

退火炉辐射管的高温腐蚀

张喜娥, 骆合力, 李尚平, 邹敦叙, 曹栩, 李世琼

钢铁研究总院 高温材料研究所, 北京 100081

摘要:某钢厂辐射管为退火炉的主要加热设备, 在运行过程中受到严重腐蚀. 本文用 X 光衍射分析、扫描电镜及能谱分析等手段对腐蚀产物进行分析, 确定其腐蚀失效原因. 结果表明: 造成材料腐蚀最有害的成份为 S、F、Cl、V, 因此, 腐蚀的主要类型是硫腐蚀、氧化, 但同时存在钒腐蚀和卤族元素的腐蚀, 因而腐蚀的过程是多种类型腐蚀互相影响、共同作用的结果.

关键词:辐射管; 高温腐蚀; 焦炉煤气

中图分类号: TG172.82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2006)03-0202-04

HIGH TEMPERATURE CORROSION OF PIPE RADIATOR FOR ANNEALING FURNACE

ZHANG Xi-e, LUO He-li, LI Shang-ping, ZHOU Dun-xu, CAO Xu, LI Shi-qiong

Central Iron and Steel Research Institute, High Temperature Material Research Institute, Beijing 100081

ABSTRACT: Pipe radiators are the main heating elements for annealing furnaces in a steelworks, and which was suffered from serious corrosion. To understand the corrosion process, in this study, corrosion products are analyzed by X ray diffraction, scanning electron microscope and EDS. The results show that S, F, Cl and V are the main corrosive substances resulting in corrosion. Therefore, the main type of the corrosion of the pipe radiator is sulfidation and oxidation. At the same time, V corrosion and chlorine corrosion are also existed. The corrosion is caused by combined actions of many corrosion mediums.

KEY WORDS: pipe radiator; high temperature corrosion; coke oven gas

辐射管为退火炉的主要加热设备, 烧嘴燃料为焦炉煤气, 烧嘴工作时其辐射管管壁温度控制在 980 ℃ 以下, 辐射管的原材料为 Inconel 601 合金, 该合金是常用的耐热、耐腐蚀、高强度的工程材料, 通常在工业炉内用做热交换器管、辐射管等部件. 某钢厂进口热镀锌生产线加热炉 Inconel 601 合金的辐射管在运行 2 个多月即受到严重腐蚀, 使整条生产线停产. 本研究目的是确定辐射管的腐蚀失效形式, 并分析其腐蚀机理.

1 实验方法

退火炉辐射管靠近进气口部位腐蚀比较严重, 该部位腐蚀形貌如图 1 所示. 为分析辐射管的失效原因, 我们首先对腐蚀剥落物和沉积物进行了 X 射线衍射相组成分析, 以便确定腐蚀产物相.

为了分析腐蚀发生过程, 采用 JSM-6 扫描电子显微镜观察了腐蚀剥落物和腐蚀坑的形貌, 并用能谱分析(EDS)方

法分析腐蚀产物的组分. 图 2 中显示的是腐蚀坑的形貌特征.

2 实验结果

2.1 X 光衍射分析

腐蚀剥落产物和腐蚀沉积物的 X 光衍射分析结果分别如图 3 和图 4 所示.

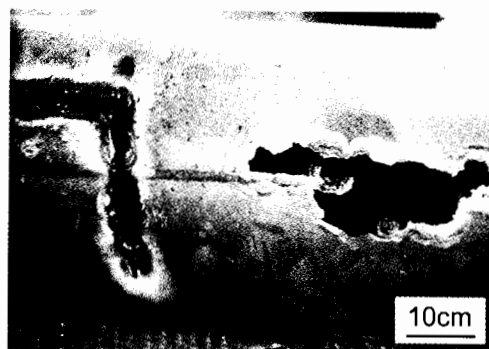


Fig. 1 Surface morphology of a pipe after spallation of corrosion products

收稿日期: 2005-04-18 初稿; 2005-06-13 修改稿

作者简介: 张喜娥(1979-), 女, 博士研究生, 研究方向为铸造高温合金材料与工艺优化.

Tel: 010-62182557 E-mail: zhang_xi_e@yahoo.com.cn

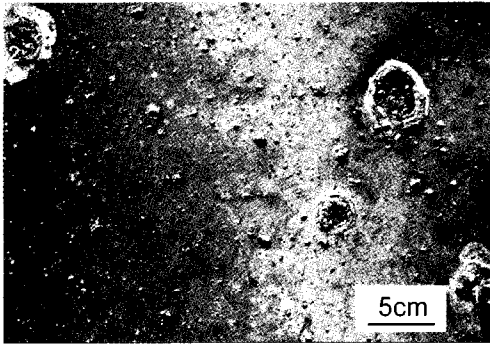


Fig.2 Corrosion pits of pipe radiator

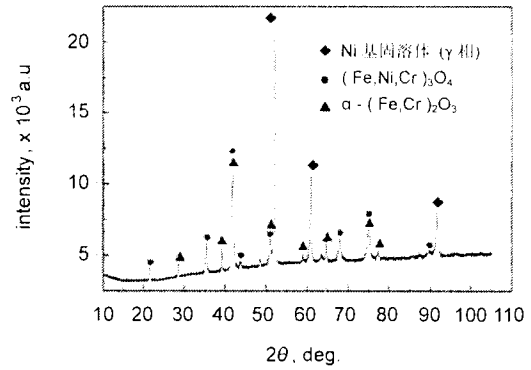


Fig.3 X-ray diffraction result of spalled corrosion product

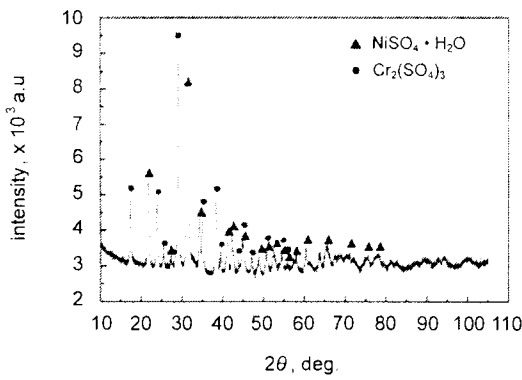


Fig.4 X-ray diffraction result of corrosion deposit

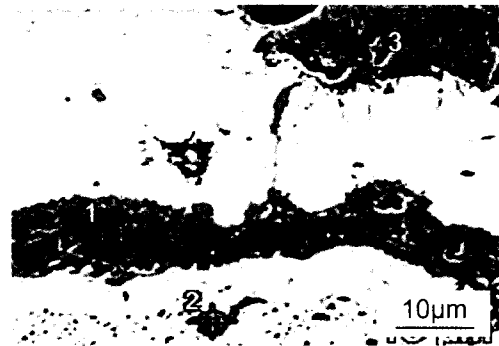


Fig.5 Cross-section of position 1 of corrosion pits in Fig.2

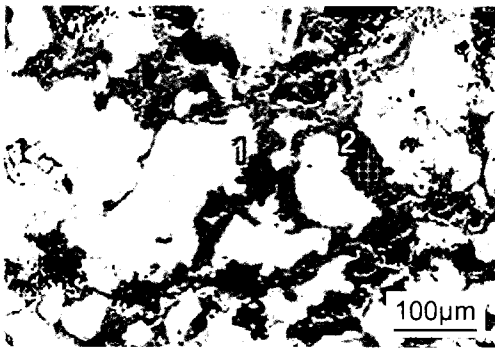


Fig.6 Cross-section of position 2 of corrosion pits in Fig.2

X光衍射分析表明:腐蚀脱落产物的主相为 Ni 基固溶体,次相为 $(Fe, Cr, Ni)_3O_4$,少量的 $\alpha-(Fe, Cr)_2O_3$ 。而腐蚀沉积物的主相为 $NiSO_4 \cdot H_2O$,其中的 Ni 可部分为 Fe 置换,次相为 $Cr_2(SO_4)_3$,其中的 Cr 可部分为 Fe 置换。

2.2 扫描电镜和能谱分析

2.2.1 辐射管腐蚀坑剖面形貌与能谱分析 通过扫描电镜观察到图 2 中腐蚀坑部位 1 和部位 2 的形貌,放大后分别如图 5 和图 6 所示。采用能谱分析后,得到的图中各部位组分分别如表 1 和表 2 所示。

表 1 中结果表明:图 5 中 2 处为基体部分,主要成分为 Ni 和 Fe,而 1 处和 3 处的 O、Cr、S 元素含量很高, Ni 和 Fe 含量较少,为腐蚀产物,在 3 处还可看到有较多 F 存在。

Table 1 Chemical composition of position 1 of corrosion pits(mass, %)

	O	F	S	Cr	Mn	Fe	Ni
部位 1	35.27	-	0.43	59.76	0.00	1.51	3.03
部位 2	-	-	0.29	3.34	-	18.29	78.09
部位 3	15.03	2.17	0.23	18.42	-	11.44	52.72

Table 2 Chemical composition of position 2 of corrosion pits(mass, %)

	O	Mg	Al	Si	S	Cl	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni
部位 1	3.64	-	7.55	2.56	2.51	0.51	12.68	0.00	45.70	3.83	4.74	16.30
部位 2	0.00	-	12.13	1.81	6.83	0.80	3.58	0.21	51.24	5.95	5.05	12.39

Table 3 Chemical composition of spalled corrosion products(mass, %)

element	C	O	F	Cr	Fe	Ni	total
mass, %	0.51	2.79	2.93	3.05	6.14	84.58	100.00

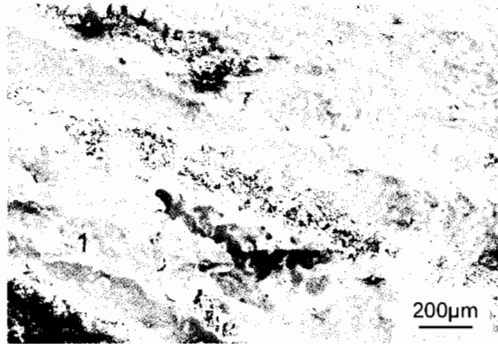


Fig. 7 General view of spallation of corrosion product

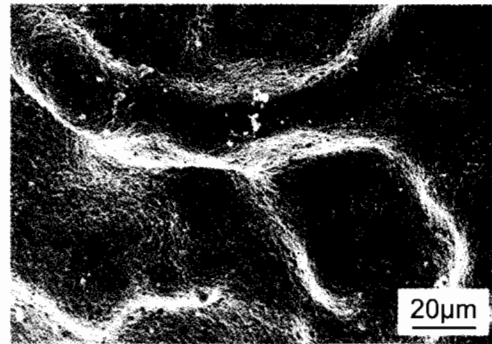


Fig. 8 Magnification of area 1 in Fig. 7

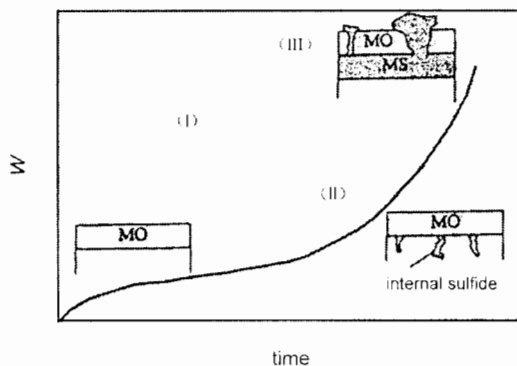


Fig. 9 High-temperature corrosion mechanism in oxygen and sulphur containing gas

表 2 中结果表明:在图 6 中腐蚀产物中,S、Cr、Cl 元素含量都很高,在 2 处还可看到 V 元素的存在。

2.2.2 腐蚀剥落物的表面形貌及组成成分 腐蚀剥落物表面形貌的扫描电镜图片如图 7 所示。

图 8 为图 7 中 1 区域的局部放大图片,采用能谱分析方法对图 8 进行面扫描后得到 1 区域的组成成分如表 3 所示。腐蚀脱落物表面主要为基体部分,主要成分为 Ni 和 Fe,但在某些部位有一定量的 O、Cr 元素,还可看到某些部位存在较多的 F 元素。

3 腐蚀失效原因分析

3.1 硫腐蚀

X 射线分析和扫描电镜分析结果表明:剥落物中主相为 Ni 基固溶体,次相为 (Fe, Cr, Ni)₃O₄,而紧靠剥落层的腐蚀层内 O、Cr、S 含量较高。可以认定腐蚀主要是硫化和氧化的协同作用。其机理为:金属暴露在含氧和硫的气氛中,初始时形成氧化物的保护层,如图 9 所示^[1]。S 元素腐蚀分为三个阶段:

第 I 阶段,当氧化物保护层局部破坏后,硫会从这些破坏处渗透,从而进行内部的硫化过程,即在 MO 氧化物保护层下发生内硫化。

第 II 阶段为硫化物生长的时间段,硫的渗透与温度、氧化物完整性以及燃气成分有关。目前普遍认为,硫的渗透是硫分子通过氧化皮的孔洞和裂纹进行传输^[3]。

当大量硫化物生成或燃气中其它成分(如氟、氯等)共同作用时,合金腐蚀进入第 III 阶段—加速阶段即所谓灾难性腐蚀。硫腐蚀是以硫化—氧化—硫化过程反复进行的,硫通过氧化皮内微观通道渗入合金表面,形成硫化物。由于硫化物体积比较高,有可能破坏表面的氧化皮,促使腐蚀加速进行,而氧进入到界面处,又会将硫化物氧化,置换出的硫进一步渗入合金,又会发生硫化。

辐射管烧嘴所用燃料为焦炉煤气, H₂S 含量很高,在燃烧过程中会与 O₂ 反应,被氧化成 SO₂,部分 SO₂ 进一步氧化成 SO₃,具有更高活性的 SO₃ 会与 Cr、Ni 等的氧化物形成硫酸盐^[2],可能发生的反应如下^[3]:



对腐蚀沉积物的 X 光衍射分析表明:主相为 NiSO₄·H₂O,次相为 Cr₂(SO₄)₃。因此 X 光衍射分析结果也表明了有上述反应发生。辐射管失效的主要原因为氧化和硫化共同作用的结果,但是经过扫描电镜和能谱分析,可以看到同时有其它腐蚀性气体参与了反应。

3.2 卤族元素的腐蚀

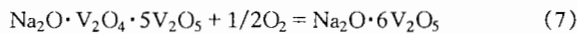
经过扫描电镜及能谱分析,在一些腐蚀物成分中存在氟(F)和氯(Cl),因此,可判断辐射管存在卤族元素的腐蚀。在卤族元素中以氟和氯腐蚀性最强,以氟为例,其腐蚀机理为:

一是氟能破坏合金的保护性氧化物使之产生裂纹;二是氟与金属(例如 Fe、Ni 等)形成 Fe 或 Ni 的氟化物,其最大的特点是具有很高的蒸气压,说明它们很容易在某临界温度之内升华.这些金属的氟化物变成气体的临界温度要比 Inconel 601 合金辐射管的使用温度(980 ℃)低的多.

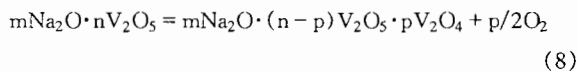
关于氯的腐蚀,也是金属与氯的反应产物具有高的蒸气压,在金属表面形成挥发性的氯化物不再具有保护金属遭受进一步腐蚀的作用.燃烧气氛下同时含 S 和 Cl,氧化皮的腐蚀速度增快,这与 Cl 参与氧化皮的生长过程并改变氧化皮的结构有关.在 370 ℃下,生长的氧化皮多空洞,易开裂.在高温时,沉积盐中局部区域出现(Na, K)Cl,它明显促进了局部区域的快速氧化^[4].

3.3 V 腐蚀

表 2 结果表明:在腐蚀坑某些部位存在 V 元素.如果金属材料在高温下与含有钒化合物的燃料灰分接触,将明显地加速金属材料氧化.其腐蚀原理如下:大多数钒化合物都是低熔点物质,由于低熔点钒化合物凝固,钒酸盐将变成复式钒酸盐放出氧,在熔融时则吸收氧.由于这是可逆反应,加快了氧向金属材料表面传输,引起加速腐蚀.即在燃气/氧化膜界面,钒化物吸氧,其反应如下^[3]:



而在氧化膜/金属基体界面上,钒盐变成复式钒盐放出氧,反应式为:



反应式中, m、n、p 皆为整数.

从上述反应过程可看出,钒的腐蚀与气氛中的氧有着非常密切的关系,在含氧的环境中产生明显的腐蚀作用,而在惰性气氛中就不发生腐蚀.钒腐蚀的机理有多种解释,尚无定论^[2].

4 结论

1. 造成材料腐蚀最有害的成份为 S 元素,腐蚀的主要类型是硫腐蚀和氧化.

2. 在腐蚀产物中发现有 F、Cl、V,因此,存在钒腐蚀和卤族元素的腐蚀,该腐蚀的过程是多种类型腐蚀互相影响、共同作用的结果.

参考文献:

- [1] Brian Gleeson. High-Temperature Oxidation-Sulfidation: An Abridged Overview and Application to Alloy Selection for Hot-Gas Filtration[A]. Proceedings from the John Stringer Symposium on High Temperature Corrosion [C]. Indianapolis, IN, ASM International, 2003. 38.
- [2] 齐慧滨,郭英倬,何业东.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.
- [3] 李美栓. 金属的高温腐蚀[J]. 北京:冶金工业出版社, 2001. 304, 406.
- [4] 彭晓, WP Pan, RT Riley. FBC 中含 S 和 Cl 煤燃烧下的碳钢退化研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(3): 125.