

# 超超临界锅炉在役 S30432 钢管高温腐蚀行为分析

林琳, 孙璞杰, 殷尊, 侯召堂, 李生文, 孟永乐

西安热工研究院有限公司, 西安市雁翔路 99 号博源科技广场 A 座 710054

## Analysis of High Temperature Corrosion Behavior of In-service S30432 Steel Pipe in USC Boiler

LIN Lin, Sun Pujie, YIN Zun, HOU Zhaotang, LI Shengwen, Meng Yongle  
Xi'an Thermal Engineering Research Institute Co, Xi'an

**摘要:** 通过微观组织分析、能谱成分分析和力学性能对泄露的 S30432 钢管高温腐蚀行为进行研究与分析。结果表明: 管样发生爆破的原因是受到高温腐蚀的作用, 管壁有效厚度减薄, 同时爆破管组织发生老化, 在介质的内压作用下, 最终导致爆破泄漏。高温腐蚀层分为两层, 外层为腐蚀产物层, 内层为基体和孔洞、微裂纹相间的腐蚀影响区。与实验室模拟环境相比, 在役 S30432 钢管受外壁结焦、烟气冲刷等因素影响, 形成疏密相间的腐蚀产物, 加剧管壁有效厚度的损失, 对燃烧高硫煤和高灰分煤的机组, 需要加强对受热面管腐蚀情况的监督检验。

**关键词:** S30432; 高温腐蚀; 腐蚀产物层; 腐蚀影响区

**ABSTRACT:** The high temperature corrosion behavior of S30432 steel pipe was studied and analyzed by microstructure analysis, energy spectrum composition analysis and mechanical properties. The results showed that the reason for the blasting of the pipe sample was the effect of high temperature corrosion, the effective thickness of the pipe wall was reduced, and the structure of the blasting pipe was aging. The high-temperature corrosion layer was divided into two layers, the outer layer was the corrosion product layer, and the inner layer was the corrosion-affected zone between the matrix, holes and micro-cracks. Compared with the laboratory simulated environment, the in-service S30432 steel pipe was affected by factors such as coking on the outer wall and flue gas scouring, forming dense alternating corrosion products, which intensifies the loss of effective thickness of the pipe wall. For units burning high sulfur coal and high ash coal, it was necessary to strengthen the supervision and inspection of the corrosion of heating surface pipes.

**KEY WORD:** S30432; high temperature corrosion; corrosion product layer; corrosion-affected zone

## 0 前言

S30432钢管广泛用于超(超)临界机组过/再热器, 是锅炉关键部件, 服役环境温度高、烟气变化复杂, 受到的腐蚀主要来自炉管内部高温蒸汽氧化腐蚀和炉管外部因煤粉燃烧造成的烟气腐蚀<sup>[1-3]</sup>。因锅炉设备结构材料、运行方式和燃烧煤种的差别, 导致烟气侧高温腐蚀较为复杂。目前对高温腐蚀的多数研究为

实验室模拟环境<sup>[4-8]</sup>, 无法反映在现场燃烧环境和应力作用下, 管子发生高温腐蚀后的变化情况。本文对现场截取的存在高温腐蚀的取样管腐蚀层的形态及元素分布进行研究, 探讨在役S30432钢管的高温腐蚀行为。

## 1 情况概述

某电厂1号锅炉是哈尔滨锅炉厂有限责任公司生

产的660MW超超临界参数变压运行直流锅炉。该机组的屏式过热器蛇形管共有35屏，每屏由19根管组成，累计运行4.3万小时后，材质为S30432钢的后屏过热器管从左侧往右侧数第8屏、由外往内数第5根的炉后底部弯头发生爆破，停机后进入炉膛发现，炉后底部弯头炉右侧中性面至外弧面的横向四分之一周长范围内管子外壁存在结焦现象，除去外壁的结焦，管子外表面已存在不同程度的腐蚀。

## 2 试验结果

### 2.1 外观检查及几何尺寸测量

割取的管样为后屏过热器炉后侧下弯头，如图1所示，材质为S30432，规格为 $\Phi 51 \times 9.5 \text{mm}$ 。S30432的成分要求如表1所列。

表1 S30432的主要成分列表 (wt%)  
Tab 1 composition for S30432

元素成分	C	Mn	Si	Cr	Ni	Nb	Cu
S30432	0.11	0.53	0.23	18.51	8.76	0.48	2.58
标准要求	0.07~0.13	$\leq 1.00$	$\leq 0.30$	17.0~19.0	7.5~10.5	0.30~0.60	2.5~3.5

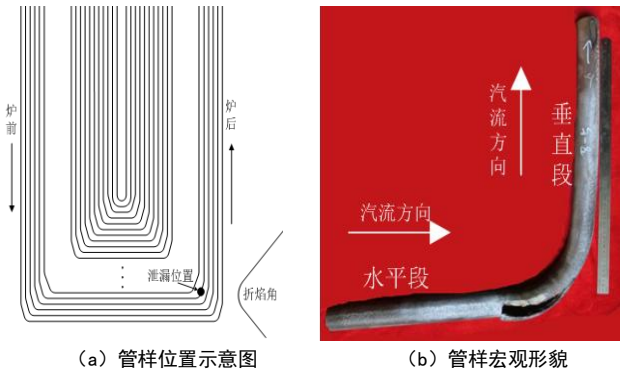


图1 管样宏观形貌和泄漏位置示意图

Fig 1 Tube macromorphology and schematic diagram of leakage position

管样各部位的宏观形貌如图2所示，管样在弯头处腐蚀最为严重，腐蚀位置存在大量的点蚀坑，腐蚀宽度为炉右侧中性面至外弧面，约占横向周长的四分之一，由弯头处向两侧直管段腐蚀程度逐渐减小。管样水平段的腐蚀在炉右侧，管样垂直段的腐蚀在炉后侧，管样各个腐蚀处存在不同程度的减薄。

管样的爆口处于弯头处腐蚀宽度的中间位置，爆

口纵向长度约为300mm，爆口横向宽最大约为20mm，爆口处的壁厚为8.10mm，断口表面粗糙，断口表面颜色为深灰色，未发现明显的塑性变形。对管样腐蚀位置横截面使用硫酸铜盐酸水溶液擦拭后发现，外壁边缘呈现出一条灰亮色的条带。

用游标卡尺对管样不同部位进行壁厚、外径测量，测量结果如表2所列，由表可知：

(1)管样各部位腐蚀侧均较其他部位均存在不同程度的减薄，其中腐蚀侧爆口尖端的弯头壁厚最薄，为7.90mm；

(2)除爆口附近外，其余部位均未发现明显胀粗。

表2 管样壁厚、外径测量结果  
Tab 2 Measurement results of tube wall thickness and outer diameter

测量位置	壁厚 (mm)		外径 (mm)		外径最大处胀粗率(%)
	腐蚀侧	腐蚀对面侧	侧面1	侧面2	
水平段距弯头约300mm	8.66	9.48	9.60	9.60	1.37
弯头(爆口最大处)	8.10	9.30	9.02	10.10	—

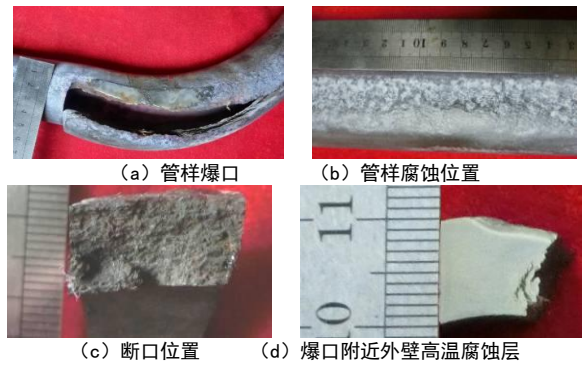


图2 各部位宏观形貌

Fig 2 Macroscopic morphology of various parts

### 2.2 金相分析

对管样的不同部位进行金相分析，金相组织形貌如图3所示。由金相检验结果可知：腐蚀层最深为0.46mm。腐蚀层分为两层，外层为腐蚀产物层，内层为灰白相间的腐蚀影响区。腐蚀坑内的腐蚀产物层为疏松相间的多层结构，无腐蚀坑的腐蚀位置腐蚀产物外层疏松多孔，内层致密，致密层较薄。管样爆口附近存在较多的微裂纹，部分微裂纹内存

在腐蚀产物；腐蚀侧的显微组织老化程度均较同一环向位置的腐蚀对面侧严重，腐蚀侧显微组织晶界存在大量粗化的第二相，部分位置存在孔洞，老化4~5级，腐蚀对面侧未发现明显的孔洞，老化3级。

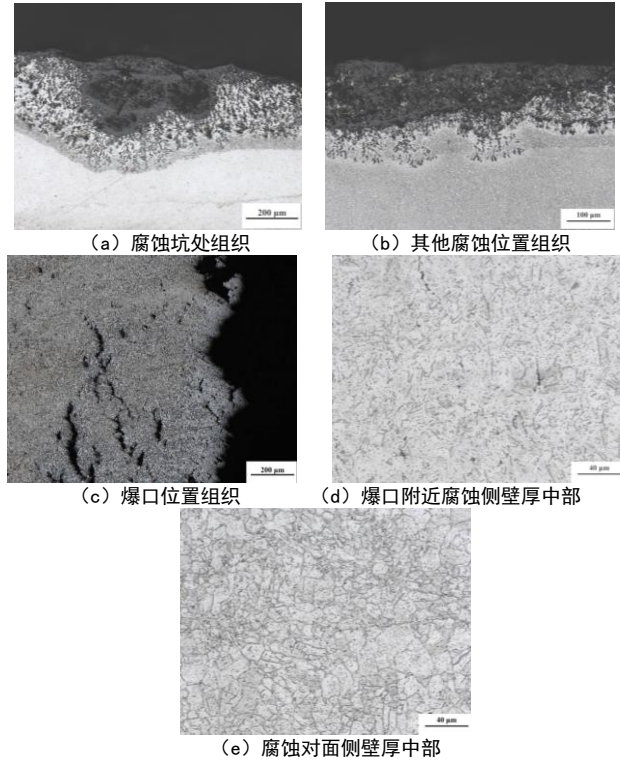


图3 管样各部位显微组织形貌

Fig 3 Microstructure morphology of various parts of the tube

### 2.3 扫描电镜分析

使用 FEI Quanta 400 型扫描电镜对弱酸清洗过的爆口进行 SEM 形貌观察，形貌如图 4 所示。图中可以看出，爆口靠外壁处存在大量的韧窝，为韧性断裂，靠内壁处为准解理面，为脆性断裂。

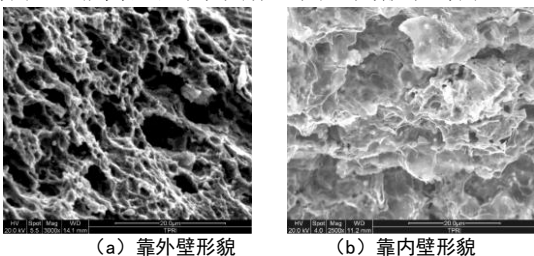


图4 爆口断面形貌  
Fig 4 SEM of blast hole

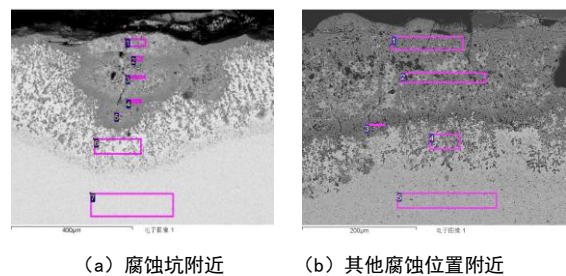
在FEI Quanta 400型扫描电镜和OXFORD INCA Energy X射线能谱仪下对腐蚀层附近区域进行成分

分析，腐蚀层能谱分析位置如图5所示，结果如表3所列。腐蚀层分为两层，外层为腐蚀产物层，内层为基体和孔洞、微裂纹相间的腐蚀影响区。

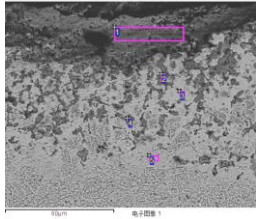
腐蚀坑内的腐蚀产物层为多层结构，最外层为疏松多孔层，从外层向内为疏松多孔层与致密层交替出现，最内层为致密层。Cr元素富集于腐蚀产物中，含量为36.01%~60.90%，远高于基体中的Cr含量，疏松多孔层中的Cr含量均低于致密层。疏松多孔层厚度最大为0.30mm，S和Cu元素含量均高于相邻的致密层中的含量，S含量最高为6.11%，Cu元素已远高于基体中的含量，最高为6.74%。致密层相对较薄，Cr元素含量远高于Fe元素，Cu元素含量略低于基体含量。

无腐蚀坑位置的腐蚀产物层可分为两层，外层疏松多孔，内层极薄，较为致密。疏松多孔层靠内部区域（如图5（b）中的测量区域2）S含量最高，为5.09%。疏松多孔层中的Cr含量低于致密层，Cu元素含量高于致密层。致密层中的Cr元素含量远高于Fe元素，Cu元素含量略低于基体含量。Cr和Cu元素在疏松多孔层和致密层的分布规律与腐蚀坑内的分布规律一致。

腐蚀影响区为基体和孔洞，部分位置孔洞已相互连接，形成微裂纹，并向基体延伸。孔洞和微裂纹中充满腐蚀产物，EDS分析表明孔洞和微裂纹内的腐蚀产物出现富Cr和贫Ni（Cr: 42.80%，Ni: 3.92%）现象，相反的，孔洞和微裂纹相邻区域的金属基体出现贫Cr和富Ni（Cr: 1.89%，Ni: 40.23%）现象，较浅的基体内也存在S元素。腐蚀影响区中的Cu元素含量为0.32%~1.32%，均低于基体中Cu的含量。



(a) 腐蚀坑附近 (b) 其他腐蚀位置附近



(c) 腐蚀影响区附近能谱位置图  
图 5 不同位置能谱位置图

Fig 5 Position map of energy spectrum at different positions

表 3 腐蚀层各个位置能谱分析结果 (wt%)

Tab 3 Results of EDS at different positions of corrosion layer (wt%)

位置	O	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
图 4 (a) 中的 1	22.30	0.40	6.11	30.77	0.67	25.89	7.37	6.49
图 4 (a) 中的 2	26.64	0.65	2.01	52.29	0.82	13.59	2.66	1.34
图 4 (a) 中的 3	21.71	0.75	3.54	36.01	1.05	26.73	3.47	6.74
图 4 (a) 中的 4	28.47	0.29	2.12	60.90	0.46	4.29	2.01	1.46
图 4 (a) 中的 5	25.50	0.48	2.50	42.15	2.17	21.94	2.09	3.17
图 4 (a) 中的 6	6.44	0.40	1.93	12.48	0.79	61.09	15.92	0.95
图 4 (a) 中的 7	—	0.43	—	19.51	0.85	67.87	8.76	2.58
图 4 (b) 中的 1	22.77	0.42	2.76	21.62	0.80	44.39	5.69	1.55
图 4 (b) 中的 2	20.97	0.23	5.09	19.51	0.56	42.48	8.82	2.34
图 4 (b) 中的 3	25.19	0.77	4.04	56.56	1.35	8.38	3.28	0.43
图 4 (b) 中的 4	13.52	0.74	2.44	23.30	1.21	40.33	17.67	0.79
图 4 (b) 中的 5	—	0.26	—	18.85	1.28	69.36	8.18	2.07
图 4 (c) 中的 1	39.67	0.72	1.72	31.69	0.39	23.08	1.41	1.32
图 4 (c) 中的 2	36.20	1.19	0.32	42.80	0.70	14.55	3.92	0.32
图 4 (c) 中的 3	—	0.03	0.24	1.89	—	55.93	40.23	1.68
图 4 (c) 中的 4	29.82	0.36	1.32	40.22	1.41	18.36	7.93	0.58
图 4 (c) 中的 5	—	0.22	2.45	9.02	0.60	66.12	20.71	0.88

## 2.4 硬度试验

对不同部位的试样进行硬度试验, 试验结果见表 4, DL/T 438-2016 对 S30432 钢管的硬度要求为 150~219HB。结果表明: 爆口附近腐蚀对面侧的硬度值高于标准要求, 爆口附近的腐蚀侧、垂直段及水平段的硬度值均符合标准要求。

表 4 硬度试验结果

Tab 4 Results of hardness test

试样位置	腐蚀侧		腐蚀对面侧	
	测点 1	测点 2	测点 1	测点 2
爆口附近	211	207	<u>229</u>	<u>240</u>
垂直段	209	205	214	209
水平段	191	198	212	211

## 2.5 室温拉伸试验

在管样的水平段和直管段各加工 2 个全壁厚的拉伸试样, 进行室温拉伸试验。试样的室温拉伸试验结果见表 5, 结果表明: 管样水平段和垂直段腐蚀侧的抗拉强度均低于标准要求, 管样的断后伸长率均低于标准要求, 且腐蚀侧和断后伸长率远低于腐蚀对面侧。

表 5 室温拉伸试验结果

Tab 5 The results of tensile test at room temperature

试样位置	抗拉强度 $R_m$ (MPa)	规定塑性延伸强度 $R_{p0.2}$ (MPa)	断后伸长率 A(%)
水平段腐蚀侧	<u>449</u>	374	<u>2.5</u>
水平段腐蚀对面侧	734	418	<u>23.5</u>
垂直段腐蚀侧	<u>550</u>	389	<u>5.5</u>
垂直段腐蚀对面侧	738	367	<u>23.5</u>
ASME SA-213M (2017) S30432	≥590	≥235	≥35

## 2.6 室温冲击试验

在管样的水平段、垂直段的腐蚀侧和腐蚀对面侧上各加工 3 个小尺寸 (55×10×5mm) V 型缺口的冲击试样进行室温冲击试验, 试验结果如表 6 所列。结果表明: 管样各部位试样的室温冲击性能均符合标准要求, 且腐蚀侧的室温冲击性能均略高于腐蚀对面侧。

表 6 室温冲击试验结果

Tab 6 The results of impact test at room temperature

位置	冲击吸收能量 KV <sub>2</sub> (J)			平均值 (J)
	试样 1	试样 2	试样 3	
水平段腐蚀侧	21	21	22	21
水平段腐蚀对面侧	15	15	16	15
垂直段腐蚀侧	17	17	17	17
垂直段腐蚀对面侧	17	16	16	16

注: (1)小尺寸试样 (55×10×5mm) 的最小夏比 V 型缺口冲击吸收能量要求值应为全尺寸试样 (55×10×10mm) 冲击吸收能量要求值乘以递减系数 0.5; 表中数值为小尺寸试样的实测冲击吸收能量。

(2)TSG G0001-2012 规定锅炉受压元件用钢材室温夏比冲击吸收能量不低于 27J。

### 3 分析与讨论

根据以上的试验结果,管样发生爆破泄露的原因是受到高温腐蚀的作用,管壁有效厚度减薄,同时爆破管组织发生老化,力学性能发生劣化,运行过程中,在介质的内压作用下,最终导致爆破泄漏。爆破管靠近折角,处于炉膛切圆燃烧方向的迎烟侧,存在烟气反冲作用,炉膛两侧存在热偏差,容易发生高温腐蚀。

高温腐蚀初期,主要发生的是Fe、Cr等元素的氧化。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的生长速率比 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 快,随腐蚀反应的进行, $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 逐渐被包裹在内层<sup>[9]</sup>。因此,腐蚀产物的最外层以Fe和Cr的氧化物为主,内层主要为Cr的氧化物和少量的Fe的氧化物。由于氧化物表层处于高压氧条件,Cu元素可沿铁氧化物晶界扩散至氧化物表层,并在其表面形成 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 以降低吉布斯自由能<sup>[10]</sup>。因此,本试验腐蚀层外层的腐蚀产物中的Cr和Cu元素含量均高于基体,且致密层的Cr含量最高。由于表面氧化层的产生,基体内的元素Cr在不断的向外扩散,相对较多的Ni被留在基体中,使得腐蚀影响区的金属基体出现贫Cr富Ni现象。

腐蚀过程中, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 与煤灰中的硫酸盐及烟气中的 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 发生反应生成复合硫酸盐<sup>[11-15]</sup>,后屏过热器运行过程中金属壁温设计值为 $630^\circ\text{C}$ ,由于服役过程管子表面结焦,导致外壁实际温度可能远高于设计值,此时复合硫酸盐转变为熔融态。一方面,熔融盐向氧化层内渗透,使最初形成的氧化膜不断溶解产生孔洞,为S元素和O元素向基体中的扩散提供通道,另一方面,烟气的扰动与冲刷进一步加快了氧化和硫化速度。

随着腐蚀的进行,基体中的Cr元素不断的向外扩散,导致基体中Cr含量降低,Fe含量相对较高,Fe与通过通道扩散进入基体附近的O和S发生氧化和硫化反应,生成疏松多孔的组织。当Fe元素含量下降到一定程度时,Cr元素又与O和S元素发生氧化和硫化反应,生成相对致密的组织。如此反复,就形成了腐

蚀坑中疏密相间的腐蚀产物形貌。

在役S30432钢管的腐蚀行为与多数模拟环境下奥氏体不锈钢的腐蚀行为有着类似的腐蚀产物以及元素的分布规律,这是由发生腐蚀的热力学因素决定的。不同的是,在役钢管腐蚀坑中出现的疏密相间的腐蚀产物形貌,这是由实际燃烧过程复杂变化的烟气分布、冲刷和温度场带来的动力学因素导致的。腐蚀产物的产生会使管壁的有效厚度减少,对于燃烧高硫煤和高灰分煤的机组,需要进一步加强受热面管腐蚀情况的监督检验。

### 4 结论

(1) 管样发生爆破的原因是受到高温腐蚀的作用,管壁有效厚度减薄,同时爆破管组织发生老化,性能发生劣化,运行过程中,在介质的内压作用下,最终导致爆破泄漏。

(2) 外壁的高温腐蚀层分为两层,外层为腐蚀产物层,内层为基体和孔洞、微裂纹相间的腐蚀影响区。腐蚀坑处的腐蚀产物层最外层为疏松多孔层,从外层向内为疏松多孔层与致密层交替出现;无腐蚀坑位置的腐蚀产物层为两层,外层疏松多孔,内层致密。疏松多孔层以Fe和Cr的氧化物和硫化物为主,致密层主要为Cr的氧化物和硫化物。腐蚀影响区的孔洞和微裂纹内腐蚀产物富Cr贫Ni,附近基体贫Cr富Ni。

(3) 与实验室模拟环境相比,在役S30432钢管受外壁结焦、烟气冲刷等因素影响,形成疏密相间的腐蚀产物,加剧管壁有效厚度的损失,对燃烧高硫煤和高灰分煤的机组,需要加强对受热面管腐蚀情况的监督检验。

### 参 考 文 献

- [1] 李琰,鲁金涛,等. 燃煤锅炉烟气侧高温腐蚀研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(2): 167-172.
- [2] 赵双群,谢锡善. 粉煤燃烧环境中过热器管材的高温腐蚀[J]. 特殊钢, 2003, 24(6): 36-39.
- [3] 齐慧滨,郭英倬,等. 燃煤火电厂锅炉“四管”的高温腐蚀[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(2): 113-116.
- [4] 聂志云,刘继华,等. Super304H 钢的高温腐蚀行为研

- 究[J]. 热加工工艺, 2016, 45(14): 81-84.
- [5] 吴佐莲, 王志超, 张喜来, 等. 超超临界锅炉受热面管材高温腐蚀试验[J]. 热力发电, 2018, 47(3): 123~127.
- [6] 成丁南, 张知翔, 边宝, 等. 5种电站锅炉过热器用材料高温腐蚀试验研究[J]. 动力工程学报, 2012, 32: 891~897.
- [7] 李萍, 秦鹏, 庞胜娇, 等. Super304H在模拟烟气环境下的腐蚀行为[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(10): 210~217.
- [8] 刘武, 鲁金涛, 黄锦阳, 等. Super304H钢在650℃模拟烟气侧腐蚀行为实验[J]. 热力发电, 2018, 47(6): 78~84.
- [9] 李琰, 鲁金涛, 杨珍, 等. 锅炉奥氏体不锈钢在模拟煤灰和高硫烟气环境中腐蚀行为的研究[J]. 动力工程学报, 2017, 37(2): 156-162.
- [10] 李萍, 秦鹏, 赵杰, 等. 涂覆 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -25%NaCl盐膜的Super304H的热腐蚀行为[J]. 材料工程, 2016, 44(2): 69~74.
- [11] 李安娜. 超超临界钢烟侧腐蚀研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [12] 杨厚君, 李正刚, 等. DG1025锅炉高温再热器高温腐蚀原因分析与防止措施[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(11): 211-214.
- [13] 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.
- [14] 周慧云, 洪嘉, 等. 超临界锅炉用材料的高温腐蚀研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(11): 145-152.
- [15] 刘爽, 岳增武. 超临界机组高温再热器管热腐蚀失效原因分析[J]. 热加工工艺, 2011, 40(24): 237-239.

**作者简介:**

林琳(1987-), 女, 河南洛阳人, 硕士, 主要研究方向: 电站金属材料。