1 000 MW超超临界锅炉水冷壁高温腐蚀防护及涂层方案选择

李宝栋[1] 吴智乾[1] 王 博[2] 张 文[1] 邓双辉[3] 谭厚章[3]*

（1.陕西能源赵石畔煤电有限公司，陕西 榆林 719100；2.西安热工研究院有限公司，陕西 西安 710054；
3.西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室，陕西 西安 710049）

摘 要：针对某电厂的超超临界1 000 MW机组锅炉可能产生高温腐蚀问题，展开锅炉水冷壁高温腐蚀防护试验研究。锅炉受热面高硫条件下，筛选出防护高温腐蚀、冲蚀磨损性能优良的涂层，优化制备工艺，对涂层性能和使用寿命进行综合评价和预测。结果表明，采用超音速火焰NiCr金属陶瓷涂层、超音速电弧45CT涂层和M650涂层对该电厂1 000 MW机组锅炉受热面的高温腐蚀防护具有经济适用性。

关键词：超超临界锅炉；高温腐蚀；防护试验；表面防护

中图分类号：TG174 **文献标识码**：A **文章编号**：1004-7948（2021）07-0056-05

doi：10.3969/j.issn.1004-7948.2021.07.016

Experimental study on the protective techniques for high temperature corrosion of water wall in an ultra-supercritical 1 000 MW unit boiler and the coating scheme selection

LI Bao-dong WU Zhi-qian WANG Bo ZHANG Wen DENG Shuang-hui TAN Hou-zhang

Abstract: Based on the 1 000 MW unit boiler in a power plant and the subsequent problem of high temperature corrosion of water wall caused by high sulfur, this work performed the protection tests on high temperature corrosion of water wall, and optimized the anti-sulfur corrosion and anti-erosion coating with excellent performance and its preparing technique in a high sulfur atmosphere after the coating selection. The comprehensive evaluation and useful life projection of the coating were carried out in this work. Results showed that the NiCr metal-ceramic coating produced by HVOF, the 45CT coating and the M650 coating produced by HVAF were financially feasible for the auti-sulfur corrosion ability of heating surface in an ultra-supercritical 1 000 MW unit boiler in the power plant.

Key words: ultra-supercritical boiler; high temperature corrosion; protection test; surface protection

引言

我国燃煤发电量约占全国总发电量的70%，发电用煤占煤炭消耗量的1/3[1]。电厂为节约成本，燃用劣质煤对高温高压燃煤锅炉中的水冷壁管、过热器管、再热器管、省煤器管造成高温氧化、热腐蚀和冲蚀的严重后果[2-3]。目前认为表面喷涂防护层效果明显、经济可行。表面喷涂方法主要包括火焰喷涂（Flame spray）、超音速电弧喷涂（HVAF）、等离子喷涂（PSP）、超音速火焰喷涂（HVOF）等[4]。火焰喷涂或电弧喷涂防磨材料最为常用[5-7]，但这种传统涂层已无法适用于超超临界大参数机组和煤种硫含量增大等情况。开发新的喷涂方法和喷涂材料成为目前解决高温腐蚀磨损的重要任务。

某燃煤电厂2×1 000 MW机组为超超临界机组，拟选用的燃煤硫含量偏高，约为2%~4%。在运行过程中锅炉的换热器管壁可能产生较严重的高温腐蚀问题，成为机组安全运行的重要隐患。为了机组运行的可靠性和经济性，该电厂对1 000 MW超超临界机组锅炉换热器受热面的高温腐蚀防护进行试验研究论证。本研究针对该电厂筹建机组锅炉实际工况，展开涂层设计，对涂层进行硬度、孔隙率、磨粒磨损、冲蚀磨损、热震、结合强度等试验研究，以期获得适用于该电厂锅炉受热面防护高温腐蚀的最佳涂层及工艺参数。

1 研究内容

1.1 喷涂方法

通过采用超音速火焰喷涂、超音速电弧喷涂、等离子喷涂等3种喷涂方法。采用超音速火焰喷涂技术制备NiCr金属陶瓷涂层（NiCr—Cr_3C_2）；超音速电弧喷涂制备PS45、45CT及M650涂层；等离子喷涂制备NiCrMo及NiCr50涂层。对制备出不同的防高温腐蚀涂层进行研究。

1.2 涂层性能试验

（1）显微组织分析试验：涂层组织、孔隙率、形貌分析；

作者简介：李宝栋（1976—），男，本科，工程师，研究方向为火力发电厂生产技术管理。

通信作者：谭厚章（1965—），男，博士，教授，研究方向为煤和生物质的高效清洁利用、节能减排、固体废弃物处理及资源化利用等。

收稿日期：2020-10-19

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

（2）力学性能检测试验：涂层结合强度和显微硬度；

（3）常温磨粒磨损与冲蚀磨损性能试验；

（4）热震试验：分析研究涂层热震失效的机理；

（5）高温腐蚀性能测试（700 ℃硫酸盐腐蚀试验）；

（6）高温腐蚀性能测试（700 ℃ H_2S腐蚀试验）。

1.3 高温腐蚀试验

1.3.1 试验气氛确定

为了模拟试验气氛中SO_2、H_2S含量的合理性，以100 g煤燃烧为例，并假定碳含量只有50%，煤中的硫含量4%，氢含量5%。进一步假定按化学式计量比燃烧计算，得出气体中SO_2的摩尔比约为0.629%，H_2S含量为0.629%。为了能够快速评价材料的性能，通过在模拟锅炉烟气环境的高温热腐蚀试验气氛中，设计SO_2含量为1.5%，而H_2–H_2S混合气中的H_2S含量为1%。

1.3.2 试验温度的确定

以该电厂筹建机组的过热蒸汽温度605 ℃作为参照，锅炉受热面的壁温最高680 ℃左右，故选定700 ℃作为高温腐蚀试验温度。

1.3.3 高温热腐蚀试验

在实验室模拟条件下，直接使用O_2–SO_2混合气难以满足诱发高温热腐蚀的气氛条件。而在实际工况条件下，煤中的一些氧化物杂质能促进SO_2与SO_3之间的平衡反应。本研究中的模拟试验采用具有Pt蜂窝状催化剂来促进SO_2与SO_3之间的反应，在650 ℃的催化温度下，SO_2与SO_3反应平衡时分压之比约为0.206。将表面存在$(0.9Na,0.1K_2)SO_4$盐膜的6种涂层试样（$1^{\#}$~$6^{\#}$）及15CrMo基材试样置于700 ℃、O_2–1.5%(SO_2+SO_3)气氛中，总的腐蚀时间设定为100 h，每10 h进行一次取样称重，观察记录试样的腐蚀情况。

1.3.4 高温硫化腐蚀试验

将6种涂层试样及15CrMo基材试样置于H_2–1%H_2S腐蚀介质下，进行700 ℃条件下的硫化氢腐蚀试验。总的腐蚀时间设定为250 h，每25 h进行一次取样称重，观察记录试样的腐蚀情况。

2 HVAF、HVOF、PSP涂层性能试验结果

2.1 喷涂方法选择

根据喷涂技术的发展现状及各种喷涂技术的特点，考虑本项目对涂层性能的要求，以及锅炉防护对喷涂工艺要求等条件，拟选择3种富有代表性的喷涂方法进行可行性的研究：

（1）超音速电弧喷涂。该喷涂方法工艺稳定，适用于锅炉现场喷涂。但喷涂材料制约了此种喷涂方式，比如电弧喷涂不能用于耐磨性好的陶瓷粉末，而一些合金材料，硬度很高，不易加工成丝材。

（2）超音速火焰喷涂。该喷涂方法的火焰及喷涂的粒子具有极高的速度，冲击能量大，喷涂效率高，喷涂工艺稳定可靠，制备的涂层致密，有较高的结合强度，涂层整体性能较好。

（3）等离子喷涂。该喷涂方法具有能量集中、焰流速度高、喷涂效率高等特点，但其设备复杂、能源的利用效率低下、现场可操作性差。

2.2 HVAF、HVOF、PSP涂层性能试验结果

2.2.1 热震试验结果

热震试验中，加热后急速降温的过程中，基体和涂层的体积急速缩合，紧缩量产生的巨大差别使涂层受到强大的残余应力，涂层和基体之间结合的强度随体积的膨胀和紧缩逐渐降低，直至全部脱落。超音速电弧喷涂涂层热震试验结果如表1所示。

表1 涂层680 ℃热震试验结果

喷涂材料	试验结果
PS45	未发现涂层剥离、翘起或脱落现象。
45CT	未发现涂层剥离、翘起或脱落现象。
M650	未发现涂层剥离、翘起或脱落现象。
NiCrMo	未发现涂层剥离、翘起或脱落现象。
NiCr—Cr_3C_2	未发现涂层剥离、翘起或脱落现象。
NiCr50	未发现涂层剥离、翘起或脱落现象。

680 ℃条件下，对15CrMo基材上制备的6种不同涂层进行80次热震试验。结果表明，所有涂层均完好，未发现涂层剥离、脱落现象，说明6种涂层和基材具有近似的热膨胀系数和优异的抗热震功能。

2.2.2 结合强度试验结果

各涂层与基体的结合强度值对比如图1所示。结合强度试验断后宏观形貌如图2所示。

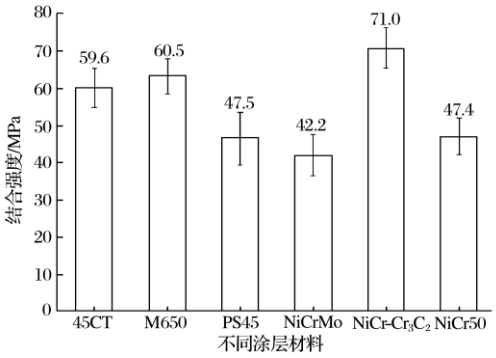

图1 各涂层与基体结合强度变化

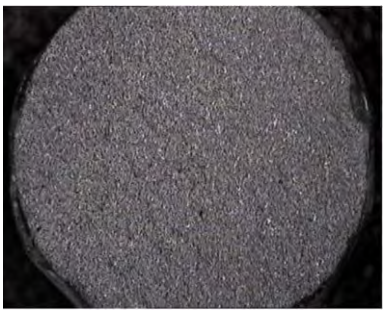

图2 结合强度试验断后宏观形貌

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

采用超音速火焰喷涂NiCr—Cr_3C_2技术的涂层和基体之间达到71 MPa；超音速电弧喷涂M650、45CT涂层的结合强度值为60.5 MPa和59.6 MPa，PS45涂层的结合强度值为47.5 MPa；等离子喷涂NiCrMo、NiCr50涂层结合强度值均小于50 MPa。由大到小各个涂层的结合强度值排序为：NiCr—Cr_3C_2；M650；45CT；PS45；NiCr50；NiCrMo。

2.2.3 涂层硬度试验结果

各涂层及基体显微硬度值如表2所示。试验结果表明，NiCrMo涂层具有最高的显微硬度值，平均值超过1 000 $HV_{0.3}$，而基材15CrMo的显微硬度值最低。各涂层中，NiCr—Cr_3C_2涂层具有最均匀的相结构，硬度分散度相对较小，而PS45丝材涂层的硬度分散度相对较大，由小到大将各涂层显微硬度值排序：NiCrMo、NiCr—Cr_3C_2、NiCr50、M650、45CT、PS45。

表2 各涂层及基体显微硬度值

测试材料	平均值/（$HV_{0.3}$）	最大值/（$HV_{0.3}$）	最小值/（$HV_{0.3}$）	试验次数
15CrMo	119.91	130.86	112.66	10
PS45	417.08	508.66	302.37	10
45CT	435.54	568.30	312.14	10
M650	441.42	596.00	314.26	10
NiCrMo	1 071.92	1 257.00	928.72	10
NiCr—Cr_3C_2	934.30	1 074.30	889.72	10
NiCr50	618.20	849.05	556.80	10

2.2.4 涂层孔隙率试验结果

各涂层孔隙率结果如图3所示。涂层孔隙率均小于5%，说明超声速喷涂技术制备的涂层空隙少，涂层致密度好。涂层孔隙率越低，涂层综合性能越好。相比超音速电弧喷涂，超音速火焰喷涂技术获得涂层孔隙率均低于1%，涂层更为紧密。等离子喷涂涂层孔隙率相对较大。各涂层孔隙率由小到大依次排列：NiCr—Cr_3C_2、M650、45CT、PS45、NiCr50、NiCrMo。

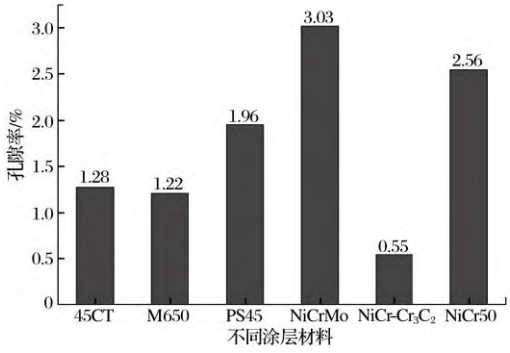

图3 各涂层孔隙率变化情况

2.2.5 涂层SEM观察结果

从6种涂层上截取金相试样，观察涂层与涂层、涂层与母材的SEM形貌。涂层SEM形貌如图4所示。由图4可知，机械嵌合是各涂层之间的主要结合方式。熔融的颗粒在喷涂过程中被急速喷射在基体材料上，撞击成扁平状，而在颗粒沉积的时候，前面扁平的颗粒早已降温冷却，所以涂层之间只能以机械结合存留彼此咬合。

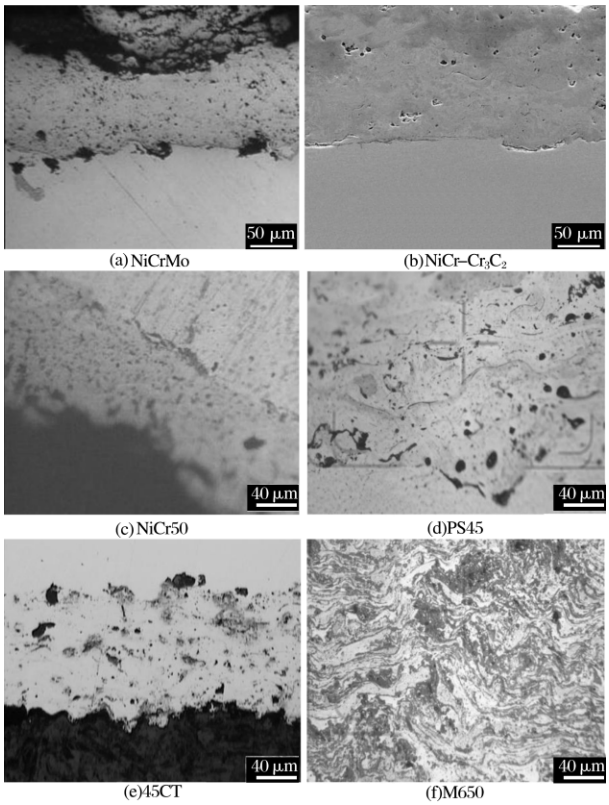

图4 各涂层表面形貌

2.2.6 磨粒磨损试验结果

磨粒磨损试验结果如图5所示。采用超声速火焰喷涂技术制备的涂层拥有优良的抗磨特性，其中以NiCr-Cr_3C_2的耐磨力磨损性能最佳。各涂层耐磨性能由强到弱依次为：NiCr—Cr_3C_2、NiCrMo、NiCr50、M650、45CT、PS45、15CrMo。试验只针对NiCr—Cr_3C_2涂层的磨粒磨损特性分析研究。不同载荷磨损后表面形貌如图6所示。由图6可知，当试验载荷设置为5 N，NiCr—Cr_3C_2涂层在晶界处发生断裂，涂层外表呈细小的颗粒状脱落。由于涂层表面粒子遭受了沿橡胶轮沿线速度方位的棕刚玉颗粒的磨损，此时涂层的失效主要为晶粒剥落方式。当载荷为13 N，涂层的失重率随涂层外表颗粒失灵形成空穴，涂层磨损表面有显著的犁沟并逐渐增大，导致涂层表面硬质粒子脱落，此时涂层的失灵形式表现为犁沟切削方式与硬质颗粒脱落相合。NiCr—Cr_3C_2涂层在不同磨料粒度磨损后的表面形貌如图7所示。由图7可知，涂层表面在磨料粒度为60目时，有许多犁沟，涂层外表颗粒脱落所产生空穴的分布较为集中，其中有较大直径存在。涂层表面在磨料粒度为100目时，空穴密度显著下降，涂层外表同样产生犁沟。二者的失灵状态都是硬质颗粒脱落和犁沟切削组合。

CNKI 1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

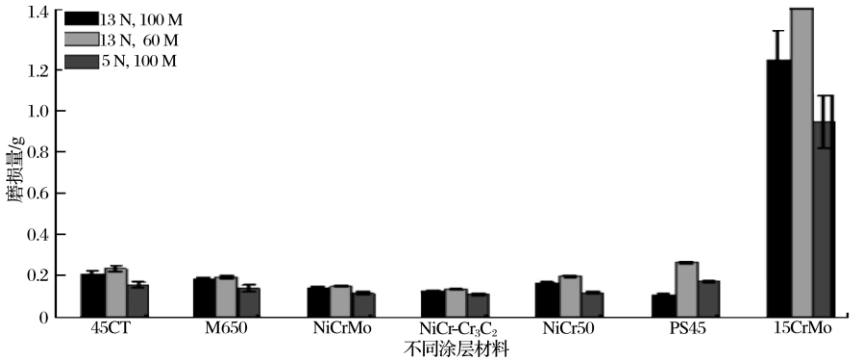

图5 不同条件下各涂层磨粒磨损对比

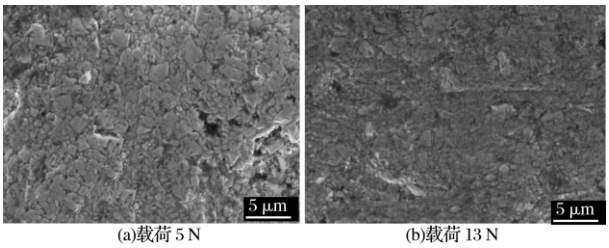

图6 NiCr−Cr_3C_2涂层在不同载荷磨损后的表面形貌

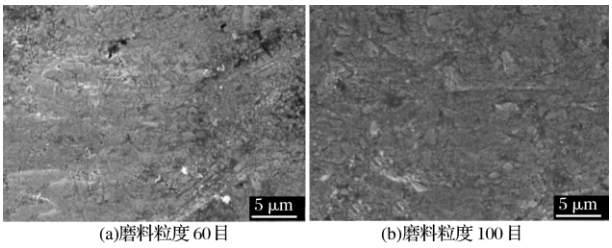

图7 NiCr−Cr_3C_2涂层在不同磨料粒度磨损后的表面形貌

2.2.7 冲蚀磨损试验

各涂层及基材在不同冲蚀方向的涂层失重对比如图8所示。在两种冲蚀角度下，NiCr—Cr_3C_2涂层的耐冲蚀磨损特性最佳，显微硬度偏大的NiCrMo涂层耐冲蚀磨损特性则相对较差。说明涂层的失重与其显微硬度值无直接关联。各涂层综合耐冲蚀磨损特性由强到弱依次为：NiCr—Cr_3C_2、M650、45CT、PS45、NiCr50、NiCrMo。

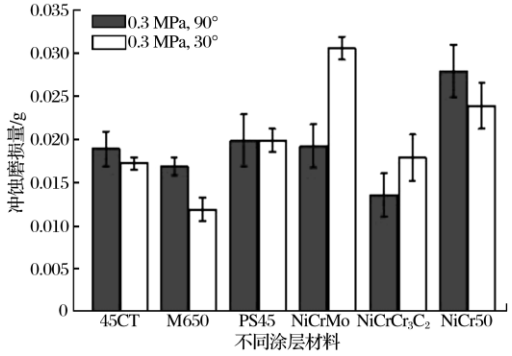

图8 不同冲蚀角度下各涂层冲蚀磨损对比图

2.2.8 硫酸盐热腐蚀试验

将6种不同涂层及基材试样，在700 ℃，O_2–1.5%(SO_2+SO_3)气氛中，外表存有(0.9Na,0.1K)$_2SO_4$盐膜条件下，硫酸盐热腐蚀动力曲线如图9所示。由图9可知，除施加氧化物进行表面封孔处理后的NiCr—Cr_3C_2涂层完全避免了高温热腐蚀的发生外，其余涂层均有高温热腐蚀现象的发生。

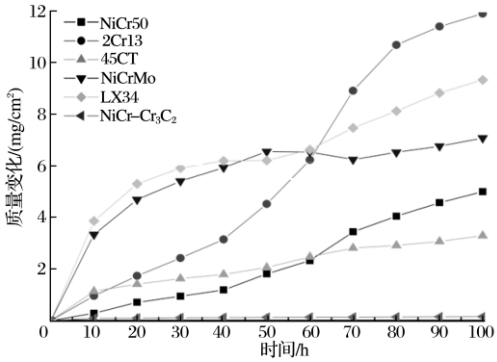

图9 硫酸盐热腐蚀动力曲线

热喷涂涂层的保护能够让受热面的耐高温腐蚀特性明显改善，但涂层不同，保护效果不同。试样耐高热腐蚀特性由强到弱依次排列为：NiCr—Cr_3C_2、M650、45CT、NiCrMo、PS45、NiCr50。其中，NiCr—Cr_3C_2涂层的平均腐蚀率接近0，具有很好的耐蚀特性。涂层制备工艺对耐蚀性能有明显的影响。

超音速火焰喷涂涂层组织致密，孔隙率低，缩减了腐蚀介质向涂层内部渗透的通道，有效防止高温氧化和热腐蚀地发生。超音速电弧喷涂涂层中有很多未熔颗粒，变形不充分的颗粒之间形成较多空隙，并且在喷涂过程中产生大量的氧化物夹杂，造成涂层不连续，增加涂层的孔隙率，使涂层受高温腐蚀的可能性增大，因此涂层制备后的封孔处理十分关键。

2.2.9 硫化腐蚀试验

将涂层试样放置在H_2–1%H_2S腐蚀介质，700 ℃条件下进行硫化氢腐蚀试验。6种涂层在腐蚀介质中的腐蚀动力曲线如图10所示。NiCr—Cr_3C_2涂层对基体材料起到较好的防护作用，NiCr—Cr_3C_2涂层的腐蚀速度随腐蚀时间的增加而缓慢增加，但M650、45CT涂层的腐蚀速度大于同一温度下NiCr—Cr_3C_2涂层的腐蚀速度。通过金相显微镜和扫描电镜的观察也能够证明这一点，NiCr金属陶瓷所制备的涂层稍有腐蚀，NiCr—Cr_3C_2涂层只生成了轻薄的腐蚀产物层，而M650、45CT涂层则在边界生成明

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

显的层状腐蚀产物，相对较严重。

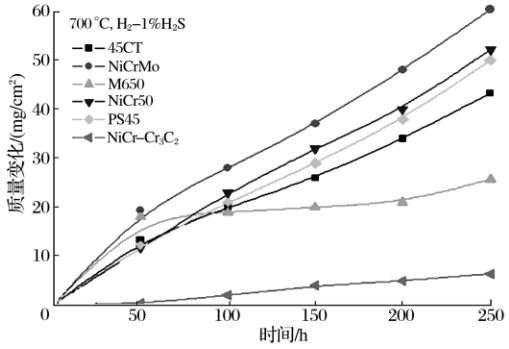

图10 涂层在腐蚀介质中的腐蚀动力曲线

2.3 涂层性能综合评价

采用超音速火焰喷涂技术制备NiCr金属陶瓷涂层，超音速电弧喷涂制备PS45、45CT及M650涂层，等离子喷涂制备NiCrMo及NiCr50涂层，通过显微组织分析、联合强度试验、孔隙率测试、显微硬度测试、磨粒磨损试验、冲蚀磨损试验、高温腐蚀试验等，对比分析6种涂层的综合性能。试验结果表明，超音速火焰喷涂技术制备的NiCr—Cr_3C_2涂层结合强度高达71 MPa，孔隙率低至0.55%，显微硬度达到934.30 $HV_{0.3}$，涂层热膨胀系数和热导率与锅炉管用钢的热膨胀系数及热导率相近，抗热疲劳特性优良，拥有良好的抗腐蚀特性、耐高温腐蚀特性，且喷涂工艺参数稳定可靠，非常适合于燃煤含硫量较高、抗冲蚀磨损要求较高的锅炉管防护。其他5种涂层中，45CT及M650涂层的各项性能较为优异，且性价比较高，同样具有较高的市场推广和工程应用价值。

2.4 涂层使用寿命评估预测

根据该电厂燃煤含量较高的工况条件，锅炉管除了受到硫化氢腐蚀和硫酸盐腐蚀外，还可能受到磨粒磨损和冲蚀磨损等因素的影响。在高温腐蚀、磨粒磨损和冲蚀磨损的交互作用下，锅炉管的使用寿命会大大减少。结合前期大量试验，综合评估认为，超声速火焰喷涂NiCr—Cr_3C_2涂层具有优异的抗磨粒磨损、冲蚀磨损能力，能够明显提高锅炉管抗腐蚀性能，增加锅炉管的使用寿命。但在实际使用条件下，涂层的氧化、腐蚀速度优先于涂层的冲蚀磨损，加之在高温腐蚀、磨粒磨损和冲蚀磨损的交互作用下，涂层的失效会呈加速状态，综合评估认为，本项目制备的超声速火焰喷涂NiCr—Cr_3C_2涂层使用寿命可以达到6~8 a以上。由此推断，M650和45CT涂层的使用寿命也可以达到3~4 a。

3 结语

研究制备的超音速火焰喷涂的NiCr—Cr_3C_2涂层试样，结合强度高达71 MPa，孔隙率低至0.55%，显微硬度达到934.30 $HV_{0.3}$，抗热震性能良好，涂层的耐腐蚀性能约为锅炉管基体的10倍，在筛选的涂层中耐冲蚀磨损特性表现最佳。研究制备的M650涂层和45CT涂层抗高温腐蚀特性相当，仅次于超音速火焰喷涂的NiCr—Cr_3C_2涂层，更苛刻的高温腐蚀模拟试验中，完全可以避免高温硫酸盐热腐蚀，耐高温硫化腐蚀性能良好，适合于燃煤含硫量2%~4%的锅炉管表面防护。M650涂层和45CT涂层性价比较高，且喷涂工艺参数稳定可靠，市场前景广阔，同样具有很高的工程应用价值。

参考文献

[1] 于美杰. 循环流化床锅炉用耐高温磨蚀涂层的研究[D]. 济南：山东科技大学，2004.
[2] 赵科箭. 光壁水冷壁的热喷涂在超临界锅炉的应用[J]. 科技经济导刊，2016(9)：58.
[3] 李刚. 两种高温防护涂层材料冲蚀磨损性能实验研究[J]. 内蒙古石油化工，2010，36(11)：10-11.
[4] 刘少光. N_2保护超音速电弧喷涂金属间化合物纳米复合涂层的组织结构及高温冲蚀性能[D]. 杭州：浙江大学，2006.
[5] 刘彦明，周勇，彭涛，等. 超音速电弧喷涂LX88A涂层冲蚀磨损性能研究[J]. 热加工工艺，2010(14)：106-109.
[6] 胡双南，许宏宇. 解决锅炉水冷壁管高温腐蚀和磨损方法之热喷涂技术[J]. 锅炉制造，2009(4)：16-18.
[7] 聂铭，林介东，刘红文，等. 锅炉受热面管的复合涂层防护的研究[J]. 广东电力，2005，18(4)：9-11.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net