

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
H01B 1/00 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780032107.2

[43] 公开日 2009 年 8 月 19 日

[11] 公开号 CN 101512674A

[22] 申请日 2007.7.13

[21] 申请号 200780032107.2

[30] 优先权

[32] 2006.7.18 [33] US [31] 60/831,696

[86] 国际申请 PCT/US2007/016060 2007.7.13

[87] 国际公布 WO2008/010965 英 2008.1.24

[85] 进入国家阶段日期 2009.2.27

[71] 申请人 埃克森美孚研究工程公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 肯尼斯·E·巴格诺里

菲利普·G·安德森

特里克·A·拉马纳雷阿南 全昌旻

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 6 页 说明书 18 页 附图 11 页

[54] 发明名称

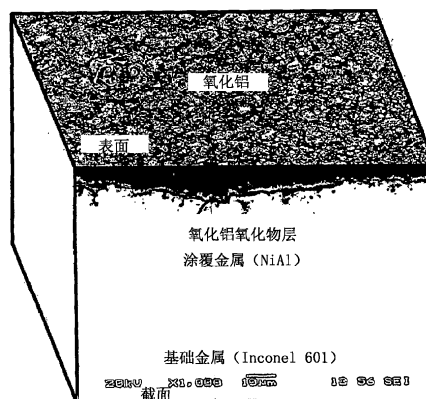
具有改进的抗金属灰化腐蚀性的高性能涂覆材料

涂覆金属组合物适于在合成气产生加工设备中使用。

[57] 摘要

本发明提供了高性能的抗金属灰化腐蚀涂覆金属组合物和提供这种组合物的方法。该涂覆金属组合物由结构(PQR)表示,其中P是在(PQR)表面上的氧化物层,Q是在P与R之间插入的涂覆金属层,R是基础金属。P包括氧化铝、氧化铬、氧化硅、莫来石或其混合物。Q包括镍和铝,和至少一种选自Cr、Si、Mn、Fe、Co、B、C、N、P、Ga、Ge、As、In、Sn、Sb、Pb、Sc、La、Y、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Ru、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au及其混合物的元素。R选自碳钢、低铬钢、铁素体不锈钢、奥氏体不锈钢、双相不锈钢、因科内尔合金、因科洛依合金、Fe-Ni基合金、Ni基合金和Co基合金。该公开的涂覆金属组合物呈现的优点包括在高温下且具有相对低氧分压的碳过饱和环境中改进的抗金属灰化腐蚀性。该

在1050℃、50CO-50H<sub>2</sub>气体混合物中试验300小时之后,  
NiAl涂覆的Inconel 601材料的表面和截面SEM图像



1. 一种高性能的抗金属灰化腐蚀涂覆金属组合物,其包括(**PQR**), 其中

**P** 是在 (**PQR**) 表面上的氧化物层, **Q** 是在 **P** 与 **R** 之间插入的涂覆金属层, **R** 是基础金属, 其中

**P** 包括氧化铝、氧化铬、氧化硅、莫来石或其混合物,

**Q** 包括 Ni 和 Al, 和至少一种选自 Cr、Si、Mn、Fe、Co、B、C、N、P、Ga、Ge、As、In、Sn、Sb、Pb、Sc、La、Y、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Ru、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 及其混合物的元素, 并且

**R** 选自碳钢、低铬钢、铁素体不锈钢、奥氏体不锈钢、双相不锈钢、因科内尔合金、因科洛依合金、Fe-Ni 基合金、Ni 基合金和 Co 基合金。

2. 根据权利要求 1 的涂覆金属组合物, 其中所述氧化物层 **P** 是氧化铝。

3. 根据权利要求 1 的涂覆金属组合物, 其中所述氧化物层 **P** 为约 1nm~约 100  $\mu\text{m}$  厚。

4. 根据权利要求 1 的涂覆金属组合物, 其中所述涂覆金属层 **Q** 包括小于约 12wt%的铁。

5. 根据权利要求 1 的涂覆金属组合物, 其中所述涂覆金属层 **Q** 包括小于约 3 体积%的孔隙度。

6. 根据权利要求 5 的涂覆金属组合物, 其中所述涂覆金属层 **Q** 包括小于约 1 体积%的孔隙度。

7. 根据权利要求4的涂覆金属组合物,其中所述涂覆金属层 **Q** 包括约 4wt%~约 70wt%的铝。

8. 根据权利要求7的涂覆金属组合物,所述涂覆金属层 **Q** 是 NiAl。

9. 根据权利要求8的涂覆金属组合物,其中所述涂覆金属层 **Q** 包括约 17wt%~约 39wt%的铝,和约 61wt%~约 83wt%的镍。

10. 根据权利要求9的涂覆金属组合物,其中所述涂覆金属层 **Q** 为约 1  $\mu\text{m}$ ~约 300  $\mu\text{m}$  厚。

11. 根据权利要求7的涂覆金属组合物,其中所述涂覆金属层 **Q** 是 NiCrAl。

12. 根据权利要求11的涂覆金属组合物,其中所述涂覆金属层 **Q** 包括约 4wt%~约 10wt%的铝、约 15wt%~约 30wt%的铬和约 60wt%~约 81wt%的镍。

13. 根据权利要求12的涂覆金属组合物,其中所述涂覆金属层 **Q** 为约 100  $\mu\text{m}$ ~约 5mm 厚。

14. 根据权利要求1的涂覆金属组合物,其中所述涂覆金属组合物 (**PQR**) 包括暴露于碳过饱和环境的合成气产生加工设备表面。

15. 根据权利要求14的涂覆金属组合物,其中所述合成气产生加工设备选自反应器、气体/气体热交换器以及工艺配管和管道。

16. 一种防止暴露于碳过饱和环境的金属表面金属灰化腐蚀的方法,其包括高性能的涂覆金属组合物 (**PQR**), 其中

**P** 是在 (**PQR**) 表面上的氧化物层, **Q** 是在 **P** 与 **R** 之间插入的涂

覆金属层，**R** 是基础金属，其中

**P** 包括氧化铝、氧化铬、氧化硅、莫来石或其混合物，

**Q** 包括 Ni 和 Al，和至少一种选自 Cr、Si、Mn、Fe、Co、B、C、N、P、Ga、Ge、As、In、Sn、Sb、Pb、Sc、La、Y、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Ru、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 及其混合物的元素，并且

**R** 选自碳钢、低铬钢、铁素体不锈钢、奥氏体不锈钢、双相不锈钢、因科内尔合金、因科洛依合金、Fe-Ni 基合金、Ni 基合金和 Co 基合金；

其中所述的方法包括向所述金属表面提供 (**PQR**) 的步骤。

17. 根据权利要求 16 的方法，其中所述氧化物层 **P** 是氧化铝。

18. 根据权利要求 16 的方法，其中所述氧化物层 **P** 为约 1nm~约 100  $\mu\text{m}$  厚。

19. 根据权利要求 16 的方法，其中，在所述涂覆金属组合物使用期间或之前，通过将所述涂覆金属组合物暴露于碳过饱和的低氧分压环境，或者暴露于受控的低氧分压环境，原位形成所述氧化物层 **P**。

20. 根据权利要求 19 的方法，其中所述碳过饱和的低氧分压环境是在约 350°C~约 1200°C 的温度下的气态 50CO:50H<sub>2</sub> 混合物，暴露时间为约 1 小时~约 500 小时。

21. 根据权利要求 20 的方法，其中所述碳过饱和的低氧分压环境还包括选自 CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、He、Ar、烃及其混合物的气体。

22. 根据权利要求 19 的方法，其中所述受控的低氧分压环境是在约 350°C~约 1200°C 温度下的气态 H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub> 混合物或气态 CO<sub>2</sub>:CO 混合物，接触时间为约 1 小时~约 500 小时。

23. 根据权利要求 22 的方法, 其中所述受控的低氧分压环境还包括选自  $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$ 、烃及其混合物的气体。

24. 根据权利要求 16 的方法, 其中所述涂覆金属层  $Q$  包括小于约 12wt% 的铁。

25. 根据权利要求 16 的方法, 其中所述涂覆金属层  $Q$  包括小于约 3 体积%的孔隙度。

26. 根据权利要求 25 的方法, 其中所述涂覆金属层  $Q$  包括小于约 1 体积%的孔隙度。

27. 根据权利要求 24 的方法, 其中所述涂覆金属层  $Q$  包括约 4wt%~约 70wt% 的铝。

28. 根据权利要求 27 的方法, 其中所述涂覆金属层  $Q$  是  $\text{NiAl}$ 。

29. 根据权利要求 28 的方法, 其中所述涂覆金属层  $Q$  包括约 17wt%~约 39wt% 的铝, 和约 61wt%~约 83wt% 的镍。

30. 根据权利要求 29 的方法, 其中所述涂覆金属层  $Q$  为约  $1\ \mu\text{m}$ ~约  $300\ \mu\text{m}$  厚。

31. 根据权利要求 30 的方法, 其中所述向金属表面提供 ( $PQR$ ) 的步骤包括选自如下的步骤:

- a) 由所述高性能涂覆金属组合物 ( $PQR$ ) 构造所述金属表面,
- b) 在所述基础金属层  $R$  上共挤压所述金属层  $Q$ ,
- c) 在所述基础金属层  $R$  上涂覆所述金属层  $Q$ , 和
- d) 步骤 a)、b) 和 c) 的组合。

32. 根据权利要求 31 的方法, 其中所述涂覆步骤 c)选自 CVD、MOCVD、PVD、浆料涂覆和固渗。

33. 根据权利要求 32 的方法, 其还包括后热处理或激光熔融所述金属层(**Q**)的步骤。

34. 根据权利要求 27 的方法, 其中所述涂覆金属层 **Q** 是 NiCrAl。

35. 根据权利要求 34 的方法, 其中所述涂覆金属层 **Q** 包括约 4wt%~约 10wt%的铝、约 15wt%~约 30wt%的铬和约 60wt%~约 81wt%的镍。

36. 根据权利要求 35 的方法, 其中所述涂覆金属层 **Q** 为约 100  $\mu\text{m}$ ~约 5mm 厚。

37. 根据权利要求 36 的方法, 其中所述向金属表面提供 (**PQR**) 的步骤包括选自如下的步骤:

- a) 由所述高性能涂覆金属组合物 (**PQR**) 构造所述金属表面,
- b) 在所述基础金属层 **R** 上共挤压所述金属层 **Q**,
- c) 在所述基础金属层 **R** 上涂覆所述金属层 **Q**, 和
- d) 步骤 a)、b)和 c)的组合。

38. 根据权利要求 37 的方法, 其中所述涂覆步骤 c)是粉末等离子体焊接。

39. 根据权利要求 38 的方法, 其还包括后热处理或激光熔融所述金属层(**Q**)的步骤。

40. 根据权利要求 16 的方法, 其中所述涂覆金属组合物 (**PQR**)

包括暴露于碳过饱和环境的合成气产生加工设备表面。

41. 根据权利要求 40 的方法，其中所述合成气产生加工设备选自反应器、气体/气体热交换器以及工艺配管和管道。

## 具有改进的抗金属灰化腐蚀性的高性能涂覆材料

### 发明领域

本发明涉及合成气产生工艺中所使用材料的领域。更特别地，本发明涉及暴露于腐蚀性反应物和碳过饱和环境中的材料。更特别地，本发明涉及涂覆材料组合物和方法，它们用于控制暴露于高碳活性和相对低氧活性的反应器体系、气体/气体热交换器体系和合成气工艺配管以及管道设备的金属灰化腐蚀。

### 发明背景

最丰富的矿物燃料之一是天然气，其主要是甲烷。在包括将甲烷转化为高价值产品（例如液态烃）、化学制品（例如乙烯）或产生电能的高温工艺中，通常遇到包括非常高碳活性和相对低氧活性的环境条件。在许多其他的合成气产生过程中也可能遇到类似的环境。在许多合成气产生过程中，例如将甲烷转化为合成气，将焦炭转化为合成气，将煤转化为合成气，将重油和沥青转化为合成气，都会遇到具有高碳活性和相对低氧活性的环境。在这种过程中使用的高温反应器材料、热交换器材料、合成气工艺配管和管道材料，在使用中由于被称为金属灰化的非常攻击性形式的腐蚀而劣化。金属灰化是在 350~10500 °C 范围的温度下，以及在具有相对低（约  $10^{-10}$ ~ $10^{-20}$  个大气压下）氧分压的碳过饱和（碳活性>1）环境下，Fe、Ni 和 Co 基合金经历的一种有害形式的高温腐蚀。这种形式的腐蚀特征在于体相金属瓦解为粉末或粉尘。现在可商购获得的大多数合金由于这种腐蚀过程而劣化。

尽管许多高温合金设计为在低氧分压环境中原位形成氧化铬（ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ）表面膜，但在氧存在的情况下，在高温下（即，>1000°C）氧化铬反应形成  $\text{CrO}_3$ ，它是蒸气并且蒸发导致铬损耗的合金。铬损耗的合金不能形成保护性氧化铬膜，因此碳从高度减少的富碳环境（具

有大于 1 的碳活性) 进入该合金。这导致金属灰化腐蚀。

铝和硅是强氧化物形成物, 能加入到高温合金中通过原位形成氧化铝和二氧化硅表面膜改进抗腐蚀性。然而, 过量加入这些期望用于优异的抗腐蚀性的元素, 通常导致在合金使用的高温下的差机械强度。因此, 含过量铝和硅的合金不能用于构造合成气产生过程中的构件。

在文献中公开的用于控制金属灰化腐蚀的方法包括使用气态抑制剂, 例如  $H_2S$ 。通过  $H_2S$  抑制具有两个缺点。一个是  $H_2S$  往往使烃转化过程使用的大多数催化剂中毒。其次, 必须从出口气流中除去  $H_2S$ , 这实质上增加了操作成本。

Ramanarayanan 等人的美国专利 6,692,838 公开了抗金属灰化的组合物和用于防止暴露于碳过饱和环境的金属表面金属灰化的方法。该组合物包括(a)合金和(b)合金上的保护性的氧化物涂层。该合金包括合金金属和基础金属, 其中该合金金属包括铬和锰的混合物, 该基础金属包括铁、镍和钴。美国专利 6,692,838 的全部内容引入此处作为参考。

Ramanarayanan 等人的美国专利 6,737,175 公开了抗金属灰化的合金组合物, 以及用于抑制暴露于过饱和碳环境的金属表面金属灰化腐蚀的方法。该方法包括构造铜基合金表面, 或用铜基合金涂覆表面。美国专利 6,737,175 的全部内容引入此处作为参考。

Chun 等人于 2005 年 5 月 10 日提交的美国专利申请 11/126,007 也公开了用于防止暴露于碳过饱和环境的金属表面金属灰化的合金组合物和方法。该合金组合物包括合金 (**PQR**) 和在合金 (**PQR**) 表面上的多层 (至少三层) 氧化膜, 其中该合金 (**PQR**) 包括选自 Fe、Ni、Co 及其混合物的金属 (**P**), 包括 Cr、Mn 和包括 Al、Si 或 Al/Si 的合金金属 (**Q**), 以及合金元素 (**R**)。该多层氧化膜在碳过饱和的金属

灰化环境中于合金组合物使用期间原位形成。美国专利申请 11/126,007 的全部内容引入此处作为参考。

需要一种新的能抗金属灰化腐蚀的合金和表面涂覆材料。更具体地，需要一种先进的涂覆材料组合物，其中该涂覆金属在低氧分压（约  $10^{-10}$ ~约  $10^{-20}$  个大气压）和碳过饱和（碳活性 $>1$ ）的环境下能抗金属灰化腐蚀，而且包括向涂覆材料提供需要的耐高温强度及其他性能，例如抗蠕变强度和韧度的基础金属。如此先进的涂覆材料组合物应该能够形成外部保护性氧化物层，以通过用作碳进入的扩散阻挡层而阻止碳迁移。

#### 发明内容

根据本发明的公开，有利的高性能抗金属灰化腐蚀的涂覆材料组合物包括：**(PQR)**，其中 **P** 是在 **(PQR)** 表面上的氧化物层，**Q** 是在 **P** 与 **R** 之间插入的涂覆金属层，**R** 是基础金属层，其中 **P** 包括氧化铝、氧化铬、氧化硅、莫来石或其混合物，**Q** 包括 Ni 和 Al，以及至少一种选自 Cr、Si、Mn、Fe、Co、B、C、N、P、Ga、Ge、As、In、Sn、Sb、Pb、Sc、La、Y、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Ru、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 及其混合物的元素，**R** 选自碳钢、低铬钢、铁素体不锈钢、奥氏体不锈钢、双相不锈钢、因科内尔合金（Inconel alloy）、因科洛依合金（Incoloy alloy）、Fe-Ni 基合金、Ni 基合金和 Co 基合金。

本发明公开另一方面涉及一种有利的防止暴露于碳过饱和环境的金属表面金属灰化腐蚀的方法，该方法包括高性能的涂覆金属组合物 **(PQR)**，其中 **P** 是在 **(PQR)** 表面上的氧化物层，**Q** 是在 **P** 与 **R** 之间插入的涂覆金属层，**R** 是基础金属层，其中 **P** 包括氧化铝、氧化铬、氧化硅、莫来石或其混合物，**Q** 包括 Ni 和 Al，以及至少一种选自 Cr、Si、Mn、Fe、Co、B、C、N、P、Ga、Ge、As、In、Sn、Sb、Pb、Sc、La、Y、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Ru、Rh、Ir、Pd、

Pt、Cu、Ag、Au 及其混合物的元素，**R** 选自碳钢、低铬钢、铁素体不锈钢、奥氏体不锈钢、双相不锈钢、因科内尔合金、因科洛依合金、Fe-Ni 基合金、Ni 基合金和 Co 基合金；其中该方法包含给金属表面提供 (**PQR**) 的步骤。

由包含 (**PQR**) 的有利高性能涂覆材料组合物产生了许多优点和因此的用途/应用，其中 **P** 是在 (**PQR**) 表面上的氧化物层，**Q** 是位于 **P** 与 **R** 之间的涂覆金属层，**R** 是此处公开的基础金属层。

例如，在本发明公开的示例性实施方式中，包括 (**PQR**) 的高性能涂覆材料组合物，在高温下和具有相对低氧分压的碳过饱和环境中，呈现出改进的抗金属灰化腐蚀性。

在本发明公开另外的示例性实施方式中，包括 (**PQR**) 的高性能涂覆材料组合物呈现形成热力学稳定、生长缓慢、粘着惰性的氧化膜的能力，以作为碳进入的扩散阻挡。

在本发明公开另外的示例性实施方式中，包括 (**PQR**) 的高性能涂覆材料组合物不会使在烃转化过程中使用的大多数催化剂中毒。

在本发明公开另外的示例性实施方式中，包括 (**PQR**) 的高性能涂覆材料组合物产生了表面氧化物膜或层改进的粘着性，这提高了抗散裂强度。

在本发明公开另外的示例性实施方式中，包括 (**PQR**) 的高性能涂覆材料组合物产生了在碳过饱和环境中减少的碳沉积。

在本发明公开另外的示例性实施方式中，当包括 (**PQR**) 的高性能涂覆材料组合物暴露于低氧分压的金属灰化环境时，在其表面上形成氧化物层 (**P**)。

在本发明公开另外的示例性实施方式中，于碳过饱和的环境中使用该合金期间，在包括（**PQR**）的高性能涂覆材料组合物表面上原位形成氧化物层（**P**）。

在本发明公开另外的示例性实施方式中，在使用之前，通过将该合金暴露于碳过饱和的低氧分压环境下或暴露于受控的低氧分压环境下，在包括（**PQR**）的高性能涂覆材料组合物表面上形成氧化物层（**P**）。

在本发明公开另外的示例性实施方式中，在包括（**PQR**）的高性能涂覆材料组合物表面上的涂覆金属层（**Q**）具有低的孔隙度。

包括（**PQR**）的高性能涂覆材料组合物的另一个优点是，如果在碳过饱和的环境中使用该组合物期间，保护性表面氧化物层（**P**）破裂，则保护性表面氧化物层（**P**）会在该裂缝中重新形成以修补该氧化物层，因此在使用期间保护该合金不金属灰化。

公开的包括（**PQR**）的高性能涂覆材料组合物可应用于合成气加工设备中，该设备在使用期间任何时候都与碳过饱和环境相接触，包括反应器、气体/气体热交换器和合成气生产工艺的配管和管道。

为了防护，通过如下方式可以向表面提供公开的包括（**PQR**）的高性能涂覆材料组合物：1)从（**PQR**）构造该设备，2)共挤压 **Q** 和 **R** 以形成该设备的表面，或 3)在 **R** 上涂覆 **Q** 以形成暴露于金属灰化环境的设备表面。

本发明公开的这些及其他优点、特征和属性和包括（**PQR**）的高性能涂覆材料组合物与它们有利的应用和/或用途，从随后的详细说明中，特别当和此处附随的附图一起阅读时，将显而易见。

## 附图简述

为帮助在制造和使用其主题相关领域中的普通技术人员，参见附图，其中：

图 1 是描述本发明用于保护在配管或管道不同位置上的合成气生产工艺设备的高性能表面涂覆材料的示意图。

图 2 描述了在 650℃、50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中反应 160 小时之后，Linde B 抛光的合金上由于碳沉积（金属灰化腐蚀的度量）的质量增加柱状图。

图 3 描述了在 650℃、50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中反应 160 小时之后，未涂覆的 Inconel 601 合金（现有技术）腐蚀面的截面扫描电子显微镜（SEM）图像。

图 4 描述了在 650℃、50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中反应 160 小时之后，为涂覆的 Inconel 693 合金（现有技术）腐蚀面的截面 SEM 图像。

图 5 描述了在 1050℃、50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中试验 300 小时之后，本发明的高性能 NiAl 涂覆的 Inconel 601 材料的 EDXS 线分布。

图 6 描述了在 1050℃、50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中试验 300 小时之后，本发明的高性能 NiAl 涂覆的 Inconel 601 材料的表面和截面 SEM 图像。

图 7 描述了在 1050℃、50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中试验 300 小时之前，本发明高性能 NiCrAl 涂覆的 Inconel 601 材料接近被涂覆表面的 EDXS 线分布。

图 8 描述了在 1050℃、50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中试验 300 小时之后，本发明高性能 NiCrAl 涂覆的 Inconel 601 材料接近被涂覆表面的表面和截面的图像。

图 9 描述了在 1050℃、50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中试验 300 小时之前，本发明高性能 NiCrAl 涂覆的 35/45 合金接近被涂覆表面的 EDXS 线分布。

图 10 描述了在 1050℃、50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中试验 300 小时之后，本发明高性能 NiCrAl 涂覆的 35/45 合金接近被涂覆表面的表面和截面的图像。

图 11 描述了在 650°C、50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中试验 160 小时之后，NiCrAl 涂覆的 Inconel 601 材料（现有技术）接近被涂覆表面的表面和截面图像。

### 具体实施方式

本发明涉及能够形成稳定的氧化铝表面膜的高性能涂覆材料。本发明的高性能抗金属灰化腐蚀的涂覆材料组合物与现有技术的区别在于包括表面氧化物层，位于表面氧化物层一侧上的涂覆金属，和位于与涂覆金属相对的氧化物层侧面的基础金属。更具体地，本发明的涂覆金属与现有技术的区别在于表面氧化物膜或层改进的粘着力，这能提高抗散裂强度。本发明的涂覆金属与现有技术的区别还在于该基础金属改进的粘着力，这能提高涂覆完整性。另外，本发明的涂覆金属相对于现有技术，在碳过饱和的环境中减少了碳沉积。

相对于现有技术用作在暴露于碳过饱和环境的金属表面上防护金属灰化化涂层的合金组合物，本发明的高性能涂覆材料组合物能提供明显的优点。公开的高性能涂覆合金组合物的有利性能和/或特性至少部分地基于在涂覆金属表面上形成的氧化铝膜的结构，这尤其包括改进的抗金属灰化腐蚀性、减少的碳沉积、在烃转化过程中使用的催化剂中毒减少的倾向、原位形成的表面氧化物膜改进的粘着力、改进的抗散裂强度、在使用之前和使用中当暴露于碳过饱和环境时改进的形成容易性。

本发明高性能的抗金属灰化腐蚀的涂覆材料组合物由通式 (**PQR**) 表示。**P** 是包括氧化铝、氧化铬、氧化硅、莫来石及其混合物的氧化物层。**P** 形成该高性能涂覆材料组合物的外表面层，因此该层与碳过饱和的低氧分压环境直接接触。与氧化物层 **P** 邻接的是涂覆金属 **Q**，其包括 Ni 和 Al，和至少一种选自 Cr、Si、Mn、Fe、Co、B、C、N、P、Ga、Ge、As、In、Sn、Sb、Pb、Sc、La、Y、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Ru、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 及其混合物的

元素。位于涂覆金属层 **Q** 相对侧的是基础金属 **R**，其选自碳钢、低铬钢、铁素体不锈钢、奥氏体不锈钢、双相不锈钢、因科内尔合金、因科洛依合金、Fe-Ni 基合金、Ni 基合金和 Co 基合金。

### 外部氧化物层 (**P**)

在碳过饱和环境中使用涂覆材料期间，在涂覆金属 **Q**，表面上原位形成氧化物层 **P**。作为选择，在通过将涂覆材料暴露于碳过饱和的低氧分压环境使用之前，在涂覆金属 **Q**，表面上形成氧化物层 **P**。作为选择，在通过将涂覆材料暴露于受控的低氧分压环境使用之前，在涂覆金属 **Q**，表面上形成氧化物层 **P**。

氧化物层 **P**，是包括氧化铝、氧化铬、氧化硅、莫来石及其混合物的氧化物层，以及可以包含一些由构成涂覆金属 **Q** 和基础金属 **R** 的元素形成的杂质氧化物。优选的氧化物层 **P** 是氧化铝。氧化物层 **P** 的厚度范围为从至少约 1nm 到约 100  $\mu\text{m}$ ，优选为从至少约 10nm 到约 50  $\mu\text{m}$ ，更优选为从至少约 100nm 到约 10  $\mu\text{m}$ 。

通过将涂覆材料暴露于金属灰化环境，在涂覆金属表面上形成本发明描述的在涂覆金属 **Q** 表面上的氧化物层 **P**。金属灰化环境的非限制实例是气态的 50CO:50H<sub>2</sub> 混合物。金属灰化环境还可以包含其他的气体诸如 CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、He、Ar 和烃，并能够在涂覆金属 **Q** 上形成稳定的包括氧化铝、氧化铬、氧化硅、莫来石及其混合物的氧化物层 **P**。因此，在合金使用期间或之前，在与它暴露于金属灰化环境类似的反应条件下，形成保护性氧化物层。金属灰化环境优选的温度范围为约 350℃~约 1200℃，优选约 550℃~约 1200℃。典型的暴露时间范围约 1 小时~约 500 小时，优选约 1 小时~约 300 小时，更优选约 1 小时~约 100 小时。

在涂覆金属表面上，通过将涂覆材料暴露于受控的低氧分压环境，也可以在涂覆金属 **Q** 表面上形成本发明描述的氧化物层 **P**。受控的低

氧分压环境的非限制实例是气态的  $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2$  混合物和气态的  $\text{CO}_2:\text{CO}$  混合物。控制的低氧分压环境还可以包括其他的气体例如  $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$  和烃，并能够在涂覆金属 **Q** 上形成稳定的包括氧化铝、氧化铬、氧化硅、莫来石及其混合物的氧化物层 **P**。因此，在金属灰化环境中使用合金之前，形成保护性氧化物层。该受控的低氧分压环境优选的温度范围为约  $350^\circ\text{C}$ ~约  $1200^\circ\text{C}$ ，优选约  $550^\circ\text{C}$ ~约  $1200^\circ\text{C}$ 。典型的暴露时间范围约 1 小时~约 500 小时，优选约 1 小时~约 300 小时，更优选约 1 小时~约 100 小时。

### 涂覆金属层 (**Q**)

涂覆金属 **Q** 包括 Ni 和 Al，和至少一种选自 Cr、Si、Mn、Fe、Co、B、C、N、P、Ga、Ge、As、In、Sn、Sb、Pb、Sc、La、Y、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Ru、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 及其混合物的元素。相对于现有技术用作在暴露于碳过饱和环境金属表面上防护金属灰化化涂层的合金组合物，本发明公开的涂覆金属组合物能提供明显的优点。作为非限制性实例，合金元素例如 Sc、La、Y 和 Ce，提供原位形成的表面氧化物膜改进的粘着力，这有助于增强抗散裂强度。合金元素诸如 Ga、Ge、As、In、Sn、Sb、Pb、Pd、Pt、Cu、Ag 和 Au，提供减少的碳沉积，因为这些元素对于表面碳转移反应是非催化的。

该涂覆金属层 **Q** 包括约 4wt%~约 70wt%的铝，优选约 4wt%~约 50wt%的铝，更优选约 4wt%~约 30wt%的铝。在一个优选实施方案中，涂覆金属层 **Q** 在涂覆金属 **Q** 中包括的铁比在基础金属 **R** 中包括的铁少。该涂覆金属 **Q** 包括小于约 12wt%的铁，优选小于约 10wt%的铁，更优选小于约 8wt%的铁。包括远大于 12wt%铁的涂覆金属 **Q**，在碳过饱和的低氧分压环境中导致差的抗金属灰化腐蚀性。作为涂覆金属层组分的 Ni 也可以减少灰化腐蚀速率，因为它的灰化腐蚀速率比纯铁低大约一个数量级。

本发明的涂覆金属具有低的孔隙度，这有助于其在碳过饱和环境中改进的抗碳沉积性。涂覆金属层 **Q** 包括小于约 8 体积%的孔隙度，优选小于约 3 体积%的孔隙度，更优选小于约 2 体积%的孔隙度，并且甚至更优选小于 1 体积%的孔隙度。在该涂覆金属层中过量的孔隙度在金属灰化环境中作为通道将腐蚀性气体传输到涂覆金属和基础金属表面。碳传输引发该涂覆金属层中的碳沉淀和在涂覆/基础金属界面处涂覆金属的分层。因此，实现包含最小孔隙度的涂覆金属层是有利的。

低孔隙度的涂覆金属层能通过涂覆法诸如 CVD、MOCVD、PVD、浆料涂覆、固渗、堆焊和等离子体粉末焊接形成。该涂覆金属层可以后退火，或激光熔融，以实现高密度的涂层。相反，常规的热喷涂法，诸如等离子体、HVOF 和爆炸喷枪通常得到孔隙度较高的涂覆金属层。常规的热喷涂层通过如下方法制造，其中通过碰撞将熔化的或软化的颗粒施加到基质上。该涂层通常包含透镜状或薄层状的晶粒结构，该结构由迅速固化的小熔滴，在高速下撞击冷表面而变平得到。实际上不可能保证所有颗粒是精确的相同尺寸，不可能实现相同的温度和速度。因此，在热喷涂过程期间，单个颗粒对碰撞条件的变化导致非均匀结构的包括过量孔隙度的金属陶瓷层。

本发明高性能涂覆材料组合物的两个优选实施方案包括涂层金属 **Q**，其包括或者(1)Ni 和 Al，或者(2)Ni、Al 和 Cr。涂覆金属组合物，NiAl，是被称为β相的金属间相。通过如下方法，诸如 CVD、MOCVD、PVD、浆料涂覆和固渗将β-NiAl 涂层施加到基础金属 **R**。β-NiAl 的厚度范围为约 1~约 300 μm，优选约 1~约 200 μm，更优选约 1~约 100 μm。该涂覆金属组合物 NiAl 包括约 17wt%~约 39wt%的铝，和约 61wt%~约 83wt%的镍。优选地，该涂覆金属组合物 NiAl 包括约 18wt%的铝和约 82wt%的镍。该涂覆金属组合物 NiCrAl，可以通过堆焊方法诸如等离子体粉末焊接施加到基础金属 **R**。NiCrAl 的厚度范围为约 100 μm~约 5mm，优选约 100 μm~约 4mm，更优选约 100 μm~约 3mm。该涂覆金属组合物 NiCrAl 包括约 4wt%~约 10wt%的铝，约 15wt%~约 30wt%

的铬和约 60wt%~约 81wt%的镍。优选地，涂覆金属 **Q** 包括约 6wt%的铝，约 25wt%的铬和约 69wt%的镍。

### 基础金属 (**R**)

基础金属 **R** 选自碳钢、低铬钢、铁素体不锈钢、奥氏体不锈钢、双相不锈钢、因科内尔合金、因科洛依合金、Fe-Ni 基合金、Ni 基合金和 Co 基合金。基础金属 **R** 也可以是任何可商业获得的用于构造合成气制造加工设备的合金。用于本发明的非限制性的基础金属 **R**，提供在表 1 中。这些基础金属适于制造抗金属灰化腐蚀的有利高性能涂覆材料 (**PQR**)。

表 1:

| 基础金属, <b>R</b> | 合金   | UNS No. | 合金组成 (wt %)                                                                              |
|----------------|------|---------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 碳钢             | 1018 | G10180  | 余量的 Fe, 0.6~0.9 的 Mn, 0.14~0.20 的 C                                                      |
|                | 4130 | G41300  | 余量的 Fe, 0.35~0.60 的 Mn, 0.80~1.15 的 Cr, 0.27~0.34 的 C                                    |
| 低铬钢            | T11  | K11562  | 余量的 Fe: 1.25 的 Cr:0.5 的 Mo, 0.5 的 Si, 0.3 的 Mn, 0.15 的 C, 0.045 的 P, 0.045 的 S           |
|                | T22  | K21590  | 余量的 Fe:2.25 的 Cr:1.0 的 Mo, 0.5 的 Si, 0.3 的 Mn, 0.15 的 C, 0.035 的 P, 0.035 的 S            |
|                | T5   | S50100  | 余量的 Fe:5 的 Cr:0.5 的 Mo, 0.5 的 Si, 0.3 的 Mn, 0.15 的 C, 0.04 的 P, 0.03 的 S                 |
|                | T9   | J82090  | 余量的 Fe:9 的 Cr:1.0 的 Si, 0.35 的 Mn, 0.02 的 C, 0.04 的 P, 0.045 的 S                         |
| 铁素体不锈钢         | 409  | S40900  | 余量的 Fe: 10.5 的 Cr:1.0 的 Si, 1.0 的 Mn, 0.5 的 Ni, 0.5 的 Ti, 0.08 的 C, 0.045 的 P, 0.045 的 S |
|                | 410  | S41000  | 余量的 Fe: 11.5 的 Cr:0.15 的 C, 0.045 的 P, 0.03 的 S                                          |

|        |               |        |                                                                                                      |
|--------|---------------|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|        | 430           | S43000 | 余量的 Fe:16.0 的 Cr:1.0 的 Si, 1.0 的 Mn, 0.12 的 C, 0.045 的 P, 0.03 的 S                                   |
| 奥氏体不锈钢 | 304           | S30400 | 余量的 Fe: 8 的 Ni:18 的 Cr:2.0 的 Mn, 0.75 的 Si, 0.08 的 C, 0.04 的 P, 0.03 的 S                             |
|        | 310           | S31000 | 余量的 Fe:19 的 Ni:24 的 Cr:2.0 的 Mn, 1.5 的 Si, 0.75 的 Mo, 0.25 的 C, 0.045 的 P, 0.03 的 S                  |
|        | 253MA         | S30815 | 余量的 Fe: 11 的 Ni:21 的 Cr:1.7 的 Si, 0.04 的 Ce, 0.17 的 N, 0.08 的 C                                      |
|        | RA85H         | S30615 | 余量的 Fe: 14.5 的 Ni: 18.5 的 Cr:3.5 的 Si: 1.0 的 Al, 0.2 的 C                                             |
| 双相不锈钢  | 2205          | S32205 | 余量的 Fe:4.5 的 Ni:22 的 Cr:2.0 的 Mn, 1.0 的 Si, 3.0 的 Mo, 0.03 的 C, 0.14 的 N, 0.03 的 P, 0.02 的 S         |
|        | 2507          | S32507 | 余量的 Fe:6 的 Ni:24 的 Cr:1.2 的 Mn, 0.8 的 Si, 3.0 的 Mo, 0.5 的 Cu, 0.03 的 C, 0.2 的 N, 0.035 的 P, 0.02 的 S |
| 因科内尔合金 | Inconel 600   | N06600 | 余量的 Ni:8.0 的 Fe:25.5 的 Cr, 0.08                                                                      |
|        | Inconel 601   | N06601 | 余量的 Ni:14.4 的 Fe:23.0 的 Cr:0.3 的 Mn:1.4 的 Al, 0.5 的 Si, 0.1 的 C                                      |
|        | Inconel 602CA | N/A    | 余量的 Ni:9.5 的 Fe:25.0 的 Cr:2.2 的 Al, 0.18 的 C                                                         |
|        | Inconel 690   | N06690 | 余量的 Ni:9.0 的 Fe:29.0 的 Cr:0.3 的 Mn:1.4 的 Al, 0.5 的 Si, 0.1 的 C                                       |
|        | Inconel 693   | N06693 | 余量的 Ni:4.0 的 Fe:29.0 的 Cr:3.1 的 Al                                                                   |
|        | Inconel MA754 | N/A    | 余量的 Ni:9.0 的 Fe:29.0 的 Cr:0.3 的 Mn:1.4 的 Al, 0.5 的 Si, 0.1 的 C                                       |
| 因科洛依合金 | Incoloy 800H  | N08810 | 余量的 Fe:33.0 的 Ni:21.0 的 Cr:0.8 的 Mn:0.5 的 Al:0.4 的 Si:0.5 的 Ti: 0.07 的 C                             |

|           |                          |        |                                                                                           |
|-----------|--------------------------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
|           | Incoloy 825              | N08825 | 余量的 Ni:30.0 的 Fe:21.5 的 Cr:3.0 的 Mo:2.2 的 Cu:0.03 的 C                                     |
| Fe-Ni 基合金 | KHR-45A<br>(35/45 Alloy) | N/A    | 余量的 Fe:43.6 的 Ni:32.1 的 Cr: 1.0 的 Mn: 1.7 的 Si:0.9 的 Nb:0.1 的 Ti: 0.4 的 C                 |
| Ni 基合金    | Haynes214                | N07214 | 余量的 Ni:3.0 的 Fe:2.0 的 Co:16.0 的 Cr:0.5 的 Mn:4.5 的 Al:0.2 的 Si: 0.5 的 Mo:0.5 的 Ti:0.05 的 C |
| Co 基合金    | Haynes 188               | R30188 | 余量的 Co:22.0 的 Ni:22.0 的 Cr:3.0 的 Fe:14.0 的 W:0.04 的 La: 0.1 的 C                           |
|           | MP35N                    | R30035 | 余量的 Co:35.0 的 Ni:20.0 的 Cr:10.0 的 Mo                                                      |

### 高性能涂覆组合物的形成方法和应用

本发明还公开了一种用于防止暴露于碳过饱和环境的金属表面金属灰化化的方法。该方法能够给金属表面提供高性能涂覆材料组合物，其中该材料组合物包括：(**PQR**)，其中 **P** 是在 (**PQR**) 表面上的氧化物层，**Q** 是位于 **P** 与 **R** 之间的涂覆金属层，**R** 是基础金属层，其中 **P** 包括氧化铝、氧化铬、氧化硅、莫来石或其混合物，**Q** 包括 Ni 和 Al，和至少一种选自 Cr、Si、Mn、Fe、Co、B、C、N、P、Ga、Ge、As、In、Sn、Sb、Pb、Sc、La、Y、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Ru、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 及其混合物的元素，**R** 选自碳钢、低铬钢、铁素体不锈钢、奥氏体不锈钢、双相不锈钢、因科内尔合金、因科洛依合金、Fe-Ni 基合金、Ni 基合金和 Co 基合金。

在 350~1050℃ 的温度下，在碳过饱和（碳活性>1）且具有相对低氧分压（约  $10^{-10}$ ~约  $10^{-20}$  个大气压）的环境中，待保护的金属表面可以由高性能的涂覆材料构造，可以与该涂覆材料共挤压，可以用该涂覆材料涂覆，或者以该三种方式的组合。在本发明一个用于提供高性能涂覆材料组合物 (**PQR**) 的实施方式中，通过由涂覆金属层 **Q** 和基础金属层 **R** 构造工艺设备，形成该组合物。在本发明用于提供高性能涂覆材料组合物 (**PQR**) 的另一实施方式中，通过使用为本领域普通

技术人员熟知的钢共挤压技术，共挤压涂覆金属层 **Q** 和基础金属层 **R**，形成该组合物。在本发明又一个用于提供高性能涂覆材料组合物 (**PQR**) 的实施方式中，通过使用本领域普通技术人员熟知的涂覆技术，用涂覆金属 **Q** 涂覆基础金属 **R** 的表面，从对金属灰化敏感的工艺设备现有表面形成该组合物。适合于用此处描述的涂覆金属组合物涂覆基础金属 **R** 的示例性涂覆技术，包括但不限于 CVD、MOCVD、PVD、浆料涂覆、固渗、等离子体粉末焊接、热喷涂和溅射。因此，本发明高性能的涂覆材料组合物 (**PQR**) 或者可以由此处描述的高性能涂覆材料组合物构造，或者与此处描述的高性能涂覆材料组合物共挤出，或用此处描述的高性能涂覆材料组合物涂覆。

上述保护性表面氧化物层 **P** 可以在碳过饱和环境中与装置操作期间原位形成。更准确地说，对于形成涂覆金属和基础金属组合 (**QR**) 的三种方法的每一种，该保护性表面氧化物层 **P** 可以在当设备暴露于金属灰化环境使用期间形成（原位形成）。或者，上面描述的保护性表面氧化物层 **P**，可以在设备使用之前，通过将该涂覆金属和基础金属组合 (**QR**) 暴露于碳过饱和环境而形成。一个示例性但非限制性的金属灰化环境是将本发明高性能的涂覆材料暴露于金属灰尘环境，诸如 50CO:50H<sub>2</sub> 混合物。作为选择，上述保护性表面氧化物层 **P**，可以在设备使用之前，通过将该涂覆金属和基础金属组合 (**QR**) 暴露于受控的低氧分压环境而形成。受控的低氧分压环境的非限制性实例是将本发明的高性能涂覆材料暴露于气态的 H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub> 混合物或气态的 CO<sub>2</sub>:CO 混合物。优选的温度范围为约 350℃~约 1200℃，优选约 550℃~约 1200℃。典型的暴露时间范围为约 1 小时~约 300 小时，优选约 1 小时~约 100 小时。因此，该保护性氧化物涂层 **P**，可以在合金暴露于金属灰化环境的反应条件下的合金使用期间或者之前形成。

可以利用本发明描述的本发明高性能的涂覆材料组合物 (**PQR**) 构造暴露于金属灰化环境的设备表面。图 1 示意性地示例了用于合成气产生加工设备的涂覆材料 (**PQR**) 的用途。作为非限制性的实例，

取决于对抗金属灰化腐蚀性的需要，可以涂覆在合成气工艺配管或管道的内部直径、外部直径或内外直径上。受益于本发明高性能涂覆材料的合成气加工设备表面包括，在使用期间任何时候与碳过饱和环境相接触的设备和反应器体系。这些设备和反应器体系包括但不限于反应器、气体/气体热交换器和合成气生产工艺配管和管道。

本申请人试图公开所有可以合理预期的该公开主题的实施方式和应用。然而，不可预见的、非实质性的改变仍然是本发明的等价物。尽管本发明已经结合其具体的、示例性的实施方式进行了描述，但很明显在没有背离本发明公开精神或范围的情况下，根据上文的描述，许多变化、修饰和改变对于本领域的普通技术人员而言是显而易见的。因此，本发明的公开意欲包括上述详细说明的所有这些变化、修饰和改变。

下面的实施例说明本发明及其优点，而不是限制本发明的范围。

### 试验方法

通过标准的能量色散 X 光谱仪 (EDXS) 分析测定在材料 (*PQR*) 中元素的重量百分比。对于可商业获得的合金 (Inconel 601 和 Inconel 693)，从合金片材制备 0.5 英寸×0.25 英寸×0.06 英寸的矩形样品。通过固渗方法制备  $\beta$ -NiAl 涂覆的 Inconel 601 样品。基础金属 Inconel 601 在铝化固渗过程之前经受铬化处理。在大约 800℃ 下进行扩散反应以在基础金属 Inconel 601 的表面上形成  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 相。随后在 1079℃ 下进行热处理，以使低熔点的  $\delta$  相转化为  $\beta$ -NiAl 相，其中铝含量范围为约 17~约 39wt%。通过等离子体粉末焊接方法，制备 NiCrAl 涂覆的 Inconel 601 和 NiCrAl 涂覆的合金 35/45 样品。作为比较例，通过空气等离子体喷雾、常规的热喷涂方法制备 NiCrAl 涂覆的 Inconel 601 样品。从样品中切割 0.5 英寸×0.25 英寸的矩形试样。抛光该样品表面至 600 细粒光洁度或 Linde B (0.05 微米氧化铝粉末) 光洁度，并在丙酮中清洁。在 550℃~1050℃ 试验温度下，通过使样品暴露于 50CO-50H<sub>2</sub> (体

积%)的环境中直至 300 小时,研究各种合金样品的腐蚀动力学。使用 Cahn 1000 电平衡测量样品的碳增量。碳增量是金属灰化腐蚀的指标。同样使用扫描电子显微镜 (SEM) 检验样品的表面和截面。

### 实施例

#### 实施例 1

按照上面描述的试验方法,测试以下的合金样品: Inconel 601 (现有技术)、Inconel 693 (现有技术)、 $\beta$ -NiAl 涂覆的 Inconel 601、NiCrAl 涂覆的 Inconel 601 和 NiCrAl 涂覆的 35/45 合金。重量测量的结果显示于图 2 中。图 2 描述了在 50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中,于 650°C 下反应 160 小时之后,在 Linde B 抛光的合金上碳沉积引起的质量增加(金属灰化腐蚀的度量)。在金属灰化暴露之后,覆盖有碳的样品表面总是伴随着金属灰化腐蚀。可商业获得的现有技术合金(Inconel 601 和 Inconel 693)表面上测量出明显量的碳沉积。相反,在本发明涂覆材料( $\beta$ -NiAl 涂覆的 Inconel 601、NiCrAl 涂覆的 Inconel 601 和 NiCrAl 涂覆的 35/45 合金)上测量出可忽略的或最小量的碳沉积。

通过对腐蚀面进行截面 SEM 检查进一步研究金属灰化腐蚀的敏感性。在图 3 中的截面 SEM 图象显示出,在 50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中,于 650°C 下反应 160 小时之后,现有技术的 Inconel 601 合金呈现特征性的凹坑表面形态。在该凹坑中可以看见在碳沉积中的金属粉末。该凹坑直径约 120  $\mu\text{m}$ ,深度约 20  $\mu\text{m}$ 。在图 4 中的截面 SEM 图象显示出,在 50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中,于 650°C 下反应 160 小时之后,现有技术的 Inconel 693 合金呈现特征性的凹坑表面形态。在该凹坑中可以看见在碳沉积中的金属粉末。该凹坑直径约 12  $\mu\text{m}$ ,深度约 8  $\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 2

按照上面描述的试验方法,在 50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中,于 1050 °C 下测试  $\beta$ -NiAl 涂覆的 Inconel 601 合金 300 小时。图 5 描述了在试验之后接近涂覆材料表面的 EDXS 线分布。以 wt% 表示的各种元素浓度

(镍、铝、铬和铁)，作为距涂层表面距离的函数，进行绘图。图 5 描述了在 50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中，在 1050℃ 下试验 300 小时之后，本发明高性能涂覆材料 (**PQR**) 的浓度分布。氧化物层 **P** 由氧化铝组成。氧化铝层的厚度为约 5 μm。涂层金属 **Q** 是 β-NiAl，其中铝含量为约 18wt%。β-NiAl 层的厚度为约 55 μm。在涂层金属 **Q** 中，铁含量为约 9.8wt%。同样在 β-NiAl/Inconel 601 界面处观察到约 6 μm 厚的富铬层。基础金属 **R** 是 Inconel 601。

图 6 是相同样品 (β-NiAl 涂覆的 Inconel 601) 在 50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中，于 1050℃ 下试验 300 小时之后，表面和截面的 SEM 图象。在图 6 中描述的是氧化铝层、涂覆金属 (NiAl) 层和基础金属 (Inconel 601)。

### 实施例 3

按照上面描述的试验方法，在 50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中，于 1050℃ 下测试 NiCrAl 涂覆的 Inconel 601 达 300 小时。图 7 描述了在试验之前接近涂覆材料表面处的 EDXS 线分布。以 wt% 表示的各种元素浓度 (镍、铝、铬和铁)，作为距涂层表面距离的函数，进行绘图。涂覆金属 **Q** 是 NiCrAl，包括约 6wt% 的铝、约 24wt% 的铬、约 68wt% 的镍和约 2wt% 的铁。涂覆金属 NiCrAl 的厚度为约 2.1 毫米。基础金属 **R** 是 Inconel 601。图 8 是相同样品在 50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中，于 1050℃ 下试验 300 小时之后的表面和截面的 SEM 图象。该氧化物层包括约 3 μm 厚的氧化铝层和其他氧化物 (包括氧化铬和氧化铝-氧化铬)。

### 实施例 4

按照上面描述的试验方法，在 50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中，于 1050℃ 下测试 NiCrAl 涂覆的 35/45 合金 300 小时。图 9 描述了在试验之前接近涂覆材料表面处的 EDXS 线分布。以 wt% 表示的各种元素浓度 (镍、铝、硅、铬和铁)，作为距涂层表面距离的函数，进行绘图。涂覆金属 **Q** 是 NiCrAl，包括约 5wt% 的铝、约 26wt% 的铬、约 65wt% 的镍、

约 1wt%的硅和约 3wt%的铁。涂覆金属 NiCrAl 的厚度为约 2.6 毫米。该基础金属 *R* 是 35/45 合金。图 10 是相同样品在 50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中，于 1050℃ 下试验 300 小时之后的表面和截面的 SEM 图象。该氧化物层包括约 4 μm 厚的氧化铝层。

#### 实施例 5：高多孔性涂层的比较例

按照上面描述的试验方法，通过空气等离子体喷雾、常规的热喷涂方法制备 NiCrAlY 涂覆的 Inconel 601 样品。使用的 NiCrAlY 粉末是 Praxair NI-278。该涂覆金属包括约 69.2wt%的镍、约 23.2wt%的铬、约 6.9wt%的铝和约 0.7wt%的钇。该涂覆金属 NiCrAlY 的厚度为约 200 μm。空气等离子体喷雾的 NiCrAlY 涂层在固化的微滴间包含许多孔，因此在涂覆金属和基础合金间显示出差的界面粘着力。在 650℃ 下，在 50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中测试 NiCrAlY 涂覆的 Inconel 601 合金 160 小时。图 11 是相同的样品在试验之后的表面和截面的 SEM 图象。在该涂覆金属层中过量的孔隙度，在金属灰化环境中作为通道将腐蚀性气体传输到涂覆金属和基础金属表面。碳迁移导致内部的碳沉积，在涂覆金属层中的膨胀，以及在涂覆/基础金属界面处的涂层金属分层。在该碳沉积中观察到富镍的颗粒，它们是金属灰化腐蚀的特征。

保护在配管或管道不同位置上的合成气生产工艺设备的高性能表面涂覆材料

用于合成气生产工艺设备的示意性涂覆材料

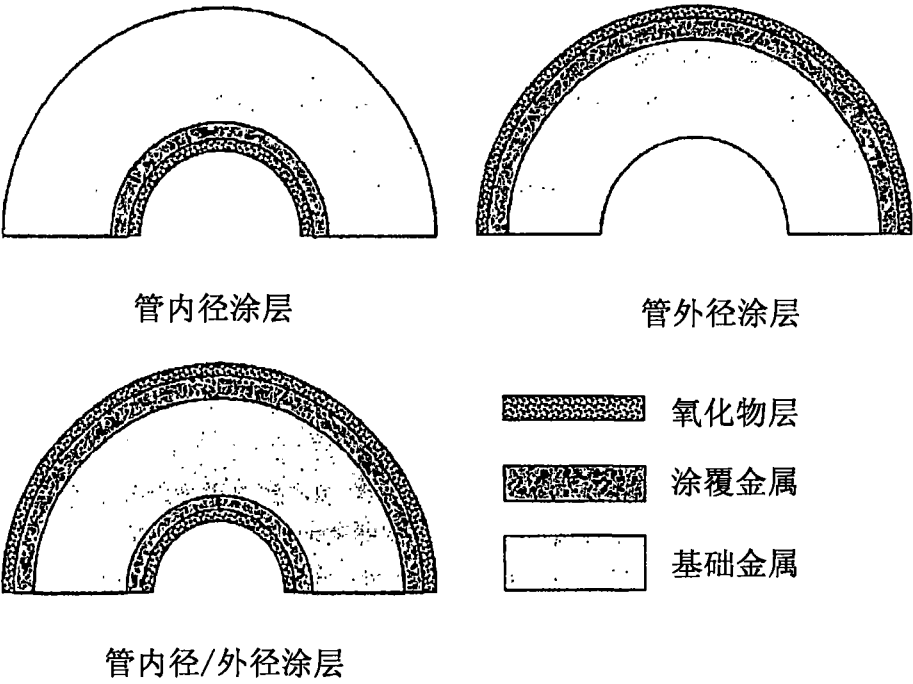


图1

在650℃、50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中反应160小时之后，  
Linde B抛光的合金上由于碳沉积的质量增加

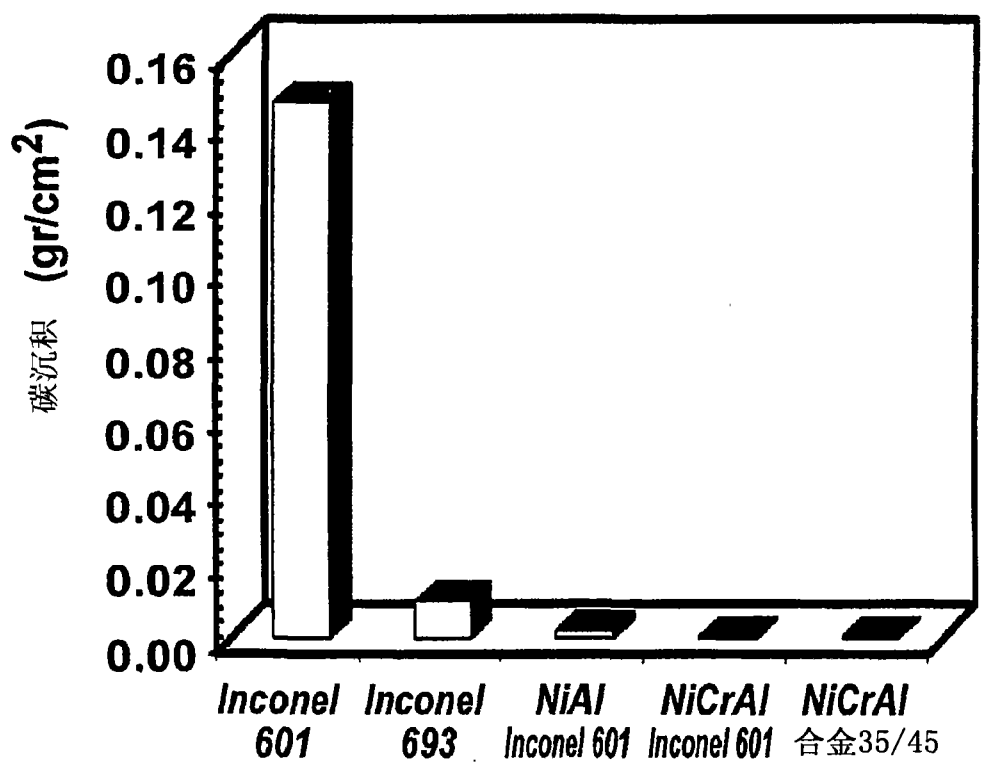
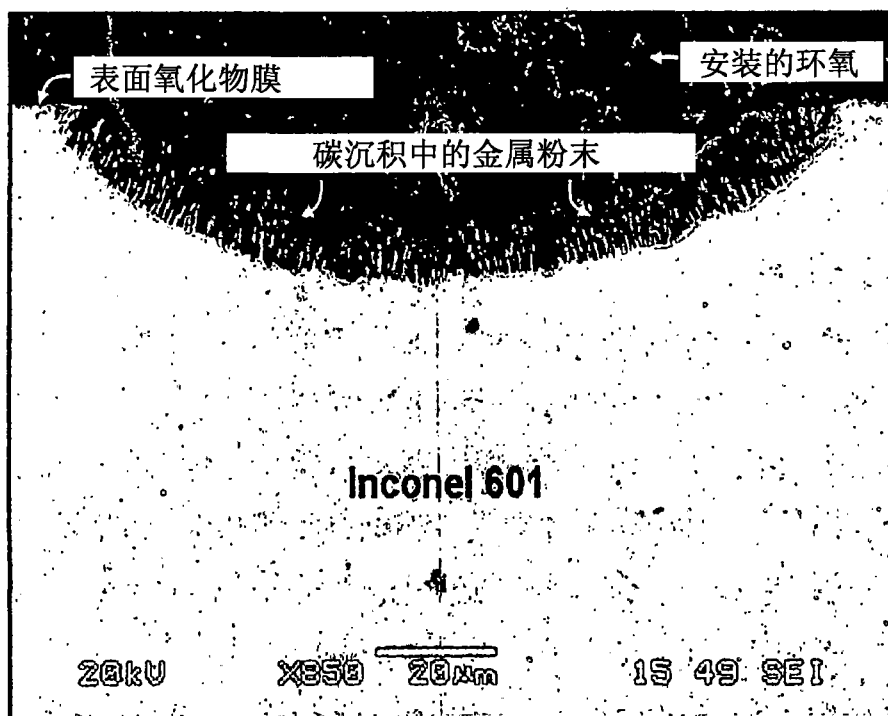


图2

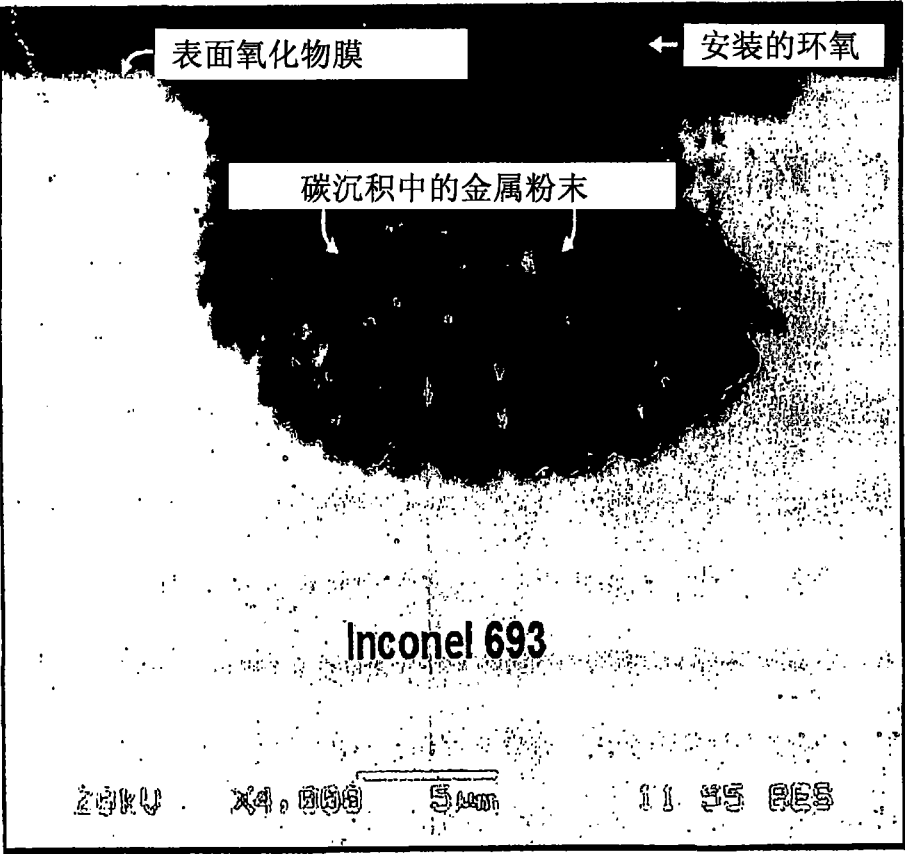
在650℃、50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中反应160小时之后，  
未涂覆的Inconel 601合金腐蚀面的SEM



(在先技术)

图3

在650℃、 50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中反应160小时之后，  
未涂覆的Inconel 693合金腐蚀面的SEM



(在先技术)

图4

在650℃、 $50\text{CO}-50\text{H}_2$  气体混合物中反应300小时之后，  
NiAl涂覆的材料的EDXS线分布

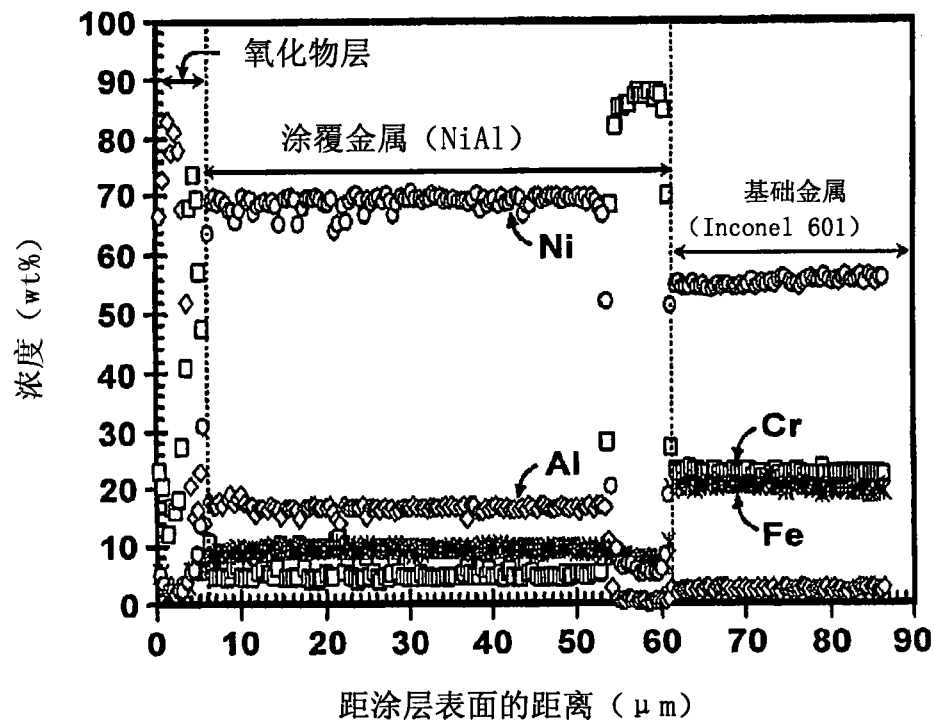


图5

在1050℃、 50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中试验300小时之后，  
NiAl涂覆的Inconel 601材料的表面和截面SEM图像

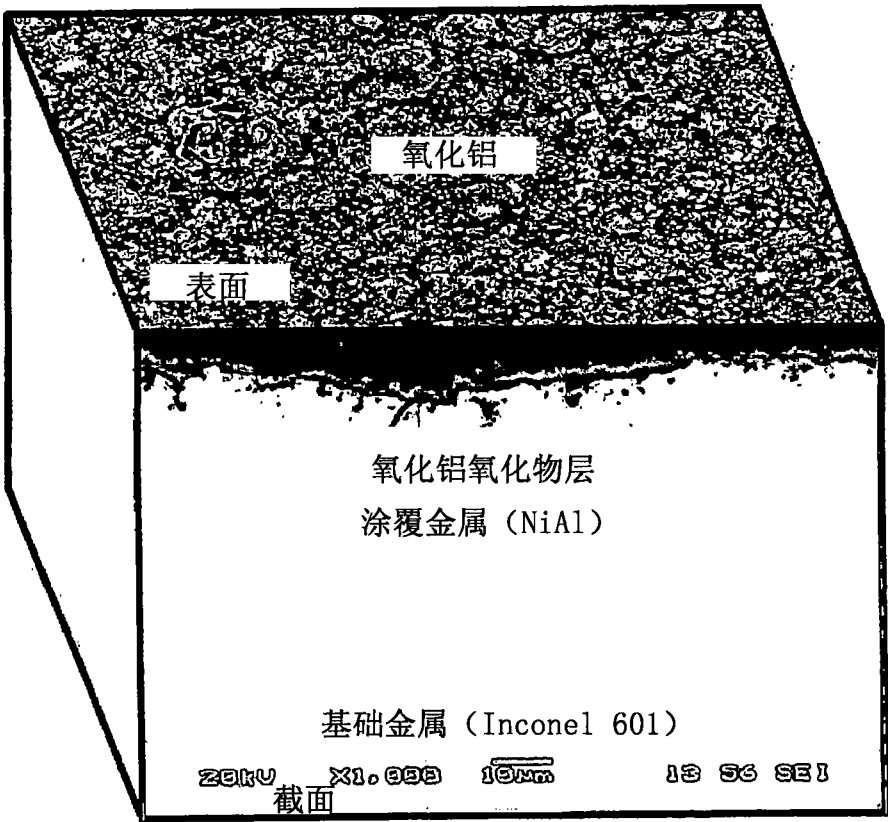


图6

在1050℃、50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中试验300小时之前，  
NiCrAl涂覆的Inconel 601材料接近被涂覆表面的EDXS线分布

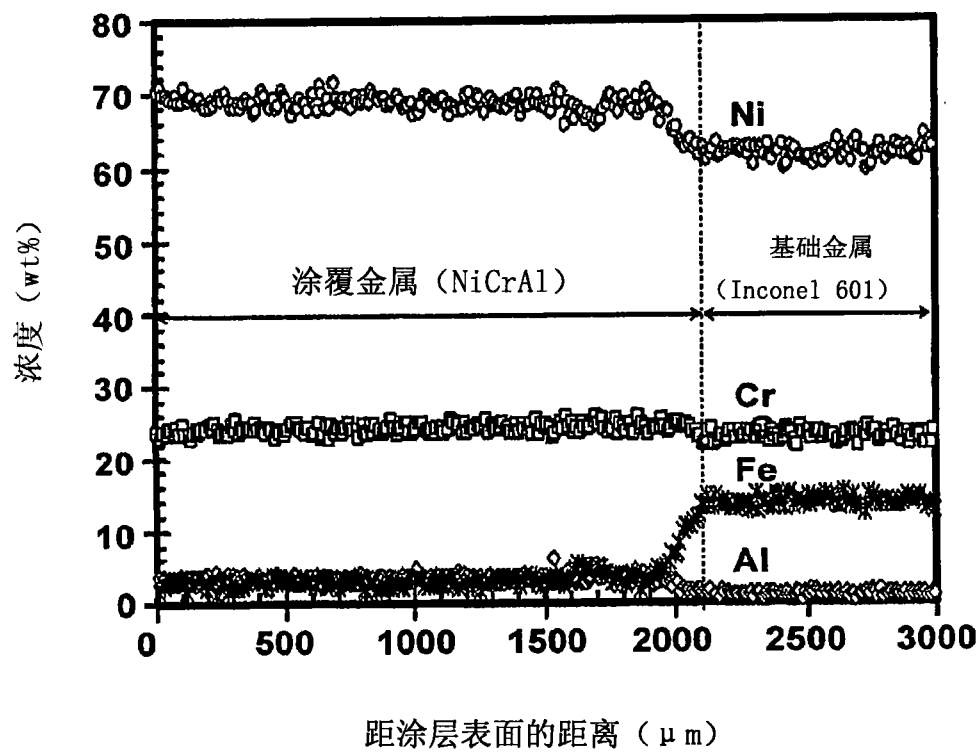


图7

在1050℃、 50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中试验300小时之后，  
NiCrAl涂覆的Inconel 601材料接近被涂覆表面的表面和截面的图像

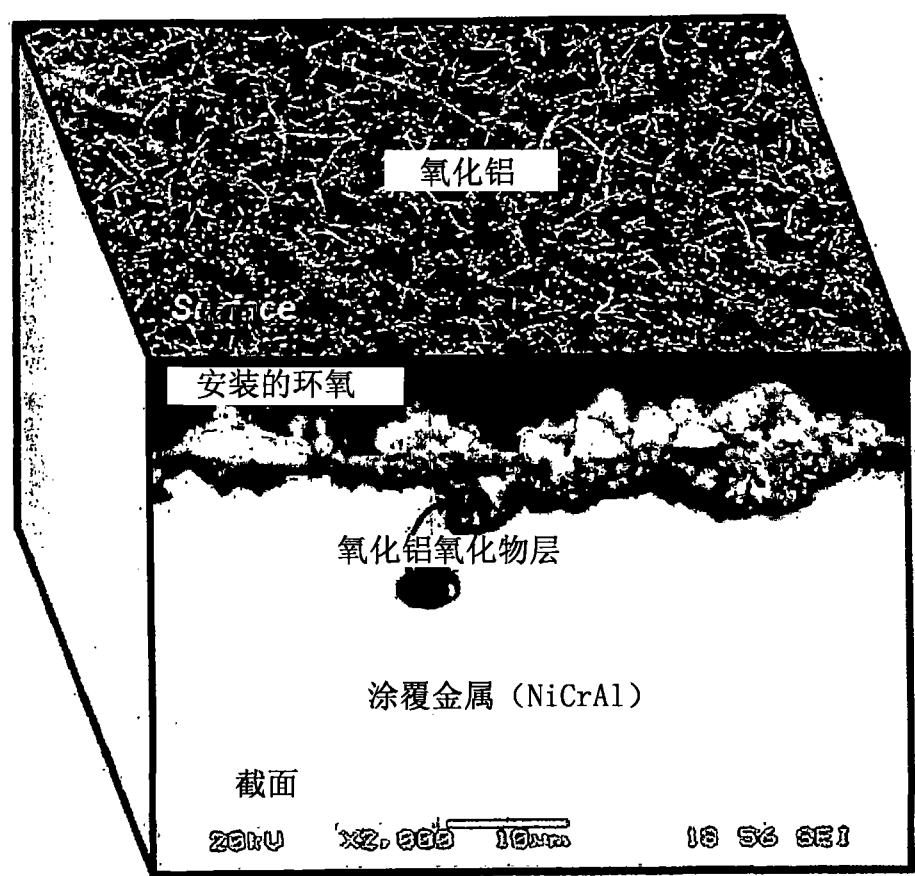


图8

在1050℃、50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中试验300小时之前，  
NiCrAl涂覆的35/45合金接近被涂覆表面的EDXS线分布

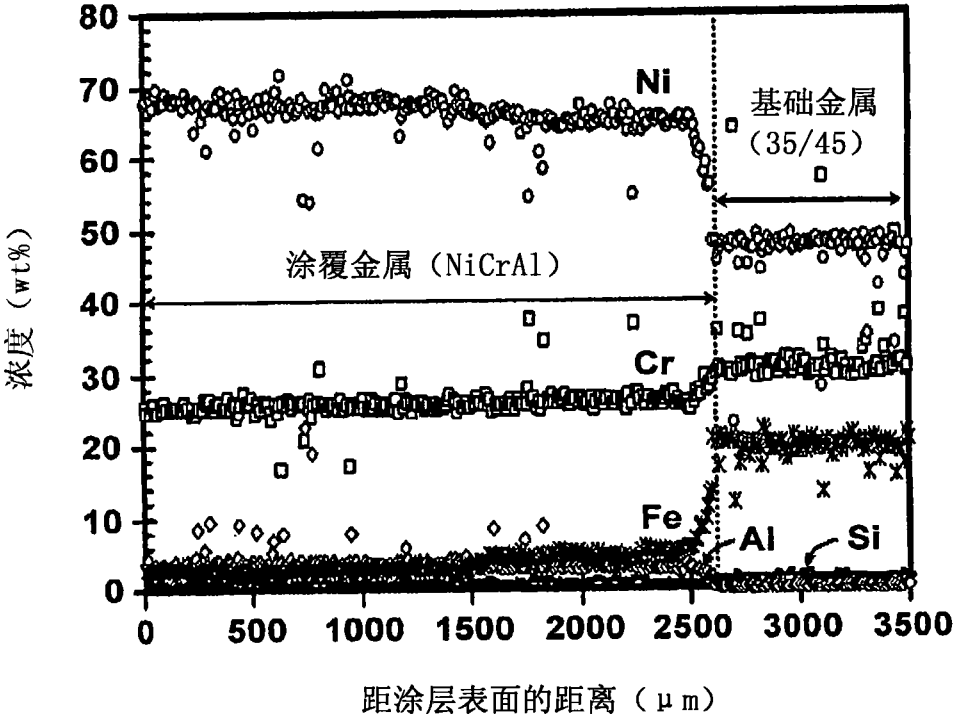


图9

在1050℃、  $50\text{CO}-50\text{H}_2$  气体混合物中试验300小时之后，  
NiCrAl涂覆的35/45合金接近被涂覆表面的表面和截面的图像

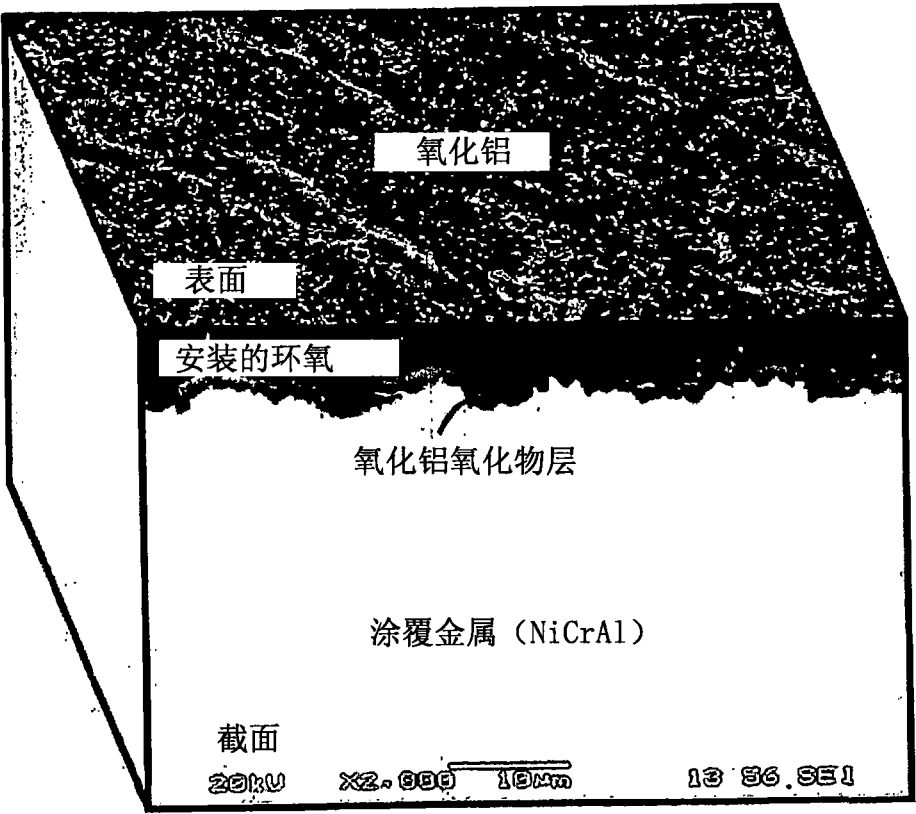
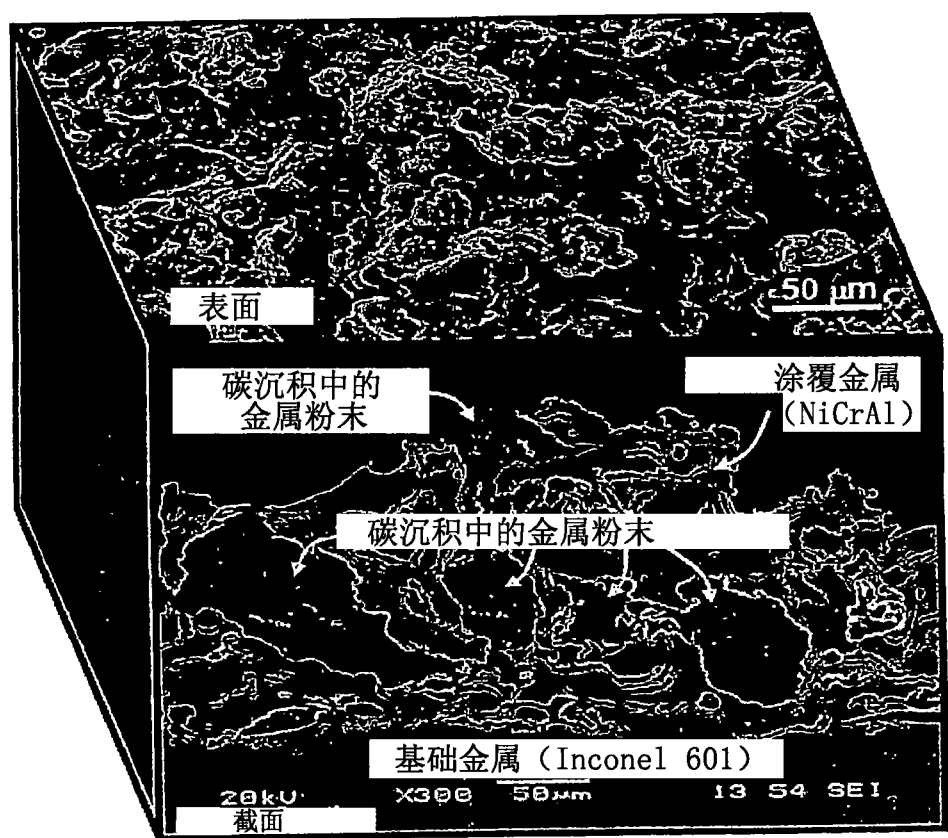


图10

在650℃、 50CO-50H<sub>2</sub> 气体混合物中试验160小时之后，  
NiCrAlY涂覆的Inconel 601材料的表面和截面SEM图像



(现有技术)

图11