

表面失效及防护

纳米 NiCrBSi-TiB₂ 涂层在硫酸熔盐中的 热腐蚀行为研究

吴姚莎¹, 王迪², 曾德长²

(1. 中山火炬职业技术学院 光电工程系, 广东 中山 528436;

2. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要: 目的 研究纳米 NiCrBSi-TiB₂ 涂层在 800 ℃ 下的 Na₂SO₄-30% (质量分数) K₂SO₄ 熔盐中的热腐蚀行为。方法 采用超音速火焰技术在中碳钢表面喷涂纳米 NiCrBSi-TiB₂ 涂层, 以饱和 Na₂SO₄-30% K₂SO₄ 溶液为腐蚀介质, 研究该涂层在 800 ℃ 时的热腐蚀行为。结果 微米涂层晶粒粗大, Si 的扩散系数低, 易出现贫 Si 富 Cr 层, 形成的 Cr₂O₃ 膜在碱性熔盐中具有较低的溶解度, 对涂层具有良好的保护作用。结论 微米涂层在 Na₂SO₄-30% K₂SO₄ 熔盐中具有更优的抗热腐蚀性能。

关键词: 纳米涂层; 热腐蚀; TiB₂; Na₂SO₄-30% K₂SO₄

中图分类号: TG172.6; TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)04-0113-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.04.020

Hot Corrosion Behavior of the Nanostructured NiCrBSi-TiB₂ Coating in Molten Sulfate Salt

WU Yao-sha¹, WANG Di², ZENG De-chang²

(1. Optoelectronic Engineering Department, Zhongshan Torch Polytechnic, Zhongshan 528436, China;

2. School of Materials Science & Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the hot corrosion behavior of the NiCrBSi-TiB₂ coating in molten Na₂SO₄-30% K₂SO₄ salt at 800 ℃. **Methods** The nanostructured NiCrBSi-TiB₂ coating was sprayed on the surface of carbon steel by high velocity oxy-fuel (HVOF), and its hot corrosion behavior at 800 ℃ was investigated using saturated Na₂SO₄-30% K₂SO₄ solution as the corrosion medium. **Results** The micron coating had coarse grains, and the diffusion coefficient of Si was low, which easily led to the forma-

收稿日期: 2014-12-14; 修订日期: 2015-01-21

Received: 2014-12-14; Revised: 2015-01-21

基金项目: 广东省自然科学基金项目(S2013040016360); 中山市科技计划项目(20123A380)

Fund: Supported by Guangdong Provincial Science & Technology Program (S2013040016360) and Zhongshan Civic Science & Technology Program (20123A380)

作者简介: 吴姚莎(1984—), 男, 湖北人, 博士, 主要从事纳米材料、功能薄膜等方面的研究。

Biography: WU Yao-sha(1984—), Male, from Hubei, Ph. D., Research focus: nano-materials and functional film.

通讯作者: 曾德长(1963—), 男, 湖南人, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米材料、功能薄膜等方面的研究。

Corresponding author: ZENG De-chang(1963—), Male, from Hunan, Professor, Ph. D. Supervisor, Research focus: nano-materials and functional film.

tion of Si-depleted Cr-rich layer, and the Cr_2O_3 film formed had relatively low solubility in basic molten salt, which could well protect the coating. **Conclusion** The micron coating had higher resistance against hot corrosion in molten Na_2SO_4 -30% K_2SO_4 salt.

KEY WORDS: nanostructured coating; hot corrosion; TiB_2 ; Na_2SO_4 -30% K_2SO_4

锅炉燃煤中含有一定量的 S、Na 和 K 等杂质元素,燃烧时易与 O_2 和 NaCl 反应生成 Na_2SO_4 ,并附着于锅炉管壁上,在高温下呈熔融状态并对锅炉产生热腐蚀,导致管壁持续减薄直至爆管,造成巨大损失^[1-2]。实践证明,采用表面防护涂层能够有效防止和减少高速粒子、熔盐等对基材的冲蚀和腐蚀,可以对工件起到良好的保护作用^[3]。目前较成熟的防护涂层主要有两类:一类是合金涂层,如 FeCrAl ^[4] 和 NiCrTi ^[5],该涂层含有大量的保护性 Cr 和 Al 元素,在使用过程中易形成致密的氧化膜,具有良好的耐氧化和耐化学腐蚀性能,但其较低的硬度限制了该类涂层的应用范围;另一类是金属基陶瓷复合涂层^[6-7],同时兼顾了金属的强韧性和良好的延展性以及陶瓷的高硬度和高温稳定特性,具有优异的综合机械性能。

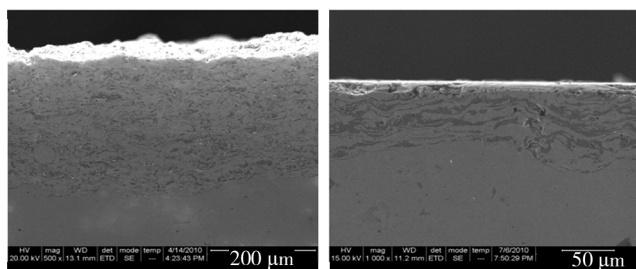
作为 Cr_3C_2 -NiCr 的一种潜在替代者, TiB_2 不仅密度低、熔点高,同时还具有良好抗高温氧化和耐蚀性能,已经成为了当今研究的热点^[8-10]。目前,相关 M- TiB_2 涂层文献主要集中在其耐磨性能和抗氧化性能上,对该类涂层在复合熔盐中的热腐蚀行为的研究则很少^[11]。

为研究 M- TiB_2 类涂层的热腐蚀行为,本文以自制的纳米结构喂料为原料,采用超音速火焰喷涂技术在中碳钢表面制备常规微米和纳米 NiCrBSi-TiB_2 涂层,并研究两涂层在 Na_2SO_4 -30% (质量分数,下同) K_2SO_4 熔盐中的热腐蚀行为。

1 实验

以自制的 NiCrBSi-TiB_2 喂料为原料^[12],通过 Met-Jet 超音速设备在中碳钢基体上进行喷涂^[8],涂层厚度约 250 μm 。图 1 为两复合涂层的截面组织形貌,可以看出纳米涂层均匀致密,保留了喂料中的纳米尺寸特性,其平均晶粒尺寸约为 46 nm。图 1b 表明微米涂层具有典型的喷涂态层状结构,微米级 TiB_2 颗粒随机分布在粘结金属基体中^[8]。

热腐蚀实验温度和总腐蚀时间分别为 800 $^\circ\text{C}$ 和 200 h,腐蚀源为饱和的 Na_2SO_4 -30% K_2SO_4 溶液。在整个热腐蚀试验结束后,采用带能谱的扫描电镜对腐蚀样品的组织结构、形貌等进行表征和分析,并初步探



a 纳米涂层

b 常规微米涂层

图 1 纳米涂层和微米涂层形貌图^[8]

Fig. 1 Morphology images of Ni60- TiB_2 coatings: a) nanocrystalline coating, b) micron coating

讨涂层在 Na_2SO_4 -30% K_2SO_4 熔盐下的热腐蚀机理。

2 结果与讨论

2.1 涂层热腐蚀动力学分析

纳米涂层和微米涂层在硫酸熔盐热腐蚀下的动力学曲线如图 2 所示。其中,纳米涂层质量增加曲线可分为两个阶段:早期的快速线性增加阶段以及后期的小斜率线性增加阶段。常规微米涂层则大致可分为 3 个阶段:早期的快速线性分布和中期的的小斜率线性阶段以及后期的“稳态阶段”。由动力学曲线可知,经 Na_2SO_4 -30% K_2SO_4 熔盐腐蚀 200 h 后,微米涂层的质量增加远远小于纳米涂层。根据 Wagner 理论模型对该曲线拟合,微米涂层和纳米涂层的质量增加速率常数分别为 2.334×10^{-4} , $7.465 \times 10^{-5} \text{ mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$ 。结果表明,在硫酸熔盐热腐蚀条件下,微米涂层具有更小的质量增加趋势,即相对于纳米涂层来说,常规

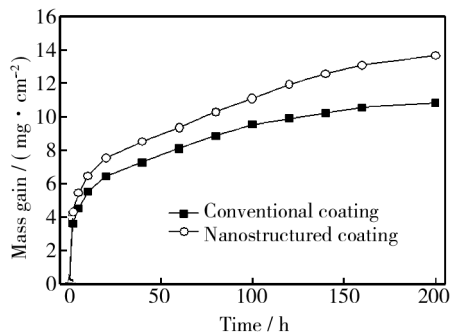


图 2 NiCrBSi-TiB_2 涂层热腐蚀动力学曲线

Fig. 2 Hot corrosion kinetics of NiCrBSi-TiB_2 coatings

微米 NiCrBSi-TiB₂ 涂层具有更优的耐 Na₂SO₄-30% K₂SO₄ 熔盐热腐蚀性能。

2.2 涂层热腐蚀后的形貌组织

图 3 为纳米和微米涂层热腐蚀后的微观表面形貌。经 Na₂SO₄-30% K₂SO₄ 熔盐腐蚀 200 h 后,大量的细针状物质呈现于纳米涂层表面,微米涂层表面则未发现细针状物质。此外,纳米涂层和微米涂层表面都弥散分布着一定数量的孔洞和裂纹。由能谱结果可知,分布在纳米涂层表面的细针状物质为 TiO₂,其下则为 NiCr 尖晶石以及单独的 Cr₂O₃ 和 NiO。微米涂层腐蚀后的产物中除 SiO₂ 外,剩余的与纳米涂层完全相同。

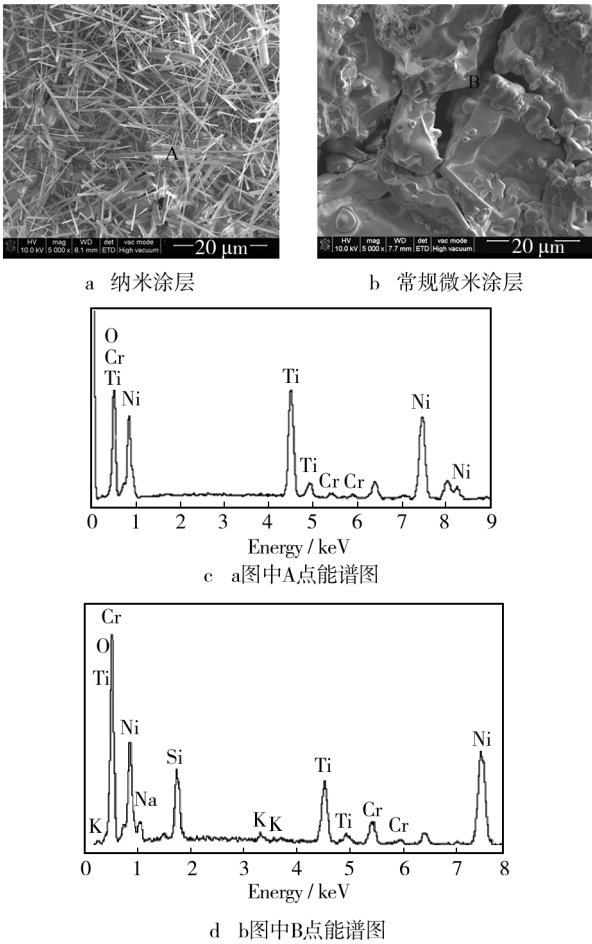


图 3 NiCrBSi-TiB₂ 涂层热腐蚀后的表面形貌及能谱分析
Fig. 3 Surface morphology and EDS of NiCrBSi-TiB₂ coating after hot corrosion

2.3 涂层热腐蚀后的截面组织特性

图 4 和图 5 分别为纳米和常规微米涂层热腐蚀后的截面元素面分布。由图 4 可知,纳米涂层热腐蚀后形成的氧化膜大致可分为 2 层:外表层为 Ni-Ti-O

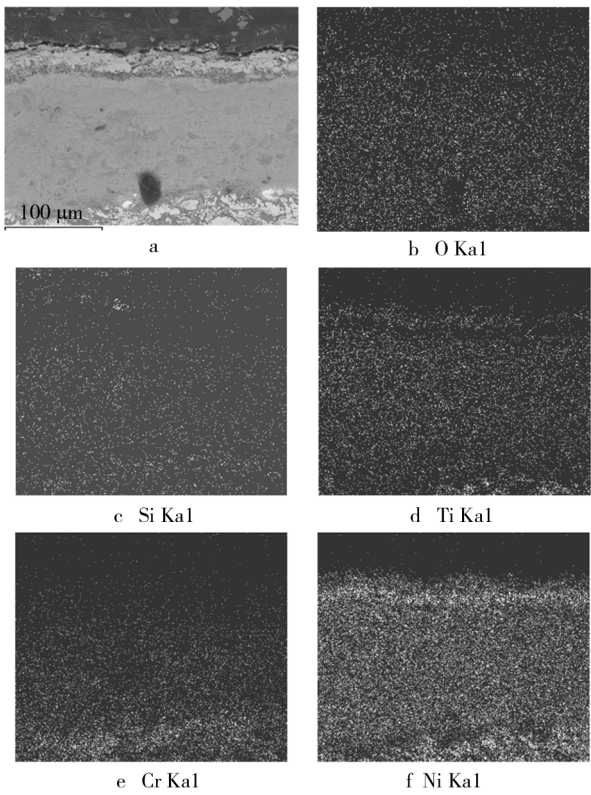


图 4 热腐蚀后纳米涂层元素面分布
Fig. 4 Elementary distributions of nanostructured coating after hot corrosion

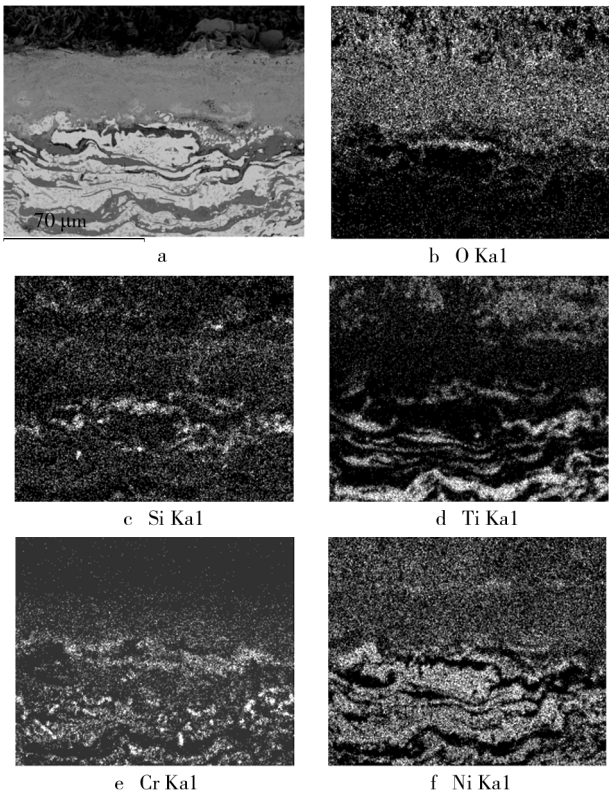
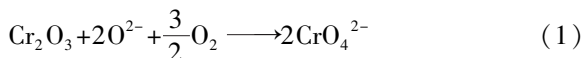


图 5 热腐蚀后微米涂层元素面分布
Fig. 5 Elementary distributions of micron coating after hot corrosion

氧化膜,中间则为较厚的 $\text{NiO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 梯度薄膜。离涂层越近,氧化膜中的 Cr_2O_3 含量越高,直至最终由完整致密的 Cr_2O_3 膜与涂层直接接触。微米涂层热腐蚀后形成的腐蚀产物组成与纳米涂层近似,均由完整致密的 Cr_2O_3 膜与外层疏松的多成分氧化物构成。与纳米涂层腐蚀后的组成产物不同,微米涂层腐蚀后与外涂层紧邻的不再是 Cr_2O_3 膜而是 SiO_2 膜。

2.4 涂层热腐蚀机理分析

现有研究结果表明,热腐蚀条件下,金属氧化物(SiO_2 除外)的溶解度均与熔盐的碱度有关^[13]。 SiO_2 在酸性热腐蚀环境中基本不溶于熔盐,在碱性环境中其溶解度与熔盐碱度无关,为一定值。在熔盐热腐蚀条件下,Cr 元素依然能够形成一层完整致密的 Cr_2O_3 膜,将基体与熔盐有效隔离,对降低熔盐对基材的侵蚀具有优异的保护作用。虽然 Cr_2O_3 在熔盐作用下会发生溶解反应(其溶解过程如式(1)所示),但 Cr_2O_3 的溶解度为正梯度,即式(1)所示的反应不会向左进行。随着 Cr_2O_3 的不断溶解,熔盐中的浓度越来越大,直至饱和。此时, Cr_2O_3 的溶解反应将达到动态平衡,基材表面形成的 Cr_2O_3 膜得以完整的保留,起到良好的防护作用。研究表明,一旦基材中的 Cr 元素质量分数超过 15%,即可形成完整致密的 Cr_2O_3 膜^[14-15]。



纳米和常规微米 NiCrBSi-TiB_2 涂层在 800 °C 循环氧化下形成的氧化膜均以 SiO_2 为主,即在该温度下,Si 元素优先于 Cr 元素与 O 元素结合形成氧化薄膜^[16]。由此可预判,在相同的温度下,热腐蚀初期的腐蚀产物也应以 SiO_2 为主。

影响材料热腐蚀性能的因素很多,如温度、材料本身物理特性、熔盐酸碱性等,其中熔盐性对材料的热腐蚀性能起主要作用。 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-30\% K}_2\text{SO}_4$ 熔盐的碱性随着时间的增加不断加大,致使 NiCrBSi-TiB_2 涂层初期形成的 SiO_2 膜持续溶解,使其失去保护效应。纳米涂层中晶粒尺寸更小,晶界通道比例增大,这种组织结构很大程度上提高了 Si 元素的扩散系数,使得纳米涂层在高温下能够持续不断地形成 SiO_2 并进行碱性溶解,无法形成致密的氧化薄膜,导致涂层表面覆盖的熔融硫酸盐直接渗入涂层中与 Ni 元素发生腐蚀反应。随着热腐蚀不断进行,Si 元素的大量氧化使得涂层表层开始出现贫 Si 层,热腐蚀即转向以 Cr 元素的氧化为主,晶粒细化对涂层的保护效用由负变

正,短时间内涂层表层即可生成一层致密的 Cr_2O_3 膜,有效地抵抗硫酸熔盐对涂层的进一步侵蚀。与纳米涂层的热腐蚀过程类似,微米涂层初期的腐蚀产物也以 SiO_2 为主。随后形成的 SiO_2 与 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-30\% K}_2\text{SO}_4$ 熔盐发生碱性溶解,致使熔盐直接侵蚀涂层,不能起到保护作用。与纳米涂层相比,微米涂层晶粒尺寸更大,原子扩散系数也较低,贫 Si 层的出现时间相应会提前,即微米涂层能更快地形成致密的具有良好保护性的氧化铬膜。此外,涂层中的增强相 TiB_2 颗粒同样会遭受硫酸熔盐的侵蚀,氧化并产生碱性溶解。由于涂层中的 TiB_2 颗粒尺寸及分布情况差异巨大,致使其腐蚀产物的形貌也相差甚远。对纳米涂层而言, TiB_2 颗粒细小且分布弥散,热腐蚀时的可形核点多,导致腐蚀产物 TiO_2 尺寸细小且分布弥散。微米涂层则正好相反,形成的 TiO_2 颗粒粗大且聚集分布。

3 结论

1) 在 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-30\% K}_2\text{SO}_4$ 熔盐作用下,纳米涂层和微米涂层都发生碱性熔融,且腐蚀产物均由疏松的 Ni-Ti-Cr-Si-O 氧化物及 Cr_2O_3 组成,但后者具有更好的耐热腐蚀性能。

2) NiCrBSi-TiB_2 涂层经熔盐侵蚀后,初期表面迅速形成一层 SiO_2 膜。随着熔盐碱性不断增大, SiO_2 发生碱性溶解,此时氧化膜疏松多孔,致使熔盐能够通过疏松孔洞直接深入涂层,加剧侵蚀。随着热腐蚀的不断进行,涂层中出现贫 Si 富 Cr 层,此时形成的 Cr_2O_3 膜能够有效地将熔盐与涂层隔离开来,对涂层起到良好的保护作用。

参考文献

- [1] 田浩亮,魏世丞,陈永雄,等. 高速电弧喷涂在工程机械零部件再制造领域中的应用现状[J]. 表面技术,2013,42(3):99—102.
TIAN Hao-liang, WEI Shi-cheng, CHEN Yong-xiong, et al. Application Status of High Velocity Arc Spraying Technology in Remanufacturing Construction Machinery Parts[J]. Surface Technology, 2013, 42(3):99—102.
- [2] PETTIT F S. Oxidation and Hot Corrosion of Super Alloys[J]. Super Alloys, 1984, 6(2):651—687.
- [3] LEE S H. High Temperature Corrosion in Waste-to-energy Boilers[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 16

- (1):104—110.
- [4] LIU G, ROZNIATOWSKI K, KURZYDLOWSKI K J. Quantitative Characteristic of FeCrAl Films Deposited by Arc and High-velocity Arc Spraying[J]. Materials Characterization, 2001, 46(2/3):99—104.
- [5] ZANCHUK W. The Use of Tafel 45CT, an Ni-Cr-Ti alloy, As an Arc Sprayed Corrosion Barrier in High Temperature Sulfurous Environments[J]. Surface and Coatings Technology, 1989(39/40):65—69.
- [6] 王泽旺, 张寰, 赵程. 氩弧熔覆 TiC 颗粒增强 Fe 基涂层组织性能研究[J]. 表面技术, 2014, 43(5):51—54.
- WANG Ze-wang, ZHANG Huan, ZHAO Cheng. Study on Microstructure and Properties of TiC-Fe₄₅-based Composite Coating by Argon Tungsten-arc Cladding[J]. Surface Technology, 2014, 43(5):51—54.
- [7] LOU De-yuan. Microstructure and Performances of Graphite Scattered Cr₃C₂-NiCr Composites Prepared by Laser Processing[J]. Materials Letters, 2013(93):304—307.
- [8] WU Y. Cycle Oxidation Behavior of Nanostructured Ni60-TiB₂ Composite Coating Sprayed by HVOF Technology[J]. Applied Surface Science, 2011, 257:10224—10232.
- [9] DURSUN O. An Investigation into the Wear Behaviour of TiB₂ Particle Reinforced Aluminum Composites Produced by Mechanical Alloying[J]. Science and Engineering of Composite Materials, 2011, 18(1/2):5—12.
- [10] WU Y. Microstructure and Sliding Wear Behavior of Nanostructured Ni60-TiB₂ Composite Coating Sprayed by HVOF Technology[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206:1102—1108.
- [11] 孟君晟, 吉泽升. 氩弧熔覆原位合成 TiC-TiB₂/Ti 基复合涂层组织及性能分析[J]. 焊接学报, 2013, 34(9):67—70.
- MENG Jun-sheng, JI Ze-sheng. Microstructure and Properties of In situ TiC-TiB₂/Ti Composite Coating by Argon Arc Cladding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2013, 34(9):67—70.
- [12] 吴姚莎, 曾德长, 邱万奇, 等. 高能球磨制备纳米 Ni60-TiB₂ 金属基陶瓷结构喂料及其结构特性[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(2):507—511.
- WU Yao-sha, ZENG De-chang, QIU Wan-qi, et al. Ni60-TiB₂ MMC Nanostructured Feedstock Prepared by High-energy Ball-milling and Its Structural Properties[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(2):507—511.
- [13] RAPP R A. Hot Corrosion of Materials[J]. Pure and Applied Chemistry, 1990, 62(1):113—122.
- [14] JACOBSON N S. Sodium Sulfate: Deposition and Dissolution of Silica[J]. Oxidation of Metals, 1989, 31(1/2):91—103.
- [15] 龙世宗, 陈永忠, 程彬, 等. KCl-K₂SO₄-Na₂SO₄ 系统低温融体形成的温度范围[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(4):504—506.
- LONG Shi-zong, CHEN Yong-zhong, CHENG Bin, et al. Temperature Range of Eutectic Mixture Formation for KCl-K₂SO₄-Na₂SO₄ System[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(4):504—506.
- [16] MA S. Study of Hot Corrosion Resistance Mechanisms of Arc Spraying Coatings[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 12(5):1007—1013.
- (上接第 112 页)
- GUO Jun-ke, YU Jin-shan, PENG Xiang, et al. Study on the Atmospheric Corrosion Behavior of Carbon Steel Using Accelerated Corrosion Test[J]. Surface Technology, 2014, 43(4):68—73.
- [11] 刘金和, 张雅琴, 刘慕懿, 等. 有机涂层在模拟沙漠大气环境下的加速试验研究[J]. 表面技术, 2014, 43(4):64—67, 96.
- LIU Jin-he, ZHANG Ya-qin, LIU Mu-yi, et al. Study on Accelerated Test of Organic Coating in Desert Atmospheric Environment[J]. Surface Technology, 2014, 43(4):64—67.
- [12] 肖军, 樊会涛, 周惠娣. 颜/填料分散工艺对环氧防热涂层性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(2):150—155.
- XIAO Jun, FAN Hui-tao, ZHOU Hui-di. Effect of Dispersing Technique of Fillers and Paints on the Properties of Epoxy Thermo-protective Coating[J]. Surface Technology, 2014, 43(2):150—155.
- [13] 姚竞迪, 梁成浩, 黄乃宝, 等. 有机涂层耐阴极剥离的影响因素研究进展[J]. 表面技术, 2014, 43(3):137—143.
- YAO Jing-di, LIANG Cheng-hao, HUANG Nai-bao, et al. Research Progress in Influencing Factors of Cathodic Disbondment of Organic Coatings[J]. Surface Technology, 2014, 43(3):137—143.
- [14] SATHIYANARAYANAN S. Corrosion Protection Coating Containing Polyaniline Glass Flake Composite for Steel[J]. Electrochim Acta, 2008, 53:2078—2094.
- [15] BROUGHTON W R. Influence of Coupling Agents on Material Behaviour of Glass Flake Reinforced Polypropylene[J]. Composites, 2010, 41:506—514.