

DOI: 10.19666/j.rlfed.202405087

# 某电厂锅炉水冷壁管及表面电弧喷涂 NiCr 涂层高温腐蚀行为机理分析

朱秋瑜<sup>1</sup>, 秦建新<sup>2</sup>

(1.西北工业大学伦敦玛丽女王大学工程学院, 陕西 西安 710129;

2.华能邯峰电厂, 河北 邯郸 056200)

**[摘要]** 在低氮燃烧技术及深度调峰技术广泛应用的背景下, 锅炉水冷壁管在服役过程中的高温腐蚀失效更为严重。对比研究了取自某电厂锅炉水冷壁管及高速电弧喷涂 PS45 涂层管的高温腐蚀行为特征, 利用 SEM、EDS、XRD 等手段对腐蚀表面形貌特征、腐蚀产物组成及腐蚀截面特征进行了系统分析。结果表明: 高速电弧喷涂 PS45 涂层可有效提高水冷壁管的抗高温腐蚀性能, 其表面腐蚀层厚度较小; 在高温服役过程中, PS45 涂层因其高 Cr、Ni 元素而表现出更好的抗腐蚀性能, 其表面腐蚀产物层较薄, 但涂层粒子间的微观孔隙会导致高温腐蚀反应的侵入, 甚至导致涂层/基材界面处水冷壁管的直接腐蚀。

**[关键词]** 水冷壁; 高温腐蚀; 腐蚀机理; 电弧喷涂; NiCr 涂层

**[引用本文格式]** 朱秋瑜, 秦建新. 某电厂锅炉水冷壁管及表面电弧喷涂 NiCr 涂层高温腐蚀行为机理分析[J]. 热力发电, 2024, 53(7): 143-148. ZHU Qiuyu, QIN Jianxin. Mechanism analysis for high-temperature corrosion behaviors of boiler water-wall tube and its arc spraying NiCr coating in a power plant[J]. Thermal Power Generation, 2024, 53(7): 143-148.

## Mechanism analysis for high-temperature corrosion behaviors of boiler water-wall tube and its arc spraying NiCr coating in a power plant

ZHU Qiuyu<sup>1</sup>, QIN Jianxin<sup>2</sup>

(1. Queen Mary University of London Engineering School, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China;

2. Huaneng Hanfeng Power Plant, Handan 056200, China)

**Abstract:** Under the background of wide application of low nitrogen and oxygen combustion technology and deep peaking technology, the high temperature corrosion failure of water wall tubes is more serious in service process. The high-temperature corrosion behavior characteristics of the boiler water wall tube and high-speed arc spraying PS45 coated tube from a power plant were comparatively investigated. Moreover, the corrosion surface morphology, corrosion products compositions and corrosion cross section characteristics were systematically analyzed by means of SEM, EDS and XRD. The results show that, the high-speed arc spraying PS45 coating can effectively improve the high temperature corrosion resistance of water wall tubes, and the thickness of the surface corrosion layer is small. In the process of high temperature service, the PS45 coating shows better corrosion resistance due to its high content of Cr and Ni, and the thickness of the surface corrosion products layer is thin. However, the microscopic pores between the coating particles will lead to intrusion of high-temperature corrosion reactions, and even cause direct corrosion of the water wall tubes at the coating/substrate interface.

**Key words:** water wall; high temperature corrosion; corrosion mechanism; arc spraying; NiCr coating

燃煤发电是我国最主要的发电来源, 截至 2023 年末, 煤炭发电量超过全国总发电量的 50%<sup>[1]</sup>。在“双碳”背景下, 为满足国家能源结构调整以及

环保需求, 燃煤发电厂普遍存在深度调峰和低氮燃烧问题<sup>[2-4]</sup>。深度调峰造成水冷壁表面温度变化剧烈, 而低氮燃烧会产生大量的还原性腐蚀气氛, 这会

收稿日期: 2024-05-07

第一作者简介: 朱秋瑜 (2004), 女, 本科生, 主要研究方向为材料科学与工程, zhuqiuyu0819@mail.nwpu.edu.cn.

加剧锅炉水冷壁管表面的腐蚀, 因此对电厂锅炉水冷壁管表面的抗腐蚀性能提出了更高的要求<sup>[5]</sup>。

通常燃煤电厂水冷壁管材为铁素体钢, 其耐高温腐蚀性较差, 难以抵挡高温条件下腐蚀性气氛和壁面结焦产物的腐蚀作用。随着腐蚀的深入, 水冷壁管壁厚逐渐减薄, 最终出现服役过程中的爆管现象, 从而导致发电装备的非正常停机, 造成巨大的经济损失<sup>[6-7]</sup>。为此, 在水冷壁表面制备具有优异抗腐蚀性能的防护涂层技术已广泛应用于电站锅炉装备。其中, 热喷涂技术因其涂层加工效率高、良好的现场加工适应性及工艺成本相对较低等优势, 在当前火电燃煤锅炉受热面防护中应用最为广泛。Oksa 等人<sup>[8]</sup>采用锅高速火焰喷涂技术在锅炉管道表面制备了 3 种不同的 Ni-Cr 涂层, 经过 2 年实际现场运行, 3 种涂层均表现出优异的耐腐蚀性。韩运华<sup>[9]</sup>通过对高温硫化动力曲线分析, 结果表明 Cr 质量分数大于 40% 的 45CT 镍铬合金涂层耐硫酸性能相当于碳钢的 60 倍, 证明喷涂制备的 Ni-Cr 涂层具有较强抵抗腐蚀的能力。虽然, 当前已有诸多关于锅炉管道及防护涂层高温腐蚀的研究, 但对深度调峰和低氮燃烧技术条件下锅炉水冷壁及表面电弧喷涂涂层的腐蚀特性研究较少, 相关内在腐蚀机理尚不清楚。

为此, 本文针对某电厂锅炉水冷壁管及高速电弧喷涂 PS45 涂层后管材开展腐蚀性能及其机理分析, 评价电弧喷涂涂层在水冷壁腐蚀防护中的应用效果及特征。本文的研究结果不仅可为深度调峰和低氮燃烧背景下电厂锅炉水冷壁表面防护提供技术参考, 还可丰富锅炉水冷壁表面的腐蚀行为理论, 对水冷壁表面防护技术及涂层材料开发奠定基础。

## 1 实验内容

### 1.1 实验材料

本文中分析的样管取自某燃煤电厂 600 MW 机组锅炉现场水冷壁, 该水冷壁管材及其表面电弧喷涂样件实际服役 6 个月。水冷壁管材料为 15CrMoG, 其规格为  $\Phi 63.5 \text{ mm} \times 7.0 \text{ mm}$ , 化学成分见表 1。为了提高水冷壁管表面的抗腐蚀性能, 采用高速电弧喷涂技术在其表面制备了 PS45 涂层, 其化学成分见表 2。

表 1 水冷壁管材 15CrMoG 成分  
Tab.1 Composition of the 15CrMoG water wall tube

化学元素	Fe	Cr	Mo	C	Si	Mn
质量分数/%	其余	1.03	0.51	0.12	0.20	0.53

表 2 PS45 喷涂涂层成分  
Tab.2 The PS45 spray coating ingredients

化学元素	Ni	Cr	Ti
质量分数/%	其余	42.00	0.90

### 1.2 腐蚀表面形貌及产物分析

为了分析水冷壁管及涂层的高温腐蚀行为, 利用扫描电子显微镜 (SEM) Hitachi SU3500 对 15CrMoG 水冷壁管及电弧 PS45 涂层的腐蚀表面形貌及腐蚀截面形貌特征进行观察分析。采用 X 射线衍射仪 (XRD) Bruker D8ADVANCE 对水冷壁表面腐蚀产物进行物相表征, 以分析其腐蚀反应过程。利用 SEM 结合能谱 (EDS) Oxford 分析, 表征水冷壁管表面及界面附近的元素分布特征。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 锅炉水冷壁高温腐蚀表面形貌

图 1 为现场服役 6 个月后的 15CrMoG 水冷壁管及电弧喷涂 PS45 涂层后的管件照片。从图 1a) 可以看出, 15CrMoG 管材表面呈现明显的红褐色, 附着较厚的红褐色、黑色与白色混合腐蚀产物, 且腐蚀表面较为粗糙。该表面腐蚀形貌说明, 在高温服役过程中, 水冷壁管表面发生严重的腐蚀。相比之下, 表面喷涂 PS45 涂层后的水冷壁表面较为光滑, 整体呈现灰白色, 说明带有防护涂层的水冷壁抗腐蚀性明显提升。此外, 在服役后的管表面未发现明显的开裂和剥落现象, 由此说明在深度调峰背景下电弧喷涂 PS45 涂层在服役 6 个月后仍可保持较好的服役安全性。



a) 15CrMoG 管材 b) 高速电弧喷涂 PS45 涂层管材

图 1 服役后水冷壁管材表面宏观形貌照片  
Fig.1 Macroscopic surface morphology photos of the water wall tubes after service

利用 SEM 对服役后的 15CrMoG 管材和 PS45 涂层表面进行观察, 水冷壁管材腐蚀后表面腐蚀层形貌如图 2 所示。由图 2a) 可以看出, 15CrMoG 管材表面附着明显的高温腐蚀产物层, 在腐蚀层表面分布着大量球形颗粒状的腐蚀产物。通过高倍形貌观察 (图 2b)), 腐蚀表面产物呈现疏松状态, 说明层内存在诸多孔隙。另一方面, 在腐蚀表面可以观

观察到明显的裂纹，通常腐蚀产物层中孔隙和裂纹的存在不利于材料的抗腐蚀性，主要因为裂纹会成为腐蚀性介质（气体及液态等）向内扩展通道。

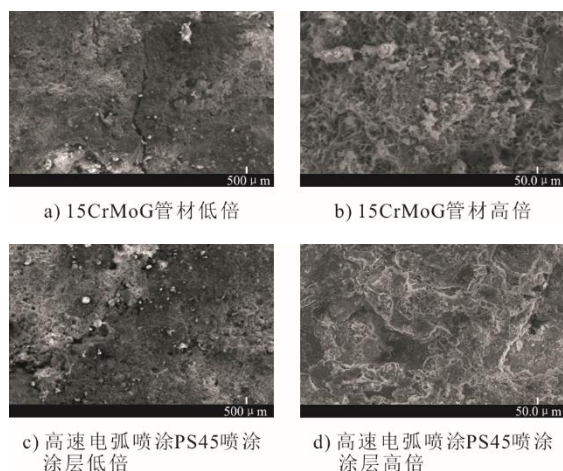


图 2 水冷壁管材腐蚀后表面腐蚀层形貌

Fig.2 Morphology of the corrosion layer on water wall tube surface after corrosion

相比之下，高速电弧喷涂 PS45 涂层表面腐蚀产物表面未发现明显的开裂（图 2c），这有利于阻碍腐蚀反应的进一步进行，从而提高其抗高温腐蚀性能。虽然低倍下电弧喷涂 PS45 涂层高温腐蚀表面形态特征与 15CrMoG 管表面类似，均表现为球形颗粒状腐蚀表面形貌，但从高倍图像中可发现涂层表面腐蚀产物层相对更加致密，可较好地阻碍高温下腐蚀介质的扩散和侵入性腐蚀，从而提高其抗腐蚀性。然而，高速电弧喷涂 PS45 涂层高温服役后表面出现剥落特征，这可能由深度调峰过程中水冷壁表面温差变化引起的应力变化导致<sup>[10]</sup>。

## 2.2 锅炉水冷壁及涂层高温腐蚀表面物相组成

图 3 为服役后 15CrMoG 管材以及高速电弧喷涂 PS45 涂层腐蚀表面的 X 射线衍射图谱。从图 3 可以看出，经历 6 个月烟气腐蚀后，15CrMoG 管材表面腐蚀产物由  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  构成，其中 Fe 的氧化物（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ）质量分数为 93.21%，Fe 的硫化物（ $\text{FeS}_2$ 、 $\text{FeS}$ ）质量分数为 1.34%。说明高温服役过程中水冷壁管表面主要发生氧化和硫化腐蚀反应。根据水冷壁管的化学成分可以推断，管表面的腐蚀产物层中不仅含有管材高温腐蚀后的产物，还含有部分煤炭燃烧后的烟气结焦产物。在高温烟气中，煤炭燃烧产生的碱金属氧化物（ $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  等）和  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  等硫氧化物进行反应生成碱金属盐，在水冷壁表面沉积并熔化而

造成熔盐腐蚀，因此腐蚀产物中含有  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ <sup>[11]</sup>。另一方面，煤炭中的黄铁矿（ $\text{FeS}_2$ ）在高温下与水冷壁管表面发生反应生成  $\text{FeS}$ <sup>[12]</sup>。总体而言，在高温服役工况下，水冷壁管表面受到高温烟气和结焦产物的腐蚀作用，生成铁的氧化物（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ）、硫化物（ $\text{FeS}$ ）以及复合硫酸盐。

图 3b) 为高速电弧喷涂 PS45 涂层在腐蚀 6 个月后的 XRD 图谱。

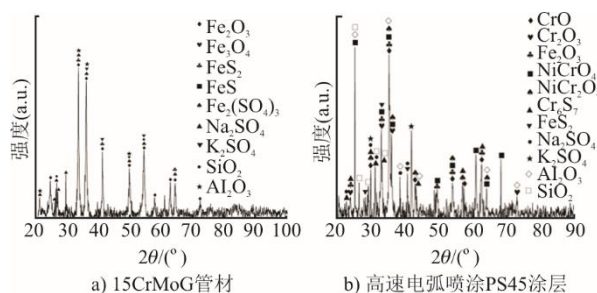


图 3 服役后水冷壁管材腐蚀表面 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of corrosion surface of the water wall tube after service

从图 3 中可以看出，PS45 涂层高温腐蚀后的表面产物由  $\text{CrO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCrO}_4$ 、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_6\text{S}_7$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成。其中 Cr 的氧化物（ $\text{CrO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ）质量分数为 80.32%，Cr 酸盐（ $\text{NiCrO}_4$ 、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ）质量分数为 11.16%，Cr 的硫化物（ $\text{Cr}_6\text{S}_7$ ）质量分数为 6.18%。相比于未喷涂保护的水冷壁管，PS45 涂层表面腐蚀产物层中形成了 Cr 的氧化物以及 Ni、Cr 复合氧化物<sup>[14]</sup>。镍铬氧化物具有尖晶石结构，且易形成致密产物层，有利于阻挡高温下腐蚀性烟气和熔盐的向内扩散腐蚀。因此，高速电弧喷涂 PS45 涂层表现在更加优异的抗高温腐蚀性能。

## 2.3 锅炉水冷壁及涂层高温腐蚀界面特征

为分析锅炉水冷壁管在现场服役过程中的腐蚀行为及内在机理，本文对高温服役后管材的腐蚀横截面进行了系统的表征观察（图 4）。图 4a) 为 15CrMoG 管材高温腐蚀截面的背散射 SEM 图像。从图 4 可以看出，管材表面的高温腐蚀层的平均厚度约为  $50\ \mu\text{m}$ ，腐蚀层内部存在大量贯通式裂纹，不利于形成保护性腐蚀产物层，该结果与腐蚀表面形貌观察结果一致。

根据腐蚀产物层内部不同部位的形态特征，可将其分为表层连续层（层 A）、中间疏松层（层 B）和底层破裂层（层 C）3 层。表 3 给出了图 4a) 中腐蚀产物层不同部位的平均化学元素成分。基于化学元素分

析结果可知,层 A 主要由 Fe、O 和 C 元素组成,为铁的氧化物层,其平均厚度约为 8  $\mu\text{m}$ ;层 B 主要由 C、O、Al、Si 和 Fe 等元素组成,主要为结焦产物层,其平均厚度约为 22  $\mu\text{m}$ ;层 C 主要由 C、O、S 和 Fe 元素组成,主要为硫化物和氧化物混合层。

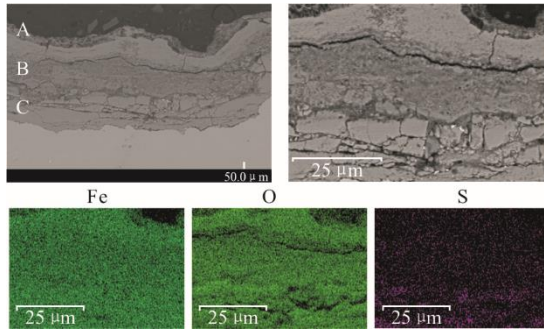


图 4 15CrMoG 管材服役后高温腐蚀截面形貌及元素分布  
Fig.4 High temperature corrosion cross section morphology and element distribution of the 15CrMoG pipe after service

表 3 15CrMoG 管高温腐蚀截面层化学成分分析 单位: w/%  
Tab.3 Chemical composition analysis of high temperature corrosion cross section of the 15CrMoG tube

位置	C	O	Na	Al	Si	S	K	Fe
层 A	2.47	25.47	0	0	0.57	0.27	0	71.21
层 B	10.84	21.10	0.64	4.46	5.09	0.41	0.53	56.95
层 C	2.77	23.98	0	0	0	1.79	0	71.45

由于低氮改造造成水冷壁附近为强还原性气氛,在煤炭燃烧过程中产生大量  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}$  气体<sup>[15]</sup>。高温烟气与沉积在结焦层的 C 共同作用造成水冷壁管材出现硫化物腐蚀。同时结焦层中的碱金属硫酸盐 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) 造成了水冷壁管材出现硫酸盐腐蚀,二者共同作用形成了硫化物富集层。结焦层的产生主要由于烟气的碱金属盐蒸气在较低温度的水冷壁表面易发生凝结,而以胞状晶形态凝结的碱金属造成了管壁表面粘性增大,进一步将高温烟气中部分高熔点的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  及未完全燃烧的 C 吸附,从而形成较厚的结焦层。氧化产物层位于结焦层之外,说明其为煤炭燃烧结束后,在结焦层表面形成的。在煤炭燃烧结束后,水冷壁表面附近的氧分压升高,而造成结焦层中的  $\text{FeS}$ 、 $\text{FeS}_2$  发生高温氧化反应,同时 Fe 元素向外扩散形成的相应的氧化物层。

图 5 为高速电弧喷涂 PS45 涂层服役后的高温腐蚀截面的背散射 SEM 图像。由图 5a)可以看出,PS45 涂层的平均厚度约为 200  $\mu\text{m}$ ,且在涂层内部存在明显的亮白色和暗灰色区域。在服役 6 个月后,涂层表面可以观察到较薄的腐蚀产物层,且在

涂层与基体界面处也可观察到暗灰色组织。涂层表面的腐蚀产物层厚度明显低于 15CrMoG 管材表面,说明 PS45 涂层表现出更为优异的抗高温腐蚀性能,该结果与服役后水冷壁管的表面形貌分析结果一致。在高温腐蚀环境下,PS45 涂层中的 Cr 元素会优先发生氧化反应而形成致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  表面产物膜,该产物膜可对高温腐蚀作用发挥较好的阻碍作用。

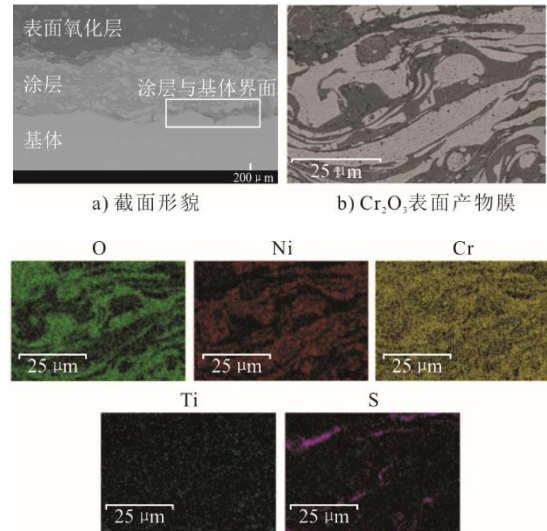


图 5 高速电弧喷涂 PS45 涂层服役后高温腐蚀截面形貌及元素分布

Fig.5 High temperature corrosion cross section morphology and element distribution of the high speed arc spraying PS45 coating after service

根据能谱面扫描结果可见,亮色区域明显为富 Ni 区,而暗灰色区域为富 O、Cr 和 S 的区域,说明其可能为腐蚀产物。进一步通过能谱点扫描分析,具体结果见表 4。由表 4 可知:亮色区域主要含有 Ni、Cr 元素,说明其为未腐蚀的涂层区域;而暗灰色区域主要富含 Cr 和 O 元素,说明其为高温腐蚀后的区域。对于电弧喷涂 PS45 涂层,其在涂层沉积过程中,涂层粒子间以机械结合的形式堆积,因此粒子间通常存在微观间隙而影响涂层的致密性。在高温服役过程中,腐蚀性高温烟气及熔盐会研喷涂粒子间隙向其内部扩散,进而发生腐蚀反应。Goebel 等人研究发现<sup>[16]</sup>,在还原性气氛条件下,铬的氧化物会先于  $\gamma$ - ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ) 固溶体与烟气中的  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$  气体及活性 S 发生硫化反应,并释放出  $\text{O}_2$  气体加剧涂层内部的微孔缺陷问题,使得腐蚀性气体可以向涂层更深的内部进行侵入。由于 Cr 元素会优先向腐蚀界面扩散而发生氧化反应,涂层中未腐蚀区域的 Cr 元素质量分数相应降低,而腐蚀产物中 Cr 元素质量分数相对较高。

表4 高速电弧喷涂 PS45 涂层高温腐蚀截面层化学成分分析  
单位: w/%

Tab.4 Chemical composition analysis of high temperature corrosion crosssection layer of the high speed arc spraying PS45 coating

位置	C	O	S	Cr	Ni	Ti	Al
亮白色	6.63	1.75	1.20	26.42	65.20		
暗灰色		26.11	6.80	56.61	8.88	1.14	0.46

此外,进一步对涂层基材界面处的暗灰色组织进行元素成分分析,结果如图6所示。从图6可以看出,该区域与涂层内部暗灰色腐蚀区域成分明显不同,其主要为O、S和Fe的富集区,而Cr和Ni的质量分数相对较低。由此可以推断,该暗灰色组织为碳钢基材发生氧化和硫化腐蚀而生成的,并非涂层腐蚀后的产物。该腐蚀产物层的平均厚度约为10 μm,明显低于15CrMoG管材表面的腐蚀层厚度,也证明了高速电弧喷涂 PS45 涂层的抗腐蚀效果。然而,该现象说明在服役6个月后,带有高速电弧喷涂 PS45 涂层的水冷壁管已经发生严重的侵入性腐蚀,腐蚀沿喷涂粒子间隙深入涂层与基材界面处,在后续使用中存在涂层大面积剥落的风险。

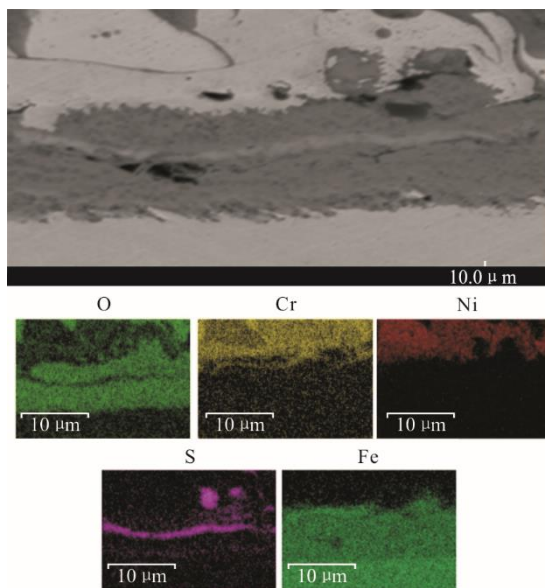


图6 高速电弧喷涂 PS45 涂层与基材界面处微观形貌及元素分布

Fig.6 Microstructure and element distribution at the interface between substrate and PS45 coating by high-speed arc spraying

## 2.4 锅炉水冷壁高温腐蚀机理

本文通过对某电厂锅炉水冷壁管材进行高温腐蚀表面及腐蚀截面进行系统分析,可以推断在当前深度调峰工程及低氮改造技术背景下水冷壁管及电弧喷涂涂层的高温腐蚀机理。首先,在煤炭燃烧过程中,水冷壁表面主要受到还原性气氛下的硫化物高温腐蚀及硫酸盐高温腐蚀。在还原性气氛条件下,S元素

主要以  $H_2S$  气体形式存在,会水冷壁表面铁基氧化膜反应,进而与基体中的金属  $M(Fe/Cr)$  发生腐蚀反应;此外,  $H_2S$  会与  $CO$  及结焦层中的未燃尽  $C$  共同作用破坏氧化膜,从而加剧腐蚀反应。黄铁矿 ( $FeS_2$ ) 受热分解会释放出  $MS$  和活性  $S$  单质,活性  $S$  具有比  $H_2S$  更强的腐蚀能力,其不仅会破坏表面氧化膜,还会穿透基体表面的腐蚀层沿着基体晶间向内渗透,造成晶间腐蚀<sup>[17]</sup>。另一方面,煤炭在燃烧过程中生成的碱金属氧化物会与烟气中的  $SO_3$ 、 $SO_2$  反应生成熔融态碱金属硫酸盐,其在水冷壁表面沉积并与金属氧化膜以及金属基体腐蚀反应,生成焦硫酸盐 ( $Na_2S_2O_7$ 、 $K_2S_2O_7$ ) 和碱金属盐 ( $Na_3M(SO_4)_3$ 、 $K_3M(SO_4)_3$ ) 等复合硫酸盐。这些复合硫酸盐又会进一步与无氧化膜保护的基体反应,生成熔点更低的碱金属硫酸盐,从而加剧水冷壁管材表面的腐蚀。

图7为15CrMoG管材及喷涂PS45涂层后管材的高温腐蚀行为机理示意。在高温烟气和熔盐腐蚀条件下,15CrMoG管材中Fe元素发生严重的硫化物和氧化腐蚀反应,在其表面形成较厚的腐蚀产物层,但该腐蚀产物层中裂纹和孔隙较多,难以发挥阻碍腐蚀的作用。

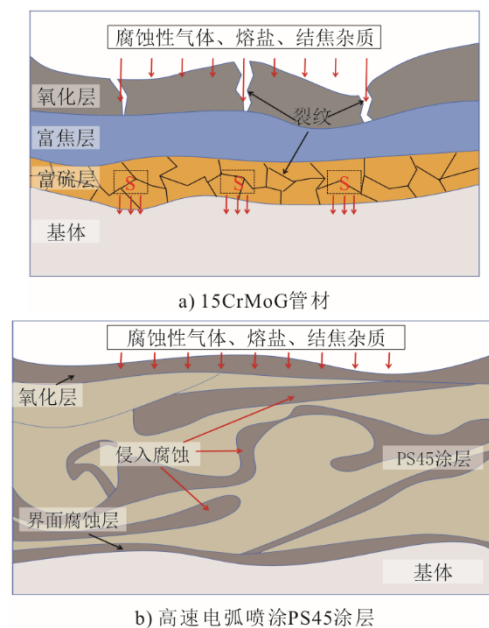


图7 锅炉水冷壁表面高温腐蚀机理分析示意  
Fig.7 Schematic diagram of high temperature corrosion mechanism of the boiler water wall surface

然而,电弧喷涂 PS45 涂层内部含有较高的 Ni、Cr 元素,在高温腐蚀过程中  $Cr_2O_3$  氧化膜对高温烟气和熔盐腐蚀发挥一定阻碍作用,有利于其抗腐蚀性能提高。然而,由于喷涂过程中涂层粒子间存在微观孔隙,在高温腐蚀过程中腐蚀性气体与熔盐可

沿粒子间隙向涂层内部扩散发生侵入性腐蚀。随着服役时间的增长,高温腐蚀会侵入至涂层基体界面,直接造成水冷壁管基材的腐蚀,从而严重影响涂层的抗腐蚀性能及服役安全可靠。因此,通过提高涂层的致密性可有效改善其抗高温腐蚀性能及对水冷壁管的保护效果。

### 3 结 论

本文主要针对某电厂水冷壁管材及喷涂防护后的管材进行了高温腐蚀行为研究,发现了15CrMoG管材和高速电弧喷涂PS45涂层不同的抗高温腐蚀行为特征及机理,得出如下主要结论。

1) 深度调峰及超低排放的运行工况下,锅炉水冷壁管表面腐蚀机理主要受到还原性气氛下的硫化物高温腐蚀及硫酸盐的混合型高温腐蚀。

2) 15CrMoG 管材腐蚀表面产物层呈现氧化层、富焦层和富硫层3层,但腐蚀层内部较为疏松且发生严重的开裂现象,难以形成对基体的保护。

3) 高速电弧喷涂PS45涂层对锅炉水冷壁管表面具有较好的防护作用,可有效提高水冷壁的抗高温腐蚀性能。

4) 高速电弧喷涂PS45涂层中较高的Ni、Cr元素可发挥较好的抗高温腐蚀作用;但涂层粒子间的微观孔隙会导致腐蚀性元素的向内扩散腐蚀,在长期服役后腐蚀会侵入至涂层/基材界面处,导致基材的直接腐蚀。

#### [参 考 文 献]

[1] 前瞻研究院. 2023年中国火电行业市场现状分析火力发电量仍是我国电力生产支柱[EB/OL]. (2023-03-29) [2024-05-06]. <https://bg.qianzhan.com/report/detail/300/23032-10fc47d0.html>. Foresight Research Institute. Analysis of the current market status of China's thermal power industry in 2023 thermal power generation is still the pillar of China's power generation. <https://bg.qianzhan.com/report/detail/300/23032-10fc47d0.html>.

[2] 杨阳, 吴震坤, 吴章, 等. 大型锅炉水冷壁严重高温腐蚀问题的综合治理策略[J]. 今日制造与升级, 2023(9): 143-145. YANG Yang, WU Zhenkun, WU Zhang, et al. Integrated strategies for comprehensive treatment of severe high-temperature corrosion in large boiler waterwalls[J]. Modern Manufacturing and Upgrading, 2023(9): 143-145.

[3] 杜文超. 煤电机组深度调峰对锅炉受热面管的影响分析[J]. 内蒙古煤炭经济, 2023(15): 10-12. DU Wenchao. Analysis of influence of depth peak regulation on boiler heating surface tube of coal power unit[J]. Inner Mongolia Coal Economy, 2023(15): 10-12.

[4] 王恩禄, 张海燕, 罗永浩, 等. 低NO<sub>x</sub>燃烧技术及其在我国燃煤电站锅炉中的应用[J]. 动力工程, 2004, 24(1): 23-28. WANG Enlu, ZHANG Haiyan, LUO Yonghao, et al. Analysis of low NO<sub>x</sub> combustion techniques and its

application for the coal fired power plants in China[J]. Power Engineering, 2004, 24(1): 23-28.

[5] 吴浩民, 王烈高, 卫鹏凯, 等. 电站锅炉深度调峰超温工况下水冷壁腐蚀机理研究[J]. 西安交通大学学报, 2023, 57(11): 118-129. WU Haomin, WANG Liegao, WEI Pengkai, et al. Overheating corrosion behavior of heat resistant steels during deep peaking[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2023, 57(11): 118-129.

[6] 王云, 李向阳. 电站锅炉水冷壁腐蚀原因分析[J]. 现代制造技术与装备, 2022, 58(10): 171-173. WANG Yun, LI Xiangyang. Analysis of corrosion causes of water wall of utility boiler[J]. Modern Manufacturing Technology and Equipment, 2022, 58(10): 171-173.

[7] 徐力刚. 大型燃煤锅炉水冷壁高温腐蚀机理及缓解方案研究[D]. 南京: 东南大学, 2021: 1. XU Ligang. Research on mechanism and mitigation scheme of high temperature corrosion of water wall in large-scale coal fired boiler[D]. Nanjing: Southeast University, 2021: 1.

[8] OKSA M, AUERKARI P, SALONEN J, et al. Nickel-based HVOF coatings promoting high temperature corrosion resistance of biomass-fired power plant boilers[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 125: 236-245.

[9] 韩运华. 锅炉水冷壁高速电弧喷涂涂层性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2009: 1. HAN Yunhua. Study on the properties of HVA coating in the boiler water wall[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2009: 1.

[10] 熊维舟. 生物质锅炉热管材料在高温碱金属盐环境下的压缩蠕变行为研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2016: 1. XIONG Weizhou. Study on compression creep behavior of the alloy applied in thermotubes of biomass-fired boiler in high temperature alkaline salt environment[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2016: 1.

[11] 赵虹, 魏勇. 燃煤锅炉水冷壁烟侧高温腐蚀的机理及影响因素[J]. 动力工程, 2002, 22(2): 1700-1704. ZHAO Hong, WEI Yong. Discussion on the mechanisms and factors of the gas side high temperature corrosion in water wall tubes for coal fired boilers[J]. Power Engineering, 2002, 22(2): 1700-1704.

[12] RODRIGUEZ J A, CHATURVEDI S, KUHN M, et al. Reaction of H<sub>2</sub>S and S<sub>2</sub> with metal/oxide surfaces: band-gap size and chemical reactivity[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102: 5511-5519.

[13] 冯贺. 低氮燃烧模式下锅炉水冷壁高温腐蚀分析及措施探讨[J]. 电工技术, 2022(3): 101-102. FENG He. Analysis and treatment of high temperature corrosion of boiler water wall in low nitrogen combustion mode[J]. Electrotechnical Engineering, 2022(3): 101-102.

[14] WU J, WU X J, et al. High-temperature corrosion behaviors of typical nickel alloy coatings in a simulated boiler coal ash/gas environment in the Zhundong region[J]. Materials and Corrosion, 2020, 71(7): 1102-1112.

[15] 岑可法, 樊建人, 池作和, 等. 锅炉和热交换器的积灰、结渣、磨损和腐蚀的防止原理与计算[M]. 北京: 科学出版社, 1994: 340-341. CEN Kefa, FAN Jianren, CHI Zuohe, et al. Principle and calculation of prevention of ash, slag, wear and corrosion in boilers and heat exchangers[M]. Beijing: Science Press, 1994: 340-341.

[16] GOEBEL J A, PETTIT F S. The influence of sulfides on the oxidation behavior of nickel-base alloys[J]. Metallurgical Transactions, 1970, 1: 3421-3429.

[17] BAKKER W T. The effect of deposits on waterwall corrosion in fossil fueled boilers[J]. Materials at High Temperatures, 2014, 20(2): 161-168.

(责任编辑 邓玲惠)