

630 °C超超临界发电机组水冷壁T91 耐热钢高温腐蚀行为及机理研究

何闯¹ 陈雅娜¹ 梁志远¹ 卫鹏凯² 邵怀爽¹ 赵钦新¹

(1. 西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安; 2. 哈尔滨锅炉厂有
限责任公司, 150040, 哈尔滨)

摘要: 为研究耐热钢高温腐蚀行为, 选取630 °C超超临界发电机组水冷壁使用的铁素体耐热钢T91为研究对象, 开展不同负荷运行工况下耐热钢烟气腐蚀行为研究。采用分析天平测量耐热钢腐蚀前后质量变化, 利用扫描电子显微镜、X射线衍射仪等设备表征腐蚀产物的形貌、成分及其分布。实验结果表明: 500°C下耐热钢T91的腐蚀动力学曲线符合抛物线型规律, 550°C和600°C下腐蚀动力学曲线在反应初期遵循抛物线型规律, 分别在100h和75h转变为直线型规律, 并且600°C下直线斜率增大, 说明温度能够加速耐热钢腐蚀规律转变。耐热钢表面均呈现红褐色, 表面形貌由丝状向尖晶石状和球状腐蚀产物转变。耐热钢T91表面腐蚀产物呈现三层腐蚀结构, 由气体侧到基体侧腐蚀层分别为: Fe-O腐蚀层(主要为Fe₃O₄、Fe₂O₃)、FeS腐蚀层、Fe-Cr-O腐蚀层(FeCr₂O₄)。随着温度升高, 腐蚀层厚度增加, 温度升高100°C氧化膜厚度增厚42.9%。腐蚀层的生长机制由以阳离子向外扩散为主导, 逐渐转变为以阴离子向内扩散为主导。这一转变导致氧化膜/基体界面处形成孔隙及硫化物等缺陷, 加剧了电站锅炉水冷壁失效风险。

关键词: 耐热钢; 高温; 腐蚀行为; H₂S混合气体

中图分类号: TG 132 **文献标志码:** AA

文章编号: 0253-987X(XXXX)XX-0001-17

Research on High-Temperature Corrosion Behavior and Mechanisms of T91 Heat-Resistant Steel in Water-Cold Walls of 630 °C Ultra-Supercritical Power Generation Units

HE Chuang¹, CHEN Yana¹, LIANG ZhiYuan¹, WEI Pengkai², SHAO Huaishuang¹, ZHAO Qin-Xin¹

(1. Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of MOE, Xi'an Jiaotong University, 710049, China;

2. Harbin Boiler Works Co., Ltd., 150040, China)

Abstract: To study the high-temperature corrosion behavior of heat-resistant steel, the ferritic heat-resistant steel T91, used in the water wall of a 630°C ultra-supercritical power generation unit, was selected as the research object to investigate the flue gas corrosion behavior of the heat-resistant steel under different load operating conditions. The mass changes of the heat-resistant steel before and after

收稿日期: 2025-09-17。

corrosion are measured using an analytical balance, and the morphology, composition, and distribution of corrosion products are characterized using scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis. The experimental results show that the corrosion kinetics curve of T91 heat-resistant steel at 500°C follows a parabolic rule, while at 550°C and 600°C, the corrosion kinetics curve initially obeys a parabolic rule and then transitions to a linear rule at 100 hours and 75 hours, respectively. Furthermore, at 600°C, the slope of the linear curve increases, indicating that temperature can accelerate the transition of corrosion patterns in heat-resistant steel. The surface of the heat-resistant steel all shows a reddish-brown color, and the surface morphology changes from filamentous to spinel-like and spherical corrosion products. The surface corrosion products of T91 heat-resistant steel exhibit a three-layer corrosion structure, with the corrosion layers from the gas side to the base side being: Fe-O corrosion layer (mainly Fe_3O_4 , Fe_2O_3), FeS corrosion layer, and Fe-Cr-O corrosion layer (FeCr_2O_4). As the temperature increases, the thickness of the corrosion layer increases, with a 42.9% increase in oxide film thickness per 100°C rise. The growth mechanism of the corrosion layer shifts from being dominated by cation diffusion outward to being dominated by anion diffusion inward. This transition leads to the formation of pores and defects such as sulfides at the oxide film/base interface, exacerbating the risk of failure of the water-cooled wall in power plant boilers.

Keywords: Heat-resistant steel; high temperature; corrosion behavior; H_2S mixed gas

随着超（超）临界发电技术中工质温度、压力不断升高^[1-3]，电站锅炉水冷壁、过热器与再热器的壁面温度持续上升^[4-6]，对耐热材料的高温强度及耐腐蚀性能提出了更为严格的要求。在此背景下，国内近期规划并建设了大唐郧城 630°C 超超临界机组项目。作为全球首台实现 630°C 参数运行的超超临界发电机组，该项目采用两台容量为 100 万千瓦的超超临界二次再热机组，其主蒸汽温度达到 631°C，运行压力处于当前最高水平。该机组的投运使得发电效率突破 50%，同时实现了供电煤耗处于同类常规机组中的最低水平。为适应更高的工质参数要求，本项目首次将 T91 钢管大规模应用于电站锅炉水冷壁，成为该项目一项具有重要意义的技术突破。

T91 耐热钢以其优异的综合性能，高温蠕变能力，广泛应用于电站锅炉耐高温材料^[7-8]。在烟气侧燃料未完全燃烧产生的还原性气氛 H_2S 对受热面的腐蚀，是制约电站锅炉水冷壁服役安全及寿命的关键因素之一^[9-12]。为增强 T91 耐热钢的抗高温腐蚀能力，在实验室内模拟电站锅炉水冷壁烟气侧腐蚀环境^[13-15]，分析不同温度下 T91 耐热钢在含 H_2S 混合气氛中高温腐蚀行为，并探究其腐蚀作用机理^[16]。

国内外学者也进行了一系列的高温腐蚀试验，20G 耐热钢是锅炉常用的水冷壁材料之一^[17-18]。黄强等人^[19]对表面涂抹 Na_2S 的 20G 耐热钢进行了 400°C、450°C 和 500°C 下 H_2S 浓度为 0.05% 的腐蚀实验，观测结果显示：20G 耐热钢的

腐蚀增重曲线呈现直线型规律; 20G 钢在腐蚀 56h 后其表面腐蚀产物包含了 FeS 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 。吴广君^[20]和吴超义^[21]同样在实验室高温环境下对 20G 耐热钢进行腐蚀实验, 但他们的实验时间普遍较短(实验时长全部低于 200h)。其中, 吴广君^[20]对比了空气、不同浓度的 H_2S 以及不同浓度的 SO_2 这三种腐蚀环境对 20G 耐热钢的影响, 发现随着 SO_2 和 H_2S 浓度的升高, 20G 耐热钢表面腐蚀层呈层叠状; 其表面腐蚀层有剥离基体并发生剥落的趋向。12Cr1MoV 也是现在超临界机组水冷壁管常用材料之一^[22-24]。牛焱等人^[25]研究了 800°C 预氧化后的 12Cr 铁素体耐热钢在 600°C 下经历循环氧化 (H_2 与 H_2S 组合的混合气体) 的腐蚀行为, 他们发现经预氧化后的 12Cr 耐热钢的硫化速率要比未预氧化的低, 前期形成的氧化膜对硫化腐蚀有阻碍作用, 但是该种阻碍会随着铁氧化物向铁硫化物的不规则转变而消失。Dudziak 等人^[26]对表面涂抹了 Fe_2O_3 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 等碱性物质的低合金 15Mo3 钢和 T22、T23、T91 耐热钢在不同温度下进行了 1000h 的腐蚀实验, 结果显示: 四种耐热钢的腐蚀层均能检测出硫, 说明四种耐热钢均发生了硫化反应。Hernas 等人^[27]对比研究了 873K 和 973K 含 SO_2 和 HCl 的环境下 P92、T23 和 2.25Cr-1Mo 耐热钢的腐蚀行为, 他们发现耐热钢腐蚀层呈多层结构, 腐蚀层外层区域含有氧化铁 (Fe_2O_3 、 Fe_3O_4) 和硫化物, 而腐蚀层内

部区域含有少量的氯化物。Sroda 等人^[38]对比分析了 2.25Cr1Mo、Nr7 等低 Cr 钢在 500°C 下含 HCl 的腐蚀行为, 研究结果显示, 和 SO_2 相比, 反应气氛中的 HCl 对金属腐蚀速率的影响更大。

在大唐郅城 630°C 超超临界机组项目设计中, 将 T91 材料首次用于炉膛高热负荷区域的水冷壁, 这是 T91 材料应用的重大突破。虽然人们对水冷壁高温腐蚀有一定的了解和认识, 但是关于深度调峰工况下水冷壁耐热钢的高温腐蚀行为却鲜有研究, 深度调峰工况下耐热钢腐蚀规律的转变、影响还原气氛下耐热钢腐蚀行为的因素尚不清晰, 以及较少有研究耐热钢在实验室模拟深度调峰工况下的腐蚀实验。针对火电机组调峰运行工况下长时服役的高温部件常用耐热钢 T91 的高温腐蚀行为研究不足。因此, 本文选取了 T91 进行高温腐蚀实验, 旨在研究锅炉深度调峰下 T91 耐热钢的高温腐蚀行为。

1 实验方法

研究高温腐蚀行为采用的是“多元混合气氛高温腐蚀实验平台”, 如图 1 所示, 用于模拟多元混合气氛下材料高温腐蚀环境。其可应用于多元混合气体组态、盐沉积和高温(变温或定温)的腐蚀实验。实验平台主要有三个单元组成: 1. 气氛控制单元; 2. 高温试验单元; 3. 尾气处理单元。其中, 试验平台由质量流量控制器、多路流量显示控制仪、气体混合器、高温管式炉、尾气处

理等装置组合而成。

气体总流量设定为 100 mL/min，各组分的体积分数分别为 89.45% N₂（作为保护性气体，不参与反应）、0.5% O₂、0.05% H₂S 和 10% CO。经混合装置充分混合后，该混合气体在水平管式加热炉中与 T91 耐热钢进行反应。

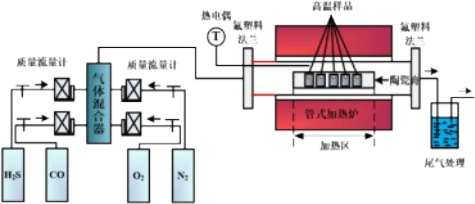


图1 实验系统图

Fig.1 Experimental System Diagram

表1 T91 耐热钢元素成分 (w/%)

Table 1 Chemical composition of T91 heat-resistant steel (w/%)

Fe	Ni	Cr	Mn	Nb	C	Si	Mo
Bal	0.09	8.32	0.51	0.07	0.09	0.48	0.92

表2 煤灰的化学成分

Table 2 Chemical composition of coal ash

Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
1.31	1.8	14.2	38.9	5.9	3.78	17.3	13.6

实验材料为 T91 平板样品，由哈尔滨锅炉厂提供，用线切割方法切割耐热钢管来制备实验样品，实验样品的元素成分如表 1 所示。平板样的尺寸为 12×12×2 mm。实验开始前在金相磨抛机上使用 240、400、600、800、1000 #SiO₂ 水砂纸逐级打磨平板样品。打磨完毕后的试样放入乙醇溶液中，采用超

声波清洗仪清洗 5-10 min，去除表面碎屑杂质及油污；使用千分尺以及螺旋测微器测量样品尺寸，计算每个样品的表面积，使用分析天平测量晾干后样品的原始质量。在腐蚀试验开始之前，先将清洗干净并完成初始称重的金属试样表面均匀涂覆一层特定质量的神混煤灰，单位面积涂灰量为 (0.15±0.01) mg/cm²。煤灰样品严格依照 GB/T 1574—2001 标准制备，其具体化学成分见表 2 所示。称量后将实验样品悬挂石英舟中，将石英舟置入高温釜中，推入主加热器恒温段，温度精度为±1℃。

630℃超超临界机组的水冷壁温度在 400-500℃左右，最高温度在 600℃以下，因此试验条件选取为 500℃、550℃和 600℃三个温度区间，进行 200h 腐蚀试验，期间每 25h 停炉取出样品，采用不连续称重法测定材料的腐蚀动力学曲线。若试样发生腐蚀层剥落，则对剥落物进行收集并称重，将其质量累计计入该时间点的总腐蚀质量变化中，以保证动力学数据能够完整反映包括剥落阶段在内的腐蚀全过程演变规律。实验结束后，采用 X' Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对腐蚀产物进行物相分析，最大功率为 30kV，最高分辨率为 3kW；利用配备能谱仪 (EDS) 的 Gemini SEM 500 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样截面形貌及元素分布，进而探究 T91 耐热钢在实验过程中的腐蚀行为与产物演化机制。

2 实验结果

2.1 宏观形貌图和腐蚀动力曲线

图 2 为 T91 在 500°C、550°C 和 600°C 下烟气腐蚀 200h 后的样品宏观形貌图, 样品在制备阶段经过打磨后处理, 表面呈现出光亮的银色金属光泽, 并且表面能明显的观察到大量整齐的横向和纵向划痕。在三种温度下经过 25h 的烟气腐蚀后, 表面的划痕消失, 并且样品表面失去金属光泽, 呈现出红褐色的 Fe 氧化物, 大部分区域为青灰色氧化物。

在 500°C 下 T91 样品表面由红褐色逐渐转变为青灰色。在 550°C 下样品表面由最开始的局部出现淡红褐色, 到 200h 整个样品表面完全呈现为深红褐色, 样品表面不平整出现局部的细小氧化膜剥落。600°C 下样品由表面的银白色转变为青灰色且局部出现红褐色的氧化铁, 样品经过 200h 的烟气腐蚀表面

完全转化为红褐色腐蚀产物, 样品腐蚀 200h 后表面均出现不同程度的隆起和细小的微裂纹, 部分区域腐蚀层开裂严重并且发生剥离现象。

图 3 为铁素体耐热钢 T91 在 500°C、550°C 和 600°C 下的腐蚀增重图, 随着温度升高腐蚀增重量增大。在 500°C 的烟气腐蚀下, T91 的腐蚀增重曲线为幂函数形式, 仍然遵循抛物线形规律, 500°C 下 T91 单位面积的腐蚀增重量为 $2.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。在 550°C 下的腐蚀增重曲线在 0-100h 满足抛物线形规律, 在 100h 后腐蚀速率突然增大, 腐蚀增重满足线性增长规律, 200h 的腐蚀增重量为 $5.02\text{mg}/\text{cm}^2$ 。说明在 550°C 烟气服役 100h 后的 T91 耐热钢腐蚀层失去保护作用, 可能出现了开裂甚至剥落, 导致烟气中的腐蚀性气体直接与基体接触, 从而使得材料的腐蚀增重呈现线性增长规律。

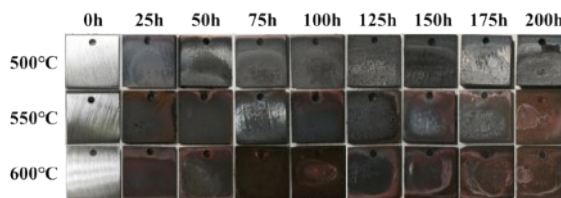


图 2 在 500°C、550°C 和 600°C 下烟气腐蚀 200h 后的样品宏观形貌图

Fig.2 Macroscopic morphology images of the samples after 200 hours of flue gas corrosion at 500°C, 550°C, and 600°C

在 600°C 下的腐蚀增重曲线, 在 0-75h 以前腐蚀增重规律为抛物线型规律, 在 75-200h 腐蚀速率急速升高, 腐蚀增重满足直线型规律, 并且对应的斜

率 k 为 1.000857, 要远大于 550°C 下腐蚀增重速率。并且抛物线向直线的转变节点由 100h 提前到 75h, 说明温度升高腐蚀层的保护作用被更早的破坏, 在

200h的腐蚀增重为 8.52 mg/cm^2 。两种耐热钢的误差棒明显边长,说明在 600°C 服役条件下相同样品之间的平行试样表现出腐蚀增重不均匀现象。在 500°C 、 550°C 的 0-100h 和 600°C 的 0-75h 下腐蚀增重遵循抛物线型规律,在 550°C 和 600°C 的后半段腐蚀速率加快,腐蚀增重表现为线性增长规律,并且随着温度升高,斜率增大。

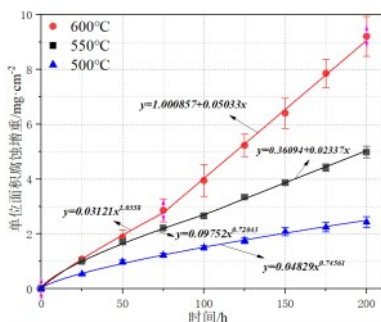


图3 T91在 500°C 、 550°C 和 600°C 下的腐蚀动力学 Δm - t 曲线图

Fig.3 Corrosion kinetics Δm - t curve of T91 at 500°C , 550°C , and 600°C

对比 550°C 和 600°C 下 T91 的腐蚀动力学曲线可以看出, 600°C 下的腐蚀增重量明显加快,并且曲线更早的向直线型过渡。在 600°C 条件下,阳离子向外扩散速率显著提高,促使耐热钢表面更易形成连续且致密的氧化膜。随着温度进一步上升,阳离子向外迁移的动力学过程进一步增强,同时 S 元素与 O 元素向内扩散的速率也明显增大,共同导致耐热钢的高温腐蚀反应加剧,腐蚀速率随之增大。在此情况下,腐蚀动力学行为由抛物线规律向直线规律转变的时

间点将相应提前。

2.2 X射线衍射分析

通过 X 射线衍射仪分别对 500°C 、 550°C 和 600°C 烟气环境下服役 200h 的铁素体耐热钢 T91 进行腐蚀层产物表征,如图 4 所示。不同温度下腐蚀层的腐蚀产物主要由 Fe_3O_4 、 FeCr_2O_4 、 Fe_2O_3 和 FeS 组成。其中 T91 的 XRD 图中显示出表征 Fe_2O_3 的峰值较多,说明 T91 的腐蚀层中 Fe_2O_3 含量较高,这与宏观图中 T91 的表面红棕色氧化物较多对应一致,这主要是由红棕色的赤铁矿氧化物组成。随着服役时间的增加 Fe_2O_3 对应的峰值越高,并且 Fe_2O_3 能对应的 XRD 资料卡片峰值越多,说明随着温度升高和腐蚀时间的进行,金属腐蚀加剧促进了表面生成致密性较差的 Fe_2O_3 。在腐蚀层中检测出了 S 的腐蚀产物,主要为 FeS 和少量的 FeS_2 ,其中 FeS 为基体的铁与溶解的 H_2S 直接反应产生,而 FeS_2 主要为硫在氧化膜的聚合物在高温下与 Fe 元素反应产生。腐蚀层中检测到 Fe_3O_4 、 FeCr_2O_4 ,这是腐蚀层的主要组成物质。耐热钢 T91 由双层腐蚀层组成,外层主要是富铁腐蚀产物 Fe_3O_4 ,同时掺杂有致密性较差的 Fe_2O_3 ,而内侧腐蚀层是 FeCr_2O_4 组成的 Fe-Cr 复合腐蚀产物,这种腐蚀产物致密性好,具有更优越的抗腐蚀性。

2.3 微观形貌分析

观察 T91 在不同温度下的表面形貌如图 5 所示,可以看出, 500°C 下氧化

膜呈现出绵密的松针状氧化膜结构,表面有细小的颗粒物聚集,在高倍镜下主要为细长的丝状氧化物,排布密集且分布规整未出现粘连现象。200h后的氧化膜表面出现大量隆起的球状氧化物,在高倍镜下丝状氧化物出现了粘连并且观察到棉絮状氧化物和细小的点状颗粒氧化物。随着温度升高 550°C 下腐蚀 100h 后氧化膜有局部的团簇状氧化物隆起和球状的颗粒物析出,随着反应时间的进行氧化物的多面体轮廓模糊,相邻的尖晶石氧化物出现黏连和粉末化现象。当温度升高到 600°C,腐蚀 100h 后表面为细密的颗粒状氧化物,分布均匀排列紧密,高倍镜下为尖晶石状氧化物,部分尖晶石棱角处有豁口和破碎。反应 200h 后高倍镜下氧化膜有尖晶石结构转变为大小不一的球状结构,出现粉末化现象,且球状物中有大量的孔洞。

图 6 为 T91 在烟气环境下腐蚀 100h 后的断面形貌。高分辨显微分析揭示了氧化膜具有显著的双层结构特征。在 500°C 下微观结构表征显示,氧化膜内层为富 Cr 腐蚀层, Cr 含量达 31%, 外层则为富 Fe 腐蚀层, 点扫描 1 处 Fe 含量高达 83%。硫元素在氧化膜内呈现选择性富集现象, 形成厚度约 9 μm 的连续硫腐蚀层, 且主要分布于内层区域, 致使该区域总厚度达到 13 μm 。能谱分析证实, 外层氧化区未检测到硫元素, 点扫描 1 处 S 含量低于检测限, 表明硫元素的渗透存在明显的空间选择性。

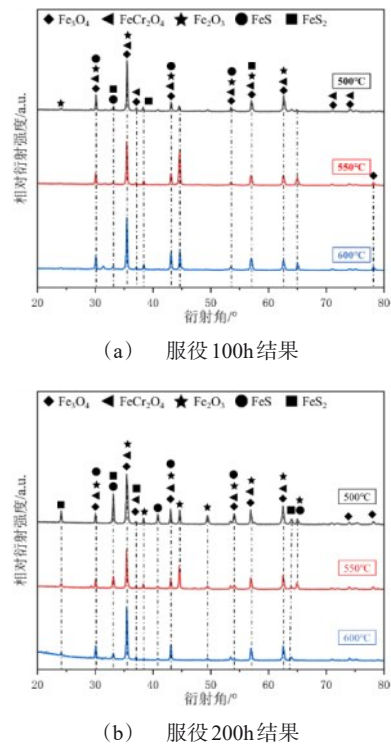


图 4 耐热钢 T91 在 500°C、550°C 和 600°C 烟气服役的 XRD 结果

Fig. 4 XRD results of heat-resistant steel T91 in flue gas service at 500°C, 550°C, and 600°C

T91 在 550°C 烟气环境下腐蚀 100h 后的断面形貌图和点扫描结果显示, 经过 100 小时腐蚀反应后, 氧化膜呈现出显著的界面失效特征。内层富 Cr 腐蚀层, Cr 含量为 26% 与外层富 Fe 腐蚀层 (Fe 含量 83%) 之间发生了横向剥离, 形成明显的界面分离。通过 EDS 元素面分布发现, S 元素在该界面处呈现不对称分布特征, 约 80% 的 S 元素富集于内层氧化膜侧, 形成厚度达 25 μm 的连续硫腐蚀带, 此时氧化膜总厚度增至

50 μm 。能谱定量分析显示,外层区域点3以Fe元素为主,而内层区域点4则富含Cr元素26%和S元素13%。图6(c)烟气腐蚀下600 $^{\circ}\text{C}$ 的T91断面形貌图可以看出,腐蚀100小时后,试样表面氧化膜呈现出显著的结构异质性。扫描电子显微镜观察表明,外层氧化膜保持相对致密结构,而内层至外层过渡区

则出现明显的粉末化及多孔结构特征。通过能谱面分布分析证实,该多孔区域为S元素的主要富集区,点6处S含量约12%,表明硫元素的侵蚀作用导致氧化膜结构完整性破坏。此时硫腐蚀层深度达35 μm ,氧化膜总厚度为70 μm ,其结构演变过程符合典型的硫腐蚀特征。

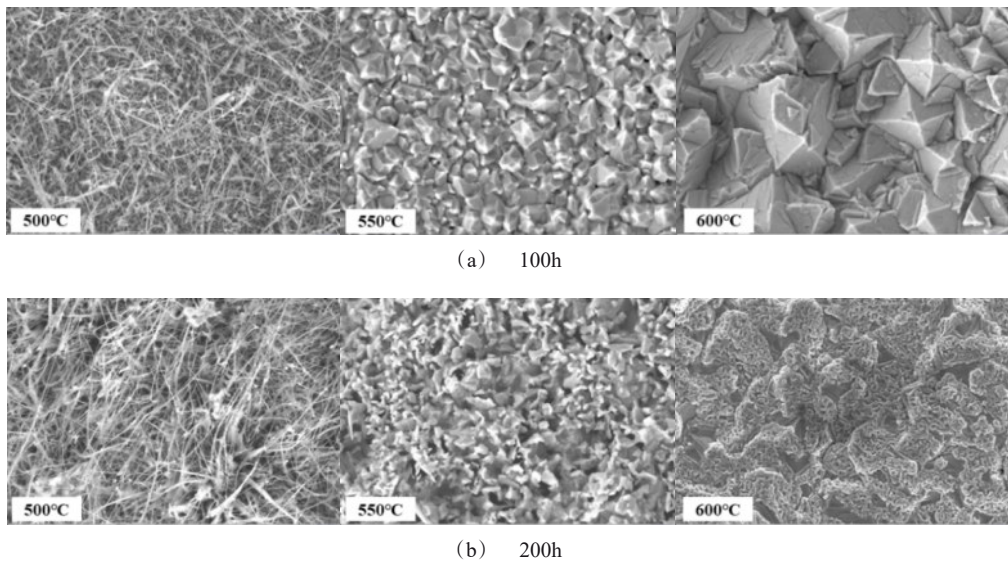


图5 不同温度和时间下T91的表面微观形貌图

Fig.5 Surface microstructure images of T91 at different temperatures and times

T91在烟气环境下反应200h的断面形貌如图7所示,在500 $^{\circ}\text{C}$ 下随着腐蚀时间延长至200小时,氧化膜发生显著演变,腐蚀层总厚度增加至32 μm ;观察到明显的界面剥离现象,腐蚀层与基体间形成微米级裂纹;硫富集区厚度扩展至13 μm ,且内层硫含量升高至15%,同时伴随Cr元素的进一步富集。这一演变过程表明硫元素沿晶界或缺陷

通道的持续渗透是导致腐蚀层增厚的关键因素,界面剥离现象源于硫化物的体积效应和热膨胀系数失配。Cr元素的内氧化与硫腐蚀存在竞争机制,且材料抗腐蚀性能的退化与硫腐蚀层的扩展直接相关。当温度升高到550 $^{\circ}\text{C}$ 时,腐蚀层劣化程度显著加剧,出现大面积开裂和剥落现象,S元素在氧化膜界面处形成连续富集带,其分布范围明显扩大。

氧化膜总厚度进一步增加至 70 μm , 较 100h 时增厚 40%。能谱分析点 4 显示, 此时界面处 S 元素含量维持在 13% 左右, Cr 元素含量为 22%。这一演变过程揭示了硫元素在氧化膜界面的选择性

富集是导致层间剥离的关键因素, 氧化膜增厚主要源于硫腐蚀产物的体积膨胀效应。氧化膜的大面积剥落与其内部应力积累有关。

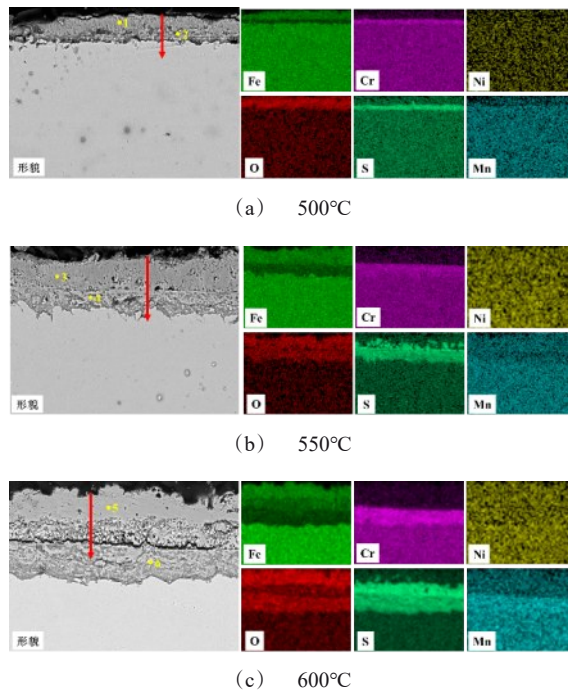


图 6 T91 在烟气环境下反应 100h 后的断面形貌及元素面扫描

Fig.6 Cross-sectional morphology and element surface scan after 100 hours of reaction in flue gas environment

在 600 $^{\circ}\text{C}$ 下, 氧化膜劣化程度继续加剧, 总厚度增至 100 μm , 增幅达 42.9%。氧化膜内部形成大量疏松多孔结构, 孔隙率较 100h 时增加约 50%, 且出现氧化膜与基体的大面积剥离现象。能谱分析点 5、6 显示此时内外层 S 元素含量均达到 20% 左右, 表明硫元素在氧化膜中已实现近乎均匀的扩散分布。这一现象揭示硫元素通过晶界扩散

导致腐蚀层内部结构疏松化, 硫化物形成引起的体积效应促进孔隙结构发展。基体与界面剥离源于硫腐蚀产物的应力集中效应, 由实验结果可以看出硫元素含量升高与氧化膜保护性能下降呈正相关性。环境温度的升高对 S 元素的扩散行为产生了显著影响, S 元素的富集区纵向厚度与温度呈现显著正相关关系。随着温度升高, S 元素扩散动力学过程

加剧，导致富集区规模持续扩展。S元素在既定富集区域内浓度梯度加剧，存在显著的分布不均现象；并且形成了离散的、局域化的二次富集中心，形成了多区域协同富集的现象。

表3 T91在烟气条件下反应100h的断面EDS点扫描结果

Table 3 EDS point scan results of T91 after 100 hours of reaction under flue gas conditions

位置	w/%							
	C	O	Si	S	Cr	Mn	Fe	
1	4.63	5.64	0.40	0.00	0.96	0.20	83.09	
2	8.22	4.22	0.25	15.76	6.21	0.21	60.59	
3	7.03	6.72	0.12	0.00	0.34	0.29	82.94	
4	3.67	6.73	0.64	13.04	26.58	0.60	45.07	
5	3.98	7.09	0.04	0.00	0.37	0.21	85.15	
6	3.73	6.05	0.93	11.88	28.00	1.14	40.97	

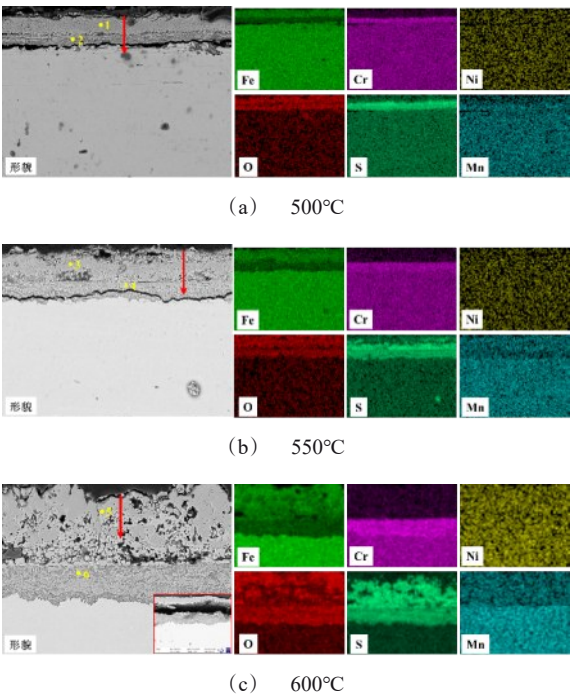


图7 T91在烟气环境下反应200h后的断面形貌及元素面扫描

Fig.7 Cross-sectional morphology and elemental surface scan of T91 after reacting for 200 hours in flue gas environment

表4 T91在烟气条件下反应200h的断面EDS点扫描结果

Table 4 EDS point scan results of T91 after 200 hours of reaction under flue gas conditions

位置	w/%						
	C	O	Si	S	Cr	Mn	Fe
1	4.43	5.45	0.02	0.00	0.41	0.28	83.72
2	4.38	5.19	0.87	9.07	31.17	0.73	42.79
3	5.96	6.04	0.03	0.00	0.13	0.45	81.90
4	4.87	2.41	0.89	13.05	21.86	0.67	49.24
5	4.96	6.43	0.11	11.40	0.07	0.14	72.94
6	7.02	3.41	0.54	18.81	17.87	0.84	46.05

3 讨论分析

在烟气腐蚀环境下,不同类型的耐热钢由于元素含量和加工方式之间的差异,使得在相同服役时间下的腐蚀情况存在较大差异。通过热力学计算的方法可以判断合金内不同元素是否能够发生反应,根据热力学第二定律,当吉布斯自由能 ΔG 小于0时,反应可以自发进行。当两个反应的吉布斯自由能均小于零,则反应趋向于吉布斯自由能 ΔG 更小的方向进行,且反应物更加稳定。

3.1 T91 烟气腐蚀行为分析

对于铁素体耐热钢 T91 进行热力学优势产物计算,腐蚀气氛主要为强还原性的 H_2S 、 CO 和氧化性气体 O_2 , 热力学相图为 $Fe-Cr-S-C-O$ 相图。分别计算在 $500^\circ C$ 、 $550^\circ C$ 和 $600^\circ C$ 下服役的热力学优势产物如图 8 所示。

从图中可以看出在氧化膜与基体交界处氧分压为 10^{-42} , 此处的物质为基体中的 Fe 元素和 Cr 元素, 随着氧分压的增大, 基体中的 Cr 元素最先与 O 元素

结合生成 Cr_2O_3 , 这种氧化物稳定性较强分布在氧化膜的最内侧并且与基体紧密贴合。随着氧分压的进一步增大, 基体中的铁元素逐渐向基体与氧化膜的界面迁移并且最先与 Cr 的氧化物结合生成 $FeCr_2O_4$ 。随着氧分压继续增大, 刻度线向左平移, 此时最开始的 Cr 元素已经全部和与 Fe 元素反应生成了 $FeCr_2O_4$ 。由于铁素体耐热钢中的 Cr 元素含量较低, Cr 元素无法保证充足的供应, 这时会在基体与氧化膜的交界处形成贫 Cr 区。但基体中的铁元素含量充足会源源不断的向基体与氧化膜的界面处迁移, 过量的铁元素会直接与氧元素结合生成稳定的铁氧化物 Fe_3O_4 , 这也解释了在烟气腐蚀前期的宏观图中观察到样品表面为黑色或深灰色氧化物, 这主要是腐蚀前期生成的 Fe_3O_4 。从热力学优势产物图可以看出, 在生成 Fe_3O_4 前期 Fe 元素与 O 元素结合生成了 FeO , 由于氧化亚铁的不稳定性, 导致遇到 O 元素快速被氧化成 Fe_3O_4 , 所以在热力学相图中存在时间极短。

表5 不同温度条件下合金元素腐蚀化学反应的吉布斯自由能

Table 5 Gibbs free energy of corrosion chemical reactions of alloy elements under different temperature conditions

序号	烟气腐蚀反应方程式	吉布斯自由能/kJ			
		500℃	550℃	600℃	
1	$\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + \text{H}_2$	-61.6	-61.1	-60.7	
2	$\text{Fe} + \text{CO} = \text{FeO} + \text{C}$	-41.2	-33.7	-26.2	
3	$3\text{FeO} + 0.5\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$	-172	-178.3	-184	
4	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0.5\text{O}_2 = 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	-113.6	-120.9	-128	
5	$\text{FeO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{FeCr}_2\text{O}_4$	-51.9	-51.1	-50.2	
6	$\text{FeS} + 0.5\text{O}_2 = \text{FeO} + \text{S}$	-113.7	-110.4	-107	
7	$\text{Fe} + 2\text{Cr} + 2\text{O}_2 = \text{FeCr}_2\text{O}_4$	-1196	-1180	-1163	
8	$\text{Cr} + \text{H}_2\text{S} = \text{CrS} + \text{H}_2$	-107.5	-106.9	-106	
9	$\text{FeO} + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + \text{H}_2\text{O}$	-45.5	-45.4	-45.3	
10	$3\text{FeS} + 5\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2$	-1433	-1415	-1398	
11	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}$	-72.6	-75.4	-78.3	

3.2 耐热钢腐蚀产物演变机理

在实际服役条件下, 电站锅炉水冷壁用耐热钢不仅承受高温、热应力和蠕变的作用, 同时还面临管外烟气腐蚀导致的管壁减薄问题。图9展示了该腐蚀过程的微观机制。在耐热钢服役初期, 基体中的Cr元素优先向外扩散, 与烟气中的氧反应形成致密的 Cr_2O_3 保护膜。然而, 这一过程会持续消耗基体中的Cr, 导致其保护性逐渐减弱。随后, Fe元素向外扩散, 并在 Cr_2O_3 层外侧与之反应, 生成Fe-Cr尖晶石型氧化物(主要为 FeCr_2O_4), 最内层存在有少量的S, 但此处S元素含量较低, 并且EDS图中显示此处的S元素能谱颜色较浅。随着腐蚀的进行, Fe元素进一步向外迁移, 与烟气中的 H_2S 反应, 形成中间层的FeS腐蚀产物。而在最外层高氧分压区域, Fe元素最终与氧结合, 生成

富Fe氧化物(如 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4)。通过EDS分析证实, 腐蚀层呈现典型的三层结构, 由内至外依次为: 内层Fe-Cr-S氧化物层(FeCr_2O_4 为主), 中间FeS层, 外层富Fe氧化物层($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$)。

随着环境温度的升高, 氧化膜的生长机制发生显著转变, 即由开始的以金属阳离子向外扩散为主导的生长模式, 逐渐过渡为以氧阴离子向内扩散为主导的生长模式。该转变导致氧化膜生长动力学及界面结构发生相应变化, 并在氧化膜/基体界面区域引发局部元素富集与反应路径改变, 进而形成孔隙、硫化物夹杂等界面缺陷, 降低了氧化膜的粘附性与保护性, 对材料的抗高温腐蚀性能产生不利影响。

这种多层腐蚀结构的形成是Fe、Cr元素梯度扩散与烟气组分(O_2 、 H_2S)竞争反应共同作用的结果, 最终

导致管壁的持续减薄，严重影响材料的服役寿命。

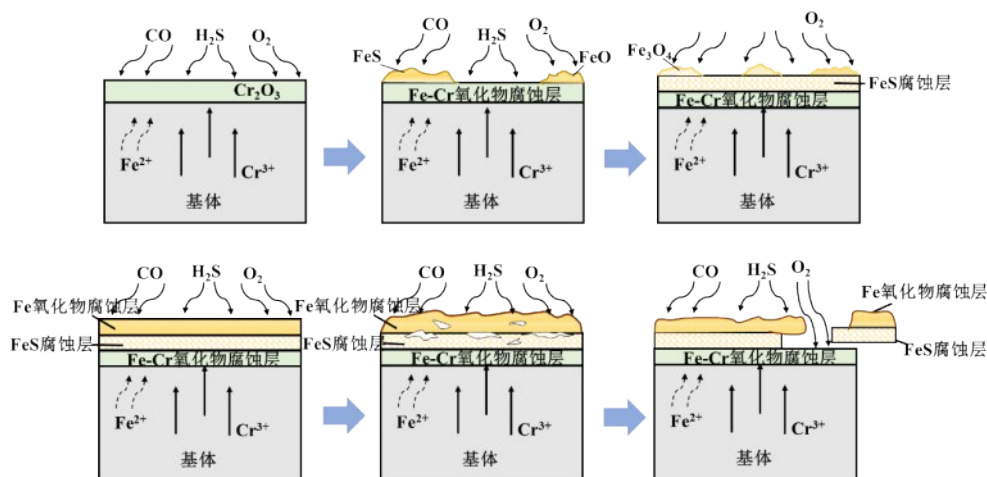


图9 耐热钢T91腐蚀产物演变和剥离过程

Fig.9 Evolution and Spalling Process of Corrosion Products on Heat-Resistant Steel T91

4 结论

(1) 在500℃下T91的腐蚀增重曲抛物线型规律。在550和600℃下，腐蚀增重曲线在反应初期遵循抛物型规律，随后转变为直线型规律。在550℃时腐蚀规律转变时间为100h，在600℃时腐蚀规律转变时间为75h，且直线型斜率增大。

(2) 随着温度的升高T91样品表面由最开始的局部出现淡红褐色，到200h整个样品表面完全呈现为深红褐色，样品表面不平整，出现局部的细小氧化膜剥落。

(3) 耐热钢T91腐蚀层呈现三层氧化膜结构，由气体侧到基体侧腐蚀层分别为：Fe-O腐蚀层（主要为 Fe_3O_4 、

Fe_2O_3 ）、FeS腐蚀层、Fe-Cr-S腐蚀层（ FeCr_2O_4 ）。随着腐蚀时间的进行腐蚀层逐渐增厚，温度的升高将促使S向基体内部扩散，600℃下腐蚀层厚度为120 μm 。

(4) 基于对T91耐热钢腐蚀产物的微观表征及其热力学稳定性的理论分析，本研究构建了超温工况下材料表面腐蚀产物的演化与剥落模型，解释了T91耐热钢的烟气腐蚀行为和腐蚀层中S元素的分布规律。

参考文献

- [1] 范庆伟, 兰凤春, 李文杰, 等. 热电联产机组增设储热水罐容量配置研究[J]. 热力发电, 2021, 50(3):98-105.
FAN Qingwei, LAN Fengchun, LI Wenjie, et al. Capacity designing for a combined

- heat and power plant assisted by water storage tank [J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(3):98-105.
- [2] 王亮添, 胡文钰, 黄国斌, 等. 残余应力存在时 Cl⁻对 304 不锈钢管道点蚀行为的影响[J]. 西安交通大学学报, 2022, 56(11): 105+112.
- WANG Tianliang, HU Wenyu, HUANG Guofu, et al. Effects of Cl⁻ on pitting corrosion of 304 stainless steel pipes in the presence of different residual stresses [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2022, 56(11): 105+112. 林伯强, 杨梦琦. 碳中和背景下中国电力系统研究现状、挑战与发展方向[J]. 西安交通大学学报(社会科学版), 2022, 42(5):1-10.
- LIN Boqiang, YANG Mengqi. China's power system research in the context of carbon neutrality: current status, challenges, and development direction [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University (Social Sciences), 2022, 42(5):1-10.
- [3] 张立军, 赵升吨, 唐勇. 热应力对金属棒料内部损伤的机理研究[J]. 西安交通大学学报, 2009, 43(1): 100-101.
- ZHANG Linjun, ZHAO Shengdun, TANG Yong. Inner damage mechanism of metal bar with thermal stress [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2009, 43(1): 100-101.
- [4] 吴鹏举, 朱超, 万李, 等. 超临界机组锅炉 20% 负荷深度调峰水动力买炉试验研究[J]. 热力发电, 2021, 50(4):59-66.
- WU Pengju, ZHU Chao, WAN Li, et al. Actual furnace test research on hydrodynamics of a supercritical boiler at 20% deep peak load [J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(4):59-66.
- [5] 陈勤根, 林闽城, 项群扬, 等. 超超临界机组锅炉贴壁风系统的数值模拟及工程验证[J]. 热能动力工程, 2022, 37(10):112-121.
- CHEN Qingen, LIN Mincheng, XIANG Qunyang, et al. Numerical simulation and practical verification of near-wall air system for an ultrasupercritical boiler [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2022, 37(10):112-121.
- [6] 弓林娟, 侯国莲, 胡博, 等. 面向低碳灵活运行的超临界机组模糊预测控制策略[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(3): 1048-1060.
- Gong Linjuan, Hou Guolian, HU Bo, et al. Objective prediction control strategy for low-carbon and flexible supercritical units [J]. China Electrical Engineering Journal, 2023, 43(3):1048-1060.
- [7] ML Kubik, PJ Coker, JF Barlow. Increasing thermal plant flexibility in a high renewables power system [J]. Applied Energy, 2015, 154:102-111.
- [8] Yin S, Zhang S, Andrews-Speed P, Li W. Economic and environmental effects of peak regulation using coal-fired power for the priority dispatch of wind power in China [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 162:361-370.
- [9] 马佳燕. 火电机组运行灵活性及高效宽负荷技术综述[J]. 热力透平, 2017, 46(2): 108-110+116.
- Ma Jiayan. Relations of the flexibility and efficient width load of thermal power crew [J]. Heating, 2017, 46(2): 108-110+116.
- [10] 曾博, 杨雍琦, 段金辉等. 新能源电力系统中需求侧响应关键问题及未来研究展望[J]. 电力系统自动化, 2015, 39(17): 10-18.

- Zeng Bo, Yang Yongqi, Duan Jinhui, etc. Requirements in the new energy power system in response to key issues and future research outlook [J]. *Electricity system automation*, 2015, 39 (17): 10-18.
- [11] 刘永奇, 陈龙翔, 韩小琪. 能源转型下我国新能源替代的关键问题分析[J]. *中国电机工程学报*, 2022, 42(2): 515-524.
- Liu Yongqi, Chen Longxiang, Han Xiaoqi. Analysis of the key issues of new energy replacement under energy transformation [J]. *Journal of China Electrical Engineering*, 2022, 42 (2): 515-524.
- [12] 马强, 梁平, 杨首恩等. TP347H钢高温水蒸气氧化研究[J]. *材料热处理学报*, 2009, 30(5): 172-176.
- Ma Qiang, Liang Ping, Yang Shien, etc. TP347H Steel High -temperature Water Vimplication Research [J]. *Journal of Material Hot Treatment*, 2009, 30 (5): 172-176.
- [13] H Matsuo, Y Nishiyama, Y Yamadera. Steam oxidation property of fine-grain steels[J]. *Proceedings of the 4th International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants*, 2005:441-450.
- [14] 岳增武, 傅敏, 李辛庚等. 晶粒度对P91钢水蒸气氧化性能的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2008(3): 162-165.
- Yue Zengwu, Fu Min, Li Xingeng, etc. The impact of grain size on P91 steel vapor oxidation performance [J]. *Corrosion science and protection technology*, 2008 (3): 162-165.
- [15] MROWEC S, PRZYBYLSKI K. Transport properties of sulfide scales and sulfidation of metals and alloys [J]. *Oxidation of Metals*, 1985, 23(3): 107-139.337
- [16] 赵彦芬, 张路, 王正品, 等. 高温过热器 T91、T22 管爆管分析[J]. *热力发电*, 2004, 33(11): 61-64.
- ZHAO Yanfen, ZHANG Lu, WANG Zhengpin, et al. Analysis of tube burst for T91 and T22 superheater tubes[J]. *Thermal Power Generation*, 2004, 33(11): 61-64.
- [17] YU Xuehai, GONG Bengeng, GAO Quan, et al. In-vestigation of fireside corrosion at watercooled walfrom a coalfired power plant in China[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 127: 1164-1171.
- [18] 黄强. 燃煤锅炉水冷壁硫化物高温腐蚀试验[J]. *长沙理工大学学报(自然科学版)*, 2013, 10(4): 93-97.
- HUANG Qiang. High-temperature corrosion test of water-cooled wall of coal-fired boiler for sulfides[J]. *Journal of Changsha University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2013, 10(4): 93-97.
- [19] Ouyang F Y, Wang Y S, Wang M Y, et al. Influence of purification process on incipient material corrosion in molten FLiNaK salts[J]. *British Corrosion Journal*, 2014, 49(2): 101-108.
- [20] Stein-Brzozowska G, Flórez D M, Maier J, et al. Nickel-base superalloys for ultra-supercritical coal-fired power plants: Fire-side corrosion. Laboratory studies and power plant exposures[J]. *Fuel*, 2013, 108 (11): 521-533.
- [21] 蒋桥红, 谢金宏, 巴发海. 某锅炉 12Cr1MoV 钢蒸汽管道开裂原因[J]. *理化检验(物理分册)*, 2020, 56(10): 30-34.
- JIANG Qiaohong, XIE Jinhong, BA Fahai. The cause of cracking in the steam pipeline of a certain boiler made of

- 12Cr1MoV steel[J]. Physical and Chemical Testing (Physics Volume), 2020, 56(10):30-34.
- [22] 许伟刚, 谭厚章, 刘原一, 等. 水冷壁高温腐蚀倾向判断及 HS 近壁面许用浓度研究[J]. 中国电力, 2018, 51(7):113-119.
- XU Weigang, TAN Houzhang, LIU Yuanyi, et al. Assessment of high-temperature corrosion tendency of water-cooled walls and research on allowable concentration near the wall surface for HS [J]. China Electric Power, 2018, 51(7): 113-119.
- [23] 邹磊, 王健, 岳峻峰, 等. 低氮燃烧方式下锅炉水冷壁高温腐蚀研究现状[J]. 电站系统工程, 2018, 34(2):6-10.
- ZOU Lei, WANG Jian, YUE Junfeng, et al. Research Status of High-Temperature Corrosion of Boiler Water Walls under Low-Nitrogen [J]. Combustion Mode Power Station System Engineering, 2018, 34(2):6-10.
- [24] 邹磊, 岳峻峰, 张恩先, 等. 超超临界锅炉水冷壁管材高温腐蚀特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2018, 38(21):6353-6359+6497.
- ZOU Lei, YUE Junfeng, ZHANG Enxian, et al. Research on the high-temperature corrosion characteristics of the water-cooled wall tube material of ultra-supercritical boilers[J]. Journal of Electrical Engineering in China, 2018, 38(21): 6353-6359+6497.
- [25] 牛焱, 吴维, 李远士. 在交替氧化-硫化气氛中 12Cr 钢的高温腐蚀[J]. 金属学报, 2000, (8):851-85343
- NIU Yan, WU Wei, LI Yuanshi. High-temperature corrosion of 12Cr steel in alternating oxidation-sulfidation atmospheres[J]. Journal of Metallurgy, 2000, (8):851-85343
- [26] Dudaziak T, Hussain T, Simms N. High-temperature performance of ferritic steels in fireside corrosion regimes: temperature and deposit[J]. Journal of Materials Engineering and Performance 2017.26:84-93.
- [27] Hernas A, Imosa M, Formanek B, et al. High-temperature chlorine-sulfur corrosion of heat-resisting steels[J]. Journal of materials processing technology, 2004, 157:348-353.
- [28] Sroda S, Baxter D, Arponen M. The influence of alloying elements on the corrosion behaviour of ferritic steels in simulated combustion atmospheres[J]. Materials and Corrosion. 200556(11):791-795.