

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 100 h 和 75 h 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 3 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 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3)、FeS 腐蚀层、Fe-Cr-O 腐蚀层(FeCr_2O_4)。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;烟气

中图分类号: TG132 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202605013 **文章编号:** 0253-987X(2026)05-0131-11

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

HE Chuang¹, CHEN Yana¹, LIANG Zhiyuan¹, WEI Pengkai²,

SHAO Huaishuang¹, ZHAO Qinxin¹

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

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

Abstract: To investigate the high-temperature corrosion behavior of heat-resistant steel, T91 ferritic heat-resistant steel, which is used in the water-cooled walls of 630 °C ultra-supercritical power generation units, is selected as the research subject. The flue gas corrosion behavior of the heat-resistant steel under different load operating conditions was studied. An analytical balance was used to measure the mass change of the steel before and after corrosion, while scanning electron microscopy and X-ray diffraction were employed to characterize the morphology,

composition, and distribution of the corrosion products. The experimental results indicate that the corrosion kinetic curve of T91 heat-resistant steel at 500 °C follows a parabolic pattern. At 550 °C and 600 °C, the corrosion kinetic curves initially follow a parabolic pattern but transition to a linear pattern after 100 hours and 75 hours, respectively. At 600 °C, the slope of the linear portion increases, indicating that temperature accelerates the transition in the corrosion behavior of the heat-resistant steel. The surfaces of the heat-resistant steel exhibit reddish-brown color, with the surface morphology transitioning from filamentous to spinel-like and spherical corrosion products. The corrosion products on the surface of T91 heat-resistant steel present a three-layer structure, from the gas side to the substrate side: an Fe-O corrosion layer (mainly Fe_3O_4 and Fe_2O_3), an FeS corrosion layer, and an Fe-Cr-O corrosion layer (FeCr_2O_4). As the temperature increases, the thickness of the corrosion layers grows, with a 42.9% increase in oxide layer thickness for every 100 °C rise in temperature. The growth mechanism of the corrosion layers shift from being dominated by outward diffusion of cations to being dominated by inward diffusion of anions. This transition leads to the formation of defects such as pores and sulfides at the oxide/substrate interface, increasing the risk of failure in power plant boiler water-cooled walls.

Keywords: heat-resistant steel; high temperature; corrosion behavior; flue 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郅城 630 °C 超超临界机组项目。作为全球首台实现 630 °C 运行的超超临界发电机组,该项目采用两台容量为 100 万 kW 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体 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 混合气体中高温腐蚀行为,并探究其腐蚀作用机理^[16]。

国内外学者进行了一系列的高温腐蚀实验,20G 耐热钢是锅炉常用的水冷壁材料之一^[17-18]。Ouyang 等^[19]对表面涂抹 Na_2S 的 20G 耐热钢进行了 400、450 和 500 °C 下 H_2S 体积分数为 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 56 h 后其表面腐蚀产物

包含了 FeS 、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 。文献[20-21]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 200 h)。其中,文献[20]对比了空气、不同浓度的 H_2S 以及不同浓度的 SO_2 这 3 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,20 G 耐热钢表面腐蚀层呈层叠状,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^[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,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^[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 1 000 h 的腐蚀实验,结果显示 4 种耐热钢的腐蚀层均能检测出硫,说明 4 种耐热钢均发生了硫化反应。Hernas 等^[27]研究了 873 K 和 973 K 含 SO_2 和 HCl 的环境下 P92、T23 和 2.25Cr-1Mo 耐热钢的腐蚀行为,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,腐蚀层内部区域含有少量的氯化物。Sroda 等^[28]对比分析了 2.25Cr1Mo、Nr7 等低 Cr 钢在 500 °C 下含 HCl 的腐蚀行为,结果显示,和 SO_2 相比,反应气体中的 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,但是对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、影响还原气体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,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

采用多元混合气体高温腐蚀实验平台,如图 1 所示,用于模拟多元混合气体下材料高温腐蚀环境,也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 3 个单元组成:①气体控制单元;②高温实验单元;③尾气处理单元。其中,实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、尾气处理等装置组成。

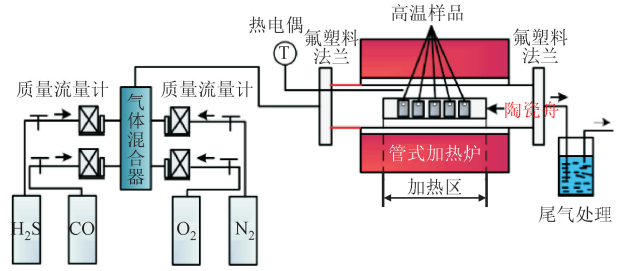


图 1 多元混合气体高温腐蚀实验平台
Fig. 1 Multi-component mixed gas high-temperature corrosion test platform

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

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,样品的元素成分如表 1 所示。平板样的尺寸为 12 mm×12 mm×2 mm。实验开始前在金相磨抛机上使用 240、400、600、800、1 000 # 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。在腐蚀实验开始之前,先将清洗干净并完成初始称量的金属试样表面均匀涂覆一层特定质量的神混煤煤灰,单位面积涂灰量为(0.15±0.01) mg/cm²。煤灰样品依照 GB/T 1574—2001 标准制备,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℃。

表 1 T91 耐热钢其他微量元素成分
Table 1 Other trace element components of T91 heat-resistant steel

质量分数/%						
Ni	Cr	Mn	Nb	C	Si	Mo
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

质量分数/%							
Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
1.31	1.80	14.20	38.90	5.90	3.78	17.30	13.60

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,因此实验条件选取为 500、550 和 600℃,进行 200 h 腐蚀实验,期间每 25h 停炉取出样品,采用不连续称量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量,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,最高功率为 30 kV,最高分辨率为 3 kW;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学曲线

图 2 为 T91 在 500、550 和 600℃下烟气腐蚀 200 h 后的样品宏观形貌图,样品在制备阶段经过打磨处理,表面呈现出光亮的银色金属光泽,并且表面能明显观察到大量整齐的横向和纵向划痕。在 3 种温度下经过 25 h 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。

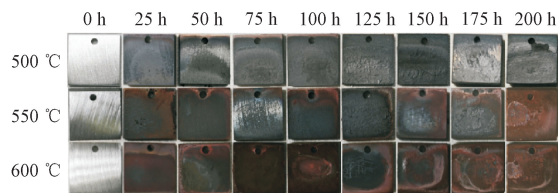


图 2 在 500、550 和 600 °C 下烟气腐蚀 200 h 后的样品宏观形貌图

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

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 200 h 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 200 h 的烟气腐蚀表面完全转化为红褐色腐蚀产物,样品腐蚀 200 h 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、550 和 600 °C 下的腐蚀质量增加量 Δm 情况,随着温度升高,腐蚀 Δm 增大。在 500 °C 的烟气腐蚀下,T91 的腐蚀 Δm 曲线为幂函数形式,仍然遵循抛物线形规律,单位面积的腐蚀 Δm 为 2.5 mg/cm²。在 550 °C 下的腐蚀 Δm 曲线在 0~100 h 满足抛物线形规律,在 100 h 后腐蚀速率突然增大,腐蚀 Δm 满足线性增长规律,200 h 的腐蚀 Δm 为 5.02 mg/cm²。这说明,在 550 °C 烟气服役 100 h 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 Δm 呈线性增长规律。

在 600 °C 下 0~75 h 以前,腐蚀 Δm 为抛物线型规律,在 75~200 h 腐蚀速率急速升高,腐蚀 Δm 满足直线型规律,并且对应的斜率 k 为 1.000 857,远大于 550 °C 下腐蚀 Δm 速率。 Δm 抛物线向直线的转变节点由 100 h 提前到 75 h,说明温度升高腐蚀层的保护作用被更早的破坏,在 200 h 的腐蚀 Δm 为 8.52 mg/cm²。两种耐热钢的误差棒明显变长,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 Δm 不均匀现象。在 500、550 °C 的 0~100 h 和 600 °C 的 0~75 h 下腐蚀 Δm 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 Δm 表现为线性增长规律,并且随着温度升高,斜率增大。

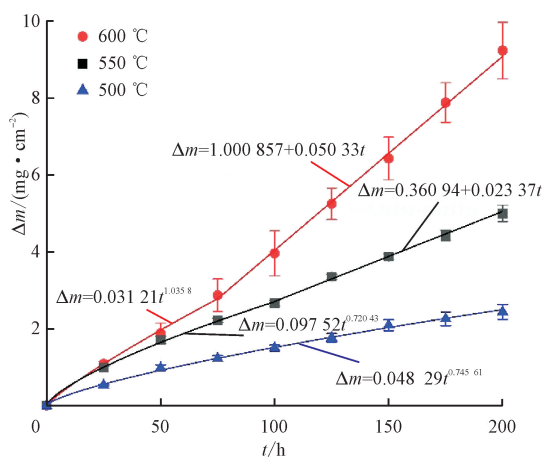


图 3 T91 在 500、550 和 600 °C 下的腐蚀动力学 Δm - t 曲线

Fig. 3 Corrosion kinetics Δm - t curve of T91 at 500, 550, 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 Δm 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、550 和 600 °C 烟气环境下服役 200 h 的铁素体耐热钢 T91 进行腐蚀层产物表征,结果如图 4 所示。不同温度下腐蚀层的腐蚀产物主要由 Fe₃O₄、FeCr₂O₄、Fe₂O₃ 和 FeS 组成。其中 T91 的 XRD 图中显示出表征 Fe₂O₃ 的峰值较多,说明 T91 的腐蚀层中 Fe₂O₃ 含量较高,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,Fe₂O₃ 对应的峰值越高,并且 Fe₂O₃ 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 Fe₂O₃。在腐蚀层中检测出了 S 的腐蚀产物,主要为 FeS 和少量的 FeS₂,其中 FeS 为基体的铁与溶解的 H₂S 直接反应产生,而 FeS₂ 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 Fe₃O₄、FeCr₂O₄ 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能。

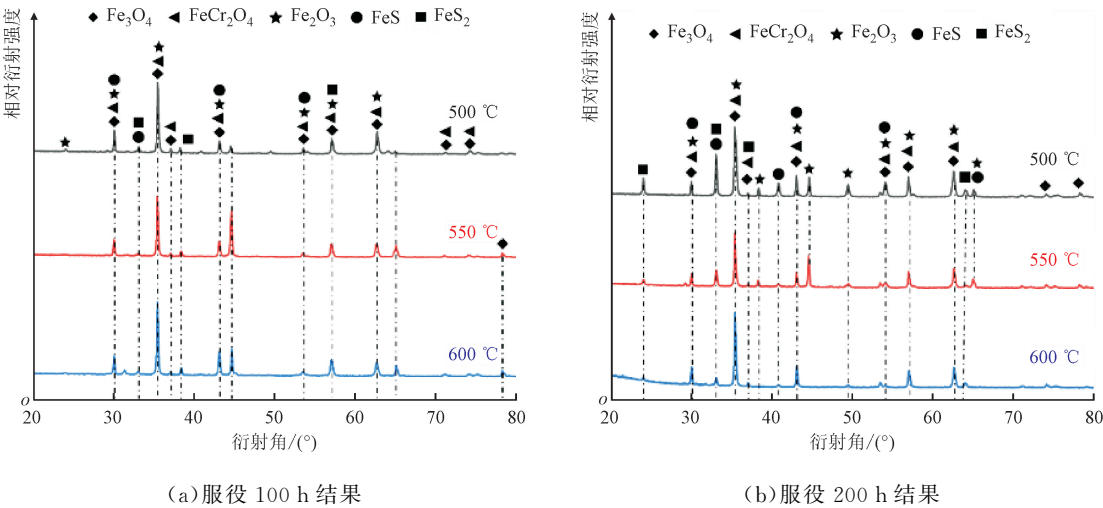


图 4 耐热钢 T91 在 500、550 和 600 ℃ 烟气服役的 XRD 结果
Fig. 4 XRD results of heat-resistant steel T91 in flue gas service at 500, 550, and 600 ℃

2.3 微观形貌分析

T91 在不同温度下的表面形貌如图 5 所示。可以看出,500 ℃ 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。200 h 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。在温度升高到 550 ℃、腐蚀 100 h 后,氧

化膜有局部的团簇状氧化物隆起和球状颗粒物析出,随着反应时间变长,氧化物的多面体轮廓模糊,相邻的尖晶石氧化物出现粘连和粉末化现象。当温度升高到 600 ℃,腐蚀 100 h 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 200 h 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。

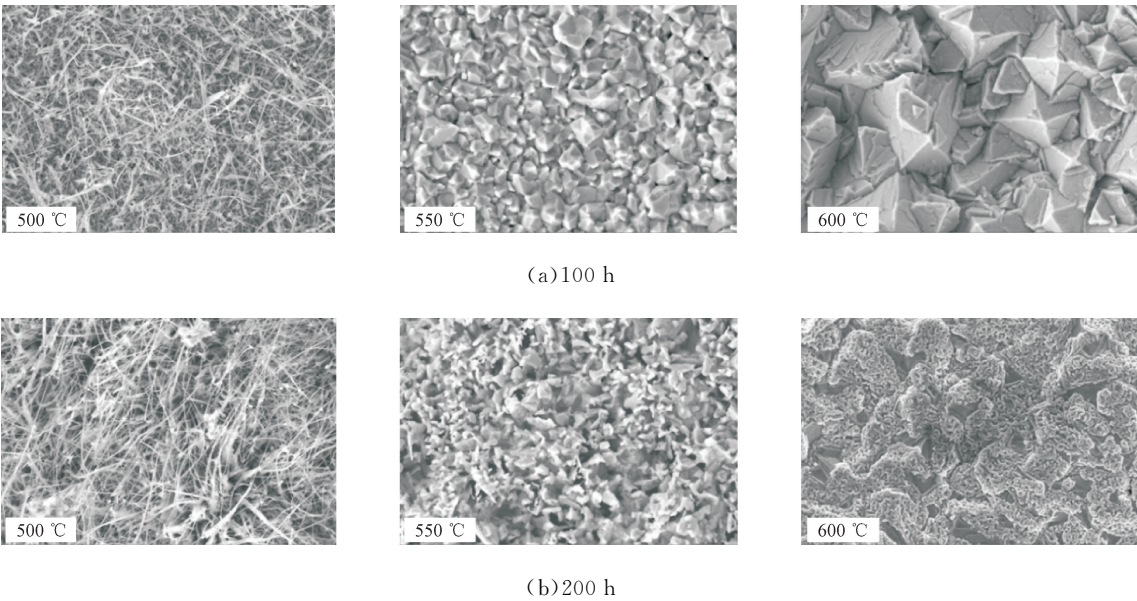


图 5 不同温度和时间下 T91 的表面微观形貌图
Fig. 5 Surface microstructure images of T91 at different temperatures and times

图 6 为 T91 在烟气环境下腐蚀 100 h 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 ℃ 下微观结构表征显示,氧化膜内层为富 Cr 腐蚀层,Cr 质量分数达 31%,外层则为富 Fe 腐蚀层,点扫描 1 处 Fe 质量分数高达 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,扫描点 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。

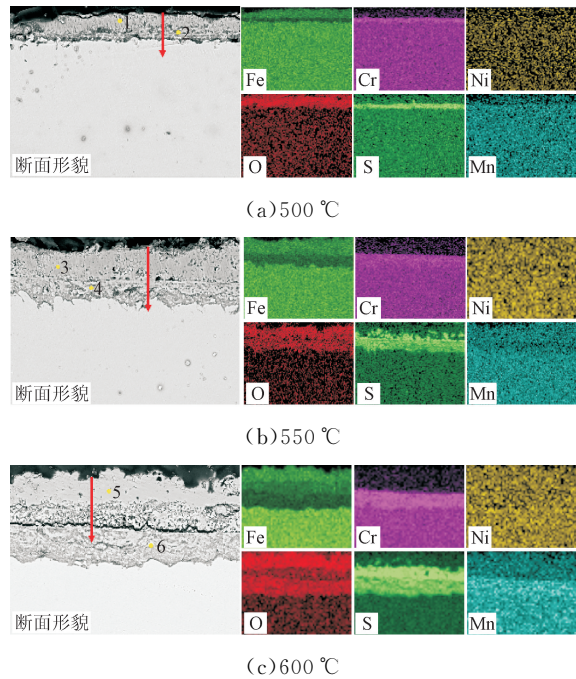


图 6 T91 在烟气环境下反应 100 h 后的断面形貌及元素面扫描
Fig. 6 Cross-sectional morphology and element surface scan after 100 h of reaction in flue gas environment

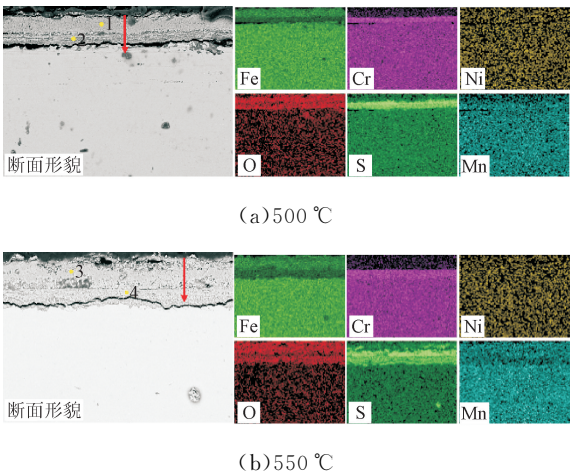
T91 在 550 ℃ 烟气环境下腐蚀 100 h 后的断面形貌图和点扫描结果显示,经过 100 h 腐蚀反应后,氧化膜呈现出显著的界面失效特征。内层富 Cr 腐蚀层(Cr 质量分数为 26%)与外层富 Fe 腐蚀层(Fe 质量分数为 83%)之间发生了横向剥离,形成明显的界面分离。通过 EDS 元素面分布发现,S 元素在该界面处呈现不对称分布特征,约 80% 的 S 元素富集于内层氧化膜侧,形成厚度达 25 μm 的连续硫腐蚀带,此时氧化膜总厚度增至 50 μm。能谱定量分析显示,外层区域点 3 以 Fe 元素为主,而内层区域点 4 则富含 Cr 元素 26%和 S 元素 13%。从图 6(c) 600 ℃ 烟气腐蚀下的 T91 断面形貌可以看出,腐蚀 100 h 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,图 6(c) 中点 6 处 S 质量分数约为 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。

表 3 T91 在烟气条件下反应 100 h 的断面 EDS 点扫描结果

位置	质量分数/%						
	C	O	Si	S	Cr	Mn	Fe
1	4.63	5.64	0.40	0	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	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	0.37	0.21	85.15
6	3.73	6.05	0.93	11.88	28.00	1.14	40.97

T91 在烟气环境下反应 200 h 的断面形貌如图 7 所示。在 500 ℃ 下,随着腐蚀时间延长至 200 h,氧化膜发生显著演变,腐蚀层总厚度增加至 32 μm;同时可以观察到明显的界面剥离现象,腐蚀层与基体间形成 μm 级裂纹;硫富集区厚度扩展至 13 μm,且内层硫质量分数升高至 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。



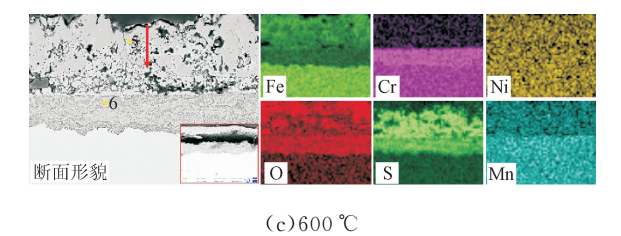


图 7 T91 在烟气环境下反应 200 h 后的断面形貌及元素面扫描

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

当温度升高到 550 ℃ 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,分布范围明显扩大。氧化膜总厚度进一步增加至 70 μm,较 100 h 时增厚 40%。能谱分析点 4 显示,此时界面处 S 质量分数维持在 13% 左右,Cr 元素质量分数为 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,大面积剥落与其内部应力积累有关。

表 4 T91 在烟气条件下反应 200 h 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	质量分数/%						
	C	O	Si	S	Cr	Mn	Fe
1	4.43	5.45	0.02	0	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	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

在 600 ℃ 时,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 100 h 时增加约 50%,且出现氧化膜与基体的大面积剥离现象。能谱分析图 7(c) 中点 5、6 显示,此时内外层 S 元素质量分数均达到 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

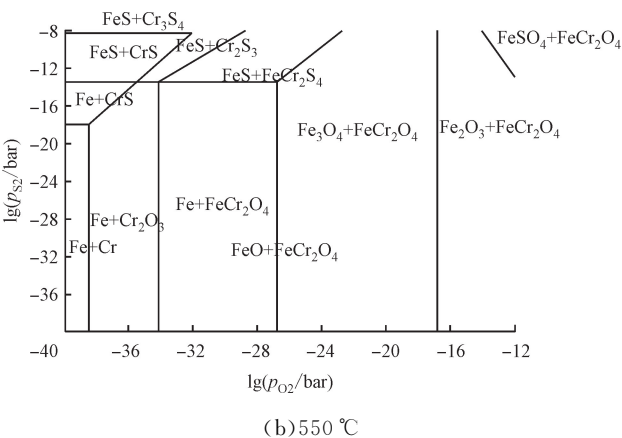
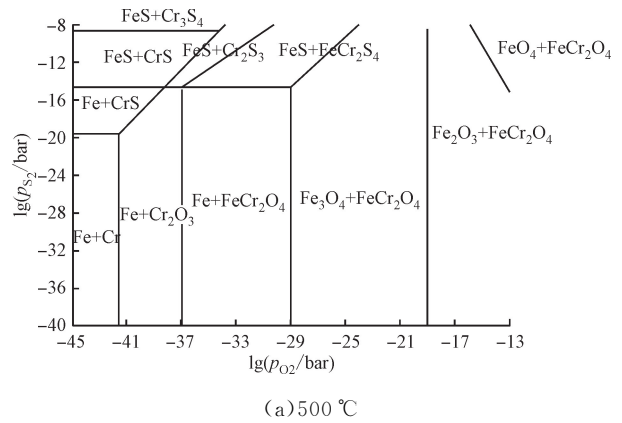
著影响,S 元素的富集区纵向厚度与温度呈现显著正相关关系。随着温度升高,S 元素扩散动力学过程加剧,导致富集区规模持续扩展。S 元素在既定富集区域内浓度梯度加剧,存在显著的分布不均现象,并且形成了离散的、局域化的二次富集中心,形成了多区域协同富集的现象。

3 讨论分析

在烟气腐蚀环境下,不同类型的耐热钢元素含量和加工方式之间的差异,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 0,则反应趋向于吉布斯自由能 ΔG 向更小的方向进行,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,腐蚀气体主要为强还原性的 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、550 和 600 ℃ 下服役的热力学优势产物,结果如图 8 所示,其中 p_{S_2} 、 p_{O_2} 分别为 S_2 、 O_2 分压。



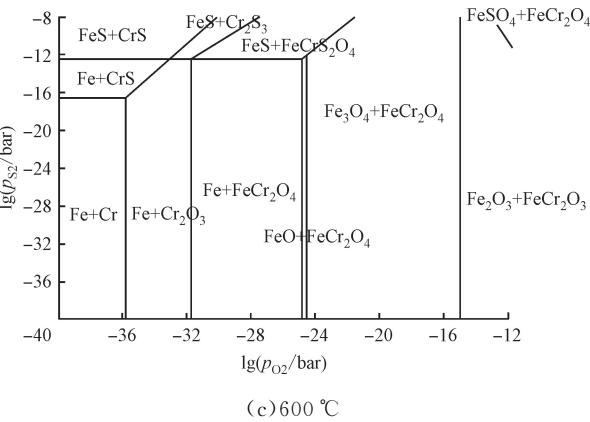


图 8 铁素体耐热钢 T91 在 500、550 和 600 °C 下的热力学优势图

Fig. 8 Thermodynamic advantage diagram of ferritic heat-resistant steel T91 at 500, 550, and 600 °C

从图 8 中可以看出,在氧化膜与基体交界处氧分压 p_{O_2} 为 10^{-42} bar,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交界面迁移,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。但是,基体中的铁元素含量充足会源源不断地向基体与氧化膜的交界面处迁移,过量铁元素直接与氧元素结合生成稳定的铁氧化物 Fe_3O_4 。这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 。从图 8 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 FeO 存在时间极短。

随着氧分压进一步升高 Fe_3O_4 ($Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$) 是混合价态氧化物(含 Fe^{2+} 和 Fe^{3+}),而 Fe_2O_3 是完全氧化的 Fe^{3+} 氧化物,在富氧环境中更稳定。从热力学角度看, Fe_3O_4 在氧气存在条件下会进一步氧化,以降低体系的自由能。同时, Fe_2O_3 为疏松多孔结构,会进一步加速腐蚀性气体与基体接触,加剧耐热材料的腐蚀。 Fe_2O_3 为红褐色的赤铁矿,这也解释了在烟气腐蚀后期 T91 耐热钢表面出现红褐色的氧化物。随着温度的升高, Fe_2O_3 的临界氧分压向着氧分压增大的方向移动。随着 S_2 分压 p_{S_2} 的增大, S 元素与 Fe 元素结合生成 FeS 层,这一区域主要富集在外层的富 Fe 氧化物腐蚀层和内层的 Fe-Cr-S 氧化物腐蚀层之间,这与 EDS 中面扫描的结果对应一致。

通过 FactSage 8.1 软件计算烟气腐蚀下 T91 中主要合金元素反应的吉布斯自由能,结果如表 5 所示。

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 °C	550 °C	600 °C
1	$Fe + H_2S = FeS + H_2$	-61.6	-61.1	-60.7
2	$Fe + CO = FeO + C$	-41.2	-33.7	-26.2
3	$3FeO + 0.5O_2 = Fe_3O_4$	-172.0	-178.3	-184.0
4	$2Fe_3O_4 + 0.5O_2 = 3Fe_2O_3$	-113.6	-120.9	-128.0
5	$FeO + Cr_2O_3 = FeCr_2O_4$	-51.9	-51.1	-50.2
6	$FeS + 0.5O_2 = FeO + S$	-113.7	-110.4	-107.0
7	$Fe + 2Cr + 2O_2 = FeCr_2O_4$	-1 196.0	-1 180.0	-1 163.0
8	$Cr + H_2S = CrS + H_2$	-107.5	-106.9	-106.0
9	$FeO + H_2S = FeS + H_2O$	-45.5	-45.4	-45.3
10	$3FeS + 5O_2 = Fe_3O_4 + 3SO_2$	-1 433.0	-1 415.0	-1 398.0
11	$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO$	-72.6	-75.4	-78.3

从表 5 可以看出,在不同温度条件下反应生成 FeS 、 Fe_3O_4 和 FeCr_2O_4 的吉布斯自由能小于 0,表明反应可以自发进行,说明 XRD 和 EDS 检验结果的准确性。随着温度升高反应 3、7 的吉布斯自由能逐渐降低,说明随着温度升高生成 Fe_3O_4 、 FeCr_2O_4 的反应更容易进行。温度升高反应 4 的吉布斯自由能下降幅值较大,说明 Fe_3O_4 转变为 Fe_2O_3 的反应受温度影响较大,在高温条件下更容易转变为红褐色的 Fe_2O_3 ,因此在 600 ℃ 下耐热钢表面红褐色氧化物较多。氧化物中的 Fe_3O_4 主要是由反应 4、10 和 11 得到的,说明是由 O_2 和 CO 氧化形成;反应 11 的吉布斯自由能较大,说明 Fe_3O_4 主要是由 Fe 和 FeS 与氧气直接反应得到的,少部分是由 CO 氧化生成的。

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。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 3 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。

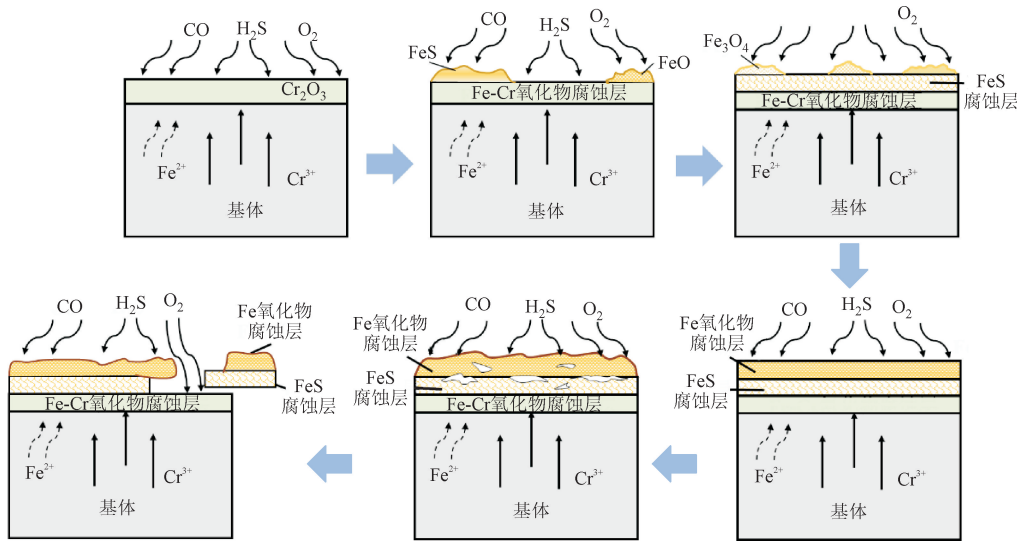


图 9 耐热钢 T91 腐蚀产物演变和剥离过程

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 Δm 呈抛物线型规律。在 550 和 600 ℃ 下,腐蚀 Δm 曲线在反应初期

遵循抛物线型规律,随后转变为直线型规律。在 550 ℃ 时腐蚀规律转变时间为 100 h,在 600 ℃ 时腐蚀规律转变时间为 75 h,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200 h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 3 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(主要是 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3)、FeS 腐蚀层、Fe-Cr-S 腐蚀层(FeCr_2O_4)。随着腐蚀时间变长,腐蚀层逐渐增厚,温度的升高将促使 S 向基体内部扩散,600 °C 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,本文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): 104-114.
WANG Liangtian, HU Wenyu, HUANG Guobin, 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): 104-114.
- [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): 99-102.
ZHANG Lijun, ZHAO Shengdun, TANG Yong. Inner damage mechanism of metal bar with thermal stress [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2009, 43(1): 99-102.
- [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. 超超临界机组锅炉炉膛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 ultra-supercritical 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): 1048-1059.
GONG Linjuan, HOU Guolian, HU Bo, et al. Fuzzy predictive control strategy for low-carbon flexible operation of supercritical unit [J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(3): 1048-1059.
- [7] KUBIK M L, COKER P J, BARLOW J F. Increasing thermal plant flexibility in a high renewables power system [J]. Applied Energy, 2015, 154: 102-111.
- [8] YIN Shangying, ZHANG Sufang, ANDREWS-SPEED P, et al. 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.
MA JIA Yan. A review of flexible operation and high efficiency technology with wide load in thermal power units [J]. Thermal Turbine, 2017, 46(2): 108-110.
- [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, et al. Key issues and research prospects for demand-side response in alternate electrical power systems with renewable energy sources [J]. Automation of Electric Power Systems, 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): 515-523.
LIU Yongqi, CHEN Longxiang, HAN Xiaoqi. The key problem analysis on the alternative new energy under the energy transition [J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(2): 515-523.
- [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 Shouen, et al. Investigation of high-temperature steam oxidation for TP347H steel [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(5): 172-176.
- [13] MATSUO H, NISHIYAMA Y, YAMADERA Y.

- Steam oxidation property of fine-grain steels [C]// AM-EPRI 2004. Materials Park, OH, USA: ASM International, 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, 20(3): 162-165.
- YUE Zengwu, FU Min, LI Xingeng, et al. Effect of grain size on water vapor oxidation resistance of P91 steel [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2008, 20(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.
- [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. Investigation of fireside corrosion at water-cooled wall from a coal-fired 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. Experimental of sulphide high-temperature corrosion of coal-fired boiler water wall [J]. Journal of Changsha University of Science & Technology(Natural Science), 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]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 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: fireside corrosion. Laboratory studies and power plant exposures [J]. Fuel, 2013, 108: 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. Cracking causes of 12Cr1MoV steel steam pipe in a boiler [J]. Physical Testing and Chemical Analysis: Part A Physical Testing, 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 H₂S 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. Research on determination of high temperature corrosion tendency of water walls and limiting concentration range of H₂S near walls [J]. 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 wall under low-nitrogen combustion [J]. Power 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.
- ZOU Lei, YUE Junfeng, ZHANG Enxian, et al. Study on characteristics of high temperature corrosion for water wall tube material in ultra supercritical boiler [J]. Proceedings of the CSEE, 2018, 38(21): 6353-6359.
- [25] 牛焱, 吴维爻, 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, 36(8): 851-853.
- NIU Yan, WU Weitao, LI Yuanshi. High temperature corrosion of a 12Cr steel in alternate oxidizing sulfidizing atmospheres [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(8): 851-853.
- [26] DUDZIAK T, HUSSAIN T, SIMMS N J. High-temperature performance of ferritic steels in fireside corrosion regimes: temperature and deposits [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2017, 26(1): 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, 157-158: 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, 2005, 56(11): 791-795.

(编辑 杜秀杰)