

高镍铬合金涂层材料抗硫酸盐腐蚀性能研究*

王 群, 丁彰雄, 詹旺滨

(武汉理工大学 能源与动力学院 湖北 武汉 430063)

摘 要 :对用于几种电站锅炉管道涂层材料 Ni50Cr50 和 FeCrAl 在 750 ℃ 下抗硫酸盐腐蚀性能作了研究,并和钢研 102G 作了对比,采用扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)作同步面分析,对腐蚀产物的形貌和成分进行了分析。

关键词 :涂层;热腐蚀;硫酸盐

中图分类号 :TQ037.3

文献标识码 :A

文章编号 :1671-532X(2003)01-0028-04

在燃煤电厂中,高温高压锅炉“四管”(水冷壁管、过热器管、再热器管、省煤器管)的高温氧化、硫化和热腐蚀以及由此造成的诸如爆管等一系列严重后果一直是电力行业亟待解决的一个技术和经济难题。

锅炉运行过程中,在锅炉管道表面沉积的硫酸盐将引起严重的低温热腐蚀,采用热喷涂技术对锅炉管进行保护是一种延长锅炉正常运转的有效手段。由于镍基合金涂层具有工作温度高、抗氧、硫和热腐蚀性能好的优点,故在锅炉防护以及有着类似工况下得到了广泛的应用,目前广泛使用的高铬镍基合金即是这一设计思想的体现^[1]。本文对高铬镍基合金 Ni50Cr50 以及国内广泛使用的 FeCrAl 在 750 ℃ 下抗硫酸盐腐蚀的性能作了研究。

1 实验部分

1.1 实验材料

基体材料为钢研 102G,涂层材料为 Ni50Cr50 和 FeCrAl(Cr:22 ;Al:6 ;Fe:余量)。

1.2 试样的制备

将基体材料钢研 102G 制成 30 mm × 10 mm × 5 mm 的长方体试样,对试样的各个表面进行清洗及喷砂处理后,用亚音速火焰喷涂和火焰线材喷涂的方法在准备好的试样表面上分别喷 0.4 mm 厚的 Ni50Cr50 和 FeCrAl 涂层。

1.3 实验方法

在每个试样表面均匀的涂上摩尔比为 7:3 的 Na₂SO₄ 和 K₂SO₄ 饱和溶液,盐膜量控制在约 3 mg/cm²。由于锅炉管道在 600 ~ 800 ℃ 的环境中工作,因此所用的实验温度选为 750 ℃,试验采用的设备是型号为 SX-4-10 的箱式电阻炉,使用空气作为试验的气氛,采用增重法定量地反映试样的腐蚀速度。总腐蚀时间为 250 h,每隔一定时间取出称重,采用 TG318A 光电分析天平,其精度为 0.1 mg。采用扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)作同步面分析,对腐蚀产物的形貌和成分进行了分析。

2 试验结果与分析

2.1 腐蚀动力学分析

以腐蚀时间和采用不连续称重法测得试样的增重分别为横纵坐标绘制出试样的热腐蚀动力学曲线。未喷涂层的钢研 102G 基体试样标记为 A,喷涂 FeCrAl 的材料试样标记为 B,喷涂 FeCrAl 的材料并刷封孔剂的试样标记为 BB,喷涂 Ni50Cr50 的材料试样标记为 C。

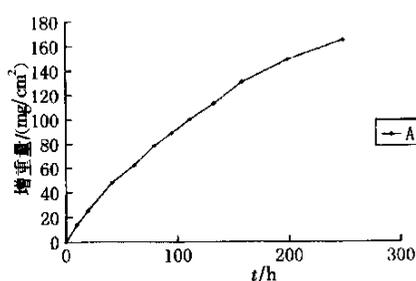
图 1 所示为 750 ℃ 实验温度下 A、B、BB 和 C 的热腐蚀动力学曲线。可以看出试样 A 具有最高的腐蚀增重量,而 B 具有较少的腐蚀增重,BB 和 C 具有最少的腐蚀增重量。根据腐蚀动力学曲线的形状,以 $\Delta W = at^k$ (其中 ΔW 代表试样增

* 收稿日期 2002-10-15

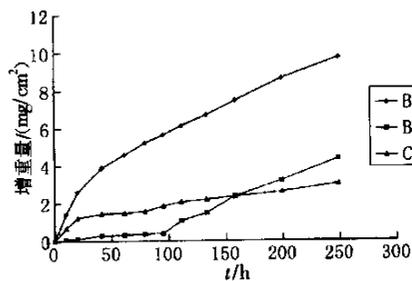
作者简介:王 群(1972-),男,安徽郎溪县人,武汉理工大学能源与动力工程学院船舶机械工程系研究生。

重量, t 代表氧化时间, a, k 分别为常数)为数学模型对上述腐蚀动力学曲线进行非线性拟合的数学表达式分别为 $A: \Delta W = 2.29t^{0.81}$; $B: \Delta W = 0.58t^{0.50}$; $BB: \Delta W = 0.18t^{0.50}$; $C: \Delta W = 0.48t^{0.31}$ 。对上述表达式求导可以得到其各自的氧化速度

$A: v = 1.955t^{-0.19}$; $B: v = 0.29t^{-0.50}$; $BB: v = 0.09t^{-0.50}$; $C: v = 0.15t^{-0.69}$ 。从而可以看出有涂层的材料在高温下对腐蚀起到很好的抑制作用, 而没有涂层保护的钢研 102G 其腐蚀增重量随时间近乎呈直线增长。



试样 A



试样 B BB C

图 1 几种试样的腐蚀动力学曲线

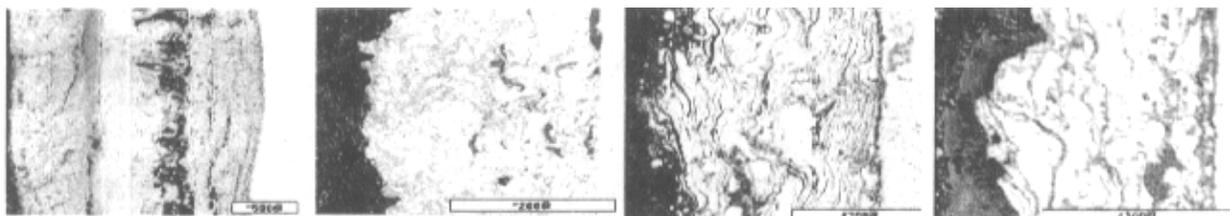
Fig.1 Kinetics plots of several samples

2.2 腐蚀产物分析

对腐蚀后的各个试样,用扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)作同步面分析,对腐蚀产物的形貌和成分进行分析。

图 2 所示的分别是试样 A、B、BB、C 横截面扫描电镜照片,可以看出试样 A(钢研 102G)的腐蚀层很厚并且有明显的分层。试样 B(FeCrAl)涂层、BB(FeCrAl 封孔)涂层,由于采用线材火焰喷涂,

涂层中氧化物和气孔等缺陷较多, B 涂层被覆蚀,基体也遭到轻微腐蚀,而刷了封孔剂的 FeCrAl 涂层 BB 虽然涂层的缺陷较多但由于有封孔剂的保护,其腐蚀的深度要浅得多,基体基本上未受到腐蚀。用亚音速火焰喷涂的 Ni50Cr50 涂层相对来说缺陷要少一些、涂层致密,相应的涂层的腐蚀层较薄基体未遭到腐蚀。



(a) 102G

(b) Ni50Cr50

(c) FeCrAl

(d) FeCrAl(封孔)

图 2 钢研 102G 和 Ni50Cr50、FeCrAl、FeCrAl(封孔)热腐蚀后 SEM 照片

Fig.2 SEM of the cross section of 102G, Ni50Cr50, FeCrAl, FeCrAl(Sealed) after hot corrosion

图 3 是 A、B、BB、C 试样的电子探针扫描图。图 3 的(a)图是钢研 102G 发生热腐蚀后的横截面上的元素分布情况,硫分布在基体与致密氧化物界面附近也有一些分布在裂纹、孔洞和其它缺陷处。

图 3 的(b)图是 FeCrAl 涂层发生热腐蚀后的横截面上的元素分布情况,硫分布在整个涂层上的裂纹、孔洞等缺陷处。

图 3 的(c)图是 FeCrAl(封孔)涂层发生热腐蚀后的横截面上的元素分布情况,由于封孔剂的作用涂层中硫的含量比 FeCrAl(未封孔)少得多。

图 3 的(d)图是 Ni50Cr50 涂层发生热腐蚀后的横截面上的元素分布情况,整个涂层横截面上几乎没有硫元素的存在。

3 讨论

本实验所选的温度要低于盐膜的熔点(Na_2SO_4 和 K_2SO_4 的熔点分别是 884°C 和 1074°C),所以试样的腐蚀行为属于低温热腐蚀^[1]。Simons 等人^[2]于 1955 年首先提出热腐蚀的硫化—氧化模型。他们认为由 Na_2SO_4 和 K_2SO_4 诱导的热腐蚀可分两步进行:

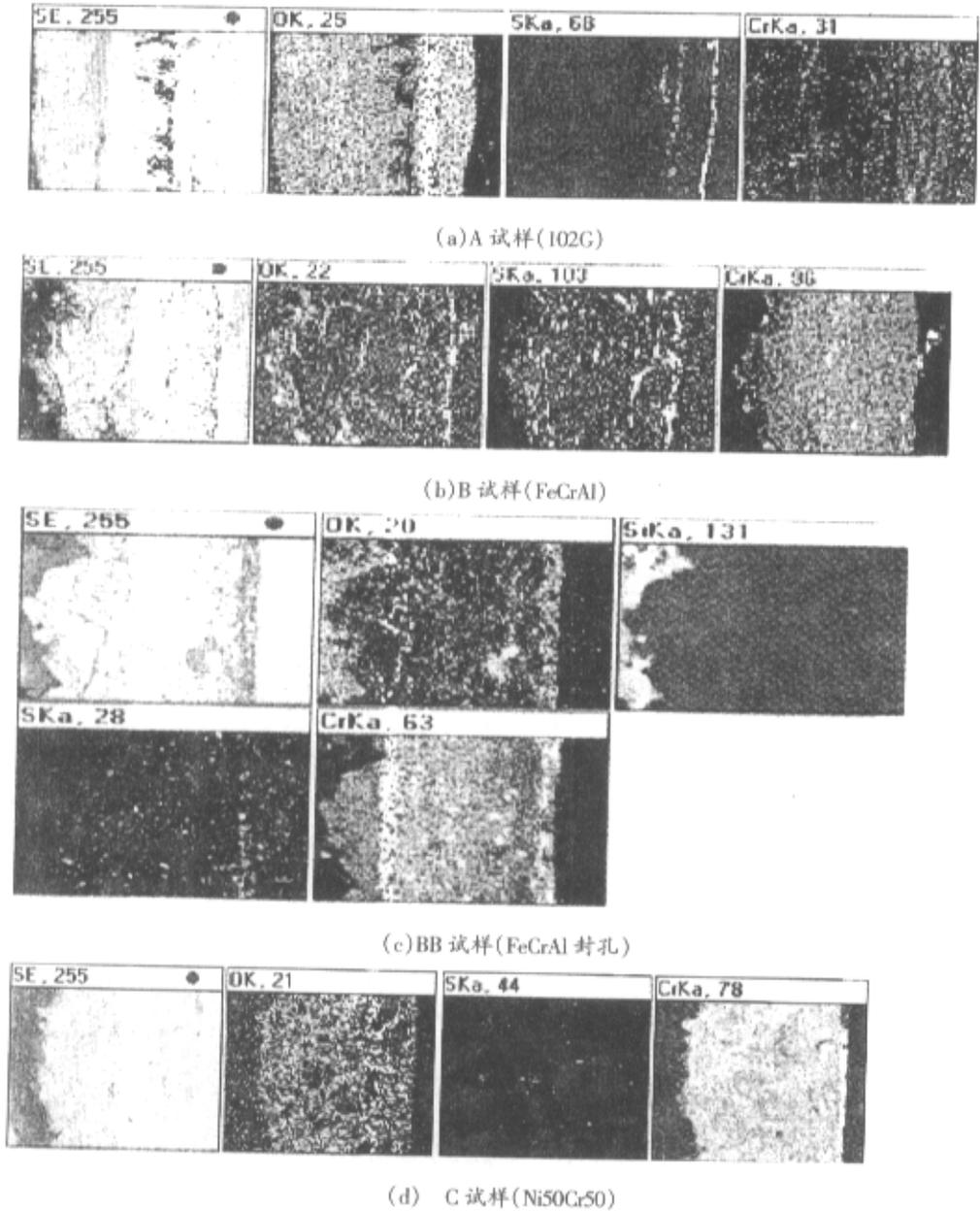


图 3 几种试样热腐蚀后的 EDS 面分析图

Fig.3 EDS of cross section of several coatings after hot corrosion

(1)从硫酸钠(钾)还原出来的硫与合金组元形成硫化物,它们可与金属形成高温下呈液态的共晶产物 M-MS。

(2)共晶产物 M-MS 被穿过盐膜的氧分子氧化而释放出 MS,这些硫化物可再次与金属基体的组元形成共晶产物,从而使反应自持进行。

从本试验的研究结果来看基本上符合上述热腐蚀的硫化—氧化模型。

基体试样 A(钢研 102G)的热腐蚀行为可以用上述模型来解释,随着穿过盐膜的氧分子的不
断侵入,由于先期被硫酸盐硫化而生成的 Fe - FeS 被侵入的氧分子氧化而产生的 FeS 不断向内

迁移,最后大部分停留在基体与氧化物之间,再加上钢研 102G 中铬含量很少(1.8% wt)不能形成致密的 Cr₂O₃ 来阻挡氧分子的侵入和金属离子的向外扩散,从而引起了灾难性的热腐蚀。

试样 B(FeCrAl 涂层)由于涂层中存在较多的气孔等缺陷,易成为熔盐和氧的通道,从而也造成了较严重的热腐蚀,由图 3 的(b)图可以看出在涂层的一些缺陷处以及涂层与基体的结合面分布着一些硫元素,这可能是 FeCrAl 中虽含有较高的铬(22% wt),但在涂层制备过程中有一部分铬的损失,使得总体含铬量降低从而不足以形成致密的 Cr₂O₃ 来阻挡氧分子的侵入和金属离子的向外

扩散,只能部分的起到阻碍作用,所以 MS 有的存在于涂层的缺陷处,有的存在于涂层与基体结合面附近。

试样 BK (FeCrAl 涂层封孔)由于有封孔剂的隔绝作用,从而大大减轻了涂层热腐蚀。图 4 的 (c)图可以明显的看到封孔剂层有 Si 元素的存在,可以推断是在涂层表面形成了较致密的硅铝系列化合物保护层,但是我们从热腐蚀增重曲线可以看出,在试验的中后期其腐蚀增重率有所加快,这是与其保护层长期使用后逐渐失效有关。

试样 C (Ni50Cr50)的涂层中缺陷较少涂层致密,再加上有大量的铬的存在,铬能优先氧化形成致密的 Cr_2O_3 来阻止金属离子的向外扩散,防止

了涂层中金属元素的硫化,而只形成 Ni、Cr 的氧化物,从而试样 C (Ni50Cr50)所受到热腐蚀较轻微,同时这也是试样 C 不太符合热腐蚀的硫化——氧化模型第二步的原因。

4 结论

采用涂层保护后材料抗硫酸盐腐蚀的能力大大加强,特别是用亚音速火焰喷涂制备的 Ni50Cr50 涂层具有很好的抗硫酸盐腐蚀的性能。采用火焰线材喷涂制备的 FeCrAl 涂层具有一定的抗硫酸盐腐蚀的作用,需要涂刷封孔剂才能达到较好的效果,但长时间使用后由于封孔剂的慢慢失效其防护效果将会有所下降。

参考文献:

- [1] 朱日彰,何业东,齐慧滨.高温腐蚀与耐高温腐蚀材料[M].上海:上海科学技术出版社,1995.
[2] 翟金坤.金属高温腐蚀[M].北京:北京航空航天大学出版社,1994.

Study on Performance of hot Corrosion Resistance of high Ni Cr – based Coating Materials for Boiler Tubes in Molten Sulphate

WANG Qun, DING Zhang-xiong, ZHAN Wang-bin

(Department of Marine Mechanical Engineering, School of Energy and Power and Engineering, Wuhan University of Technology, Hubei Wuhan 430063, China)

Abstract: Ni50Cr50 and FeCrAl are two kinds of coating materials which are used for protection of boiler tubes, whose performance in hot corrosion resistance are studied in comparison with 102G boiler steel. The morphology and ingredient of corrosion products were explored by SEM and EDS analyses.

Keywords: Coating; Hot Corrosion; Sulphate

(上接第 27 页)

Determination of Potassium Ethyl Xanthogenate by Potentiometric Titration

WANG Yu-qin¹, CAO Shu-hong¹, CHEN Jing-wen²

(1. Department of Chemical Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China 2. Center of Analysis & Test of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China)

Abstract: A novel method for determination of potassium ethyl xanthogenate in acetone – ammonia media by potentiometric titration, which employs the silver ion selective electrode as indicative electrode and the saturated calomel electrode as referred electrode, was developed. The test conditions were investigated. The experimental results under optimal conditions showed that the method was simple, fast with keen titration end point. It has been applied to determine potassium ethyl xanthogenate with satisfactory results, the relative standard deviations didn't exceed 0.50%.

Keywords: 钾方数据 ethyl xanthogenate; silver nitrate; Potentiometric titration