

# 硫氯含量对TC4渗铝涂层高温腐蚀性能的影响

董天乐,郑家银,陈淑娴,钱荟如,吴多利\*

(扬州大学机械工程学院,江苏扬州 225127)

**摘要:** 针对垃圾焚烧炉受热面的高温腐蚀,分析了硫/氯协同作用对涂层高温腐蚀性能的影响,以期对未来涂层服役性能的提升提供理论指导,促进垃圾焚烧发电的发展。在实验室模拟气氛(体积分数95%) + O<sub>2</sub>(体积分数5%)条件下,对涂有Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>盐、NaCl盐及NaCl+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐的TC4渗铝样品进行600℃的高温腐蚀实验,并利用扫描电镜(SEM)、能量色散光谱仪(EDS)和X射线衍射(XRD)等手段对试样进行了分析。结果表明:当喷涂Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液时,涂层表面发生微弱的腐蚀;当喷涂NaCl+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(质量分数比1:2)混合盐溶液时,在涂层表面生成了多层结构的腐蚀氧化层;当喷涂NaCl溶液时,涂层表面发生了严重的腐蚀,腐蚀产物主要是富含Al、Ti的氧化物和氯化物。在腐蚀过程中,氯化钠在高温下形成Cl<sup>-</sup>,其穿透初期形成的氧化膜,随后生成的金属氯化物在高温下汽化,向外扩散到达表面氧分压较高的区域时又被氧化为金属氧化物,此过程连续循环,使表面的多层氧化膜不断被腐蚀,随着Cl<sup>-</sup>浓度的增加样品的腐蚀更加严重,但S和Cl的协同作用可以降低涂层的腐蚀速率。

**关键词:** 垃圾焚烧;高温腐蚀;TC4;渗铝涂层;NaCl;Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**中图分类号:** TG174.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9981(2022)06-0912-08

**引文格式:** 董天乐,郑家银,陈淑娴,等. 硫氯含量对TC4渗铝涂层高温腐蚀性能的影响[J]. 材料研究与应用,2022,16(6): 912-919.

DONG Tianle, ZHENG Jiayin, CHEN Shuxian, et al. Effect of Sulfur and Chlorine Content on High-Temperature Corrosion Performance of TC4 Aluminized Coating[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(6): 912-919.

能源是全世界持续关注的核心问题之一,社会的发展程度越高,能源供求不平衡的矛盾就越严重。过多的垃圾滋生出各类急需解决的环境污染难题,为此人们从无害化、减量化、资源化的原则出发,构思发明了与之相对应的合理的科学措施。垃圾发电是一种垃圾处理方式,垃圾经过焚烧发电后,可达到最大程度减小垃圾的容积,并且烟气经过处理后也能达到国家制定的环保标准,以免造成二次污染。但是,大量的金属、皮革、橡胶、塑料包含在城市垃圾中,在燃烧过程中会释放出大量的腐蚀性气体,如Cl<sub>2</sub>、HCl、SO<sub>2</sub>等酸性气体及NaCl、KCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等盐类蒸汽,使发电厂维护成本增加和发电效率下降,限制了垃圾焚烧发电的进一步发展。S离子的存在对腐蚀过程具有两面效应。一方面,S会导致局部的

还原性环境,产生硫化腐蚀<sup>[6-8]</sup>;另一方面,S对腐蚀过程也有积极作用,可合理增加烟气中的SO<sub>2</sub>含量,使硫/氯发生协同作用<sup>[9-12]</sup>。一定量的SO<sub>2</sub>与HCl共存,能够将烟气中腐蚀性较强的NaCl转化为Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>以降低腐蚀的影响<sup>[13-15]</sup>。目前,对于硫和氯对腐蚀过程的协同作用机理尚不清楚。本文致力于阐明硫和氯的协同作用对于涂层的腐蚀性能的影响,以期对未来涂层服役性能的提升提供理论指导。

## 1 实验部分

### 1.1 试样

实验采用TC4合金作为基体材料,名义化学成

收稿日期:2022-08-13

基金项目:国家自然科学基金项目(52101100);江苏省高校自然科学研究面上项目(21KJB430008);扬州大学大学生创新创业训练计划项目(2021)

作者简介:董天乐(2001-),男,江苏南京人,本科生,主要研究方向为材料表面工程,422289480@qq.com。

通信作者:吴多利(1987-),男,山东济南人,博士,副教授,主要研究方向为材料表面工程,E-mail:dlwu@yzu.edu.cn。

分列于表1。首先将试样用线切割机切割成尺寸为 $10.0\text{ mm}\times 10.0\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$ ,然后用碳化硅砂纸将

试样打磨至 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ ,再用去离子水和乙醇在超声波清洗机中清洗 $15\text{ min}$ ,干燥,以保证试样表面干净无污。

表1 TC4合金的名义化学成分  
Table 1 Nominal chemical composition of TC4 alloy

成分	Al	V	Fe	Si	C	N	H	O	Ti
含量 $w/\%$	5.5—6.8	3.5—4.5	$\leq 0.30$	$\leq 0.15$	$\leq 0.10$	$\leq 0.05$	$\leq 0.015$	$\leq 0.20$	余量

在TC4合金试样表面制备渗铝涂层。首先配制 $12\text{AlCl}_3\text{-}10\text{Al-}78\text{Al}_2\text{O}_3$ (质量分数)粉末并置于刚玉坩埚中,然后将TC4合金试样埋在所制备的粉末中,最后将刚玉坩埚放入管式炉中,在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、氩气保护环境下对基体进行 $6\text{ h}$ 的渗铝处理。

## 1.2 模拟垃圾焚烧受热面高温腐蚀实验

模拟实验在自主搭建的实验装置中进行,环境气氛为 $\text{N}_2+\text{O}_2$ (体积分数分别为 $95\%$ 和 $5\%$ )。使用两个流量计将 $\text{N}_2$ 和 $\text{O}_2$ 气体通入管式炉中,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行高温腐蚀实验。图1为高温腐蚀设备的示意图。

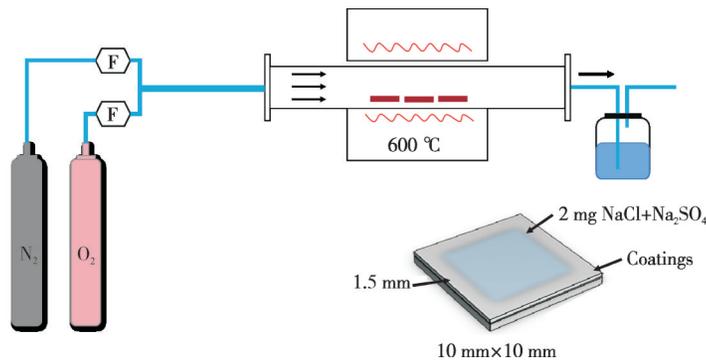


图1 高温腐蚀的设备示意图

Figure 1 Schematic diagram of high temperature corrosion equipment

在腐蚀实验之前,在电子天平上测量每个样品的初始质量,每种涂盐条件下的实验样品各为3个。首先准备3个烧杯,将 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶于水中制备成饱和和腐蚀盐溶液。将所制备的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液、 $\text{NaCl}$ 溶液和 $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合溶液用喷枪分别涂在每个对应样品的表面上,使得表面分别沉积 $2\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,然后将样品放置在管式炉的坩埚中,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下腐蚀 $24\text{ h}$ ,取出样品冷却至室温,用去离子水洗涤以除去表面上残留的盐,干燥、称重。整个腐蚀试验需循环重复上述步骤7次,总腐蚀实验时间共计 $168\text{ h}$ 。根据样品的质量变化,绘制出腐蚀增重曲线<sup>[24]</sup>。

## 1.3 微观结构表征

采用冷镶嵌法将样品镶嵌在环氧树脂中,目的是防止表面形成的腐蚀产物层的剥落。首先将腐蚀试样置于模具内,再将环氧树脂和固化剂溶液按 $3:1$ (质量比)的比例混合均匀后倒入模具中,待容器中的溶液凝固后,将镶嵌后的样品研磨至 $5\text{ }\mu\text{m}$ ,再

用 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的金刚石抛光膏抛光。运用X射线衍射仪(D8 Advance Bruker)、扫描电子显微镜(GeminiSEM 300)及能量色散光谱仪(Oxford X-max),表征腐蚀后的相组成、元素分布、表面腐蚀形貌和截面腐蚀形貌。

## 2 结果及分析

### 2.1 宏观腐蚀形貌

图2为TC4涂层样品在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下腐蚀 $168\text{ h}$ 后的宏观表面腐蚀形貌。从图2可见,在单独喷涂 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液时,试样表面宏观形貌无明显变化,仅能观察到少许白色氧化层;在喷涂 $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合盐溶液时,样品表面出现比较明显的白色网状氧化层,随着氧化层逐渐增厚出现局部氧化层剥落的现象;在单独喷涂 $\text{NaCl}$ 溶液时,样品腐蚀更为严重,表面氧化层大面积剥落,并且脱落发生的时间更早;样品表面残留着黄色的腐蚀产物,这可能是腐蚀产生的氯化物。

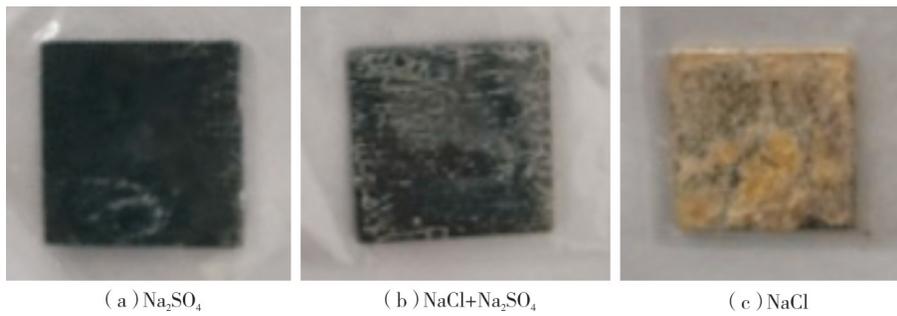


图2 不同腐蚀条件下TC4涂层样品的宏观腐蚀形貌图

Figure 2 Macroscopic corrosion morphologies of TC4 coating samples under different corrosion conditions

## 2.2 腐蚀动力学曲线

图3为TC4涂层样品模拟垃圾焚烧受热面高温腐蚀实验后的重量变化曲线。从图3可见:在单独喷涂 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液时,整个腐蚀过程中样品的质量变化很小;在喷涂 $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合盐溶液时,在腐蚀前期样品质量变化平稳,随着腐蚀时间的延长增重量逐步降低,当腐蚀120 h后却出现负增重现象,表明表面的腐蚀产物发生了剥落;在喷涂 $\text{NaCl}$ 溶液时,样品的腐蚀增重明显提升,在腐蚀24 h后就达到了 $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,随后样品的腐蚀增重显著降低,这也表明样品表面的腐蚀产物存在明显的剥落。对比3种涂盐的腐蚀动力学曲线可以看出,随着溶液氯离子浓度的增加,TC4涂层样品耐腐蚀性能显著降低。

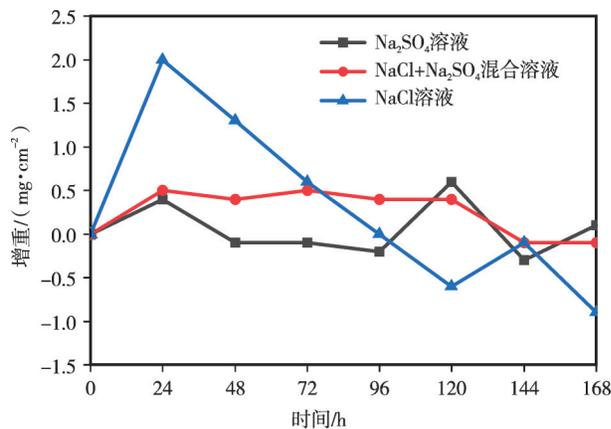


图3 3种涂盐条件下TC4涂层样品的腐蚀动力学曲线

Figure 3 Corrosion kinetic curves of TC4 coating samples under three salt coating conditions

## 2.3 表面相结构

图4为TC4涂层样品在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下腐蚀168 h后

的表面XRD谱图。从图4可见,涂层的相主要为 $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,而样品表面腐蚀产物主要为 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及少量的 $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,并且在样品表面检测到残留的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{NaCl}$ 。

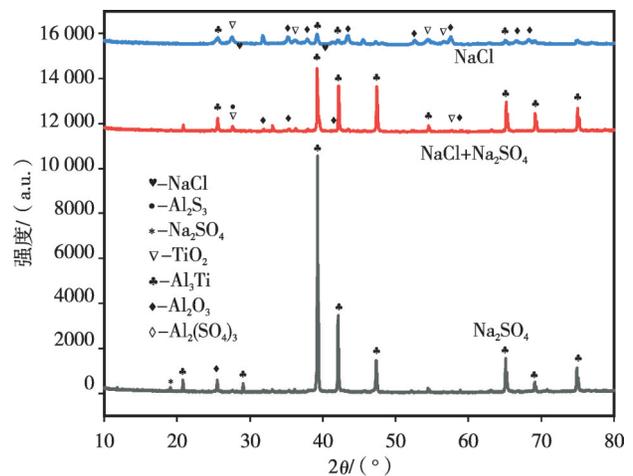


图4 TC4涂层样品在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下腐蚀168h后的表面XRD谱图

Figure 4 Surface XRD patterns of TC4 coating samples after corrosion at  $600\text{ }^\circ\text{C}$  for 168 h

## 2.4 表面腐蚀形貌

图5为TC4涂层样品在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下腐蚀168 h后的SEM图像。从图5可见:在只喷涂 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液的情况下,合金样品表面形貌较为平整,没有发生明显的缺陷和裂纹,表面生成了较为连续且致密的氧化膜,而且在大多数区域内腐蚀产物与基材结合良好;在喷涂 $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合盐溶液的情况下,样品表面的腐蚀产物多为颗粒状和絮状,并且形成了粗糙、多孔的卷曲状和堆积状结构,在局部区域内腐蚀产物已经从样品表面脱落;在单独喷涂 $\text{NaCl}$ 溶液的情况下,样品腐蚀更为严重,腐蚀产物变得更加松

散,呈现针状结构,表明随着腐蚀溶液中氯离子浓度的提升,表面氧化物发生了明显的腐蚀。

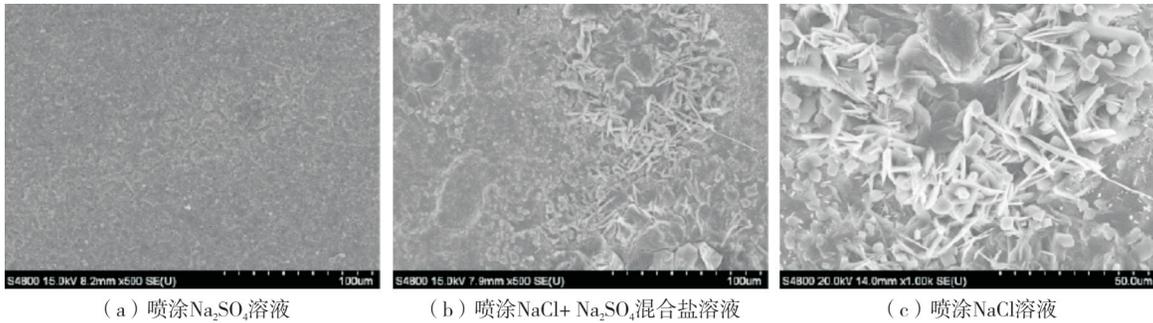


图 5 600 °C下腐蚀 168 h后 TC4 涂层样品的表面 SEM 形貌图

Figure 5 SEM images of the surface of the TC4 coating sample after etching at 600 °C for 168 h

2.5 截面腐蚀形貌

图 6 为 600 °C下经 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液腐蚀 168 h后样品的截面 SEM 图和 EDS 元素分布图。从图 6 可以

看出:样品的腐蚀氧化层较浅只有 5 μm 左右,并且其与基体结合良好;氧化层主要为 Al 和 Ti 的氧化物。

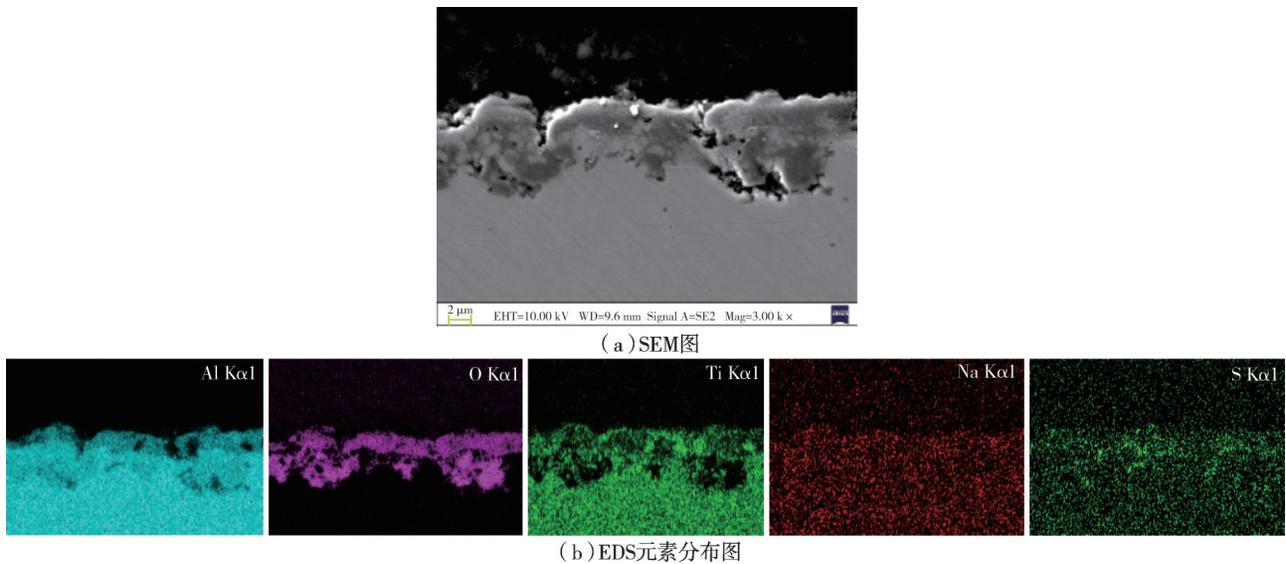


图 6 喷涂 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液腐蚀后 TC4 涂层样品的截面 SEM 图及 EDS 元素分布图

Figure 6 Cross-sectional SEM image and EDS element distribution of TC4 coating sample after spraying Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution corrosion

图 7 为 600 °C下经 NaCl+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐溶液腐蚀 168 h后样品的截面 SEM 图和 EDS 元素分布图。从图 7 中可以看出:经 NaCl+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合盐溶液腐蚀后,TC4 涂层样品的表面生成了多层结构的氧化层;多层结构的外层氧化层的成分主要为 Al 的氧化物、内层主要为 Ti 的氧化物;在外层只检测到 S 元素的亮点,而在内层已存在 Cl 元素的零星亮点,说

明少部分 Cl 元素侵蚀到涂层内部。

从图 8 可以看出:当涂盐类型为 NaCl 溶液时,样品表面出现了严重的腐蚀破坏,在表面出现大量的腐蚀产物,并且最外层的腐蚀产物已经与基体分离,表面出现了明显的多孔剥落被腐蚀的形貌;腐蚀产物主要是富含 Al、Ti 的氧化物和氯化物。

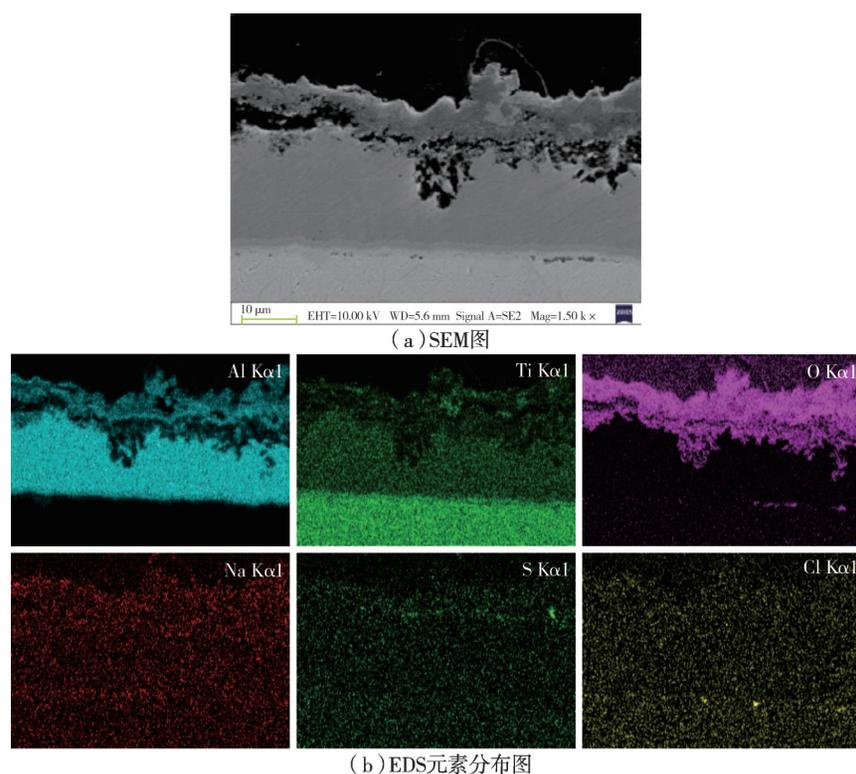


图7 在喷涂NaCl+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液腐蚀后TC4涂层样品的截面SEM图及EDS元素分布图

Figure 7 Cross-sectional SEM image and EDS element distribution of TC4 coating sample after spraying NaCl+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution corrosion

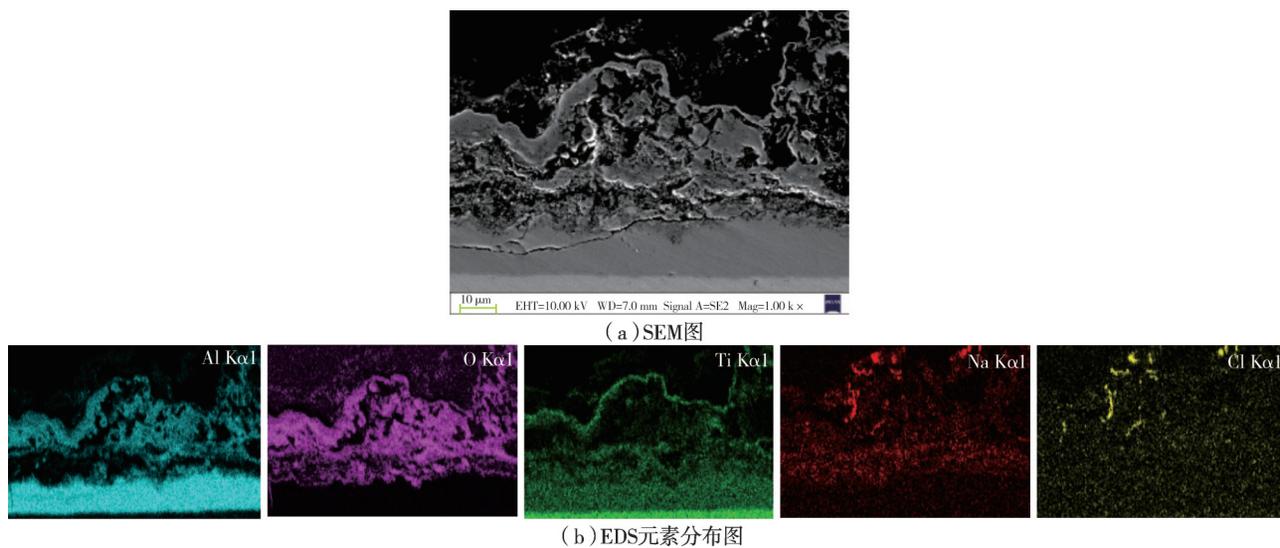


图8 在喷涂NaCl溶液腐蚀后TC4涂层样品的截面SEM图及EDS元素分布图

Figure 8 Cross-sectional SEM image and EDS element distribution of TC4 coating sample after spraying NaCl solution corrosion

### 3 分析与讨论

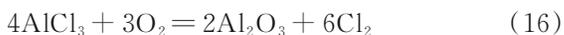
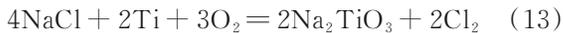
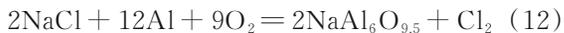
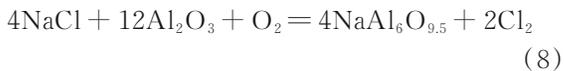
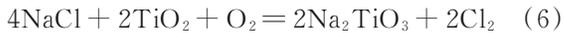
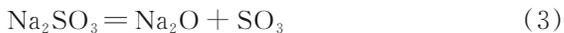
结合宏观腐蚀形貌、腐蚀前后相结构、腐蚀增重动力学曲线、表面形貌、截面微观结构和元素分布等

实验结果分析,在不同涂盐种类条件下涂层样品的抗腐蚀性能差异明显,表明S和Cl协同作用对涂层样品抗腐蚀性能有影响。

在氯化腐蚀方面,被广泛接受的机理是“活性氧化”<sup>[16-20]</sup>。在腐蚀过程中,碱金属氯化物首先溶解氧

化膜并生成氯气<sup>[21-22]</sup>。然后,氯气扩散到涂层表面并与涂层元素反应形成挥发性金属氯化物。当金属氯化物逐渐挥发时,氧分压逐渐升高,它们被氧化成非保护性的氧化物和氯气<sup>[23-24]</sup>。随后,一部分新生成的氯气再次返回到涂层表面并重复进行氯化物反应,最后在氯气的催化下涂层逐渐被腐蚀<sup>[25]</sup>。对于硫腐蚀而言,公认的机理是“碱性助溶腐蚀”<sup>[26-27]</sup>。在腐蚀过程中,硫酸盐首先分解为碱金属氧化物。然后,这些碱金属氧化物溶解保护性氧化物膜以而形成碱金属盐。最后,在浓度梯度的驱动下,这些碱金属盐逐渐向外扩散并分解形成不受保护的氧化物层,从而进一步降低了材料的耐高温腐蚀性<sup>[28-29]</sup>。

TC4涂层的热腐蚀过程包括以下几个步骤,其反应式如下。



在热腐蚀开始阶段(阶段1),由于Ti、Al与O具有高度相似的亲和力(见反应式(1)和(2)),在涂层表面迅速形成由 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 组成的氧化物层。由于 $\text{TiO}_2$ 相对于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的生长速度较高,涂层表面的氧化层具有典型的多层微观结构,其中表层由 $\text{TiO}_2$ 组成、内层则由 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的异质相混合物组成。混合盐中的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 在高温下(见反应式(3))分解为 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{SO}_3$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的分解增加了混合盐的碱度,加速了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 两性氧化物和 $\text{TiO}_2$ 酸性氧化物的溶解;当涂层氧化到一定程度时,涂层表面被氧化层完全覆盖,从而减缓了氧的内部扩散,因此腐蚀反应在随后的腐蚀过程中起主导作用; $\text{TiO}_2$ 鳞片结构疏松、氧空位浓度高、间隙多,成为腐蚀介质的有效输运通道。

腐蚀过程进入第2阶段(阶段2)。在这一阶段,表层的 $\text{TiO}_2$ 与 $\text{NaCl}$ 和 $\text{Na}_2\text{O}$ 反应(见反应式(4)和(6)),导致 $\text{TiO}_2$ 发生酸性溶解并形成钛酸钠 $\text{NaTiO}_2$ 和 $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ ,而氯气(见反应式(5)和(6))重新释放。由于 $\text{TiO}_2$ 表层疏松多孔,混合盐和氯的腐蚀产物通过缝隙和孔隙向内部的氧化层渗透;由于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的形成,氧化鳞片的内层比上层密度大,因此内层对混合盐和氯的快速向内传输有较好的阻隔作用。

混合盐在表层和内层界面与 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 发生反应,腐蚀过程进入第3阶段(阶段3),在这一阶段,界面沿横向和纵向溶解, $\text{TiO}_2$ (见反应式(4)–(6))溶解形成钛酸钠和氯。根据XRD结果,氯化钠和氧化钠可能与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 发生反应生成铝酸钠(见反应式(7)和反应式(8)),表面 $\text{TiO}_2$ 的溶解和界面的侧向损伤导致腐蚀产物的剥落;随着腐蚀过程的进行 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 不断溶解,混合盐和氯通过松散的 $\text{TiO}_2$ 氧化物进一步向内扩散,到达氧化层和涂层之间的界面。

腐蚀过程进入第4阶段(阶段4)(见反应式(5)和(6)),界面处发生了自续反应。氯气与Ti、Al反应(见反应式(9)–(11))生成挥发性氯化物 $\text{TiCl}_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ 和 $\text{AlCl}_3$ ,而Ti、Al与 $\text{O}_2$ 和 $\text{NaCl}$ 反应(见反应式(12)和反应式(13))生成钛酸钠和铝酸钠,氯化物与 $\text{O}_2$ 反应(见反应式(14)–(16))生成氧化物和氯气,氧化物 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与氯化钠反应(见反应式(4)–(8))引起氧化物溶解并释放氯气。自续反应加速了涂层的腐蚀溶解,当涂层与氧化层之间的界面被破坏时氧化层整体脱落。在热腐蚀过程中,混合盐覆盖在氧化层的表面,氯的生成降低了氧的溶解度和扩散率,这两方面的综合作用导致氧化层的形成速率小于腐蚀溶解速率。因此,氧化层不再是防止热腐蚀的保护层,涂层被盐和氯直接腐蚀并破坏。

## 4 结论

(1)研究了表面喷涂 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液、 $\text{NaCl}$ 溶液及 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合盐溶液的TC4涂层样品,在模拟垃圾焚烧炉受热面高温腐蚀环境下的抗高温腐蚀性能。当单独喷涂 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液时,涂层表面发生微弱的腐蚀;当喷涂 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合盐溶液时,在涂层表面生成了多层结构的腐蚀氧化层;当单独喷涂 $\text{NaCl}$ 溶液时,涂层表面出现了严重的腐蚀破坏,腐蚀产物主要是富含Al、Ti的氧化物和氯化物。

(2)在腐蚀过程中,NaCl在高温下形成 $\text{Cl}^{-1}$ ,穿透初期形成的氧化膜。随后,生成的金属氯化物在高温下汽化,向外扩散到达表面氧分压较高的区域时,又被氧化为金属氧化物。此过程连续循环,使表面的多层氧化膜不断被腐蚀破坏,最终导致氧化膜的剥落,而S和Cl的协同作用可以降低腐蚀速率。

#### 参考文献:

- [1] 任朝明. 垃圾焚烧发电厂高温腐蚀机理及防护技术研究[D]. 北京:华北电力大学, 2018.
- [2] TERRENCE Wenga. 焚化炉的高温腐蚀: 腐蚀机理和抗腐蚀合金的模拟研究[D]. 天津:天津大学, 2019.
- [3] 艾志久, 范钰伟, 赵乾坤.  $\text{H}_2\text{S}$ 对油气管材的腐蚀及防护研究综述[J]. 表面技术, 2015, 44(9): 108-115.
- [4] 王丹, 袁世娇, 吴小卫, 等. 油气管道 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 腐蚀及防护技术研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(3): 31-37.
- [5] 薛福连. 焚烧炉炉体腐蚀原因分析[J]. 表面技术, 2007, 36(3): 78-79.
- [6] 李远士, 牛焱, 刘刚, 等. 金属材料在垃圾焚烧环境中的高温腐蚀[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(4): 224-227.
- [7] 汪元奎, 黄丽琴, 刘光明, 等. Super304H钢在含1.5% $\text{SO}_2$ 模拟烟气中的腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 199-205.
- [8] 吴姚莎, 王迪, 曾德长. 纳米NiCrBSi-TiB<sub>2</sub>涂层在硫酸熔盐中的热腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2015, 44(4): 113-117.
- [9] WU D L, LIU S, YUAN Z, et al. Influence of water vapor on the chlorine-induced high-temperature corrosion behavior of nickel aluminide coatings [J]. Corrosion Science, 2021, 190:109689.
- [10] GARIP Y, OZDEMIR O. Corrosion behavior of the resistance sintered TiAl based intermetallics induced by two different molten salt mixture [J]. Corrosion Science, 2020, 174:108819.
- [11] 杨波, 李茂东, 刘康生, 等. 超音速喷涂45CT涂层在 $\text{KCl}+\text{K}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 熔融盐中的热腐蚀行为[J]. 表面技术, 2017, 46(2): 178-183.
- [12] 庞英, 管恒荣, 孙晓峰, 等. Pt-Al涂层在两种熔盐中的高温热腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1997, 9(1): 36-39.
- [13] 章亚林, 毛晓飞, 刘光明, 等. 不同Ni,Cr含量镍基涂层在模拟烟气中的热腐蚀行为[J]. 表面技术, 2017, 46(9): 191-196.
- [14] ZHANG Kai, LI Zhengwei, GAO Wei. Hot corrosion behaviour of Ti-Al based intermetallics [J]. Materials Letters, 2002, 57(4): 834-843.
- [15] TANG Zhaolin, WANG Fuhui, WU Weitao. Hot-corrosion behavior of TiAl-base intermetallics in molten salts [J]. Oxidation of Metals, 1999, 51(3-4): 235-250.
- [16] WU Hulin, GONG Ping, HU Suying, et al. Hot corrosion damage mechanism of Ti6Al4V alloy in marine environment [J]. Vacuum, 2021, 191:110350.
- [17] WANG Xiaoyang, LI Chun, LI Mingshen, et al. Enhancing high-temperature oxidation resistance of Ti6Al4V alloy by simple surface aluminization [J]. Corrosion Science, 2021, 192:109810.
- [18] ZHANG Mingming, SHEN Mingli, XIN Li, et al. High vacuum arc ion plating TiAl coatings for protecting titanium alloy against oxidation at medium high temperatures [J]. Corrosion Science, 2016, 112: 36-43.
- [19] THIYANESHWARAN N, SIVAPRASAD K, RAVISANKAR B. Characterization based analysis on TiAl<sub>3</sub> intermetallic phase layer growth phenomenon and kinetics in diffusion bonded Ti/TiAl<sub>3</sub>/Al laminates [J]. Materials Characterization, 2021, 174:110981.
- [20] YU C Z, ZHU S L, WEI D Z, et al. Oxidation and  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ -induced corrosion behavior of sputtered Ni-Si coatings on Ti6Al4V at 600—650 degrees C [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(16/17): 7530-7537.
- [21] 杨建炜, 章军, 曹建平, 等. 温度对管线钢 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 腐蚀行为的影响[J]. 材料工程, 2011(1): 87-91.
- [22] CHENG Jie, WU Yuping, SHEN Wei, et al. A study on hot corrosion performance of high velocity arc-sprayed FeCrNiAlMnB/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coating exposed to  $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{K}_2\text{SO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{NaCl}$  [J]. Surface & Coatings Technology, 2020, 397:126015.
- [23] LU Zichuan, WEI Ningxia, LI Peng, et al. Microstructure and mechanical properties of intermetallic Al<sub>3</sub>Ti alloy with residual aluminum [J]. Materials & Design, 2016, 110: 466-474.
- [24] CLÉMENT Ciszak, IOANA Popa, JEAN-MICHEL Brossard, et al. NaCl induced corrosion of Ti-6Al-4V alloy at high temperature [J]. Corrosion Science, 2016, 110:91-104.
- [25] ZAHNS A, SPIEGEL M, GRABKE H J. Chloridation and oxidation of iron, chromium, nickel and their alloys in chloridizing and oxidizing atmospheres at 400—700 °C [J]. Corrosion Science, 2000, 42(6): 1093-1122.
- [26] MA J, JIANG S M, GONG J, et al. Behaviour and mechanisms of alkali-sulphate-induced hot corrosion on composite coatings at 900 °C [J]. Corrosion science, 2012, 58: 251-259.
- [27] ABELS J M, STREHBLOW H H. A surface analytical approach to the high temperature chlorination

- behaviour of inconel 600 at 700 °C [J]. Corrosion Science, 1997, 39(1): 115-132.
- [28] GRABKE H J, REESE E, SPIEGEL M. The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits [J]. Corrosion science, 1995, 37(7): 1023-1043.
- [29] DAI Jingjie, ZHANG Hongxia, SUN Caixia, et al. The effect of Nb and Si on the hot corrosion behaviors of TiAl coatings on a Ti-6Al-4V alloy [J]. Corrosion science, 2020, 168:108578.

## Effect of Sulfur and Chlorine Content on High-Temperature Corrosion Performance of TC4 Aluminized Coating

DONG Tianle, ZHENG Jiayin, CHEN Shuxian, QIAN Huiru, WU Duoli\*  
(College of Mechanical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

**Abstract:** Aiming at the high-temperature corrosion of the heating surface of the waste incinerator, this paper is devoted to analyzing the effect of sulfur/chlorine synergy on the high-temperature corrosion performance of the coating, in order to provide theoretical guidance for improving the service performance of the coating in the future, and promote the development of waste incineration power generation. The high-temperature corrosion experiments of aluminized TC4 samples coated with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  salt, NaCl salt, and  $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$  mixed salt were carried out under the condition of a laboratory simulated atmosphere ( $95\%\text{N}_2+5\%\text{O}_2$ ). The experimental samples were analyzed using a scanning electron microscope (SEM), energy dispersion spectrometer (EDS), and X-ray diffraction (XRD). The results show that weak corrosion occurs on the surface of the coating when  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution is sprayed, and a multi-layered corrosion oxide layer is formed when spraying  $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1: 2wt. %) mixed salt solution. When the NaCl solution was sprayed, serious corrosion damage appears on the surface of the coating, and the corrosion products are mainly oxides and chlorides rich in Al and Ti. With the increase of Cl ion concentration, the corrosion damage of the sample is more serious, and the synergistic effect of S and Cl can reduce the corrosion rate of the coating.

**Keywords:** waste incineration; high temperature corrosion; TC4; aluminized coating; NaCl;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

(学术编辑: 宋琛)