

新型高温复合涂层—特种抗磨蚀包覆材料与技术

赵其章¹, 陈铮¹, 张大全², 周国定², 耿纪英³

1. 江苏科技大学 材料学院, 镇江 212003; 2. 上海电力学院 环境工程系, 上海 200090;
3. 上海纪好旺造船科技发展有限公司 上海 200090

摘要:材料保护技术在火力发电工业中已得到越来越广泛的应用。本文介绍了一种新型高温复合涂层—特种抗磨蚀包覆材料与技术, 包括其材料配方、技术特点, 耐磨蚀性能以及在先进发达国家的应用现状。该技术在我国火力发电工业中一定有着极大的推广应用前景。

关键词:材料保护; 磨蚀; 腐蚀; 覆层

中图分类号: TG174 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2008)03-0187-03

INTRODUCTION OF A NOVEL COMPOSITE COATING FOR HIGH TEMPERATURE CORROSION-WEAR RESISTANCE

ZHAO Qi-zhang¹, CHEN Zheng¹, ZHANG Da-quan², ZHOU Guo-ding², GENG Ji-ying³

1. Jiangsu University of Science and Technology School of Material Science and Engineering Zhenjiang 212003;
2. Shanghai University of Electric Power Department of Environment Engineering Shanghai 200090;
3. Shanghai Jihaowang Shipbuilding Technology Development Co. Ltd. Shanghai

Abstract: Materials protection technology has been widely applied in power generation industry in recent years. A novel high temperature composite coating, i. e., advanced wear and corrosion resistant material and technology, was introduced in this paper, in terms of material composition, processing, properties as well as application in developed countries. Wide applications are expected in power generation industry in China.

Keywords: materials protection; wear; corrosion; cladding

众所周知, 每年因磨损失效而引起的损失约占国民经济总产值1%, 机械设备功能失效50%归因于磨损, 其中, 磨粒磨损又占磨损的50%。

在火力发电工业中, 材料和设备的磨损与腐蚀是十分严重的^[1-3]。以电站锅炉受热面管子为例, 最常见的问题就是腐蚀和减薄, 其主要原因是受到灰分中硫元素及其化合物的高温腐蚀, 或是受到了煤灰的冲刷而减薄。随着火电厂单机容量越来越大, 热力设备的磨损问题更加突出。虽然环境法规的完善迫使电厂上脱硫、脱硝装置, 以满足污染物达标排放, 但这些设备的磨损仍然是亟待解决的问题。

目前人们主要采用扩散涂层和覆盖涂层来提高部件的耐腐蚀性能。扩散涂层制备技术是目前应用最广的一种高温防护涂层技术, 它是基于在镍、钴、铁基合金表面经热扩散过程形成金属间化合物, 其中最重要的是NiAl基铝化合物涂层。覆盖涂层是利用各种物理的或化学的沉积手段在合金表面

直接制备一层保护性薄膜, 包括金属涂层和陶瓷涂层两类。制备这类涂层可选择的技术手段有多种, 包括物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)、热喷涂、电镀、化学镀、激光熔覆等。但研究表明, 传统的热喷涂、等离子喷涂、高速火焰喷涂、堆焊、激光处理等, 只能提供单一和有限的保护。

近年来, 随着新材料科学的发展, 特别是纳米材料研究方面的突飞猛进, 在材料表面技术上也取得了很大的进展。目前, 一种采用渗透钎焊的碳化物特种包覆复合涂层材料与技术引起了业内人士的高度关注并在美国等发达国家得到越来越广泛的应用。该特种包覆复合涂层材料与技术具有设备简便、操作灵活、涂敷效率高等特点, 其最大的特点是可以解决磨损、腐蚀和侵蚀作用同时存在时的高温腐蚀与磨损问题, 有效地延长了火电设备的使用寿命, 提高热力设备运行的可靠性和经济性。最新的研究表明, 在该涂层中加入Hf、Si、Ta和Cr等元素可进一步改善其耐热性并降低涂层的摩擦系数, 通过形成MCrAlYHf、MCrAlYSi、MCrAlYTa的结合过渡层, 可制备能在更高温度下起到抗氧化作用的特种包覆涂层材料, 进一步提高了基体金属抗氧化的能力^[4,5]。

本文主要介绍该特种包覆复合涂层材料与技术的性能

收稿日期: 2007-11-02

作者简介: 赵其章(1964-), 学士, 实验师, 从事材料连接、保护涂层、纳米复合材料以及磨损与腐蚀实验。

Tel: 0511-84401168 E-mail: zgzllm@163.com

Table 1 A comparison between advanced cladding and other protecting methods

性质	包覆涂层	高温喷涂	焊接保护层	磨损瓦	等离子喷涂
结合强度	非常高	非常低	高	低	低
复杂几何形状	可以	不可以	困难	困难	不可以
抗磨损	非常好	中等	好	非常好	中等
物理抗腐蚀性	非常好	差到中等	差	差	差
化学抗腐蚀性	好	差	差	差	差
抗冲击力	中等	差	中等	非常差	差
氧化程度	低	高	低	低	高
耐高温性能	高	中等	低	非常低	中等
抗多种磨损	可以	不可以	可以	不可以	不可以

特点和应用。

1 特种包覆复合涂层材料与技术简介

区分不同类型的磨损以及在不同部位引起的磨损失效的主要原因是很重要的。分析认为,在火电厂能够抵抗高速飞灰的磨损作用的材料应该具有以下特点:

- 1 超高密度的硬颗粒以抵挡快速飞灰的冲击能量;
- 2 超强的粘结力使硬的表面层颗粒即使在腐蚀的环境下也能发挥作用;
- 3 抵抗大颗粒的冲击和极端温度的影响;
- 4 对管路的热传导性影响较小。

目前已有多种方法可提高抗磨蚀性能,包括金属和陶瓷护套、高温喷涂、焊接保护层等。如堆接 CrC 和喷焊镍基合金或钴基合金。堆焊的局部高温会导致焊接保护层局部开裂甚至形成贯穿裂纹,导致脱落。喷焊镍基合金主要是对腐蚀起作用的,对磨蚀的效果一般。而喷焊钴基合金则耐腐蚀性能有限。另外,喷涂和喷焊的涂层与基体为机械结合,也会造成脱落,且涂层致密度有限。

渗透钎焊的碳化物包覆复合涂层与技术克服了上述缺点。特种包覆涂层技术采用钎焊的方法将复合碳化物颗粒增强的柔性材料连接到基体上(这种柔性材料的制备必须借助纳米粉体技术)。文献[6]给出了其连接界面的显微照片,主要包括基体材料、钎焊结合层和包覆涂层。其中包覆涂层作为高抗磨蚀保护层。由于钎焊时温度均匀,涂层中应力很小,完全防止了裂纹的产生,涂层具有良好的热传导性和抗腐蚀、耐冲击能力。结合层的结合强度大于 480 MPa,完全防止了涂层产生缺口、剥落和爆裂。同时,经过包覆的零件可以通过热处理以恢复基底材料原有的机械性能。

渗透钎焊的碳化物包覆复合涂层具有以下特点:

- 1 渗透钎焊的硬颗粒不移动,包覆涂层中硬颗粒的体积密度达到 70% 以上;
- 2 渗透钎焊可以在硬颗粒、载体材料和管子基材间产生金属键结合;

3 钎焊过程阻止了污染物的引入和保护层的氧化,使得包覆涂层保持完整性;

4 渗透钎焊可以包覆 3 mm 厚的复合涂层,使得包覆涂层的使用寿命可以延长;

5 金属件和复合材料的金属基体的高韧性使得渗透钎焊覆涂层能够抵抗剧烈的热冲击;

6 渗透钎焊的碳化物和大部分钢质基体有相同数量级的导热系数(~ 30 W/ mK),以及金属键的存在使得其对热传导性无不良的影响。

表 1 从多中性能对包覆复合涂层和其他保护方法作了对比,可见其具有明显的优点。

2 性能实验

对包覆涂层和一些常见材料的性能进行了对比实验,可参见文献[6]。实验所用材料包括:SA387 钢、Inconel 52 焊接保护层、Inconel 72 焊接保护层、Inconel 622 焊接保护层、Inconel 625 焊接保护层、312 SS 焊接保护层。可以看出,三种包覆涂层的抗磨损因子、耐化学腐蚀性和耐磨粒冲蚀性均显著优于一些常见防护材料。渗透钎焊的碳化物包覆涂层的高温磨粒冲蚀性能也明显高于一些常见材料。

渗透钎焊的碳化物包覆涂层抗黑煤粉(以及飞灰)的冲蚀性能也要明显优于常见防护材料[6]。

3 应用实例

渗透钎焊的碳化物包覆涂层已在北美和欧洲燃煤火力发电厂得到应用,有效地延长了许多设备的寿命,如燃烧器,燃气风机,热交换器,煤灰输送设备,燃烧器管道,粉磨机零件和其他火电厂设备。

3.1 火力发电设备 — 燃烧器部件

包覆保护层广泛应用于美国火力发电厂的低 NO_x 燃烧器部件,包括 Wisconsin Electric, Valley Station's CCV[®] 燃烧器煤粉分散器。煤粉分散器是燃烧器的关键部件,它将煤粉撒进燃烧器之中。分散器通过控制火焰的长度,改进煤燃烧度,能减少 NO_x 和未燃烧的碳(UBC)。为了保持关键的几何形状和燃煤均匀分散,煤分散器叶片用包覆层保护。由于燃烧器的高速气流(约 26 m/s)和燃煤中硅沙和铝的含量高,Valley Station 火力发电厂的燃烧器部件的腐蚀非常快。

Wisconsin Electric 将 1 毫米厚的包覆层应用于 Riley[®] 74 (含 Nb 的 50Cr/50Ni 含) 煤分散器的前端,使得其使用寿命达原来的 3 倍。包覆层提供了最好的磨损保护,同时也保持了零件最关键的几何形状。包覆保护层将 Riley Power 发电厂的低速旋转分散器(low swirl coal spreader) 运转寿命从 1 年 ~ 2 年延长至 3 年 ~ 4 年。

威斯康辛州电力山谷发电站有其美国联合发电设施中最大的发电和生产蒸汽设施技术规格如下:产生蒸汽热能提供密尔瓦基市中心约 460 个用户使用;用二台燃煤机组供电 280 MW;采用配有轴向漩涡撒煤器的 Riley CCV 燃烧器;燃烧器能力 50MMBtu/h ~ 250 MM Btu/h; NO_x 排放量减少 70% - 相当于 0.068 公斤/1000 Btu。

包覆效果:燃烧器运行工况 426℃;撒煤速度 30.48 m/s;灰分 9%—由 80% 二氧化硅和氧化铝组成;堆焊司太立合金在运行 22 个月之后出现了 38 毫米厚的磨蚀;碳化硅陶瓷出现 1.77 毫米磨蚀和明显开裂和剥落;采用碳化铬堆焊,有效使用寿命 8 个~9 个月;采用包覆的保护层,有效使用寿命 48 个月。

采用 ASTM(美国材料试验学会)G73 试验方法(73 mps 的粒料速度),对其它材料进行了试验,材料包括司太立合金,堆焊碳化铬, A532 铸件,碳化硅陶瓷瓦,这些材料显示 1.15 g~2.36 g 的材料损失,而包覆的保护层只有 0.21 g 的材料损失。

3.2 火力发电设备—风机零件

包覆复合涂层提供了优异的抗磨损,冲击,腐蚀和锈蚀的保护性能。与其相比,其他方法制备的保护层可以对某种损坏有效,但只有包覆层才能为风机零部件面临的多种损耗提供完全保护。包覆复合涂层高的结合强度和在高温下连续运转的性能使得包覆涂层成为风机保护最好的技术。

美国电力研究院(EPRI)根据 ASTM G76 标准对几种发电厂锅炉风机叶片进行了实验室试验,以确定在高速粉煤灰撞击下哪种抗腐蚀保护层效果最好。试验环境是:煤灰粒子撞击速度每秒钟 168 米,撞击角度 40°,延续 30 min。结果表明,包覆层提供了最好的磨损保护,同时也保持了零件最关键的几何形状。1.5 mm 厚的包覆保护层的抗腐蚀性比普通堆焊层好 15 倍,比普通碳素钢好 50 倍。与耐热不锈钢

相比,抗腐蚀性能要好上 25 倍。

4 结语

进一步提高火力发电设备的耐腐蚀性能和运行可靠性、降低生产和维护成本已成为亟待解决的问题。本文介绍的新一代特种耐腐蚀包覆材料与技术正是最佳的解决方案。该技术在我国的应用必将大幅度提升火力发电工业的水平,也将显著提高该行业设备制造商的国际竞争水平。

参考文献:

- [1] 聂铭,林介东,刘红文,等. 锅炉受热面管的复合涂层防护技术[J]. 冶金丛刊,2004(6):1671.
- [2] 姚明明, 蔡英俊,何业东. 高温防护涂层研究进展[J]. 中国粉体技术,2005(3):32.
- [3] V Rohr, A Donchev, M Schütze, et al. Diffusion coatings for high temperature corrosion protection of 9~12% Cr steels[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2005, 40(3):226.
- [4] 刘建军,张庆春. 电弧喷涂高温防腐耐磨层在电厂中的应用[J]. 煤炭科技,2005(4):23.
- [5] 杨晖. 锅炉“四管”防腐耐磨涂层性能研究[J]. 热力发电, 2005(11):96.
- [6] Douglas Goebel, Michael Saar, K Scott Trunkett. Advanced erosion protection technology provides sustained low NOx burner performance[A]. 29th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems[C]. Florid; New York. 2004, 116.