

抗氧化耐氯腐蚀电弧喷涂铁基粉芯线材

魏 琪, 刘 旭, 李 辉, 印志勇

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 采用 304L 不锈钢带包覆铬、镍、钼、铝、稀土等金属粉末制备粉芯丝材, 使用电弧喷涂方法制备涂层, 研究了合金元素成分对涂层抗高温氧化性能和抗氯腐蚀性能的影响, 并与传统的 Ni-Cr-Ti 涂层(PS45)的性能进行了对比。结果表明, Cr 元素的抗氧化性能要好于 Ni 元素, 在氯腐蚀环境下, Ni 元素的耐腐蚀性能比 Cr 元素更为优异, 添加适当数量的 Al 元素、Mo 元素对耐氯腐蚀性能有一定的促进作用。所研制的 LJ-1 铁基涂层在 650 ℃ 温度下具有良好的抗高温氧化性能和耐氯腐蚀的性能, 其抗氧化性能和耐氯腐蚀性分别是 Ni-Cr-Ti 涂层(PS45)的 0.74 倍和 0.67 倍, 但涂层成本大幅度降低, 性价比提高。

关键词: 氯腐蚀; 垃圾焚烧; 电弧喷涂

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2012)02-0092-05

Iron-based Arc Spraying Cored Wire with Chlorine Corrosion and Oxidation Resistance

WEI Qi, LIU Xu, LI Hui, YIN Zhi-yong

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract: A flux cored wire is developed by 304L stainless steel-strip wrapping metal powder composed of Ni, Cr, Al, Mo and rare earth elements, and the self-developed wire was sprayed by arc spraying to prepare the iron-based coating. The effects of the alloying elements on the high temperature chlorine corrosion and high temperature oxidation resistance was studied, and the performance was compared with the traditional Ni-Cr-Ti coating (PS45). It is shown that the oxidation resistance of Cr is better than Ni. In chlorine corrosion environments, Ni has better corrosion resistance than Cr. The corrosion resistance is improved by adding appropriate amount of Al and Mo element. The LJ-1 coating has excellent high temperature chlorine corrosion that is 0.74 times the PS45 coating and high temperature oxidation resistance that is 0.67 times the PS45 coating under 650 ℃. However, the cost of the coating is reduced significantly, and the value is good.

Key words: chloride corrosion; waste incineration; arc spraying

0 引 言

近年来, 固体废弃物生活垃圾对环境造成了恶劣的影响, 垃圾处理已成为全球性的环境问题。目前, 垃圾的处理方法主要有焚烧法、堆肥法、填埋法、无害化综合处理法。其中垃圾焚烧发电是实现生活垃圾资源化、减量化和无害化的一种最有效方法, 是世界垃圾处理的必然发展趋势。

但是焚烧垃圾发电也带来了两个新的问题,

一是在焚烧过程中产生的二噁英、HCl、SO_x 等有害气体会对环境和人类生活造成危害; 二是垃圾中氯元素的存在加重了金属的腐蚀, 对垃圾焚烧锅炉的安全运行造成了严重的影响^[1]。

为了防止锅炉腐蚀并确保锅炉的安全运行, 通常采用电弧喷涂的方法在锅炉受热金属管壁表面制备防护涂层。但是, 目前国内外有关耐氯腐蚀电弧喷涂涂层的研究报道很少, 应对方案和防护技术还不成熟。在国内, 传统的电弧喷涂涂

收稿日期: 2011-11-11; 修回日期: 2012-03-14

作者简介: 魏琪(1953—), 男(汉), 北京人, 副教授, 硕士; 研究方向: 焊接和表面工程

网络出版日期: 2012-03-24 11:00; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120324.1100.001.html>

引文格式: 魏琪, 刘旭, 李辉, 等. 抗氧化耐氯腐蚀电弧喷涂铁基粉芯线材 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(2): 92-96.

层材料主要是为防止硫化腐蚀而设计的,其在垃圾焚烧锅炉上的耐氯腐蚀效果很不理想。因此,一些施工单位只能采用 Ni-Cr-Ti 合金涂层材料^[2]作为垃圾焚烧锅炉的防护材料,但这种涂层材料施工成本过高,很难在工程中得到广泛的应用。因此,研究并开发适用于垃圾焚烧炉的性能优良且成本低廉的电弧喷涂材料具有重要的工程意义。

循环流化床垃圾焚烧锅炉受热金属管壁的实际工况比较复杂,所产生的破坏不仅与氯化腐蚀有关,还与氧化、冲蚀磨损和硫化腐蚀有关。文中主要针对垃圾焚烧锅炉的氯化腐蚀和氧化开展研究。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

电弧喷涂粉芯丝材的外皮采用 304L 不锈钢带,粉芯中加入适量的铬粉、镍粉、铝粉、钼粉、稀土等粉料,经轧制、拉拔制成直径 2.0 mm 的丝材。

1.2 粉芯丝材的设计

Ni 耐氟、碱、盐和许多有机物质的腐蚀,在合金系中添加 Ni 可以大大提高涂层的耐腐蚀性;Cr 显著增加合金系的抗氧化和耐腐蚀性能,在合金表面形成具有保护性的 Cr₂O₃ 膜,并且 Cr 在镍基合金中起到固溶强化作用,增强合金抗高温腐蚀的能力;在空气中 Al 的表面能生成一层厚度为 0.005~0.02 μm 的致密而坚硬的氧化铝薄膜,具有良好的抗腐蚀能力,喷涂时 Al 的氧化放热反应可以提高涂层与基体的结合强度;在合金体系中加入适量 Mo 元素,可以增强其耐氯化溶液及非氧化性酸的能力,并且成本也比同类型的高等级合金低廉^[3]。

综合考虑上述几种元素的作用,设计 3 组涂层成分见表 1。其中 A 组涂层主要考察 Cr 和 Mo 对涂层性能的影响;B 组涂层主要考察 Ni 和 Cr 对涂层性能的影响;C 组涂层主要考察 Cr 和 Al 对涂层性能影响。此后,根据 A、B、C 三组涂层的试验结果和规律,研究开发出了 LJ-1 喷涂丝,其主要成分(质量分数)为:Cr 20%~24%,Ni 18%~23%,Mo 1.5%~3.5%,Al 1.3%~4.5%,RE 0.6%~4.8%,其余为 Fe。

表 1 涂层成分设计表 (质量分数/%)
Table 1 Formula of the coating (w/%)

No.	Cr	Ni	Mo	Al	Fe
A1	28.0	21.0	1.5	1.2	48.3
A2	26.5	21.0	3.0	1.2	48.3
A3	25.0	21.0	4.5	1.2	48.3
B1	30.0	12.0	5.0	1.2	51.8
B2	26.0	16.0	5.0	1.2	51.8
B3	21.0	21.0	5.0	1.2	51.8
C1	29.0	21.0		1.2	48.8
C2	26.0	21.0		4.2	48.8
C3	23.0	21.0		7.2	48.8

1.3 涂层的制备

采用 TLAS-400 高性能超音速电弧喷涂设备制备涂层。喷涂前试样表面喷砂处理,然后用丙酮清洗。电弧喷涂的工艺参数为:电弧电压 28~32 V,工作电流 180~200 A,压缩空气压力 0.5~0.6 MPa,喷涂距离 150~200 mm。涂层厚度约 400 μm。

1.4 涂层微观组织结构和相结构分析

采用 S-3400N 电子显微镜(SEM)及能谱分析仪(EDS)分析涂层与基体的结合情况、表面形貌、截面形貌和化学成分等。采用 D/MAX-3C 全自动 X 射线衍射仪分析涂层高温氧化和氯化腐蚀后的表面产物。

1.5 高温氧化试验

试样采用直径 25 mm、厚 2 mm 不带基体的纯涂层。称量试样的原始重量和表面积,然后放入 650 ℃ 的炉体内在空气中恒温加热,每隔 10 h 取出,冷却到室温后测量并计算试样单位面积的增重,总氧化时间 100 h。

1.6 涂盐腐蚀试验

试样采用直径为 25 mm、厚 2 mm 不带基体的纯涂层,涂覆摩尔比 55:45 的 ZnCl₂-KCl 饱和水溶液,再经烘干脱水处理,并称量试样的重量和表面积。然后放入 650 ℃ 的炉体里在空气中恒温加热,每隔 10 h 取出,冷却到室温后测量并计算试样单位面积的增重,总腐蚀时间 100 h。

2 试验结果及分析

2.1 涂层的高温氧化试验

图 1 是 A 组、B 组、C 组、LJ-1 及镍铬钛合金丝(PS45)涂层在 650 ℃ 条件下经 100 h 氧化后涂层单位面积氧化增重的结果。由表 1 和图 1 可见,从 A1 涂层到 A3 涂层,随着 Mo 元素含量的增加,Cr 元素含量的降低,涂层氧化增重上升,说明用 Mo 元素代替相同数量的 Cr 元素会使涂层的抗氧化性能下降;从 B1 涂层到 B3 涂层,随着涂层中 Ni 元素含量的增加,Cr 元素含量降低,涂层氧化增重增加,抗氧化性能下降,说明 Cr 元素的抗氧化性能比 Ni 元素更优异;从 C1 涂层到 C3 涂层,随涂层中 Al 元素含量的增加,Cr 元素含量的降低,涂层氧化增重上升,抗氧化性能降低。

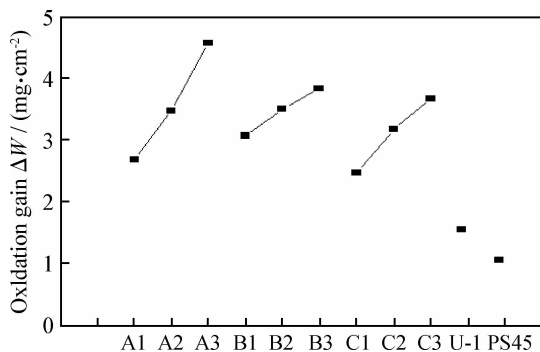


图 1 涂层在 650 ℃ 时经 100 h 氧化后的增重

Fig. 1 Oxidation gain of the coatings at 650 ℃ for 100 h

2.2 涂层的涂盐腐蚀试验

图 2 是 A 组、B 组、C 组、LJ-1 及 PS45 涂层在 650 ℃ 时经 100 h 涂盐腐蚀后的增重结果。由表 1 和图 2 可见,从 A1 涂层到 A3 涂层,随着 Mo 元素增加、Cr 元素减少,涂层腐蚀增重先下降后上升,在 Mo 元素质量分数为 3% 时涂层的耐腐蚀性能最好,说明涂层中适量增加 Mo 元素对耐氯腐蚀有一定的促进作用;从 B1 涂层到 B3 涂层,随着 Ni 元素增加、Cr 元素减少,涂层腐蚀增重下降,耐腐蚀性能提高,说明 Ni 元素的耐腐蚀性能比 Cr 元素更优异;从 C1 涂层到 C3 涂层,随着涂层中 Al 元素增加、Cr 元素减少,涂层腐蚀增重先上升后降低,在 Al 质量分数为 7.2% 时涂层耐腐蚀性能最好,说明涂层含有较多 Al 元素可以改善耐腐蚀性能。

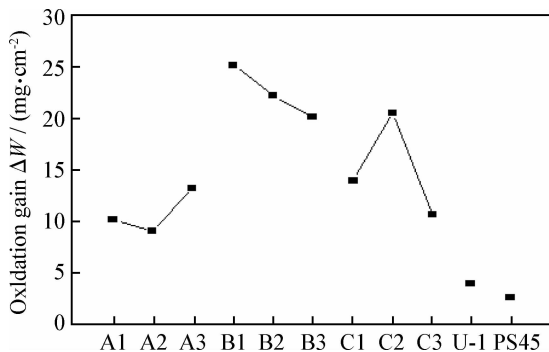


图 2 涂层在 650 ℃ 时经 100 h 涂盐腐蚀后的增重

Fig. 2 Chloride corrosion gain of the coatings at 650 ℃ for 100 h

2.3 LJ-1 喷涂丝的高温氧化和涂盐腐蚀性能

由 A 组、B 组和 C 组的高温氧化和涂盐腐蚀试验结果可以得到如下规律:① Cr 元素对涂层的抗氧化性能影响最大,其规律是随着 Cr 元素减少,涂层的抗氧化性能下降,当用适量 Ni、Mo 和 Al 代替涂层中相同含量(质量分数)的 Cr 元素时,涂层的抗氧化性均下降;② 随着 Ni 元素的增加和 Cr 元素的减少,涂层的耐腐蚀性能提高, Ni 元素的耐腐蚀性能比 Cr 元素更优异;③ Mo 元素和 Al 元素对涂层的耐腐蚀性能都有重要影响,用适量的 Mo 或 Al 代替相同数量的 Cr 元素,可以改善涂层的耐腐蚀性能。

由图 1 和图 2 可见,LJ-1 涂层的氧化增重和腐蚀增重较 A、B、C 三组涂层明显下降,抗氧化性能和耐腐蚀性能大幅度提高。

研究中对 LJ-1 涂层做了进一步的分析。图 3 和图 4 分别为 LJ-1 涂层经 650 ℃ 氧化 100 h 后的表面 SEM 形貌和截面形貌。由图可见,喷

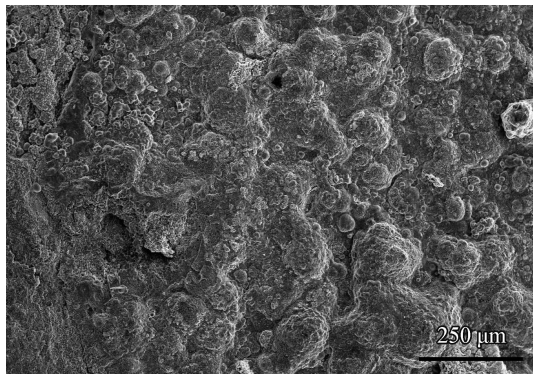


图 3 LJ-1 涂层氧化后的表面 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphologies of the surface of LJ-1 coating after oxidation

涂过程中熔融粒子的铺展性较好, 涂层表面平整, 层状连接良好, 涂层致密, 孔隙率很低。经过氧化后涂层表面略显蓬松, 这是氧化膜生长厚度不一致所致。

图 5 和图 6 是氧化前后 LJ-1 涂层表面 XRD 物相分析结果。由图可见, LJ-1 原始涂层的主

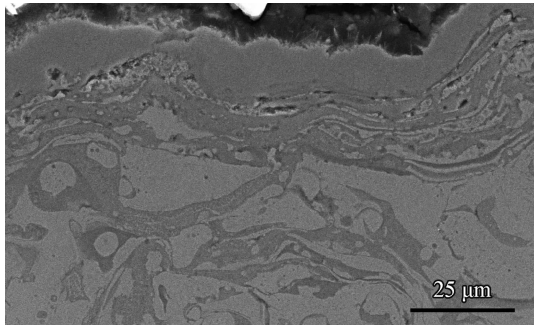


图 4 LJ-1 涂层氧化后截面 SEM 形貌
Fig. 4 SEM morphologies of the cross section of LJ-1 coating after oxidation

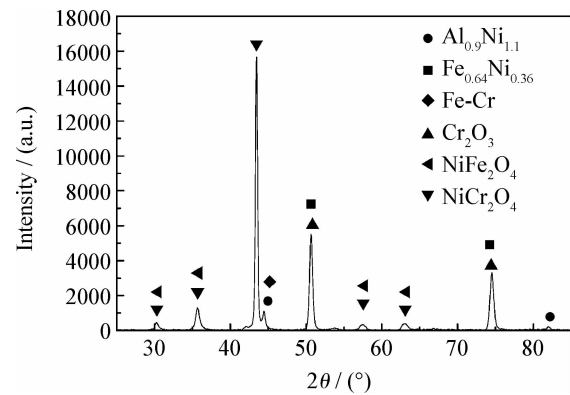


图 5 LJ-1 原始涂层的 X 射线衍射分析
Fig. 5 XRD spectrum of as-sprayed LJ-1 coating

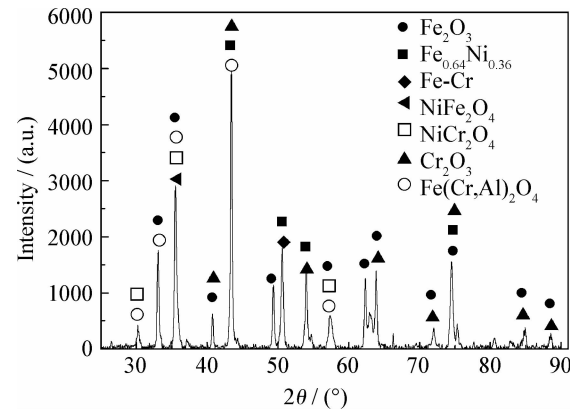


图 6 LJ-1 涂层氧化后的 X 射线衍射分析
Fig. 6 XRD spectrum of LJ-1 coating after oxidation

要物相有镍铝化合物、铁镍固溶体、铁铬固溶体、 NiCr_2O_4 、 Cr_2O_3 和 NiFe_2O_4 。氧化后涂层表面除原有主要物相外, 出现了 Fe_2O_3 相, 说明涂层氧化加重, 但同时 Cr_2O_3 的数量大量增加, 说明涂层 Cr_2O_3 氧化膜形成得更加致密和完整, 这是提高涂层抗氧化性能的重要原因。另外, NiCr_2O_4 、 $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 等尖晶石复杂氧化物的生成在一定程度上也保护了基体组织。

图 7 是 LJ-1 涂层在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时涂盐腐蚀 100 h 后截面的 SEM 形貌。由图 7 可见, 涂层表面的腐蚀层较薄而且比较致密, 有效地减缓了熔融盐对涂层进一步腐蚀。图 8 是 LJ-1 涂层在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 涂盐腐蚀 100 h 后表面的 X 射线衍射分析结果。

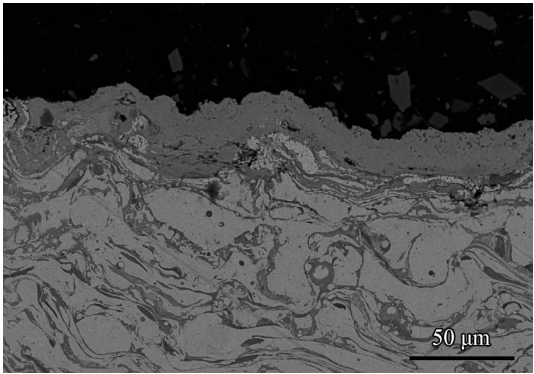


图 7 LJ-1 涂层涂盐腐蚀后截面 SEM 形貌
Fig. 7 SEM morphologies of LJ-1 coating after corrosion

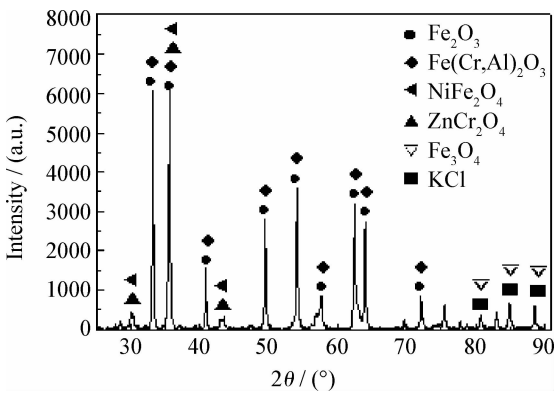


图 8 LJ-1 涂层腐蚀后的 X 射线衍射分析
Fig. 8 XRD spectrum of LJ-1 coating after corrosion

对比图 5 和图 8 可以发现, 涂盐腐蚀后 LJ-1 涂层中出现了新相 Zn 和 Cr 的混合氧化物和较多的 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等氧化相, 说明在这个过程中同时发生了涂层的腐蚀和氧化。由于氯的高活性, 氯在高温下几乎可以与所有的金属发生反

应,生成的氯化物比金属氧化物具有更低的熔点和更高的蒸汽压^[4]。氯的存在影响了金属氧化物的形成速度和结构,增加了表面氧化膜的缺陷,使氧化膜变得多孔,因而抗氧化性能下降。材料在高温氯化腐蚀环境中的腐蚀特点与氧化腐蚀明显不同。氯可穿过氧化层在氧化膜与金属界面上积聚,氯压升高到一定程度后可在该处与铁或者合金化元素发生反应(主要是 FeCl_2),而金属氯化物通常都具有相当高的蒸汽压,因此将连续挥发向外扩散并被氧化成 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 。

虽然 LJ-1 涂层同时发生了腐蚀和氧化,但由于 Cr、Ni、Mo、Al 和稀土多种元素的合理匹配,使涂层具有了连续、致密的 Cr_2O_3 氧化膜,所形成的 NiCr_2O_4 等尖晶石状氧化物也具有阻止氧化和腐蚀向涂层纵深发展的作用,稀土元素的加入改变了合金氧化过程的扩散动力学,降低了涂层孔隙率,提高涂层的致密性,能够使局部氧化膜在合金与氧化膜间,沿晶界树枝状深入到合金内部,起“钉扎”作用^[5],从而降低了涂层的氧化及腐蚀速度,提高了涂层的抗氧化和耐腐蚀性能。

对比发现,LJ-1 涂层的抗氧化和耐腐蚀性能仍低于 PS45 涂层。这是因为 PS45 涂层的成分全部由铬、镍和极少量的钛组成,不含有铁元素,其成分(质量分数)为:55% Ni、43% Cr、2% Ti。文中研制的是铁基涂层,涂层中大量含有的 Fe 元素对抗氧化和耐腐蚀性能提高极为不利。但通过上述试验研究,已经使 LJ-1 涂层的性能接近了 PS45 涂层,其抗氧化性能和耐腐蚀性能分别达到了 PS45 涂层的 0.74 倍和 0.67 倍。而且 LJ-1 涂层成本大幅度降低,经计算其成本约为 PS45 涂层成本的 46%,性价比大幅度提高,这非常有利于在工程中的广泛使用。

3 结 论

(1)采用不锈钢带包裹 Ni、Cr、Al、Mo 以及

稀土等元素,研制出综合性能最佳的 LJ-1 铁基粉芯线材,其 650 °C 时抗氧化性能和耐腐蚀性能分别约为市售镍铬钛合金丝(PS45)的 0.74 倍和 0.67 倍,涂层结构致密,耐腐蚀性能优良,涂层成本大幅度降低,性价比大幅度提高。

(2)Cr 元素的抗氧化性能要好于 Ni 元素,在氯腐蚀环境下,Ni 元素的耐腐蚀性能比 Cr 元素更为优异,增加 Al 或 Mo 元素替换同等数量的 Cr 元素,使涂层的抗氧化性能下降,但适量时对耐氯腐蚀性能有一定的促进作用。

(3)LJ-1 涂喷涂丝具有良好的抗氧化和耐腐蚀的原因,是粉芯线材中各合金元素的合理搭配,生成了连续致密的 Cr_2O_3 氧化膜和 NiCr_2O_4 等尖晶石状氧化物,使氧化及腐蚀难以向涂层纵深发展,从而降低了氧化及腐蚀速度,提高了涂层的抗氧化和耐腐蚀性能。

参考文献

- [1] 曾祥耙. 城市生活垃圾焚烧发电前景乐观 [J]. 环境卫生工程, 2007, 15(4): 35-36.
- [2] Demerbas A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals [J]. Energy Conversion and Management, 2001(42): 1357-1378.
- [3] 朱日彰, 何业懂, 齐慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料 [M]. 上海科学技术出版社, 1995: 126-196.
- [4] 李远士, 牛焱. Fe-Cr 合金在 450 °C 的 KCl 及 KCl-ZnCl₂ 盐膜中的腐蚀 [J]. 金属学报, 2001, 37(9): 961-964.
- [5] 郭建亭, 任维丽, 周继杨. 稀土元素在金属间化合物(铝化物)中的作用 [J]. 材料工程, 2002(1): 36-43.

作者地址: 北京市朝阳区平乐园 100 号

100124

北京工业大学 材料学院

Tel: (010) 6739 6168

E-mail: liuxu_1987@emails.bjut.edu.cn