

<https://doi.org/10.3176/oil.2002.1.02>

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОРРОЗИЯ МАРТЕНСИТНЫХ И АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ ПОД НАТРУБНЫМИ ОТЛОЖЕНИЯМИ СЛАНЦЕВОЙ ЗОЛЫ HIGH-TEMPERATURE CORROSION OF MARTENSITIC AND AUSTENITIC STEELS UNDER ON-TUBE OIL SHALE ASH DEPOSITS

**Х. И. ТАЛЛЕРМО
И. А. КЛЕВЦОВ**

Институт теплотехники
Таллиннского технического
университета (ИТ ТТУ)
ул. Копли 116, Таллинн
11712, Эстония

**H. TALLERMO
I. KLEVTSOV**

Thermal Engineering Department
of Tallinn Technical University
(TED TTU)
116 Kopli St., Tallinn
11712, Estonia

Superheater surfaces in oil shale steam boilers, constructed from pearlitic or austenitic steels, are subject to intensive corrosion, primarily due to the presence of chlorine in external deposits. The applicability of martensitic steels ЭИ-756, X10CrMoVNb9-1 and X20CrMoV12-1 for superheaters has been examined, and empirical equations for prediction of steel corrosion depth have been developed for the operational temperature range. An abnormal dependence of corrosion depth of martensitic steels on temperature is revealed, namely that corrosion in the presence of oil shale fly ash is more intensive at 580 °C than at 620 °C. On the basis of laboratory testing it was found that steel X10CrMoVNb9-1 is highly suitable for superheaters of boilers firing fossil fuels containing alkaline metals and chlorine.

Базу эстонской энергетики составляют две пылесланцевые электростанции (ЭС), Балтийская и Эстонская, которые вырабатывают около 92 % электроэнергии, потребляемой в Эстонской Республике. На Балтийской ЭС, построенной в 1959-66 гг., было установлено восемнадцать котлов ТП-17 (паропроизводительность 52,8 кг/с, давление свежего пара 10 МПа, температура 515 °С), восемь котлов ТП-67 (соответственно 77,8 кг/с, 14 МПа и 515 °С), шесть турбин К-100-90, четыре турбины К-200-130 и две теплофикационные турбины Т-100-90 с общей установленной мощностью 1435 МВт. К 01.01.2002 г. отпущено

262 ТВт·ч электроэнергии и 45,2 ТВт·ч тепла. Эстонская ЭС, сооружённая в 1969-73 гг., имеет блочную компоновку и оборудована котлами ТП-101 (178 кг/с, 13,2 МПа, 520 °С) и турбинами К-200-130. Общая установленная мощность в 1973 г. составляла 1610 МВт. К 01.01.2002 г. выработано 234,5 ТВт·ч электроэнергии.

Из-за малой калорийности (~8,4 МДж/кг) и больших зольности (до 45 %) и влажности (около 12 %) эстонские сланцы создают при сжигании особые проблемы, связанные с пылеприготовлением, золоудалением и очисткой поверхностей нагрева. Содержащиеся в сланце щелочи, хлор и сера интенсифицируют высокотемпературную коррозию труб поверхностей нагрева котлов, а периодическая очистка поверхностей нагрева от золовых отложений ещё больше ускоряет процесс коррозии [1]. Это обуславливает необходимость частых ремонтов пароперегревателя. Так, у котла ТП-67 или ТП-101 после каждых трёх лет работы приходится заменять 2500–3300 участков труб пароперегревателя, в том числе около 600 участков аустенитных труб. До настоящего времени лабораторные и промышленные исследования коррозионной стойкости сталей не выявили марок, которые во всех отношениях подходили бы для изготовления пароперегревателей, то есть обеспечивали бы длительную коррозионную стойкость в присутствии агрессивных золовых отложений и имели хорошую ремонтно-пригодность без чрезмерных капитальных затрат.

С этой целью было решено исследовать мартенситные стали, которые при повышенных температурах характеризуются достаточно высокими механическими показателями; при этом основным параметром оценки стали была выбрана коррозионная стойкость. Даже в худшем случае, а именно при одинаковой интенсивности коррозии аустенитных и мартенситных сталей, мартенсит может оказаться предпочтительней благодаря более низкой стоимости ремонта.

С открытием для нас западного рынка у предприятия *Eesti Energia AS* появилась возможность покупать трубы, изготовленные в соответствии с DIN 17175. Тогда же в ИТ ТТУ были начаты исследования коррозионной стойкости таких сталей, как 13CrMo 4 4, 10CrMo 9 10, X10CrMoVNb9-1, X20CrMoV12-1, X8CrNiMo 16 13 и X8CrNiMoNb 16, под влиянием летучей золы, образующейся при пылевидном сжигании сланца. Аналогичное изучение российского мартенсита ЭИ-756 было проведено в нашем институте уже в 70-е годы прошлого века.

Лабораторные коррозионные испытания сталей проводились в соответствии со стандартной методикой [2, 3]. Исходные материалы имели сертификаты заводов-изготовителей. Содержание легирующих элементов в немецких сталях было проверено фирмой O/Ü *Analter* спектральным анализом на приборе SPECTROLAB-5M, в российской – химическим анализом в лаборатории ИТ ТТУ (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав сталей*, %
Table 1. Chemical Composition of Steels*, %

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	P	S	Nb
X10CrMoVNb9-1										
1	0.08-0.12	0.2-0.5	0.3-0.6	8-9.5	max 0.4	0.85-1.05	0.18-0.25	0.02	0.01	0.06-0.1
4	0.076	0.66	0.31	7.2	0.34	0.88	0.22	0.02	9·10 ⁻⁴	0.08
X20CrMoV12-1										
2	0.17-0.12	≤0.5	≤1.0	10-12.5	0.3-0.8	0.8-1.2	0.25-0.35	≤0.03	≤0.03	-
4	0.193	0.34	0.4	10.4	0.89	0.84	0.25	0.041	0.003	-
ЭИ-756										
3	0.11	0.33	0.56	11.2	0.12	0.7	0.22	0.018	0.018	-
4	0.14	0.24	0.71	10.8	0.27	0.75	0.49	0.021	0.017	-

* 1 – согласно VdTÜV, sheet 511/2; 2 – согласно DIN 17 175;

3 – согласно сертификату завода-изготовителя; 4 – фактический.

* 1 – according to VdTÜV, sheet 511/2; 2 – according to DIN 17 175;

3 – according to manufacture certificate; 4 – actual.

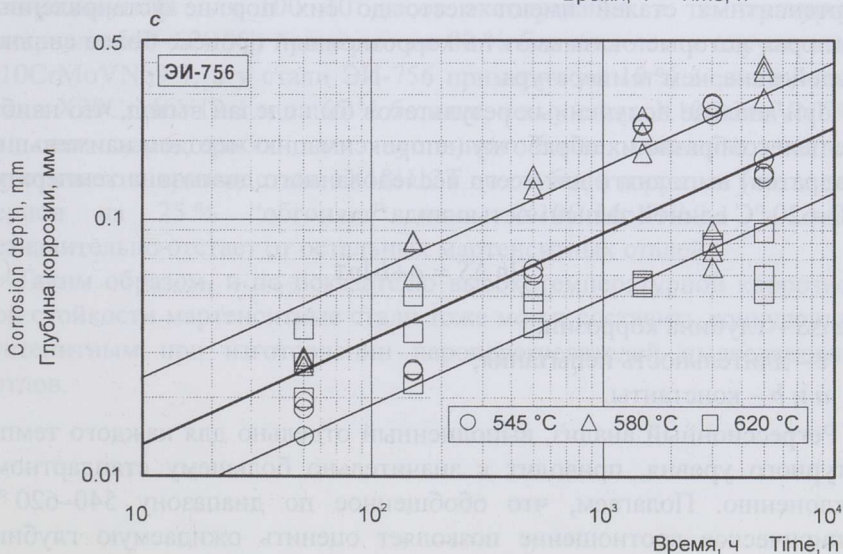
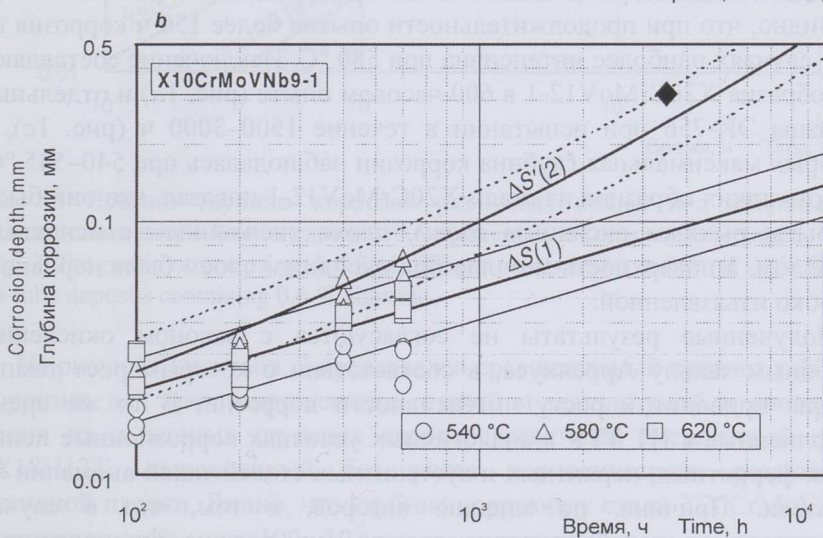
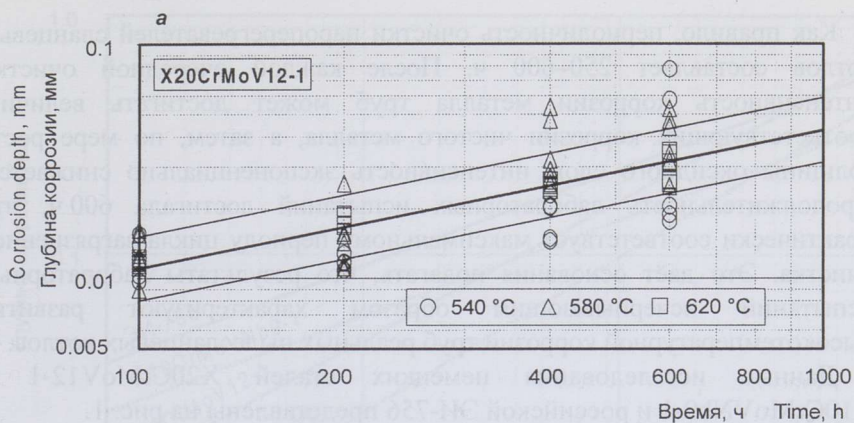
Испытуемые образцы – пластинки размером $3 \times 10 \times 40$ мм – помещали в электрические трубчатые печи, где с точностью ± 2 °С поддерживались температуры 540, 580 и 620 °С. Образцы были покрыты обмазкой, приготовленной на спиртовой основе из летучей золы с 0,6-процентным содержанием хлора (в случае водной основы зола теряет активность). Каждые десять часов обмазку обновляли, чтобы поддерживать постоянную концентрацию коррозионно-активных элементов. В ходе опыта образцы омывались со скоростью 0,15–0,18 м/с продуктами сгорания природного газа, содержащими ~4 % O_2 и ~10 % CO_2 .

В лабораторных испытаниях глубину коррозии определяли по потере массы образцов, в промышленных – измеряя толщину стенки испытуемой трубы-вставки в четырех сечениях. Потерю массы определяли взвешиванием образцов после удаления продуктов коррозии, которое выполнялось электрохимическим методом при температуре ниже 400 °С, электролит – смесь кальцинированной соды и каустика (3 : 2). Надёжность метода удаления продуктов коррозии проверяли повторной обработкой ряда контрольных образцов: изменение их массы не выходило за пределы погрешности взвешивания, равной $\pm 0,1$ мг.

→

Рис. 1. Кинетическая диаграмма коррозионной стойкости сталей X20CrMoV12-1 (a), X10CrMoVNb9-1 (b) и ЭИ-756 (c) в среде продуктов сгорания газа под обмазкой из летучей золы сланца с 0,6-процентным содержанием хлора. Средние прямые соответствуют прогнозу глубины коррозии в температурном диапазоне 540–620 °С по Уравнению (1), верхняя и нижняя характеризуют разброс данных на величину стандартного отклонения. На рис. 1b: чёрный ромб – результат промышленных испытаний; прогноз коррозии стали X10CrMoVNb9-1 в условиях периодического разрушения оксидной пленки ΔS по Уравнению (2) при $\xi B = 0,35$ и $\tau_0 = 240$ ч приведен в виде коридора, образованного средней кривой, сопровождаемой двумя штриховыми линиями, соответствующими стандартному отклонению прогноза ΔS

Fig. 1. Experimental data and regression of corrosion depth of steels X20CrMoV12-1 (a), X10CrMoVNb9-1 (b) and ЭИ-756 (c) subjected to oil shale fly ash containing 0.6 % chlorine. Central straight lines represent corrosion depth prognosis in temperature interval 540–620 °С according to Equation (1), upper and lower lines show its standard deviation; black rhomb shows corrosion depth in industrial test; upper curve accompanied by two dashed curves shows corrosion depth prediction under cyclic oxide layer removal (Equation (2), $\tau_0 = 240$ h, $\xi B = 0.35$) and its standard deviation.



Как правило, периодичность очистки пароперегревателей сланцевых котлов составляет 250–600 ч. После каждой очередной очистки интенсивность коррозии металла труб может достигать величин, соответствующих коррозии чистого металла, а затем, по мере роста толщины оксидного слоя, интенсивность экспоненциально снижается. Продолжительность лабораторных испытаний достигала 600 ч, что практически соответствует максимальному периоду цикла загрязнение–очистка. Это даёт основания полагать, что результаты лабораторных испытаний исчерпывающим образом характеризуют развитие высокотемпературной коррозии труб реальных пылесланцевых котлов.

Данные исследования немецких сталей X20CrMoV12-1 и X10CrMoVNb9-1 и российской ЭИ-756 представлены на рис. 1.

Видно, что при продолжительности опытов более 150 ч коррозия во всех случаях наиболее интенсивна при 580 °С. Исключение составляют два образца X20CrMoV12-1 в 600-часовом опыте (рис. 1а) и отдельные образцы ЭИ-756 при испытании в течение 1500–3000 ч (рис. 1с), у которых максимальная глубина коррозии наблюдалась при 540–545 °С. Осмотр таких образцов из стали X20CrMoV12-1 показал, что они были покрыты рыхлым оксидным слоем, плохо сцепленным с основным металлом, а поверхность металла под оксидным слоем была неровной, глубоко изъязвленной.

Полученные результаты не согласуются с законом окисления, подобным закону Аррениуса, в соответствии с которым рост температуры приводит к росту интенсивности коррозии. В то же время выполненные в ИТ ТТУ в аналогичных условиях коррозионные испытания ферритных, перлитных и аустенитных сталей такой аномалии не показали. Причина, по мнению авторов, в том, что в случае мартенситных сталей имеют место до сих пор не установленные факторы, которые оказывают на коррозионный процесс более сильное воздействие, чем температура.

При анализе полученных результатов был сделан вывод, что наиболее целесообразно их обработку (аппроксимацию методом наименьших квадратов) выполнять для всего исследованного диапазона температур 540–620 °С единой зависимостью вида

$$\ln \Delta S = a + b \ln \tau \quad (1)$$

где ΔS – глубина коррозии;

τ – длительность испытания;

a и b – константы.

Регрессионный анализ, выполненный отдельно для каждого температурного уровня, приводит к значительно большему стандартному отклонению. Полагаем, что обобщенное по диапазону 540–620 °С эмпирическое соотношение позволяет оценить ожидаемую глубину коррозии таких сталей наиболее достоверно.

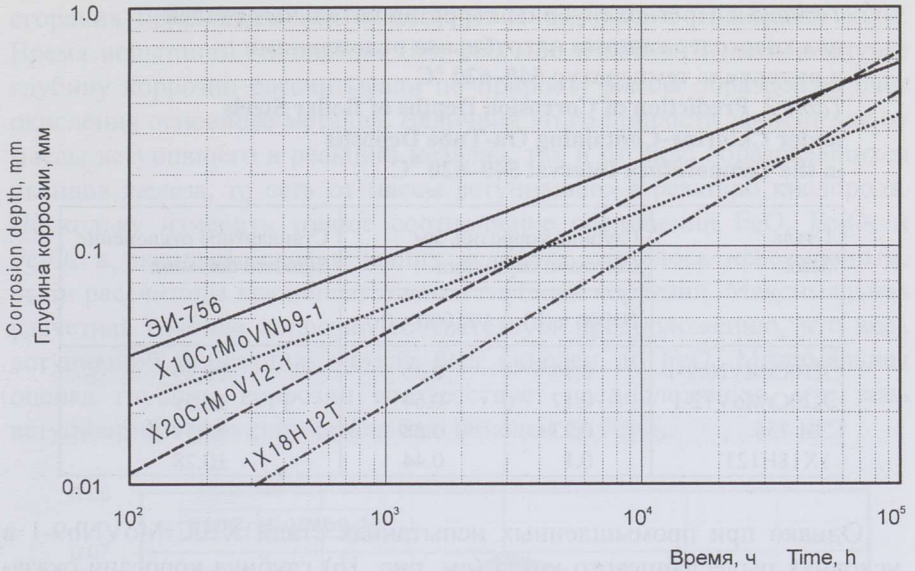


Рис. 2. Прогноз глубины коррозии различных сталей под стабильными отложениями летучей золы сланца с 0,6-процентным содержанием хлора

Fig. 2. Prognosis of corrosion depth of different steels under stable oil shale fly ash on-tube deposits containing 0.6 % chlorine

На рисунке 2 и в табл. 2 представлен сравнительный прогноз глубины коррозии для трех мартенситных сталей и используемой в настоящее время на выходных ступенях пароперегревателей аустенитной стали 1X18H12T, выполненный без учета периодического разрушения оксидной пленки. Видно, что глубина коррозии у стали X20CrMoV12-1, прогнозируемая для $100 \cdot 10^3$ часов эксплуатации в температурном интервале 540–620 °С, примерно на 80 % больше, чем в случае стали X10CrMoVNb9-1, а у стали ЭИ-756 примерно на 10 % меньше, чем у стали X20CrMoV12-1 и на 65 % больше, чем у стали X10CrMoVNb9-1. За счет характерного для аустенита более сильного наклона кинетических кривых сталь 1X18H12T по глубине коррозии уже за этот период на 25 % “обгоняет” сталь X10CrMoVNb9-1 и лишь незначительно отстает от остальных мартенситных сталей.

Таким образом, и по показателю высокотемпературной коррозионной стойкости мартенситные стали тоже могут составить конкуренцию аустенитным при изготовлении пароперегревателей пылесланцевых котлов.

Таблица 2. Прогноз глубины коррозии котельных сталей под хлорсодержащими натрубными отложениями в интервале температур 540–620 °С

Table 2. Prediction of Corrosion Depths of Boiler Steels under Chlorine-Containing On-Tube Deposits in the Temperature Interval 540–620 °C

Сталь Steel	Глубина коррозии, мм Corrosion depth, mm		Стандартное отклонение Standard deviation
	10 000 ч (h)	100 000 ч (h)	
X10CrMVNb9-1	0.14	0.36	±0.29
X20CrMoV12-1	0.17	0.64	±0.31
ЭИ-756	0.23	0.58	±0.59
1X18H12T	0.1	0.44	±0.28

Однако при промышленных испытаниях стали X10CrMoVNb9-1 в условиях пылесланцевого котла (см. рис. 1b) глубина коррозии оказалась примерно в три раза больше прогнозируемой на базе лабораторных экспериментов. Скорее всего, это расхождение обуславливает большая (по сравнению с имеющей место в лабораторных экспериментах) концентрация хлора в натрубных отложениях. Ускоряющим фактором могло служить и периодическое удаление натрубных отложений и оксидного слоя, вызванное воздействием на пароперегревательные поверхности обдувочных аппаратов. Для этих условий принято рассчитывать глубину коррозии $\Delta S'$ по уравнению вида [1]:

$$\Delta S' = \Delta S \cdot [1 - \xi + \xi \cdot B \cdot (\tau / \tau_0)^{1-b}] \quad (2)$$

где ΔS – прогноз глубины коррозии под стабильными отложениями;

$\xi \cdot B$ – комплексный коэффициент, характеризующий влияние на коррозию периодического разрушения оксидной пленки;

τ_0 – период между очистками.

Видно, что в коридор прогноза коррозии при циклическом удалении оксидного слоя данные промышленных испытаний укладываются очень хорошо. Таким образом, именно периодическое разрушение оксидной пленки можно считать главной причиной ускоренной коррозии, показанной сталью X10CrMoVNb9-1 в пылесланцевом котле.

Наиболее вероятной причиной аномальной зависимости глубины коррозии мартенситных сталей от температуры является, по мнению авторов, обусловленное температурой изменение (в присутствии натрубных отложений летучей сланцевой золы) структуры и защитных свойств оксидного слоя.

Для проверки данной гипотезы были проведены лабораторные коррозионные испытания образцов тех же сталей в среде продуктов

сгорания природного газа в отсутствие отложений сланцевой золы. Время испытаний составляло 100, 200, 400 и 600 ч. В данном случае глубину коррозии рассчитывали по приросту массы образцов за счёт окисления основного металла. Величина этого прироста зависит как от массы вступившего в реакцию металла, так и от вида образовавшихся оксидов железа, то есть от массы вступившего в реакцию кислорода. Поскольку измерить точное соотношение соединений FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 в оксидном слое в наших условиях оказалось невозможным, были рассчитаны граничные оценки глубины коррозии. Максимальная расчетная глубина коррозии соответствует предположению, что весь вступивший в реакцию металл был окислен до FeO . Минимальная оценка глубины коррозии соответствует предположению, что весь вступивший в реакцию металл был окислен до Fe_2O_3 .

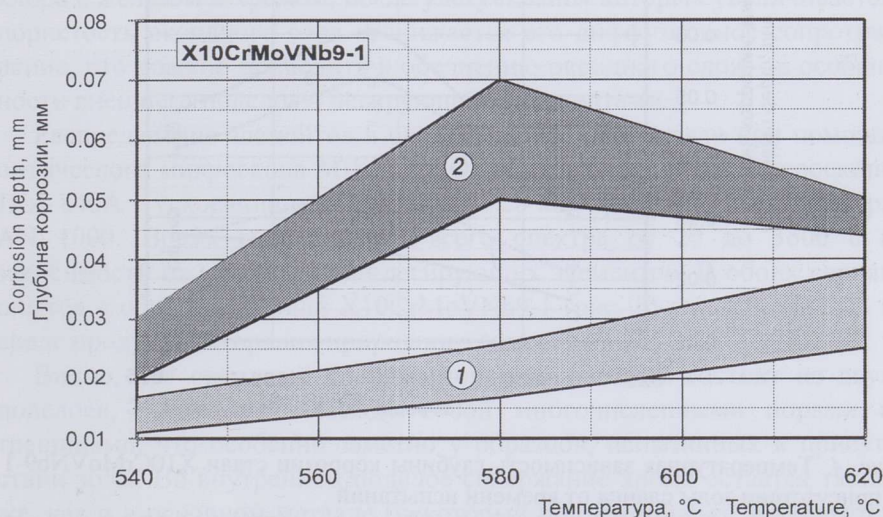


Рис. 3. Глубина коррозии стали X10CrMoVNb9-1 в течение 600 ч в различной среде
Fig. 3. Corrosion depth of steel X10CrMoVNb9-1 in different environment

Результаты коррозионных испытаний стали X10CrMoVNb9-1 в течение 600 ч в различной среде представлены на рис. 3. В присутствии отложений летучей золы сланца имеет место выраженный максимум глубины коррозии при 580 °С, тогда как в их отсутствие аномалии коррозионного процесса не наблюдается и его интенсивность остается значительно более низкой во всем исследованном диапазоне температур. Проведенный впоследствии рентгено-структурный анализ оксидных слоев показал*, что независимо от температуры и коррозионной среды их основным компонентом является Fe_2O_3 и отчасти Fe_3O_4 . Таким образом, с большой долей вероятности глубина коррозии в отсутствие летучей золы сланца может быть оценена по нижней границе соответствующей области (см. рис. 3).

* Измерения проведены проф. У. Каллауус в Центре по исследованию материалов, ТТУ.

На рисунке 4 представлено изменение характера температурной зависимости глубины коррозии этой же стали от времени испытаний в присутствии золы сланца. Видно, что на начальном этапе (примерно до 150 ч) аномальной зависимости коррозии от температуры не наблюдается. Две других стали показали аналогичные результаты.

Чтобы выяснить механизм воздействия хлора на коррозионный процесс, был выполнен ряд химических анализов по определению содержания хлора в оксидном слое. Судя по результатам (табл. 3), повышение рабочей температуры, равно как и увеличение длительности опытов, приводит к снижению концентрации хлора.

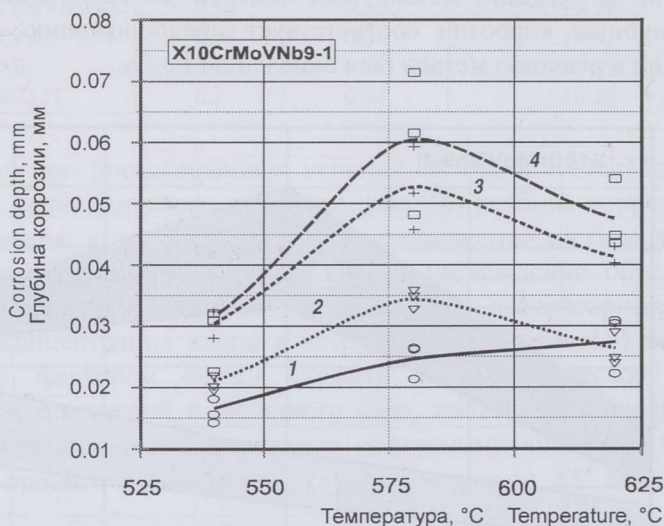


Рис. 4. Температурная зависимость глубины коррозии стали X10CrMoVNb9-1 в присутствии золы сланца от времени испытаний

Fig. 4. Variation of dependence of corrosion depth of steel X10CrMoVNb9-1 on test temperature and duration under impact of oil shale fly ash

Таблица 3. Содержание хлора в оксидных слоях различных сталей, %

Table 3. Chlorine Content of Oxide Layer of Various Steels, %

Сталь Steel	540 °C		580 °C		620 °C	
	400 ч (h)	600 ч (h)	400 ч (h)	600 ч (h)	400 ч (h)	600 ч (h)
X10CrMVNb9-1	0.87	0.72	0.05	0.02	0.04	–
X20CrMoV12-1	1.4	1.08	0.1	0.06	0.03	0.03
	545 °C, 150 ч (h)		580 °C		620 °C	
			150 ч (h)	500 ч (h)	150 ч (h)	500 ч (h)
ЭИ-756	1.33		0.45	0.82	0.17	0.02

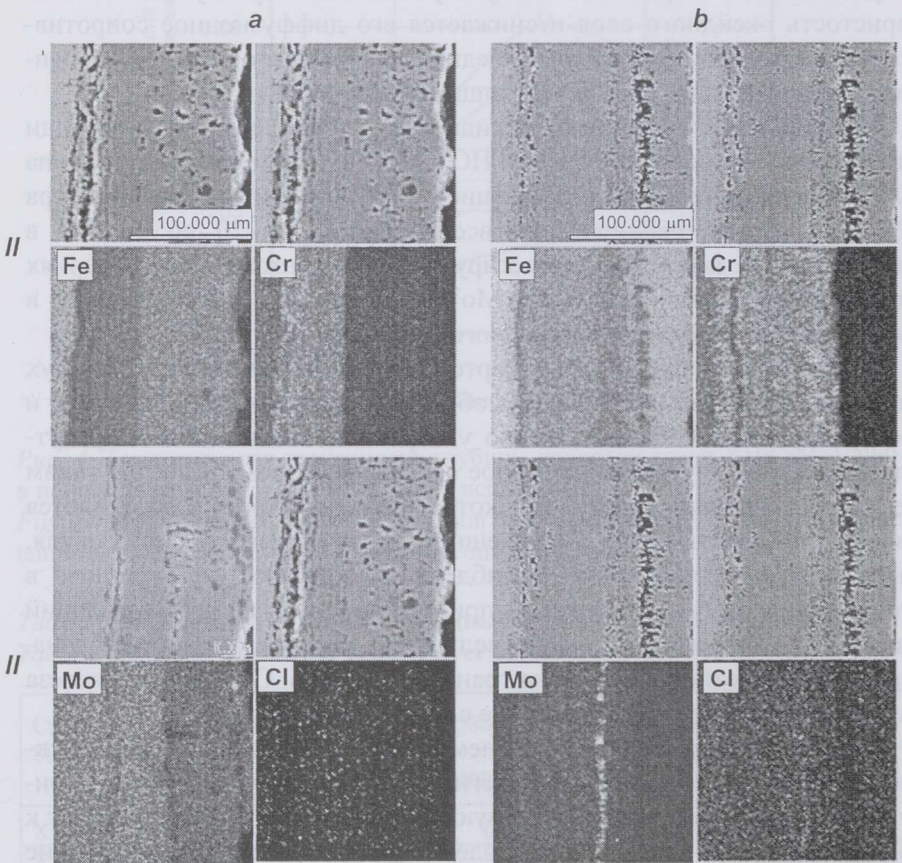
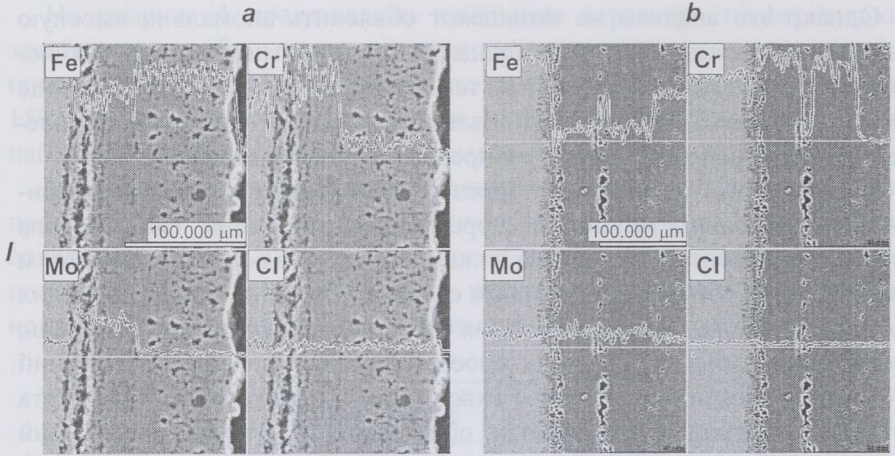
Однако эти анализы не позволяют объяснить аномально высокую интенсивность коррозионного процесса мартенситных сталей, наблюдаемую в присутствии хлора при температуре 580 °С, поэтому в ходе дополнительных исследований были определены легирующие элементы и проанализировано их распределение в оксидном слое.

Известно, что в процессе коррозии легирующие элементы мигрируют из основного металла в сторону оксидного слоя, где в общем случае их концентрация зависит от концентрации в основном металле и рабочей температуры. В идеальном случае распределение легирующих элементов вдоль оксидного слоя однородное. В свою очередь, соединения хлора из внешних слоев натрубных золовых отложений мигрируют к оксидному слою и сквозь него к основному металлу. Эта встречная миграция облегчается образованием летучих соединений хлора с железом и хромом, после улетучивания которых увеличивается пористость оксидного слоя и снижается его диффузионное сопротивление, что должно приводить к обеднению оксидного слоя – в особенности внешнего подслоя – легирующими элементами.

Распределение элементов в оксидном слое определяли при помощи оптического микроскопа МИКРОФНОТ FX, сканирующего микроскопа JXA 840A с ускоряющим напряжением 20 кВ и рентгено-спектрометра АН 1000. Время сканирования всего спектра от 20 до 3600 с в зависимости от концентрации легирующих элементов. В обоих сериях опытов с образцами стали X10CrMoVNb9-1 (рис. 5) они находились в среде продуктов сгорания природного газа.

Видно, что оксидный слой мартенситных сталей состоит из двух подслоев, разделенных между собой многочисленными порами и трещинами, что особенно заметно у образцов, испытанных в присутствии золы. Во внутреннем подслое содержание хрома остается таким же, как и в основном металле (некоторый подъем кривых объясняется уменьшением плотности), а во внешнем подслое резко падает до нуля. Распределение содержания молибдена в образцах, испытанных в отсутствие золы, аналогичное. В присутствии золы на карте градаций (рис. 5, II) наблюдается слабое увеличение концентрации молибдена, выраженное светлой полосой на границе подслоев. Содержание железа начинает снижаться уже на границе с основным металлом.

Такая картина распределения элементов в оксидном слое подтверждает предположение о том, что легирующие элементы и хлор мигрируют навстречу друг другу и образуют летучие соединения, что ведёт к обеднению слоя легирующими элементами. Однако распределение элементов у образцов, испытанных при температурах 540 и 620 °С, примерно такое же, как на рис. 5. Следовательно, анализ распределения элементов в оксидном слое не позволяет объяснить причину аномально высокой интенсивности коррозии мартенситных сталей при 580 °С.



Наиболее вероятно, что при одинаковом содержании элементов под влиянием различных температур в оксидном слое формируются различные химические соединения, которые придают ему различные защитные свойства. Как показали промышленные испытания, изменение внешней среды (в первую очередь, концентрации хлора) и условий работы (периодическая очистка) могут значительно ускорить коррозионные процессы.

Другое объяснение, которое, правда, относится к ускорению коррозии аустенитных сталей в том же температурном диапазоне, предложено в работе [4], где отмечено, что опасное воздействие хлоридов на аустенитные стали начинается с 400 °С и достигает максимума при 550–600 °С. Более того, при наличии хлоридов в натрубных отложениях скорость коррозии аустенитных сталей при 570 °С может быть равной скорости коррозии перлитных сталей. Возможно, что при данной температуре хлориды оказывают подобное ускоряющее коррозию воздействие и на мартенситные стали, однако его природа остается неизвестной. К сожалению, авторы не располагают возможностью качественно и количественно проанализировать соединения, образующиеся в оксидном слое, поэтому феномен аномальной коррозии мартенситных сталей остается необъясненным. Тем не менее это не снижает достоверности представленных результатов и их значимости для прогноза коррозии этих сталей в присутствии хлора.

На основе коррозионных испытаний мартенситных сталей в хлорсодержащей среде можно сделать вывод, что при высоких температурах стали этого класса практически не уступают традиционным для данных условий работы аустенитным не только по механическим показателям, но и по коррозионной стойкости. В опытах из трёх испытанных наибольшей коррозионной стойкостью отличалась сталь X10CrMoVNb9-1. Однако при промышленных испытаниях интенсивность её коррозии оказалась примерно втрое больше. Наиболее вероятная причина такого увеличения – периодическое разрушение оксидной пленки при работе аппаратов очистки, которые, однако, аналогичным образом ускоряют коррозию любых сталей.

←

Рис. 5. Относительное распределение легирующих элементов в оксидном слое стали X10CrMoVNb9-1 после 600 ч лабораторных коррозионных испытаний при температуре 580 °С в среде продуктов сгорания природного газа в отсутствие (а) и в присутствии (б) летучей золы сланца. I – распределение элементов в виде графиков, II – распределение элементов в виде карт градаций серого тона

Fig. 5. Distributions of alloying elements through the oxide layer of steel X10CrMoVNb9-1 after 600 h corrosion test at 580 °С in combusted natural gas environment in the absence (a) and in the presence (b) of oil shale ash. The upper part presents linescans that graphically indicate elemental concentration; the lower part presents X-ray maps where brighter area indicates higher elemental concentration

Для окончательного вывода о пригодности использования мартенситных сталей для изготовления пароперегревателей котлов, сжигающих топлива подобного химического состава, необходимы дополнительные исследования. Особенно это касается котлов с нетрадиционным способом сжигания, в частности двух котлов с кипящим слоем, которые фирма *Foster Wheeler Energia OY* планирует в ближайшее время установить на Нарвских ЭС при их реновации.

HIGH-TEMPERATURE CORROSION OF MARTENSITIC AND AUSTENITIC STEELS UNDER ON-TUBE OIL SHALE ASH DEPOSITS

H. TALLERMO, I. KLEVTSOV

Summary

Estonian oil shale is a local low-grade fuel having calorific value ~ 8.4 MJ/kg, ash content ~ 45 %, and moisture content ~ 12 %. Pulverized oil shale is fired in two Narva power plants within the *Eesti Energia AS* system generating ~ 92 % of national electricity. Current heating surfaces are constructed from pearlitic and austenitic steels. The ash fouling deposits sharply accelerate high-temperature corrosion of the metal, primarily because of the presence of KCl. Periodic cleaning of high-temperature heating surfaces of on-tube ash deposits additionally accelerates the corrosion process [1]. Because of the severe corrosion, frequent repair of superheater heating surfaces is a significant operational problem.

As the high-temperature strength properties of martensitic steels are rather high, it was decided to investigate the suitability of these steels. The primary parameter to be evaluated here is the steel corrosion resistance. Even in the worse case, with identical corrosion intensity of austenitic and martensitic steels, preference should be given to martensite because of lower repair costs. Two German martensitic steels X10CrMoVNb9-1 & X20CrMoV12-1 and Russian ЭИ-756 were examined in laboratory and in industry in comparison with austenitic steel 1X18H12T ordinarily used in oil shale PF boilers.

The laboratory corrosion tests of steels were carried out using standard technique [1,2]. These were performed in electrically heated furnaces at temperatures 540, 580 and 620 °C with $3 \times 10 \times 40$ mm ground plate samples. Every ten hours, the samples were covered with a layer of the fly ash from oil shale boiler. During these tests, the samples in the furnaces were washed by products of combustion of natural gas containing ~ 4 % oxygen and ~ 10 % carbon dioxide. The gas velocity in the furnaces was maintained between 0.15–0.18 m/s. The chlorine content of the oil shale ash was found to be approximately 0.60 %.

The results of laboratory tests are presented in Fig. 1. The graphs show that about all samples corroded most heavily at 580 °C. These results do not follow an Arrhenius law model where increases in temperature lead to increases in corrosion rate. Our tests with ferritic, pearlitic and austenitic steels conducted under identical conditions do not display similar abnormal behavior. For this reason it was decided to present the entire set of the test results through the temperature test range of 540

to 620 °C using least square method (Eq. (1)), where ΔS is corrosion depth; τ is test duration; a and b are constants. Corrosion depth values predicted by using Eq. (1) over the temperature interval 540–620 °C are presented in Fig. 1 by the average straight lines. Data scatter is indicated by the upper and lower straight lines representing a unit standard deviation. Laboratory data for steel X10CrMoVNb9-1 in Fig. 1b are accompanied with one point of the industry test result and with prognosis of corrosion depth in conditions of periodical oxide layer destruction estimated by using empirical equation (Eq. (2)). The prognosis is indicated by the average curve accompanied by two dashed curves representing a unit standard deviation. Estimations were provided for the real cleaning period $\tau_0 = 240$ h and combined factor $\xi \cdot B = 0.35$, showing good correlation with the industry test.

The most probable reason of abnormal behavior of the three examined martensitic steels is, in authors' opinion, a change of structure and protective properties of the oxide layer under oil shale fly ash deposits. To check this hypothesis, studies were undertaken to determine the distributions of alloying elements in the oxide layer. To establish the distribution of alloying elements in the oxide layer, MIKROPHOT FX optical microscope, JXA 840A scanning electronic microscope with accelerating voltage 20 kV, and AN 1000 X-ray spectrometer were used. However, at 540 and 620 °C, the distributions of elements do not differ from those at 580 °C and so do not help to explain anomaly of the dependence of the corrosion process on temperature. It appears that, with an identical concentration of elements, various chemical compounds could be formed depending on temperature. Various compound sets have different diffusion permeability and chemical activity that leads to the differences in corrosion intensity. Unfortunately, the authors have not had the opportunity to further investigate the type of chemical compounds formed in the oxide layers and their content, so the reasons of abnormal corrosion of martensitic steels have not yet been fully explained. This does not diminish, however, the reliability of empirical equations established for prediction of corrosion depth of martensitic steels in the presence of oil shale fly ash.

The main conclusion of this study, based on the corrosion test results, is that martensitic steels seem to be a highly suitable material for superheaters of boilers firing pulverized fuels with chemical composition similar to oil shale. The steel X10CrMoVNb9-1 shows the best corrosion resistance among any various materials tested when subjected to corrosive environment of the oil shale fly ash containing alkaline metals and chlorine.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Омс А. А.* Коррозия и износ поверхностей нагрева котлов. – М.: Энергоатомиздат, 1987.
2. Методика определения характеристик коррозионной стойкости котельных сталей при высокой температуре. РТМ 108.030.116-78.
3. Котлы паровые. Методика коррозионных испытаний. ОСТ 108.030.01-75.
4. *Антикайн П. А.* Металлы и расчет на прочность котлов и трубопроводов. – М.: Энергоатомиздат, 1990.

Presented by A. Ots

Received December 20, 2001