

高速火焰喷涂 $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$ 涂层抗蚀性能研究

Corrosion Resistance Research of HVOF $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$ Coating

徐润生^{1,2}, 徐滨士¹, 刘晓明²

(1 装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072;

2 内蒙古电力科学研究院, 呼和浩特 010020)

XU Run-sheng^{1,2}, XU Bin-shi¹, LIU Xiao-ming²

(1 National Key Laboratory for Remanufacturing, Institute of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China;

2 Inner Mongolia Electric Power Research Institute, Huhehot 010020, China)

摘要: 在 20[#] 钢基体上利用高速火焰喷涂 $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$, 同时对喷涂好的试样进行涂盐腐蚀。利用数学的方法对腐蚀动力学曲线进行拟合, 并利用扫描电镜、能谱分析及 X 射线等对其抗腐蚀机理进行探讨。

关键词: 高速火焰喷涂; $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$ 涂层; 抗蚀性能

中图分类号: TG174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)07-0036-04

Abstract: High velocity oxygen flame (HVOF) $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$ coating was made in the 20[#] steel, at the same time, hot corrosion experimentation was done. The corrosion dynamics curve of the sample was simulated by mathematic method, and corrosion resistance mechanism was researched by a series of advanced analysis means such as SEM, EDS and XRD.

Key words: high velocity oxygen flame; $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$ coating; corrosion resistance

热喷涂是将熔融状态的喷涂材料, 通过高速气流使其雾化喷射在零件表面上, 形成喷涂层的一种金属表面加工方法^[1]。根据喷涂热源, 热喷涂分为火焰喷涂、电弧喷涂与等离子喷涂等。火焰喷涂是最早得到应用的一种喷涂方法。主要用于机械零件、化工容器和辊筒表面制备耐蚀和耐磨涂层。电弧喷涂适用于喷涂金属及合金材料。等离子喷涂广泛应用于耐蚀、耐磨、隔热、绝缘、抗高温涂层的制备^[2]。近些年来, 热喷涂技术已向高能、高速喷涂方向发展。高速火焰喷涂就是高速喷涂的方法之一。

HVOF (High Velocity Oxygen Flame) 是在传统的火焰喷涂基础上发展起来的高速喷涂技术。HVOF 喷涂比大气等离子喷涂、喷焊、电弧喷涂、火焰喷涂能获得性能优异的涂层。而且, 同等离子喷涂相比, HVOF 成本显著降低。HVOF 涂层具有较高抗腐蚀性^[3], 较高的耐磨性^[4], HVOF 涂层的结合强度很高, 涂层与基体的连接较好, 平均结合强度超过 70 MPa^[5]。

目前, 考虑到成本以及现场应用的方便性, 高速火焰喷涂(HVOF)在锅炉防护领域中应用非常广泛, 超音速火焰喷涂 NiCrSiB 合金在水冷壁应用 6 年乃至更

长时间^[6]。

在锅炉防护领域中, 对锅炉 四管 (水冷壁、过热器、再热器和省煤器) 的防护最为迫切。其中, 炉膛水冷壁是炉壁内侧布置着的密集排列的管子, 管内有水和蒸汽通过。其作用是既作为工质的辐射受热面, 又能保护炉墙, 使其不致烧毁。蒸汽过热器是锅炉的重要组成部分, 它的作用是将饱和蒸汽加热成为具有一定温度的过热蒸汽。蒸汽再热器也叫中间再热器或二次过热器。由锅炉产生的高压过热蒸汽送入汽轮机高压缸, 膨胀做功后返回到锅炉的再热器重新加热, 然后又回到汽轮机中低压缸继续做功。最后排入凝汽器。省煤器是由许多并列蛇形管织成。作用是能有效地吸收排烟中的余热, 提高给水温度, 提高锅炉的热效率, 节约燃料^[7]。

目前, 人们针对锅炉 四管 的防护问题开发了大量的喷涂材料, 取得了显著的成绩。在实际应用过程中, $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$ 涂层的抗蚀性能被人们充分肯定。美国学者利用电弧喷涂, $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$ 涂层在最初的一年里, 不剥落, 不老化。本工作利用高速火焰喷涂在 20[#] 钢的基体上进行喷涂, 对腐蚀机理进行探讨, 以便为高速火焰喷涂 $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$ 提供理论依据。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

选择 20[#] 钢作为基体材料, 基体材料的化学成分见表 1。

表 1 20[#] 钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of the 20 [#] steel	
Material	Mass fraction/ %
20 [#]	C 0.24, Si: 0.15~ 0.30, Mn 0.35~ 0.65, P 0.035, S 0.035

$\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$ 的成分如表 2 所示, HVOF $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$ 的部分性能指标如表 3 所示。

表 2 喷涂材料的化学成份

Table 2 Chemical composition of the spraying material	
Material	Mass fraction/ %
$\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$	Ni+Cr: 75, Cr_3C_2 : 25

表 3 喷涂材料的部分性能指标

Table 3 The part of performances of the spraying materials			
Material	Expansion coefficient/ (20~ 700) $^{-1}$	Adhesion strength/ MPa	HV _{0.1}
$\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$	14.27 $\cdot 10^{-6}$	41.71	570

1.2 实验方法

将基材制成 20mm \cdot 20 mm 的圆柱。选用粒度小于 4 目的石英对圆柱的各个表面进行喷砂糙化处理。

高速亚音速火焰喷枪选用第二炮兵学院研制的 CP-3000 型喷枪, 配以内蒙古电力科学研究所的乙炔及氧气贮送装置组成高速火焰喷涂设备。喷涂的工艺参数见表 4。每种喷涂材料喷涂六个试样, 喷涂层厚度约为 0.5mm。

表 4 喷涂所用工艺参数

Table 4 Parameters of spraying				
Material	Granularity	O ₂ press / MPa	C ₂ H ₂ press/ MPa	Air press / MPa
$\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$	< 260	0.75	0.11	0.4

对涂层抗热腐蚀实验采用涂盐增重法。为了使实验状态下与实际运行中受热面管道表面所沉积盐的成分尽量相似, 采用摩尔比为 7 : 3 的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ 饱和水溶液涂刷于试样表面。

将试样表面涂刷均匀的盐膜后, 放置在 KSY-12-16 型箱式电炉内加热至 650 $^{\circ}\text{C}$, 保温, 保温精度达 5 $^{\circ}\text{C}$ 。同时, 实验要求在富氧的条件下进行, 因此电炉不要求封闭处理。采用 TG328A 型电光分析天平称量试样的重量, 称量精度达 0.1mg。

采用增重法定量地评定涂层的腐蚀速度。进行热腐蚀实验过程中, 试样在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。腐蚀增重的数据按公式(1)进行处理。

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

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。

对磨制好的金相试样用 5% (质量分数) 王水腐蚀液进行腐蚀, 用显微镜观察腐蚀后试样涂层开裂处的金相组织。显微镜为 Leica 914167 型。采用配有能谱分析仪(EDX) 的扫描电镜(SEM) 分别对涂层及开裂处腐蚀产物进行形貌、成分分析。SEM 为 ENERGY-EDA 型, EDX 为 Quanta 400 型。利用 X 射线衍射仪(XRD) 分析涂层腐蚀产物相的组成, XRD 为 Bruke D8 型。

2 实验结果及分析

2.1 实验结果

经过 25h 的涂盐腐蚀, 试样的增重如表 5 所示。

表 5 试样的热腐蚀增重

Table 5 Hot corrosion rate of the sample					
Corrosion time/h	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5
Corrosion rate/($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	1.2951	1.3110	1.5924	1.8737	1.879
Corrosion time/h	15.0	17.5	20.0	22.5	25.0
Corrosion rate/($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	1.9002	1.9161	2.4098	2.4360	2.4628

腐蚀增重量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^[8]。从图 1 可以看出, 随着实验温度的升高, 试样的腐蚀增重量随时间的增加逐渐增高, 即腐蚀程度逐渐加深。

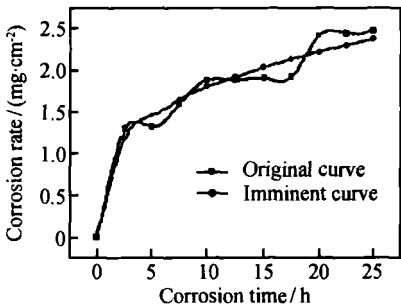


图 1 腐蚀动力学曲线

Fig. 1 Corrosion dynamics curves of the sample

2.2 实验结果分析

从曲线的形状来看, 上述腐蚀动力学曲线可以采用 $w = at^b$ (其中 w 代表试样增重量 mg/cm^2 , t 代表腐蚀时间 h , a, b 为常数) 为数学模型对其进行非线性拟合。得到涂层完整试样在 650 下的腐蚀动力学曲线的数学表达式: $w = 0.8903t^{0.3041}$ 。根据该曲线, 可以计算出在本实验条件下, 腐蚀时间为火电站一个大修期(30000h)时的腐蚀增重: $w = 20.4568 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。对动力学方程进行求导运算, 即可求出各试样的腐蚀速度。其腐蚀速度的数学表达式 $v = mt^n$ (v 腐蚀速度 $\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}$, t 代表腐蚀时间 h , m, n 常数) 为: $v = 0.2707 t^{-0.6960}$ 。由腐蚀速度的数学表达式推断, 试样

的腐蚀速度随腐蚀的时间增加而下降, 即涂层能够起到保护基体的效果。

图 2a 为 $\text{NiCr}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ 涂层的显微组织照片。可以看到涂层组织较致密。其组织特征为连续的基体相 NiCr (粘结相) 上分布着不同形状的碳化物, 图中碳化物呈灰色, 粘结相呈白色。喷涂层上还含有孔隙及氧化物夹杂, 涂层面积较大的不规则的黑色区域为涂层的孔隙, 面积较小而形状较为均匀的为喷涂过程中产生的氧化物颗粒。涂层孔隙的产生会对涂层的抗腐蚀性能带来不利的影响, 硫酸盐会通过孔隙进入涂层内部从而使腐蚀加剧。图 2b 为 $\text{NiCr}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ 涂层经过高温腐蚀之后的涂层组织照片。从照片中可以看出, 涂

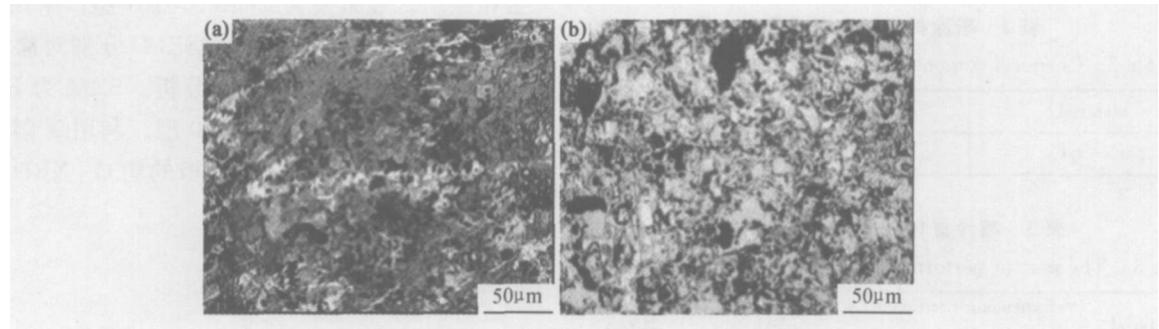


图 2 热腐蚀前后涂层组织 (a) 腐蚀前; (b) 腐蚀后
Fig. 2 Photograph of the coatings (a) original coating; (b) corrosion coating

层发生腐蚀的部位主要是涂层的孔隙以及粒子之间的结合部。通过 X 射线衍射图 3 并结合能谱图 4 进行分析, 经过热腐蚀后的涂层主要是由 Ni 基固溶体上分布着 Ni 的氧化物和 Cr_2O_3 组成, 并且还有 NiCrO_3 产生。 Cr_2O_3 具有极佳的耐蚀性, 对涂层的抗腐蚀性能起到极为关键的作用。一般来说, 涂层所形成的 Cr_2O_3 膜越致密、完整, 涂层的抗腐蚀性能就越好。 NiCrO_3 是一种尖晶石型氧化物, 它的形成也会对涂层的抗腐蚀性能带来有利的影响。从扫描电镜的结果图 5 来看, 腐蚀后的 $\text{NiCr}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ 涂层表面形成了一层较为连续、致密的氧化膜。这对涂层的抗腐蚀是很有利的。 $\text{NiCr}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ 涂层腐蚀后各元素的分布是均匀的。

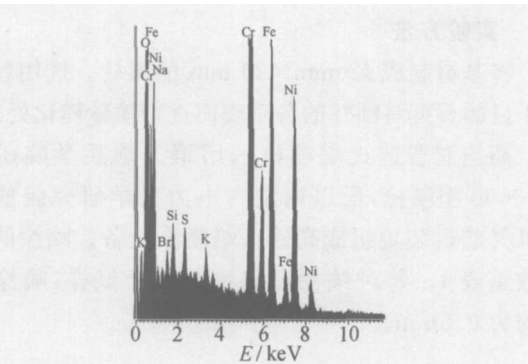


图 4 EDS 能谱分析图
Fig. 4 EDS spectra of the sample

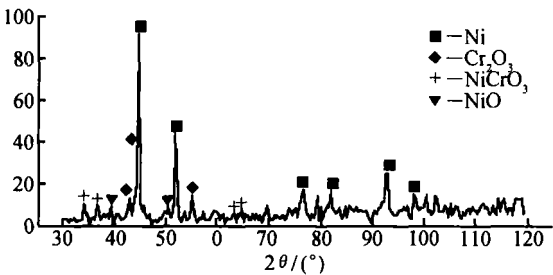


图 3 涂层表面 X 射线衍射图
Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the coating

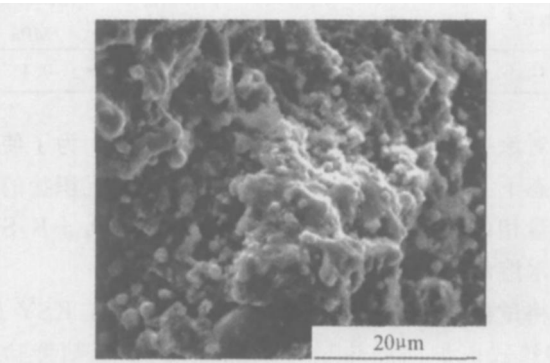


图 5 涂层腐蚀产物形貌
Fig. 5 SEM morphology of the coating

以 Cr、O 元素的分布情况为例(如图 6),从中可见, Cr、O 元素在涂层表面的分布是比较均匀的,由此可以

推测 NiCr-Cr₃C₂ 涂层经腐蚀后,涂层腐蚀表面的 Cr₂O₃ 会起到较好的保护作用。

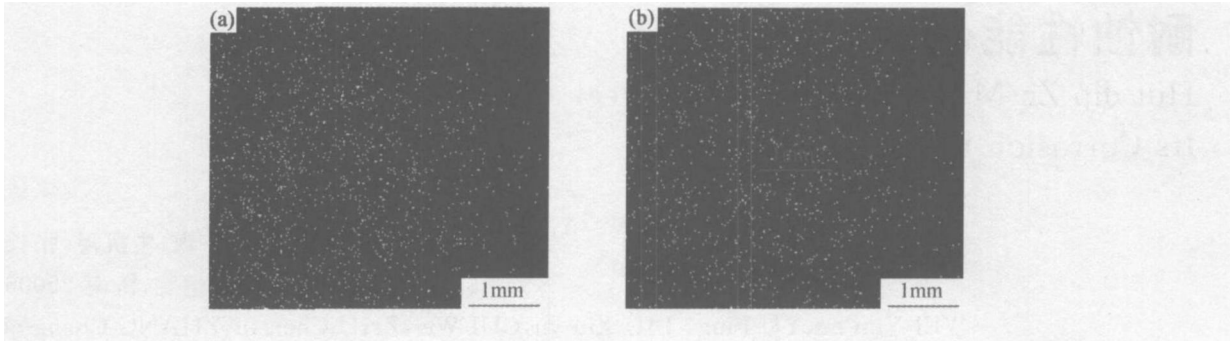


图 6 NiCr-Cr₃C₂ 热腐蚀后涂层 Cr、O 元素分布 (a) Cr 元素; (b) O 元素
Fig. 6 Cr and O elements distribution of NiCr-Cr₃C₂ coating (a) Cr element; (b) O element

3 结论

- (1) 高速火焰喷涂 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的腐蚀增重 w 随时间 t 变化的规律可以近似为: $w = 0.8903 t^{0.3041}$ 。
- (2) 高速火焰喷涂 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的腐蚀速度 v 随时间 t 变化的规律可以近似为: $v = 0.2707 t^{-0.6960}$ 。
- (3) 涂层的孔隙以及粒子之间的结合部是高速火焰喷涂 NiCr-Cr₃C₂ 发生腐蚀的主要部位。
- (4) 涂层能够起到保护基体的效果,连续、致密的 Cr₂O₃ 有效地阻止了涂层进一步腐蚀。

参考文献

[1] 徐滨士,朱绍华.表面工程的理论与技术[M].北京:国防科技大学出版社,1999.
[2] 徐滨士.表面工程[M].北京:机械工业出版社,1997.186-187.
[3] CHA S C, WOLPERT P. Corrosion of coating materials in oxidizing and hydrogen chloride containing atmospheres[J]. Werkstoff und Korrosion, 2002, (12): 886-892.

[4] CLIMA C R, CAMARGO F. Evaluation Of HVOF coating for wear applications[A]. Advancing the Science and Applying the Technology (Volume One) [C]. Orlando, Florida: Thermal Spray, 2003. 763-767.
[5] ZHA Ba+ lin, WANG Hang-gong, SU Xu+ jia. Structure and property of WC- 17 Co coatings sprayed by HVO/ AF[A]. Advancing the Science and Applying the Technology (Volume One) [C]. Orlando, Florida: Thermal Spray, 2003. 837-839.
[6] KULU P, HALLING J. Recycled hard metal base wear-resistant composite coatings[J]. Journal of Thermal Spraying Technology, 1998, (7): 173-178.
[7] 侯爱清,王波.锅炉省煤器的改造及可行性分析[J].中氮肥,1998, (1): 47-48.
[8] 田永奎.金属腐蚀与防护[M].北京:机械工业出版社,1986.23-25.

收稿日期: 2004-11-25; 修订日期: 2005-04-01
作者简介: 徐润生(1961-),男,教授级高工,在读博士生,从事焊接与热喷涂实际应用方面的研究.联系地址:内蒙古呼和浩特市锡林南路211号(010020)。

联想 & 新三思签约战略合作伙伴

6月2日,联想集团与材料试验机专业制造商新三思公司在深圳联合举办了战略合作伙伴签约仪式。双方共同宣布,新三思将在其试验机中采用联想商用台式机、笔记本、外设和服务器等IT产品作为设备的基准配置;而联想集团将一如既往地对新三思公司提供高品质产品及服务。双方将以此为基础建立长期的合作伙伴关系,在产品、品牌、技术等方面展开多方位的合作。

试验机在一个国家的工业体系当中举足轻重,新三思为宝钢集团、安阳钢铁集团、一汽大众、青岛海尔等一大批知名企业提供了材料试验机产品,许多中外合资企业如法国施耐德、日本雅马哈、德国西门子、美国杜邦等也大量采用了该公司的设备。

对于双方在试验机产品上的合作,联想集团有关负责人表示:联想和新三思的强强联手可谓不谋而合,联想成功的基础是让客户实现他们的目标:工作高效、生活丰富多彩。而作为试验机技术的先行者,新三思以客户感受为关注重心,谋求对客户整体服务能力的最强。双方的合作将使更多的用户能够享受到高端技术,感受到国际领先的设计。