

# 碱金属氯化物对金属材料的高温腐蚀特性研究

仝 声<sup>1</sup>,王治宙<sup>2,3</sup>,康亚倩<sup>3</sup>,吕 媛<sup>3</sup>,牛艳青<sup>3</sup>

(1. 中国国电电力发展股份有限公司,北京 100101;2. 中煤科工集团西安研究院有限公司,陕西 西安 710054;

3. 西安交通大学 能源与动力工程学院 动力工程多相流国家重点实验室,陕西 西安 710049)

**摘要:**准东煤及生物质燃料中由于富含碱金属如 Na、K 等元素,在燃烧过程中会产生灰相关问题,易形成烟气侧受热面的积灰结渣以及金属管壁的高温腐蚀,影响金属管束的换热效率和使用安全,严重时会导致爆管,威胁锅炉的正常安全运行。通过模拟烟气气氛对金属材料 15CrMoG 和 T91 进行高温腐蚀试验,并采用 KCl 涂抹方法模拟受热面表面碱金属盐的沉积腐蚀现象,利用 SEM、EDS 和 XRD 等检测方法分析腐蚀产物的形貌与组成,研究金属材料、腐蚀时间和反应温度对碱金属氯化物高温腐蚀的影响。结果表明:金属表面的 KCl 涂层加剧了金属腐蚀,碱金属氯化物可有效加剧对金属材料的高温腐蚀程度。在不同腐蚀时间和反应温度下,金属材料 15CrMoG 的腐蚀增重与腐蚀层厚度均大于 T91,表明 T91 的抗腐蚀性能优于 15CrMoG。随着反应时间的增加,腐蚀增重与腐蚀增厚逐渐增大,而腐蚀速率逐渐降低,在腐蚀时间低于 20 h 时,腐蚀速率较快;处于 20~48 h 时,腐蚀速率明显降低,总体上腐蚀曲线符合抛物线规律。导致腐蚀后期腐蚀速率降低的主要原因是由于碱金属腐蚀会导致形成致密氧化膜覆盖在金属基体表面,对金属有一定的保护作用,减缓了腐蚀的发生。随着反应温度的增加,腐蚀加剧,在温度低于 500 °C 时,腐蚀增重曲线斜率较小,腐蚀速率较低;温度高于 500 °C 时,曲线斜率明显增加,腐蚀速率加快。腐蚀增厚曲线与增重曲线趋势基本一致,腐蚀曲线符合抛物线规律。随着温度的升高,碱金属腐蚀的化学反应速率与温度呈指数关系,温度升高,参加腐蚀反应的活化分子数增多,腐蚀反应速率得以迅速加快。由腐蚀微观形貌图可看到腐蚀前金属基体结构完整,表面较平滑,腐蚀后金属与腐蚀层的接触表面出现凹凸不平的结构,随着腐蚀时间的增加,腐蚀层的厚度逐渐增大。综合分析样品的 SEM-EDS 检测结果可以得到 2 种金属材料腐蚀产物的主要组成元素是 Fe 和 O,结合 XRD 物相峰谱识别分析得到金属材料的腐蚀产物主要以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在。

**关键词:**碱金属;KCl;金属材料;高温腐蚀;模拟烟气

中图分类号:TP028.8;TK229

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2020)01-0077-06

## Studies on high temperature corrosion characteristics of alkali metal chloride to metal materials

TONG Sheng<sup>1</sup>, WANG Zhizhou<sup>2,3</sup>, KANG Yaqian<sup>3</sup>, LYU Yuan<sup>3</sup>, NIU Yanqing<sup>3</sup>

(1. Guodian Power Development Co., Ltd., Beijing 100101, China; 2. Xi'an Research Institute of China Coal Technology & Engineering

Group, Xi'an 710054, China; 3. State Key Laboratory of multiphase flow in Power Engineering School of Energy and Power

Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Due to high content of alkali metals such as Na and K in Zhundong coal and biomass, there will be related problems of ash in the combustion process, and it is easy to slag and deposit on the heating surfaces in the combustion process, resulting in high-temperature corrosion of metal tube, which will affect the heat exchange efficiency and use safety of metal tube bundles. In serious cases, it can lead to tube explosion and threaten the normal and safe operation of the boiler. In this paper, the high-temperature corrosion test under simulated

收稿日期:2019-11-20;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.19112001

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51776161)

作者简介:仝 声(1963—),男,河南南阳人,工程硕士,从事电力安全生产。E-mail:sheng.tong.a@chnenergy.com.cn。通讯

作者:牛艳青,副教授,博士生导师,从事固体燃料清洁燃烧及污染物防治工作。E-mail:yqniu85@mail.xjtu.

edu.cn

引用格式:仝声,王治宙,康亚倩,等.碱金属氯化物对金属材料的高温腐蚀特性研究[J].洁净煤技术,2020,26(1):77-82.

TONG Sheng, WANG Zhizhou, KANG Yaqian, et al. Studies on high temperature corrosion characteristics of alkali metal chloride to metal materials[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(1): 77-82.



移动阅读

flue gas was conducted on metal materials of 15CrMoG and T91 and the deposition corrosion of alkali metal salt on the surface of heating surface was simulated by KCl coating method. The morphology and composition of corrosion products were analyzed by SEM, EDS and XRD, and the effects of metal materials, corrosion time and reaction temperature on the high temperature corrosion of alkali metal chloride were studied. The results show that the KCl coating on the metal surface aggravates the high-temperature corrosion, and the alkali metal chloride can effectively intensify the high-temperature corrosion of the metal materials. Under various corrosion time and reaction temperature, the weight gain and thickness of corrosion layer of metal material 15CrMoG are greater than that of T91, indicating that the corrosion resistance of T91 is greater than that of 15CrMoG. With the increase of reaction time, the weight and thickness of corrosion increase gradually, while the corrosion rate decreases gradually. Compared with the corrosion time between 20–48 h, the corrosion rate is faster when the corrosion time is less than 20 h and the corrosion curve generally conforms to the parabolic law. The main reason for the decrease of corrosion rate in the later stage of corrosion is that high-temperature corrosion will lead to the formation of dense oxide film covering the metal substrate surface, which has a protective effect on the metal and slows down the occurrence of corrosion. With the increase of reaction temperature, the corrosion is intensified. When the temperature is lower than 500 °C, the slope of the curve is smaller and the corrosion rate is lower; when the temperature is higher than 500 °C, the slope of the curve is obviously increased and the corrosion rate is faster. The trend of temperature corrosion thickening curve is basically the same as that of weight increase curve and the corrosion curve is in accordance with parabola law. With the increase of temperature, the chemical reaction rate of alkali metal corrosion has an exponential relationship with the temperature. With the increase of temperature, the number of active molecules participating in the corrosion reaction increase, and the corrosion reaction rate is accelerated rapidly. It can be seen from the corrosion micrograph that before corrosion, the metal matrix structure is complete and the surface is smooth. After corrosion, the contact surface between the metal and the corrosion layer appears uneven structure. With the increase of corrosion time, the thickness of the corrosion layer increases gradually. According to the results of SEM-EDS, the main components of the corrosion products of the two kinds of metal materials are Fe and O. Combined with XRD peak spectrum identification, the corrosion products of the metal materials are mainly in the form of  $Fe_2O_3$ .

**Key words:** metal materials; KCl; alkali metal chloride; high-temperature corrosion; simulated flue gas

## 0 引言

我国的能源结构以固体燃料为主,而固体燃料燃烧过程中产生的与灰相关的问题较为突出。电站锅炉运行过程中由于烟气侧的严重积灰结渣导致的金属管壁高温腐蚀问题亟需解决。准东煤和生物质是我国重要的固体燃料。准东煤具有高挥发分、低灰分等利于燃烧和燃尽的优势,同时价格低廉,得到国内电厂的青睐<sup>[1]</sup>。而生物质是一种具有高挥发分,低含硫量和灰分,零碳排放,分布广泛,储存量大的可再生清洁能源<sup>[2-3]</sup>。但准东煤和生物质都属于高碱金属燃料,在燃烧过程中易产生结渣问题。一方面由于碱金属(如 Na 与 K)易凝结在受热面上并捕获烟气中的飞灰;另一方面碱金属元素的存在造成飞灰熔融温度的降低,熔融的飞灰颗粒易沉积在锅炉管壁上。这两方面原因会导致严重的灰沉积结渣问题。由于沉积在管壁的灰渣含有相当数量的碱金属,随着沉积渣层厚度的增加,管壁温度不断升高,促进管壁的高温腐蚀,严重时甚至会导致爆管,影响电厂的正常安全运行<sup>[4-8]</sup>。高温腐蚀按腐蚀原因可分为三大类:氯化盐腐蚀、硫化腐蚀和硫酸盐腐蚀。由于高碱金属燃料燃烧过程中碱金属元素易与 Cl 元素结合,在随烟气流动过程中凝结在受热面管壁上并与金属表面发生反应,从而引发高温腐

蚀。且生物质中碱金属和 Cl 元素的含量相对较高,因此主要是由氯化盐引起的高温腐蚀。目前生物质燃烧应用中存在的最严重问题之一就是碱金属氯化物导致的高温腐蚀问题<sup>[9-10]</sup>。

关于不同因素对钢材的高温碱金属腐蚀的影响受到了广泛的关注。Ma 等<sup>[11]</sup>研究了 750 °C 条件下气态 KCl 对纯铁、纯 Cr 以及 Fe-Cr 合金的腐蚀机理,结果表明 KCl 会与生成的  $Cr_2O_3$  氧化层反应生成铬酸盐并释放出  $Cl_2$ 。Li 等<sup>[12]</sup>发现 KCl 即使是蒸汽形式,也会显著加快 Fe-Cr 合金的腐蚀速率,腐蚀特性受到 Cr 浓度和合金元素种类的影响。印佳敏等<sup>[13]</sup>使用 TP347H 钢材模拟生物质锅炉烟气对管束的腐蚀,研究发现随着温度的升高腐蚀情况更加严重。在 500 °C 时,氧化膜紧密覆盖在金属基体表面,一定程度上减缓了腐蚀的发生;在 550~600 °C,腐蚀形成的氧化膜和金属基体表面的结合性差,容易剥离,未生成氧化膜的金属基体直接暴露在腐蚀条件中,加速腐蚀。Hansson 等<sup>[14]</sup>在秸秆混煤燃烧中发现,低铁素体钢材料抗腐蚀性最差,如 10CrMo910 和 CrMo44 等;材料的抗腐蚀性随合金元素的增加而变强,常用的合金材料的抗腐蚀性大小为 TP347>T91>12Cr1MoVG>15CrMoG>20G。因此,金属材质的合理选择对锅炉运行的安全性有重要作用。

尽管碱金属元素对于金属的腐蚀机理研究受到了学者的关注与研究,但针对锅炉运行环境的模拟研究较少。目前国内外针对碱金属高温腐蚀机理还没有系统研究,本文在模拟烟气的条件下研究金属材料的种类、腐蚀温度和时间对碱金属腐蚀特性和高温腐蚀机理的影响,为锅炉的安全运行提供理论指导。本文主要考虑碱金属氯化物对金属材料的高温腐蚀特性,采用涂抹 KCl 的方式表征燃料灰在金属表面的沉积。而高碱金属燃料燃烧过程中存在的硫化腐蚀和硫酸盐腐蚀有待进一步研究。

## 1 试 验

### 1.1 试验材料

在电站锅炉中,金属 15CrMoG 通常作为第 1 级过热器的材料,T91 作为第 2、3 级过热器及再热器的材料,因此选取这 2 种在电站锅炉中广泛使用的钢材作为研究碱金属高温腐蚀机理的金属材料,其化学成分见表 1。这 2 种金属材料的微量元素成分及含量具有较大差异,其中金属材料 T91 的 Cr 含量大于 8%,远高于 15CrMoG 的 Cr 含量(小于 1%)。

表 1 试验金属材料主要成分

Table 1 Main components of experimental metals %

成分	T91	15CrMoG
C	0.08~0.12	0.120~0.188
S	≤0.020	≤0.035
Cr	8.00~9.50	0.80~1.00
Mn	0.30~0.60	0.40~0.70
P	≤0.200	≤0.035
Si	0.02~0.50	0.17~0.37
V	0.18~0.25	—
Mo	0.85~1.05	0.40~0.55
Ni	≤0.40	—

### 1.2 试验方法

首先,将金属材料切割为 10 mm×10 mm×3 mm 的金属薄片试样,并选用不同规格砂纸对金属试样进行打磨抛光,直至金属表面平整圆滑;其次,分别用丙酮去除金属表面油膜,无水乙醇溶液对金属片进行清洗,用滤纸擦干表面溶液后,将金属片放入恒温干燥箱内干燥 40 min。最后对金属试样进行称重及尺寸测量后,放入干燥皿中备用。

选取研磨细度为 63~100 μm 的 KCl 为试验用碱金属盐,在金属试样表面涂抹均匀后再次称重,同时设置不涂抹 KCl 的金属试样为空白对照组。利用卧式管式炉模拟过热器区域的环境温度,试验时将试样置于自制方舟上,推入卧式管式炉中恒温加热。

炉内采用体积分数 12% 的 CO<sub>2</sub>、6% 的 O<sub>2</sub>、500×10<sup>-6</sup> HCl、500×10<sup>-6</sup> SO<sub>2</sub>,以及作为平衡气的 N<sub>2</sub>组成的混合气体模拟锅炉燃烧时的烟气成分,总气流量为 500 mL/min。

随着超临界、超超临界机组锅炉技术的发展,主蒸汽温度的不断提高,未来主蒸汽温度可能达到 700 ℃,再热器和过热器等高温受热面温度可能达到 750 ℃。为了全面探究反应温度对金属腐蚀的影响,将试验温度由低到高依次设置为 300、400、500、600 和 700 ℃,腐蚀时间设定为 2、6、12、24 h 和 48 h。

腐蚀结束后,采用 Sartorius 微量天平称重(精度百万分之一),根据腐蚀前后金属试样的质量变化来表征腐蚀速率并绘制腐蚀增重曲线,见式(1)。为了观察腐蚀表面微观形态变化,以及测定腐蚀产物的厚度,采用 SEM 扫描电子显微镜结合 EDS 对腐蚀产物表面形态进行分析。每组工况选取一个试样进行环氧树脂固定并对其打磨抛光,利用 SEM 观察试样剖面的腐蚀形貌并测量腐蚀厚度计算腐蚀增厚 ΔH 并绘制其随腐蚀时间及温度的变化曲线。通过 EDS 能谱仪对腐蚀产物的元素组成进行分析;利用 X 射线衍射仪(XRD)对腐蚀产物的物相组成进行表征研究。

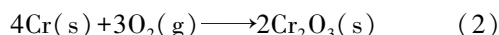
$$\Delta G = \frac{m_1 - m_2}{S} \quad (1)$$

式中,ΔG 为单位面积质量的增加,mg/cm<sup>2</sup>;m<sub>1</sub>为腐蚀后金属试样的质量,g;m<sub>2</sub>为腐蚀前金属试样的质量,g;S 为金属试样的上表面表面积,cm<sup>2</sup>。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 反应时间对碱金属腐蚀的影响

不同反应时间下表面未涂抹 KCl 的 15CrMoG 在 400 ℃ 的腐蚀曲线及腐蚀后试样形貌如图 1 所示。总体来说,随反应时间的增加,腐蚀增重的质量及腐蚀厚度不断增大。15CrMoG 的腐蚀曲线遵循抛物线的上升规律。在腐蚀时间低于 20 h 时,腐蚀速率较快;处于 20~48 h 时,腐蚀速率明显降低。这是由于 15CrMoG 中含有一定量的 Cr 元素,试验中 Cr 元素会向基体表面迁移,在金属表面形成致密的氧化膜 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(式(2)),阻止了腐蚀的进一步发生,所以在腐蚀后期腐蚀速率有一定的减缓。



由腐蚀增厚曲线可知,0~20 h 时,腐蚀速率较慢,20~48 h 时,腐蚀速率明显上升。与腐蚀增重曲线的斜率变化存在差异的原因主要是:在腐蚀早期,

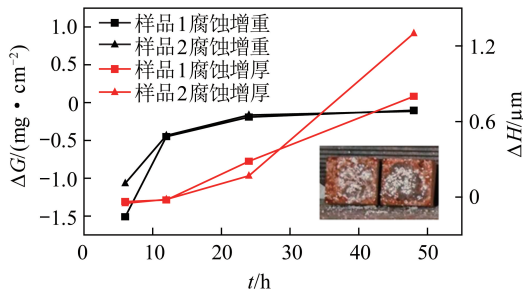


图1 未涂抹KCl的15CrMoG在400℃腐蚀曲线及腐蚀试样样貌示意

Fig.1 Corrosion kinetics curve and sample appearance of 15CrMoG without KCl at 400 °C

单位面积的腐蚀质量增加较少,因而造成早期厚度变化不明显;而在腐蚀后期,腐蚀厚度明显增加,并出现分层及腐蚀层脱落等现象,而分层和脱离基体等都会造成腐蚀厚度的快速增加。

不同时间下表面涂抹KCl的金属材料在700℃的腐蚀曲线如图2所示。可知反应前期腐蚀速率较快,曲线斜率较大,随着反应时间的增加,腐蚀增重越来越大,但腐蚀速率逐渐降低。整体上来看,腐蚀曲线呈现抛物线趋势。这主要是由于碱金属腐蚀形成致密氧化膜覆盖在金属基体表面,对金属有一定的保护作用,减缓了腐蚀的发生。此外,腐蚀增厚曲线的趋势与腐蚀增重曲线的趋势大致相同。反应初期的腐蚀增厚曲线斜率变化不大,表明这段时间腐蚀速率基本保持不变。随着反应时间的增加,曲线斜率明显减小,表明腐蚀速率的降低,其腐蚀过程基本遵循抛物线规律<sup>[15]</sup>。

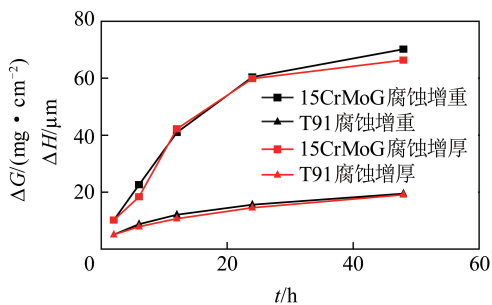
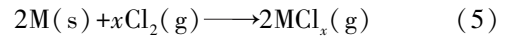
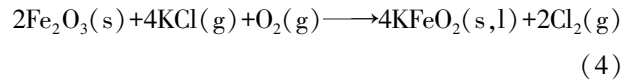
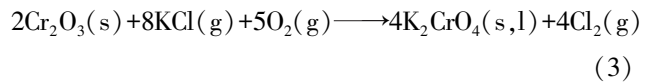


图2 涂抹KCl的金属材料在700℃腐蚀曲线  
Fig.2 Corrosion curve of metals with KCl at 700 °C

对比图1和图2可以发现,虽然反应温度有差异,但涂抹KCl金属材料在同一反应时间的腐蚀增重远大于未涂抹KCl金属材料的腐蚀增重,KCl对于金属腐蚀有较大的促进作用。造成上述趋势的原因是:在腐蚀初期,金属基体与O<sub>2</sub>反应在金属表面形成一层致密的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜(式(2)),阻止金属基体受到进一步的腐蚀。而由于KCl的存在,与金属氧化物Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>反应生成Cl<sub>2</sub>(式(3)和(4)),

透过腐蚀层的孔隙进入基体表面,并与金属基体反应生成金属氯化物(式(5)),以气态形式通过沉积层释放。随着金属氯化物的挥发,金属的腐蚀速率呈现减缓趋势,但总体腐蚀质量增加。



式中,M为金属材料中的Fe、Cr、Ni等。

## 2.2 反应温度对碱金属腐蚀的影响

温度是影响金属试样碱金属腐蚀的重要因素,研究表明当蒸汽温度高于450℃时,过热器受热面管壁会发生较严重的腐蚀,而当蒸汽温度在450℃以下时,发生的腐蚀比较轻微<sup>[16-17]</sup>。表面涂抹KCl的金属材料在反应时间6h的腐蚀曲线如图3所示。可知温度低于500℃时,腐蚀增重曲线斜率较小,腐蚀速率较低;温度高于500℃时,曲线斜率明显增加,腐蚀速率加快。腐蚀增厚曲线的趋势与腐蚀增重曲线趋势大致相同。这主要是由于温度高于500℃时,晶间渗透腐蚀加强,晶界碳含量越高,加强的效果越显著。同时随着温度的升高,腐蚀增重曲线呈现指数增长趋势,即碱金属腐蚀的化学反应速率与温度呈指数关系,温度升高,参加腐蚀反应的活化分子数增多,腐蚀反应速率得以迅速加快。

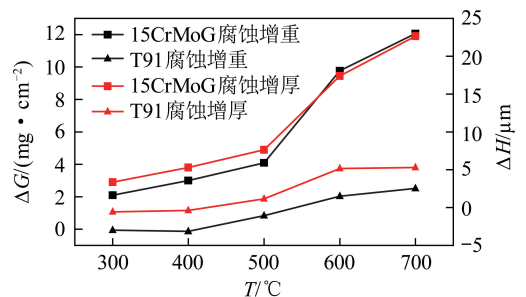


图3 涂抹KCl金属材料在6h的腐蚀曲线  
Fig.3 Corrosion curve of metals with KCl at 6 h

在不同的反应时间和反应温度下,金属材料15CrMoG的腐蚀增重与腐蚀层厚度均大于T91,即金属材料T91的抗腐蚀能力比15CrMoG强。2种金属材料抗腐蚀性能存在差异的原因主要是Cr、Mo和Ni等微量元素的含量不同。由表1可知,15CrMoG的Cr元素含量远低于T91。在氧化性气氛下,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的生成自由能较低,优先生成Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜,提高金属材料的抗腐蚀性。因此,Cr元素含量是造成2种金属材料抗腐蚀性能差异的主要原因。

## 2.3 腐蚀样品分析

### 2.3.1 截面形貌分析

涂抹 KCl 工况下, 600 °C 时 15CrMoG 和 T91 在不同反应时间的腐蚀微观形貌图如图 4、5 所示。可知 15CrMoG 在腐蚀前金属基体结构完整, 表面较平滑, 腐蚀后金属与腐蚀层的接触表面出现凹凸不平的结构, 随着腐蚀时间的增加, 腐蚀层的厚度逐渐增大。同时发现腐蚀产物表面有裂缝出现, 呈现疏松多孔的状态。主要原因可能是, 在氧化腐蚀过程中不断有  $\text{Cl}_2$  生成,  $\text{Cl}_2$  会穿过金属氧化物表面的空隙和裂缝对金属基体进一步腐蚀, 与金属合金反应生成金属氯化物(式(5))。由于金属表面氧气浓度往往较高, 在这种环境下, 金属氯化物可以与氧气反应生成金属氧化物(式(6)和(7))。出现这种金属腐蚀形式, 往往金属表面的腐蚀层比较疏松, 不能阻止金属内部的进一步腐蚀, 腐蚀现象比较严重。反应后产生的  $\text{Cl}_2$  会回到基体内部继续促进腐蚀反应, 呈现循环状态,  $\text{Cl}_2$  在循环反应中相当于催化剂, 本身不会产生损耗。因此, 只要有少量的  $\text{Cl}_2$  存在就能发生剧烈的腐蚀反应。

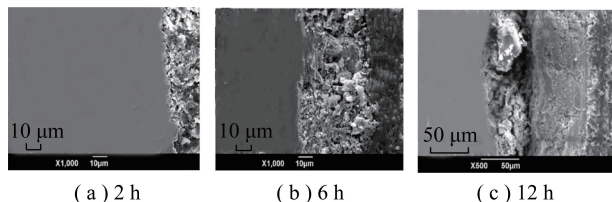
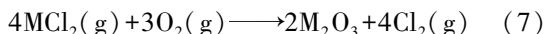
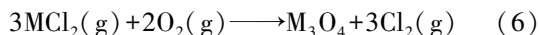


图 4 15CrMoG 在 600 °C 时的微观腐蚀形貌  
Fig.4 Corrosion morphology of 15CrMoG at 600 °C

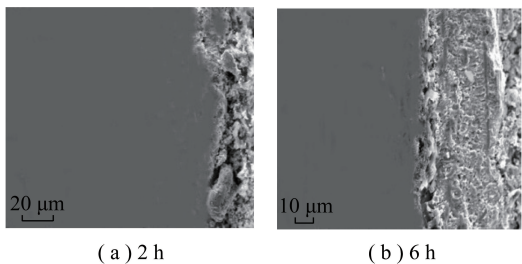


图 5 T91 在 600 °C 时的腐蚀微观形貌  
Fig.5 Corrosion microtopography of T91 at 600 °C

在相同反应时间内, 15CrMoG 的腐蚀层厚度大于 T91, 说明 15CrMoG 的腐蚀情况更为严重, 发生的腐蚀反应更为剧烈。由此得出材料的抗腐蚀性 T91 > 15CrMoG, 与腐蚀增重/增厚曲线结论相同, 金属材料的抗腐蚀性能与所含微量元素 Cr 等的腐蚀保护作用有关。

### 2.3.2 腐蚀产物物相的分析

3 种不同反应样品经 EDS 检测后计算得出的主要元素质量占比见表 2。样品 a 为 T91 在 400 °C 下反应 6 h; 样品 b 为 T91 在 600 °C 下反应 24 h; 样品 c 为 15CrMoG 在 700 °C 下反应 12 h。由表 2 可知, 腐蚀层元素主要以 Fe 和 O 为主, 还有少量的 Cr, 说明腐蚀膜的主要成分是 Fe 的氧化物及 Cr 的氧化物。

表 2 腐蚀氧化膜主要元素的质量占比

Table 2 Mass proportion of the main elements in corrosion oxidation film

样品	质量分数/%					
	O	S	Cl	K	Cr	Fe
a	26.43	—	3.38	0.98	0.31	68.45
b	23.59	—	—	0.27	0.36	75.78
c	33.81	—	1.11	0.31	13.23	49.84

另取 3 组不同样品进行 XRD 分析, 如图 6 所示。可知 3 种样品的出峰位置及线型大致相同, 可认为金属腐蚀氧化膜所含物质基本相同。根据 EDS 的分析结果, 组成金属腐蚀氧化膜的物质主要是 Fe 的氧化物, 同时  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  衍射峰图谱与样品的衍射峰的位置基本吻合, 因此可认为金属腐蚀氧化膜以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的形式为主。

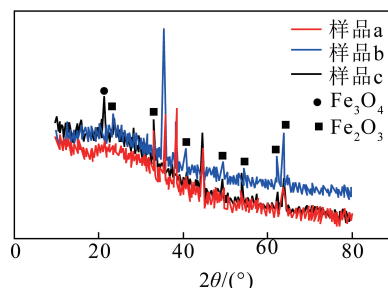


图 6 XRD 物相分析

Fig.6 XRD phase analysis diagram

## 3 结 论

针对锅炉燃烧过程中普遍存在的硫化腐蚀、硫酸盐腐蚀和氯化盐腐蚀, 本文在模拟锅炉烟气气氛下, 利用 KCl 涂抹方法模拟高碱金属燃料灰的沉积腐蚀, 对金属材料 15CrMoG 和 T91 进行高温腐蚀试验。研究了金属材料、反应温度及反应时间等对碱金属氯化物腐蚀的影响。

1) 金属材料 T91 的抗腐蚀性能高于 15CrMoG。T91 中 Cr 元素含量远大于 15CrMoG, 造成了 2 种材料抗腐蚀性能的差异。

2) 腐蚀初期腐蚀速率较快, 随反应时间的延

长,腐蚀速率下降,腐蚀形成的氧化膜对金属有一定的保护作用,延缓了腐蚀反应速率。但当KCl附着在金属表面后,氧化腐蚀过程中会生成Cl<sub>2</sub>穿过氧化膜表面的空隙和裂缝,与金属基体发生反应,造成进一步腐蚀。

3) 腐蚀反应速率和温度呈现指数关系。温度低于500℃时,腐蚀速率较低;温度高于500℃时,腐蚀速率明显加快。腐蚀增厚曲线的趋势与腐蚀加重曲线趋势大致相同。

4) 金属材料15CrMoG和T91在试验温度下腐蚀氧化膜的主要成分是Fe和O,还有少量的Cr。结合XRD物相分析结果,认为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是腐蚀氧化膜的主要物质。

### 参考文献 (References):

- [1] WEI B, WANG X., TAN H, et al. Effect of siliconealuminum additives on ash fusion and ash mineral conversion of Xinjiang high-sodium coal [J]. *Fuel*, 2016, 181: 1224-1229.
- [2] 马孝琴. 秸秆燃烧过程中碱金属问题研究的新进展 [J]. *水利电力机械*, 2006, 28(12): 28-34.  
MA Xiaojin. The new development on the study of problems with alkali metals during straw combustion [J]. *Water Conservancy & Electric Power Machinery*, 2006, 28(12): 28-34.
- [3] KHAN A A, JONG W D, JANSSENS P J, et al. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies [J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(1): 21-50.
- [4] 武岳, 王永征, 栗秀娟, 等. 生物质混煤燃烧锅炉过热器受热面金属氯腐蚀特性 [J]. *动力工程学报*, 2014, 34(9): 690-695.  
WU Yue, WANG Yongzheng, LI xiujuan, et al. Chlorine corrosion characteristic of boiler heating surface due to co-firing of biomass and coal [J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2014, 34(9): 690-695.
- [5] AHO M, PAAKKINEN K, TAIPALE R, et al. Quality of deposits during grate combustion of corn stover and wood chip blends [J]. *Fuel*, 2013, 104(2): 476-487.
- [6] ZHANG L, XU C, CHAMPAGNE P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass [J]. *Energy Conversion & Management*, 2010, 51(5): 969-982.
- [7] YU C, QIN J, NIE H, et al. Experimental research on agglomeration in straw-fired fluidized beds [J]. *Applied Energy*, 2011, 88(12): 4534-4543.
- [8] 张锋, 宋立斌, 严俊山, 等. W火焰锅炉高温腐蚀问题分析及调整策略 [J]. *洁净煤技术*, 2016, 22(5): 41-47.  
ZHANG Feng, SONG Libin, YAN Junshan, et al. Solutions to sulfide high temperature corrosion problem in W flame boiler [J]. *Clean Coal Technology*, 2016, 22(5): 41-47.
- [9] 骆仲泱, 陈晨, 余春江. 生物质直燃发电锅炉受热面沉积和高温腐蚀研究进展 [J]. *燃烧科学与技术*, 2014, 20(3): 189-198.  
LUO Zhongyang, CHEN chen, YU Chunjiang. Review of deposition and high-temperature corrosion in biomass-fired boilers [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2014, 20(3): 189-198.
- [10] 张艳平, 金保升. 生物质热化学转化过程中碱金属问题的相关研究 [J]. *能源研究与利用*, 2007(3): 27-31.  
ZHANG Yanping, JIN Baosheng. Study on alkali metals in thermochemical conversion of biomass [J]. *Energy Research & Utilization*, 2007(3): 27-31.
- [11] MA H T, ZHOU C H, WANG L. High temperature corrosion of pure Fe, Cr and Fe - Cr binary alloys in O<sub>2</sub> containing trace KCl vapour at 750 °C [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(8): 1861-1867.
- [12] LI Y S, NIU Y, SPIEGEL M. High temperature interaction of Al/Si-modified Fe-Cr alloys with KCl [J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(4): 1799-1815.
- [13] 印佳敏, 吴占松. TP347H在生物质锅炉过热器气相条件下的腐蚀特性(I) [J]. *热力发电*, 2009, 38(7): 27-31, 35.  
YIN Jiamin, WU Zhansong. Corrosive characters of Tp347h steel in superheater's atmosphere of biomass-burned boiler [J]. *Thermal Power Generation*, 2009, 38(7): 27-31, 35.
- [14] HANSSON A N, KORCAKOVA L, HALD J, et al. Long term steam oxidation of TP 347H FG in power plants [J]. *Materials at High Temperatures*, 2005, 22(3/4): 263-267.
- [15] 潘葱英. 垃圾焚烧炉内过热器区 HCl 高温腐蚀研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2004.  
Pan Congying. Study on HCl high temperature corrosion in superheater area of MSW incinerator [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004.
- [16] MONTGOMERY M, VILHELMSSEN T, JENSEN S A. Potential high temperature corrosion problems due to co-firing of biomass and fossil fuels [J]. *Materials and Corrosion*, 2008, 59(10): 783-793.
- [17] 徐洪, 熊小鹤, 刘兴, 等. 电站锅炉水冷壁高温腐蚀成因与对策研究 [J]. *洁净煤技术*, 2019, 25(2): 144-148.  
XU Hong, XIONG Xiaohe, LIU xing, et al. Study on high temperature corrosion products composition of water wall tube in a utility boiler and assessment of reconstruction [J]. *Clean Coal Technology*, 2019, 25(2): 144-148.