

超超临界锅炉用 TP310HCbN 不锈钢的热腐蚀行为研究

缪筱玲¹, 刘光明², 于斐², 汪元奎¹

(1. 东方电气集团东方锅炉股份有限公司 材料研究所, 自贡 643001;

2. 南昌航空大学, 南昌 330063)

[摘要] 以 80%Na₂SO₄+10%K₂SO₄+10%KCl 混合熔融盐为热腐蚀介质, 研究了 TP310HCbN 奥氏体不锈钢耐热钢在 600 °C, 650 °C 和 700 °C 下的热腐蚀行为。结果表明: 在 600 °C 和 650 °C 下, 腐蚀失重轻微, 热腐蚀过程中腐蚀产物从样品表面剥落, 样品晶界发现大量硫化物, 并有明显的晶间腐蚀倾向; 在 700 °C 下, 样品失重加速, 腐蚀产物剥落严重。利用 XRD 和 SEM 分析样品经热腐蚀后的表面成分和结构, 腐蚀产物主要由 Fe₃O₄ 和 (Fe, Cr)₂O₃ 组成, 并含有少量的 NiCr₂O₄ 和 Cr₂S₃。

[关键词] 超超临界锅炉; TP310HCbN 不锈钢; 热腐蚀; Na₂SO₄-K₂SO₄-KCl 熔盐

[中图分类号] TG172.8

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)03-0037-03

Hot Corrosion Behavior of TP310HCbN Stainless Steel for USC Boiler

MIAO Xiao-ling¹, LIU Guang-ming², YU Fei², WANG Yuan-kui¹

(1. Material Research Institute, Dongfang Boiler Group Co., Ltd., Zigong 643001, China;

2. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

[Abstract] The hot corrosion behavior of TP310HCbN austenitic heat resistant stainless steel were studied in 80% Na₂SO₄ + 10% K₂SO₄ + 10% KCl molten salts at 600 °C, 650 °C and 700 °C, respectively. The result showed that when the samples were tested at 600 °C and 650 °C sulfides was detected at the grain boundaries of substrate, which manifested that intergranular corrosion was occurred. However, when the sample corroded at 700 °C the corrosion products spalled from sample surface on a large scale, which led to serious mass loss during the tests. The surface morphology, microstructures and composition of corroded samples were examined by SEM/EDS and XRD. The corroded products on the samples surface were mainly composed of Fe₃O₄ and (Fe, Cr)₂O₃ with small amount of NiCr₂O₄ and Cr₂S₃.

[Key words] USC boiler; TP310HCbN stainless steel; hot corrosion; Na₂SO₄-K₂SO₄-KCl melts

由于人们对电力需求的不断增长, 高蒸汽参数、高效率化的超临界机组和超超临界机组成为了火电发展的趋势。燃煤锅炉运行过程中, 环境复杂, 煤粉、水蒸气、熔盐等严重影响了受热面管(水冷壁管、过热器管、再热器管、省煤器管, 又称“四管”)的使用寿命^[1-3]。燃煤中含有杂质, 这些杂质中的硫、氯、钠、钾等在燃烧过程中, 经物理、化学作用形成硫酸盐和氯化物, 附着在管壁上, 在高温环境下, 管壁表面这些混合盐易于形成低熔点的复合盐, 导致管壁热腐蚀^[4-6]。

TP310HCbN 钢管是日本住友在 TP310 基础上研发的新型锅炉用奥氏体不锈钢耐热钢管。该材料许用应力高, 抗热腐蚀和高温水蒸气性能良好, 目前在锅炉

高温过热器、高温再热器、屏式过热器高温段, 以及其它各种耐高温、高压或高硫、高氯的环境中得到广泛应用^[7]。燃煤锅炉管道的防护日益受到人们重视^[8-11], 然而目前很少有关于 TP310HCbN 不锈钢在复合盐中的热腐蚀行为的报道。文中研究了 TP310HCbN 钢在 Na₂SO₄+K₂SO₄+KCl 混合熔融盐中的热腐蚀行为, 并简要探讨了热腐蚀机理。

1 实验

所用 TP310HCbN 奥氏体不锈钢耐热钢管的化学成分(以质量分数计)如下: C 0.04%~0.10%, Si ≤

[收稿日期] 2012-02-16; **[修回日期]** 2012-03-08

[基金项目] 国家自然科学基金(51161022)

[作者简介] 缪筱玲(1971—), 女, 四川人, 高级工程师, 主要研究方向为腐蚀与防护。

[通信作者] 刘光明(1971—), 男, 湖南人, 博士, 教授, 主要研究方向为腐蚀与防护。

0.75%, Mn ≤ 2.00%, P ≤ 0.030%, S ≤ 0.030%, Cr 24.00%~26.00%, Ni 17.00%~23.00%, Nb 0.20%~0.60%, N 0.15%~0.35%, Fe 余量。

按 KCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ 的质量比为 1:1:8 配制热腐蚀熔盐,混合盐研磨后进行充分混合。将混合盐和试样放入 Al₂O₃ 坩埚中,然后置于预定温度的马弗炉中。实验设定的温度分别为 600, 650, 700 °C, 加入熔盐的量需确保在实验过程中样品全浸入熔盐中。氧化后,采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(带能谱分析仪) SEM/EDS 对氧化物成分、结构和形貌进行分析。

2 结果和讨论

2.1 腐蚀动力学分析

图 1 为 TP310HCbN 钢的热腐蚀动力学曲线。可见在 600 °C 下腐蚀,随着时间的推移,TP310HCbN 钢表现为先增重、后失重的过程,但总体上失重较轻微,在经过 280 h 的长时间热腐蚀后,质量损失小于 0.53 mg/cm²。样品在 650 °C 腐蚀时表现为先失重、后增重,说明在热腐蚀初期,腐蚀产物从样品表面脱落,而后样品表面重新生成了氧化物,导致增重。总体来说,TP310HCbN 钢的失重和增重均较轻微。在 700 °C 腐蚀时,TP310HCbN 钢失重严重,在 0~25 h 时间段,生成的氧化皮不断脱落,失重严重,说明 TP310HCbN 钢在 700 °C 下抗混合熔盐热腐蚀的性能差,这与熔融盐中的氯化物有关。

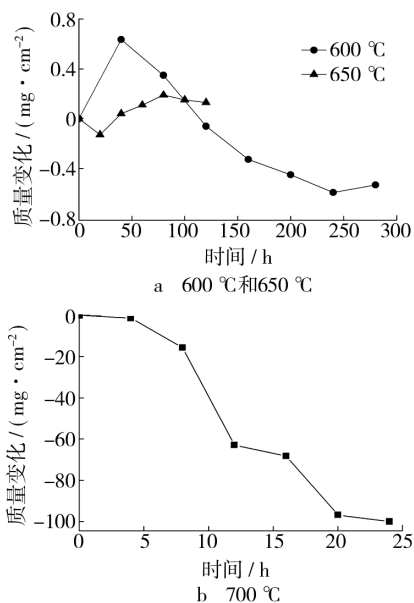


图 1 样品的热腐蚀动力学曲线

Fig.1 Hot corrosion kinetics of the samples

2.2 XRD 分析

图 2 为 TP310HCbN 钢热腐蚀后,样品表面的

XRD 图。衍射分析结果表明,在三种温度下,腐蚀产物中均主要是铁的氧化物和铬的氧化物,主要相为 Fe₃O₄ 和 (Fe,Cr)₂O₃, 其中 (Fe,Cr)₂O₃ 为两种氧化物互溶形成的产物。由于 TP310HCbN 钢中 Ni 和 Cr 含量较高,在 600 °C 下腐蚀后,检测到了少量 NiCr₂O₄ 相。此外,在三种温度下均发现有少量 Cr₂S₃。

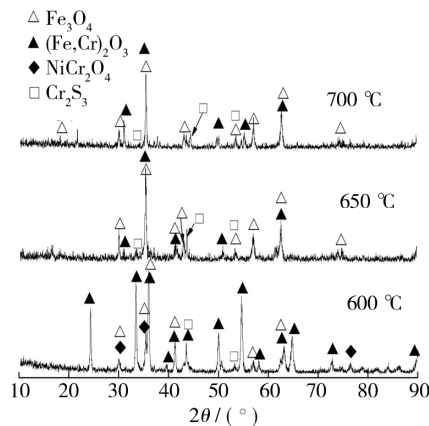


图 2 样品热腐蚀后的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of the samples after hot corrosion

2.3 微观形貌和成分分析

2.3.1 表面形貌及其能谱

图 3 为 TP310HCbN 钢热腐蚀后的表面形貌图。由图 3a 可见,样品在 600 °C 下腐蚀后,表面出现两种不同的形貌,即较为平坦的区域(标记为 P)和瘤状腐蚀产物区(标记为 L),同时可观察到样品表面有腐蚀产物剥落。能谱分析表明,样品表面含有 Cr, Fe, O 和 S; XRD 分析表明,表面腐蚀产物主要含有 Fe₃O₄, (Fe,Cr)₂O₃ 相,此外还含有少量 Cr₂S₃。由图 3c 可见,在 650 °C 下腐蚀后,样品表面的剥落明显比 600 °C 下严重,腐蚀产物出现大片剥落,剥落区和未剥落区的

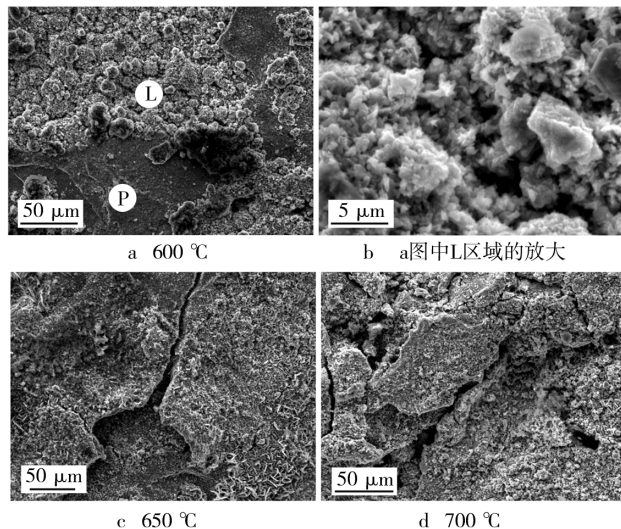


图 3 样品热腐蚀后的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of samples after hot corrosion

能谱分析表明,这两个区域均富 Fe 和 O,还有少量 Cr 存在,XRD 分析也证实样品表面主要为 Fe 的氧化物。由图 3d 可见,样品在 700 °C 下腐蚀后,表面的腐蚀十分严重,存在许多裂纹,腐蚀产物也较疏松并从样品表面大量脱落,能谱分析表明,表面主要元素为 Fe, O, Cr 和 S,腐蚀产物成分与 650 °C 下的腐蚀产物相似。

2.3.2 截面形貌及其能谱

图 4 为 TP310HCbN 钢热腐蚀后的截面图。从图 4a 可见,样品在 600 °C 下腐蚀后,腐蚀产物发生了脱落,能谱分析表明,未剥离部分靠近金属基体一侧的 Cr 含量较表面高,腐蚀产物中 S 含量较高。从图 4b 可知,在 650 °C 下腐蚀后,腐蚀产物出现了分层结构:外层为富 Fe 和 O 层;次外层为富 Cr 和 O 层;第三层为富 Cr,并检测到 S。而在基体/腐蚀层界面处的薄腐蚀层富 Fe 和 O,且 S 含量较高。同时还观察到,在 600 °C 和 650 °C 下腐蚀,基体晶界处有金属硫化物生成。从图 4c 可知,样品在 700 °C 下腐蚀后,残留在表面的腐蚀层厚薄不均匀,在基体/腐蚀层界面有 S 和 Cr 含量都很高的薄腐蚀产物层。

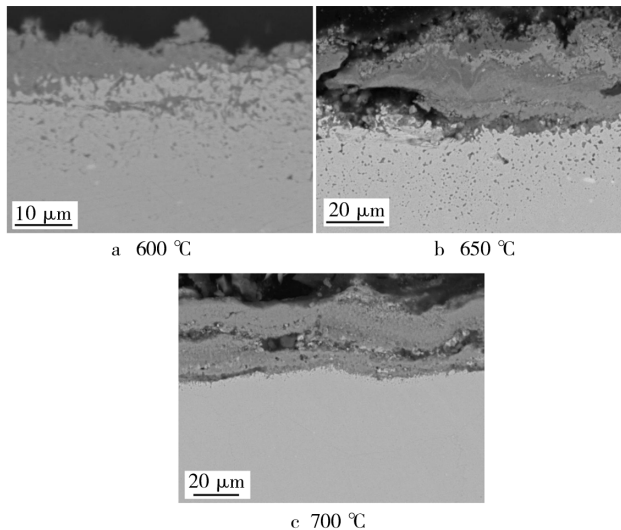


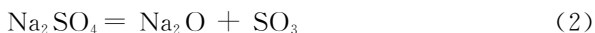
图 4 样品热腐蚀后的截面形貌
Fig. 4 Cross sections morphology of the samples after hot corrosion

2.4 腐蚀机理

XRD 分析表明,TP310HCbN 奥氏体不锈钢在文中涉及的条件下热腐蚀后,腐蚀产物除主要含有 Fe_3O_4 , $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$, NiCr_2O_4 等氧化物外,还含有少量 Cr_2S_3 ,这与通常的高温合金热腐蚀后形成的腐蚀产物相似。其反应方程见式(1)。



同时,在 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$ 混合盐/合金界面处,金属发生氧化,导致熔盐中氧分压降低,从而促进反应(2)和(3)向右移动^[5]。



随着腐蚀的进行,腐蚀产物覆盖在金属表面,导致腐蚀产物下的氧势降低,硫势增高,在腐蚀产物下生成金属硫化物。同时,硫通过金属晶界向金属基体扩散,在晶界生成硫化物,因此在 600 °C 和 650 °C 腐蚀时,基体晶界处有金属硫化物生成,加速了合金基体的腐蚀。此外,由于生成的硫化物的 PBR (Pilling-Bedworth Ratio) 值较大,如 Cr_2S_3 和 NiS_2 的 PBR 分别为 3.62 和 4.18^[4],因此在腐蚀产物层产生较大的张应力,导致腐蚀产物不断剥落,腐蚀产物不具有保护性,从而基体受到较严重的腐蚀。

在 600 °C 和 650 °C 腐蚀的截面图中可以观察到,基体中晶界处有硫化物存在,沿晶界的腐蚀深度达到 30 μm;而在 700 °C 下腐蚀后,沿晶界的腐蚀深度明显减小。这是由于在较低温度下腐蚀时,腐蚀速度较小,而沿晶界的硫化速度较大,因此可以观察到基体沿晶界的腐蚀。从动力学上看,在 700 °C 下的腐蚀速度很快,腐蚀产物大量从样品表面剥落,样品表面的腐蚀速度和沿晶界的腐蚀速度相当,因此高温下沿晶界腐蚀的现象反而不明显。

通常,合金中的铬含量高,则合金抗热腐蚀性能好。TP310HCbN 不锈钢的含 Cr 量较高,远大于合金热腐蚀所需的临界 Cr 含量(质量分数 15%)^[4],但在 700 °C 下,TP310HCbN 钢依然受到严重的热腐蚀,这可能与熔融盐中存在氯化物有关^[12-13]。由于许多金属的卤化物具有较高的蒸汽压,金属表面形成挥发性的氯化物不再具有保护作用。与大多数氯化物的情况相反,大多数金属氧化物具有非常低的蒸汽压,在金属同时形成氧化物和氯化物的条件下,腐蚀反应仍以较高的速度进行。热腐蚀过程中可能形成的 CrO_2Cl_2 , CrCl_3 等挥发性氯化物,如 CrO_2Cl_2 的熔点为 -95 °C,其沸点也仅为 117 °C,导致了 Cr_2O_3 氧化膜破坏^[14-17];同时,热腐蚀过程中破坏了氧化膜与基体的粘附性以及氧化膜本身的致密性,这也导致氧化膜与基体的剥落和破裂。

3 结论

TP310HCbN 奥氏体不锈钢在 80% Na_2SO_4 + 10% K_2SO_4 + 10% KCl (均为质量分数,全文同)混合熔融盐中,于 600 °C 和 650 °C 下腐蚀时,失重轻微,有明显的晶间腐蚀;于 700 °C 下腐蚀,出现明显失重,腐蚀产物从样品表面剥落严重,其晶间腐蚀反而不明

(下转第 56 页)

NiCr₂O₄ 氧化膜致密,阻止了氧元素的扩散^[8-10],因此能有效提高 45 钢的抗高温氧化性能。

3 结论

1) 熔覆层与基体形成良好的冶金结合,其组织具有定向凝固特征,且晶粒生长方向垂直于界面,熔覆层主要由 CrNiFeC, Fe₃Ni₂, Ni₃Cr₂ 等相组成。

2) Ni₂₀ 合金激光熔覆层硬度较基体有大幅提高,是基体的 1.38 倍。

3) 高温氧化研究表明, Ni₂₀ 合金激光熔覆层在 800 °C 下能生成 Cr₂O₃ 及 NiCr₂O₄ 氧化膜。

[参 考 文 献]

- [1] 樊丁,付锐,张建斌,等. 激光熔覆原位自生 TiC 增强 Ni₃(Si,Ti)金属间化合物复合涂层研究[J]. 兰州理工大学学报,2004,30(6):16—18.
- [2] PRZYBYOWICZ J, KUSINSKI J. Structure of Laser

Cladded Tungsten Carbide Composite Coatings [J]. Material Processing Technology, 2001, 109(1/2): 154—160.

- [3] LI Y X, LIU Y, GENG H Y, et al. Synthesis and Cladding of Ni₃Al Intermetallic on Steel Substrate by Laser Controlled Reactive Synthesis [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 171(3): 405—410.
- [4] 李养良,罗红梅,王利,等. 45 钢多道搭接激光熔覆层的组织与性能[J]. 材料热处理技术, 2009(2): 68—69.
- [5] 李养良,魏健宁,马明亮,等. TC4 合金表面 WC-12Co 激光熔覆层的组织研究[J]. 热加工工艺, 2005(4): 4—6.
- [6] 冯莉萍,林鑫,陈大融,等. 材料对激光多层涂覆定向凝固显微组织的影响[J]. 航空材料学报, 2004(2): 7—10.
- [7] 陈浩,刘传云,潘春旭,等. 激光熔覆钴基合金的凝固组织特征及性能研究[J]. 金属热处理, 2001, 26(12): 10—13.
- [8] 李涌泉,谢发勤,周俊,等. DZ125 高温合金表面激光熔覆 Co 基合金的组织 and 冲蚀性能研究[J]. 摩擦学学报, 2010(1): 38—41.
- [9] 张小彬,臧晨峰,刘常升. 20# 钢激光熔覆-重熔 Ni 基涂层及其高温磨损行为[J]. 表面技术, 2010(1): 1—4.
- [10] 赵德孜. 海洋环境下燃气轮机涡轮叶片的热腐蚀与防护[J]. 装备环境工程, 2011(5): 100—103.

(上接第 39 页)

显。由于腐蚀过程中生成了硫化物,其 PBR 值较大,进一步促进了腐蚀产物的剥落。

[参 考 文 献]

- [1] ZHANG Du-qing, LIU Guang-ming, ZHAO Guo-qun, et al. Cyclic Oxidation of Fe-9Cr-1Mo Steel in Water Vapor Atmosphere[J]. J Cent Univ Technol, 2009, 16(4): 535—540.
- [2] SAUNDERS S R J, MONTEIRO M, RIZZO F. The Oxidation Behaviour of Metals and Alloys at High Temperatures in Atmospheres Containing Water Vapour: a Review[J]. Progress in Materials Science, 2008, 53(5): 775—837.
- [3] SUNDARARAJAN T, KURODA S, KAWAKITA J, et al. High Temperature Corrosion of Nanoceria Coated 9Cr-1Mo Ferritic Steel in Air and Steam[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 2124—2130.
- [4] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [5] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [6] 徐滨士,刘世参,张振学,等. 电站锅炉水冷壁管道热腐蚀及高速电弧喷涂防护新技术[J]. 中国电力, 2000(3): 13—16.
- [7] 杨华春,谢道原,张林,等. 超超临界锅炉用 TP310HCbN 奥氏体不锈钢耐热钢管化学成分探讨分析[J]. 发电设备,

2009, 23(2): 122—131.

- [8] 张都清,刘光明,赵国群,等. T91 钢热浸镀铝及其在水蒸汽中的循环腐蚀行为[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2009, 40(4): 956—962.
- [9] 刘乃勇,张都清,刘光明,等. T91 钢表面 Ni 和 Ni/CeO₂ 镀层的氧化行为研究[J]. 失效分析与预防, 2010, 5(2): 70—74.
- [10] 乐有树,刘敏,李建雄,等. Cr₃C₂-NiCr 涂层的工程化应用研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(z1): 448—450.
- [11] SIDHU H S, SIDHUB S, PRAKASH S, et al. Mechanical and Microstructural Properties of HVOF Sprayed WC-Co and Cr₃C₂-NiCr Coatings on the Boiler Tube Steels Using LPG as the Fuel Gas[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 171(1): 77—82.
- [12] 刘晓亮,马海涛,王来,等. Fe-Cr 合金预氧化涂覆 KCl 盐膜的热腐蚀行为[J]. 材料保护, 2009, 42(9): 3—4.
- [13] 郭贵芬,马海涛. Fe, Cr, Ni 及其氧化物在 NaCl, KCl 熔盐中的腐蚀及机理[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- [14] 常晓亮,王旭,王兰芳,等. 316L 不锈钢在熔融 LiCl-3% Li₂O 中的腐蚀行为[J]. 机械工程材料, 2007, 31(4): 3—4.
- [15] KOFSTAD P. High Temperature Corrosion[M]. London and New York: Elsevier Applied Science, 1988.
- [16] 缪筱玲,汪元奎,刘光明,等. P91 钢亚音速喷涂 NiCr/Cr₃C₂ 涂层的热腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2011, 40(5): 25—28.
- [17] 赵德孜. 海洋环境下燃气轮机涡轮叶片的热腐蚀与防护[J]. 装备环境工程, 2011(5): 100.