

耐高温硫腐蚀陶瓷涂层的性能研究

张珺瑜, 杨秀山, 孔行健, 罗春晖, 赵强*
(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:为提高硫气化器的服役寿命,提出一种可应用于高温硫蒸气下的陶瓷涂料涂层,使用 X 射线衍射(XRD)和能量色散光谱(EDS)等手段对涂层进行表征,并在高温硫腐蚀环境下测试该陶瓷涂层的防护性能和物理性能。结果表明,该陶瓷涂层与 310S 不锈钢具有良好的机械相容性,在高温硫腐蚀环境中能保持优异的结构稳定性。此外,搭建了换热系数测试设备,发现在不同温度和流速下,涂覆该陶瓷涂层的 310S 换热管,其换热系数比未涂覆的 310S 基体换热管高出 20% 左右。

关键词:310S 不锈钢;陶瓷涂层;换热系数;高温腐蚀

中图分类号:TQ630.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0158-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.029

Study on performance of high-temperature sulfur corrosion-resistant ceramic coating

ZHANG Jun-yu, YANG Xiu-shan, KONG Xing-jian, LUO Chun-hui, ZHAO Qiang*
(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: To enhance the service life of sulfur gasifier, a ceramic coating applicable to high-temperature sulfur vapor environment is developed, and characterized by means of X-ray diffraction (XRD) and energy-dispersive spectroscopy (EDS). Its protective and physical properties are evaluated under high-temperature sulfur corrosive environment. The results demonstrate that this ceramic coating exhibits excellent mechanical compatibility with 310S stainless steel, and maintains superior structural stability in high-temperature sulfur corrosive environment. Moreover, a heat transfer coefficient testing apparatus is constructed, which revealing that the heat transfer coefficient of 310S stainless steel heat exchange tubes coated with this ceramic coating is approximately 20% higher than bare 310S stainless steel heat exchange tubes under varying temperature and flow rates.

Key words: 310S stainless steel; ceramic coating; heat transfer coefficient; high-temperature corrosion

磷石膏是磷酸生产过程中用硫酸处理磷矿时产生的以硫酸钙(CaSO_4)为主要成分的工业副产物,属于大宗固体废物。与传统焦炭还原磷石膏工艺相比,低温硫分解法制酸技术因其经济性高、能耗低等优势,成为磷石膏资源化利用领域具有广阔发展前景的新兴方向^[1-2]。然而,该工艺的核心环节——硫气化过程面临着严峻的技术挑战。在高温条件下,硫气化工需将硫磺液化和蒸发以产生硫蒸气,随后硫蒸气与磷石膏(主要成分为 CaSO_4)发生反应,生成硫化钙(CaS)和二氧化硫(SO_2)气体。这一过程中,硫气化工所采用的金属材料在高温硫蒸气环境中表现出极高的腐蚀速率,同时生成的硫化物腐蚀层易发生剥落^[3-6],导致设备使用寿命显著缩短,这不仅增加了企业的运营成本,还带来了潜在的安全隐患。因此,开发一种适用于硫气化工的高效耐腐蚀技术,对于推动硫低温分解还原磷石膏制酸工艺的工业化应用具有重要的科学意义和工程价值。

目前,310S 不锈钢因其优异的高温稳定性、耐

腐蚀性以及抗氧化性能,被广泛应用于工业蒸发器中^[7-8]。然而,在高温硫蒸气的极端服役环境下,310S 不锈钢制成的硫气化工使用寿命通常仅为 1~2 个月,严重制约了其工业化应用。因此,开发有效的防护技术以延长硫气化工的使用寿命具有重要意义。近年来,涂层技术和金属电镀等表面改性方法已被广泛应用,以改善工业部件在恶劣环境中的耐久性^[5,7,9-10]。例如,Qin 等^[11]研究表明,与 316L 不锈钢相比,化学镀 Ni-P 涂层在含硫氯化物溶液中表现出更优异的耐腐蚀性能。Kumar 等^[12]采用高速氧燃料(HVOF)喷涂工艺将陶瓷纳米复合涂层涂覆在 CA6NM 钢上进行侵蚀实验,结果表明能增强材料的抗侵蚀性。

此外,Wang 等^[4]利用低温烧结浆料涂层在 20CrMn 钢表面形成保护层,有效缓解了其在含 H_2S 气体环境中的腐蚀问题。然而,针对高温硫蒸气环境下的防护技术研究仍较为匮乏,亟需开发一种低成本且高效的保护策略,以解决磷石膏制酸技术中

收稿日期:2025-03-07;修回日期:2025-07-16

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFC3902703)

作者简介:张珺瑜(2000-),女,本科生,研究方向为高温硫腐蚀,cassiezjy@126.com;赵强(1989-),男,博士,副教授,研究方向为材料腐蚀与防护,通讯联系人,scuzq@scu.edu.cn。

存在的高温硫腐蚀问题,从而推动该技术的进一步发展。

针对 310S 不锈钢在高温硫蒸气环境中腐蚀速率较快的问题,本研究提出了一种适用于高温硫蒸气环境的陶瓷涂层,并研究了该陶瓷涂层的结合强度和孔隙率,及其在高温硫腐蚀环境下的耐腐蚀性能,并进一步探讨了陶瓷涂层对 310S 换热管换热性能^[13-14]的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

硝酸(36.5%~38.0%),成都市科隆化学品有限公司;陶瓷涂料(工业级),北京耐默科技有限公司;耐高温结构胶(E-7),上海华谊树脂有限公司;氟化钠、无水乙醇和铁氰化钾均为分析纯,成都市科隆化学品有限公司。

1.2 仪器

电子天平(FA2004),上海上平仪器有限公司;移液枪(Toppette),龙兴创实验仪器(北京)有限公司;真空干燥箱(DZF-6020),绍兴苏珀仪器有限公司;管式炉(OTF-1200X-S-II),安徽合肥科晶有限公司;超声清洗器(KQ-300),昆山超声仪器有限公司;纯水机(HK-UP-LH-20L),成都浩康有限公司;万能试验机(68-TM50),美国 Instron 有限公司;金相显微镜(5XC-PC),上海光学有限公司。

2 实验方法

2.1 基材预处理

尺寸大小为 20 mm×10 mm×2 mm 的 310S 不锈钢小方片;内径 12 mm、外径为 16 mm、长度为 40 cm 的 310S 不锈钢管,使用目数为 200、400、600、800 目和 1 000 目的砂纸依次对样品进行抛光,以去除表面的杂质和氧化物。抛光后,将样品置于含有无水乙醇的容器中经超声清洗,再用吹风机吹干后置于真空干燥箱中备用。

2.2 涂层的制备

将陶瓷涂层使用涂刷法均匀涂刷到 310S 基体表面后,在管式炉中烧结。将管式炉的升温速度设置为 10℃/min,在 120℃ 时保温 12 min,再升温至 850℃ 保温 10 min,而后随炉降温冷却。

2.3 测试和表征

2.3.1 表征方法

利用 X 射线衍射分析仪(XRD, Rigaku MiniFlex 600)和能量色散光谱仪(EDS, Ultim Max 65)对陶瓷

涂层的结构和元素组成进行分析。

2.3.2 性能检测

物理性能:涂层的附着力按照标准 GB/T 5210—2006 进行测试;涂层的孔隙率按照标准 ASTM D4787—12 进行测试。

2.4 实验装置及方法

换热系数测试示意图如图 1 所示,主要由加热、测试和数据收集 3 部分组成。加热部分采用柔性加热套包裹在换热管外部,通过配套的温控箱精确控制管壁的加热温度。测试部分包括换热管及其上开设的 2 个小孔,孔内安装热电偶以实时测量流体的进口温度。数据收集部分由流量计、温控箱和热电偶测温仪组成,用于采集流量、温度等关键实验数据。该实验装置能够精确控制管壁的加热温度和流体流速,并实时监测温度的变化,从而确保对陶瓷涂层换热管换热性能的准确评估。

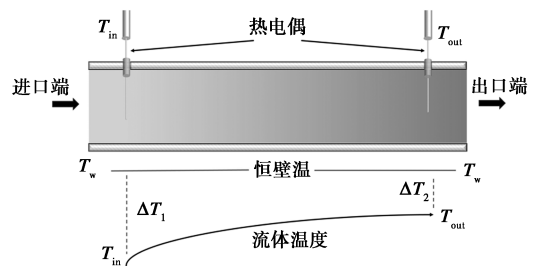


图 1 换热系数测试示意图

3 结果与分析

3.1 涂层的孔隙率和结合强度

利用万能试验机对陶瓷涂料烧结而成的涂层与 310S 基体之间的结合强度进行了测试,每组样品共测试 3 次,结合强度的计算公式如下:

$$M = F/S \quad (1)$$

其中, M 为涂层和基体的结合强度,MPa; F 为涂层脱离基体表面时的载荷,N; S 为涂层与基体的结合面积, cm^2 。

实验结果表明,310S 基体与陶瓷涂层的平均结合强度为 25.10 MPa。鉴于涂层与 310S 基体之间表现出较强的结合强度,说明该陶瓷涂层在苛刻的高温硫腐蚀环境中能够保持其结构完整性,不易发生剥落或脱落现象,从而能够在长期腐蚀环境中持续发挥其防护作用。

为进一步评估涂层的致密性,采用铁氰化钾溶液测试法对涂层的孔隙率进行了测定。将 2 cm×2 cm 的滤纸紧密贴合于涂层表面,使用胶头滴管将铁氰化钾测试溶液均匀滴加至滤纸上,静置一段时

间后,统计滤纸上蓝色斑点的数量。孔隙率的计算公式如下:

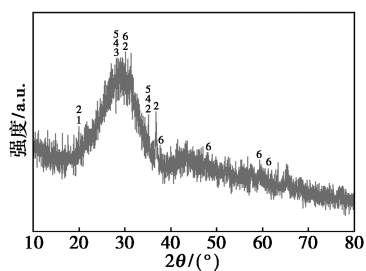
$$K = N/A \quad (2)$$

式中, K 为孔隙率,个/ cm^2 ; N 为出现蓝色斑点的个数,个; A 为滤纸表面积, cm^2 。

通过对 3 组样品的测试,滤纸上均未出现明显的蓝色斑点,表明陶瓷涂层的孔隙率数值均较低。这说明该陶瓷涂层能够有效阻隔腐蚀环境中的化学物质通过腐蚀通道渗透至涂层与基体界面,从而显著减少 310S 不锈钢基体与腐蚀介质的接触,进一步提升其抗腐蚀性能。

3.2 涂层的形貌表征

图 2 是陶瓷涂层的 X 射线衍射 (XRD) 结果,推测其成分可能包括二氧化硅、三氧化二铝、氧化钙和氧化铁等组成的陶瓷材料。



1— SiO_2 ; 2— Al_2O_3 ; 3— CaSiO_3 ; 4— CaAl_2O_4 ;
5— $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$; 6— CaFeO_2

图 2 陶瓷涂层的 XRD 图

从陶瓷类涂层的能量色散光谱 (EDS) 如图 3 所示,由图可以看出主要元素为 O、Al、Si、Ca,且该陶瓷涂层的 O、Si 元素较多,Al、Ca 元素含量相对较少。

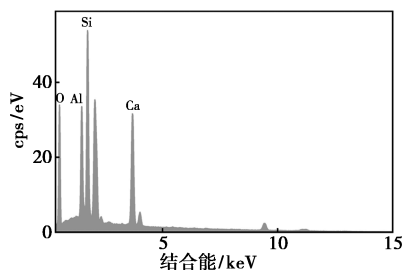
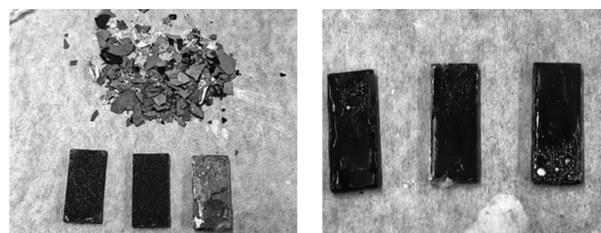


图 3 EDS 图

3.3 涂层的耐高温硫腐蚀能力

为了验证该陶瓷涂料在工程应用中的可行性,在硫气化工设备服役温度 (446°C) 和硫蒸气环境中进行了为期 6 个月的长期腐蚀实验。从图 4 中可以看出,未涂覆的 310S 不锈钢在经历高温硫腐蚀后,表面因腐蚀产物的生成与剥落而出现明显的腐蚀损

伤,表现为局部剥落和表面粗糙化。相比之下,涂覆陶瓷涂层的 310S 样品在相同腐蚀环境下,由于其优异的材料性能和致密的结构,表面依然保持完整,并无明显的腐蚀痕迹。这一显著对比不仅证明了陶瓷涂层在保护基体金属免受高温硫腐蚀侵害方面的有效性,同时也验证了该涂层在极端环境下的卓越耐腐蚀性和化学稳定性。



(a) 310S 腐蚀产物脱落情况 (b) 陶瓷涂层未出现脱落情况

图 4 在 446°C 的条件下腐蚀 6 个月的对比图

腐蚀厚度减少量是评估材料在特定腐蚀环境中性能劣化程度的核心量化指标。通过金相显微镜测定了长时间腐蚀后 310S 基体和涂覆陶瓷涂层的 310S 样品的厚度,并与未腐蚀的 310S 样品进行厚度比较,得到腐蚀厚度减少量。测试得到 310S 基体在 446°C 、6 个月的高温硫腐蚀环境中,平均厚度减少量为 $(264.75 \pm 0.35) \mu\text{m}$,而涂覆陶瓷涂层的 310S 样品的厚度减少量仅为 $(21.60 \pm 2.06) \mu\text{m}$ 。通过进一步计算腐蚀速率,310S 基体的腐蚀速率为 0.53 mm/a ,而涂覆陶瓷涂层的 310S 样品的腐蚀速率仅为 0.04 mm/a 。这一结果表明,陶瓷涂层对 310S 基体在高温硫腐蚀环境下具有显著的防护效果,能够有效延缓腐蚀的进程。

此外,陶瓷涂层与 310S 基体之间表现出良好的力学相容性,在升温 and 降温过程中均能保持稳定的结构性能。从工程应用角度来看,该陶瓷涂层与 310S 金属基体结合良好,能够有效阻隔硫蒸气与 310S 基体之间的化学反应。这不仅有助于延长设备的使用寿命,还能降低设备维护成本,同时在苛刻的服役环境中显著提高设备的运行可靠性和安全性。因此,该陶瓷涂层在工业应用中具有显著的实用优势,为其在高温硫腐蚀环境中的推广运用提供了重要依据。

3.4 涂层的换热系数

鉴于该陶瓷涂层可用于 310S 表面以提高其在高温硫腐蚀环境中的抗腐蚀能力,后续计划将其实际应用于硫磺分解磷石膏的工艺中。因此,除了验证陶瓷涂层对 310S 基体抗硫化能力的提升效果外,还需进一步评估其在工程应用中的经济实用性,

特别是陶瓷涂层的使用是否能够提高原设备的换热能力。

按照图 1 所示的换热设备进行测试。实验中,换热管内的冷流体(去离子水)以一定的流速流动,换热管保持恒壁温。由于冷流体与换热管壁之间存在温差,故对流换热传递热量为:

$$Q = hA\Delta T \quad (3)$$

式中: Q 为换热量, W ; h 为冷流体和壁面之间换热系数, $W/(m^2 \cdot ^\circ C)$; A 为去离子水和壁面之间的换热面积, m^2 ; ΔT 为去离子水进出口的温差, $^\circ C$ 。

在恒壁温的条件下,冷流体在管内流动被加温管壁加热,且该局部温差的变化呈非线性分布和指数衰减规律,故在对去离子水进出口的温差计算使用对数平均温差:

$$\Delta T_m = (\Delta T_1 - \Delta T_2) / \ln(\Delta T_1 / \Delta T_2)$$

$$(\Delta T_1 = T_w - T_{in}, \Delta T_2 = T_w - T_{out}) \quad (4)$$

式中, ΔT_m 为冷流体进出口的前后温差, $^\circ C$; T_{in} 为冷流体的进口温度, $^\circ C$; T_{out} 为冷流体介质的出口温度, $^\circ C$; T_w 为恒壁温, $^\circ C$ 。

在换热管内流动的冷流体会吸收恒温管壁的热量,计算如下:

$$Q = wc_p(T_{out} - T_{in}) \quad (5)$$

式中, w 为冷流体的流量, kg/s ; c_p 为冷流体的定压比热容, $J/(kg \cdot ^\circ C)$; T_{in} 为冷流体介质进口温度, $^\circ C$; T_{out} 为冷流体介质出口温度, $^\circ C$ 。

联立式(3)~(5),可以得到换热管和冷流体之间的表面换热系数 h 的计算公式为:

$$h = [wc_p(T_{out} - T_{in})] / (A\Delta T_m) \quad (6)$$

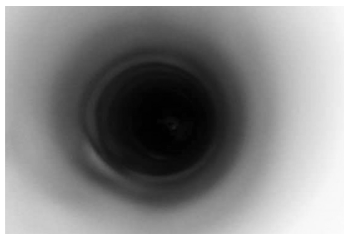


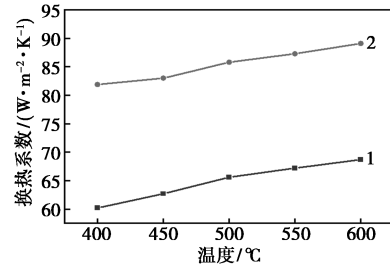
图 5 带有陶瓷涂层的换热管内测图

从图 5 中可以看出,换热管内涂覆的陶瓷涂层厚度分布均匀一致,未出现局部过厚或过薄的现象。这种均匀的涂层分布确保了热量在换热管表面的均匀传递,避免了局部过热问题的发生,从而显著提高了实验测量的精度和可靠性。此外,涂层厚度的均匀性也有助于维持换热管的整体热传导性能。

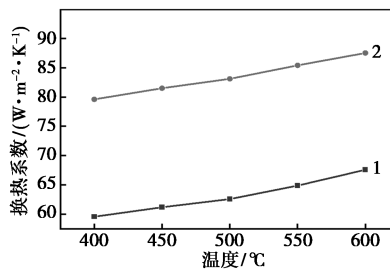
管壁的加热温度以 $50^\circ C$ 为梯度从 $400^\circ C$ 加热到 $600^\circ C$ 。流速以 0.58 cm/s 为梯度从 2.36 cm/s 增加到 4.70 cm/s ,并通过流速的依次计算得到对应的雷诺数:

$$Re = \rho u D / \mu \quad (7)$$

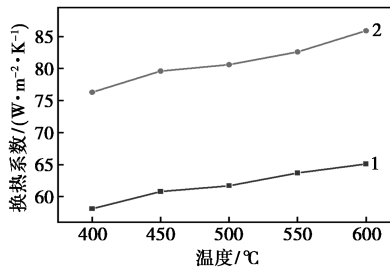
其中, Re 为雷诺数,无量纲; ρ 为流体介质的密度, kg/m^3 ; u 为流体流速, m/s ; D 为换热管内径, m ; μ 为流体动力粘度, $Pa \cdot s$ 。



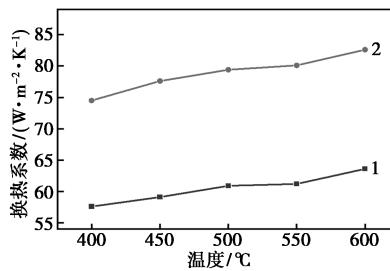
(a) 雷诺数 $Re = 318.71$



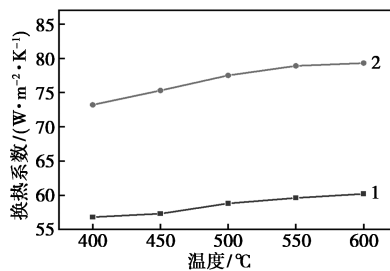
(b) 雷诺数 $Re = 398.39$



(c) 雷诺数 $Re = 478.07$



(d) 雷诺数 $Re = 557.75$



(e) 雷诺数 $Re = 636.20$

1—310S; 2—涂覆陶瓷涂层的 310S

图 6 不同温度和流速下的换热系数对比

通过图 6 可以看到,随着流速和温度的升高,310S 基体和带有陶瓷涂层的 310S 的换热系数虽略升高,但整体变化幅度不大。在相同流速下和温度下,带有陶瓷涂层的 310S 测试得到的换热系数均比 310S 基体的高出 20% 左右。故陶瓷涂层的引入可以显著增强换热管与流体介质之间的换热能力,对热交换效率的提升效果明显。若在硫气化腔的内表面均匀涂覆陶瓷涂层,换热效率的增加提高了单位时间内硫磺的蒸发量,从而显著提高了能源利用效率,降低了加热过程中的能源成本。

均匀的陶瓷涂层能够确保硫腔内各部位的换热系数一致,使硫液体在气化腔内受热更加均匀,避免局部过热现象的发生。这不仅有利于硫磺蒸发的均匀性和稳定性,还为后续工艺的稳进行提供了保障。

4 结论

(1) 本研究制备的陶瓷涂层和 310S 的结合强度为 25.10 MPa,结合强度较高,在高温下不易与基体发生脱落。烧结后用蓝点法测试了陶瓷涂层表面的孔隙率,结果证实涂层表面致密度较高。

(2) 310S 基体和涂覆陶瓷涂层的 310S 在温度为 446℃、腐蚀时间为 6 个月的高温硫腐蚀实验中,计算得到腐蚀速率分别为 0.53 mm/a 和 0.04 mm/a,说明陶瓷涂层能够有效防止 310S 材料发生高温硫腐蚀。

(3) 换热系数测试结果表明,在 310S 基体表面上涂覆陶瓷涂层后,换热系数可增加大约 20%,说明材料具有良好的传热能力。

参考文献

[1] Chen Y, Fan X, Zhao B, *et al.* Numerical simulation of pre-reduction for a new process of acid production from phosphogypsum by gas

(上接第 157 页)

[2] 李秋霞,刘关彪,荆碧.磷化工副产物磷铁加钴真空制备—磷化钴的热力学研究[J].2020,57(6):35-38.
 [3] 杨博,吕功煊,马建泰.镍铁氢氧化物-磷化钴复合电极电催化分解水研究[J].无机材料学报,2024,39(4):4374-4382.
 [4] 王伟,李家源.电解水析氢反应磷化钴异质结催化剂的研究进展[J].2023,40(8):1175-1186.
 [5] Ha D H, Han B H, Risch M, *et al.* Activity and stability of cobalt phosphides for hydrogen evolution upon water splitting[J]. Nano Energy, 2016, 29: 37-45.
 [6] Zhang Y, Gao L, Hensen E J M, *et al.* Evaluating the stability of Co₂P electrocatalysts in the hydrogen evolution reaction for both acidic and alkaline electrolytes[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3

sulfur reduction[J]. Processes, 2023, 11(3): 972.

- [2] 李珊,张达平,杨秀山,等.硫磺还原分解磷石膏制硫化钙过程磷、氟杂质迁移规律研究[J].无机盐工业,2024,56(10):110-117.
 [3] Qin D, Qin Y, Mao T, *et al.* High temperature corrosion performance of Q235 steel in sulfur-bearing solution[J]. Materials at High Temperatures, 2016, 33(1): 94-97.
 [4] Wang J, Yuan Y, Chi Z, *et al.* High-temperature sulfur corrosion behavior of h-BN-based ceramic coating prepared by slurry method[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 206: 186-192.
 [5] 伏田田,全旭能,熊中平,等.腺嘌呤增强镁合金阳极氧化膜耐腐蚀性研究[J].四川轻化工大学学报(自然科学版),2022,35(1):16-23.
 [6] 金永中,黄勇,姚辉,等.化学镀 Ni-P-WC 复合镀层的微观结构研究[J].四川理工学院学报(自然科学版),2011,24(2):218-220.
 [7] Zhang J, Li Z, Lin L, *et al.* High-temperature mechanical properties evaluation of 310S stainless steel[J]. Materials at High Temperatures, 2023, 40(6): 479-491.
 [8] Zhong Y, Zhou C, Chen S, *et al.* Effects of temperature and pressure on stress corrosion cracking behavior of 310S stainless steel in chloride solution[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2017, 30: 200-206.
 [9] Muresan L M. Nanocomposite coatings for anti-corrosion properties of metallic substrates[J]. Materials (Basel), 2023, 16: 5092.
 [10] 方亮,张淑芳,王至恒,等.MXene 基有机复合防腐涂层研究进展[J].四川轻化工大学学报(自然科学版),2024,37(6):1-14.
 [11] Qin E, Wang B, Li W, *et al.* Optimized microstructure and properties of Cr₃C₂-NiCr cermet coating by HVOF/laser hybrid processing[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2019, 28(5): 1072-1080.
 [12] Kumar R, Goyal K, Bhandari D. Slurry erosion behavior of thermally sprayed nano YSZ reinforced WC-10Co-4Cr ceramic nanocomposite coatings[J]. Tribology Transactions, 2023, 66(1): 47-58.
 [13] 李世平. 纳米陶瓷保温涂层在大型原油储罐中的应用[J]. 化工管理, 2024, (8): 126-129.
 [14] 王志伟,王文平,路广英.涂层导热系数变化对换热器传热的影响[J].热科学与技术,2021,20(6):556-562. ■
 (6):1360-1365.
 [7] Li D, Baydoun H, Verani C N, *et al.* Efficient water oxidation using CoMnP nanoparticles[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(12): 4006-4009.
 [8] Ahn H S, Bard A J. Assessment of the stability and operability of cobalt phosphide electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. Anal Chem, 2017, 89(16): 8574-8579.
 [9] 董志武,周元全.杂质离子对固体聚合物电解质水电解槽性能的影响[J].化工学报,2005,56(5):900-903.
 [10] 刘晓天,尹永利,李明宇,等.新型低成本 PEM 水电解槽的研制与测试[J].航天医学与医学工程,2020,33(4):350-355.
 [11] 吴天利.CoP₃ 纳米结构电极材料的制备及其电催化水分解析氢性能研究[D].重庆:重庆大学,2018. ■