

DOI: 10.19666/j.rlfed.202205105

# 超超临界锅炉烟气环境中 S31042、S31035、C-HRA-5 奥氏体耐热钢热腐蚀行为研究

方旭东<sup>1,2</sup>, 王雨舟<sup>3</sup>, 包汉生<sup>4</sup>, 张乃强<sup>3</sup>, 潘佩媛<sup>3</sup>

(1.太原钢铁(集团)有限公司先进不锈钢材料国家重点实验室, 山西 太原 030003;

2.山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心, 山西 太原 030003;

3.华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京 100026;

4.钢铁研究总院特殊钢铁研究所, 北京 100081)

**[摘要]** 为研究超超临界锅炉过热器候选材料在高温烟气环境下的腐蚀行为, 开展了 3 种奥氏体耐热钢 S31042、S31035、C-HRA-5 暴露于实验室模拟燃煤锅炉烟气中的热腐蚀试验。试验包括 650、675、700、725 °C 4 个温度, 试样表面有无涂覆、涂覆真实煤灰、涂覆腐蚀性模拟煤灰 3 种工况, 试验时长为 500 h。通过试验研究获得了 3 种材料的腐蚀动力学曲线, 采用 XRD、SEM 和 EDS 对材料的腐蚀行为进行了分析, 并对比了 3 种材料的耐腐蚀性能。结果表明: 在无涂覆和涂覆真实煤灰工况下, 3 种材料均表现出优秀的抗氧化和腐蚀能力; 在涂覆腐蚀性模拟煤灰工况下, 材料腐蚀加剧, 腐蚀产物分层; 不同表面工况下温度的影响有所不同; S31042 材料的耐腐蚀性能最强, S31035 和 C-HRA-5 材料相当。

**[关键词]** 超超临界锅炉; 奥氏体钢; 燃煤电站; 高温腐蚀; 热腐蚀

**[引用本文格式]** 方旭东, 王雨舟, 包汉生, 等. 超超临界锅炉烟气环境中 S31042、S31035、C-HRA-5 奥氏体耐热钢热腐蚀行为研究[J]. 热力发电, 2023, 52(1): 111-122. FANG Xudong, WANG Yuzhou, BAO Hansheng, et al. Hot corrosion behaviors of austenitic heat-resistant steels S31042, S31035, and C-HRA-5 in flue gas environment of ultra-supercritical coal-fired boilers[J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(1): 111-122.

## Hot corrosion behaviors of austenitic heat-resistant steels S31042, S31035, and C-HRA-5 in flue gas environment of ultra-supercritical coal-fired boilers

FANG Xudong<sup>1,2</sup>, WANG Yuzhou<sup>3</sup>, BAO Hansheng<sup>4</sup>, ZHANG Naiqiang<sup>3</sup>, PAN Peiyuan<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Stainless Steel Materials, Taiyuan Iron and Steel (Group) Co., Ltd., Taiyuan 030003, China;

2. Technology Center, Shanxi Taiyuan Stainless Steel Co., Ltd., Taiyuan 030003, China;

3. School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 100026, China;

4. Institute for Special Steels, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

**Abstract:** In order to study the corrosion behaviors of candidate materials for superheater of supercritical boilers in high-temperature flue gas environment, three austenitic heat-resistant steels including S31042, S31035 and C-HRA-5 were exposed to laboratorial simulated coal-fired flue gas for hot corrosion tests. The tests were carried out at 650, 675, 700 and 725 °C. On the sample surface, there were three conditions including no coating, coating with real coal ash, and coating with corrosive simulated coal ash. The test duration was 500 h. The corrosion kinetic curves of the three materials were obtained through experimental research, and corrosion behaviors of the material were analyzed by XRD, SEM and EDS. Moreover, corrosion resistance of the three materials was compared. The results indicated that, the three materials had excellent resistance to oxidation and corrosion under the conditions of no coating and coating with real coal ash. Under the condition of coating with corrosive simulated coal ash, the material corrosion intensifies and the corrosion products are layered. The temperature effect was different under different

收稿日期: 2022-05-24 网络首发日期: 2023-01-03

基金项目: 工信部国家新材料生产应用示范平台—超超临界火电机材料生产应用示范平台建设重点项目(TC210H022)

Supported by: National New Material Production and Application Demonstration Platform, MIIT-Key Project for the Construction of a Demonstration Platform for the Production and Application of Materials for Ultra-Supercritical Power Units (TC210H022)

第一作者简介: 方旭东(1975), 男, 硕士, 正高级工程师, 主要研究方向为超超临界电站锅炉用不锈钢管坯及无缝管开发及应用, fangxd@tisco.com.cn。

coating conditions. S31042 had the best corrosion resistance, and the corrosion resistance of S31035 and C-HRA-5 materials was comparable.

**Key words:** ultra-supercritical boiler; austenitic steel; coal-fired power station; high-temperature corrosion; hot corrosion

近年在“双碳”目标下,我国可再生能源发电快速发展,但火电的基荷和兜底作用不能忽视。火电是电力行业煤耗的重心<sup>[1]</sup>,火电机组的发展情况对电力行业的碳排放具有重要影响。一般来说,参数越高的机组,锅炉煤耗越低。近几年我国新建超超临界机组蒸汽最高温度大多在 600~620 °C,而研究的目标是发展 650~700 °C 的超超临界机组<sup>[2]</sup>。高温腐蚀会导致过热器、再热器金属损失和裂纹的形成,且高温对材料的综合性能,包括抗高温腐蚀的能力提出了更高要求。

本文所讨论的 3 种奥氏体耐热钢型号为 UNS S31042 (S31042)、UNS S31035 (S31035) 和 C-HRA-5。S31042 是由日本住友金属株式会社在传统奥氏体耐热钢 ASTM A312 TP310 基础上通过添加 Nb、N 元素研制出的一种耐热钢,已经广泛应用于国内外 600~620 °C 机组中<sup>[3]</sup>。S31035 是瑞典 SANDVIK 公司专门为欧洲 700 °C 超超临界锅炉计划研发的新型奥氏体耐热钢,C-HRA-5 是太原钢铁(集团)有限公司近年与钢铁研究总院有限公司合作开发的一种针对 630 °C 以上超超临界机组的新型奥氏体耐热钢材料<sup>[4-5]</sup>。

国内外对不同材料在不同工况下的高温腐蚀行为进行大量的试验研究。李萍等<sup>[6-7]</sup>研究认为合金在锅炉烟气侧的腐蚀主要是由于低熔点复合硫酸盐的作用及氧化和硫化的交互加速作用导致,且较高的硫分压会加速硫向基体的扩散。李建三等<sup>[8-9]</sup>进行了表面涂覆硫酸盐或煤灰的 SA213 T92 材料的高温腐蚀试验,结果表明,表面腐蚀产物以铁和铬的氧化物为主,温度升高会提升硫的渗透能力从而加快腐蚀。成丁南等<sup>[10]</sup>对比了气相高温腐蚀和气相-熔盐两相高温腐蚀,提出用腐蚀层深度和迁移渗透深度之和作为衡量腐蚀速率的指标,他们发现在相同腐蚀时间内气相-熔盐两相腐蚀后各材料的腐蚀深度约为气相腐蚀后的 10 倍。Dudziak 等人<sup>[11]</sup>研究

了 4 种铁素体合金在涂覆不同浓度的腐蚀性模拟煤灰下的热腐蚀行为,基于 EDS 的分析结果,他们发现了腐蚀性物质碱铁三硫酸盐,含有更高含量碱金属硫酸盐的煤灰会导致更快腐蚀。Hussain 等人<sup>[12]</sup>开展的试验显示温度对样品失重的影响呈现“钟形”曲线,即腐蚀速率在 650~750 °C 间存在其中 1 个峰值。在 Natesan 等人<sup>[13]</sup>的试验中,所有合金的腐蚀程度在 725 °C 时达到峰值,800 °C 时腐蚀程度有所下降。他们认为较高的温度不利于碱铁三硫酸盐的形成,由此导致温度过高时腐蚀反而减轻,但峰值温度会随着合金成分、烟气中 SO<sub>2</sub> 体积分数和表面覆盖的碱金属质量分数而变化。

国内研究奥氏体耐热钢暴露温度在 675 °C 以上的高温腐蚀试验较少,温度的影响尚不明确,且缺少 S31035 及国内研发的 C-HRA-5 与传统 S31042 奥氏体耐热钢的对比试验。高温腐蚀过程较为复杂,有必要开展初期到后期腐蚀过程的机理研究。本文在实验室条件下对上述 3 种奥氏体耐热钢在含有 0.25% (体积分数) SO<sub>2</sub> 气氛中,暴露温度在 650~725 °C 范围内进行了试验,耐热钢表面状况包括涂覆真实煤灰、涂覆腐蚀性硫酸盐混合物以及无涂覆,旨在对比 3 种合金的耐腐蚀性能以及研究温度和碱金属硫酸盐对腐蚀的影响。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料

试验材料包括 S31042、S31035 和 C-HRA-5 3 种奥氏体耐热钢,将 3 种材料的样品切割成尺寸均为 20 mm×10 mm×2 mm 的试样片。用粗糙度为 52、13、8 μm 的砂纸对试样片表面进行打磨,使所有试样片具有统一的表面粗糙度。随后在超声波清洗机中用无水乙醇清洗 10 min,并烘干、编号、称重,表 1 列出了 3 种合金的化学成分。

表 1 S31042、S31035 和 C-HRA-5 的化学成分  
Tab.1 Chemical composition of S31042, S31035, and C-HRA-5

单位: w/%

元素	Fe	Cr	Ni	Mn	Co	W	Cu	Mo	Nb	Si	Al
S31042	52.14	25.32	19.93	0.64	0.21		0.04	0.21	0.37	0.10	0.02
S31035	41.12	22.94	25.38	0.32	1.44	3.49	2.85	0.15	0.30	0.15	0.02
C-HRA-5	41.14	23.12	25.61	0.25	1.53	3.80	3.11	0.08	0.38	0.19	0.03

## 1.2 试验装置

图 1 为实验室搭建烟气腐蚀试验台示意。4 路气体经减压阀减压后并用流量控制仪控制流量，按照预定的比例混合，通过转子流量计均分到 2 台管式加热炉中。同时通过注射泵向管式加热炉通入液态水。尾气从管式加热炉排出后经过安全瓶通入放在通风橱内的饱和氢氧化钠溶液中。

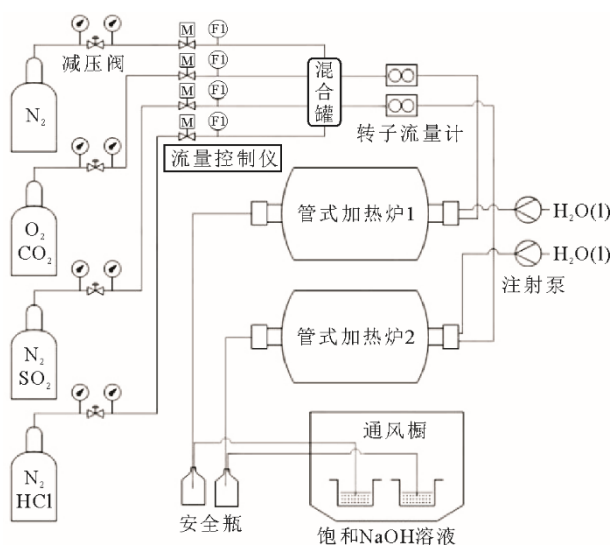


图 1 烟气腐蚀试验台

Fig.1 The flue gas corrosion tests bench

## 1.3 试验工况

试验所用管式加热炉为安徽贝意克设备技术有限公司生产的 BTF-1200C-III 型管式加热炉，试验在 650、675、700、725 °C 4 个温度下进行。试验时先向炉内通入氮气，以不高于 5 °C/min 的速率升至试验温度，随后向炉管内通入预定比例的混合气体，并开启注射泵，经过设定时间后冷却，关闭其他气瓶阀和注射泵，仅通入氮气，待降至室温后取出样品进行分析测量。

在本试验中采用含 SO<sub>2</sub> 的混合气体来模拟锅炉烟道内的气体环境。由于煤燃烧产生的煤灰和烟气中的飞灰具有几乎相同的成分，因此本试验在试样上涂

覆煤灰来模拟烟气中飞灰在金属管材上的沉积情况。

气瓶的成分及流量见表 2。向每台管式加热炉注入的液态水流量为 0.803 6 μL/min，得到本试验中混合气体的成分组成（体积分数）为 76.0%N<sub>2</sub>+15%CO<sub>2</sub>+3.75%O<sub>2</sub>+5.0%H<sub>2</sub>O(g)+0.25%SO<sub>2</sub>，总流量 40.0 mL/min，压强 101 kPa。

表 2 气体成分及流量

Tab.2 Composition and flow rate of the gas flows

气瓶编号	1	2	3
成分（体积分数）	N <sub>2</sub> (100%)	O <sub>2</sub> (20%) CO <sub>2</sub> (80%)	N <sub>2</sub> (99%) SO <sub>2</sub> (1%)
流量/(mL·min <sup>-1</sup> )	20.5	7.5	10.0

试验中配制了一种腐蚀性模拟煤灰，其由 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成，质量比为 1.0:1.0:1.5。真实煤灰取自含硫量为 1.38%（质量分数）的中硫煤，煤灰成分见表 3。试验开始前，将试样片悬挂在若干个氧化铝试样架上，将每个氧化铝试样架内的试样片分为 3 组：模拟煤灰组、真实煤灰组和无涂覆组。其中，前 2 组在 3 种材料试样片表面分别涂上模拟煤灰和真实煤灰，后 1 组不涂灰作为对照，且每种材料在每一组中另设置 2 片平行试验试样片。

试验前依次将 5 个氧化铝试样架置于同一个管式加热炉的炉管中。本试验每个完整工况试验时间为 500 h，采用不连续暴露试验，每隔 100 h 停一次炉，取出 1 个氧化铝试样架，将其中的 27 片试样（模拟煤灰组、真实煤灰组、无涂覆组各 9 片，每组中 3 种材料各 3 片）全部取下并编号、装袋。其余氧化铝试样架在管式加热炉内进行下一个 100 h 的腐蚀试验。500 h 试验结束后，将试样片在纯水中进行超声波清洗，烘干并称重，绘制质量随时间的变化曲线，采用场发射扫描电镜（SEM）、X 射线能谱仪（EDS）对暴露 500 h 后未清洗的平行试样进行分析，材料截面的微观腐蚀形貌、元素分布迁移特征，采用 X 射线衍射仪对（XRD）暴露 500 h 后清洗过的试样进行分析，得到材料表面腐蚀产物的物相组成。

表 3 煤灰成分

单位：w/%

Tab.3 Coal ash composition

种类	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cl
含量	1.107	0.161	3.253	0.673	47.512	37.008	4.913	0.338	3.000	1.634	0.010

## 2 试验结果

### 2.1 表面形貌和增重曲线分析

图 2 为在 650 °C 和 725 °C 温度下，暴露时间

为 500 h 的 3 种材料的试样片，包括无涂覆、涂覆真实煤灰、涂覆模拟煤灰 3 种表面形貌工况。

无涂覆工况中：3 种材料试样片表面平整均匀具有光泽，随着温度升高，时间增加光泽度下降；

涂覆真实煤灰工况的材料表面的煤灰外观呈现灰白色, 经过超声波清洗去除煤灰后, 试样表面平整且仍有一定光泽; 涂覆模拟煤灰工况的试样腐蚀程度明显更严重, 表面粗糙。总体来说, 在相同温度下, 3种奥氏体耐热钢的宏观形貌接近, 基体基本保持完整, 没有明显减薄, 表现出较好的耐腐蚀能力。

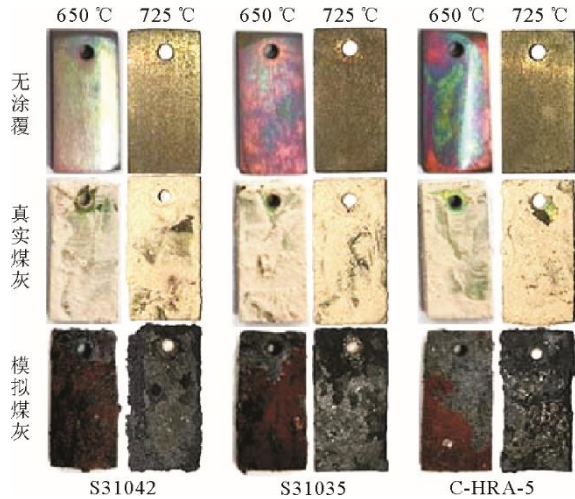


图2 500 h后试样在 650 °C 和 725 °C 的表面形貌  
Fig.2 Surface characteristics of the samples after 500 h at 650 °C and 725 °C

对高温腐蚀后的试样片进行清洗和称重, 绘制了热腐蚀 100~500 h 后 3 种奥氏体耐热钢 S31042、S31035 和 C-HRA-5 材料的增重曲线, 如图 3—图 5 所示。

表面不涂覆煤灰工况下, 3 种材料的试样呈现微弱增重, 温度对 3 种材料增重没有明显影响, 试样随质量呈现波动趋势, 增重均不超过  $0.08 \text{ mg/cm}^2$ 。表面涂覆真实煤灰工况下, 暴露温度为 650 °C 时 3 种材料呈现增重, S31042、C-HRA-5、S31035 增量依次减少, 推测是表面生成的疏松产物依次增多并脱落导致增重减少<sup>[14]</sup>。暴露温度为 675、700、725 °C 时 3 种材料先增重后失重, 且试验温度升高时样品失重增加, 说明温度升高硫化作用增强。表面涂覆模拟煤灰时, 650、675 °C 工况下, 3 种材料在 300 h 前失重逐渐增加, 300 h 后失重逐渐减少, 推测试验过程中生成的松散的硫化物易在清洗时脱落, 时间增长后转变成氧化物较难在清洗时脱落。700、725 °C 工况下 3 种材料随时间一直失重, 可能是氧化物出现了较多脱落。4 个温度下样品失重程度达到  $40\sim 150 \text{ mg/cm}^2$ , 失重随暴露温度的升高而快速加剧, 远高于不涂覆和涂覆真实煤灰工况。

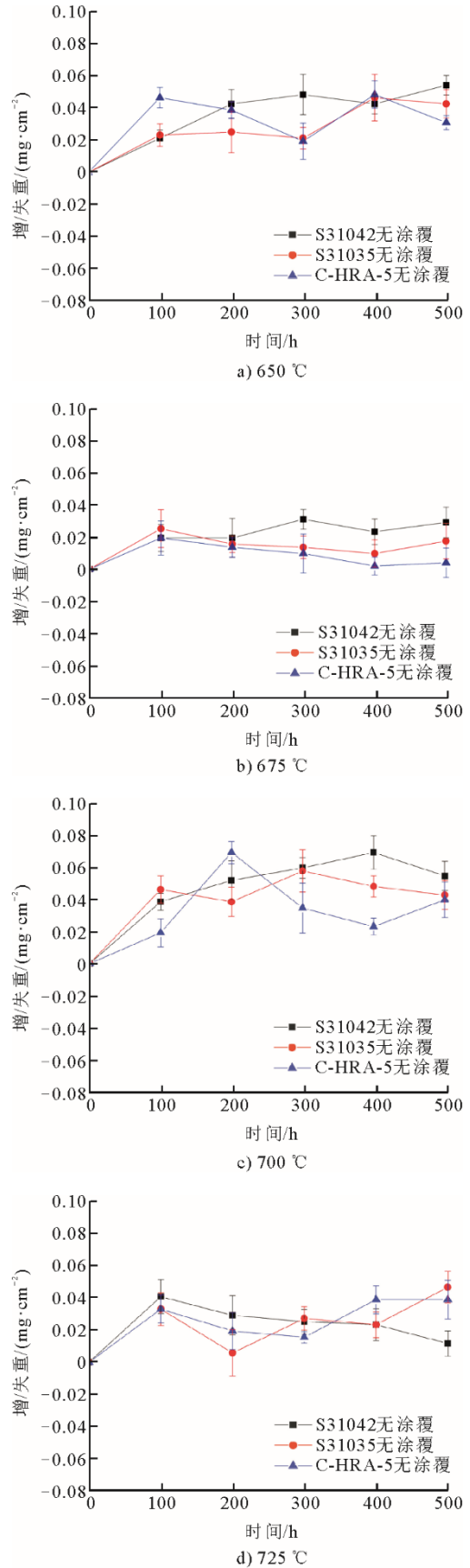


图3 无涂覆组的 3 种材料暴露在不同温度下的增重曲线  
Fig.3 Weight growth curves of three uncoated materials exposed at different temperatures

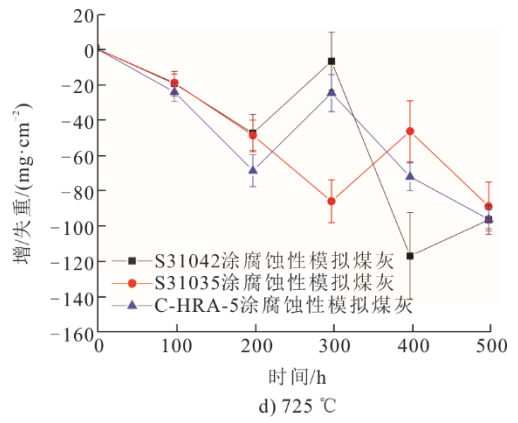
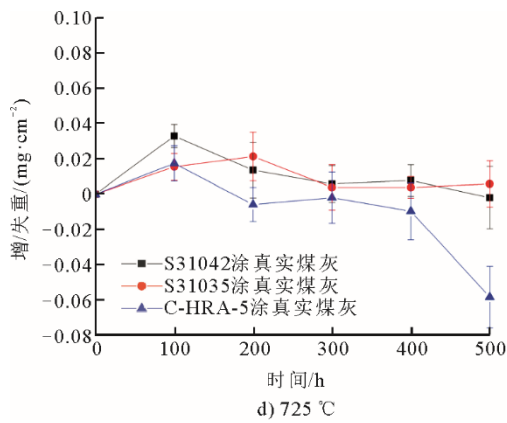
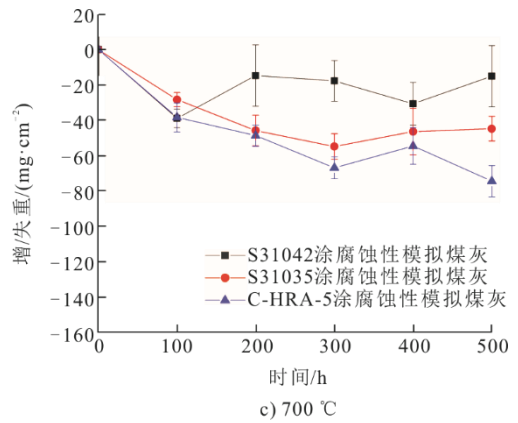
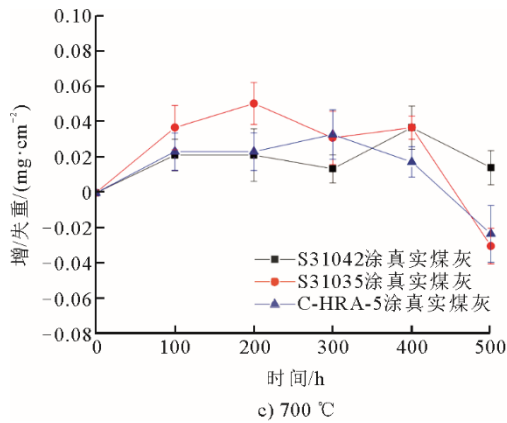
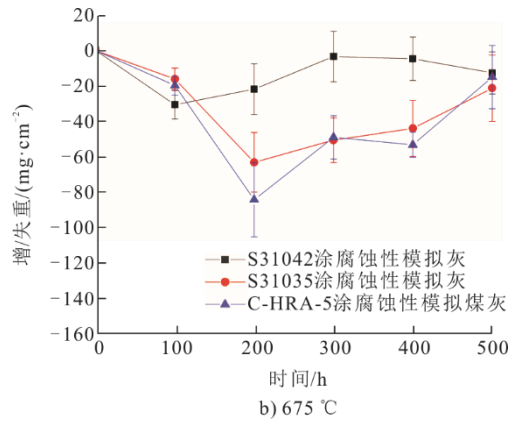
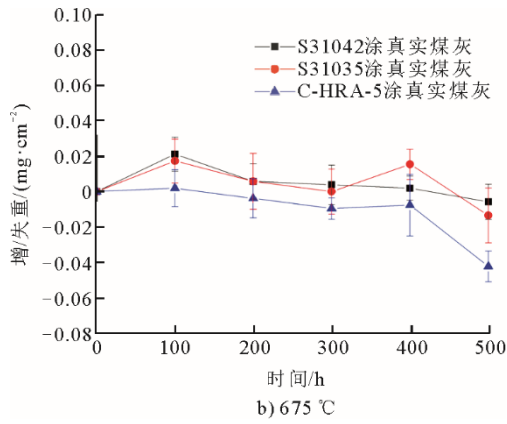
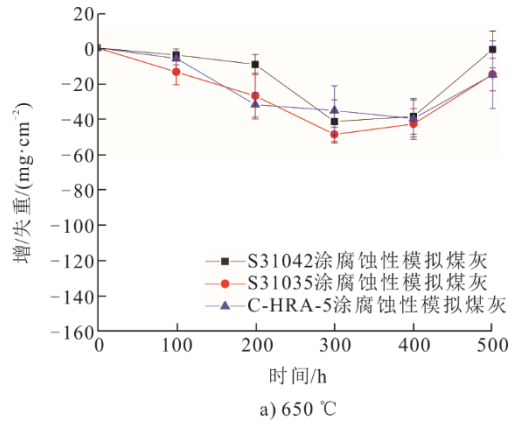
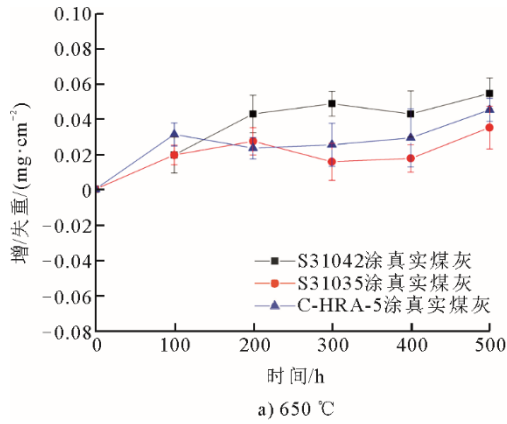


图 4 真实煤灰组的 3 种材料暴露在不同温度下的增重曲线  
Fig.4 Weight growth curves of three materials coated with the actual coal ash exposed at different temperatures

图 5 模拟煤灰组的 3 种材料暴露在不同温度下的增重曲线  
Fig.5 Weight growth curves of three materials coated with the simulated coal ash exposed at different temperatures

## 2.2 XRD 分析

不同温度下表体的腐蚀产物相似,图6为温度在725℃下暴露500h后3种奥氏体钢表面的XRD分析结果。无涂覆组和真实煤灰组试样表面基体峰强烈,氧化物峰较弱,而模拟煤灰组试样表面基体峰较弱,而氧化物峰较强,说明无涂覆组和真实煤灰组3种材料试样腐蚀程度相近而模拟煤灰组腐蚀程度深。无涂覆组和真实煤灰组试样表面的氧化物为 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,模拟煤灰组3种试样表面除了有 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 外,还有铁的氧化物和尖晶石氧化物,S31042表面检测出 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{NiO}_4$ ,S31035和C-HRA-5表面检测出 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,极少量试样表面还有 $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ,这与S31035和C-HRA-5合金元素含量较高有关。在表面涂覆模拟煤灰工况下 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 保护性有限,各种金属元素向表面扩散并参与了腐蚀过程。

## 2.3 截面形貌和能谱分析

无涂覆组和真实煤灰组3种材料的试样在4个试验温度下均表现出优异的耐腐蚀能力,基体表面平整,氧化层不明显,距基体表面不远的区域有白色的Nb相富集,并未观察到明显的表面氧化层和内硫化现象。

模拟煤灰组试样相比无涂覆和真实煤灰组试样腐蚀更加严重,图7给出了试验500h后不同温度下3种材料表面出现的腐蚀形貌,不同材料以及不同温度下的腐蚀坑形貌具有相似的特征,包括外部氧化物层、腐蚀坑和内氧化区。厚薄不一且多孔的外部氧化物层覆盖在腐蚀坑之上。EDS分析结果显示该氧化层内主要是铁的氧化物,疏松多孔的氧化层内有时还包含着硫酸盐,此外还有少量Cr、Ni、Co、Mn。基体元素的向外扩散并与熔盐反应产生了这层氧化物,多种氧化物间发生了固相反应生成 $\text{AB}_2\text{O}_4$ 型尖晶石相( $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 等)[15],在有些位置这层氧化物出现脱落现象。腐蚀坑内相比外部氧化层较为致密, $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 与 $\text{CrS}$ 共存于此,靠近基体表面处主要是 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,而在腐蚀坑前沿处 $\text{CrS}$ 增多, $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 相对减少;在有些腐蚀坑内靠近外部氧化层的位置还发现了K,说明硫酸盐可以透过外部疏松的铁氧化物层渗透到此处。

腐蚀坑前沿出现针状深入基体的内氧化区,在3种材料中均发现了这一现象。图8为S31042某一腐蚀坑前沿内氧化区的放大图。由图8可知:背电子散射图中有大量针状物,EDS结果显示这些针状物主要为 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CrS}$ ,是氧和硫从腐蚀坑前沿向

基体扩散并与铬元素反应的结果;针状物以外的基体区域出现贫Cr富Ni现象,随时间推移,贫Cr区向基体深处推移,腐蚀坑的尺寸也随之增大,最后腐蚀坑相连形成氧化铬-硫化铬层。图9为腐蚀坑的EDS线扫分析。由图9可知:腐蚀坑内 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 占多数, $\text{CrS}$ 主要分布在腐蚀坑前沿;在腐蚀坑中还存在较弱的铁、镍峰,镍以硫化物形式存在,可能是熔融的 $\text{Ni-Ni}_3\text{S}_2$ 共晶,而铁部分被氧化,还有一部分穿过氧化铬层扩散到表面并被氧化。

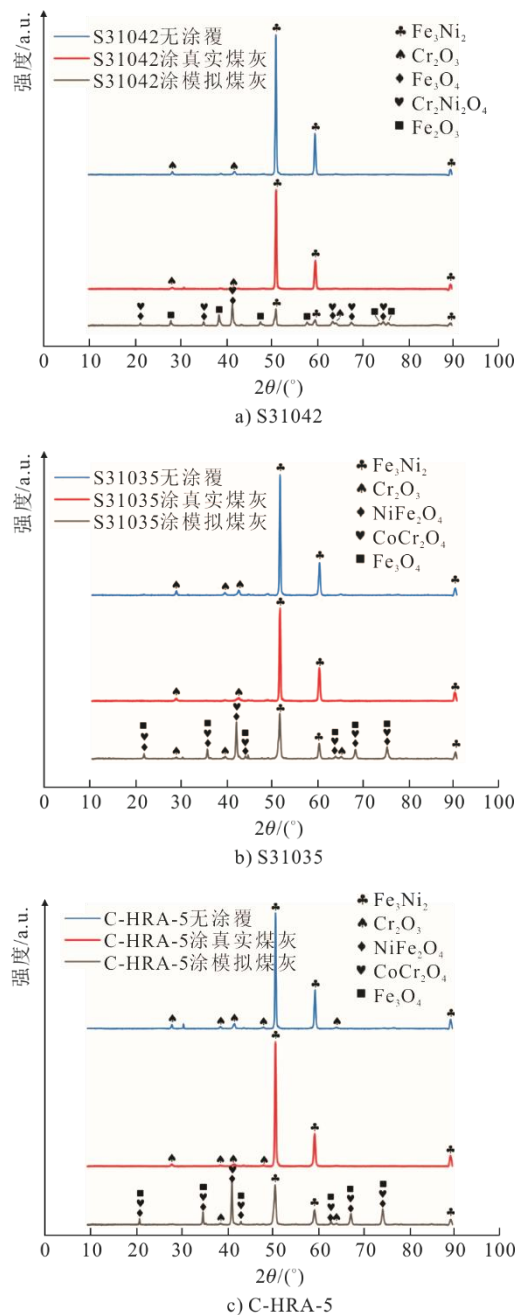


图6 不同表面工况在725℃暴露500h后3种材料表面的XRD图谱分析结果

Fig.6 XRD spectrums of the surface of three materials exposed at 725 °C for 500 h under different surface conditions

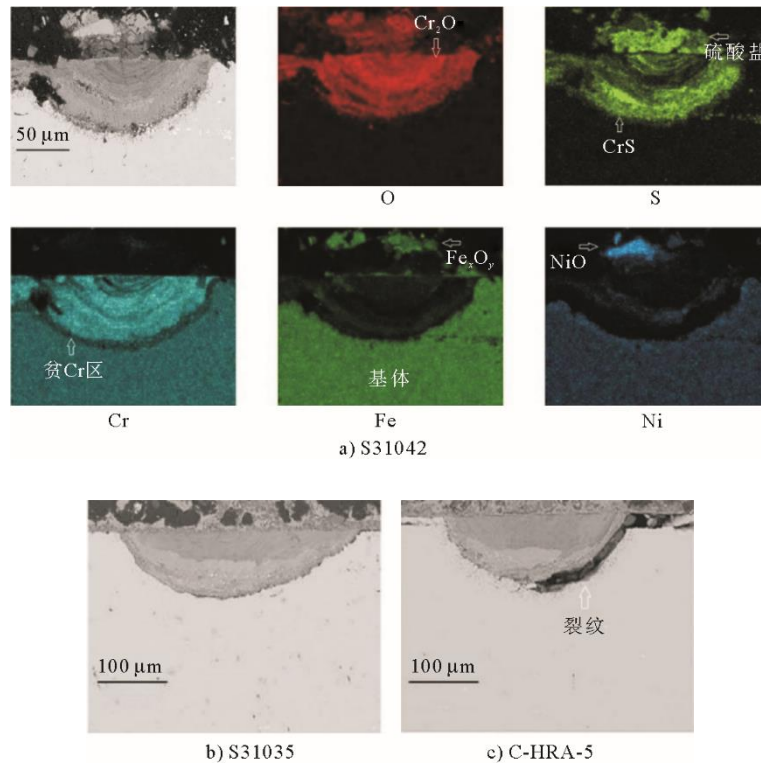


图 7 模拟煤灰组 3 种材料试样的腐蚀坑形貌

Fig.7 Corrosion pits of three materials coated with the simulated coal ash

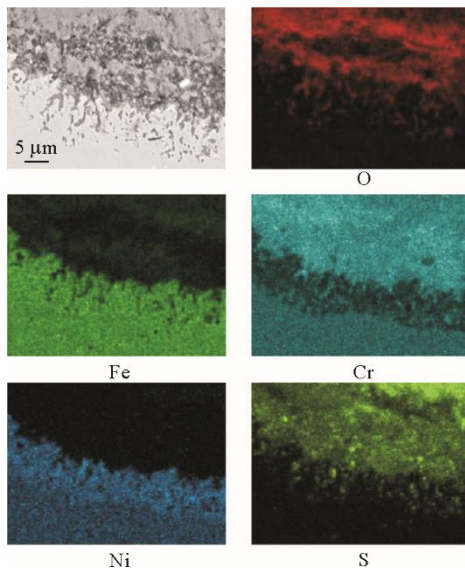


图 8 S31042 内氧化区 EDS 分析结果

Fig.8 EDS analytical results of the inner-oxidized area of S31042

试验结果表明，温度对模拟煤灰组试样的腐蚀形貌有很大影响。650 °C时，S31042 材料表面基本保持平整，呈现局部破坏，形成随机分布的半圆形腐蚀坑，如图 10 所示。由图 10 可见，腐蚀坑尺寸较小，在 4 点为薄薄的一层 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。S31035、C-HRA-5

材料的腐蚀特征与 S31042 材料相似，但腐蚀坑更密集且在局部区域腐蚀坑相连形成氧化铬层。

当试验温度升高至 675~725 °C时，3 种材料在部分区域均出现连续的氧化铬层；温度为 700 °C 时，3 种材料表面部分腐蚀坑与内氧化区交界处出现裂纹；温度升至 725 °C时，3 种材料基体内的 S 扩散和 Cr 耗尽现象更加严重，外部氧化层和氧化铬层均出现剥落现象，导致表面变得凹凸不平。温度对 Ni 在外部氧化层中的存在形式有一定影响。暴露温度为 650 °C的 S31042、S31035、C-HRA-5 合金以及暴露温度为 675 °C的 S31042 合金的外部氧化层和内部氧化铬层间发现少量 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>。随着暴露温度的继续升高，Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 被氧化。温度较低时，Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 扩散较慢，且其在 S31042 材料中的扩散较其他 2 种材料中慢，以至于 500 h 后 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 还没被氧化，可能是由于 S31042 材料的氧化铬层更加致密。

在不同温度下，3 种材料表面都呈现出均匀腐蚀的形貌，表 4 给出了不同温度下 3 种材料大多数外部氧化层、腐蚀坑、内氧化区的尺寸范围。由表 4 可见，3 种材料氧化腐蚀程度随温度升高而不断加深，抗氧化腐蚀能力最强的是 S31042 材料，而 S31035 和 C-HRA-5 材料相当。

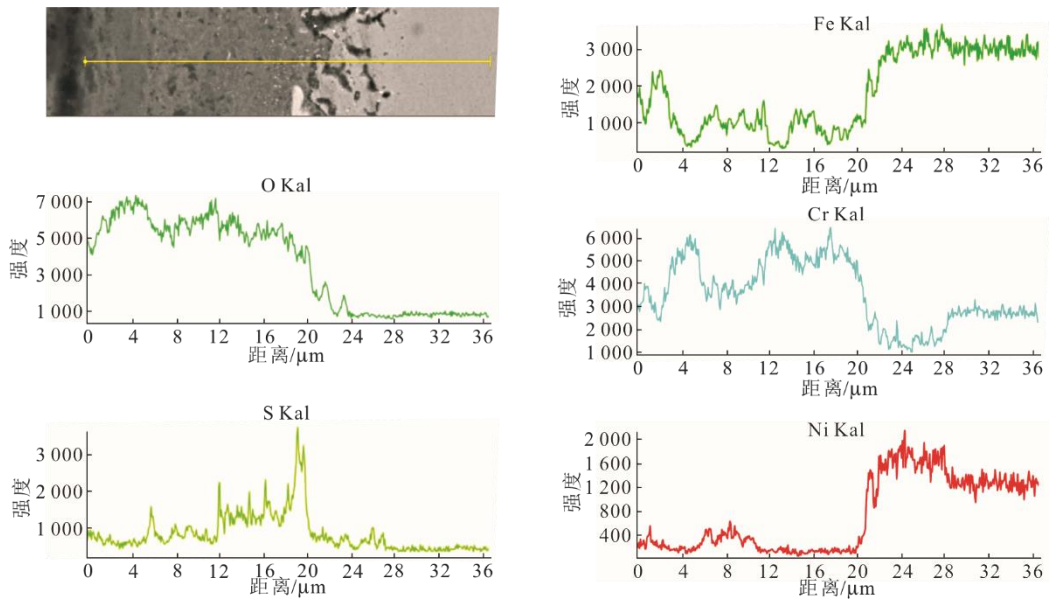


图9 腐蚀坑 EDS 线扫分析结果  
Fig.9 EDS linear-scanning results of the corrosion pit

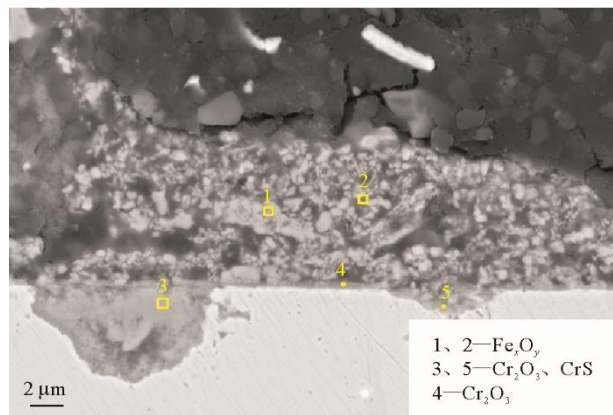


图 10 650 °C 下涂敷真实煤灰的 S31042  
Fig.10 The S31042 coated with the actual coal ash at 650 °C

表 4 500 h 后涂敷模拟煤灰材料在不同温度下的腐蚀情况

Tab.4 Corrosion features of the materials coated with the simulated coal ash tested at different temperatures for 500 h

试验温度/°C	材料	外部氧化层厚度/μm	腐蚀坑深度/μm	内氧化区宽度/μm
650	S31042	0~20	10~40	0~15
	S31035	0~20	20~60	0~15
	C-HRA-5	0~20	20~80	0~15
675	S31042	10~20	10~30	0~15
	S31035	10~30	30~80	10~30
	C-HRA-5	10~30	20~80	10~20
700	S31042	0~20	20~30	10~20
	S31035	20~30	40~120	15~30
	C-HRA-5	10~30	30~120	15~30
725	S31042	20~30	20~50	10~30
	S31035	20~50	50~120	20~50
	C-HRA-5	20~30	30~150	20~40

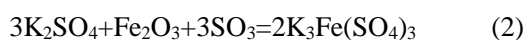
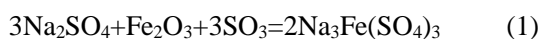
### 3 讨 论

在实际锅炉运行中,过热器和再热器管材金属因烟气中二氧化硫和含碱金属硫酸盐飞灰的沉积而发生高温腐蚀,燃烧高硫煤会加剧这一过程。本试验使用含 0.25%SO<sub>2</sub> 的混合气体来模拟实际煤燃烧产生的烟气,并将一种中硫煤燃烧产生的煤灰涂在试样表面来模拟锅炉中飞灰的沉积,与实际锅炉中过热器和再热器表面状况相近,具有一定的实际参考意义。但在实验室环境中,烟气流速远小于锅炉内实际值,因此烟气流速的影响被排除在研究之外。事实上,烟气流速大会使过热器或再热器管外壁在不同位置处产生磨损和沉积,磨损会导致额外的金属损失而沉积会为腐蚀过程不断补充碱金属硫酸盐;此外,流动的烟气还会使得金属管壁不同位置具有不同的气体分压,从而影响腐蚀速度。Liang 等人<sup>[16]</sup>测量了服役 500 d 后过热器管外壁腐蚀层的厚度,发现迎风面的腐蚀层比背风面厚,由此可见,烟气流速对沿管壁周向分布的腐蚀层厚度产生的影响。

本次试验结果表明,奥氏体不锈钢材料在燃煤烟气环境中的热腐蚀现象主要受氧化和硫化 2 种机制作用。

不涂覆煤灰工况下,从试样表面 XRD 分析结果和 SEM 图看,3 种材料未发生明显硫化现象,且 3 种材料轻微增重,说明氧化占据主导,可能存在硫化。基体表层 Cr 优先被氧化,生成零散分布的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[17]</sup>。此工况下,温度对 3 种材料的增重影响不明显。涂覆真实煤灰工况下,材料出现先增重后失重,说明相比不涂覆煤灰工况硫化加速,但 3 种材料增/失重与无涂覆工况的增重在一个数量级。此工况下,暴露温度在 675~725 °C 时,温度对 3 种材料的失重的影响不明显,但大于暴露温度为 650 °C 时。

涂覆模拟煤灰工况下,试样表面沉积的大量硫酸盐使硫化大大增强。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的熔点分别为 884 °C 和 1 069 °C,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 共晶盐的熔点最低为 834 °C,高于实验温度,可以认为这是由 SO<sub>3</sub> 诱发的 II 型热腐蚀<sup>[18]</sup>,模拟煤灰中的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以充当 SO<sub>2</sub> 转变成 SO<sub>3</sub> 的催化剂,并参与以下反应:



Na<sub>3</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 和 K<sub>3</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的熔点分别为 624 °C 和 618 °C<sup>[19]</sup>,因此,在试验过程中,试样表面的盐呈现熔融态。熔融盐中的硫酸根离子可发生以下分解反应<sup>[20-22]</sup>:



在腐蚀过程刚开始时,相比被硫化,Cr 更易被氧化,生成薄薄的一层 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。氧化铬由于其致密性和低溶解性被文献公认为有利于减缓腐蚀进程<sup>[11,23-24]</sup>。氧的消耗可使硫酸根离子分解反应平衡向右移动,使硫的活度提高。硫酸根离子分解出的硫可以通过近表面留下的空位渗入到基体中优先与 Cr 反应生成 CrS<sup>[18]</sup>。CrS 被渗透进基体的氧气所氧化,继续放出硫,硫继续扩散并消耗铬,如此循环,腐蚀前沿不断向基体深处推进<sup>[16]</sup>。图 11 为腐蚀环境中 S<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 分压与腐蚀产物的关系示意图,越靠近腐蚀前沿氧分压越低,硫化物可稳定存在<sup>[25]</sup>,图中仅给出层状分布特征,而在实际腐蚀过程中,合金表面呈现类似点蚀的不均匀腐蚀特征,主要是由合金表面的缺陷和氧分压的差异引起。金属硫化物 PBR 值较大,会增加内应力<sup>[21]</sup>,这使得在腐蚀前沿硫化铬较多的区域附近出现裂纹并导致氧化铬层脱落<sup>[19,26-27]</sup>,硫化铬转化成氧化铬体积减小,使得氧化铬层内存在孔洞,与纯铬氧化形成的氧化铬层相比,氧在这种氧化铬层中的扩散速度较快。贫 Cr 区的富 Ni 现象是由于 Ni 的向外扩散较慢所致。此区域内 Ni 可与 Cr 抢夺 S,形成熔融的 Ni-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 共晶(熔点 635 °C 左右),易形成蒸汽向外扩散至基体表面<sup>[27-28]</sup>。扩散至表面的 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 随暴露温度的升高和时间的推移会被氧化,部分被溶解。

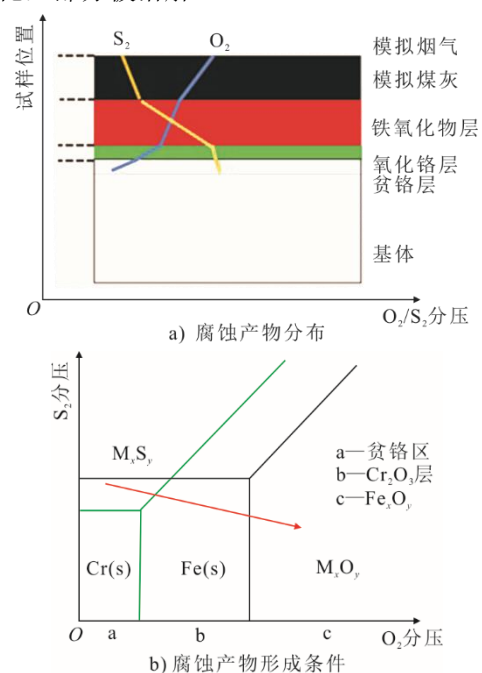


图 11 O<sub>2</sub>/S<sub>2</sub> 分压与腐蚀产物关系  
Fig.11 The O<sub>2</sub>/S<sub>2</sub> partial pressure and the formed corrosion products

从腐蚀过程开始到结束，铁一直通过氧化铬层向外扩散至基体表面，在氧分压较高的盐/氧化铬界面不断形成铁氧化物，由于形成速度比氧化铬快，通常这层氧化物比内部氧化铬要厚。金属硫化物缺陷主要为阳离子空位，为金属离子向外扩散提供了快速通道，加速铁的扩散。铁还可与碱铁三硫酸盐反应：

$$10\text{Fe} + 2(\text{K}/\text{Na})_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 = 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{FeS} + 3(\text{K}/\text{Na})_2\text{SO}_4 \quad (4)$$

生成的硫化亚铁随时间推移进一步被氧化，并放出硫，见反应(5)及反应(6)，硫通过反应(1)及(2)进行下一轮反应循环<sup>[24]</sup>。

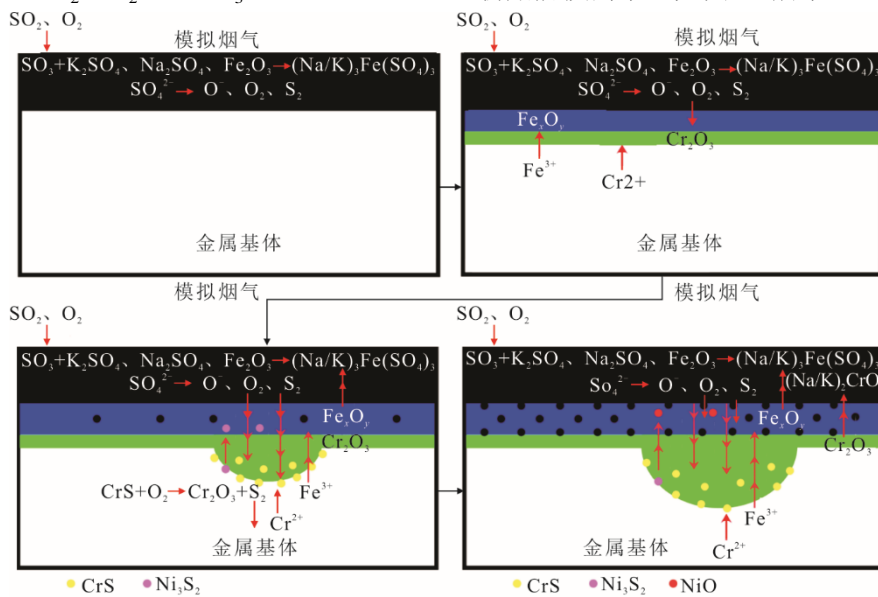
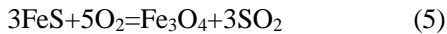


图 12 腐蚀初始阶段示意

Fig.12 Schematic illustrations of the primary stage of corrosion

随时间推移，氧化铬层可能从贫铬区上脱落且变得疏松多孔，允许硫酸盐的渗透，标志着快速腐蚀阶段的开始，此时基体失去保护而直接与腐蚀性物质反应，氧和硫向内扩散加快并形成新的氧化铬层，加速腐蚀阶段的截面形貌如图 13 所示。

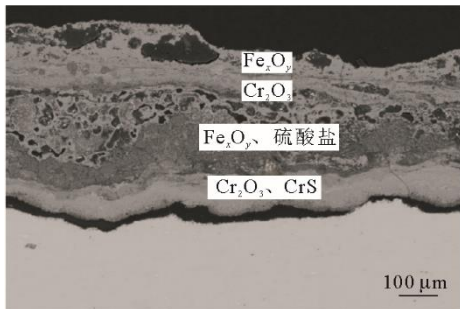


图 13 加速腐蚀阶段的截面形貌

Fig.13 Section morphology of the material at accelerating stage of corrosion

最初形成的铁氧化物溶解在熔盐中并形成熔融共晶，这导致氧化层内产生孔洞，加剧了熔融盐在氧化层内的渗透，铁氧化物的溶解使得从基体向外扩散的铁重新在基体表面形成新的铁氧化物。Co、Cu、Mn 元素等也会向外扩散并形成尖晶石氧化物，Co 元素的氧化物易被溶解，和硫酸盐以熔融态共存<sup>[27,29]</sup>。在铁氧化物酸性溶解过程中，氧化铬会经历碱性溶解形成  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ，2 个溶解过程会相互促进，形成协同溶解<sup>[29]</sup>，这可能导致 2 种氧化物在远离基体表面的位置析出，从而降低对基体的保护作用。即便如此，氧化铬的溶解度仍然很低，这也是其被文献公认为耐腐蚀元素的原因之一。腐蚀初始阶段的示意如图 12 所示。

虽然温度的升高会降低腐蚀性物质碱铁三硫酸盐的稳定性，但从涂覆模拟煤灰工况不同温度下截面形貌和腐蚀区域深度，以及增重曲线上失重随温度的变化看，推测涂覆模拟煤灰工况下钟形曲线的峰值温度大于真实煤灰工况，可能在 725 °C 以上。试验温度范围内，温度对于腐蚀过程的影响主要体现在提高反应离子活性与扩散速率上，加速腐蚀的快速进行并生成对应的腐蚀产物。

## 4 结 论

1) 不涂覆煤灰时，3 种材料表面氧化占主导，表面零散分布保护性  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ；涂覆真实煤灰时，3 种材料表面发生轻微氧化和硫化。清洗后试样表面具有金属光泽，截面微观形貌平整，表现出优异的抗氧化和硫化性能；涂覆模拟煤灰时的失重远大于不

涂覆煤灰和涂覆真实煤灰工况,且随着暴露温度的升高而增加。

2) 腐蚀区域主要由外部铁氧化物及尖晶石层,内部夹杂氧化铬腐蚀坑和贫铬区构成。氧化铬腐蚀坑前沿夹杂硫化铬,腐蚀坑可相连形成氧化铬层。温度对于腐蚀过程的影响主要体现在提高反应离子活性与扩散速率上,随着暴露温度升高,外部腐蚀层的厚度和氧化铬腐蚀坑的深度增加,且氧化层易脱落。

3) 奥氏体不锈钢材料在燃煤烟气环境中的热腐蚀过程主要受氧化和硫化共同作用。不涂覆煤灰工况、涂覆真实煤灰工况、涂覆模拟煤灰工况下硫化作用依次增强。在涂覆模拟煤灰工况下,C-HRA-5、S31035 和 S31042 3 种奥氏体不锈钢材料的腐蚀机理为  $SO_3$  诱导的 II 型热腐蚀,主要包括氧和硫的向内渗透、金属元素的向外扩散、金属氧化物在熔盐中的溶解机制。

4) 基于 3 种材料在表面涂覆模拟煤灰时 500 h 后截面微观形貌腐蚀区域的深度,认为 S31042 材料耐腐蚀性能最好,C-HRA-5 和 S31035 材料相当。

#### [参考文献]

- [1] 马双忱,杨鹏威,王放放,等. “双碳”目标下传统火电面临的挑战与对策[J]. 华电技术, 2021, 43(12): 36-45. MA Shuangchen, YANG Pengwei, WANG Fangfang, et al. Challenges and countermeasures of traditional thermal power under the goals of carbon neutrality and carbon peaking[J]. Huadian Technology, 2021, 43(12): 36-45.
- [2] 李少华,刘利,彭红文. 超超临界发电技术在中国的发展现状[J]. 煤炭加工与综合利用, 2020(2): 65-70, 74. LI Shaohua, LIU Li, PENG Hongwen. The present situation of the development of ultra-supercritical power generation technology in China[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2020(2): 65-70, 74.
- [3] 封帆,王美玲,李振华,等. 超超临界机组用 HR3C 奥氏体耐热钢研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(9): 9186-9195. FENG Fan, WANG Meiling, LI Zhenhua, et al. Research progress of austenitic heat resistant steel HR3C used for ultra supercritical unit[J]. Materials Reports, 2021, 35(9): 9186-9195.
- [4] 张新,蔡文河,杜双明,等. Sanicro25 耐热钢的研究现状及应用前景[J]. 机械工程材料, 2019, 43(1): 1-7. ZHANG Xin, CAI Wenhe, DU Shuangming, et al. Research situation and application prospect of Sanicro25 heat-resistant steel[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2019, 43(1): 1-7.
- [5] 刘巍栋,蔡文河,赵勇,等. 630~650 °C 超超临界参数锅炉受热管备选材料建议[J]. 钢铁研究学报, 2021, 33(9): 891-900. LIU Weidong, CAI Wenhe, ZHAO Yong, et al. Suggestion on alternative heated surface tube materials for 630~650 °C ultra-supercritical units[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2021, 33(9): 891-900.
- [6] 李萍,李安娜,庞胜娇,等. HR3C 抗高温硫酸盐腐蚀行为研究[J]. 大连理工大学学报, 2013, 53(5): 685-688. LI Ping, LI Anna, PANG Shengjiao, et al. Research on behavior of HR3C to resist high temperature sulfate corrosion[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2013, 53(5): 685-688.
- [7] 李琰,鲁金涛,杨珍,等. 锅炉奥氏体不锈钢在模拟煤灰和高硫烟气环境中腐蚀行为的研究[J]. 动力工程学报, 2017, 37(2): 156-162. LI Yan, LU Jintao, YANG Zhen, et al. Corrosive behaviors of austenitic stainless steels for boiler in simulated coal ash and high sulfur flue gas[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2017, 37(2): 156-162.
- [8] 李建三,刘洋,袁周. 3 种介质对 T92 钢高温腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(6): 437-442. LI Jiansan, LIU Yang, YUAN Zhou. Influence of three corrosive media on high-temperature corrosion behavior of T92 steel[J]. Corrosion & Protection, 2018, 39(6): 437-442.
- [9] 鲍颖群,苟远波,梁志远. 高效超超临界机组用材 HR3C 和 HR6W 的热腐蚀行为及机理研究[J]. 材料保护, 2020, 53(7): 154-161. BAO Yingqun, GOU Yuanbo, LIANG Zhiyuan. Hot corrosion behavior and mechanism of HR3C and HR6W used in advanced ultra-supercritical power plant[J]. Materials Protection, 2020, 53(7): 154-161.
- [10] 成丁南,张知翔,边宝,等. 5 种电站锅炉过热器用材料高温腐蚀试验研究[J]. 动力工程学报, 2012, 32(11): 891-897. CHENG Dingnan, ZHANG Zhixiang, BIAN Bao, et al. Experimental study on high temperature corrosion of five superheater materials for power plant boilers[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2012, 32(11): 891-897.
- [11] DUDZIAK T, HUSSAIN T, SIMMS N J, et al. Fireside corrosion degradation of ferritic alloys at 600 °C in oxy-fired conditions[J]. Corrosion Science, 2014, 79: 184-191.
- [12] HUSSAIN T, SYED A U, SIMMS N J. Trends in fireside corrosion damage to superheaters in air and oxy-firing of coal/biomass[J]. Fuel, 2013, 113: 787-797.
- [13] NATESAN K, PARK J H. Fireside and steamside corrosion of alloys for USC plants[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(16): 3689-3697.
- [14] 黄丽琴,刘光明,张民强,等. Super304H 和 HR3C 奥氏体钢在模拟锅炉高硫气氛中的腐蚀行为[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(9): 155-161. HUANG Liqin, LIU Guangming, ZHANG Minqiang, et al. Corrosion behavior of Super304H and HR3C austenitic steels in simulated flue-gas boiler environments with high sulfur concentration[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2017, 38(9): 155-161.
- [15] 赵双群,谢锡善,SMITH G D. 新型 Ni-Cr-Co 基高温合金在模拟煤燃烧环境中的高温腐蚀[J]. 中国有色金属学报, 2004(3): 340-345. ZHAO Shuangqun, XIE Xishan, SMITH G D. High temperature corrosion of new Ni-Cr-Co base superalloy in coal-fired environments[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004(3): 340-345.
- [16] LIANG Z Y, YU M, ZHAO Q X. Investigation of fireside corrosion of austenitic heat-resistant steel 10Cr18Ni9Cu3NbN in ultra-supercritical power plants[J]. Engineering Failure Analysis, 2019, 100: 180-191.

- [17] 汪元奎, 黄丽琴, 刘光明, 等. Super304H 钢在含 1.5% SO<sub>2</sub> 模拟烟气中的腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 199-205.  
WANG Yuankui, HUANG Liqin, LIU Guangming, et al. Corrosion behavior of Super304H steel in 1.5% SO<sub>2</sub> simulated fuel gas[J]. Surface Technology, 2017, 46(12): 199-205.
- [18] 于明明, 刘光明, 杨华春. 奥氏体耐热钢 Sanicro25 在不同 SO<sub>2</sub> 体积分数模拟烟气中的腐蚀研究[J]. 发电设备, 2019, 33(3): 193-196.  
YU Mingming, LIU Guangming, YANG Huachun. Corrosion behavior of austenitic heat-resistant steel Sanicro25 in flue gas with different SO<sub>2</sub> concentrations[J]. Power Equipment, 2019, 33(3): 193-196.
- [19] 张民强, 黄丽琴, 刘光明, 等. S30432 在不同煤灰/烟气环境中的高温腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2018, 47(8): 251-256.  
ZHANG Minqiang, HUANG Liqin, LIU Guangming, et al. High temperature corrosion behavior of S30432 in different coal ash/flue gas[J]. Surface Technology, 2018, 47(8): 251-256.
- [20] 李萍, 秦鹏, 庞胜娇, 等. Super304H 在模拟烟气环境下的腐蚀行为[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(10): 210-217.  
LI Ping, QIN Peng, PANG Shengjiao, et al. Study on corrosion behavior of Super304H steel in simulated furnace atmosphere[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(10): 210-217.
- [21] KIM J H, KIM D I, SHIM J H, et al. Investigation into the high temperature oxidation of Cu-bearing austenitic stainless steel using simultaneous electron backscatter diffraction-energy dispersive spectroscopy analysis[J]. Corrosion Science, 2013, 77: 397-402.
- [22] YANG X, PENG X, WANG F. Hot corrosion of a novel electrodeposited Ni-6Cr-7Al nanocomposite under molten (0.9Na, 0.1K)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 900 °C[J]. Scripta Materialia, 2007, 56(10): 891-894.
- [23] STEIN-BRZOZOWSKA G, NORLING R, VIKLUND P, et al. Fireside corrosion during oxy fuel combustion considering various SO<sub>2</sub> contents[J]. Energy Procedia, 2014, 51: 234-246.
- [24] LUTZ B S. A comparison of the corrosion products and mechanisms of various forms of deposit-induced corrosion at 700 °C [D]. Pennsylvania: University of Pittsburgh, 2012: 34-35.
- [25] SHANG C G, XIN L, XU Q L, et al. Fireside corrosion of P92 steel with mixed sulfate deposit at 650 °C[J]. Oxidation of Metals, 2020, 94(3/4): 323-341.
- [26] TSAUR C C, ROCK J C, WANG C J, et al. The hot corrosion of 310 stainless steel with pre-coated NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixtures at 750 °C[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 89(2/3): 445-453.
- [27] 石践. 700 °C 超超临界锅炉过热器管候选材料在不同介质中的高温腐蚀研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2017: 18.  
SHI Jian. Research on high temperature corrosion of candidate alloy of 700 °C ultra-supercritical boiler superheater in different medium[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2017: 18.
- [28] KÖNIG T, MONTERO X, GALETZ M C. Hot corrosion type II of FeCr-based model alloys for boiler and heat exchanger applications[J]. Materials and Corrosion, 2019, 70(8): 1371-1384.
- [29] LUTZ B S, HOLCOMB G R, MEIER G H. Determination of the Initiation and propagation mechanism of fireside corrosion[J]. Oxidation of Metals, 2015, 84(3/4): 353-381.

(责任编辑 邓玲惠)