

电站锅炉深度调峰超温工况下水冷壁腐蚀机理研究

吴浩民¹, 王烈高², 卫鹏凯³, 梁志远¹, 赵钦新¹

(1. 西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安; 2. 黄山市特种设备监督检验中心, 245061, 安徽黄山; 3. 上海市特种设备监督检验技术研究院, 200062, 上海)

摘要: 针对电站锅炉工况下水冷壁超温现象导致的水冷壁腐蚀问题,研究了电站锅炉水冷壁 T22 和 12Cr1MoVG 在 600 °C 与 650 °C 超温工况下的腐蚀行为及机理。利用分析天平获取两种耐热钢的腐蚀动力学曲线;利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜与能谱分析仪获得腐蚀产物的物相、微观形貌与元素分布,结合腐蚀产物热力学计算分析其演变规律和剥离机理。研究结果表明:深度调峰超温工况下,两种耐热钢的腐蚀动力学曲线在反应初期符合抛物线型规律,之后转变为直线型规律;600 °C 和 650 °C 下,腐蚀规律转折点时间分别为 25 h 和 4 h,说明温度能够加速耐热钢腐蚀规律转变;耐热钢 T22 和 12Cr1MoVG 表面形成的腐蚀产物主要为 Fe_3O_4 、 FeCr_2O_4 、 Fe_2O_3 和 FeS ;T22 和 12Cr1MoVG 在 600 °C 下的腐蚀层厚度大于 650 °C 工况。耐热钢表面腐蚀产物随着反应的进行发生剥离,甚至部分发生剥落,主要原因归结于硫化物的出现。综合耐热钢腐蚀的质量变化、腐蚀层厚度和腐蚀产物微观形貌成分分布规律,T22 的抗腐蚀性能优于 12Cr1MoVG。

关键词: 耐热钢;深度调峰;超温;腐蚀行为

中图分类号: TG174 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202311012 **文章编号:** 0253-987X(2023)11-0118-12

Overheating Corrosion Behavior of Heat Resistant Steels During Deep Peaking

WU Haomin¹, WANG Liegao², WEI Pengkai³, LIANG Zhiyuan¹, ZHAO Qinxin¹

(1. MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. Huangshan Special Equipment Supervision and Inspection Center, Huangshan, Anhui 245061, China;
3. Shanghai Institute of Special Equipment Inspection and Technical Research, Shanghai 200062, China)

Abstract: To investigate water wall corrosion that occurs due to the over-temperature phenomenon of the water wall under deep peak shaving conditions in power station boilers, the corrosion behavior and mechanism of T22 and 12Cr1MoVG at temperatures of 600 °C and 650 °C were studied. The corrosion kinetic curves of two heat-resistant steels were obtained using analytical balances. X-ray diffraction, scanning electron microscope and energy spectroscopy analyzer were used to obtain the phase, micromorphology and element distribution of corrosion products. The evolution and peeling mechanism of corrosion products were analyzed using thermodynamic calculation. The results showed that the two heat-resistant steels, when subject to the condition of

deep peak regulation and overtemperature, had corrosion kinetic curves that were parabolic in the early reaction stage and then changed to be linear. The turning points of the corrosion law at 600 °C and 650 °C were 25 h and 4 h, respectively, indicating that temperature could accelerate the change in corrosion law of heat-resistant steel. The corrosion products formed on the surface of heat-resistant steel T22 and 12Cr1MoVG mainly comprised Fe_3O_4 , FeCr_2O_4 , Fe_2O_3 , and FeS. The thickness of the corrosion layer of T22 and 12Cr1MoVG at 600 °C was higher than that at 650 °C. The surface corrosion products of heat-resistant steel peeled off with the reaction, primarily due to the presence of sulfides. Corrosion resistance was found to be better in T22 than in 12Cr1MoVG according to the corrosion weight gain, corrosion layer thickness and micro-morphological composition distribution of corrosion products.

Keywords: heat-resistance steel; deep peaking; overheating; corrosion behavior

近年来,能源消费终端清洁化是我国能源发展的重要趋势^[1]。清洁能源替代传统化石能源的趋势愈发明显,但目前清洁能源在总发电量中的占比还不足 30%^[2]。同时,清洁能源发电出力随机性和波动性较强,接入电网的清洁能源会降低电力系统供应侧的可调度性^[3-6]。为保障电力的平稳供应和清洁能源的消纳,燃煤机组深度调峰与低负荷运行的需求将不断增加^[7-10]。然而,我国绝大多数燃煤机组的设计初衷是在额定负荷工况下运行,此类燃煤机组在进行快速启停、深度调峰、灵活性运行时,锅炉等设备运行将偏离设计工况^[10-11]。长期偏离设计工况的设备,在未达到设计年限时容易发生故障^[12-14]。

对于电站锅炉来说,高温腐蚀是影响其安全运行的重要因素之一。高温腐蚀会使锅炉受热面管壁减薄,机械性能降低,严重时甚至会引发锅炉受热面爆管^[14]。电站锅炉深度调峰工况下燃烧不稳定产生的火焰贴墙会引发炉膛内的水动力不良。炉膛内水冷管壁会产生较大的热偏差,甚至导致炉膛内水冷管壁的局部位置发生严重的超温^[15-17]。同时,水冷管壁向火侧附近的还原性气氛会加剧水冷壁的高温腐蚀^[18]。虽然研究人员对水冷壁向火侧高温腐蚀有一定的了解和认识^[19-21],但是电站锅炉深度调峰所引发的超温工况下水冷壁向火侧的腐蚀行为却鲜有研究。

铁素体耐热钢 T22 和珠光体耐热钢 12Cr1MoVG 是燃煤机组中水冷壁常用的管材^[22-23],水冷壁管向火侧温度通常为 350~500 °C^[24],而在深度调峰工况下,水冷壁管超温最高可达 160 °C^[16]。深度调峰工况下向火侧温度可达 616 °C,十分接近报警值 620 °C^[25]。并且,在长时服役过程中水冷壁向火侧表面会有煤灰的积覆,煤灰中的碱金属会对耐热钢的高温腐蚀产生影响^[26]。真实炉膛内的气氛复杂,炉膛内不同区域的气氛不尽相同,而水冷壁向火侧附近

的气氛通常为还原性气氛,主要气体组成为 O_2 、 H_2S 和 CO ^[24]。因此,本文通过实验研究了表面涂覆煤灰的铁素体耐热钢 T22 和珠光体耐热钢 12Cr1MoVG 在 600 °C 和 650 °C 还原气氛($\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CO}$)下的高温腐蚀行为,研究可为锅炉水冷壁在深度调峰所引起的超温工况下的安全高效运行提供技术参考。

1 实验系统及方法

高温腐蚀系统如图 1 所示,实验系统由气体混合装置、水平管式加热炉及尾气处理装置组成。气体总体积流量为 100 mL/min,体积配比为 89.3% N_2 (N_2 作为保护性气体不参与反应)、0.5% O_2 、0.2% H_2S 、10% CO 。经气体混合装置混合充分后,在水平管式加热炉中与 T22 和 12Cr1MoVG 反应。

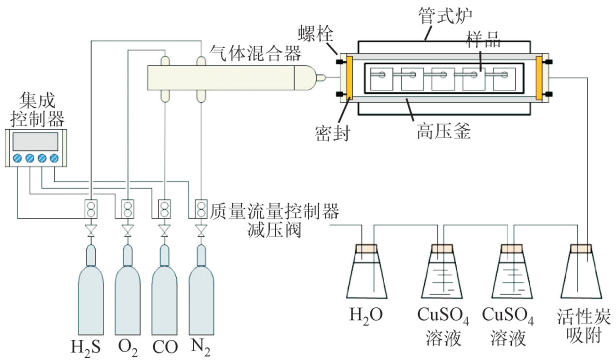


图 1 超温工况下高温腐蚀系统
Fig. 1 High-temperature corrosion system under overheating condition

实验材料成分见表 1,实验温度设置为 600 °C 与 650 °C。由前期预实验可知,T22 在 650 °C 下反应超过 25 h 后氧化膜发生大面积分离和剥落。为满足腐蚀动力学的计算前提和对氧化膜的形貌分析,本

实验将 650 ℃ 下的实验时间调整为 25 h,而600 ℃ 下的实验时间则为 200 h。

实验样品的尺寸为 12 mm×12 mm×2.5 mm,样品中上部边缘处开有 Φ2 mm 的圆孔,方便悬挂于样品舟上并保证样品与气流充分接触。切割后试样块依次经过 100 号、300 号、600 号、800 号、1000 号 SiC 砂纸打磨,并置于无水乙醇溶液中进行 5 min 的超声波清洗来除去表面灰尘和油渍,用热风对清洗完毕试样进行干燥。采用游标卡尺对试样进行测量

从而得到各个试样块的表面积,并使用精度为 0.01 mg 的梅特勒电子天平 AL204 称量原始试样质量。为尽可能还原水冷壁管在真实环境下的腐蚀行为并减少煤灰中碱性物质对 H₂S 腐蚀的影响,在腐蚀实验开始前,在已清洗干净并已进行第一次称重的金属表面均匀涂覆一层单位面积质量为(0.15±0.01) mg/cm² 的神混煤煤灰,且在实验过程中不再涂抹煤灰,煤灰按照GB/T 1574—2007^[27] 制备,其化学成分如表 2 所示。

表 1 实验材料的化学成分

Table 1 Chemical compositions of experimental materials

材料	质量分数/%							其他
	Cr	Ni	Mn	Mo	V	Cu	Fe	
T22	2.03	0.02	0.43	0.93	0.01	0.03	96.49	0.06
12Cr1MoVG	0.96	0.01	0.54	0.27	0.18	0.02	97.36	0.66

表 2 煤灰的化学成分

Table 2 Chemical compositions of coal ash

质量分数/%										
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	其他
1.31	1.84	14.25	38.95	0.24	5.90	0.04	3.78	17.37	13.61	2.71

实验采用离线的不连续称重法,用以计算腐蚀动力学曲线。如果样品发生剥落,则对氧化膜的剥落量进行测量并将剥落质量添加到腐蚀质量变化量中。为反映材料的腐蚀动力学以及腐蚀规律的演变,腐蚀质量变化量曲线数据包含实验开始至该时段的全部剥落量。实验结束后,利用 X’Pert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行分析,以获得表面腐蚀产物物相;采用具备能谱分析仪(EDS)的 GeminiSEM 500 型场发射电子显微镜(SEM)观察实验样品的断面结构以及元素分布,从而获知耐热钢 T22 和 12Cr1MoVG 的腐蚀行为及产物演变规律。

之前的腐蚀质量变化量随着时间延长而增加,其在 25 h 时出现质量损失现象。

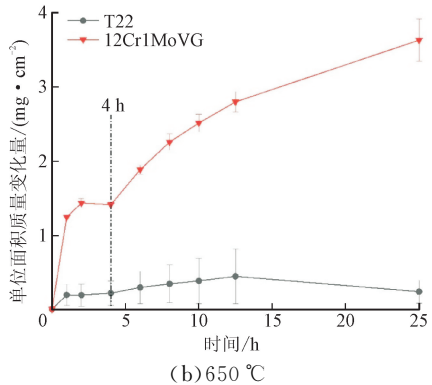
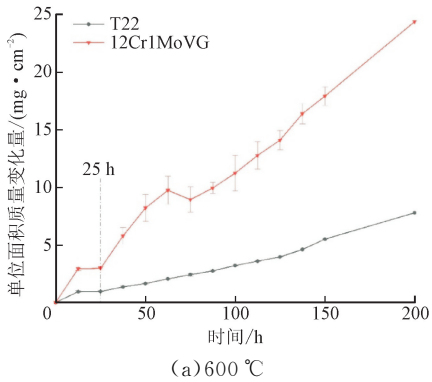


图 2 600 ℃ 和 650 ℃ 下 T22 和 12Cr1MoVG 的腐蚀质量变化曲线

Fig. 2 Mass gain curves of T22 and 12Cr1MoVG at 600 ℃ and 650 ℃

2 实验结果

2.1 腐蚀动力学曲线

图 2 显示了在 600 ℃ 与 650 ℃ 模拟还原气氛下两种耐热钢质量变化情况。可以看出:耐热钢 12Cr1MoVG 的质量增加高于 T22;600 ℃ 下,T22 耐热钢的腐蚀质量变化量随着时间的增加而增加,而 12Cr1MoVG 在 75 h 处发生质量损失现象;两种耐热钢在腐蚀时间小于 25 h 时腐蚀动力曲线呈现抛物线型规律,而在 25 h 后腐蚀动力曲线呈现直线型规律;650 ℃ 下,两种耐热钢在腐蚀时间小于 4 h 时,腐蚀动力曲线呈现抛物线型规律,而在大于 4 h 后腐蚀动力曲线呈现直线型规律;12Cr1MoVG 的腐蚀质量变化量随着时间的增加而增加;T22 在 25 h

经拟合,T22 和 12Cr1MoVG 在腐蚀质量变化转折点后的腐蚀动力曲线符合线性规律。转折点后的腐蚀动力曲线套用 Wanger 提出的线性定律^[28],即

$$\Delta W/A = K_r t \tag{1}$$

式中: ΔW 为质量变化量; K_r 为线性速率常数; A 为试样表面积; t 为测试时间。

根据式(1)和图 2 计算出 T22 和 12Cr1MoVG 在超温工况下线性速率常数,结果如表 3 所示。值得注意的是,在 650℃超温工况下 T22 发生剥落,如图 3 所示,在金属表面上的腐蚀层出现明显的凸起和剥落,证明腐蚀层与基体结合效果较差,Wanger 氧化理论^[28]的前提条件不再满足。因此,T22 在 650℃超温工况下的线性速率常数仅作参考。

表 3 T22 和 12Cr1MoVG 的氧化速率常数

Table 3 Oxidation rate constants of T22 and 12Cr1MoVG

温度/℃	速率常数/(mg ² ·cm ⁻⁴ ·s ⁻¹)	
	T22	12Cr1MoVG
600	9.680 6×10 ⁻⁶	3.333 1×10 ⁻⁵
650	7.714 4×10 ⁻⁶ *	4.473 1×10 ⁻⁵

注:* T22 在 650℃下氧化膜与基体结合效果较差,Wanger 氧化理论的前提条件不再满足。

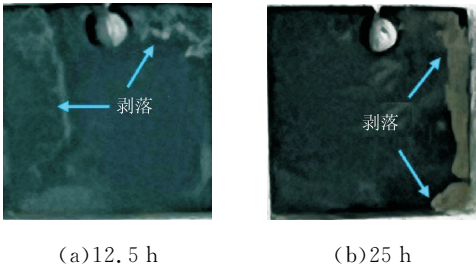


图 3 T22 在 650℃下反应 12.5 h 和 25 h 后的宏观形貌图
Fig. 3 Macro-morphologies of T22 for 12.5 h and 25 h at 650℃

实验过程中,T22 在 650℃下的平均腐蚀剥落量呈线性规律增长,并且在 25 h 达到 0.2250 mg,如图 4 所示。

对比 600℃下 T22 和 12Cr1MoVG 的速率常数,可以看到,T22 的速率常数比 12Cr1MoVG 的低了一个数量级。12Cr1MoVG 在 650℃下的氧化速率常数比 600℃的高,这是因为在 650℃时,阳离子向外扩散速度更快,耐热钢外表面更容易形成氧化膜。随着温度的升高,阳离子的向外传输速率更大,并且 S 元素和 O 元素向内扩散速度更大,所以温度越高耐热钢的氧化速率更大。此时,抛物线型腐蚀规律向直线型腐蚀规律转变的时间将提前。

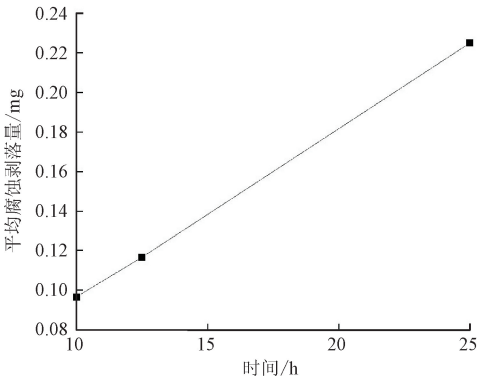


图 4 650℃下 T22 的平均腐蚀剥落量曲线
Fig. 4 Mean corrosion exfoliation curves of T22 at 650℃

2.2 X 射线衍射分析

为了确定耐热钢表面腐蚀产物及物相成分,对腐蚀后的耐热钢进行 XRD 分析,结果如图 5 和图 6 所示。图 5 为耐热钢 T22 和 12Cr1MoVG 在 600℃环境下反应 25 h 和 200 h 后的 XRD 图谱。可以看出,600℃下 T22 和 12Cr1MoVG 的腐蚀产物主要为 Fe 的氧化物和 FeS,这主要是由于 T22 和 12Cr1MoVG 中 Cr 含量相对较低,导致金属表面无法形成致密且具有保护性的 Cr₂O₃ 氧化膜。

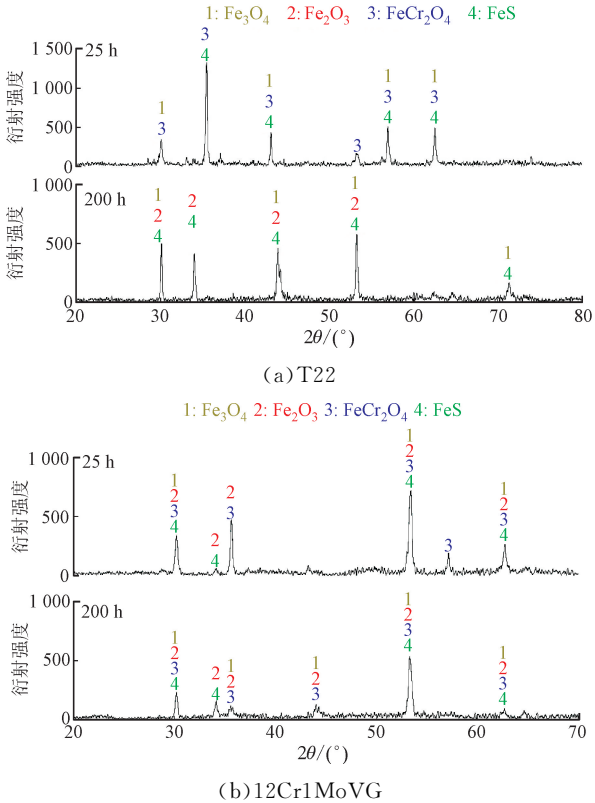


图 5 T22 和 12Cr1MoVG 在 600℃下反应 25 h 和 200 h 后的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD spectra of T22 and 12Cr1MoVG after corrosion for 25 h and 200 h at 600℃

图 6 为耐热钢 T22 和 12Cr1MoVG 在 650 ℃ 下反应 6 h 和 25 h 后的 XRD 图谱。可以看出, T22 和 12Cr1MoVG 中均能检测出 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeCr_2O_4 和 FeS 。在 650 ℃ 下反应 6 h 和 25 h 后的

T22 中能检测到基体相,而 12Cr1MoVG 中没有检测到基体相,这证明了 T22 在 650 ℃ 下的腐蚀层比 12Cr1MoVG 的腐蚀层薄,和图 2(b)中腐蚀质量变化结果相吻合。

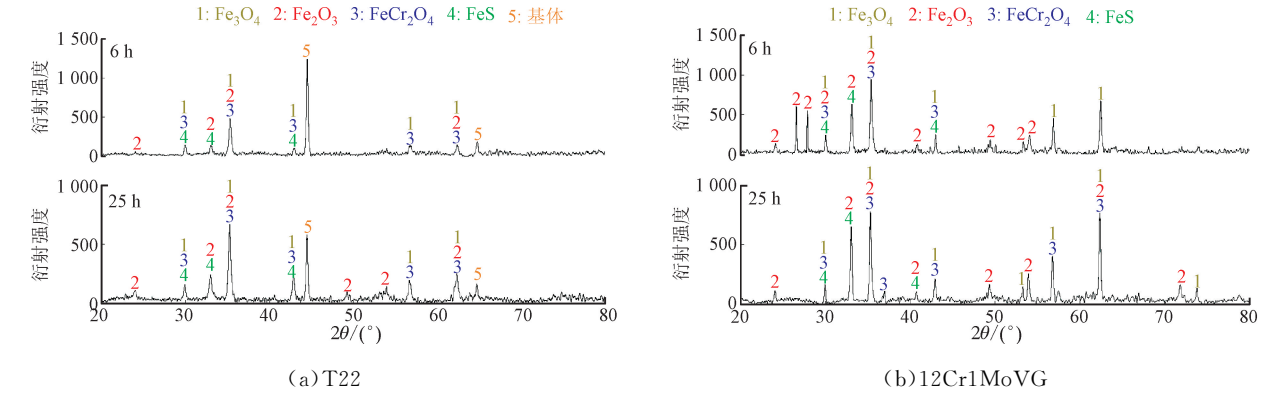


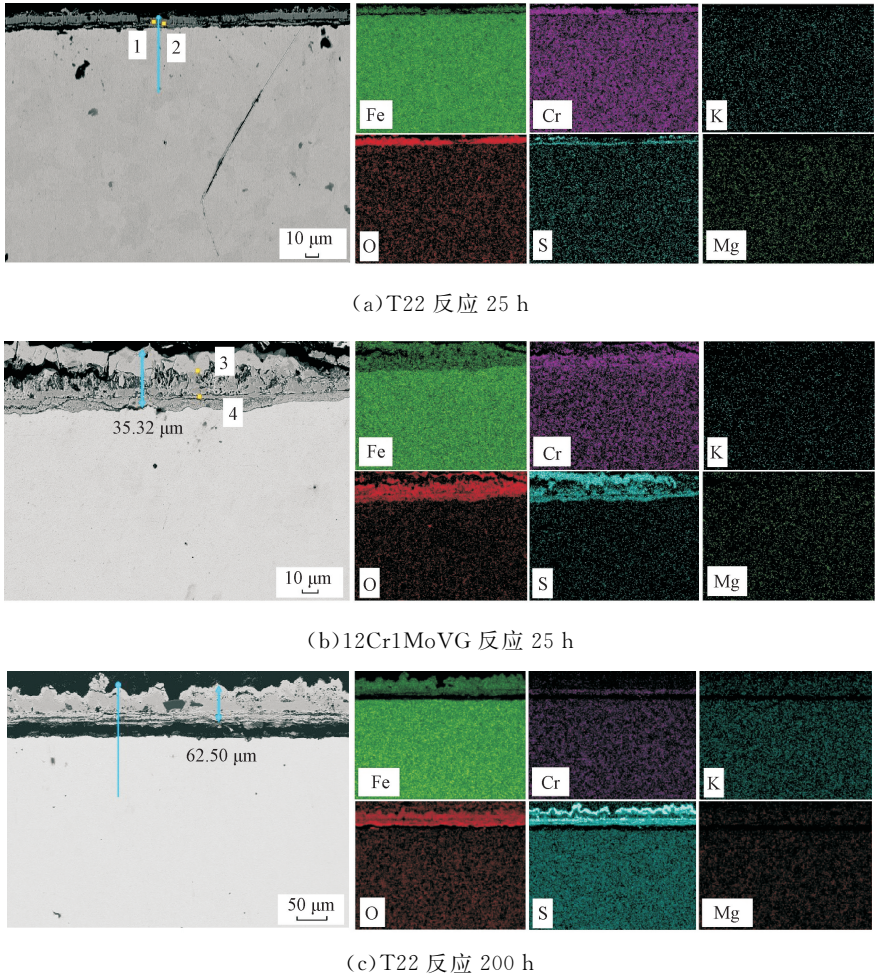
图 6 T22 和 12Cr1MoVG 在 650 ℃ 下反应 6 h 和 25 h 后的 XRD 图谱

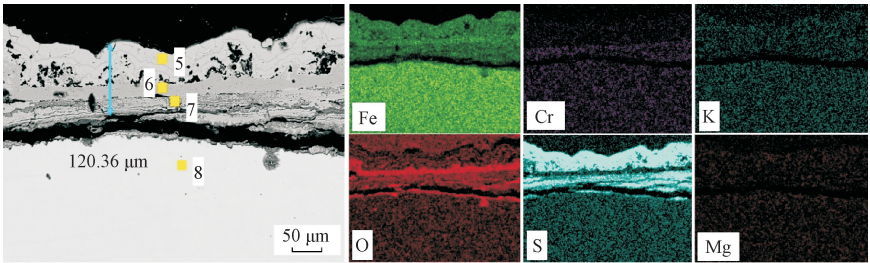
Fig. 6 XRD spectra of T22 and 12Cr1MoVG after corrosion for 6 h and 25 h at 650 °C

2.3 600 ℃ 微观形貌分析

通过观察图 7 可知:两种耐热钢在 600 ℃ 下腐蚀反应所形成的腐蚀层中均有孔洞产生;25 h 后两种耐

热钢的腐蚀层出现分层现象,而在 200 h 时,两种材料的腐蚀层均与基体发生剥离;600 ℃ 下 T22 的腐蚀层厚度小于 12Cr1MoVG,这与腐蚀质量变化结果一致。





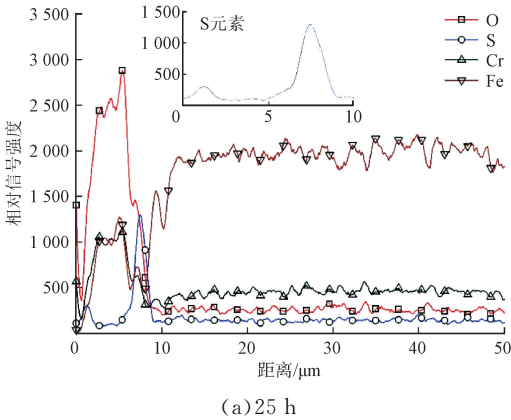
(d)12Cr1MoVG 反应 200 h

图 7 T22 和 12Cr1MoVG 在 600℃下反应 25 h 和 200 h 后的断面形貌及元素面扫描

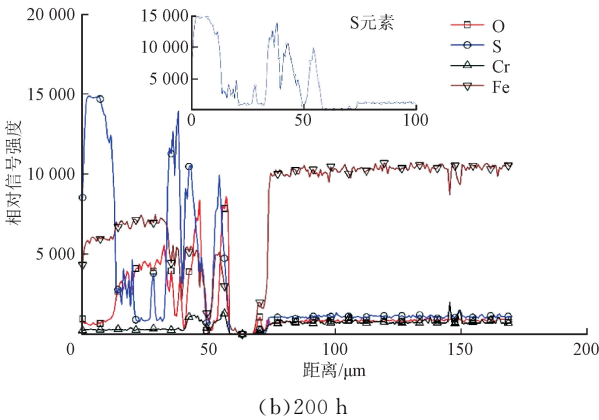
Fig. 7 Cross-sectional morphology and elemental mappings for T22 and 12Cr1MoVG after 25 h and 200 h at 600℃

图 8 为 T22 在 600℃反应 25、200 h 后腐蚀层断面能谱线扫描结果。其中,横轴表示从腐蚀层表面为起始点至扫描距离的长度。结合图 7 和图 8 发现,T22 和 12Cr1MoVG 在 600℃下的腐蚀层中均出现 S 元素的富集,并且 S 元素富集区域与 Fe 富集区域有部分重合,但

T22 和 12Cr1MoVG 的腐蚀层表面没有观察到碱金属元素 Mg 和 K 的富集,这可能是煤灰涂抹量较少导致的。对比图 7 中各元素分布图可知:随着腐蚀时间延长,S 富集区域逐渐扩大;在相同腐蚀时间下,12Cr1MoVG 的 O 元素和 S 元素富集区域比 T22 的更大。



(a) 25 h



(b) 200 h

图 8 T22 在 600℃下反应 25 h 和 200 h 后腐蚀层的断面能谱线扫描结果

Fig. 8 Line scanning results of the corrosion layer of T22 after corrosion for 25 h and 200 h at 600℃

由表 4 可知,图 7(a)中 T22 的位置点 2 的 S 元素的质量分数为 19.62%,而位置点 1 的 S 元素的质量分数仅为 0.18%。在 25 h 时,T22 的腐蚀层下部 S 元素的质量分数比上层的要高。但是如图 8(b)所示,T22 上层腐蚀层在 200 h 时的 S 元素的质量分数比下层的要高。如表 4 所示,位置点 3 的 S 元素的质量分数比位置点 4 的 S 元素的质量分数要高,其中,位置点 3 的 S 元素的质量分数为 44.62%,位置点 4 中 S 元素的质量分数仅为 0.71%。结合图 6(b)可知,12Cr1MoVG 的腐蚀层上层在 25 h 时的 S 元素的质量分数比下层的要高。表 4 中位置点 5 的 S 元素、Fe 元素的质量分数分别为 32.13%、53.33%,而 Cr 元素无法被检出。由此可知,在超温工况下,混合气体中的 S 元素主要与样品的 Fe 元素结合,腐蚀层中 S 富集区域的产物主要由 FeS 构成,这与 XRD 结果吻合。

对比表 4 中位置 5、6、7、8 可以发现,12Cr1MoVG 在 600℃下反应 200 h 后,腐蚀层中的 S 元素出现分

层富集。12Cr1MoVG 的腐蚀层主要分为 3 个区域,由外侧向基体侧依次是:Fe 的硫化物层、Fe 的氧化物层、Fe 的硫化物层。观察图 7 的断面形貌图可知,Fe 的硫化物层疏松多孔,Fe 的氧化物层较为致密。

表 4 T22 和 12Cr1MoVG 腐蚀产物在 600℃下点扫描结果

Table 4 Point scanning results of the corrosion products of T22 and 12Cr1MoVG at 600℃

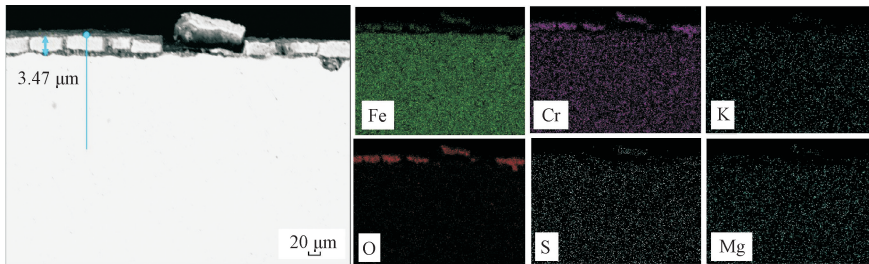
位置	时间/h	质量分数/%					
		S	O	Fe	Cr	Mg	K
1	25	0.18	19.52	60.85	16.55	0.06	0.23
2	25	19.62	12.58	47.91	13.31	0.11	
3	25	44.62	0.30	48.11	1.38		0.08
4	25	0.71	19.09	57.73	18.76		
5	200	32.13	1.34	53.33		0.01	0.01
6	200	0.03	22.32	74.45	0.09	0.04	0.04
7	200	24.88	8.91	48.60	1.56	0.04	0.05
8	200		1.31	89.73	2.11	0.02	0.03

2.4 650 ℃ 微观形貌分析

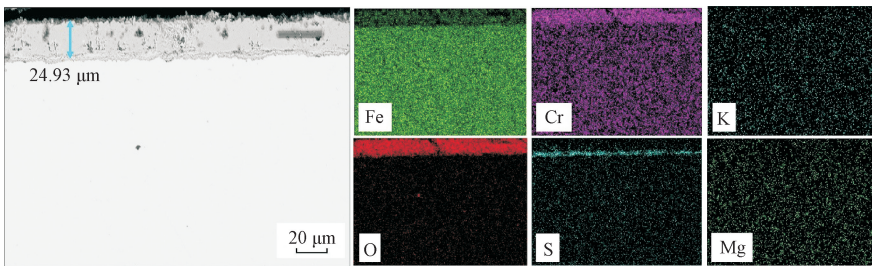
T22 在 650 ℃ 下反应 6 h 后,其腐蚀层仍能保持较完整结构,腐蚀层中并未出现明显孔洞,且 S 元素在腐蚀层中的富集并不明显,如图 9 所示。T22 在 650 ℃ 下反应 25 h 后,其腐蚀层出现剥离,腐蚀产物的下层出现少量孔洞和裂纹,但没有观察到 S 元素在腐蚀层中的富集。从图 10 可知: T22 在反应 6 h 后,在距腐蚀层表面 3.95 μm 处出现 S 元素的富集;T22 在反应 25 h 后,尽管其腐蚀层出现断裂剥离,但仍可观察到两处明显的 S 富集区域,这与其在 600 ℃ 下反应 25 h 和 200 h 后的

腐蚀形貌相似,而 12Cr1MoVG 在 650 ℃ 下反应 6 h 和 25 h 后,腐蚀层均能保持完整结构,氧化层中出现孔洞和裂纹;T22 和 12Cr1MoVG 在 650 ℃ 下的腐蚀产物中均出现 S 元素的富集,这与图 6 的 XRD 结果相印证。

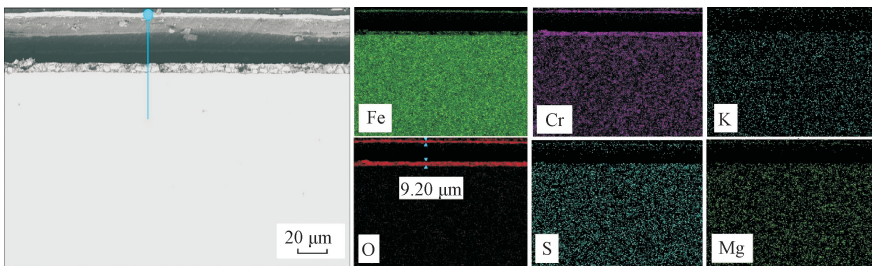
T22 和 12Cr1MoVG 在 650 ℃ 下反应 6 h 后的腐蚀层厚度分别为 3.47 μm 和 24.93 μm ;T22 和 12Cr1MoVG 在反应 25 h 后,它们的腐蚀层厚度分别上升至 9.20 μm 和 27.78 μm ;T22 的腐蚀层厚度始终小于 12Cr1MoVG,这与腐蚀质量变化曲线中的趋势一致。



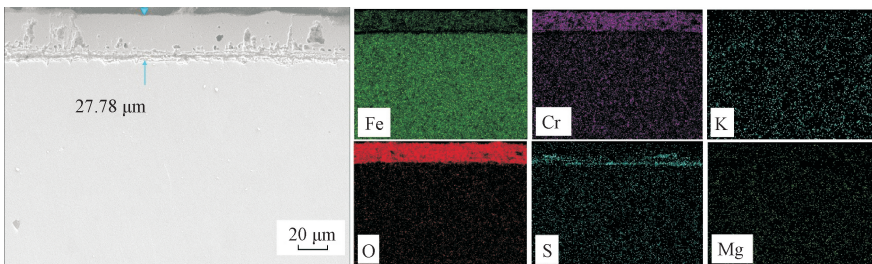
(a) T22 反应 6 h



(b) 12Cr1MoVG 反应 6 h



(c) T22 反应 25 h



(d) 12Cr1MoVG 反应 25 h

图 9 T22 和 12Cr1MoVG 在 650 ℃ 下反应 6 h 和 25 h 后的断面形貌及元素面扫描

Fig. 9 Cross-sectional morphology and elemental mappings for T22 and 12Cr1MoVG after 6 h and 25 h at 650 ℃

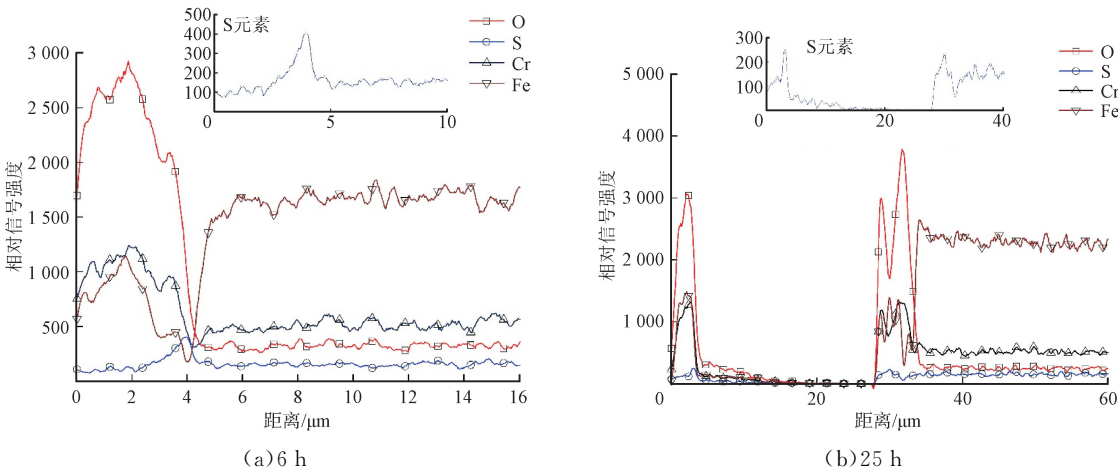


图 10 T22 在 650 °C 下反应 6 h 和 25 h 后的腐蚀层断面能谱线扫描结果

Fig. 10 Line scanning results of the corrosion layer of T22 after corrosion for 6 h and 25 h at 650 °C

3 讨论分析

3.1 对比和分析 T22 和 12Cr1MoVG 的腐蚀行为

如图 2 所示,腐蚀质量变化转折点之前,T22 和 12Cr1MoVG 的腐蚀动力学曲线均符合抛物线型规律,而在转折点后 T22 和 12Cr1MoVG 的腐蚀动力学曲线均转变为直线型规律。12Cr1MoVG 的腐蚀质量变化速率随着温度的升高而增大。T22 的腐蚀层在 650 °C 超温工况下发生了少量剥落。在 600 °C 和 650 °C 超温工况下,T22 的腐蚀增重均小于 12Cr1MoVG。由表 5 可知,600 °C 和 650 °C 超温工况下,T22 的腐蚀层比 12Cr1MoVG 的腐蚀层薄,并且 T22 和 12Cr1MoVG 在 600 °C 下反应 25 h 后,它们的腐蚀层比在 650 °C 下反应的腐蚀层厚。造成这一现象的原因是,600 °C 下硫化反应和氧化反应的吉布斯自由能比在 650 °C 下的更低,如表 6 所示。因此,硫化反应和氧化反应在 600 °C 下更容易发生。

表 5 T22 和 12Cr1MoVG 的腐蚀层厚度对比

Table 5 Comparison of the thickness of the corrosion layer of T22 and 12Cr1MoVG

温度/°C	样品	时间/h	腐蚀层厚/ μm
600	T22	25	9.84
		200	62.50
	12Cr1MoVG	25	35.32
		200	120.36
650	T22	6	3.47
		25	9.20
	12Cr1MoVG	6	6.20
		25	27.78

为充分建立腐蚀动力学和腐蚀热力学的联系,利用 FactStage 软件开展腐蚀产物热力学稳定性计算。在温度为 600 °C 和 650 °C,压力为 0.1 MPa 的平衡态下,混合气体中主要组分分压力的计算结果如表 7 所示。混合气体中还原性气体 CO、H₂S、H₂ 的分压力较高,其中 CO 的分压力占比超过 9%,这证明了实验混合气氛为强还原性气氛^[29]。

表 6 600 °C 和 650 °C 下硫化反应和氧化反应的吉布斯自由能

反应	温度/°C	吉布斯自由能/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{FeS}$	600	-61.14
	650	-60.73
$\text{Fe} + \text{CO} \rightarrow \text{FeO} + \text{C}$	600	-18.86
	650	-11.19
$\text{FeO} + \frac{1}{6}\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{3}\text{Fe}_3\text{O}_4$	600	-68.40
	650	-66.58

根据氧分压和 S₂ 分压可得 T22 和 12Cr1MoVG 在强还原性气氛下的腐蚀产物热力学相图,Fe-Cr-O-S 优势区图如图 11 所示。在对应的氧分压和 S₂ 分压下,T22 和 12Cr1MoVG 在 600 °C 和 650 °C 下的主要热力学产物分别为 FeS 和 Cr₂O₃,如图中黑色标记点所示,其中 FeS 这一热力学计算产物与 XRD 结果相吻合。但是,在腐蚀产物中并没有检测出 Cr₂O₃。这是因为 T22 和 12Cr1MoVG 中 Cr 的质量分数较低,Cr 元素无法在氧化过程中向外传输形成稳定且具有保护性的 Cr₂O₃ 氧化层。因此,在实

际氧化过程中,只能检测到 FeCr_2O_4 ,而检测不到 Cr_2O_3 。如图 11 所示,在 S_2 分压力不变、 O_2 分压力增大的情况下,热力学产物将沿 X 轴正向移动。最终,热力学产物中将出现 FeCr_2O_4 和 Fe_3O_4 ,这与图 5 和图 6 的 XRD 结果吻合。

T22 和 12Cr1MoVG 的组成成分中,对材料在含

H_2S 的还原性气氛下的腐蚀行为影响较大的元素是 Cr,富 Cr 氧化物可以减缓材料的硫化过程^[30]。其中 T22 的 Cr 质量分数为 2.03%,而 12Cr1MoVG 的 Cr 质量分数仅为 0.96%。因此,T22 的腐蚀速率要比 12Cr1MoVG 的要小。综上所述,在 600℃ 和 650℃ 超温工况下,T22 的抗腐蚀能力比 12Cr1MoVG 强。

表 7 混合气体中主要组分在 600℃ 和 650℃ 下的分压力
Table 7 Partial pressure for the main components of mixing gas at 600℃ and 650℃

温度/℃	分压力/kPa						
	N_2	CO	CO_2	H_2	H_2S	H_2O	S_2
600	89.6	9.04	1.00	1.29×10^{-1}	5.66×10^{-2}	5.30×10^{-3}	4.30×10^{-5}
650	89.6	9.05	1.00	1.29×10^{-1}	5.67×10^{-2}	6.88×10^{-3}	1.66×10^{-4}

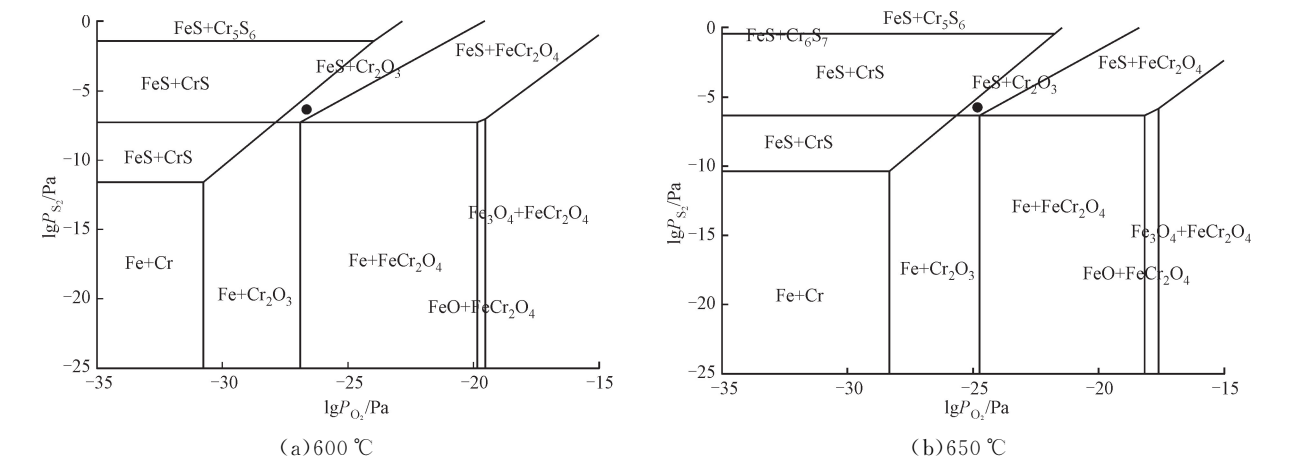


图 11 Fe-Cr-O-S 在 600℃ 和 650℃ 下的优势区图
Fig. 11 Predominance area diagram for Fe-Cr-O-S at 600℃ and 650℃

3.2 腐蚀产物演变及剥离

结合腐蚀反应的吉布斯自由能计算结果、XRD、SEM 和 EDS 的分析结果,总结出 T22 和 12Cr1MoVG 在 600℃ 和 650℃ 超温工况下的腐蚀产物演变以及剥离模型,结果如图 12 所示。可以看出,T22 和 12Cr1MoVG 在 600℃ 和 650℃ 下的腐蚀产物演变过程主要分为 6 个阶段。第 1 阶段:在反应初期,因为 Cr 和 Fe 的硫化速度远大于氧化速度^[31],所以硫化物会在金属表面快速形成。同时,由于 T22 和 12Cr1MoVG 的 Cr 的质量分数较低,因此,表面形成的是疏松的 FeS 层。第 2 阶段:由于硫化物中的点缺陷较多^[31](FeS 中主要缺陷是阳离子空位^[32]),点缺陷支持快速扩散,因此 Fe 和 Cr 元素穿过 FeS 层并被氧化,此时金属中 Cr 的质量分数相对充足,FeS 外侧形成的是 Fe-Cr 氧化层。第 3 阶段:随着反应的进行,Fe 和 Cr 离子不断向外扩散,耐热钢中的 Cr 元素不断被消耗,靠近腐蚀层

处的基体出现贫 Cr 区,金属中的 Cr 的质量分数不足以支持耐热钢形成 Fe-Cr 氧化层,此时金属最外侧形成的是 Fe 氧化物腐蚀层,金属腐蚀层由外向内呈现 Fe 氧化物、Fe-Cr 氧化物、FeS 的 3 层结构。第 4 阶段:耐热钢始终处于含 H_2S 的还原气氛下,受 Fe 氧化物和 Fe-Cr 氧化物的阻碍,靠近腐蚀层外侧的 S 分压较高,此时,Fe 氧化物外侧会形成 FeS,此时腐蚀层由外向内呈现 FeS、Fe 氧化物、Fe-Cr 氧化物、FeS 的 4 层结构。第 5 阶段:由于 S 元素可以沿晶须向内扩散,因此,Fe 氧化物和硫化物层逐渐增厚。第 6 阶段:阳离子不断向外扩散,硫化膜和金属界面处容易形成孔洞,硫化膜与金属基体的结合力较差,并且,由于腐蚀层和金属基体间的热膨胀系数相差较大,因此腐蚀层会发生剥离和剥落^[33]。服役后的水冷壁管的氧化膜同样发生 S 和 Fe 元素分层现象^[34],并且氧化膜中部出现 S 元素的富集,这证明 T22 和 12Cr1MoVG 的腐蚀产物演变

模型与实际真实服役情况一致。此外,在还原气氛下,铁素体耐热钢的腐蚀层通常会剥离和剥落^[35]。这是因为在含 H_2S 的还原气氛下, FeS 会被 O_2 氧化生成 S 单质, S 单质会穿透腐蚀层并与金属基体发生反应,该反应在腐蚀过程中持续进行,因此,腐蚀

层中 FeS 区域会不断扩大。由于腐蚀层和金属基体的结合力较差,因此腐蚀层最终会发生剥离和剥落。同时,因为 FeS 层内有较多孔洞,所以腐蚀层中含 S 量较高的区域在受到外力的作用下(如镶嵌或抛光阶段产生的外力)易发生剥离,如图 9(c)所示。

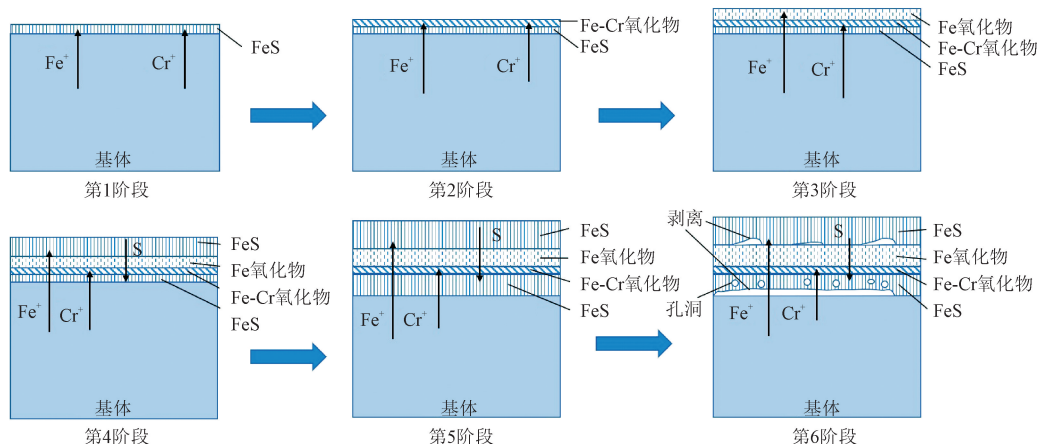


图 12 超温工况下 T22 和 12Cr1MoVG 腐蚀产物演变和剥离模型

Fig. 12 Corrosion products evolution and separation model of T22 and 12Cr1MoVG under overheating condition

4 结 论

(1)在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 超温工况下,耐热钢 T22 和 12Cr1MoVG 的腐蚀动力曲线在反应初期遵循抛物型规律,随后转变为直线型规律。在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,两种耐热钢的腐蚀规律转变时间为 25 h ;而在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,腐蚀规律转变点提前至 4 h 。

(2) T22 和 12Cr1MoVG 在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的腐蚀层厚度大于 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 工况,并且 T22 和 12Cr1MoVG 在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 超温工况下的腐蚀产物主要为 Fe_3O_4 、 $FeCr_2O_4$ 、 Fe_2O_3 和 FeS 。随着腐蚀的进行,两种耐热钢的腐蚀层中会出现孔洞和裂纹,最终由于硫化物与腐蚀产物热膨胀系数的差异,腐蚀层与金属基体发生剥离而剥落。

(3)综合耐热钢腐蚀质量变化、腐蚀层厚度和腐蚀产物微观形貌,在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 超温工况下,T22 的抗腐蚀能力优于 12Cr1MoVG。

(4)基于耐热钢腐蚀产物微观表征与热力学稳定性理论分析,本文提出了超温工况下耐热钢表面腐蚀产物演变与剥离模型,模型与实际条件下服役的耐热钢腐蚀情况相吻合,证明了模型的适用性。

参考文献:

[1] 刘综绪,张营帅,石峰,等. 600 MW 四角切圆燃烧锅

炉深度调峰试验调整及优化 [J]. 锅炉技术, 2022, 53 (3): 67-74.

LIU Zengxu, ZHANG Yingshuai, SHI Feng, et al. Adjustment and optimization of deep peak regulation test in 600 MW tangential combustion boilers [J]. Boiler Technology, 2022, 53(3): 67-74.

[2] 能源环境服务产业联盟. 2021 年度全国可再生能源电力发展监测评价报告 [EB/OL]. (2022-09-16) [2022-10-01]. <http://www.eesia.cn/upload/files/2022/9/1de56f6f9994b5c1.pdf>.

[3] 张广才,周科,鲁芬,等. 燃煤机组深度调峰技术探讨 [J]. 热力发电, 2017, 46(9): 17-23.

ZHANG Guangcai, ZHOU Ke, LU Fen, et al. Discussions on deep peaking technology of coal-fired power plants [J]. Thermal Power Generation, 2017, 46(9): 17-23.

[4] 张宁,周天睿,段长刚,等. 大规模风电场接入对电力系统调峰的影响 [J]. 电网技术, 2010, 34(1): 152-158.

ZHANG Ning, ZHOU Tianrui, DUAN Changgang, et al. Impact of large-scale wind farm connecting with power grid on peak load regulation demand [J]. Power System Technology, 2010, 34(1): 152-158.

[5] 崔杨,黄思宇,马明,等. 考虑光热电站调节特性的可再生能源系统优化调度 [J]. 可再生能源, 2022, 40 (12): 1636-1642.

CUI Yang, HUANG Siyu, MA Ming, et al. Optimal scheduling of renewable energy system considering the

- regulation characteristics of concentrating solar power station [J]. *Renewable Energy Resources*, 2022, 40(12): 1636-1642.
- [6] 周科, 李银龙, 李明皓, 等. 燃煤发电-物理储热耦合技术研究进展与系统调峰能力分析 [J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(3): 159-172.
- ZHOU Ke, LI Yinlong, LI Minghao, et al. Research progress on the coupling technology of coal-fired power generation-physical thermal storage and analysis for the system peaking capacity [J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(3): 159-172.
- [7] 范庆伟, 兰凤春, 李文杰, 等. 热电联产机组增设储热水罐容量配置研究 [J]. *热力发电*, 2021, 50(3): 98-105.
- FAN Qingwei, LAN Fengchun, LI Wenjie, et al. Capacity designing for a combined heat and power plant assisted by water storage tank [J]. *Thermal Power Generation*, 2021, 50(3): 98-105.
- [8] 陈永辉, 李志强, 蒋志庆, 等. 基于电锅炉的火电机组灵活性改造技术研究 [J]. *热能动力工程*, 2020, 35(1): 261-266.
- CHEN Yonghui, LI Zhiqiang, JIANG Zhiqing, et al. Research on flexible transformation technology of thermal power unit based on electric boiler [J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*, 2020, 35(1): 261-266.
- [9] 林伯强, 杨梦琦. 碳中和背景下中国电力系统研究现状、挑战与发展方向 [J]. *西安交通大学学报(社会科学版)*, 2022, 42(5): 1-10.
- LIN Boqiang, YANG Mengqi. China's power system research in the context of carbon neutrality: current status, challenges, and development direction [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University(Social Sciences)*, 2022, 42(5): 1-10.
- [10] 张学延, 何国安, 曾立飞, 等. “双碳”目标下火电机组故障及应对措施综述 [J]. *热力发电*, 2022, 51(12): 10-17.
- ZHANG Xueyan, HE Guoan, ZENG Lifei, et al. Overview of thermal power units' faults and the countermeasures under the target of “carbon neutrality and carbon peaking” [J]. *Thermal Power Generation*, 2022, 51(12): 10-17.
- [11] 吕建平. 超临界机组锅炉排烟温度的影响因素分析 [J]. *冶金能源*, 2021, 40(2): 61-64.
- LÜ Jianping. Analysis of influence factors on flue gas temperature of supercritical unit boiler [J]. *Energy for Metallurgical Industry*, 2021, 40(2): 61-64.
- [12] 郭航, 林波, 常银虎, 等. 超超临界 1 050 MW 机组深度调峰控制策略探讨 [J]. *能源与环境*, 2021(3): 23-25.
- GUO Hang, LIN Bo, CHANG Yinhu, et al. Discussion on deep peaking control strategy of the ultra supercritical 1 050 MW unit [J]. *Energy and Environment*, 2021(3): 23-25.
- [13] 吴鹏举, 朱超, 万李, 等. 超临界机组锅炉 20% 负荷深度调峰水力买炉试验研究 [J]. *热力发电*, 2021, 50(4): 59-66.
- WU Pengju, ZHU Chao, WAN Li, et al. Actual furnace test research on hydrodynamics of a supercritical boiler at 20% deep peak load [J]. *Thermal Power Generation*, 2021, 50(4): 59-66.
- [14] 陈勤根, 林闽城, 项群扬, 等. 超超临界机组锅炉贴壁风系统的数值模拟及工程验证 [J]. *热能动力工程*, 2022, 37(10): 112-121.
- CHEN Qingen, LIN Mincheng, XIANG Qunyang, et al. Numerical simulation and practical verification of near-wall air system for an ultra-supercritical boiler [J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*, 2022, 37(10): 112-121.
- [15] 申旭. 超临界锅炉垂直水冷壁超温控制技术研究 [D]. 济南: 山东大学, 2015.
- [16] 易思泽. 灵活性运行下锅炉关键承压部件应力和寿命分析 [D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2019.
- [17] 蔡晖, 史志刚, 秦承鹏, 等. 深度调峰机组水冷壁管开裂原因分析 [J]. *热力发电*, 2020, 49(11): 176-181.
- CAI Hui, SHI Zhigang, QIN Chengpeng, et al. Cause analysis for cracking of water-wall tubes in steam depth peaking unit [J]. *Thermal Power Generation*, 2020, 49(11): 176-181.
- [18] 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.
- [19] 陈鸿伟, 李永华, 梁化忠. 锅炉高温腐蚀实验研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2003, 23(1): 167-170.
- CHEN Hongwei, LI Yonghua, LIANG Huazhong. Experimental study on boiler high temperature corrosion [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2003, 23(1): 167-170.
- [20] 朱宣而. 650 MW 燃煤锅炉减缓高温腐蚀的模拟研究 [D]. 南京: 东南大学, 2020.
- [21] XU Ligang, HUANG Yaji, WANG Jian, et al. Experimental investigation of high-temperature corrosion properties in simulated reducing-sulphidizing atmos-

- pheres of the waterwall fireside in the boiler [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2020, 98(4): 905-918.
- [22] KUMAR R. Evaluation of oxide-scales of T22 steel weldment to characterize the kinetics of cyclic hot-corrosion in molten salt environment [J]. Materials Letters, 2022, 316: 132064.
- [23] 江宽, 周友龙, 李厚一, 等. 12Cr1MoV 焊接接头在碱性溶液中的应力腐蚀开裂行为 [J]. 表面技术, 2022, 51(1): 131-139.
- JIANG Kuan, ZHOU Youlong, LI Houyi, et al. Stress corrosion cracking behavior of 12Cr1MoV welded joints in alkaline solution [J]. Surface Technology, 2022, 51(1): 131-139.
- [24] 刘昕昶. 超临界对冲火焰锅炉水冷壁高温腐蚀研究 [D]. 长沙: 长沙理工大学, 2017.
- [25] 王小华, 张战锋, 黄伟珍, 等. 1 000 MW 机组锅炉低负荷下管壁超温诊断及运行优化调整 [J]. 热能动力工程, 2019, 34(8): 80-86, 94.
- WANG Xiaohua, ZHANG Zhanfeng, HUANG Weizhen, et al. Overtemperature diagnosis and optimal adjustment of tube wall temperature of a 1 000 MW unit boiler under low load condition [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2019, 34(8): 80-86, 94.
- [26] 官宇, 刘光明, 张民强, 等. Sanicro 25 钢在高硫煤灰/模拟烟气中的高温腐蚀行为研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(4): 681-686.
- GUAN Yu, LIU Guangming, ZHANG Minqiang, et al. High temperature corrosion behavior of Sanicro 25 steel in high-sulfur coal ash/simulated flue gas [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2022, 42(4): 681-686.
- [27] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 煤灰成分分析方法: GB/T 1574—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [28] BIRKS N, MEIER G H, PETTIT F S. Introduction to the high-temperature oxidation of metals [M]. 2nd ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006.
- [29] 关键, 袁伟中, 项群扬, 等. 大型电站燃煤对冲锅炉水冷壁贴壁气氛分布规律研究 [J]. 电站系统工程, 2016, 32(4): 25-27, 31.
- GUAN Jian, YUAN Weizhong, XIANG Qunyang, et al. Study on near water-wall flue gas atmosphere distribution for opposed firing boiler [J]. Power System Engineering, 2016, 32(4): 25-27, 31.
- [30] EL KAMEL M, GALTAYRIES A, VERMAUT P, et al. Sulfidation kinetics of industrial steels in a refinery crude oil at 300 °C: reactivity at the nanometer scale [J]. Surface and Interface Analysis, 2010, 42(6/7): 605-609.
- [31] YOUNG J. Corrosion by sulfur [M]//YOUNG D J. Corrosion Series. Amsterdam, Netherland: Elsevier Science, 2008: 361-396.
- [32] MROWEC S, PRZYBYLSKI K. Transport properties of sulfide scales and sulfidation of metals and alloys [J]. Oxidation of Metals, 1985, 23(3): 107-139.
- [33] 赵彦芬, 张路, 王正品, 等. 高温过热器 T91、T22 管爆管分析 [J]. 热力发电, 2004, 33(11): 61-64.
- ZHAO Yanfen, ZHANG Lu, WANG Zhengpin, et al. Analysis of tube-burst for T91 and T22 superheater tubes [J]. Thermal Power Generation, 2004, 33(11): 61-64.
- [34] YU Xuehai, GONG Bengeng, GAO Quan, et al. Investigation of fireside corrosion at water-cooled wall from a coal-fired power plant in China [J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 127: 1164-1171.
- [35] 董登超, 张珂, 洪慧敏, 等. 某电厂锅炉用 12Cr1MoVG 钢过热器管爆管的原因 [J]. 机械工程材料, 2016, 40(7): 114-118.
- DONG Dengchao, ZHANG Ke, HONG Huimin, et al. Burst causes for 12Cr1MoVG steel superheater tube used in boiler of a power station [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2016, 40(7): 114-118.

(编辑 亢列梅)