

# 水冷壁材料在模拟烟气中的高温腐蚀研究

Study on High Temperature Corrosion of Water Wall Materials in Simulated Furnace Atmosphere

张知翔<sup>1</sup>, 成丁南<sup>1</sup>, 边 宝<sup>2</sup>, 金用强<sup>2</sup>, 徐良红<sup>2</sup>, 赵钦新<sup>1</sup>

(1 西安交通大学 动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049; 2 上海锅炉厂有限公司, 上海 200245)

ZHANG Zhi-xiang<sup>1</sup>, CHENG Ding-nan<sup>1</sup>, BIAN Bao<sup>2</sup>, JIN Yong-qiang<sup>2</sup>, XU Liang-hong<sup>2</sup>, ZHAO Qin-xin<sup>1</sup>

(1 State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2 Shanghai Boiler Works Co., Ltd., Shanghai 200245, China)

**摘要:** 以电站锅炉水冷壁候选材料 T91 为研究对象, 以 12Cr1MoV 为对比材料, 对两种材料在 450℃ 氧化性气氛、还原性气氛以及氧化-还原交替气氛三种工况下进行高温腐蚀实验研究, 通过电镜和能谱对结果进行分析。研究发现: 宏观腐蚀增重、腐蚀层厚度及迁移深度三者结合起来能表征材料的腐蚀程度; O 与 S 相互促进的腐蚀模式比单纯 H<sub>2</sub>S 腐蚀更严重; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 H<sub>2</sub>S 气体的抗腐蚀效果不明显, 但是其能够破坏 O 与 S 相互促进的腐蚀模式, 增强材料的抗腐蚀能力; T91 的抗腐蚀能力明显强于 12Cr1MoV。

**关键词:** 锅炉水冷壁; 高温腐蚀; 元素迁移

中图分类号: TK225 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)04-0014-06

**Abstract:** Candidate materials of supercritical and ultra-supercritical utility boiler water wall T91 and 12Cr1MoV were chosen as the experimental samples, and exposed to an oxidizing atmosphere, a reducing atmosphere and an oxidizing/reducing alternating atmosphere respectively. The corrosion temperature was 450 °C. The corroded samples were analyzed by scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer. To describe the corrosion of the materials accurately, the mass gain, the macro-thickness, and the migration depth were simultaneously analyzed. The combination corrosion of oxygen and sulfur had a stronger corrodibility than that of pure H<sub>2</sub>S. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> had little effect in resisting H<sub>2</sub>S corrosion, but it can hinder the combination corrosion model. T91 had a stronger corrosion resistance than 12Cr1MoV.

**Key words:** water wall; high temperature corrosion; element migration

随着超临界和超超临界锅炉技术的发展, 火力发电机组的压力和蒸汽温度不断提高, 使得水冷壁温度最高达 560℃, 未来水冷壁的温度将会更高。由目前电站锅炉候选水冷壁材料种类和相应的化学成分, 可以看出, 随着钢中 Cr 等合金元素的增加, 材料的工作温度由亚临界向超临界、超超临界过渡<sup>[1]</sup>。

随着环境问题的日益突出, 低 NO<sub>x</sub> 燃烧器得到了广泛的应用, 水冷壁附近更容易出现局部还原性气氛, 再加上炉内空气动力场较紊乱, 燃烧气氛除了氧化性气氛与还原性气氛外, 还会出现氧化-还原交替气氛<sup>[2]</sup>。还原性气氛比氧化性气氛更具腐蚀性<sup>[2]</sup>, 而金

属部件暴露在高温、氧化-还原交替气氛下时, 将遭到剧烈侵蚀。牛焱<sup>[2]</sup>等研究了 12Cr 钢在氧化-硫化交替气氛下的腐蚀行为; 国内外对 H<sub>2</sub>S 腐蚀有所研究, 但对交替气氛下的腐蚀问题研究较少<sup>[3]</sup>; K. Nakagawa<sup>[4]</sup>等的研究中也涉及了 H<sub>2</sub>S 对金属的腐蚀问题; 吴超义<sup>[5,6]</sup>等以宏观增重数据为基础, 利用热动力学研究了碳钢在氧化气氛和还原气氛中的腐蚀行为。国内外学者对 H<sub>2</sub>S 高温腐蚀的研究成果只在定性上取得一致, 且针对交替气氛的研究及超临界、超超临界水冷壁候选材料的研究很少。

本工作以未来更高参数的电站锅炉水冷壁候选材

料 T91 为研究对象, 以 12Cr1MoV 为对比材料, 在实验室条件下模拟电站锅炉炉膛烟气气氛, 对两种材料在 450℃氧化性气氛、还原性气氛以及氧化-还原交替气氛下进行高温腐蚀实验, 利用增重曲线研究其腐蚀动力学, 采用扫描电镜扫描(SEM) 和能谱分析(EDS) 对腐蚀试样的表面形貌和剖面进行分析, 以各元素的迁移规律为基础揭示水冷壁高温腐蚀失效机理及材料抗腐蚀机理。

1 实验系统

实验系统如图 1 所示, 各种气体经过质量流量计后, 在混合器内混合, 试样放置于高温管式炉中, 其温控精度为  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , 混合气体在高温管式炉中被加热后腐蚀金属试样, 腐蚀后的气体经过 NaOH 吸收后排放到大气中。混合气体总流量为 100mL/min, 实验温度为 450℃。

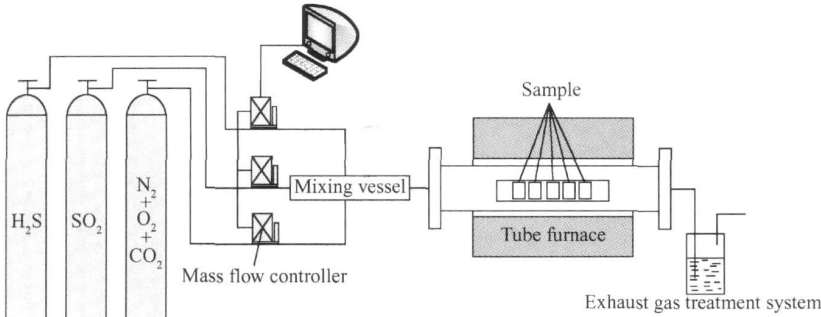


图 1 实验系统图

Fig. 1 Experimental system diagram

氧化气氛下的腐蚀气体主要包括 SO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>, 还原气氛下主要腐蚀气体为 H<sub>2</sub>S, 而氧化-还原交替气氛是指氧化性与还原性交替出现的气氛, 气氛组成如表 1 所示。

表 1 烟气气氛成分  
Table 1 Flue gas composition

	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Oxidizing atmosphere/ %	0. 1		14	3	Bal
Reducing atmosphere/ %		0. 05	14	0. 5	Bal

实验材料化学成分如表 2 所示。实验时, 将两种材料切割成 8mm×8mm×3mm 的长方体, 依次经 400<sup>#</sup>, 600<sup>#</sup>, 800<sup>#</sup>, 1000<sup>#</sup>, 1200<sup>#</sup> 砂纸打磨, 用超声波清洗机振荡, 经丙酮溶液去除表面油渍后干燥保存。

实验称重取样点为 2, 4, 6, 8, 24, 48, 96, 196h, 交替气氛在每次取样区间氧化、还原气氛各循环一次。实验第一次称重时, 试样的增重取八个试样增重的平均值, 然后拿出来一个供分析, 第二次称重时, 试样增重取剩余七个试样增重的平均值……依此类推。这样

表 2 实验材料化学成分

Table 2 Chemical composition of experimental materials

	C	Si	Mn	P	Cu	S	Cr	Mo	V	Al	N	Nb	Fe
12Cr1MoV	0. 12	0. 22	0. 59	0. 07	0. 08	0. 04	1. 0	0. 27	0. 21	< 0. 015	0. 019	0. 061	Bal
T91	0. 08	0. 24	0. 46	0. 013	—	—	8. 83	0. 89	0. 22	< 0. 015	0. 09	0. 48	Bal

做的好处是腐蚀初期试样增重量偏差较大, 因此取多个试样的平均值较精确, 随着时间的增加, 腐蚀趋于均匀, 各试样的增重偏差逐渐减小, 较少的试样也可以得到较准确的结果。

本工作对腐蚀试样的处理方法包括: (1) 称重法。使用微量天平对腐蚀前后的试样进行称重, 分辨率为 10<sup>-6</sup>g; (2) 腐蚀层厚度测量法。利用 SEM 对腐蚀后试样的侧面进行拍照, 测量其平均腐蚀层的厚度; (3) 迁移深度测量法。利用 EDS 对腐蚀试样侧面的元

素进行点扫描, 测量能够检测到的 O 或 S 的点距离腐蚀表面的最大距离, 其平均值便是迁移深度。

2 结果及分析

2.1 腐蚀动力学曲线及方程的确定

图 2 为两种材料在三种气氛下经过 196h 后的增重曲线。可以看出, 三种气氛下的抗腐蚀能力均为 T91> 12Cr1MoV, 196h 后 12Cr1MoV 的增重约为

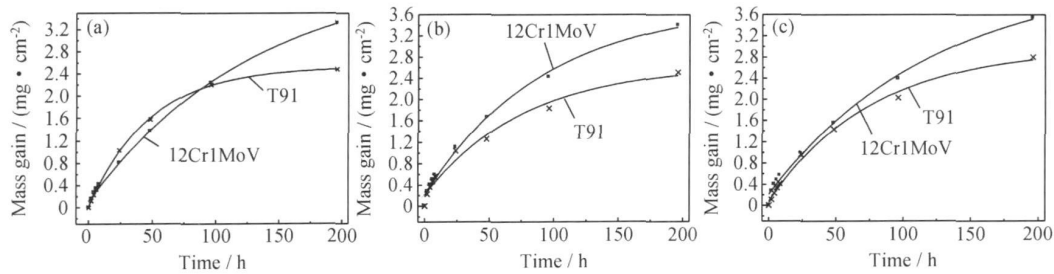


图 2 三种气氛下的腐蚀增重曲线  
(a) 氧化; (b) 还原; (c) 交替

Fig. 2 Mass gain curves of three conditions

(a) oxidizing atmosphere; (b) reducing atmosphere; (c) alternating atmosphere

T91 的 1.3 倍。12Cr1MoV 腐蚀层比较脆, 容易剥落, 而 T91 的腐蚀层比较致密, 不容易剥落。

采用抛物线方程  $y^2 = a + bt$ ; 对数方程  $y = k_1 \ln t + k_2$ ; 双曲线方程  $y^{-1} = a + bx^{-1}$ ; 双对数方程  $\log y = a + b \log t$ ; 反对数方程  $y^{-1} = a + b \log t$  五个方程对实验数据进行拟合, 从而找到拟合误差最小的方程来描述各工况下材料的高温腐蚀动力学规律。拟合结果如表 3 所示。

2.2 气氛对高温腐蚀的影响

2.2.1 腐蚀产物表面形貌对比

图 3 为 196h 后 T91 在三种气氛下腐蚀产物表面形貌图, 可以看出其表面为薄片状的  $Fe_2O_3$ , 且片状结构的大小为氧化 > 交替 > 还原, 可知片状结构随着腐蚀气氛中的氧分压的增大而增大。

2.2.2 T91 高温腐蚀成分分析

图 4 为氧化性气氛下 T91 高温腐蚀。从 4(a) 中

表 3 各工况下材料的腐蚀动力学曲线

Table 3 Corrosion kinetics of materials under different corrosion conditions

	Oxidizing atmosphere	Reducing atmosphere	Alternating atmosphere
12Cr1MoV	$y^2 = 0.0572t - 0.376$	$\log y = 0.552 \log t - 0.725$	$\log y = 0.561 \log t - 0.1746$
T91	$y^2 = 0.0344t - 0.213$	$\log y = 0.515 \log t - 0.752$	$y^2 = 0.041t - 0.577$

可以看出, 腐蚀层分为两层, 外层为疏松的  $Fe_2O_3$ , 内层为致密的  $Fe_3O_4$ 。对不同层次的腐蚀产物进行点能谱扫描, 元素分布如图 4(b) 所示, 在整个腐蚀层中, O 含量都维持在较高水平, 且在腐蚀层深度方向上呈 37% ~ 23% 的递减趋势, 基体内几乎检测不到 O 的存在; S 只能在最外层检测到; Cr 在腐蚀层外层

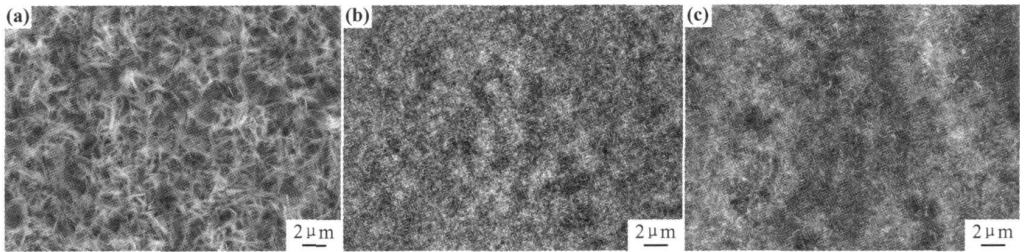


图 3 三种气氛下腐蚀产物表面形貌 (a) 氧化; (b) 还原; (c) 交替

Fig. 3 Surface morphology of corroded materials under three corrosion conditions  
(a) oxidizing atmosphere; (b) reducing atmosphere; (c) alternating atmosphere

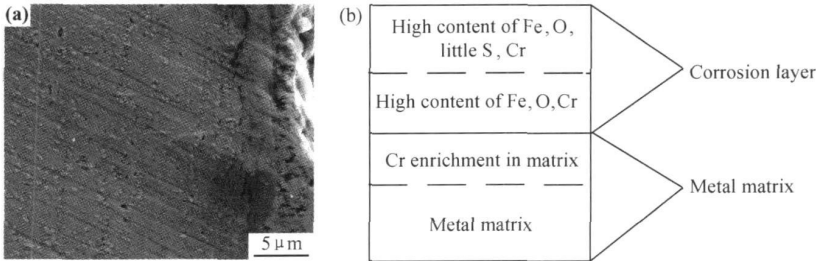


图 4 氧化气氛下 T91 高温腐蚀图 (a) 腐蚀层; (b) 元素分布图

Fig. 4 The corrosion of T91 in oxidizing atmosphere (a) corrosion layer; (b) diagram of elements content in corrosion layer

含量很低, 内层含量很高, 形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  阻止 O 的进一步腐蚀, 并且 Cr 的富集延伸到了基体内部。

图 5 为还原气氛下 T91 高温腐蚀。从 5(a) 中可以看出, 腐蚀层分为两层, 外层较疏松内层较致密。对不同层次的腐蚀产物进行点能谱扫描, 元素分布如图 5(b) 所示, 可以看出: 腐蚀外层含有 30% 左右的 O, 少量 S 和 Cr, 可以推测腐蚀产物主要为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 腐蚀内

层除了大量 O 以外还含有大量 Cr, 达到基体的 2 倍左右, 此处出现了 S 的峰值, 可以推测腐蚀产物主要为  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 基体内部有 Cr 的富集层, 能检测到少量的 O 和 S, 且基体内部发现少量裂纹, 裂纹附近腐蚀严重; 基体内部较深的地方发现少量的 S, 但没检测到 O, 说明 S 的迁移能力很强, 能够穿透  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  保护层。

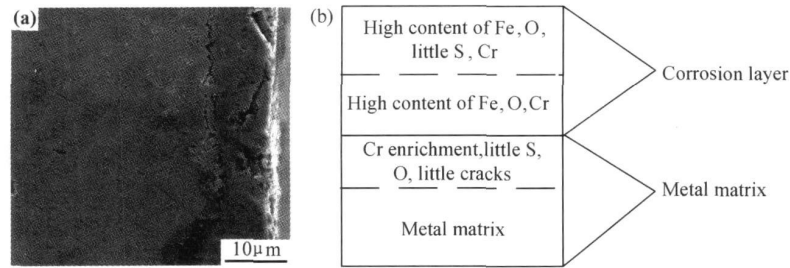


图 5 还原气氛下 T91 高温腐蚀 (a) 腐蚀层; (b) 元素分布图

Fig. 5 The corrosion of T91 in reducing atmosphere

(a) corrosion layer; (b) diagram of elements content in corrosion layer

图 6 为交替气氛下 T91 高温腐蚀。从图 6(a) 中可以看出腐蚀层分为两层, 外层较疏松内层较致密, 对腐蚀层进行点能谱扫描, 各层元素含量如图 6(b) 所示, 腐蚀层内含 O 量在 30% 左右; S 在腐蚀外层含量

较少, 在内层出现峰值, 在腐蚀前沿出现较多裂纹, 其内检测到少量 S, O; 从图 6(a) 的方框中可以看出, 晶界的腐蚀速率快于基体平均腐蚀速率, 说明腐蚀是由晶界扩展到晶内的; 在腐蚀内层与基体内都发现

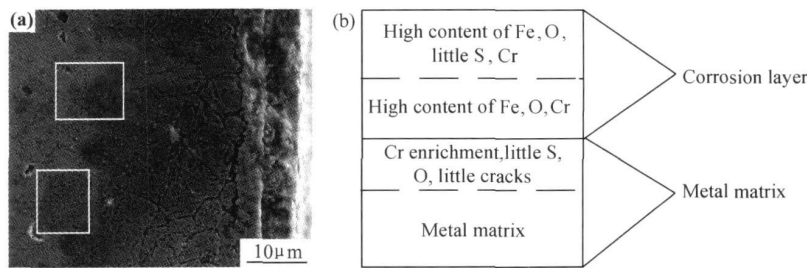


图 6 交替气氛下 T91 高温腐蚀 (a) 腐蚀层; (b) 元素分布图

Fig. 6 The corrosion of T91 in alternating atmosphere

(a) corrosion layer; (b) diagram of elements content in corrosion layer

了 Cr 的富集层。

对三种气氛下 T91 的腐蚀层厚度进行测量, 结果如图 7 所示。腐蚀层厚度为交替 > 还原 > 氧化, 除了腐蚀层外, 在交替和还原气氛下还发现了 O, S 迁移到基体内部的现象, 迁移深度为交替 > 还原, 氧化气氛下没有发现迁移现象。

在有  $\text{H}_2\text{S}$  存在的还原工况与交替工况下, 试样的增重与氧化工况下增重无明显差别, 这与实际锅炉中有  $\text{H}_2\text{S}$  存在时高温腐蚀明显增强的事实不符<sup>[2]</sup>, 图 7 中, 单纯从腐蚀层厚度上看, 三种工况的差别也不是特别大, 但是当考虑迁移深度时, 差别就显得非常明显,

这与事实相符。因此本文认为宏观的腐蚀增重以及能够用 SEM 观察到的腐蚀层厚度并不能够完全反映腐蚀深度, 必须配合 ESD, 检测 O, S 在金属基体内的迁移深度才能完整反映腐蚀状况。

综上所述, 可以发现, 三种腐蚀层中 O 含量都很高, 说明试样的宏观增重主要是 O 的贡献; 试样中均存在 Cr 的富集现象, 它能够有效抑制 O 的迁移, 但是 S 能够穿透 Cr 的富集层, 从而到达基体内部; 氧化工况下基体内几乎检测不到 O 的存在, 晶界裂纹也较少, 但当有  $\text{H}_2\text{S}$  存在时, 晶界裂纹明显增多, 基体内能够检测到 O, S 的存在, 因此可以推测,  $\text{H}_2\text{S}$  能够造成

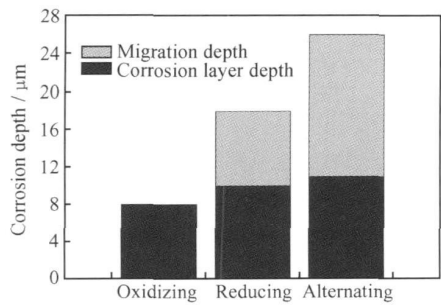


图7 三种气氛下 T91 腐蚀深度示意图

Fig. 7 Schematic diagram of corrosion depth of T91 in three corrosion conditions

晶界腐蚀, 晶界裂纹有助于 O 和 S 的迁移, O 能够沿着 S 的腐蚀痕迹迁移到基体内部, 但是腐蚀最前沿是 S 的腐蚀。

2. 2. 3 高温腐蚀机理

基体高温氧化形成的氧化膜(如图 4(a)) 外层为疏松的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 内层为致密的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 FeO 的复合物), 当烟气中含有 H<sub>2</sub>S 时, 它也会破坏氧化物保护膜, H<sub>2</sub>S 可以透过 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中复合的 FeO 发生作用, 反应如下<sup>[2]</sup>:



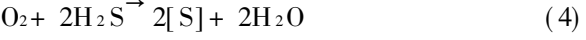
H<sub>2</sub>S 还会与基体 Fe 发生反应:



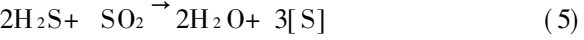
由于 S<sup>2-</sup> 具有较强的还原性, 在还原性气体中能保持稳定, 当烟气中氧化性气体达到一定分压时, 则会被氧化成 [S] 或更高价的氧化物, 反应如下:



烟气中的 O<sub>2</sub> 也会与 H<sub>2</sub>S 反应, 生成 [S]



另外, 当烟气中同时存在 H<sub>2</sub>S 和 SO<sub>2</sub> 时, 也会发生反应, 产生 [S]:



生成的 [S] 一部分往基体内层迁移, 另一部分向外扩散。

[S] 会直接与 Fe 发生反应生成 FeS, 从而继续腐蚀:



综上所述, 当烟气中氧的分压小于一定值时, 就能产生腐蚀性气体 H<sub>2</sub>S, 通过管壁上的腐蚀产物迁移到金属表面, 生成 FeS; 当烟气中的氧分压大于一定值时, 烟气中的氧通过管壁上的腐蚀产物向内迁移<sup>[8]</sup>, 在此过程中受到腐蚀产物中 FeS 的阻挡, 使 FeS 逐渐变成 FeO 和新的腐蚀介质 [S], 从而形成 O 与 S 相互促进的腐蚀方式, 该腐蚀方式比单纯 H<sub>2</sub>S 腐蚀更严重(如图 7), 但 O 不能轻易达到腐蚀前沿, 而 [S] 在向基体内部迁移时, 并不受到氧化铁的阻挡, 比较容易达到腐蚀前沿。因此, 在腐蚀产物内层有硫的富集带, 而外层中的硫含量则比较少(如图 5(b) 和 6(b) 所示)。且 [S] 能够沿着晶界迁移到基体内部, 从而引起晶界腐蚀, 为 O 的进一步渗入提供便利, 因此在材料基体内能够发现少量 S 和 O, 但是在基体内部较深的地方只能发现 S。

2. 3 不同材料的高温腐蚀

2. 3. 1 腐蚀产物表面形貌对比

图 8 为两种材料在交替工况下腐蚀 196h 的表面形貌图。可以看出, 12Cr1MoV 表面腐蚀产物较疏松, 气相腐蚀物能够轻松穿透表面与下层进行反应, 因此增重较明显; 而 T91 表面腐蚀产物较致密, 在一定程度上能够阻挡气相腐蚀物的穿透, 腐蚀增重不明显。

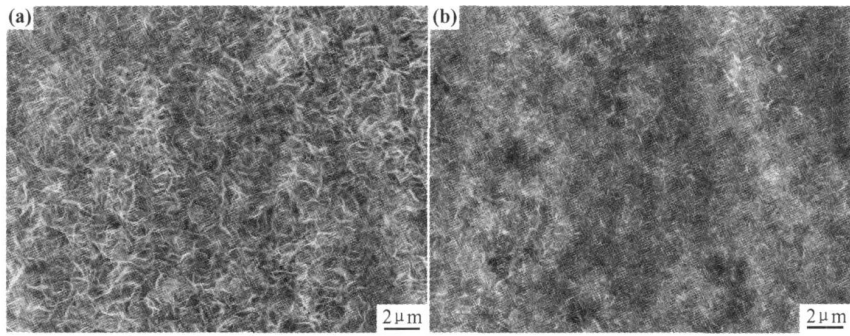


图 8 交替工况下腐蚀 196h 的表面 SEM 图 (a) 12Cr1MoV; (b) T91

Fig. 8 Surface SEM micrographs of materials after 196h in alternating atmosphere (a) 12Cr1MoV; (b) T91

2. 3. 2 高温腐蚀成分分析

图 9 为两种材料在交替工况下 96h 腐蚀图。可以看出腐蚀层呈层状结构, 腐蚀层厚度为 12Cr1MoV >

T91; 通过点能谱分析可知, 两种材料腐蚀层的元素分布大致相同。

图 10 为两种材料在交替工况下 96h 的腐蚀深度

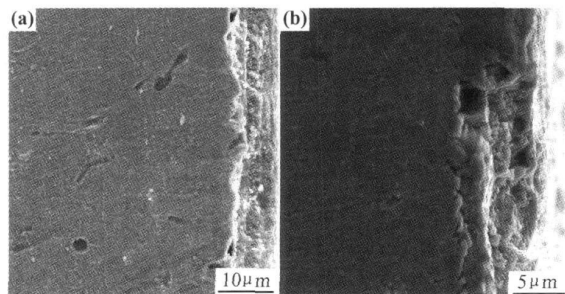


图9 交替工况 96h 腐蚀 SEM 图 (a) 12Cr1MoV; (b) T91

Fig. 9 Corrosion micrographs of materials after 96h in alternating atmosphere  
(a) 12Cr1MoV; (b) T91

对比图, 可以看出 T91 的抗腐蚀能力明显强于 12Cr1MoV。主要是因为 T91 中含有较高 Cr, 能够形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的致密氧化层, 虽然它不能够很有效地阻止 S 的深入, 但是它能够阻止 O 的深入, 从而抑制了 O 与 S 相互促进的腐蚀方式, 增强了抗腐蚀能力强。

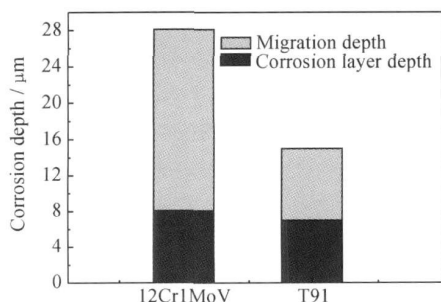


图10 交替工况 96h 的腐蚀深度示意图

Fig. 10 Schematic diagram of corrosion depth after 96h in alternating atmosphere

## 4 结论

(1) 采用五个方程对腐蚀增重实验数据进行拟合, 找到了拟合误差最小的方程来描述各工况下 12Cr1MoV 和 T91 钢的高温腐蚀动力学规律。

(2) 得到了 12Cr1MoV 和 T91 钢在三种气氛下腐蚀层的结构模型, 腐蚀外层较疏松, 内层较致密; Cr 会在腐蚀内层和基体内富集, 能有效阻止 O 的迁移, 但阻止 S 的迁移效果不明显; S 在腐蚀内层富集, O 能够沿着 S 的腐蚀痕迹迁移到基体内部, 但是腐蚀最前沿是 S 的腐蚀; 腐蚀前沿存在的晶界裂纹能够促进腐蚀。

(3) 宏观腐蚀增重与腐蚀层厚度并不能够完全反

映腐蚀状况, 必须配合腐蚀元素迁移深度才能正确表征材料的腐蚀程度。

(4) T91 钢的抗腐蚀能力明显优于 12Cr1MoV 钢, T91 钢能够形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的致密氧化层, 能够阻止 O 的深入, 抑制 O 与 S 相互促进的腐蚀方式, 增强了抗腐蚀能力。且  $\text{H}_2\text{S}$  会明显加重高温腐蚀, O 与 S 相互促进的腐蚀方式比单纯  $\text{H}_2\text{S}$  腐蚀更严重, 腐蚀深度为交替 > 还原 > 氧化。

## 参考文献

- [1] 赵钦新, 朱丽慧. 超临界锅炉耐热钢研究[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009. 334.
- [2] 牛焱, 吴维, 李远士. 在交替氧化-硫化气氛中 12Cr 钢的高温腐蚀[J]. 金属学报, 2000, 36(8): 851—853.
- [3] 岑可法, 樊建人, 池作和. 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—345.
- [4] NAKAGAWA K, KIKAGAWA M, TUMITA Y, et al. High temperature corrosion of waterwall tube in coal-fired combustion gases[J]. Journal de Physique Archives, 1993, 3(C9): 787—796.
- [5] 吴超义. 锅炉水冷壁高温腐蚀特性实验研究[D]. 杭州: 浙江大学机械与能源工程学院热能所, 2003.
- [6] 吴广军. 实验室模拟锅炉水冷壁高温腐蚀的热分析动力学研究[D]. 杭州: 浙江大学机械与能源工程学院热能所, 2005.
- [7] 赵晴川. 水冷壁烟气侧高温腐蚀的实验分析[J]. 华东电力, 1998, (7): 10—13.
- [8] SHANG-HSIU LEE, NIKOLAS, THEMELIS, et al. High-temperature corrosion in waste-to-energy boilers[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 16(1): 104—110.
- [9] MICHAELA WESTEN-KALSSON. Assessment of a laboratory method for studying high temperature corrosion caused by alkali salts[D]. Åbo, Finland: Åbo Akademi University, 2008.
- [10] DOROTA BANKIEWCZ, PATRIK YRJAS, MIKKO HUPA. High temperature corrosion of superheater tube materials exposed to zinc salts[J]. Energy Fuels, 2009, 23(7): 3469—3474.
- [11] YIN Jia-min, WU Zhan-song. Corrosion behavior of TP316L of superheater in biomass boiler with simulated atmosphere and deposit[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, 17(5): 849—853.

基金项目: “十二五”国家支撑计划重点项目(2011BAK06B04)

收稿日期: 2010-09-01; 修订日期: 2011-01-11

作者简介: 张知翔(1986—), 男, 硕士研究生, 主要从事电站锅炉高温腐蚀、低温腐蚀、传热流动数值模拟和余热利用等方面的研究, 联系地址: 陕西省西安市咸宁西路 28 号西安交通大学能源馆 203(710049), E-mail: zhangzhixiang274@163.com