腐蚀动力学曲线

Fig.1 Corrosion kinetics curve of materials at 650 ℃

2.2 分析与讨论

2.2.1 试验结果分析

图 2 为 Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层腐蚀前后的微观形



a 腐蚀前 b 腐蚀后

图 2 Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层表面的 SEM 照片

Fig.2 SEM morphologies of Fe-Al/Cr₃C₂ composite coating

貌。由图 2a 可见,复合涂层表面有孔隙和未熔化颗粒,呈层片状结构。由图 2b 可见,复合涂层表面在高温腐蚀过程中生成了大量凸起的氧化物,EDS 分析(见图 3)表明,在被腐蚀的复合涂层表面,明亮发光的表面致密处为高温腐蚀过程中生成的 Al 和 Cr 的氧化物,其它区域主要为 Fe 的氧化物。

结合复合涂层腐蚀前后组成相(图 3)和腐蚀处截面的能谱(图 4),分析表明:复合涂层腐蚀后,由表及里是一层结构由疏松到致密的氧化物层。表面主要是疏松的 Fe₂O₃,也有因 Fe₂O₃ 剥落而裸露出的 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃,里层主要是 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃。这是由于 Fe 元素在铁铝金属间化合物涂层中的含量高,在腐蚀的开始阶段,由于高温作用,复合涂层表面开始出现氧化物,但主要是在表面生成疏松的 Fe₂O₃。Fe₂O₃ 对腐蚀的抵抗能力较差,一段时间后就会失去对涂层的保护作用,Al₂O₃ 在 Cr 元素的催化下逐渐在内部生长,并在 Fe₂O₃ 的保护下聚集起来,最终阻止涂层被进一步腐蚀。当 Fe₂O₃ 被腐蚀脱落后,就会在表面露出比较致密的 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃。复合涂层在 650 °C 的抗腐蚀机理可用 Al 元素和 Cr 元素的内氧化机理来解释。

2.2.2 机理分析

Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层进行高温腐蚀时,涂层中的 Fe 和 Al 会发生氧化,并在涂层表面生成一层由 Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 组成的氧化层。Fe₂O₃ 的结构疏松多孔,而 Al₂O₃ 的结构致密紧凑。这一氧化物层对涂层有一定的保护作用,但这一过程是一种暂态过程。Fe₂O₃ 会形成共晶熔融盐,并很快转变为相应的硫酸盐与表面的 Na₂SO₄ 和 K₂SO₄ 发生反应,形成具有较低熔点的 Na₂SO₄-K₂SO₄-Fe₂(SO₄)₃ 复合共晶硫酸盐。这种复合共晶硫酸盐几乎没有保护作用,涂层内部的金属会被进一步氧化而生成新的由 Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 组成的氧化层。新生成 Al₂O₃ 数量会不断增加并与表层中的 Al₂O₃ 组成面积更大的保护层,新生成 Fe₂O₃ 又会形成复合共晶硫酸盐,进一步对涂层进行腐蚀。随着高温腐蚀的不断进行,生成的 Al₂O₃ 保护层逐渐变得连续、致密,最终起到保护涂层的效果。

当形成的氧化物覆盖涂层表面后,涂层中的 Fe、Al 原子需通过腐蚀产物层向外扩散。当腐蚀产物层较薄时,扩散到表面的 Fe 和 Al 的活度足以维持混合的氧化物继续生长。当腐蚀产物层发展到一定厚度后,扩散出的 Al 的浓度降得很低,扩散出的 Fe 的浓度只能生成 Fe₂O₃。

Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层中添加的 Cr₃C₂ 质量分数高达 50%。大量 Cr₃C₂ 的加入对复合涂层的抗高温腐蚀性能产生重要影响:一方面,Cr 元素会促进涂层中 Al 元素的选择性氧化,提高 Al₂O₃ 层的致密性;另一方面,Cr₃C₂ 高温氧化时生成结构致密的 Cr₂O₃,当致密的 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 形成时,氧化膜更有效地阻止了腐蚀介质向涂层内部深入,起到保护内层涂层进而保护基体的效果。正是由于 Cr 元素在涂层腐蚀中起到的作用,Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层的抗高温腐蚀性能优于 Fe-Al 涂层。

3 实际应用

2006 年,利用高速火焰喷涂 Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层技术(图 5)对北方某电厂锅炉受热面进行了防腐蚀

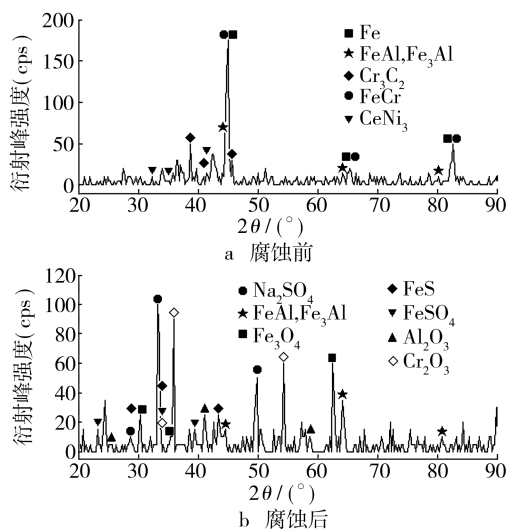


图 3 Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层的 XRD 分析

Fig. 3 XRD curve of Fe-Al/Cr₃C₂ composite coating

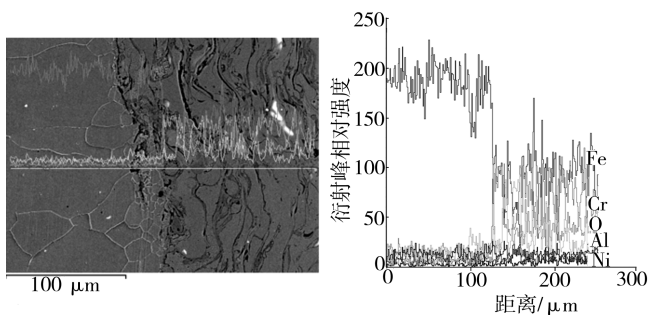


图 4 Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层腐蚀处的截面 EDS 分析

Fig. 4 EDS analysis of cross-sectional of

Fe-Al/Cr₃C₂ corrosion coating



图 5 现场喷涂 Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层

Fig. 5 Spraying Fe-Al/Cr₃C₂ composite coating in power plant

上面和焊缝周围,使得这些地方的涂层附着力很差。因此,焊接刀具涂层后,在焊缝附近经常出现涂层大面积脱落并有很多污染物的现象。

对于这类问题,笔者通过探索已经得以成功解决。焊接刀具涂层的前处理可以采用以下工艺:清洗→真空加热→局部擦拭。清洗过程同整体钨钢刀具相同,在自动超声波清洗线内进行。清洗之后烘干,然后放入真空炉内加热到 $200\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$,让油污自动溢出,随后冷却到 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下出炉,检查每把焊接刀具,如果有油污溢出,只需用酒精棉局部擦拭干净即可。采用此种前处理方法可以保证焊接刀具进行 PVD 涂层的质量。

4 结语

笔者在涂层行业工作期间,与多家刀具厂商进行过技术交流和合作,利用文中所述的方法为它们解决了很多焊接刀具的涂层问题(如图 3 中的不同涂层),使得焊接刀具同整体钨钢刀具一样,能够通过涂层大大地提高使用寿命,在进一步降低刀具成本和提高其

性价比方面具有较大意义。

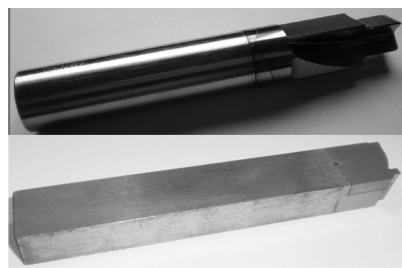


图 3 不同涂层的焊接车刀

Fig. 3 Different coated welding lathe tool

[参 考 文 献]

- [1] 谢宏. 切削刀具 PVD 涂层技术的发展及应用[J]. 硬质合金, 2002, 19(1): 14—17.
- [2] Frank Papa. PVD 涂层能够延长工具使用寿命[J]. 工具技术, 2008, 42(5): 93—94.
- [3] Li He-fei, Tao Shu-feng, Jiang Kuo, et al. Influence of Surface Modification on Isothermal Oxidation Behavior of Eb-PVD NiAl Coating[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16: 20—25.

(上接第 36 页)

治理,喷涂后的受热面管道如图 6 所示。到目前为止,电厂已经安全运行超过 26 000 h,涂层依然完好。可见,高速火焰喷涂 Fe-Al/ Cr_3C_2 复合涂层具有广阔的应用前景。



图 6 喷涂后受热面管道

Fig. 6 Heating surface tuber after spraying

Fe-Al/ Cr_3C_2 composite coating

4 结论

1) Fe-Al/ Cr_3C_2 复合涂层抗高温腐蚀性能明显优于基体 20 钢和 Fe-Al 涂层。

2) Fe-Al/ Cr_3C_2 复合涂层的腐蚀动力学曲线呈抛物线形式,基体 20 钢的腐蚀动力学曲线呈直线形式,表明 Fe-Al/ Cr_3C_2 复合涂层在高温腐蚀过程中能够起到保护基体 20 钢的效果。

3) 经过高温腐蚀后的 Fe-Al/ Cr_3C_2 复合涂层,外层主要是结构疏松的 Fe_2O_3 ,内层主要是结构致密的 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 , Al_2O_3 和 Cr_2O_3 保证了涂层更加有

效地抵抗高温腐蚀。

4) Fe-Al/ Cr_3C_2 复合涂层的腐蚀机理为内氧化机理。高温腐蚀发生时,首先在复合涂层表面出现 Fe 的氧化物,由于 Fe 元素不断进行化学反应,因此 Fe 的氧化层逐渐变得疏松,而 Al 则在内部生成致密的氧化物层。Cr 的作用是既生成氧化物保护涂层,又促进 Al 的氧化物的生长,从而保护涂层不被进一步氧化。

[参 考 文 献]

- [1] Chang S L, Pettit F S, Birks N. Effect of Angle of Incidence on the Combined Erosion-oxidation Attack of Nickel and Cobalt[J]. Oxidation of Metals, 1990, 34(1,2): 47—70.
- [2] Kang C T, Pettit F S, Birks N. Mechanisms in the Simultaneous Erosion-oxidation Attack of Nickel and Cobalt at High Temperature [J]. Metal Trans A, 1987, 18A(10): 1 785—1 803.
- [3] 徐润生,徐滨士,马世宁,等. 高速火焰喷涂 Fe-Al/ Cr_3C_2 复合涂层的组织与性能[J]. 金属热处理, 2006, (7): 46—49.
- [4] 徐维普. 高速电弧喷涂 Fe-Al/ Cr_3C_2 涂层研究及应用[D]. 上海:上海交通大学, 2005.
- [5] 朱子新. 高速电弧喷涂 Fe-Al/WC 涂层形成机理及高温磨损特性[D]. 天津:天津大学, 2002.
- [6] 徐润生,徐滨士,刘晓明. 涂层开裂对几种热喷涂涂层抗蚀效果的影响[J]. 表面技术, 2005, 34(4): 40—42.