

超临界锅炉奥氏体钢管氧化研究与预防

宋全轩

(河南省锅炉压力容器安全检测研究院 ,河南 郑州 450016)

摘 要: 奥氏体钢(如 SA - 213TP347) 以其良好的高温持久强度和高温抗氧化等性能被广泛使用在锅炉的过热器和再热器上; 但是 随着运行时间加长 ,也发生了多起由于氧化皮剥落堵塞管子产生爆破 ,造成非正常停炉的事故; 本研究通过跟踪在超临界状态下运行达 20 000 h 的电站锅炉受热面使用的奥氏体钢管(TP347H) 内壁氧化状况 ,对生长的氧化皮和材料基体进行了取样 ,加工样品后 ,进行了宏观、体式镜和电镜能谱等实验检测 ,对比分析了奥氏体钢(TP347H) 基体材料、剥落下的氧化皮和未剥落尚附着在基体上的氧化皮以及氧化皮内、外双层的实验检测数据和图像 ,详细阐明了氧化皮的微观形貌、组织结构及其化学成分分布特征; 阐述了高温水介质作用下奥氏体钢氧化腐蚀的机理 ,分析了奥氏体钢在高温水介质环境下氧化皮的产生、生长和剥落的影响因素提出了相应的防范措施。

关 键 词: 超临界锅炉; 奥氏体钢; 氧化; 剥落

中图分类号: TK224. 9 文献标识码: B

DOI: 10. 16146/j. cnki. rmdlge. 2016. 08. 020

引 言

提高蒸汽初温和初压是提高朗肯循环热效率的有效途径和手段 ,这是近代世界上主要的几大研发公司竞相把发电锅炉的运行向超高参数推进的动力所在。自上世纪九十年代 ,我国发电机组也向高参数发展 ,突破了主蒸汽和再热蒸汽出口温度 540 ℃ (560 ℃) 的临界 ,达到 600 ℃ 及以上的高温; 参数(压力 ,温度) 的提高虽然提高了发电机组的动力循环效率 ,但是对所用材料的性能要求也更加苛刻 ,TP347H、Super304H、HR3C 等奥氏体不锈钢材料的研发和应用 ,推动了高参数发电机组的迅速发展; 随着运行时间的推移 ,材料高温性能的不足逐步显示出来 ,高温过热器和高温再热器屡次出现氧化皮的剥落、堵塞管子 ,造成管子过热而爆破 ,影响发电机

组的正常运行 ,给锅炉和汽轮机的运行安全带来危害。本文通过对长期在超超临界运行状态下 TP347H 钢管内壁氧化皮的采样 ,并对样品进行了一系列实验研究 ,结合近年来不锈钢在水蒸汽氛围下腐蚀试验及研究资料 ,分析了奥氏体钢(TP347H) 在超超临界发电锅炉运行状态下氧化皮的特性以及产生、生长、剥落的机理和影响因素提出了防范、延缓其生长剥落的措施。

1 取样锅炉概况

锅炉为单炉膛一次中间再热 ,前后墙对冲燃烧方式 ,尾部双烟道结构 ,采用挡板调节再热汽温 ,固态排渣 ,全钢构架 ,全悬吊结构 ,平衡通风 ,露天布置 ,锅炉的主要参数如表 1 所示。

表 1 锅炉主要参数

Tab. 1 Main parameters of boiler

过热器出口参数	数值	再热器出口参数	数值
最大连续蒸发量/ $t \cdot h^{-1}$	1 950	再热蒸汽流量/ $t \cdot h^{-1}$	1 587. 3
过热器出口压力/MPa	25. 4	再热蒸汽出口蒸汽压力/MPa	4. 64
过热器出口温度/℃	571	再热蒸汽出口温度/℃	569

该锅炉高温过热器、高温再热器皆采用 SA - 213TP347H 材料 ,于 2011 年 2 月通过 168 h 试运行。投运初 ,给水处理采用设计的 AVT(除盐) 水工况; 运行至 2013 年 5 月 ,改采用加氧处理 OT(加氧) 水工况 ,2014 年 10 月进行了停炉检修 ,对高温过热器、高温再热器等不锈钢材料采用磁通量氧化皮检测 ,显示无明显堆积现象 ,运行至 2015 年 2 月 ,高温过热器发生爆管强制停炉 ,对高温过热器爆管处分

收稿日期: 2016 - 02 - 29; 修订日期: 2016 - 06 - 28

作者简介: 宋全轩(1966 -) ,男 ,河南长恒人 ,河南省锅炉压力容器安全检测研究院高级工程师。

析后,对高温过热器和高温再热器下弯头进行检查(部分割管)发现大量的氧化皮堆积,部分汽轮机叶片也发现有明显的冲蚀痕迹。

2 氧化皮取样、检查及分析

对该锅炉高温过热器和高温再热器进行了割管检查取样,对取得的氧化皮样品和管子相关部位以及有关材料基底进行了宏观检查、电镜扫描和能谱检测等项目的实验研究和数值分析。

2.1 割管取样检查情况

割取的管子为:高温过热器第 28 排(左到右)1 根,长 62 cm;高温再热器第 21 排(左到右)1 根,长 58 cm,如图 1 所示。

对割取的管子刨开(图 1, A1、A2 为高温过热器管子刨开内壁, B1、B2 为高温再热器管子刨开内壁)对内壁进行检查,发现高温过热器和高温再热器均发生了大面积的氧化皮剥落。高温过热器管样剥落面积比约 100%,高温再管样剥落面积比约 70%;高温过热器和高温再热器氧化皮剥落后,新漏基底皆呈黑色,而高温再热器残余氧化皮部位为深灰色。剥落后新漏基底表面大多较为平滑、一致;但是也有部分新漏基底(图 1 中线指部位)呈粗糙形貌。

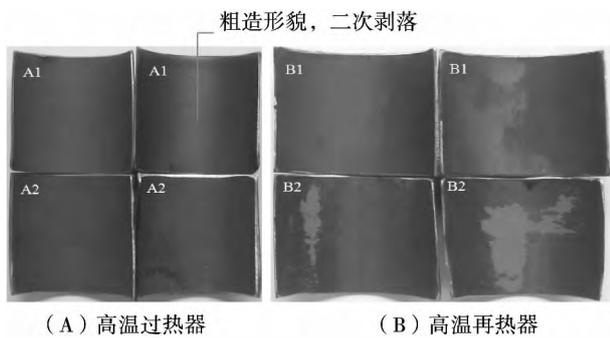


图 1 高温过热器(A)、高温再热器(B)氧化皮剥落处形貌

Fig. 1 Oxidized layer peeling-off procedure of (A) high temperature superheater and (B) high temperature reheater

由此证明奥氏体 TP347H 钢管在超超临界状态下长期运行后,其管子内壁会产生氧化腐蚀,生成的氧化皮也存在生长直至剥落的可能。

2.2 氧化皮典型剥落部位形貌检查和材料基体检测验证

2.2.1 体式镜检查

对取样的高温过热器管子 A1 选取典型 4 处进行体式镜检查,如图 2 所示。对比 a、b、c、d 形貌,发现从 a 到 d 形貌是不相同的,粗糙度依次增加;分析知道:a 处为典型的氧化皮一次剥离部位;b 处为氧化皮二次剥落刚刚出现,氧化皮一、二次剥离混合存在部位;c 处也是氧化皮一、二次剥离混合存在部位,氧化皮二次剥落比 b 处进一步增多;d 处为典型的氧化皮二次剥离部位。

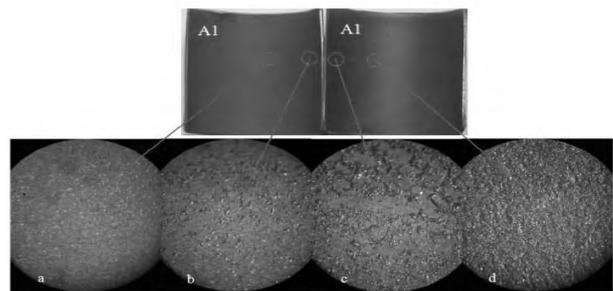


图 2 高温过热器典型体式镜检查(视野直径 7 mm)

Fig. 2 Typical high temperature superheater postures (colonoscopy view diameter 7 mm)

检查分析确定,在高温过热器 TP347H 管子内壁生成的氧化皮存在一次剥离和一次剥离后新漏基体再氧化再剥离的二次氧化皮剥离的现象,进而知道,也可能存在氧化皮多次剥离基体的现象;不同的剥落次数对应的部位,形貌是不相同的。

2.2.2 基体材料检测验证

把取样管表面的氧化皮层进行清除,露出基体材料;对基体材料任取三处进行能谱测定,其结果是高温过热器管子主要元素含量为:Cr 为 18.09% ~ 18.58%,Mn 为 1.09% ~ 1.42%,Fe 为 69.71% ~ 70.87%,Ni 为 10.15% ~ 11.26%;高温再热器管子主要元素含量为:Cr 为 17.88% ~ 18.32%,Mn 为 1.27% ~ 1.59%,Fe 为 69.53% ~ 69.97%,Ni 为 10.63% ~ 10.97%;从以上能谱测定的主要元素含量可以确定,取样的高温过热器和高温再热器管子的材质皆为 TP347H,符合该锅炉高温过热器、高温再热器设计图样和制造标准的要求。

2.3 剥落氧化皮取样检查及检测分析

2.3.1 剥落氧化皮取样

对前述割取的管样(高温过热器管和高温再热器管)下弯头处,进行了氧化皮取样;图 3 是取出的部分氧化皮样品;图中左侧为高温过热器中取出的,右侧为高温再热器中取出的。



图 3 剥落氧化皮形貌
Fig. 3 Scale morphology

3.3.2 管内剥落氧化皮的电镜扫描、能谱分析

随机取高温过热器剥落的氧化皮研磨,对其正反两面及断面进行电镜观察如图 4 所示,发现氧化皮呈多孔疏松状,厚度在 10 ~ 50 μm 不等。

对断面进行能谱分析结果是,合金元素含量几乎为零;主要成分为铁元素含量在 70% ~ 80% 之间,氧元素含量为 20% ~ 30% 左右。

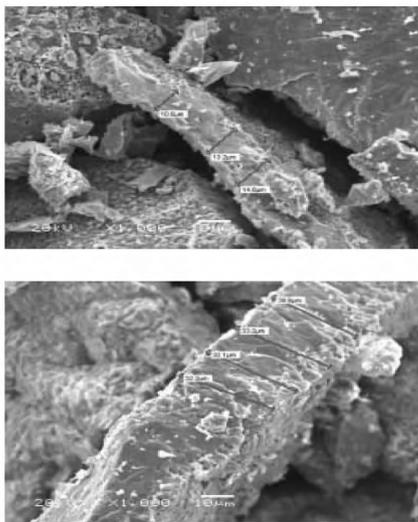


图 4 剥离的氧化皮电镜照片
Fig. 4 Electron micrograph of the stripped scale

2.4 管壁残留氧化皮电镜、能谱分析

随机取高温过热器残留的氧化皮研磨,主要对其正反两面及断面进行电镜观察如图 5 所示,对电

镜照片分析得出氧化皮的微观结构呈现多孔(“沙琪玛”型);裂纹(具有许多大小不等的裂纹);分层(氧化皮分内外两层存在)等特征。

任取残留在管壁上的氧化皮对其断面进行能谱分析发现氧化皮中合金元素几乎不存在;氧化皮中的主要元素为 O 和 Fe 元素。

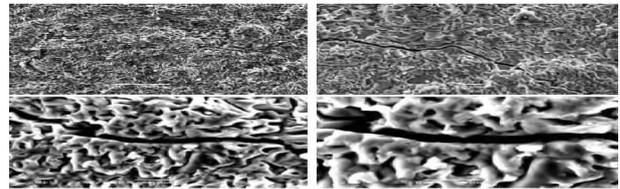


图 5 管壁残留的氧化皮电镜照片
Fig. 5 Electron micrograph of wall residual scale

3.5 外层氧化皮剥落后新露基底的电镜、能谱分析

对外层氧化皮剥落后新露出的基底的进行电镜扫描分析如图 6 所示,发现新漏出的基底(氧化皮的内层)结构比外层致密,但是也存在多处微裂纹和孔洞;只是裂纹、孔洞与外层氧化皮相比要细小的多。

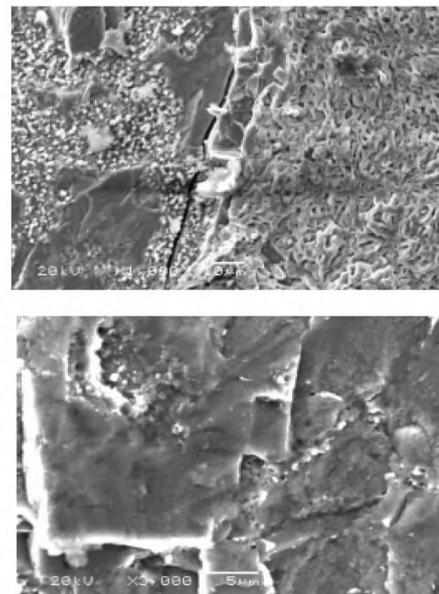


图 6 新漏基底电镜照片
Fig. 6 Electron micrograph of the new leak basal

对任取的内层氧化皮进行能谱分析,主要元素及含量为:Cr 为 30.08% ~ 35.72%,Mn 为 1.26% ~ 1.89%,Fe 为 32.81% ~ 38.58%,Ni 为 17.15%

~21.79%; O 为 15.08% ~19.61% 等。

通过以上对剥离的氧化皮、管壁残留的氧化皮、内层氧化皮的电镜扫描图片观察分析,可以得出以下结论:氧化皮是分两层存在,内层氧化皮较外层氧化皮致密;两层氧化皮皆存在裂纹和孔洞,只是内层氧化皮的裂纹和孔洞细小的多。

通过以上对材料基体、内、外层氧化皮进行的能谱分析,可以得出以下结论:外层氧化皮以 O、Fe 元素为主,几乎不含合金元素;内层氧化皮中 Cr、Ni 等合金元素含量比 TP347H 基体材料的合金元素含量增加,特别是 Cr 元素的含量成倍数增加,合金元素保持着原始富集状态;

3 氧化皮产生、生长、剥落机理

3.1 氧化皮的产生

奥氏体不锈钢耐氧化腐蚀的根本原因(机理)是钝化膜理论,即奥氏体钢表面生成的以 Cr_2O_3 为主的薄膜。在氧化初期, Cr 与 O 的亲合力比 Fe 大,形成 Cr_2O_3 钝化膜对基体起到保护作用。但是,随着环境的变化,特别是温度的升高,至使分子的表面自由能增加,本体对表面分子的束缚力减弱,表面分子具有了脱离本体的可能,本体表面变得相对“疏松”,在各种应力、流体冲刷等因素的作用下, Cr_2O_3 保护膜发生破裂,基体氧化速率急剧上升,氧化腐蚀加剧,形成氧化皮。

3.2 氧化皮的生长

水蒸气中奥氏体钢的氧化,生成的氧化皮分为两层,外层由 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 组成,内层由(Fe、Cr)等合金的尖晶石型氧化物组成;

氧化层外部吸附的水蒸汽分解的 H 离子通过氧化皮的裂纹和孔洞渗入内层,促使尖晶石氧化物分解出 Fe 离子向外层扩散,遇氧生成 Fe 的氧化物,致使外层氧化层生长;

在外层氧化生长的同时,水蒸气通过短路孔洞扩散到基体表面分解出 O 和 H 离子,O 和 H 离子向基体内部扩散,O 遇 Cr、Ni 等合金元素发生反应,产生内氧化,生成的合金氧化物与 H^+ 作用进而形成了合金元素的尖晶石型氧化物,促进了内氧化层的生长;

如此相互影响,内外层氧化物形成了生长循环。

3.3 氧化皮的破裂、剥落

在氧化皮内、外层之间,内层与基体之间具有足够大的附着力时,氧化皮不会剥落;但是,随着氧化皮的厚度增长到一定程度,其附着力不足时,氧化皮就发生破裂和剥落;同时,在运行参数发生变化时,在各种应力(由于基体奥氏体钢与氧化皮热膨胀系数的差异较大,当温度发生变化和波动时产生较大的应力)的作用下,也导致氧化皮破裂,加快其剥落速度。

此外,氧化皮的破裂也促进材料基体的进一步氧化。

3.4 OT 水工况对氧化皮的影响

OT 水工况为全系统充分加氧工况,主要目的是防范单相流动加速腐蚀;但是也相应提高了给水中的氧含量;氧元素的存在对富合金晶粒相和晶间相中的三价铬进一步氧化,蒸发流失,使富合金的保护性氧化皮丧失防护性能。所以 OT 水工况的使用应根据锅炉运行的实际情况,科学分析而采用,不能顾此失彼(这也是锅炉运行中另一研究课题)。

4 影响奥氏体钢氧化皮的生长、剥落的因素及预防

从上述研究、分析可知,锅炉在超超临界运行状态下,奥氏体钢氧化皮的产生、生长是客观存在的,不可能彻底杜绝;但是,延缓氧化皮的生长速度,防范因氧化皮剥落堵塞致使管子爆破造成破坏是可以实现的。

氧化皮的生长、剥落速度受氧化皮的开裂影响极大,而氧化皮的开裂是由氧化皮生长应力、运行环境产生的拉(压)应力和变化的热应力等因素决定的;因此,锅炉运行参数的稳定是影响氧化皮的开裂重要因素,特别是在锅炉的启动和停止以及甩负荷的运行过程中,严格控制温度、压力等参数的变化幅度尤为重要。

温度的高、低对材料在水介质中的氧化腐蚀速率的影响是显著的,每种材料大都对应有氧化腐蚀速率快速增长的转变温度值;奥氏体不锈钢在使用温度小于 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 的稳定运行工况中,氧化腐蚀速率符合抛物线规律;但是在超过 $570\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境中,其氧化速率有一个快速提高;由此可见,严格控制不同部

件的运行温度,控制其不超温运行是防范、延缓氧化皮快速生长、剥落的有效措施之一。其次,由于 TP347H 在高温下的线性热膨胀系数为: $16.1 \times 10^{-6}/K$,比氧化铁的线性热膨胀系数 $9.1 \times 10^{-6}/K$ 大的多,在锅炉启动、停炉和甩负荷以及在运行过程中的参数波动等因素造成温度的变化,至使金属基体和氧化皮之间形成强大的拉(压)应力,造成氧化皮开裂,加速氧化皮的生长和剥落;所以,在锅炉启动、停炉、甩负荷过程中严格控制参数的变化速率;在正常运行中监控各部件的壁温波动,保持各部件的温度平稳,也是防范、延缓氧化皮快速生长、剥落的另一有效措施。

锅炉运行过程中,管子内部的蒸汽流动对氧化膜表面具有冲蚀作用,由于管子内壁的突起部位、过渡部位的影响,蒸汽流速出现突增,也会导致氧化膜的破裂,促使氧化皮的快速增长和剥落;保证管子内部的平滑性及过渡部位的平缓性,从而减少蒸汽流速的突变,也是延缓氧化皮生长、剥落的环节。

5 结 论

通过对超超临界锅炉使用的奥氏体不锈钢管 TP347H 氧化皮的采样及对样品加工后的一系列实验研究,证明了奥氏体钢在高温水介质环境下生成的氧化皮具有双层结构,外层疏松而内层较致密;内、外层皆存在多处孔洞并伴有大小不等的裂纹,内层的裂纹和孔洞较细小;化学成分分布为:外层氧化皮中的合金元素基本全部流失,主要由 O 和 Fe 元素组成;而内层氧化皮中 Cr、Ni 等合金元素含量比 TP347H 基体材料的合金元素含量增加,特别是 Cr 元素的含量成倍数增加,并保持着原始富集状态;实践证明奥氏体钢在高温水介质作用下发生氧化是客观存在的,根据其氧化机理和影响氧化皮生长、剥落的因素,密切关注、控制锅炉运行参数(特别是温度)的高低和波动幅度,是延缓氧化皮生长速度和剥落的重要措施。

材料高温性能一直制约着发电锅炉运行参数(压力、温度)的进一步提高,而参数的提高又是提

高发电机组循环热效率的根本途径;随着科技的不断进步,新材料的耐高温性能也会逐步提升,但是材料的高温性能也会一直困扰着使用温度的提高和再提高。

参考文献:

- [1] 郭立峰,魏彦筱,张晓昱,等. 18-8 奥氏体不锈钢水蒸气氧化的失效分析[J]. 华北电力技术, 2005, (8): 21-23.
GUO Li-feng, WEI Yan-xiao, ZHANG Xiao-yu, et al. Analysis on 18-8 austenitic stainless steel failure caused by steam oxidation [J]. North China Electric Power, 2005(8): 21-23.
- [2] RAKOWSKI J M. The oxidation of metal alloy foils in the presence of water vapor [J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2004(126): 867-873.
- [3] 李兵臣. 奥氏体钢 TP347H 高温蒸汽中的氧化特性研究[J]. 科技创新与应用, 2015(23): 90-91.
LI Bing-chen. Oxidation characteristics of TP347H austenite steel in high temperature steam [J]. Technology Innovation and Application, 2015(23): 90-91.
- [4] 李冬升,戴起勋,王建国,等. Super304 奥氏体不锈钢的抗高温性能[J]. 江苏大学学报(自然科学), 2012(5): 80-82.
LI Dong-sheng, DAI Qi-xun, WANG Guo-jian, et al. High-temperature oxidation resistance of austenitic stainless steel Super304H [J]. Journal of Jiangsu University (Natural Science), 2012(5): 80-82.
- [5] PINT B A, SWINDEMAN R W, MORE K L, et al. Materials selection for high temperature (750-1000°C) metallic recuperators for improved efficiency microturbines [C]. ASME Paper No. 2001-GT-0445.
- [6] 韩杰才,李琦,赵乌恩. 高温材料的研究进展[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(4): 289-294.
HAN Jie-cai, LI Qi, ZHAO Wu-en. The research progress of high temperature materials [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2005, 28(4): 289-294.
- [7] 荀柏秋等. 高温材料在燃气轮机中的应用和发展[J]. 热能动力工程, 2004, 19(5): 447-449.
XUN Bai-qiu, et al. Application and development of high temperature materials in the gas turbine [J]. Journal of Thermal Power Engineering, 2004, 12(5): 447-449.

(单丽华 编辑)

of this technology in a 1 000 MW Unit. The results showed that the new technology has the wide adaptability ,well adjustment ability ,high efficiency ,and strong operability. The new technology has significant economic benefits in a 1 000 MW Unit; the exhaust gas temperature reduces from 130 °C to 85 °C ,the consumption of standard coal decreases by up to 2.58 g/(kW · h) ,that is 6.953 million Yuan revenues per year ,and 443 100 tons water is saved in a year. Furthermore ,this technology has significant environmental benefits ,and the payback period of investment is about 5.61 years. **Key words:** fluorine plastic heat exchanger ,deeply flue gas heat recovery ,economic performance ,the consumption of standard coal ,revenues

75TCFB 锅炉出力下降原因分析及改造措施 = Root Cause of the Reduced Output Capacity of 75T CFB Boiler and its Countermeasures [刊 ,汉] CHAI Jian-zhong (Lu' an Mining Group ,Wu Yang Thermal Power Plant ,Changzhi ,China ,Post Code: 046205) ,WANG Jun (The North University of china ,Taiyuan ,China ,Post Code: 030051) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2016 31(8) . -110 ~ 114

To identify the root cause of the reduced output capacity of 4 sets of 75tCFB boilers in WU Yang power plant ,the burning coal quality was analyzed and it was found that the volatile fraction of coal decreases ,calorific value increases ,and the coal ash lowers and the fluidization velocity of dense zone slightly declines. To determine the countermeasures ,the dense-phase zone size of 4 sets of 75t CFB boilers was calculated and the primary air and secondary air were compared. It was found that the boilers encounter difficulty in load carrying capacity. By changing the primary air rate and secondary air rate of CFB boilers and the cross-sectional area of dense zone ,the combustion fraction of the boiler' s dense-phase zone was reduced and the temperature difference between the dense zone and the dilute-phase zone decreased. These results indicate that the CFB boiler' s output capacity can be improved by reforming the structure of the CFB' s dense-phase zone. **Key words:** dense-phase zone ,primary air and secondary air , output capacity ,fluidization velocity

超临界锅炉奥氏体钢管氧化层研究与预防 = Investigation and Prevention of Supercritical Boiler Austenitic Steel Pipe Oxide Layer [刊 ,汉] SONG Quan-xuan (The Boiler & Pressure Vessel Safety Inspection Institute of Henan Province ,Zhengzhou ,Henan ,China ,Post Code: 450016) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2016 31(8) . -115 ~ 119

SA-213TP347H (Cr19Ni11Nb) steel tube with excellent high temperature lasting and high temperature antioxidation is widely used in high temperature superheater and reheater as the power boiler is marching to the ultra supercritical parameters. As the operation time increases ,the abnormal shutoff of the power boiler happens more and more frequently due to oxidation skin peeling and accumulating. In this article ,the causes of the TP347H oxidation skin formation ,growth ,peeling and accumulation in ultra-supercritical power generation boiler were investigated by the long-term sampling of TP347H steel pipe inner surface oxide skin and sample analysis. And a countermeasure of preventing and delaying the growth of spalling was put forward. **Key words:** supercritical boiler ,austenitic steel , scale ,spalling damage