

高速电弧喷涂 Fe-Al 复合涂层高温腐蚀研究

徐维普^{1,2}, 徐滨士², 罗晓明¹

1. 上海市特种设备监督检验技术研究院, 上海 200062; 2. 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072

摘要:研究了高速电弧喷涂(HVAS)的几种 Fe-Al 复合涂层的耐高温腐蚀行为,用 SEM 观察分析了腐蚀表面的形貌和成分、涂层截面的组织结构. 结果表明:随温度升高,4 种 Fe-Al 涂层的腐蚀增重都增加,添加 Cr₃C₂ 比添加 WC 或不添加任何增强的 Fe-Al 涂层有更高的耐腐蚀性. Fe-Al/Cr₃C₂ 涂层外表面形成了铝和铬的氧化物,阻止了氧化的进一步进行.

关键词:高速电弧喷涂;高温腐蚀;Fe-Al 涂层

中图分类号:TG174.422 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2008)03-0173-03

HIGH TEMPERATURE CORROSION OF HIGH VELOCITY ARC SPRAYED Fe-Al COMPOSITE COATINGS

XU Wei-pu^{1,2}, XU Bin-shi², LUO Xiao-ming¹

1. Shanghai Institute of Special Equipment Inspection and Technical Research, Shanghai 200062;

2. National Key Laboratory for Remanufacturing, Beijing 100072

Abstract: The high temperature corrosion performance of High Velocity Arc Sprayed (HVAS) Fe-Al composite coatings on plain steel 20 G was studied by mass change measurements, while surface morphology of the corroded samples were analyzed by SEM. Results show that with the increasing of temperature, the corrosion rate of all Fe-Al coatings also increased, the corrosion resistance of the Fe-Al coating with addition of Cr₃C₂ is superior to those without or with addition of WC. An oxide scale consisted of Cr and Al oxides formed on the outer surface of the coatings Fe-Al/Cr₃C₂, which prevented the coating from further corrosion.

Keywords: KEY WORDS: HVAS; high temperature corrosion; Fe-Al coating

高速电弧喷涂具有熔滴喷射速度高,雾化效果好,涂层的结合强度高和涂层的孔隙率低等优点^[1,2]. 铁铝金属间化合物是一种潜在的高温结构材料. 利用高速电弧喷涂技术,在结构材料上喷涂铁铝金属间化合物涂层,既能解决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的性能,有望在工业上推广应用. 热腐蚀是指金属材料在高温服役时,与在工件表面的沉积盐及环境气氛发生综合作用而产生的腐蚀现象. 热腐蚀分为高温热腐蚀和低温热腐蚀. 低温热腐蚀的产生是由于局部区域形成低熔点的金属氧化物-金属硫酸盐共晶或低熔点复合硫酸盐. 产生热腐蚀的环境条件,一般认为碱金属盐类,特别是 Na₂SO₄,是导致热腐蚀的必要条件. 燃煤电站锅炉管

道的工作环境属于典型的热腐蚀环境,热腐蚀对材料的使用寿命影响很大,是导致电厂停产或减产的主要原因^[3-5].

模拟电站锅炉运行状况的现象,对电站锅炉用 20 g 进行喷涂防护,并研究其在腐蚀条件下抗高温腐蚀性能,以对我国电站锅炉的高温腐蚀的防护作出贡献.

1 实验方法

1.1 实验材料

喷涂材料是 Φ3 mm 的 Fe-Al、Fe-Al/WC、Fe-Al/Cr₃C₂、Fe-Cr-Al/Ni-Cr₃C₂ 粉芯丝材,丝材外皮选用高级优质低碳钢 08F 钢带,08F 钢带具有良好的塑性加工性能,不需要中间退火热处理;填充的粉末主要为 Fe、Al、WC、Cr、Cr₃C₂、Ni 包 Cr₃C₂. 粉芯丝材是采用多辊连续轧制和多道连续拔丝的方法制造. 高速电弧喷涂用基体为 20# 钢.

1.2 实验方法

用丙酮对试样清洗,除去表面的油污和其它脏物,然后对试样的喷涂面进行喷砂处理,喷砂的工艺为:砂料为棕刚玉,粒度为 25 μm,气压为 0.7 MPa,喷砂角度为 45°,喷砂距

收稿日期:2007-11-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50235030,50005024)

作者简介:徐维普(1977-),男,博士,高级工程师,从事气瓶、瓶阀、压力容器、管道的研究及检测及焊接与热喷涂涂层组织与性能的研究.

Tel:13918731356 E-mail:neiltwo@126.com

离为 200 mm. 高速电弧喷涂使用 CDM AS300 系统和装备再制造国防科技重点实验室研制的 HAS-01 高速喷枪. 喷涂参数为: 喷涂电压 32 V, 喷涂电流 180 A, 空气压力 0.43 MPa, 喷涂距离 300 mm.

热腐蚀所用的加热炉为箱式电炉, 试样的称重采用 TG328B 型光电分析天平. 试验用试样为 15 mm × 15 mm × 4 mm 的 20# 锅炉钢, 在试样的六个面上进行喷涂, 最后得到了高速电弧喷涂 Fe-Al 涂层、Fe-Al/WC 复合涂层、Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层、FeAlCr/Ni 包 Cr₃C₂ 复合涂层等, 并对包括 20# 锅炉钢在内的 5 种材料进行高温热腐蚀的试验. 将实验用的白刚玉陶瓷坩埚、坩埚架放于箱式电炉中, 在 900℃ 下保温 30 分钟, 以去除其中的水分和其它易挥发物质. 试验选用摩尔比为 7:3 的 Na₂SO₄ + K₂SO₄ 饱和水溶液, 试验前, 将饱和溶液涂刷于未封孔试件表面上, 刷涂盐膜量达 2.0 mg/cm² ~ 3.0 mg/cm², 在高温下烘干半小时以后, 拿出来称重. 刷涂并烘干称重后的试件放在坩埚中, 连同坩埚架一起放进电阻炉中, 在设定的温度下加热保温, 保温预定时间后取出, 待冷却后重新称重, 然后再涂盐、烘干、称重、腐蚀……. 腐蚀增重的数据按如下公式进行处理:

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

式中: W_i 为第 i 次腐蚀前试件称重; W_{i+1} 为第 i 次涂盐后的称重; W_{i+2} 为第 i 次腐蚀后称重; A 为试件的总的表面积; 0.6 为扣除盐膜结晶水的系数.

使用带有 EDAX 的 Philips Quant200 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析涂层的组织形貌及磨痕形貌. 用德国布鲁克 AXS 公司的 D8 Advance 型 X-Ray 和日立 H800 型 TEM 对涂层进行了相和精细结构的分析.

2 结果与分析

图 1 ~ 图 3 为各种涂层与 20# 锅炉钢在 450℃、650℃ 和 800℃ 下的涂盐热腐蚀试验结果的比较. 从比较结果看, 在 450℃ 下, 各种材料的腐蚀增重差别不是很大. 而它们的变化规律也基本上遵循了抛物线形式的腐蚀热力学曲线. 对比来看, 添加了 Cr₃C₂ 的涂层其抗腐蚀性能略好于其它的 20# 钢、FeAl 和 Fe-Al/WC 涂层. 但当腐蚀温度升高到 650℃ 时, 各种材料的抗腐蚀性能明显出现了两极分化. 20# 锅炉钢的腐蚀增重出现了直线上升的趋势, 其变化规律基本上是直线的线形动力学曲线. 而高速电弧喷涂 Fe-Al/WC 在后期中基本上是直线型线形增长的.

图 4 为高速电弧喷涂 Fe-Al/Cr₃C₂ 涂层在不同温度下的热腐蚀结果比较. 与其他几种铁铝涂层比较, 添加了 Cr₃C₂ 的涂层在 650℃ 时, 其腐蚀增重的变化规律与 450℃ 时的基本相同; 且数据的变化也不是很大, 基本上 450℃ 的数据线与 650℃ 时的数据是平行增长的. 在这两个温度下, FeAl 涂层的变化也不是很大.

到了 800℃ 时, 20# 锅炉钢与 Fe-Al/WC 复合涂层的腐蚀增重更加剧烈, 其腐蚀增重增加很快且直线上升. 而 FeAl 涂层也开始剧烈上升. 惟独添加 Cr₃C₂ 的涂层仍然维持和前面 450℃ 与 650℃ 时基本一样的变化规律, 仍然是抛物线形式

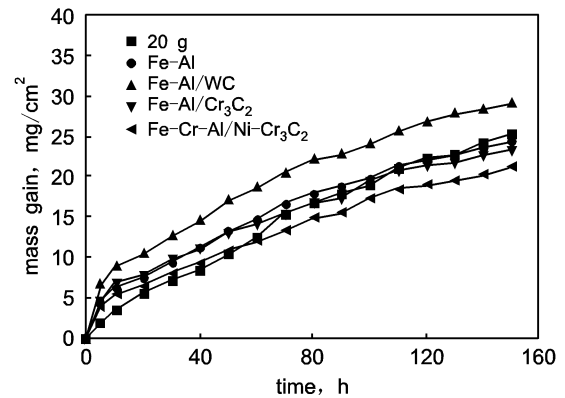


Fig. 1 Corrosion properties of materials at 450℃

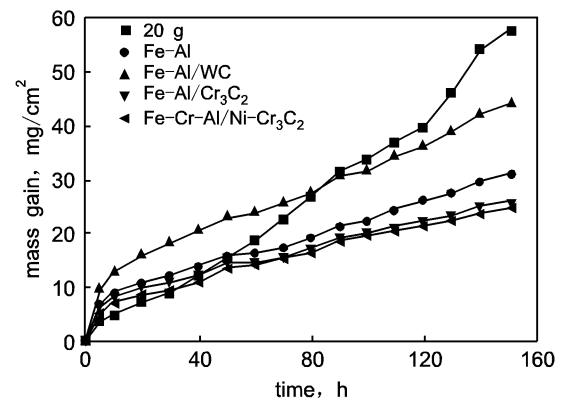


Fig. 2 Corrosion properties of materials at 650℃

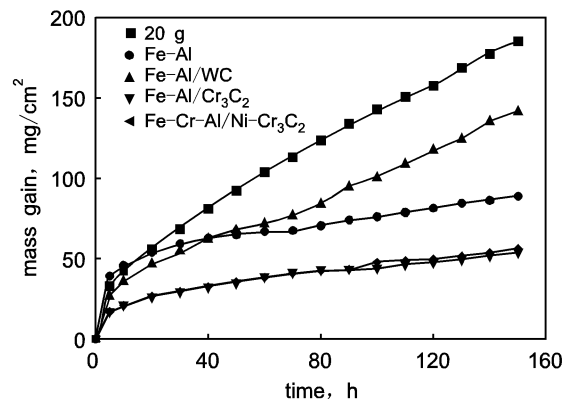


Fig. 3 Corrosion properties of materials at 800℃

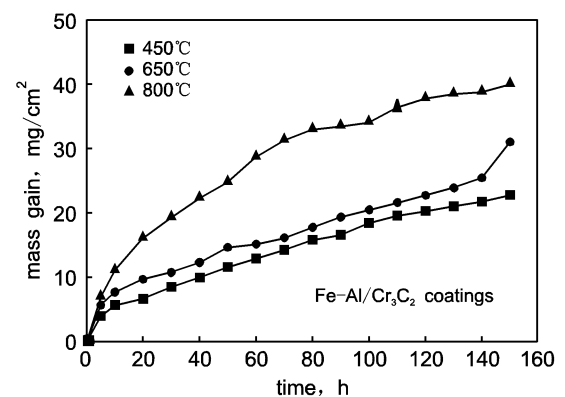


Fig. 4 Corrosion Properties of HVAS sprayed Fe-Al/Cr₃C₂

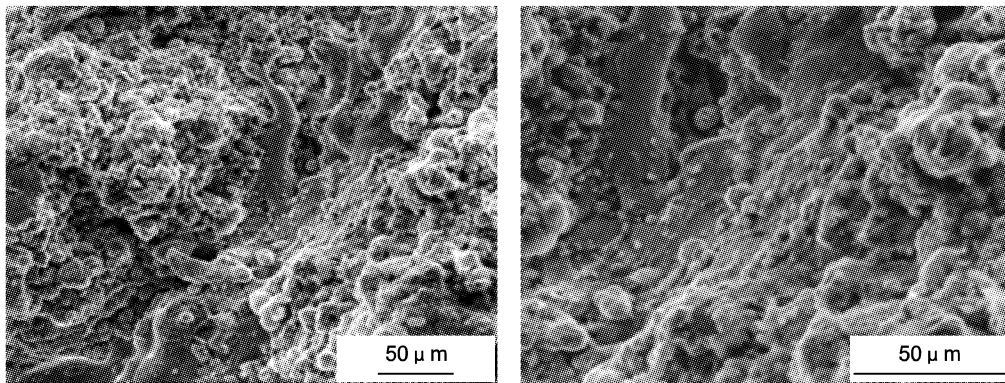


Fig. 5 Surface morphology of HVAS-sprayed Fe-Al/Cr₃C₂ coating after 650°C corrosion for 40 h

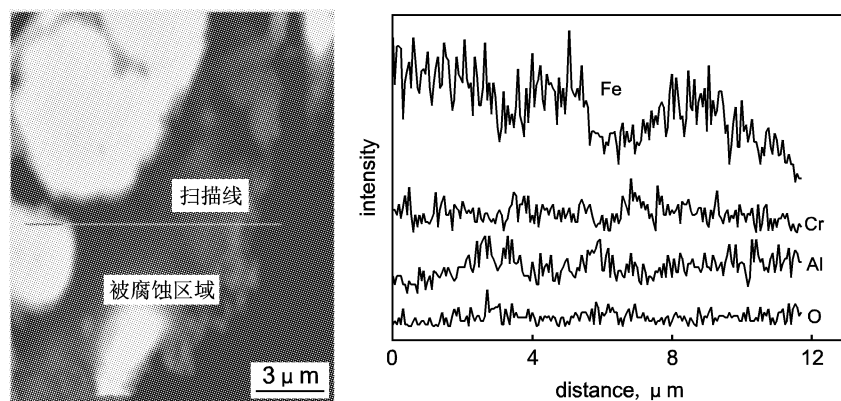


Fig. 6 Cross-sectional morphology of HVAS-sprayed Fe-Al/Cr₃C₂ coating after 650°C corrosion for 40 h

的抗热腐蚀动力学曲线. 只是在开始的 10 个小时, 由于温度比较高, 而保护层的氧化膜还没有形成, 氧化速度又比在较低温度下的氧化速度快一些, 因此腐蚀的增重比较, 450°C 与 650°C 时的腐蚀增重高一些. 此后, 由于致密氧化膜的生成, 保护了涂层不被进一步腐蚀, 其随后的腐蚀增重和变化规律与在 450°C 和 650°C 温度下的变化基本一致.

图 5 为高速电弧喷涂 Fe-Al/Cr₃C₂ 复合涂层在 650°C、40 小时的表面形貌组织照片. 从图中可以看出, 涂层表面在腐蚀过程中生成了大量凸起的氧化物, EDAX 分析表明, 在被腐蚀的涂层表面, 明亮发光的表面致密处为腐蚀过程中生成的铝的氧化物, 而其它区域主要为铁的氧化物.

对腐蚀试样的截面进行能谱分析, 结果表明, 在被腐蚀的涂层, 从表面向内深入, 出现了一层结构由疏松到致密递增的氧化物层, 氧化物层的最外层为铁的氧化物, 而氧化物层的内部主要为铝的氧化物. 分析原因, 由于铁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, 涂层表面开始出现氧化物, 但主要是在表面生成疏松的铁的氧化物. 铁的氧化物对腐蚀的抵抗能力较差, 在保护了涂层一段时间后就会失去保护的作用. 而铝的氧化物在 Cr 元素的催化下, 逐渐在内部生长, 并在铁的氧化物的保护下在内部聚集起来, 最终阻止涂层被进一步腐蚀. 而当涂层表面的铁的氧化物被腐蚀脱落后, 就会在涂层表面露出比较致密的铝的氧化物. 最终的分析结果是: 在涂层表面主要是疏松的铁的氧化物, 部分存在由于铁的氧化物剥落裸露出的

铝的氧化物, 涂层腐蚀内层主要是铝的氧化物. 涂层在此温度下的抗腐蚀机理为内氧化机理.

3 结论

1. 温度升高, 20 g 基体钢及 4 种 Fe-Al 涂层的腐蚀增重都增加, 在 Fe-Al 涂层中添加 Cr₃C₂ 比添加 WC 或不添加任何增强相都提高了耐腐蚀性.

2. 通过对 Fe-Al/Cr₃C₂ 涂层的成分分析, 涂层外表面形成了铝和铬的氧化物, 阻止了氧化的进一步进行, 其抗腐蚀机理为内氧化.

参考文献:

- [1] 徐滨士, 朱绍华, 刘世参. 表面工程的理论与技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1999. 267.
- [2] 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. 41.
- [3] 汤文明, 唐红军, 郑治祥. Fe-Al 金属间化合物基复合材料的研究进展 [J]. 中国有色金属学报, 2003(8): 811.
- [4] 杨王钊, 盛丽珍, 徐峰. 代位合金元素对 Fe₃Al 金属间化合物塑性及氧化行为的影响 [J]. 北京科技大学学报, 1996(3): 249.
- [5] Zanchuk W. The use of Tafaloy 45CT; a Ni-Cr-Ti alloy as an arc sprayed corrosion barrier in high temperatures [J]. Surf. Coat. Technology. 1989, 39 ~ 40: 65.