

# 高速电弧喷涂 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层的高温氧化性能和氧化机理

钱玲, 吴玉萍, 郭文敏, 秦玉娇

(河海大学力学与材料学院, 南京 210098)

**摘要:** 选用两种不同外皮的 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 金属陶瓷粉芯丝材, 采用高速电弧喷涂技术在 45 钢基体上制备涂层. 采用增重法研究 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层在 750 °C 时的氧化动力学曲线, 利用金相显微镜、扫描电镜、X 射线衍射仪研究涂层的显微组织结构和氧化产物, 分析涂层在 750 °C 时的抗高温氧化性能和氧化机理. 结果表明, FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层的氧化动力学曲线呈抛物线型, 涂层的增重明显低于 20G 钢, 并且以 304 不锈钢为外皮的涂层的抗高温氧化性能明显优于以 430 不锈钢为外皮的涂层; 涂层氧化后表面生成致密的氧化膜, 阻塞氧的扩散通道, 抑制氧化, 起到保护作用.

**关键词:** 高速电弧喷涂; FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层; 高温氧化

**中图分类号:** TG 495 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2015)02-0083-04

## 0 序 言

镍基合金如 45CT(Ni-Cr-Ti) 具有优异的抗热腐蚀性能<sup>[1]</sup>, 但价格昂贵. 铁基金属陶瓷复合涂层不仅具有高硬度和高强度, 也具有良好的韧性, 因此受到广泛关注<sup>[2,3]</sup>. 常用的耐高温陶瓷为 WC 和 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, 但 450 °C 以上 WC 不稳定容易分解, 而 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 抗氧化性能优异. 将 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 作为增强相加入热喷涂涂层中可明显提高其抗高温氧化性能<sup>[4]</sup>. Luo 等人<sup>[5]</sup>研究了 Fe-Cr/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层的抗高温氧化及热震性能, 表明涂层的抗高温氧化性能明显优于 20G 钢, 且具有优异的抗热震性能. 徐维普等人<sup>[6]</sup>研究了 Fe-Al/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层, 表明涂层抗高温冲蚀磨损性能非常优异. Kamal 等人<sup>[7]</sup>研究了 Ni-Cr/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 系列涂层在 900 °C 下的抗热腐蚀性能, 研究发现涂层在高温环境中生成了致密的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 保护膜, 涂层具有优异的抗热腐蚀性能.

为了降低成本, 文中以 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 为陶瓷增强相, 分别采用 304 不锈钢和 430 不锈钢作为粉芯丝材外皮, 采用高速电弧喷涂技术制备两种 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 金属陶瓷复合涂层. 研究了涂层的显微结构和性能的影响, 并模拟锅炉工作环境, 对涂层的抗高温氧化性能进行了研究, 为两种涂层在电站锅炉的实际应用奠定理论基础.

## 1 试验方法

选用 45 钢为基体材料, 尺寸为 30 mm × 15 mm × 12 mm. 喷涂丝材的粉芯主要为镍粉、碳化铬、硼铁、高碳铬铁和铝粉, I 号丝材外皮为 304 不锈钢, II 号丝材外皮为 430 不锈钢. 粉芯丝材的设计成分如表 1 所示. 电弧喷涂工艺参数为喷涂电压 35 V、喷涂电流 200 A、空气压力 0.65 MPa、喷涂距离 200 mm.

表 1 粉芯丝材的设计成分

Table 1 Chemical compositions of cored wires

涂层	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Ni	Cr	Al	Fe
FeNiCrAl/Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -I	15~20	6~8	20~25	1~5	余量
FeNiCrAl/Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -II	15~20	<1	20~25	1~5	余量

氧化试验在箱式电阻炉中进行. 试验温度为 750 °C, 氧化时间为 200 h, 采用增重法测定涂层的氧化动力学曲线. 将含有试样的坩埚放入 750 °C 炉膛中氧化, 每隔一定时间取出冷却至室温称重.

采用 X 射线衍射仪 (D8-Advanced, German) 对腐蚀产物进行物相分析. 用扫描电镜 (Philips XL30, Holland) 观察涂层氧化前后的表面和截面形貌, 并通过 EDS 确定涂层腐蚀产物的成分. 最后对 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 系列涂层的抗高温氧化腐蚀机理进行了探讨.

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 涂层的组织形貌与相组成

图 1 为涂层的显微组织形貌。由图 1 可知, FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层具有典型的层状结构, 层与层之间紧密堆积, 层间分布着少量孔隙和氧化物, 涂层与基体结合良好, 且 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-I 涂层(图 1a)灰色氧化物含量明显比 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-II 涂层(图 1b)低。表 2 为两种 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层的结合强度、孔隙率以及显微硬度。FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-I 涂层的孔隙率低, 显微硬度和结合强度高, 其性能优于 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-II 涂层。这是因为 304 不锈钢含有一定量 Ni 元素, 可以提高涂层与基体的结合强度、降低涂层的孔隙率, 从而提高涂层的性能<sup>[8]</sup>。

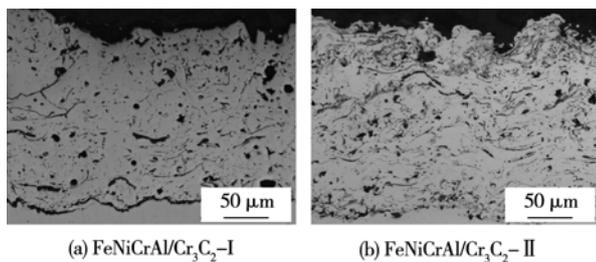


图 1 电弧喷涂 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层显微组织形貌  
Fig. 1 Microstructure of HVAS FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coatings

表 2 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层的性能  
Table 2 Properties of FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coatings

涂层	孔隙率 <i>P</i> (%)	显微维氏硬度 (HV0.3)	结合强度 <i>R</i> /MPa
FeNiCrAl/Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -I	5.29	711	34
FeNiCrAl/Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -II	6.17	645	32

图 2 为 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层的 XRD 图谱。从图 2 中可知两种 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层的主要物相为 α-Fe(Cr) 固溶体及铬的碳化物, 且部分 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 在喷涂过程中分解生成了 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>。

### 2.2 涂层的氧化动力学曲线

图 3 为 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层和 20G 钢在 750 °C 时的氧化动力学曲线, 从图 3 可看出 20G 钢腐蚀增重速度较快, 而两种 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层腐蚀增重较慢, 在氧化初期氧化速率较快, 随着氧化时间的延长逐渐趋于平缓, 氧化速率降低, 达到氧化稳定期。FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-I 涂层的氧化增重低于 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-II 涂层, 表明 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-I 涂层抗高温氧化性能优于 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-II 涂层。氧化 200 h

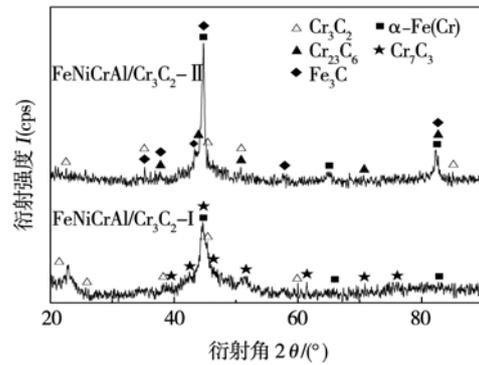


图 2 电弧喷涂 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coatings

后 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-I 涂层、FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-II 涂层以及 20G 钢的氧化增重分别为 6.27, 21.8, 147.6 mg/cm<sup>2</sup>, 由此可知, FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-I 涂层的抗高温氧化性能比 20G 钢提高了 24 倍, FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-II 涂层的抗高温氧化性能提高了 7 倍, 说明 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 金属陶瓷复合涂层都具有优异的抗高温氧化性能。

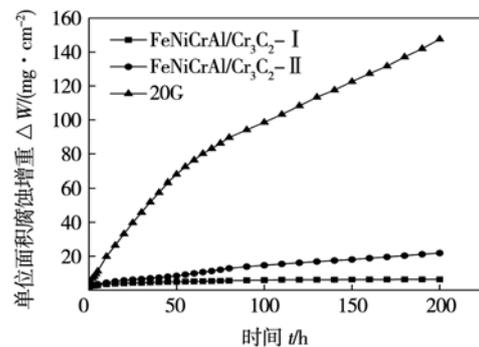


图 3 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层和 20G 钢在 750 °C 下的氧化动力学曲线

Fig. 3 Oxidation kinetics curve of FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coatings and 20G steel at 750 °C

### 2.3 涂层的氧化机理探讨

图 4 为两种 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层以及 20G 钢在 750 °C 氧化 200 h 后的表面形貌, 表 3 为 EDS 能谱分析。涂层氧化后表面呈深灰色, 氧化层未发生起皮和剥落, 表明涂层表面的氧化膜与涂层有很好的结合力, 具有保护作用。两种涂层氧化后的表面形貌均呈“山峰状”(图 4a, c)。从图 4a, c 中可明显看出 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-I 的氧化层比较致密, 而 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-II 涂层存在较大的孔隙, 涂层表面孔隙率高。这些孔隙是氧进入涂层内部的扩散通道, 与涂层中的铁、铬发生氧化反应从而加剧涂层的氧化, 延长达到氧化稳定期的时间, 这也与图 3 中的氧化动力学

曲线结果相对应。

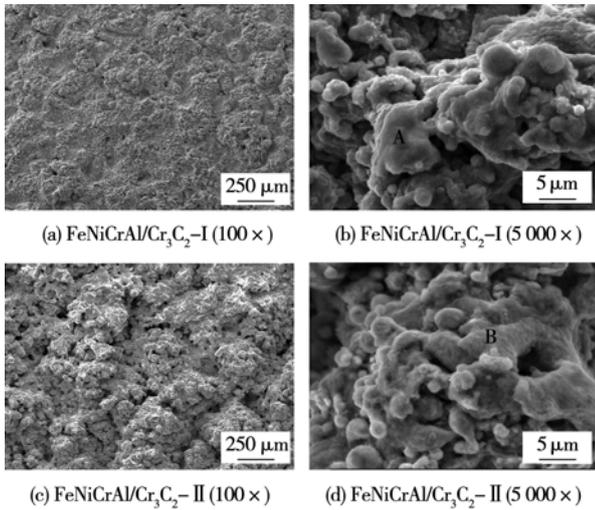


图 4 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层 750 °C 氧化 200 h 后表面形貌  
Fig. 4 Surface morphology of FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coatings after oxidation at 750 °C for 200 h

表 3 EDS 能谱分析(摩尔分数,%)  
Table 3 Results of EDS analysis

点	O	Al	Cr	Fe	Ni	Si
A	42	1	7	15	2	—
B	45	5	9	15	—	2

图 5 为两种 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层 750 °C 氧化 200 h 后的 XRD 图谱. 由图 5 可知 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层表面的氧化产物主要是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 以及 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-I 中还含有一定的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 两种涂层的主要氧化产物都是稳定的尖晶石相, 具有保护作用.

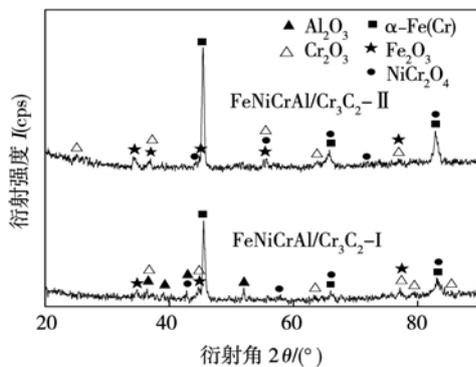
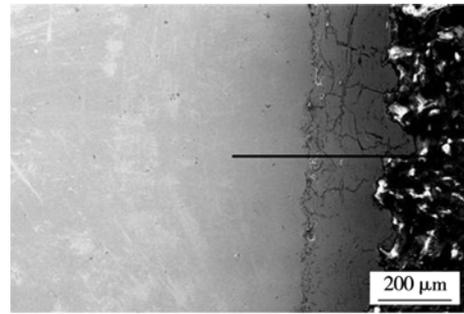


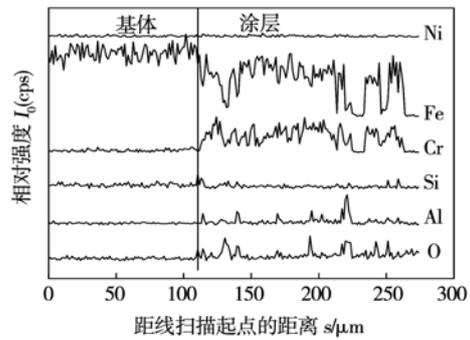
图 5 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层氧化后的 XRD 图谱  
Fig. 5 X-ray diffraction pattern of oxidized FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coating

图 6 为两种涂层 750 °C 氧化 200 h 后截面形貌及成分分布. 从图 6b,d 中可知涂层中 Al 元素含量

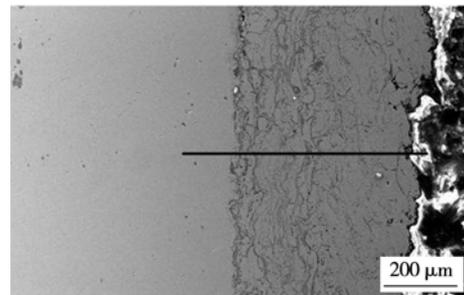
较少, 仅在部分区域有富集现象, 并且铝峰与氧峰相对应, 说明涂层中铝已经被氧化生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 高温氧化后, 涂层内部的氧含量较多, 且 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-II 涂层的氧含量明显比 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-I 涂层丰富, 说明涂层在氧化过程中氧经涂层孔隙进入内部与涂



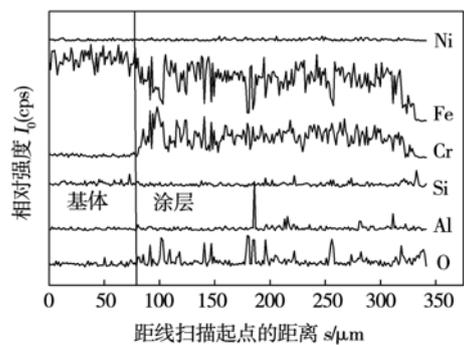
(a) FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-I 形貌



(b) FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-I 成分



(c) FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-II 形貌



(d) FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-II 成分

图 6 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层 750 °C 氧化 200 h 后截面成分  
Fig. 6 Composition distribution of cross-section of FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coatings after oxidation at 750 °C for 200 h

层中铁、铬等发生氧化反应,致使涂层发生了明显的内氧化,说明以 304 不锈钢为外皮制备的 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-I 涂层的具有更优异的抗高温氧化性能。

FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 金属陶瓷复合涂层在氧化过程中,主要是铁和铬与氧发生反应,生成具有保护性的氧化物 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。由于高速电弧喷涂制备的 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层中存在少量的孔隙和氧化物,氧化时不仅在涂层表面生成氧化层,氧还会通过涂层中的孔隙和层与层之间的氧化物区向内扩散,与涂层中的金属原子发生反应,生成内氧化层(图 6),导致其在氧化初期的氧化速率快。随着氧化时间的延长,表面生成较致密的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合氧化膜,阻碍氧的进一步扩散,从而降低氧化速率,使其氧化后期增重速率逐渐平缓,达到稳定期(图 3)。由于 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-II 涂层相较于 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-I 涂层的涂层孔隙率、表面孔隙率以及氧化物含量都高,这使氧通过疏松的氧化层和孔隙向内扩散发生继续氧化和 Fe, Cr 元素的向外扩散的现象更为严重,致使涂层达到氧化稳定期所需时间更长,生成更多的氧化产物,所以 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-II 涂层的氧化增重比 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-I 多。

### 3 结 论

(1) 两种 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 金属陶瓷涂层的氧化增重均明显低于 20G 钢,且以 304 为外皮的 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-I 涂层的氧化增重低于以 430 不锈钢为外皮的 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-II 涂层,氧化 200 h 后,FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-I 的抗氧化性能相对于 20G 钢提高了 24 倍,FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-II 涂层的抗氧化性能相对于 20G 钢提高了 7 倍。

(2) 两种 FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层氧化后没有氧化物起皮和剥落,具有保护性。FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层氧化产物主要是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 以及 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeNiCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-I 涂层还含有少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

(3) 氧化初期腐蚀增重主要来源于涂层表面的 Fe, Cr 等元素快速氧化,并且氧向涂层内扩散发生内氧化;氧化后期生成的氧化膜阻碍氧化反应的进

一步进行,腐蚀速率下降。

### 参考文献:

- [1] Walter Z. The use of tafaloy 45CT, an Ni-Cr-Ti alloy, as an arc sprayed corrosion Alarrier in high temperature sulfurous environments[J]. Surface & Coatings Technology, 1989, 39/40(12): 65-69.
- [2] 王倩, 吴玉萍, 李改叶, 等. 超音速火焰喷涂 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/NiCr 涂层抗加沙空蚀性分析[J]. 焊接学报, 2013, 34(2): 35-39. Wang Qian, Wu Yuping, Li Gaiye, et al. Analysis of silt cavitation erosion resistance of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/NiCr coating prepared by high velocity oxy-fuel thermal spraying[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2013, 34(2): 35-39.
- [3] 郭文敏, 吴玉萍, 李改叶, 等. 低碳钢表面电弧喷涂层 FeNiCr/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 与 NiCrTi 的热腐蚀性能[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(11): 57-61. Guo Wenmin, Wu Yuping, Li Gaiye, et al. Hot corrosion of FeNiCr/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and NiCrTi arc spray coatings on mild steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011, 32(11): 57-61.
- [4] Matthews S, Hyland M, James B, et al. Microhardness variation in relation to carbide development in heat treated Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr thermal spray coatings[J]. Acta Materialia, 2003, 51(14): 4267-4277.
- [5] Luo L M, Liu S G, Li J, et al. Thermal shock resistance of FeMnCrAl/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni<sub>9</sub>Al coatings deposited by high velocity arc spraying[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(11): 3467-3471.
- [6] 徐维普, 徐滨士, 张伟, 等. 高速电弧喷涂 Fe-Al/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层高温性能研究[J]. 材料工程, 2004, 11: 3-10. Xu Weipu, Xu Binshi, Zhang Wei, et al. High temperature properties research of high velocity arc sprayed Fe-Al/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coatings[J]. Journal of Materials Engineering, 2004, 11: 3-10.
- [7] Kamal S, Jayaganthan R, Prakash S. Evaluation of cyclic hot corrosion behavior of detonation gun sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25% NiCr coatings on nickel-and iron-based super alloys[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(8): 1004-1013.
- [8] 王江萍. 电弧喷涂制备金属基陶瓷复合涂层及其性能研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2004.

**作者简介:** 钱玲,女,1989 年出生,硕士。主要从事材料表面的腐蚀与防护研究工作。Email: qianlinghu@163.com

**通讯作者:** 吴玉萍,女,教授,博士研究生导师。Email: wuyphhu@163.com.