

Super304H 钢高温蒸汽氧化研究

李学东¹, 王树众¹, 林 文²

(1. 西安交通大学 能源与动力工程学院 陕西 西安 710049;

2. 武汉凯迪工程技术研究总院有限公司 热化学工艺技术工程研究所 湖北 武汉 430223)

摘 要: 采用增重法、扫描电镜 (Electronic Microscopy , SEM)、X 射线衍射分析 (X - ray diffraction , XRD) 和线扫描分析等方法对 Super304H 钢进行高温蒸汽氧化研究 , 研究结果表明: Super304H 钢在 400 ℃ 时氧化速率接近直线 , 高于 400 ℃ 时氧化速率更接近抛物线; Super304H 钢氧化膜具有双层结构 , 外层氧化膜颗粒粗大、排列疏松 , 主要由 Fe₃O₄ 组成 , 内层氧化膜颗粒细小 , 排列紧密 , 主要为 FeCr₂O₄。

关 键 词: 超临界; 高温蒸汽氧化; Super304H 钢

中图分类号: TG172. 82 文献标识码: A

引 言

随着超(超)临界发电技术的发展 , 在实际应用中 , 超(超)临界机组的主蒸汽压力已经可以达到 31 MPa , 主蒸汽温度达到 610 ℃^[1]。温度和压力的提高在带来更高的系统效率的同时 , 也使得锅炉高温部件失效问题更加突出 , 尤其是由于过热器和再热器的管内高温蒸汽氧化而导致的爆管失效^[2]。

因此 , 有必要对目前超临界锅炉过热器普遍使用的管材 Super304H 的高温蒸汽氧化机理、氧化膜的开裂和剥落机理进行深入研究。通过恒温氧化实验研究及理论分析 , 确定 Super304H 的氧化动力学曲线 , 采用电镜扫描 (SEM) 对试样氧化膜表面微观形貌进行观察分析 , 利用 X 射线衍射 (XRD) 分析试样表面氧化膜的物相组成 , 利用线扫描分析试样氧化膜的层状结构 , 通过分析得到 Super304H 在高温蒸汽中的氧化机理、开裂及剥落机理 , 从而为以 Super304H 钢作为过、再热器管材的超(超)临界机组的高温蒸汽氧化防控技术提供理论依据。

1 方法与过程

Super304H 钢管材为目前超(超)临界发电机组

过热器、再热器首选管材 , 其化学组成如表 1 所示。将试样用线切割方法加工成 20 mm × 10 mm × 3 mm 长方体薄片。在试样角上钻出直径 2 mm 的小孔 , 以便实验时悬挂于反应釜内。利用 600 砂砾度的 SiC 砂纸对 Super304H 钢试样进行打磨和抛光处理。将抛光后的试样放入丙酮溶液中并利用超声波清洗机清洗掉其表面的油污 , 将从丙酮溶液中取出的试样放入清水中进行清洗 , 用吹风机吹干 , 称取质量^[3]。称量后用干燥的滤镜纸将试样包裹好放入干燥瓶内 , 待用。

表 1 Super304H 钢的主要化学成份

Tab. 1 Main chemical constituents of Super 304H steel

标准		化学成份 / (wt) %							
ASME	JIS	C	Si	Mn	Ni	Cr	N _b	Others	
Super304H	SUS304JLHTB	0.10	0.2	0.8	9.0	18.0	0.40	3.0Cu	0.10N

在超临界工况条件下对 Super304H 钢进行高温蒸汽氧化 , 系统由反应器、温控加热系统和手动计量泵 3 部分构成。反应器为高温反应釜 , 采用电加热的方式进行加热 , 设计压力为 32 MPa , 设计温度为 650 ℃。

在高温蒸汽氧化开始前 , 先将制备好的试样用细铁丝悬挂于高压反应釜内 , 同时加入满足相应工况条件的水 , 用密封螺栓将釜盖拧紧 , 关闭出料阀和排空阀 , 打开进气阀门和出气阀门。向反应釜底部的水中通入氩气约 30 min , 以排出釜内的空气 , 然后关闭进气阀和出气阀 , 打开电加热系统 , 将反应釜内的实验用水加热到指定的工况条件。在此过程中可以利用手动高压泵将水通过进料阀注入反应釜中 , 以便对反应釜内的压力参数进行调节。

为防止金属表面已生成的氧化膜发生开裂或者剥落 , 氧化结束后 , 反应釜采用自然冷却的方式。待

收稿日期: 2012 - 11 - 19; 修订日期: 2012 - 12 - 03

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目 (2011BAK06B04)

作者简介: 李学东 (1986 -) , 男 , 四川遂宁人 , 西安交通大学硕士研究生。

反应釜内温度降至常温时 打开反应釜 取出试样放入丙酮溶液中清洗 用吹风机吹干后 再次称重。

采用不连续称重法对 Super304H 钢试样进行高温蒸汽氧化动力学实验 反应压力为 25 MPa 实验用水的 pH 值为 8.84。实验开始后 每隔 40 h 取出试样进行称重 选取 5 个测试点 实验累计时间为 200 h。

通过分析高温蒸汽氧化前后试样重量的变化 采用电镜扫描(SEM) 对高温蒸汽氧化后的试样表面和剖面微观形貌进行观察; 利用 X 射线衍射(XRD) 分析试样表面氧化膜的物相组成; 最后再利用线扫描分析试样氧化膜的层状结构^[4] 得出金属高温蒸汽氧化动力学规律。

2 实验结果与分析

2.1 氧化动力学

图 1 为 Super304H 钢试样的高温蒸汽氧化动力学曲线。Super304H 钢试样质量随着温度以及氧化时间的增加而增加。在 400 °C 时 氧化速率接近直线 而高于 400 °C 时 氧化速率更接近抛物线。在氧化初期 试样表面完全暴露在蒸汽中 氧化进行较快 氧化速率较大。此时 氧化速率主要取决于 H₂O 在水蒸气和试样表面的吸附和分解速度 而与氧化膜厚度无关。随着氧化的进行 在 120 h 后 氧化速率开始减慢 曲线变得平缓。此时 在试样表面形成了一定厚度的氧化膜 氧化膜阻碍了金属阳离子和氧负离子的扩散与迁移 起到了钝化作用 从而降低了氧化速率。在此过程中 氧化速率主要取决于金属阳离子和氧离子通过氧化膜的传输速率。从图中还可以看出 氧化速率受温度的影响较大 氧化速率随着温度的升高而明显增加。

2.2 氧化膜表面形貌

图 2 是 550 °C、24 MPa 下 Super304H 钢氧化皮表面微观形貌。在氧化 40 h 时 在试样表面形成了氧化膜 但氧化膜表面呈现出沟渠状 氧化膜并不完整 粘附排列比较疏松 同时 表面形成有颗粒状氧化物。这个阶段氧化速率比较快。当氧化进行到 80 h 时 氧化膜表面出现了微小的孔洞 颗粒氧化物也增大。孔洞的出现为离子的扩散提供了通道。随着氧化的进行 氧化膜变得致密 表面的氧化颗粒逐渐增大 且呈现出方体结构 此结构即为典型的尖

晶石结构。此时 由于形成的致密氧化膜具有钝化作用 因此阻碍了离子的扩散与迁移 对钢样起到了一定的保护作用。

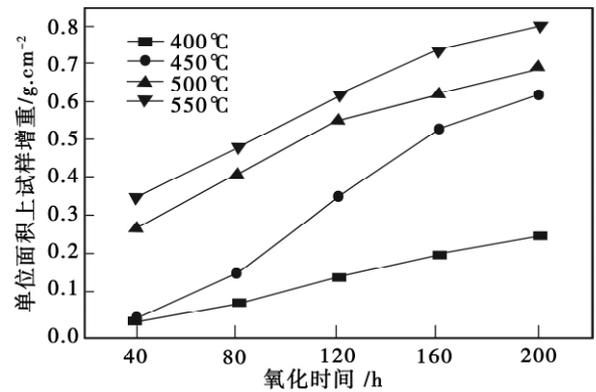


图 1 Super304H 钢试样的高温蒸汽氧化动力学曲线

Fig. 1 Oxidation kinetic curves of Super304H steel specimen in steam at a high temperature

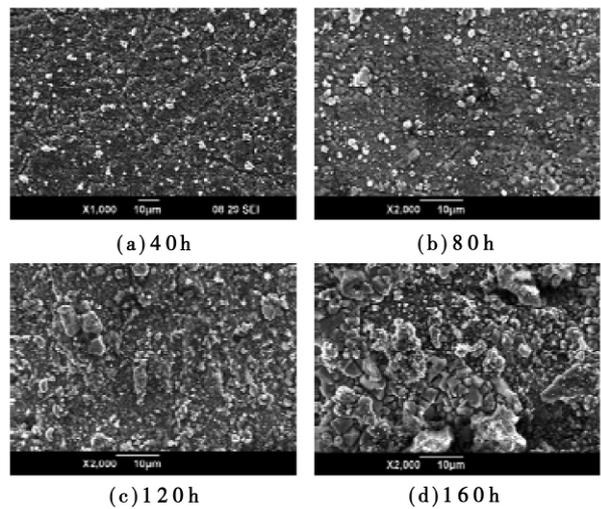


图 2 550 °C、24 MPa 下 Super304H 钢氧化膜表面微观形貌

Fig. 2 Microscopic morphology of Super304H steel on the surface of oxidation film at 24 MPa and 550 °C

2.3 氧化膜成份

图 3 为 Super304H 钢在 24 MPa 条件下经 80 h 高温蒸汽氧化试验后的 X 射线衍射图。

由图 3 可以看出 400 °C 条件下 Super304H 钢试样表面氧化物为 Fe₃O₄ 且 Fe₃O₄ 所对应的特征谱线强度值相对于 Super304H 钢基体所对应的特征谱线强度值低很多 说明该试样表面的氧化膜较薄 氧

化程度较低。

在温度高于 400 °C 时,试样表面氧化物的主要成份为 Fe₃O₄和 FeCr₂O₄,以及少量的 Fe₂O₃。FeCr₂

O₄即为尖晶石。可见,基体中的 Cr 元素参与了高温蒸汽氧化反应。由于 Fe₃O₄和 FeCr₂O₄具有相似的晶体结构,其所对应的特征谱线重合。

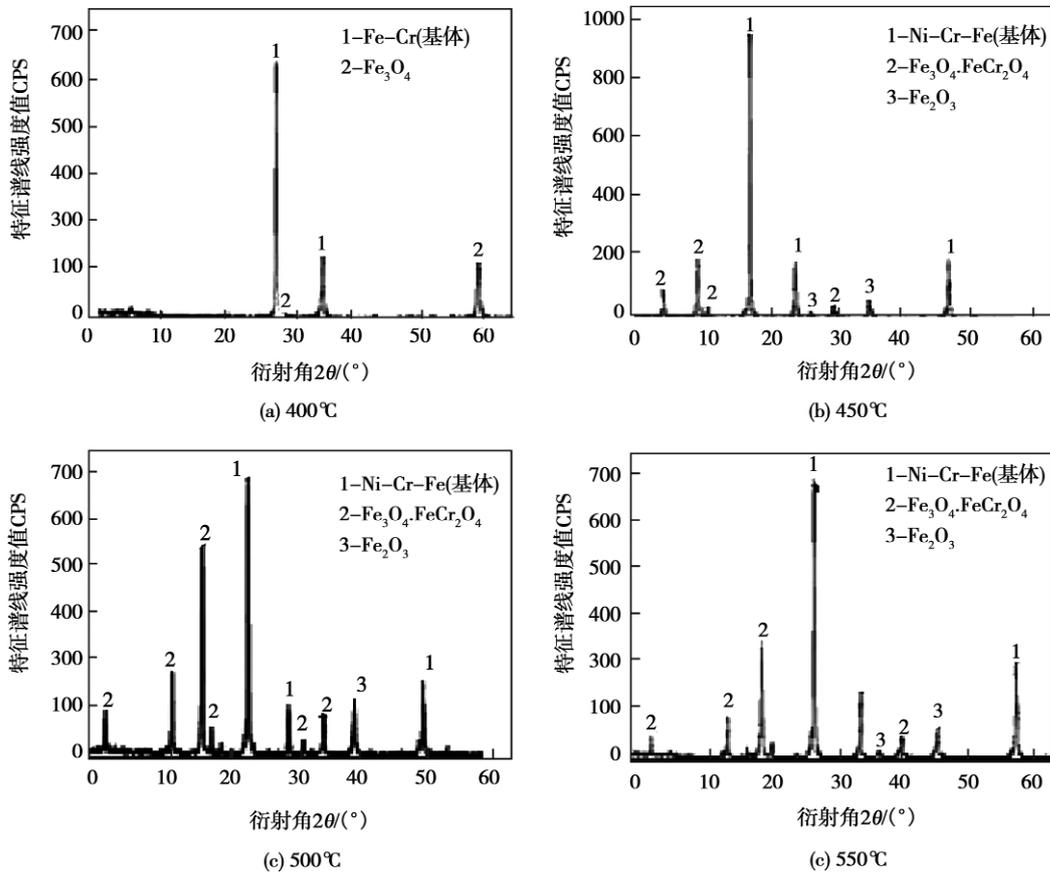


图 3 Super304H 钢高温蒸汽氧化后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectrum of Super304H steel after oxidized by steam at a high temperature

2.4 氧化膜结构

图 4 为 Super304H 钢在 540 °C、25 MPa、pH = 8.64 的条件下进行累计 120 h 的高温蒸汽氧化试验后,采用线扫描分析获得的氧化膜剖面结构图。图中左侧颜色较深区域为氧化膜,右侧颜色较浅区域为金属基体,Fe、O、Cr、Ni 和 Cu 等的元素分布曲线代表了中间直线上的元素分布。

由图 4 可见,Super304H 钢试样表面的氧化膜与基体之间有较明显的分界,且氧化膜厚度不均匀。根据 Fe、O、Cr、Ni 和 Cu 5 种元素含量的变化可以确定 Super304H 钢表面氧化膜分为内外两层。从 Super304H 钢试样外表面向基体方向延伸约 2 μm 的区域内,视为氧化膜外层。在此区域内,Fe 和 O 元素的含量最多,Cr 和 Ni 元素的含量极少,因此,可以认为 Super304H 钢试样的氧化膜外层主要是由铁

的氧化物构成。从氧化膜外层的内边界至基体界面约 1 μm 处的区域属于氧化膜内层。在氧化膜内层,Fe 的含量急剧下降,且低于基体钢中 Fe 的含量;Cr 的含量高于基体钢中 Cr 的含量。这说明在氧化膜内层有 Cr 富集。而 Ni 和 Cu 元素的含量基本没有发生变化,说明这两种元素并没有参与高温蒸汽氧化反应。由于 FeCr₂O₄ 结构稳定且排列致密,减少了氧化层中的缺陷数量,能够阻止氧及水蒸气的通过,减缓了氧化膜的生长,对试样起到了较好的保护作用^[5]。

2.5 高温蒸汽氧化机理

在氧化开始时,水蒸气分子向 Super304H 钢试样的表面扩散,并在 Super304H 钢试样的表面发生物理吸附,吸附 H₂O 分子进一步将转变为化学吸附并分解为 H⁺和 O²⁻,分解产生的氢和氧以离子形式

向 Super304H 钢内部扩散。由于铁离子的扩散速度比 Cr^{3+} 的扩散速度快得多,因此氧负离子主要与 Super304H 钢中电离的铁离子进行氧化反应形成 Fe_3O_4 氧化物晶核,氧和铁离子继续向 Fe_3O_4 晶核处移动,使 Fe_3O_4 晶核长大。由于铁离子与氧离子发生反应的速度要远大于水蒸气分子扩散到金属表面并发生吸附和分解的速度,因此,在氧化初始阶段,水蒸气分子在 Super304H 钢表面的吸附和分解速度是控制 Super304H 钢发生高温蒸汽氧化的关键步骤。

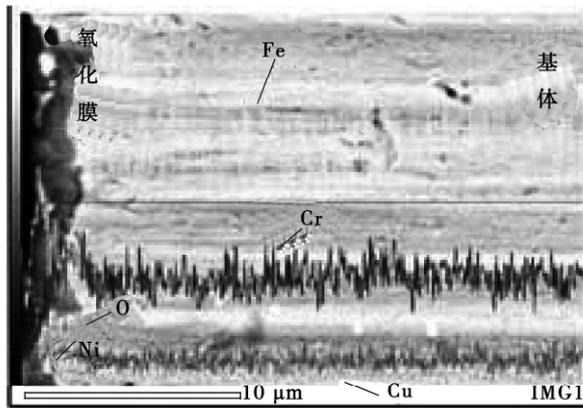


图4 Super304H 钢氧化膜剖面
线扫描分析图(120 h)

Fig. 4 Cross hatch scanning and analytic
drawing of Super304H steel scale (120 h)

随着氧化的进行,氧负离子需要通过氧化膜向 Super304H 钢基体内扩散,同时铁离子和铬离子也需要通过氧化膜向氧化膜/水蒸气界面扩散。由于铬离子的扩散速度相对于铁离子的扩散速度慢很多,因此,在基体钢/氧化膜界面区域发生富集。向氧化膜/水蒸气界面扩散的铁离子与 O^{2-} 相遇形成铁的氧化物,使得外层氧化膜增厚。氧化膜内存在的孔洞成为了 O^{2-} 向内扩散的通道。扩散进入基体钢/氧化膜界面的 O^{2-} 与 Cr^{3+} 反应,生成 Cr_2O_3 。当环境温度高于 570°C 时,扩散进入基体钢/氧化膜界面的 O^{2-} 还可与 Fe^{2+} 反应生成 FeO 。 FeO 可与 Cr_2O_3 发生固相反应,形成尖晶石 FeCr_2O_4 ,导致 FeO 氧化层减薄,甚至消失,并且 FeO 只能在 570°C 以上稳定存在。随着温度的降低, FeO 将转变成 Fe_3O_4 。此外, Fe_3O_4 与 Cr_2O_3 也可以发生固相反应生成 FeCr_2O_4 [6]。此时,铁离子、铬离子和 O^{2-} 通过氧化膜的传输速度决定了 Super304H 钢高温蒸汽氧化的进程。

3 结 论

(1) Super304H 钢氧化速率随着温度以及氧化时间的增加而增加。在 400°C 时,氧化速率接近直线,而高于 400°C 时,氧化速率更接近抛物线。

(2) 在氧化初期,氧化膜表面呈现出沟渠状,氧化膜并不完整,粘附排列比较疏松,同时,表面形成有颗粒状氧化物。随着氧化的进行,氧化膜变得致密,致密的氧化膜具有钝化作用,阻碍了离子的扩散与迁移,对试样起到了一定的保护作用。

(3) 400°C 条件下, Super304H 钢试样表面氧化物为 Fe_3O_4 ; 在温度高于 400°C 时,试样表面氧化物的主要成份为 Fe_3O_4 和 FeCr_2O_4 , 以及少量的 Fe_2O_3 。

(4) 在高温蒸汽氧化初始阶段,高温蒸汽氧化速率由水蒸气分子在金属基体表面的吸附和分解速度决定。当 Super304H 钢表面形成了一层氧化膜后,氧化速率是由铁离子和氧离子通过内外氧化膜的传输速度决定的。

参考文献:

- [1] 姜成洋. 超大容量超超临界燃煤发电机组的现状与发展趋势 [J]. 锅炉制造 2006 (3): 46-49.
JIANG Cheng-yang. Current status and development trend of super large capacity ultra-supercritical coal-fired power generation units [J]. Boiler Manufacturing 2006 (3): 46-49.
- [2] 银龙,宋寿春,毕法森,等. 超临界机组氧化皮的产生与防范 [J]. 电力设备 2006 7(10): 33-36.
YIN Long, SONG Shou-chun, BI Fa-sen, et al. Iron scale production and prevention of supercritical units [J]. Electric Power Equipment 2006 7(10): 33-36.
- [3] Natesan K, Park J H. Fireside and steamside corrosion of alloys for USC plants [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, (32): 3689-3697.
- [4] Tan L, Ren X. Corrosion behavior of Ni-base alloys for advanced high temperature water-cooled nuclear plants [J]. Corrosion-Science 2008 (50): 3056-3062.
- [5] Zurek J, Wessel E, Niewolak L. Anomalous temperature dependence of oxidation kinetics during steam oxidation of ferritic steels in the temperature range $550-650^\circ\text{C}$ [J]. Corrosion Science 2004, (46): 2301-2317.
- [6] 尹黔昊,魏刚,李虎,等. 超超临界机组锅炉蒸汽侧氧化层形成机理分析及预防措施 [J]. 河北电力技术 2009 28(1): 16-21.
YIN Qian-hao, WEI Gang, LI Hu, et al. Analysis of the mechanism governing the formation of iron scale at the steam side of a ultra-supercritical boiler unit and countermeasures [J]. Hebei Electric Power Technology 2009 28(1): 16-21.

(丛敏编辑)

head ,efficiency and rotating speed etc. of various pumps under different operating conditions being derived. Through a case of a 300 MW engineering project ,the authors have conducted a safety and energy-saving analysis of the version proposed ,thus it is proved that the version under discussion is feasible and necessary. **Key words:** heating-power cogeneration ,feedwater system ,sliding pressure operation ,variable speed regulation ,water pump cavitation

先进预测控制在超超临界机组机炉协调系统上的应用 = **Application of an Advanced Predictive Control in Turbine-boiler Coordination Systems Destined for Ultrasupercritical Units** [刊 ,汉] FANG Ji-ji (Jingdezhen Power Plant ,Jiangxi Electric Power Co. Ltd. ,China Electric Power Investment Corporation ,Jingdezhen ,China ,Post Code: 333000) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2013 28(4) . - 381 ~ 385

In the light of such problems as low load variation speed ,large fluctuation of the main control parameters and excessively low temperature of the main reheat steam existing in a 660 MW ultrasupercritical unit of Jingdezhen Power Plant owned by China Electric Power Investment Corporation ,presented was an advanced solution to modern large-sized ultrasupercritical units adopting AGC control by organically fusing the predictive control technology and neural network learning technology with the self-adaptive control technology. By utilizing a INFIT (a PLC-based advanced thermodynamic control and application platform) real-time optimization control system ,the control scheme above-mentioned was successfully accomplished on the spot. The practical application in the units shows that to use INFIT platform to realize the advanced control technology can obviously improve the load regulation performance ,operation stability and average main and reheat steam temperatures of the units ,thus enhancing in a comprehensive way the safety and cost-effectiveness of the units as a whole. **Key words:** ultrasupercritical unit ,automatic power generation control (AGC) ,predictive control ,self-adaptive control ,fuel/water ratio

Super304H 钢高温蒸汽氧化研究 = **Study of the Oxidation of Super304H Steel Caused by Steam at a High Temperature** [刊 ,汉] LI Xue-dong ,WANG Shu-zhong (College of Energy Source and Power Engineering ,Xi'an Jiaotong University ,Xi'an ,China ,Post Code: 710049) ,LIN Wen (Thermochemical Technology Engineering Research Institute ,Wuhan Kaidi Engineering Technology Research Academy Co. Ltd. ,Wuhan ,China ,Post Code:

430223) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2013 28(4). - 386 ~ 389

By adopting the weight-gaining scanning electronic microscopy (SEM) X-ray diffraction analysis and line scanning analysis etc. methods, studied was the oxidation of Super304H steel caused by steam. It has been found that the oxidation rate of Super304H steel at 400 °C approaches to a straight line and is more close to a parabola at 400 °C and above. The oxide film is of double-layer structure, the outer layer of which is mainly composed of Fe_3O_4 , being bulky particles and loosely arranged while the inner layer of which is mainly composed of FeCr_2O_4 , being slim and small particles and compactly arranged. **Key words:** supercritical high temperature oxidation caused by steam, Super304H steel

电站锅炉低 NO_x 燃烧建模优化研究与应用 = **Optimization Study and Application of the Modeling of the Low NO_x Combustion of a Utility Boiler** [刊, 汉] WANG Chun-lin, ZHANG Le (Hangzhou University of Electronic Science and Technology, Hangzhou, China, Post Code: 310018) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2013 28(4). - 390 ~ 394

To reduce the NO_x emissions of utility boilers, optimized and controlled was the combustion of a boiler to utilize the test data and a large number of on-line acquired operation data of the NO_x emission characteristics of an actual boiler respectively to study how to establish a model based on the supporting vector machine algorithm and BP neural network algorithm. On this basis, the performance of the modeling based on both algorithms under different data for modeling was compared. It has been found that the supporting vector machine model is superior to BP neural network model in terms of the generalization ability. The supporting vector machine algorithm was used in combination with the genetic algorithm to conduct an actual combustion optimization test of a 330 MW pulverized coal-fired boiler, lowering the NO_x emissions of the boiler from 708.5 mg/m^3 to 576.1 mg/m^3 . This shows that the method in question is an effective combustion optimization method for boilers to reduce NO_x emissions. **Key words:** boiler, NO_x , supporting vector machine, BP neural network

蒸汽发生器水位 PID 控制器的 H_∞ 回路成形优化 = **H_∞ Loop Shaping Optimization of the Water Level PID (Proportional Integral and Differential) controller of a Steam Generator** [刊, 汉] LIU Yu-yan, ZHOU Shi-li-