doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2012.05.010

# 表面渗层和 CrNiMo 涂层材料的露点腐蚀 \*

梁志远<sup>1</sup>,赵钦新<sup>1</sup>,张智超<sup>1</sup>,吴克锋<sup>2</sup>,姜薇薇<sup>1</sup>

(1. 西安交通大学 能源与动力工程学院 热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049; 2. 大唐国际潮州 发电有限公司, 广东 潮州 521000)

**摘**要:基于我国电站锅炉排烟温度普遍偏高、烟气深度冷却利用过程中存在露点腐蚀的现状,文中以耐露点腐蚀材料 316L 钢作为对比材料,选取普通碳钢进行表面热喷涂和表面渗镍处理后在 1000MW 机组的锅炉上进行实炉露点腐蚀试验。结果表明:材料的腐蚀层厚度随壁面温度升高而减小;在 40~60 ℃的金属壁面温度范围内,碳钢表面 CrNiMo 涂层和渗镍层因表面缺陷导致涂层严重腐蚀;在 70~90 ℃的金属壁面温度范围内,腐蚀层厚度随温度变化趋于平稳,表面渗层材料具有和 316L 钢相当的耐露点腐蚀能力,碳钢表面喷涂 CrNiMo 耐腐蚀性能更为优越,3 种材料均能满足火电厂烟气深度冷却利用的露点腐蚀性环境。

关键词:露点腐蚀;渗镍;热喷涂;排烟温度

## Dew Point Corrosion of Nickelizing Layers and CrNiMo Coatings

LIANG Zhi-yuan<sup>1</sup>, ZHAO Qin-xin<sup>1</sup>, ZHANG Zhi-chao<sup>1</sup>, WU Ke-feng<sup>2</sup>, JIANG Wei-wei<sup>1</sup> (1. Key Laboratory of Thermal Fluid Science and Engineering of MOE, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049; 2. GuangDong DaTang ChaoZhou International power generation Co., Ltd., Chaozhou 521000, Guangdong)

**Abstract**: To solve the problem of high exhaust temperature of power boiler and the existed dew point corrosion in the process of deep flue gas cooling, the CrNiMo coating and nickelizing coating were prepared on carbon steel to carried out the dew point corrosion experiment on a boiler with 1000 MW power plant, in contrast with 316L steel. The results show that the thickness of corrosion layer is reduced with increasing of the wall temperature. CrNiMo coatings and nickelizing layers show serious corrosion due to the defects on their surface under the wall temperature from 40 to 60 °C. Meanwhile, the thickness of corrosion layer is stable in the wall temperature from 70 to 90 °C. The dew point corrosion resistance of nickelizing layers is equivalent to that of 316L steel. The CrNiMo coatings show superior dew point corrosion resistance to 316L steel. Moreover, the three materials meet all the needs of the environment which exist dew point corrosion in the process of deep flue gas cooling in thermal power plant.

Key words: dew point corrosion; nickelizing; thermal spraying; flue gas temperature

#### 0 引 言

据调查,我国现役火电机组中锅炉排烟温度 普遍维持在130~150 ℃<sup>[1-2]</sup>,而新型余热利用技 术可将排烟温度降至85 ℃左右,因为排烟温度 每降低 10 °C,锅炉效率增加 0.61%,余热利用前 景可观。但随着排烟温度的降低,露点腐蚀问题 凸显出来。

当进入余热利用装置的烟气中含有三氧化

**收稿日期**: 2012-06-05; 修回日期: 2012-09-12; 基金项目: \* "十二五"国家科技支撑计划(2011BAK06B04);国家自然科学基金 (51276133)

作者简介:梁志远(1990-),男(汉),河南汤阴人,博士生;研究方向:材料环境行为

网络出版日期: 2012-09-26 11: 21; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120926.1121.004.html 引文格式:梁志远,赵钦新,张智超,等.表面渗层和 CrNiMo 涂层材料的露点腐蚀 [J].中国表面工程, 2012, 25(5): 56-61.

硫且温度接近酸露点时,会与烟气中水蒸汽结合 而生成硫酸;更进一步讲,当锅炉受热面金属壁 面温度低于硫酸露点时,硫酸会在管壁上凝结而 产生腐蚀,称为露点腐蚀。国外研究露点腐蚀问 题开始较早,以浸泡试验和挂片试验为主,研发 出一系列耐硫酸腐蚀钢,如耐候钢 COR-TEN、S -TEN 系列和 NAC 系列<sup>[3-6]</sup>。国内近几年开始 着力研究露点腐蚀问题<sup>[7-8]</sup>,但都侧重于材料及选 型研究,缺少应用基础研究,如材料的实炉腐蚀 试验等,燃煤锅炉则更少。因此,锅炉烟气深度 冷却节能装置材料的耐低温露点腐蚀试验研究 对火电机组节能减排具有重要的现实意义。

# 1 试验装置与方法

西安交通大学提出了一种在线检测低温腐 蚀的试验装置<sup>[9]</sup>,即采用金属套管结构实现内部 水循环和保持一定条件下的金属壁温,从而完成 材料露点腐蚀性能研究。试验系统如图1所示, 在烟气流动方向上,水冷套管放置于烟道中,烟 气冲刷水冷套管的外壁面,循环水由高温循环机 进入水冷套管,高温循环机控制水的温度,同时 为水循环提供动力,循环水流经水冷套管后进入 流量计,流量计用以控制循环水的流量。



图1试验系统示意图

Fig. 1 Experimental system schematic diagram

水冷套管由循环水入口管和循环水出口管 组成,如图2所示,循环介质出口管由间隔分布 的试验段和非试验段构成。试验段是由3种不 同材料的试验段焊接而成的组合管段。水冷套 管外壁面的温度用热电偶来监测,当金属壁面温 度低于烟气酸露点时,烟气中的酸蒸汽会在壁面 凝结,进而腐蚀试验段。试验段放置于锅炉尾部 静电除尘器与脱硫塔之间的烟道。



图 2 水冷套管示意图 Fig. 2 Water cooling casing diagram

钢中加入适量 Ni、Cr 可以在钢表面形成一 层致密且稳定的氧化物薄膜从而提高钢的抗酸 腐蚀的能力,因此文中选择 316L 钢作为对比材 料,分别在碳钢表面热喷涂 CrNiMo 粉末和碳钢 表面热渗 Ni,进行实炉露点腐蚀试验。表面热涂 层采用超音速等离子喷涂技术,其中喷涂材料为 Ni-Cr-Mo 系粉末,粒度为 45~61 µm,喷涂过程 中电压和电流分别是 120 V 和 380 A,表面渗镍 层则采用镍磷共渗技术。316L 钢和涂/渗层金属 的成分如表 1 所示。

以大唐国际广东潮州电厂 3 号的 1000MW 机组作为试验平台,利用图 1 的试验系统,分别 在壁面温度为 40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃及 90 ℃下对 3 种材料进行了 150 h 露点腐蚀试验。 实炉试验之后,从试验管段上切割制样,经过多 层砂纸打磨后抛光,然后采用 JSM-6390 型扫描 电子显微镜和 JED-2200 型能谱仪观察材料腐蚀 表面形貌及腐蚀产物。

表 1 露点腐蚀试验材料的成分(质量分数/%)

1 able 1 The elemental analysis of experiment materials $w$	Tabl	le	1	The	elemental	analy	vsis	of	experimentl	materials	w	1%	6
---	------	----	---	-----	-----------	-------	------	----	-------------	-----------	---	----	---

										_
Material	Ni	Fe	Р	Mo	Cr	С	Si	Mn	S	
316L	10.96		0.038	2.81	18.32	0.03	0.41	0.95	0.03	
CrNiMo coating	60.00			2.00	38.00					
Nickelizing coating	40.42	42.00	17.58							

# 2 结果及分析

# 2.1 温度对腐蚀层厚度的影响

影响低温腐蚀的因素较多,以壁面温度和管

材材料为主。不同温度下3种材料的腐蚀情况 如图3~8所示,其中,A表示基体,B表示涂(渗) 层,C表示腐蚀层。材料腐蚀层厚度的测量均采 用多值平均法,其中图3(b)中 CrNiMo涂层因环 境复杂而导致剥落,同时图 3(b)与图 4(b)中样 品所处环境相似,因而图 3(b)中材料腐蚀层厚度 为基体腐蚀层厚度与图 4(b)涂层外腐蚀层厚度 之和。图 10 能谱分析图中 005 代表表面渗镍层, 成分主要是 42 Fe、40. 42 Ni、17. 58 P(质量分 数/%), 而 006 代表基体碳钢, 主要成分 96.52 Fe、 2.40 C(质量分数/%),因此,图 3~8 中(c)图略发 白层为表面渗镍层。



(a) 316L

(b) CrNiMo coating

(c) Nickelizing coating

图 3 壁面温度 40 ℃下样品断面的 SEM 形貌 Fig. 3 SEM morphologies of fracture surface of samples at 40 °C



(a) 316L

(b) CrNiMo coating

(c) Nickelizing coating

图 4 壁面温度下 50 ℃样品断面的 SEM 形貌 Fig. 4 SEM morphologies of fracture surface of samples at 50 °C



(a) 316L

(b) CrNiMo coating

(c) Nickelizing coating

图 5 壁面温度下 60 ℃样品断面的 SEM 形貌 Fig. 5 SEM morphologies of fracture surface of samples at 60 °C



(a) 316L





(c) Nickelizing coating

图 6 壁面温度 70 ℃下样品断面的 SEM 形貌 Fig. 6 SEM morphologies of fracture surface of samples at 70 °C

(b) CrNiMo coating



(a) 316L

(b) CrNiMo coating

(c) Nickelizing coating







(a) 316L

(b) CrNiMo coating

(c) Nickelizing coating

图 8 壁面温度 90 ℃下样品断面的 SEM 形貌 Fig. 8 SEM morphologies of fracture surface of samples at 90 ℃

当壁面温度为 40~60 ℃时,材料的腐蚀层 厚度随温度的升高而大幅度减小,316L 钢外表面 发生均匀腐蚀,如图 5(a)所示,图 3(c)、4(c)表明 碳钢表面涂层发生严重的穿孔腐蚀。3 种耐腐蚀 材料相对腐蚀层厚度:表面渗镍层>CrNiMo 涂 层>316L 钢,其中 316L 钢耐露点腐蚀性能稳 定,如图 9 所示。腐蚀层较厚的原因是该温度范 围内,温度低于多种介质的露点温度,随着时间 的推移,大量腐蚀介质会凝结于管壁,如硫酸、盐 酸,为发生电化学腐蚀和化学腐蚀提供了基础, 特别是盐酸会对设计钢种造成严重的全面腐蚀 和点腐蚀,因而材料腐蚀严重,甚至涂层也会完 全脱落,如图 3(b)所示。

当壁面温度为 70~90 ℃时,材料的腐蚀层 厚度随温度的升高趋于平稳,且明显低于壁面温 度为 40~60 ℃的对应材料,其中碳钢表面喷涂 CrNiMo 耐腐蚀性能最好。3 种耐腐蚀材料相对 腐蚀层厚度:316L 钢>表面渗镍层>CrNiMo 涂 层;腐蚀层中 S 为 0.98%(质量分数),Cl 为 0.89%(质量分数),其含量较低且厚度明显降低, 如图 10 所示。由于温度高于水蒸气、盐酸蒸汽等 的露点温度,除硫酸之外的其他酸液凝结量骤减, 反应所需的电解液减少,同时温度升高引起凝结管 壁的硫酸浓度升高,因而露点腐蚀明显减弱,材料的腐蚀层厚度随温度的升高而趋于平稳。



图 9 材料腐蚀层厚度对比图

Fig. 9 Comparision of the corrosion layer thickness for three materials

## 2.2 露点腐蚀机理研究

2.2.1 表面涂层

涂层产生电化学腐蚀的原因:涂层表面存在 孔隙、微裂纹等缺陷,虽然表层有封孔剂,但腐蚀 介质仍然能通过它们渗入涂层与基体的界面进 行腐蚀。



图 10 壁面温度 80 ℃下表面渗镍层的(a)SEM 图和(b)能谱图 Fig. 10 Micrograph (a) and energy spectra (b) of nickelizing coating on steel at 80 ℃

(1) 孔蚀萌生阶段

涂层表面存在孔隙、微裂纹等缺陷,当水蒸 气、HCl等气体达到露点温度时,它们会凝结在 涂层表面,进入孔隙,发生电解,在孔隙内壁溶解 金属涂层。

(2) 孔内酸化析氢阶段

由于涂层的微孔隙直径在几百纳米,溶解的 金属离子向外扩散受阻,且 Cr、Ni、Mo 金属的析氢 过电位较低且低于 Fe(析氢过电位越大,说明阴极 过程受阻滞越严重,腐蚀速度越小<sup>[10]</sup>),大量的金 属离子水解导致孔径内 pH 降低,导致腐蚀加剧。

$$\mathbf{M} \rightarrow \mathbf{M}^{n+} + n \mathbf{e}^{-} \tag{1}$$

$$\mathbf{M}^{n+} + n\mathbf{H}_2\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{M}(\mathbf{OH})_n + n\mathbf{H}^+$$
(2)

水化氢离子迁移到电化学反应阴极表面,接 受金属溶解生成的电子发生还原反应,同时脱去 水分子,在电极表面形成吸附氢原子。

 $\mathbf{H}^{+} \bullet \mathbf{H}_{2}\mathbf{O} + \mathbf{e} \rightarrow \mathbf{H}_{ad} + \mathbf{H}_{2}\mathbf{O}$ (3)

吸附的氢原子大部分在电极表面扩散并以 两种方式复合成氢分子。

 $2 H_{ad} \rightarrow H_2 \tag{4}$ 

$$\mathbf{H}^{+} + \mathbf{H}_{ad} + \mathbf{e}^{-} \rightarrow \mathbf{H}_{2} \tag{5}$$

最后,H2分子形成气泡离开电极表面。

(3) 腐蚀基体阶段

腐蚀介质通过涂层到达基体后,由于涂层 Cr 电位高于基体 Fe,形成无数的闭塞微电池,在闭 塞电池内部的介质成分与整体介质有很大差异, 加速基体 Fe 的腐蚀消耗,因而涂层与基体的界 面产生了腐蚀。

## (4) 孔蚀急剧发展阶段

随着时间的推移,孔径腐蚀不断积累,阴极 驱动力促使氧气的供给,腐蚀环境进一步恶化, 腐蚀裂纹沿胞状物向四周扩散,腐蚀介质的渗入 增大了接触面积,导致严重的腐蚀。在40~60 ℃ 的低温环境下,由于大量酸液凝结在金属表面,加 之涂层表面存在的孔隙及微裂纹会发生严重的 化学腐蚀和电化学腐蚀,造成金属大量的溶解和 涂层的毁灭性破坏,如图3(b)示,涂层消失。在 70~90℃的较高温度下,随着温度的升高,酸凝 结量减少,且酸的浓度升高,涂层表面形成的致 密氧化物及非溶性硫化物起阻碍作用,阻碍氧 气、水及腐蚀介质进入涂层,作用十分明显,如图 7(b)示,涂层保护完整,说明碳钢表面涂层耐露 点腐蚀能力相当优越。

2.2.2 表面渗镍层

通过各温度下的扫描电镜及能谱分析图像得 出:氧原子多分布于镍磷原子少的区域,如图 11 所 示以壁面温度为 50 ℃时为例说明。通过各壁面温 度下电镜图像可以推断出以下规律。

(1) Ni和P分布不均匀的区域(A):该区域 的抗腐蚀能力较弱。腐蚀过程中,大量的硫酸、 氢氟酸、盐酸等凝结于管壁,Ni和P分布不均匀 的区域中 Ni选择性溶解,阴极驱动力促使氧气 扩散更为迅速,导致腐蚀介质 pH 值下降,加快了 腐蚀的进行,继而造成更严重的腐蚀。

(2) Ni 和 P 分布均匀的区域(B):该区域的 耐腐蚀能力很强。可能是因为在渗镍过程中 Ni 与 P 形成化合物 Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>,如 NiP,Ni<sub>2</sub>P,Ni<sub>3</sub>P,这种 化合物为非晶态,结构中无缺陷,形成的表面保 护膜和 Ni 的氧化膜,以及非溶性的硫化物,阻碍





图 11 50 ℃壁面温度下表面渗镍层的面扫描图 Fig. 11 Surface scan of nickelizing coating on steel at 50 ℃

了水蒸气、氧气、及腐蚀介质的传递,因而该钢的 耐腐蚀性能更优越。

#### 3 结 论

(1)当壁面温度为40~60℃时,材料的腐蚀 层厚度随温度的升高而大幅度减小;当壁面温度 为70~90℃时,材料的腐蚀层厚度随温度的升 高趋于平稳。

(2)当壁面温度为40~60℃时,涂层表面的 孔隙、微裂纹等缺陷导致涂层严重腐蚀,尤其是 穿孔腐蚀;当表面渗镍层中 Ni和 P 分布均匀时, 表面渗镍层耐露点腐蚀能力强。

(3)3种耐露点腐蚀材料在 70~90 ℃的金 属壁面温度范围内时,腐蚀层厚度随温度变化趋 于平稳,表面渗层材料具有和 316L 钢相当的耐 露点腐蚀能力,碳钢表面喷涂 CrNiMo 耐腐蚀性 能更为优越,3种材料均能满足火电厂烟气深度 冷却利用的露点腐蚀性环境。

## 参考文献

 [1] 武勇,康达,李永星,等. 某电厂锅炉排烟余热利用系统 改造[J].锅炉制造,2009,(3):4-6.

- [2] 叶桂波.降低煤粉锅炉排烟温度研究[D].长沙:中南大 学,2007.
- [3] Huijbregts W M M, Leferink R G. I. Latest advances in the understanding of acid dew point corrosion [J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2004, 51(3): 173-188.
- [4] Edward Levy, Harun Bilirgen. Heat exchangers for cooling boiler flue gas to temperatures below the water vapor dewpoint [C]. ASME 2011 Power Conference collocated with JSME ICOPE 2011, Denver, Colorado, USA, ASME 2011 Power Conference, 2011, 1.
- [5] 松岛岩著, 靳裕康译. 低合金耐蚀钢——开发、发展及研究 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [6] Holmes D R. Dewpoint corrosion [M]. Institution of Corrosion Science and Technology, Birmingham, 1985, 17-34.
- [7] 钱余海,李自刚,杨阿娜. 低合金耐硫酸露点腐蚀钢的性能和应用[J]. 特殊钢, 2005, 26(5): 30-34.
- [8] 张基标, 郝卫, 赵之军, 等. 锅炉烟气低温腐蚀的理论研究 和工程实践[J]. 动力工程学报, 2011, 31(10): 730-733.
- [9] 赵钦新,张知翔,鲍颖群,等.一种用于烟气低温腐蚀性能 研究的实验装置,CN201120029967 [P],2011,01,28.
- [10] 何亚东,齐慧滨. 材料腐蚀与防护概论 [M]. 北京:机械工 程出版社,2008,76-79.

作者地址:陕西省西安市咸宁西路 28 号 Tel: (029) 8266 3135 E-mail: a6234. 156@stu, xitu, edu, cn 710049