

制备新型高温受热面防磨涂层的实验研究

强学才 郭 琳 王洪亮

(中国船舶重工集团公司第七〇三研究所 黑龙江 哈尔滨 150078)

摘 要: 采用超音速电弧喷涂技术, 在锅炉受热面常用钢材 T91 钢表面制备出耐磨损的复合涂层。对制备的耐磨涂层进行了涂层结合强度实验、XRD 分析和涂层高温冲蚀实验, 实验结果表明: 采用超音速电弧喷涂技术制备出的耐磨涂层, 不仅具有较高的耐磨性而且具有优异的抗高温冲蚀性能, 适用于锅炉高温受热面的防护。为锅炉设备的受热面采用防磨涂层提供了理论依据。

关 键 词: 超音速电弧喷涂; 结合强度; XRD 分析; 高温冲蚀

中图分类号: TK228 文献标识码: A
DOI: 10. 16146/j. cnki. mdlgc. 2016. 05. 011

引 言

随着火力发电机组功率的不断提高, 对制造发电机组的材料性能也提出了更高的标准, 机组材料必须具有更高的强度和更好的耐磨耐热性能。通常火电厂中锅炉设备的事故占全部设备事故的 60% 以上, 而其中又以锅炉“四管”(过热器管、再热器管、水冷壁管和省煤器管) 等高温受热面的爆漏占锅炉事故的绝大部分^[1]。近年来, 进口钢 T91(国产化 10Cr9Mo1V) 逐渐被采用作为锅炉“四管”的材质, 但也常由于煤灰等高温高速烟尘冲蚀导致管壁减薄、进而发生爆管事故。热交换管的更换需要大量经济投入, 火力发电机组燃煤锅炉热交换管的高温冲蚀磨损已成为影响设备寿命的主要因素之一^[2]。因此, 解决金属材料的耐高温和冲蚀问题具有重大的经济和现实意义。

本研究通过采用超音速电弧喷涂技术, 研究锅炉防护的新型高温受热面耐磨涂层。通过研制耐磨损的高性能复合涂层材料, 并通过改进电弧热喷涂技术, 对锅炉常用钢表面进行喷涂工艺优化研究。结合不同复合涂层的结合强度、耐热腐蚀性能和耐磨损性能的测试结果, 确立性能优异的材料配方和

喷涂参数, 从而制备出性能满足要求的复合涂层。

1 实验原理

1.1 涂层制备原理

电弧喷涂是一种常用的热喷涂方法^[3], 它是将两根金属丝作为电极, 通过送丝机构使金属丝之间产生稳定的电弧。高温电弧将金属丝熔化后, 熔融的金属丝液滴在压缩空气的作用下被加速、雾化, 均匀地喷涂到工件表面与基体结合形成涂层。

本研究通过采用拉伐尔喷嘴, 将气流速度从亚音速提高到超音速, 加强了气流对粒子的加速效果, 从而提高粒子的速度。粒子速度对涂层的性能有很大影响。粒子速度高, 粒子沉积前在空气中的飞行时间短, 飞行中产生的氧化物少, 有利于粒子之间的结合, 从而提高涂层的内聚强度, 降低涂层的孔隙率。粒子速度越高, 越有利于获得高质量的涂层。超音速电弧喷涂设备的构成及工作原理图如图 1 所示。

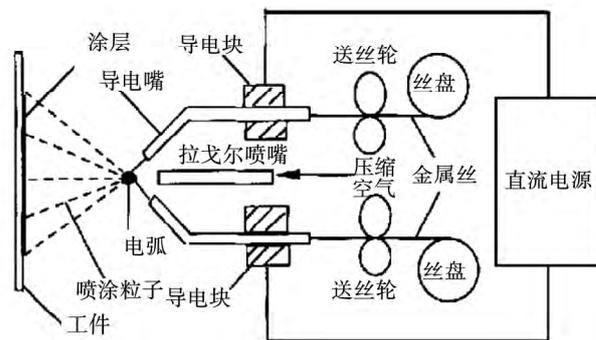


图 1 超音速电弧喷涂设备的构成及工作原理图
Fig. 1 Schematic drawing of the composition and working principles of a supersonic electric arc spraying equipment item

收稿日期: 2015 - 01 - 27; 修订日期: 2015 - 04 - 21

作者简介: 强学才(1981 -), 男, 黑龙江伊春人, 中船重工第七〇三研究所高级工程师。

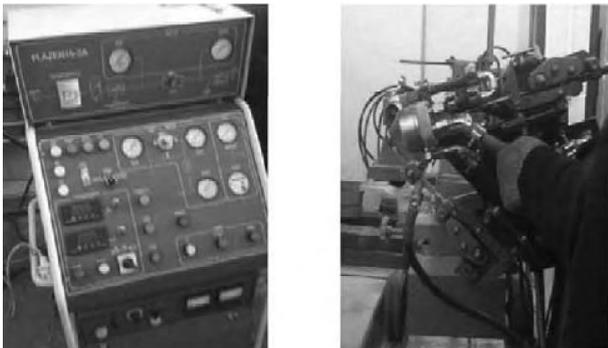
1.2 实验材料

实验用基材选用 T91 ,喷涂丝材选用国产化的仿 45CT(45% Cr 4% Ti 余量 Ni) 芯材。

1.3 超音速电弧喷涂工艺方案设计

1.3.1 实验设备

喷涂设备选用哈尔滨焊接研究所的超音速电弧喷涂设备 PLAZER15-SA ,如图 2~图 6 所示。基材尺寸为 50 mm×50 mm×5 mm ,喷涂前 ,基材表面用丙酮溶液清洗除油净化 ,然后进行喷砂处理 ,喷砂完成后立即进行喷涂实验 ,如图 7~图 8 所示。



(a) 超声速电弧喷涂设备控制面板 (b) 超声速电弧喷涂喷枪

图 2 超音速电弧喷涂设备 PLAZER15-SA

Fig. 2 Supersonic electric arc spraying equipment PLAZER15-SA

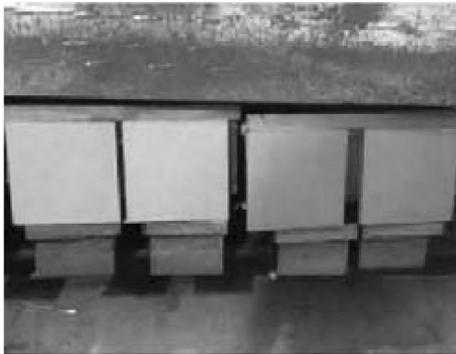


图 3 喷涂试件的装夹

Fig. 3 Installation and clamping of a spraying test piece

1.3.2 涂层制备

涂层喷涂施工过程: 先进行基材表面清理一然后喷砂一喷涂一表干一喷涂、上述步骤重复 3 遍风干 24 h 后进行电弧喷涂。

主要工序流程:

(1) 表面喷砂处理: 去除管壁表面有机、无机附着物(含氧化膜),至表面见均匀金属光泽,无需强

力喷砂至表面毛化(避免壁厚减薄);

(2) 涂层喷涂:

以高温稳定性较好的超细陶瓷硬质相 Cr_3C_2 为增强相,以含有适量的稀土元素的特制有机高温树脂,采用涂刷或喷洒覆盖在基材表面,固化后利用陶瓷、特殊金属与合金元素以及纳米稀土元素的各自特点,再通过超音速电弧喷涂技术使这些元素与基体金属和喷涂材料之间产生一系列反应,使涂层性能得到复合与叠加,涂层喷涂两遍,两遍间隔时间为 4~8 h(视气温、空气湿度)。施工完晾干约 48 h,在 200 °C 以上温度使用 1~4 h 自动烧结;

(3) 涂层养护: 涂层风干 24~48 h(视气温、空气湿度)

(4) 涂膜厚度检测: 总厚度: 180~200 μm ,施工完,选择表面均匀光滑、无麻面、起皮、开裂、脱落的涂层进行后续实验。

2 涂层性能验证实验

2.1 涂层结合强度实验

涂层的结合力是指涂层与基体之间的结合强度,即单位面积的涂层从基体上分离所需要的力。它对涂层表面质量、耐磨性、耐蚀性都有重要的影响,是涂层重要的机械性能之一。

(1) 实验设备

测定材料力学性能的主要设备是材料拉伸试验机。本研究采用的是 INSTRON5569 万能拉伸试验机及其配套的数据采集系统,试验机照片如图 4 所示。



图 4 INSTRON5569 万能拉伸试验机

Fig. 4 INSTRON5569 universal-purpose tensile test machine

拉伸试样结构示意图和实物图如图 5 所示,将试件 A 喷砂处理,均匀地喷上待测结合强度的涂层,然后用美国 3M 公司生产的 DP460 环氧树脂胶将 A、B 试件粘合,使其同轴,常温下经过 1 h 以上固化。

(2) 实验结果分析

针对 T91 基材,经冷喷涂双组份高温自反应型耐磨涂料,固化后再分别在高速、普通电弧喷涂工艺下得到的几种涂层。结合强度测试方法对所研制的复合涂层进行结合强度比较实验,不同材料及涂层

的试件的结合强度如表 1 所示。



图 5 拉伸试件的示意图和实物图

Fig. 5 Schematic and real-object drawing of a tensile test piece

表 1 T91 基材的复合涂层结合强度

Tab. 1 Bonding strength of the composite coat with the base material T91

| 试件描述 | T91 高速 1 号 | T91 高速 2 号 | T91 高速 3 号 | T91 普通 4 号 | T91 普通 5 号 | T91 普通 6 号 |
|---------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 加载速度/mm·min ⁻¹ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 直径/mm | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| 结合面积/mm ² | 176.716 4 | 176.714 6 | 176.714 6 | 176.716 4 | 176.716 4 | 176.716 4 |
| 断裂载荷/N | 6 380 | 6 252 | 5 925 | 4 193 | 4730 | 4 610 |
| 结合强度/MPa | 36.10 | 35.38 | 33.53 | 23.73 | 27.82 | 26.09 |

6 种复合涂层结合强度测试结果如图 6 所示。由图可知,1 号复合涂层与基体 T91 的结合状况最为理想,结合强度高达 36.1 MPa,而 2 号和 3 号的结合强度也达到了 33 MPa 以上,均高于 4 号、5 号、6 号参比件(在 T91 基体上进行的普通电弧喷涂件)。



图 6 六种复合涂层结合强度测试结果

Fig. 6 Testing results of the bonding strength of six kinds of composite coat

(3) 涂层与基体的结合状况分析

图 7 是 2 种(1 号、5 号) Ni - Cr /Cr₃ C₂ 复合涂层与基体结合处金相照片,放大倍数为 200 倍。图 8 为 2 种(1 号、5 号) Ni - Cr /Cr₃ C₂ 涂层与基体结

合处 SEM 照片。分析两图可以发现,二种 Ni - Cr /Cr₃ C₂ 复合涂层与基体结合情况良好,在涂层和基体的结合面几乎没有裂纹出现。观察图片可以判断,复合涂层与基体的结合主要是机械结合^[4]。

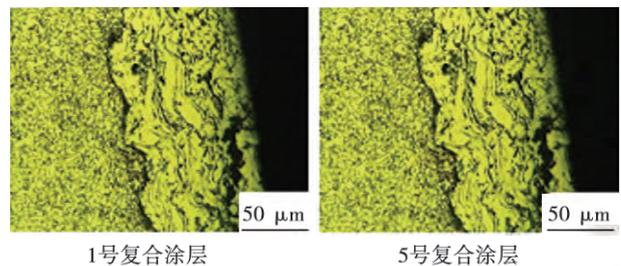


图 7 涂层与基体结合处金相照片

Fig. 7 Metallurgical photo at the joint of the coat and the base material

通过观察图片涂层部分可以看出,Ni - Cr /Cr₃ C₂ 复合涂层呈典型层状结构,分析发现,超音速电弧喷涂 Ni - Cr /Cr₃ C₂ 复合涂层(1 号涂层)层片更为细小,层片之间的结合紧密,没有明显的裂纹、孔洞及夹杂物。

(4) 涂层的成分分析

对 T91 表面超音速电弧喷涂制备的复合涂层进

行了 XRD(X 射线衍射) 分析 1 号复合涂层的 XRD 衍射图谱如图 9 所示。从 X 衍射分析中可以看出, 复合涂层中含有单质 Fe 相存在, 说明在喷涂过程中熔融态的 Fe 未能完全合金化而沉积在基体表面。涂层表面有一定数量的 FeAl 相和 Fe₃Al 相存在, 这是由于 Fe 和 Al 在熔融状态下合金化后生成 FeAl 相和 Fe₃Al 相, 三个主衍射峰强度较高, 说明涂层中有较多的 FeAl 相和 Fe₃Al 相, 说明在电弧喷涂过程中, 熔融状态下粉芯丝材中的粉与外皮发生反应, 生成较多的 FeAl 相和 Fe₃Al 相, 涂层中还含有稀土 Ce 元素与 Ni 形成的 Ce₂Ni₇ 等。

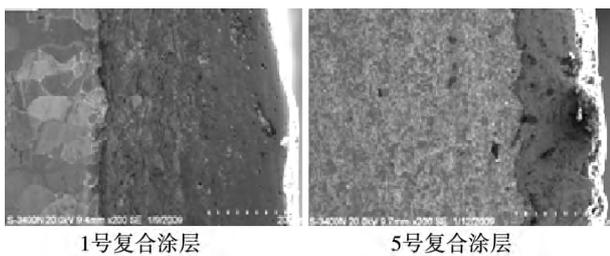


图 8 涂层与基材结合处 SEM 照片

Fig. 8 Scanning electron microscope photo at the joint of the coat and the base material

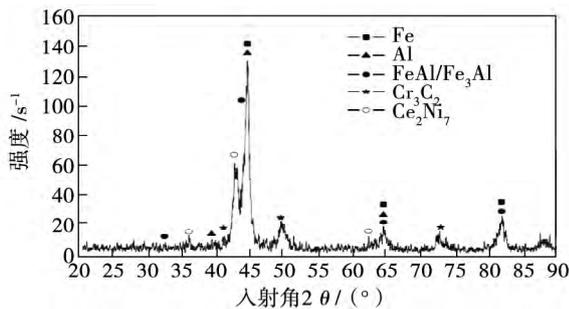


图 9 1 号复合涂层的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD spectrum of NO. 1 composite coat

2.2 冲蚀磨损实验

(1) 实验设备

实验设备采用南京工业大学材料化学工程国家重点实验室研制的气流喷砂式高温冲蚀磨损试验机, 试验机的原理如图 10 所示^[5]。

本研究利用该实验设备对涂层进行高温冲蚀磨损试验, 并进行冲蚀性能对比。试验温度参数模拟超临界锅炉管道的实际运行温度, 冲蚀磨粒选取比实际飞灰更硬、速度更快的多角及尖角形刚玉砂

(Al₂O₃) 以缩短试验周期。参照 ASTM G76 - 07 标准经 400 号砂纸金相抛光, 再用丙酮超声清洗 5 min 后, 干燥称重后将试样装入预热 20 min 的加热炉内, 调节螺杆冲蚀角度, 将筛分并干燥 0.5 h 的 600 g 球状棕刚玉磨料装入储料罐中, 待炉温稳定于预定温度后, 调节冲蚀气流压力, 开始试验。当棕刚玉磨料全部喷射完毕时, 用火钳取出试样, 在空气中充分冷却后放入丙酮中超声清洗 5 min, 干燥并再用精度 0.1 mg 电子分析天平记录冲蚀失重量, 根据实测的涂层密度转换成体积损失。再用单位磨粒冲蚀造成的试样体积损失表征冲蚀率。每个冲击角的冲蚀率由 5 个试样的平均值得到, 以冲蚀率和冲击角度为坐标轴获得高温冲蚀磨损特征曲线。

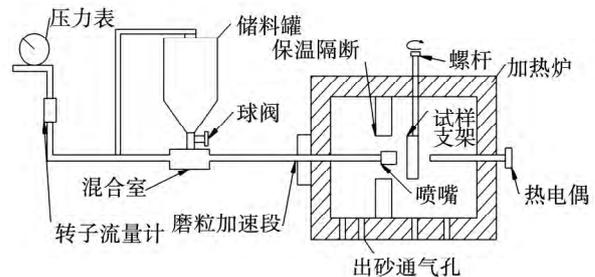


图 10 高温冲蚀磨损试验装置

Fig. 10 High temperature erosion and wear test device

(2) 冲蚀实验条件

磨料采用 100 ~ 200 目的棕刚玉, 每次冲蚀的量为 600 g。分别为二组复合涂层在攻角 45°和 90°时的冲蚀试验结果。每一个攻角下, 对二种复合涂层分别在 300、450 和 650 °C 下进行了冲蚀试验。

实验结束后取出试件在空气中冷却。在丙酮中超声波清洗 5 min, 取出晾干后称重计算质量损失。本研究采用失重法计算二种试件的耐高温冲蚀磨损性能。计算公式见式(1) ^[6]:

$$\varepsilon = m/M \tag{1}$$

式中: ε —冲蚀率, mg/g; m —冲蚀后的质量损失, mg; M —磨粒用量, g, $M = 600$ g。

(3) 不同冲蚀温度下复合涂层的冲蚀实验结果

图 11 ~ 图 12 为冲蚀结果曲线, 从曲线中可以看出, 冲蚀温度对材料的抗冲蚀性能有比较大的影响。随着冲蚀温度升高, 无论是攻角为 45°还是 90°, 二种复合涂层的冲蚀损失量都呈下降趋势, 即

二种涂层的抗冲蚀性能随温度的增加而增强。特别是当冲蚀温度达到 650 °C 时,涂层的冲蚀损失进一步减小。

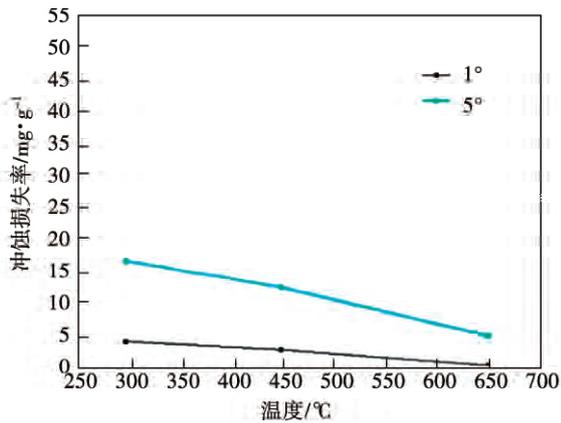


图 11 二种复合涂层在攻角为 45° 时的冲蚀结果曲线

Fig. 11 Curves showing the erosion results of two kinds of composite coat at an attack angle of 45°

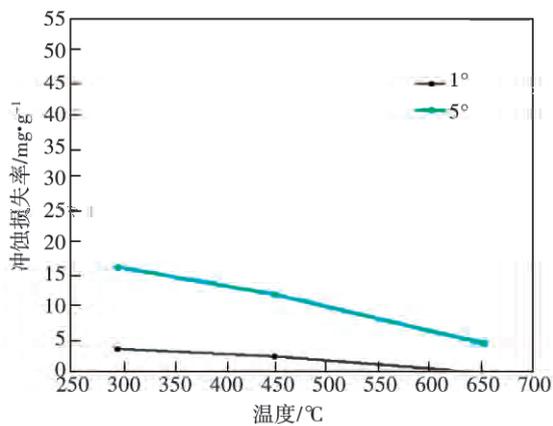


图 12 二种复合涂层在攻角为 90° 时的冲蚀结果曲线

Fig. 12 Curves showing the erosion results of two kinds of composite coat at an attack angle of 90°

进一步分析还可以发现:无论在低温 300 °C 下,还是在高温 450 °C 或 650 °C 下,攻角分别为 45° 和 90° 时,1 号复合涂层的冲蚀损失较小,因此,1 号复合涂层的抗冲蚀性能较 5 号复合涂层更为优异。

实验结果表明,采用超音速电弧喷涂技术制备的金属陶瓷体复合涂层的抗冲蚀磨损性能优于直接喷涂参比件的抗冲蚀磨损性能。

3 复合涂层的冲蚀特性分析

复合涂层中的 Fe₃Al 是一种金属间化合物,原子间的结合键较强。Fe - Al 合金在喷涂过程中的高温下促进基体和熔融 Ni - Cr 离子紧密结合。

涂层中的大量增强相 Cr₃C₂ 的加入是复合涂层抗冲蚀性能优异的重要原因。Cr₃C₂ 增强相与 Ni - Cr 基体相之间具有良好的相容性,增强相与基体相的结合良好。在冲蚀过程中,增强相不易从基体上剥落,从而提高涂层的抗冲蚀性能。另外喷涂丝材 Cr 和 Ni 元素的加入,使合金的屈服强度降低,拉伸延伸率提高,断裂强度提高。即 Cr 元素通过改变 Ni - Cr 金属间化合物的性能而改善了 Ni - Cr/Cr₃C₂ 复合涂层的脆性,提高了涂层整体的抗冲蚀性能。复合涂层中形成的 NiCr 具有很好塑性的和耐腐蚀性能,当温度较低时,NiCr 改善了涂层的脆性,使涂层中的增强相被牢固地粘着在涂层上不剥落,增加了涂层的抗冲蚀性能;随着温度的增加,FeCr 在涂层的表面可能会形成富 Cr 的连续氧化层(Cr₂O₃),一方面保护涂层内部免受氧化,减缓涂层被氧化冲蚀脱落,另一方面,Cr₂O₃ 具有较高的硬度,作为硬质点可以有效的抗冲蚀。

稀土元素 Ce 对改善 Ni - Cr 合金的高温抗氧化性能具有非常显著的作用。喷涂过程中,一部分氧化铈以 CeO₂ 的形式直接进入涂层中时,进而改善涂层的性能。首先,一些 CeO₂ 颗粒作为熔滴外来结晶核心,加速了熔滴的凝固,细化了晶粒,这是涂层的韧性提高的主要原因之一。韧性的改善使得涂层的抗冲蚀能力得到加强。

另外,氧化铈高温下发生分解,所生成的活性 Ce 与涂层中的 O、S 发生化学反应,使得涂层的孔隙率降低、组织致密、减少了氧、硫元素在涂层内部扩散。活性 Ce 还与 Ni 反应生成 Ce₂Ni₇,Ce₂Ni₇ 具有较强的贮氢特性,显著降低了 Fe - Al 金属间化合物的氢脆倾向,进一步提高涂层的韧性,增加涂层的抗冲蚀能力。

4 结 论

通过本次实验研究,可以得出以下结论:

(1) 对于 T91 基材,经冷喷涂双组份高温自反应型耐磨涂料,固化后再分别在高速(超音速)和普通电弧喷涂工艺下得到二种涂层,高速(超音速)喷涂制得的涂层结合强度大于 33.38 MPa,普通喷涂制得的涂层结合强度低于 27.82 MPa,高速喷涂制得的涂层优于喷涂喷涂制得的涂层;

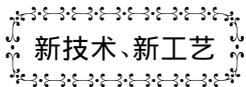
(2) 温度对材料的抗冲蚀性能有比较大的影响,无论是高速喷涂制备的涂层还是普通喷涂制备的涂层,其抗冲蚀性能均随温度的增加而增强;

(3) 在高温 650 °C 下,攻角为 45°时,采用超音速喷涂技术制备的金属陶瓷体复合涂层的冲蚀损失率为 1.63 mg/g,普通电弧喷涂制得涂层的冲蚀损失率为 5.01 mg/g,攻角为 90°时,前者为 15.1 mg/g,后者为 17.4 mg/g,因此,采用超音速喷涂技术制备的金属陶瓷体复合涂层的抗冲蚀磨损性能优于普通喷涂参比件的抗冲蚀磨损性能。

参考文献:

- [1] 齐惹滨,郭英悼,何业东,等.燃煤发电厂锅炉“四管”的高温腐蚀[J].腐蚀科学与防护技术 2002(2):113.
QI Ruo-bin, GUO Ying-dao, HE Ye-dong, et al. High temperature corrosion and erosion of four types of tube in boilers in coal-fired thermal power plants[J]. Corrosion and Erosion Science and Protection Technology 2002(2):113.
- [2] V. Higuera Hidalgo, F. J. Belzunce Varela, et al. A comparative study of high-temperature erosion wear of plasmasprayed NiCrB-SiFe and WC-NiCrBSiFe coatings under simulated coal-fired boiler conditions [J]. Tribology International 2001(34):161-169.
- [3] 徐滨士,朱绍华.表面工程的理论与技术[M].北京:国防工业出版社,1999:254.
XU Bin-shi, ZHU Shao-hua. Surface finishing engineering theory and technology [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1999.
- [4] J. Bitter. A study of erosion phenomena, part I [J]. Wear 6 (1963):5-21.
- [5] 陈川辉,李庆棠,张进林,叶旭初.不锈钢材料高温冲蚀磨损性能与机理[J].材料保护 2012.7(45):15-18.
CHEN Chuan-hui, LI Qing-tang, ZHANG Jin-lin, et al. High temperature erosion and wear performance of stainless steel materials and their mechanisms [J]. Materials and Protection 2012.7(45):15-18.
- [6] 朱二雷,汪刘应,刘 顾.镍-铬基及其复合涂层的冲蚀磨损性能研究[J].热加工工艺 2011.8(40):131.
ZHU Er-lei, WANG Liu-ying, LIU Gu. Study of the wear and tear performance of Ni-Cr base and its composite coats [J]. Thermal Machining Process 2011.8(40):131.

(刘 瑶 编辑)



新技术、新工艺

船舶核动力装置造价

据《Судостроение》2014年3~4月刊报道,俄罗斯 НИИКиВ ВМФ(海军舰船和装备科学研究所)的专家分析了潜艇核动力装置的造价。

通过分析和研究,得出如下结论:

1. 在分析和研究核动力装置造价问题时,必须考虑保证其在舰艇中的布置和占运行费用的份额;
2. 确定了舰艇核动力装置和舰艇造价的相互关系式;
3. 以造价最低为目标,确定了舰艇核动力装置最佳质量关系式;
4. 与核动力装置可靠性、安全性和隐蔽性不足程度相关的潜在损失越大,核动力装置的质量就应该越大;

核动力装置造价和核潜艇造价越高,核动力装置的质量就应该越小。

(吉桂明 摘译)

plated before and after the microbe foul test had a relatively small change, thus the coat surface thus prepared by using Ni-P alloy can effectively prohibit or reduce the weight of the microbe fouls and exhibit a relatively good foul-resistant effectiveness and erosion-resistant property. **Key words:** surface denaturing, chemically plated, Ni-P alloy, microbe foul, erosion-resistant property

制备新型高温受热面防磨涂层的实验研究 = **Experimental Study of the Preparation of a New Type High-temperature Heating Surface Abrasion-preventive Coating** [刊, 汉] QIANG Xue-cai, GUO Lin, WANG Hong-liang (CSIC Harbin No. 703 Research Institute, Harbin, China, Post Code: 150078) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2016, 31(5). -76 ~ 81

An abrasion-resistant composite coat on the heating surface of a boiler made by using commonly-used steel material T91 was prepared by adopting the supersonic electric arc spraying technology. A bonding strength test, XRD analysis and high temperature erosion test of the coat under discussion were conducted. The test results show that the new type composite coat boasts an excellent high temperature erosion-resistant performance, thus applicable for protection of high temperature heating surfaces in boilers. **Key words:** supersonic electric arc spraying, bonding strength, XRD analysis; high temperature erosion

煤层厚度对煤岩体内热-流耦合传热的影响 = **Study of the Influence of the Thickness of a Coal Bed on the Heat-flow Coupled Heat Transfer Inside Coal Rock Masses** [刊, 汉] YANG Wei, CAO Ming, ZHAO Bing-xiang, ZHANG Mei-lin (College of Architectural Engineering, Liaoning Engineering Technology University, Fuxin, China, Post Code: 123000) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2016, 31(5). -82 ~ 87

According to the diversity of the thickness of coal bed at the site, established was a heat-flow coupling model for coal, rock and coal-rock masses (the ratio of coal and rock height was 1:2, 1:1 and 2:1). With the porosity and particle diameter measured, resistance influence and temperature loading modes being taken into consideration as well as the local heat balance assumption and Brinkman-Darcy-Forchheimer model being introduced, a conservation equation group was established to seek a numerical solution, contrast and analyze the calculation results and the test ones. It has been found that the action of convection in the central part of the coal-rock mass is weakest and that nearing the wall surface is strongest. An abrupt change of the flow speed of the fluid passing through the contact surface of the coal and rock mass occurs. With an increase of the coal bed thickness in the coal-rock mass, the maximum value of the flow function $|\psi|_{\max}$ will decrease and the ability of the convection-based heat exchange will be-