

HR3C 抗高温硫酸盐腐蚀行为研究

李 萍*, 李 安娜, 庞胜娇, 赵 杰, 李廷举

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 利用 X 射线衍射、扫描电镜以及电子探针等方法开展了 HR3C 在 750 °C 下抗碱金属硫酸盐高温腐蚀行为与机理的研究. 结果表明: HR3C 在 750 °C、 Na_2SO_4 和 K_2SO_4 存在条件下的腐蚀动力学曲线可分为两段. 前期腐蚀以高温氧化为主, 由于生成 Cr_2O_3 氧化膜, 腐蚀动力学曲线呈现上升趋势; 随着腐蚀时间的延长, 由于碱金属硫酸盐对氧化膜的破坏程度逐渐加重, 以及腐蚀产物 $\text{Na}_4(\text{CrO}_4)(\text{SO}_4)$ 的大量挥发, 动力学曲线呈现下降趋势, 硫酸盐通过疏松的氧化膜与基体接触导致基体出现了裂纹及孔洞等缺陷并且产生了严重的内硫化现象.

关键词: HR3C; 碱金属硫酸盐; 高温腐蚀行为

中图分类号: TG172 **文献标志码:** A

0 引 言

发展高蒸汽参数的超超临界发电机组已经成为近 20 年全世界动力工程行业为之奋斗的目标. 目前世界上正在运行的超超临界发电机组最高温度已经达到 600 °C, 一些主要发达国家已经陆续启动 700 °C 超超临界电站技术项目的研究^[1-2], 而超超临界锅炉在 605 °C/603 °C 的蒸汽温度下高温过热器和再热器的金属壁温为 650 °C/670 °C, 金属管外壁温达 700 °C 以上. 超超临界锅炉蒸汽温度和压力的提高对材料的热强性能、抗高温腐蚀和蒸汽氧化能力提出了更高的要求, 以往在大型锅炉过热器和再热器的高温段应用的 9%~12%Cr 系的热强钢和 TP304H 钢、T91、TP347 钢之类的 18-8 型奥氏体耐热钢已经不能满足要求^[3-5]. 在新型奥氏体耐热钢中, HR3C 钢与其他耐热钢相比具有优良的蠕变断裂强度和更强的抗蒸汽和烟气氧化的性能, 是超超临界锅炉过热器和再热器部件末级管道材料的首选^[6-8]. 本文研究 HR3C 在模拟烟侧腐蚀环境中的腐蚀行为, 并且对腐蚀机理进行详细的分析.

1 样品制备与实验方法

实验所用材料 HR3C 的化学组成(质量分

数)为 C 0.06, Si 0.40, Mn 1.20, Ni 20.00, Cr 25.00, Nb 0.45, 其他为 Fe. 将其加工成 12 mm×8 mm×3 mm 的片状试样, 表面统一用水砂纸打磨至 800#, 保证样品表面具有相同的粗糙度, 然后用丙酮和乙醇清洗吹干. 采用热喷涂法在试样表面喷涂一层硫酸盐的饱和溶液. 硫酸盐成分为 $m(\text{硫酸钠}):m(\text{硫酸钾})=8:5$, 硫酸盐的组成及配比是根据国内二十几家电厂煤粉成分分析的结果, 取其中 K_2O 和 Na_2O 平均值的物质的量比确定的, 与锅炉管道工作环境所沉积盐相类似^[9]. 试样表面的硫酸盐量分别为 5、10 mg/cm². 将喷涂硫酸盐的试样放在坩埚中进行热腐蚀实验, 腐蚀温度为 750 °C, 腐蚀时间从 10 h 到 200 h 不等.

腐蚀结束后, 对每一个时间点的样品进行称重, 绘制腐蚀动力学曲线以分析腐蚀速率变化, 所用设备型号为 BS124S, 精确度为 0.1 mg. 采用 XRD 对腐蚀产物进行分析, 所用设备型号为 XRD-6000, 扫描半径为 188 mm, 最小步角 0.001°. 采用 SEM 对腐蚀后样品的表面及截面腐蚀层的形貌进行观察, 并且结合 EDS 对腐蚀后的表面和截面进行成分分析, 所用设备型号为 JSM-5600LV, 分辨率为 3.5 nm, 放大倍数为 18 万~30 万倍, 能谱分辨率为 133 eV.

2 实验结果及讨论

2.1 腐蚀动力学曲线

表面涂覆 5、10 mg/cm² 盐膜的 HR3C 样品在 750 ℃ 时的腐蚀动力学曲线如图 1 所示. 分析认为:70 h 以内,随腐蚀时间的延长,材料的腐蚀动力学曲线遵循抛物线规律变化;超过 70 h,试样的增重减小,腐蚀动力学曲线呈现下降的趋势. 实验过程中还发现,盛放样品的坩埚内壁附着黄色挥发物,随腐蚀时间的延长挥发物的数量逐渐增多,分析认为腐蚀动力学曲线的下降与黄色物质的挥发相关^[10]. 从图 1 还可以看出,在相同的腐蚀温度下,不同盐膜厚度的试样腐蚀动力学曲线变化规律是相同的,盐膜厚度大的试样比盐膜厚度小的试样腐蚀增重更为严重. 综上所述,试样随腐蚀时间的延长及盐膜厚度的增加腐蚀加剧.

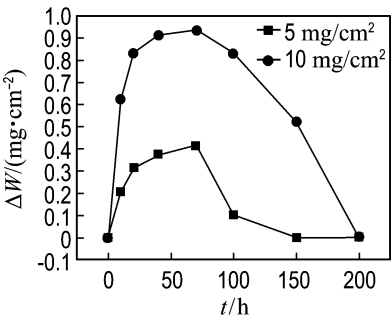


图 1 HR3C 在 750 ℃ 时的腐蚀动力学曲线
Fig. 1 The corrosion kinetic curves of HR3C at 750 ℃

2.2 腐蚀产物的 X 射线衍射分析

腐蚀结束后,对样品的腐蚀面进行 XRD 分析. 图 2 为表面沉积盐为 10 mg/cm² 的样品腐蚀 10、70、100 h 后腐蚀产物的 X 射线衍射分析图. 腐蚀进行至 70 h 时,腐蚀产物主要是 Cr₂O₃;随着腐蚀时间的延长,Cr₂O₃ 的峰值增高,数量增加;延长腐蚀时间至 100 h 时,腐蚀产物中除 Cr₂O₃ 外,还有 Na₄(CrO₄)(SO₄)和硫化物生成.

2.3 腐蚀产物及腐蚀形貌

盐膜为 5 mg/cm² 的样品在 750 ℃ 时腐蚀 20 h 和 200 h 后的表面形貌如图 3 所示. 腐蚀结束后,样品表面都有疏松的腐蚀产物生成,多为烧成渣状的硫酸盐,在硫酸盐中散布着规则的物质,经 EDS 分析成分为 Cr₂O₃. Cr₂O₃ 在腐蚀 20 h 时为

针状,当腐蚀进行到 200 h 时长大成为块状.

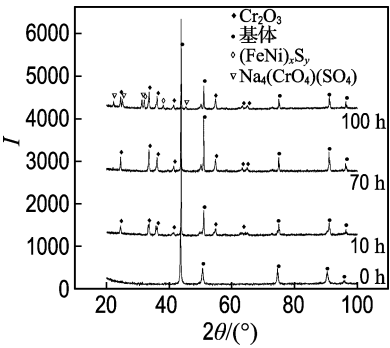


图 2 750 ℃ 下不同腐蚀时间腐蚀产物的 X 射线衍射分析
Fig. 2 XRD patterns of specimens corroded at 750 ℃ for different time

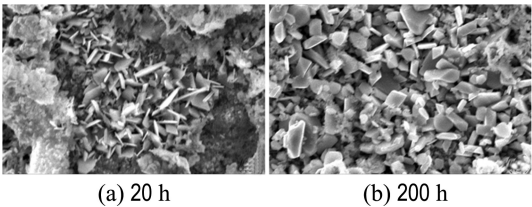


图 3 试样在 750 ℃ 腐蚀不同时间后表面腐蚀产物的形貌
Fig. 3 Surface morphologies of specimens corroded at 750 ℃ for different time

图 4 是试样腐蚀 20 h 和 200 h 时的截面形貌. HR3C 在发生高温腐蚀后显著的特点是形成了表面疏松多孔的腐蚀层,腐蚀层与基体产生不同程度的剥离,在制样过程中局部出现脱落;近基体侧的腐蚀层相对致密,连续性较好. EDS 成分分析表明,疏松多孔的腐蚀层主要成分为 Cr₂O₃,从外向内腐蚀层中 Cr 的含量呈现下降的趋势,图 4(a)疏松腐蚀层中 Cr 的质量分数从 17.52% 下降到 13.01%,图 4(b)疏松腐蚀层中 Cr 的质量分数从 32.45% 下降到 12.21%. 进一步观察发现:近腐蚀层的基体中有长度不等的裂纹及数量不同的孔洞生成;随着腐蚀时间的延长,裂纹长度逐渐增大,孔洞数量逐渐增多,如图 5 所示. 由成分分析可知:裂纹及孔洞附近出现了严重的贫铬现象,铬质量分数约为 16.58%,而基体铬含量约为 25%. 此外,裂纹及孔洞处检测出 S 元素及 O 元素,因此,在基体的近腐蚀层处,试样产生了内硫

化和内氧化现象。

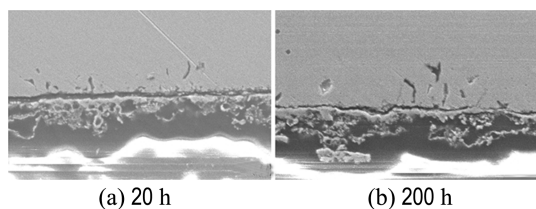


图4 试样在 750 °C 腐蚀不同时间后的截面形貌

Fig. 4 Cross-section morphologies of specimens corroded at 750 °C for different time

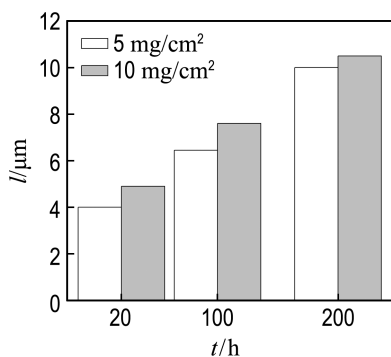


图5 腐蚀不同时间的样品基体裂纹长度

Fig. 5 Length of the crack in the matrix for different corrosion time

2.4 分析与讨论

结合之前的腐蚀动力学曲线及腐蚀产物成分、截面/界面形貌分析可知,HR3C 在 750 °C 时进行腐蚀实验时,前 70 h 以氧化腐蚀为主,样品表面盐膜结构的不致密性使得空气中的氧气通过盐膜渗入内部与试样接触,在试样表面迅速形成一层 Cr_2O_3 膜,随着腐蚀时间的延长,氧化膜逐渐增厚,但 70 h 前氧化产物数量少,样品表面的硫酸盐与氧化物反应量少且大多数挥发,因此 70 h 前坩埚上即有少量的浅黄色物质,但在 XRD 谱图中未发现 $\text{Na}_4(\text{CrO}_4)(\text{SO}_4)$ 的衍射峰。70 h 以后,随着腐蚀时间的延长, Cr_2O_3 膜逐渐增厚,氧化膜的持续增厚使得氧化物数量增加,随着腐蚀的继续,盐膜和生成的 Cr_2O_3 产生明显的反应,生成相对较多的 $\text{Na}_4(\text{CrO}_4)(\text{SO}_4)$,此物质在实验温度下的大量挥发导致了试样质量损失。同时, $\text{Na}_4(\text{CrO}_4)(\text{SO}_4)$ 的产生和挥发破坏了氧化膜的完整性,使得氧化膜呈现出疏松多孔的形貌,空气中的氧气通过这些缺陷继续扩散到内部,但是由

于前期氧化膜的不断形成造成了基体表面的贫铬现象,再加上氧化膜对于氧气的阻碍作用,使得氧化物的形成不再那么容易。与此同时,试样表面的硫酸盐也通过疏松的氧化膜与基体接触,与基体成分发生反应形成了 $(\text{FeNi})_x\text{S}_y$,造成了基体处多裂纹及内硫化现象。从上述分析来看, $\text{Na}_4(\text{CrO}_4)(\text{SO}_4)$ 的挥发成为决定腐蚀动力学曲线走势的主导因素,腐蚀动力学曲线呈现下降的趋势,试样表面的氧化膜疏松程度加剧,基体处内硫化现象严重,裂纹长度及孔洞数量增加。

3 结 论

(1)HR3C 在 750 °C 高温腐蚀时,初期以氧化腐蚀为主,生成致密的 Cr_2O_3 薄膜,腐蚀动力学曲线呈现上升趋势;随着腐蚀时间的延长, Cr_2O_3 膜受到破坏变得疏松,高温腐蚀产生硫化物和具有挥发性的 $\text{Na}_4(\text{CrO}_4)(\text{SO}_4)$,腐蚀动力学曲线呈现下降趋势。

(2)热腐蚀初期生成的 Cr_2O_3 膜相对致密,随着腐蚀时间延长 Cr_2O_3 膜由于硫酸盐的破坏变得疏松并与基体产生不同程度的剥离。同时,热腐蚀使基体产生贫铬和内硫化现象,在基体处产生裂纹和孔洞。此外盐膜厚度越大、腐蚀时间越长,腐蚀的程度越严重。

参考文献:

- [1] 史进渊,施圣康,严宏强. 电站汽轮机功率和参数的新发展[J]. 动力工程, 2001, 21(3):1185-1188.
SHI Jin-yuan, SHI Sheng-kang, YAN Hong-qiang. Some new developments in power and steam parameters of steam turbines for power generation [J]. **Journal of Power Engineering**, 2001, 21(3): 1185-1188. (in Chinese)
- [2] 林富生,王治政,王宝忠,等. 中国电站用耐热钢及合金的研制、应用与发展[J]. 动力工程学报, 2010, 30(4):235-244.
LIN Fu-sheng, WANG Zhi-zheng, WANG Bao-zhong, et al. Research, application and development of domestic heat-resistant steels and alloys for power plants [J]. **Journal of Chinese Society of Power Engineering**, 2010, 30(4): 235-

244. (in Chinese)
- [3] ZHAO Shuang-qun, XIE Xi-shan, Smith G D, *et al.* Microstructural stability and mechanical properties of a new nickel-based superalloy [J]. **Materials Science & Engineering A**, 2003, **A355**(1-2):96-105.
- [4] Smith G D, Sizek H W. Introduction of an advanced superheater alloy for coal-fired boilers [C] // **Corrosion** 2000. Houston: NACE International, 2000:1-11.
- [5] Castello P, Guttman V, Farr N, *et al.* Laboratory-simulated fuel-ash corrosion of superheater tubes in coal-fired ultra-supercritical-boilers [J]. **Materials and Corrosion**, 2000, **51**(11):786-790.
- [6] 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,2010.
ZHAO Qin-xin, ZHU Li-hui. **Study on Supercritical Boiler Heat-resistant Steels** [M]. Beijing: China Machine Press, 2010. (in Chinese)
- [7] 赵双群,谢锡善,Smith G D. 新型镍基高温合金在模拟燃煤锅炉环境中的腐蚀[J]. 金属学报,2004, **40**(6):659-663.
- ZHAO Shuang-qun, XIE Xi-shan, Smith G D. Corrosion of a new nickel base superalloy in coal-fired boiler environments [J]. **Acta Metallurgica Sinica**, 2004, **40**(6):659-663. (in Chinese)
- [8] Natesan K, Park J H. Fireside and steamside corrosion of alloys for USC plants [J]. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2007, **32**(16):3689-3697.
- [9] 霍平,王建平,李嘉. 电厂锅炉水冷壁防护涂层的抗高温腐蚀性能研究[J]. 锅炉技术,2009, **40**(3):58-61.
HUO Ping, WANG Jian-ping, LI Jia. Anti-corrosion of FeCrAl and NiCr alloy coat of water wall on high temperature [J]. **Boiler Technology**, 2009, **40**(3):58-61. (in Chinese)
- [10] 赵双群,谢锡善. 新型 Ni-Cr-Co 基高温合金的热腐蚀行为[J]. 材料科学与工艺,2006, **14**(5):506-509.
ZHAO Shuang-qun, XIE Xi-shan. Hot corrosion behaviors of new Ni-Cr-Co base superalloy [J]. **Materials Science & Technology**, 2006, **14**(5):506-509. (in Chinese)

Research on behavior of HR3C to resist high temperature sulfate corrosion

LI Ping*, LI An-na, PANG Sheng-jiao, ZHAO Jie, LI Ting-ju

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Behavior and mechanism of HR3C to resist high temperature sulfate corrosion were investigated under alkali metal sulfate deposits at 750 °C by means of XRD, SEM and EDX. The experimental results show that corrosion kinetic curve of HR3C with $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ coating at 750 °C could be divided into two stages. High temperature oxidation occurs at the first stage of corrosion and the curve grows because of the formation of Cr_2O_3 oxide film. With time increasing, the curve indicates a decreasing trend due to the damage of Cr_2O_3 oxide film caused by alkali metal sulfate and the evaporation of corrosion product $\text{Na}_4(\text{CrO}_4)(\text{SO}_4)$. Sulfates come through the fluxing Cr_2O_3 oxide film and react with the matrix, which causes the severe internal sulfuration and defects, such as cracks and holes in the matrix.

Key words: HR3C; alkali metal sulfate; hot corrosion behavior