

# 超临界锅炉用材料的高温腐蚀研究进展

周慧云<sup>1</sup>, 洪嘉<sup>2</sup>, 黄健航<sup>2</sup>, 刘光明<sup>2</sup>

(1.南昌广播电视大学, 南昌 330046; 2.南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

**摘要:** 合金材料的耐高温腐蚀性能研究在先进超临界火电机组的发展中占有相当重要的地位, 随着锅炉参数的提高, 高温腐蚀逐渐成为合金材料使用寿命的主要制约因素。从三种主要的超临界锅炉合金材料出发(铁素体耐热钢、奥氏体耐热钢以及镍基高温合金), 综述了常用的锅炉用高温合金材料及其高温腐蚀研究, 包括在不同环境中的腐蚀, 如 SO<sub>2</sub> 气氛、KCl 蒸汽、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐膜以及 NaCl 盐膜对高温腐蚀的影响; 合金元素以及锅炉温度对高温腐蚀的影响。通过对腐蚀产物形貌、结构及元素分布的总结, 对已有的研究成果进行了分析比较, 发现大多数合金的腐蚀产物出现了分层现象, 并且腐蚀过程中氧化-硫化过程交替进行, 导致 S 元素的侵入以及腐蚀产物层的松动。讨论了腐蚀过程从萌生到加速腐蚀的历程机理, 总结了锅炉不同高温腐蚀类型(焦硫酸盐腐蚀、复合硫酸盐腐蚀及氯化物腐蚀)。最后展望了未来高温腐蚀研究在超临界锅炉领域的发展方向。

**关键词:** 高温腐蚀; 超/超超临界; 腐蚀机理; 向火侧; 煤灰; 硫酸盐

**中图分类号:** TG172.82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)11-0145-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.11.023

## Research Progress on the High Temperature Corrosion of Supercritical Boiler Materials

ZHOU Hui-yun<sup>1</sup>, HONG Jia<sup>2</sup>, HUANG Jian-hang<sup>2</sup>, LIU Guang-ming<sup>2</sup>

(1.Nanchang Radio and Television University, Nanchang 330046, China;

2.Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

**ABSTRACT:** Study on high temperature corrosion resistance of alloy materials occupies an important position in the development of advanced supercritical thermal power unit. With the increase of boiler temperature, high temperature corrosion is increasingly a major constraint on service life of alloy materials. Based on the three major high temperature alloy materials of supercritical boiler (heat-resistant ferritic steel, heat-resistant austenite steel, nickel-base superalloy), the common materials used in supercritical boiler and corresponding studies on high temperature corrosion were reviewed. The effects of environment (SO<sub>2</sub> atmosphere, KCl vapor, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melt salt, NaCl melt salt), alloy element and boiler temperature on high temperature corrosion were included as well. Previous study results were analyzed and compared by summarizing morphology, construction and elements distribution of corrosion products. As a result, most alloy corrosion products were found to be subject to delamination phenomenon, and the alternate process of oxidation and sulfuration led to the penetration of S element and porous structure looseness of corrosion product. The corrosion mechanisms from generation to accelerated corrosion were discussed, and the dif-

收稿日期: 2016-01-22; 修订日期: 2016-05-06

Received: 2016-01-22; Revised: 2016-05-06

作者简介: 周慧云(1964—), 女, 主要研究方向为化学。

Biography: ZHOU Hui-yun(1964—), Female, Research focus: chemistry.

ferent types of high temperature corrosion were categorized (pyrosulfate corrosion, composite sulfate corrosion and chloride corrosion). Finally, the development trend of studies on the high temperature corrosion in supercritical boiler was forecasted.

**KEY WORDS:** high temperature corrosion; supercritical/ultra supercritical; corrosion mechanism; fire-facing side; coal ash; sulfate

我国燃煤发电量长期占全国总发电量的 80% 左右。提高燃煤发电机组的蒸汽参数是提高机组效率的重要手段之一,蒸汽参数越高,热力循环效率越高<sup>[1]</sup>。表 1 为不同参数机组的效率和供电煤耗的关系,可知超/超超临界火电机组具有显著的节能减排效果。未来火电建设将主要发展高效率参数的超临界(SC)和超超临界(USC)火电机组<sup>[2-3]</sup>。

表 1 不同参数机组的效率和供电煤耗的关系<sup>[1]</sup>  
Tab.1 The efficiency of generator unit with different parameters and the corresponding coal consumption

机组类型	蒸汽压力 /MPa	蒸汽温度/℃	热效率 /%	供电燃煤 /(g·kW <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )
亚临界	17.0	540/540	38	324
超临界	25.5	566/566	41	300
高温超临界	25	600/600	44	278
超超临界	30	600/600/600	48	256
高温超超临界	30	700	57	214
超临界 700 ℃	35	>700	60	205

随着蒸汽参数的提高,超临界机组的关键部位(如过热器、再热器、水冷壁管和省煤器(四管))材料性能的要求也将大大提高。向火侧燃料燃烧后形成的腐蚀性气氛及煤灰将会引发管材表面的高温腐蚀<sup>[4-5]</sup>。各国都开展了超超临界发电技术发展计划:1998 年启动的欧洲 700 ℃系列计划是世界上第一个先进超超临界发展计划(A-USC);美国的 760 ℃ A-USC 计划开始于 2002 年,从目前可获得的镍基高温合金材料中来筛选并进行多方面考核;日本也于 2008 年开展了 A-USC 研究计划;中国国家能源局也于 2010 年启动了“700 ℃超超临界燃煤发电关键设备研发及应用示范”项目。除了研发筛选更高抗蚀等级的锅炉材料,对现有锅炉材料进行表面防护处理也是非常有效且经济的手段。其中热喷涂是在高温锅炉中应用较广泛的表面处理手段<sup>[6]</sup>。

本文从目前主要的超/超超临界锅炉用钢的种类出发,对不同种类合金材料和表面涂层的抗高温腐蚀性能,以及主要的高温腐蚀机理进行了综述,对研究过程中存在的问题进行讨论,为未来超临界锅炉用合金材料及表面防护技术的研究设计提供参考。

1 超临界锅炉用钢概况

为保证电站稳定运行,700 ℃等级 A-USC 机组中高温部件的选材要参照两个基本标准,其一是材料 10<sup>5</sup> h 的持久强度不低于 100 MPa,其二是 2×10<sup>5</sup> h 的氧化腐蚀层厚度小于 2 mm。图 1 为各种锅炉管材在满足持久强度不低于 100 MPa 时所能承受的最高温度,图中包括了 CrMo 钢、铁素体耐热钢、奥氏体钢、新型奥氏体耐热钢以及镍基高温合金<sup>[7-8]</sup>。

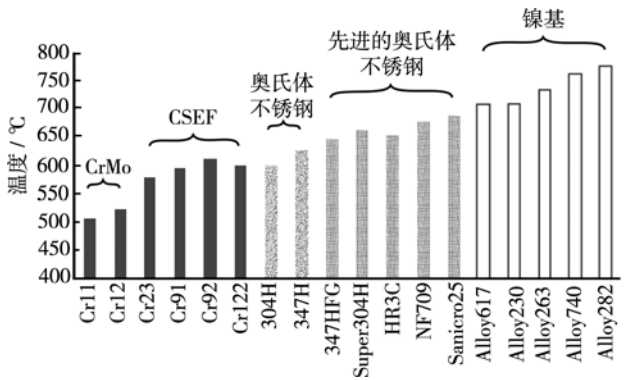


图 1 各种锅炉管材强度不低于 100 MPa 时所能承受的最高温度

Fig.1 All kinds of boiler tube strength is not less than 100 MPa can withstand maximum temperature

随着火电机组参数的不断演变,锅炉蒸汽管道用钢由最初的碳钢、低合金钢发展到耐热不锈钢再到镍基合金,添加的合金元素种类越来越多,材料的种类也越来越多,涵盖了珠光体系、马氏体系、贝氏体系、铁素体系以及 Fe-Cr-Ni 系奥氏体耐热钢。现有火电锅炉中的高温耐热材料主要以铁素体系和奥氏体系耐热钢为主<sup>[9-10]</sup>。

2 超临界锅炉用钢的高温腐蚀研究

2.1 铁素体高温耐热材料

铁素体耐热钢拥有优良的导热性、低的热膨胀系数、良好的抗晶间腐蚀、抗应力腐蚀性能和较低

的生产成本,是锅炉管用钢的首选钢种<sup>[11]</sup>。锅炉用铁素体钢主要包括:含2%Cr的T/P22和T/P23低合金铁素体钢,含9%Cr的T/P91和T/P92高Cr铁素体钢,含12%Cr的HCM12和HCM12A高Cr铁素体钢<sup>[12]</sup>。

洪景娥<sup>[13]</sup>研究T91钢在SO<sub>2</sub>气氛中的高温腐蚀行为,结果表明生成的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化层较厚,但是结构疏松,不具保护性,腐蚀主要受SO<sub>2</sub>穿过Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜向金属基体扩散的速度和基体金属向外扩散的速度控制。研究还发现,稀土氧化物会促进致密保护性金属氧化膜Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的形成<sup>[14-15]</sup>。

何玉武等<sup>[16]</sup>研究探讨T91在饱和KCl蒸汽气氛中的高温腐蚀行为。结果表明,气氛中微量的KCl蒸汽能明显促进T91的高温腐蚀。腐蚀产物为浅红色,主要成分为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和(Fe<sub>0.6</sub>Cr<sub>0.4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及少量的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和K<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>7</sub>,腐蚀产物与基体表面出现明显的分层现象,腐蚀产物疏松、多孔且有少许脱落。温度对T91腐蚀具有显著影响,随着温度的升高,腐蚀速率呈直线增加。

王彩福等<sup>[17-18]</sup>研究了T92钢在90%Ar+10%H<sub>2</sub>O气氛中750℃下的氧化行为,研究表明T92钢中的W元素会导致氧化初始阶段无法形成致密的富Cr氧化膜。氧化膜呈双层结构,分为外层与内层,内层为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,外层为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,氧化膜均存在微孔,内外层之间出现明显的裂纹。

付广艳等<sup>[19]</sup>研究了涂覆有不同厚度Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>盐膜的Fe-10Cr和Fe-20Cr合金在900℃空气中的热腐蚀行为,发现Fe-10Cr合金的腐蚀产物可分为三层:外层为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,中层为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合物,内层为Cr的硫化物;而Fe-20Cr形成了较疏松的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层,内层没有观察到硫化物,说明提高铬含量有助于抗硫化作用。

## 2.2 奥氏体高温耐热材料

奥氏体耐热钢的化学成分若以20%Cr为界,可把不锈钢分为两大类:含量低于20%的,如基于18Cr8Ni钢开发的TP304H、347H、TempaloyA1钢和Super304H。铬含量高于20%的有NF707、NF709和HR3C钢等,可在650~700℃使用。

李安娜<sup>[20-21]</sup>研究了表面涂覆硫酸盐的Super304H和HR3C钢在静态空气中不同温度下的腐蚀行为及腐蚀机理,研究发现两者腐蚀前期主要是高温氧化,腐蚀后期随着硫酸盐与基体产生铁镍的硫

化物,该硫化物与氧化物反应产生Na<sub>4</sub>(CrO<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)。Super304H在750℃时的腐蚀层更疏松多孔,HR3C的抗硫酸盐腐蚀性能优于Super304H。李新梅<sup>[22]</sup>利用电化学动电位再活化法(EPR)测试了Super304H钢的晶间腐蚀敏感性,研究表明Super304H钢的奥氏体晶界基本完整,仅在部分晶界出现轻微腐蚀痕迹,表现出较好的耐晶间腐蚀性能。

李萍等<sup>[23]</sup>研究了涂有Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-25%NaCl盐膜的Super304H在不同温度下的高温腐蚀行为,发现腐蚀动力学曲线均呈抛物线趋势,形成了含CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的富Fe氧化物外层与富Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(内层)组成的双层氧化膜,以及含有孔隙的贫Cr富Ni的腐蚀影响区。复合盐的熔融破坏了氧化膜的完整性,导致内硫化和内氧化。颜雨飞等<sup>[24]</sup>研究了Co含量对AFA新型奥氏体合金抗硫酸钠熔盐热腐蚀性能的影响,结果表明Co有利于增强氧化膜的黏附性和致密性,推迟了氧化膜的破裂时间,同时能有效延缓S元素在不锈钢基体中的扩散,减缓了硫化-氧化速率,从而改善和提高了合金的抗热腐蚀性能。

张显等<sup>[25]</sup>研究了Sanicro25奥氏体不锈钢的性能发现,Sanicro25含Cr高,具有很好的抗腐蚀性。Sanicro25钢在长时间暴露条件下,腐蚀呈局部的点腐蚀。成丁南等<sup>[26]</sup>研究了TempaloyAA-1、TP347HFG、TempaloyA-3的气相和气相-熔盐两相高温腐蚀试验。实验结果表明,腐蚀层内O的质量分数在10%以下,S只在腐蚀层内能够检测到,并没有深入到基体内部,腐蚀层内Mn的质量分数较高,其迁移能力较强,而Cu、Ni的迁移能力较弱。作者还认为K的腐蚀性高于Na,而O和S的迁移能力强于Na和K<sup>[27-28]</sup>。

## 2.3 镍基高温耐热材料

镍基高温合金具备良好的高温抗氧化和抗腐蚀性能,具有较高的高温强度、蠕变强度和持久强度,同时兼顾良好的抗疲劳性能,因此是超超临界机组锅炉中过热器、再热器的候选材料<sup>[29]</sup>。

赵双群等<sup>[30-31]</sup>研究了一种新型Ni-Cr-Co基高温合金在模拟煤燃烧环境中的高温腐蚀情况,结果表明随着表面硫活度的提高,合金中的Cr、Ti发生内硫化。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜内侧贫Cr,高SO<sub>3</sub>分压使合金表面形成了稳定的CoSO<sub>4</sub>盐膜,出现了严重的低温热腐蚀。

鲁金涛等<sup>[32-33]</sup>对 Inconel740 在 760 °C 现役机组煤灰腐蚀介质中的高温腐蚀行为进行了研究, 结果表明该合金能形成保护性的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜, 局部点蚀为主要失效形式。点蚀区域的氧化膜为多层结构, 由外到内依次为  $\text{Ni}(\text{Co})\text{O}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 以及少量内层硫化物, 较高 Cr、Al 含量提高了 Inconel740 合金的耐蚀性能。江涌等<sup>[34]</sup>研究了改进型 Inconel740 镍基合金在模拟煤灰和烟气环境中的腐蚀行为, 腐蚀过程中, 表面  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜的氧化-硫化过程交替进行, 在腐蚀层内侧存在内硫化腐蚀区。钴或氧化钴在合金表面熔盐中的溶解是造成合金腐蚀加剧的主要原因<sup>[35-36]</sup>。

管秀荣等<sup>[37]</sup>采用浸盐法研究了不同 Ru 含量镍基高温合金的热腐蚀过程, 发现添加 3% (质量分数) Ru 可以显著提高镍基高温合金的抗热腐蚀能力, 并且随着含量的增加, 抗热腐蚀性能进一步增强。丁凤琴等<sup>[38]</sup>研究了在人工合成烟气和煤灰环境中新研发的镍基高温合金 (主要含有 22.96%Cr、19.72%Co、1.87%Nb、1.63%Ti、0.72%Al、1.01%Fe) 的腐蚀行为, 结果表明腐蚀温度为 550 °C 时, 以点蚀为特点的低温热腐蚀逐渐发生; 腐蚀温度为 700 °C 时, 初期合金受硫化和氧化腐蚀, 表面有致密  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  生成, 同时含少量的  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CrS}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 在腐蚀加速阶段, 合金表面生成  $\text{CoSO}_4$  膜, 且发生强烈的低温热腐蚀。

### 3 超临界高温腐蚀的腐蚀机理

#### 3.1 高温腐蚀的萌生

在热腐蚀萌生阶段, 合金中能形成保护性氧化膜的组元逐渐贫化, 沉积盐中的组分 (如硫) 进入到合金中, 氧化物溶解到熔融盐中, 氧化膜产生裂纹或通道等。这些变化的程度由合金成分、暴露时间、沉积盐厚度及气体成分和流速等条件决定, 其中气体成分尤为关键。Luthra 曾指出 O 在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中的传输也许是借助  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ — $\text{SO}_4^{2-}$  的置换反应完成的, 所以在含 O 但不含  $\text{SO}_3$  的气氛中, O 在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中的传输可以忽略不计, 腐蚀不明显<sup>[39-40]</sup>。由式 (1) 可知:



$\text{Na}_2\text{SO}_4$  的碱性由  $\text{Na}_2\text{O}$  的活度和  $\text{SO}_3$  的分压决定, 沉积物成分的变化导致其变得更具碱性或酸性, 更酸或更碱的熔盐开始腐蚀氧化产物层, 进入

加速腐蚀阶段。初始孕育阶段的长度可以从数秒到上千小时内变化<sup>[41]</sup>。

#### 3.2 高温腐蚀的加速

图 2 给出了电站烟气流程发生的煤灰腐蚀速率随着金属壁温的变化<sup>[42]</sup>, 腐蚀速率随着金属壁温的升高呈波浪形变化, 在 400~500 °C 和 625~725 °C 之间有两个煤灰腐蚀峰值。表面上看, 625~725 °C 的温度范围并没有达到  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的熔点, 但是腐蚀却较严重, 这是由于, 一方面煤灰中的碱金属及气氛中的硫化物会发生复杂的反应产生低熔点复合盐, 满足腐蚀的要求; 另一方面, 管壁积灰结渣, 降低了热传导能力, 使管外壁温度提高, 有可能达到硫酸盐的溶解温度, 形成硫酸盐型热腐蚀。

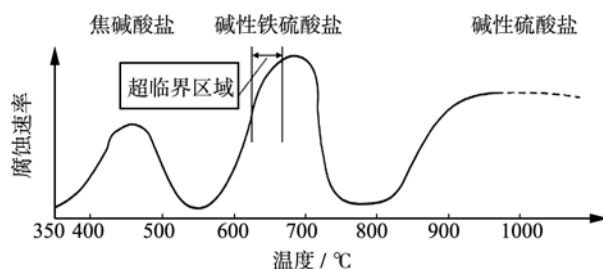


图 2 腐蚀速度与温度的变化

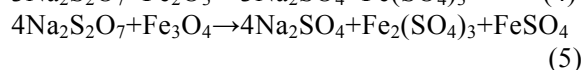
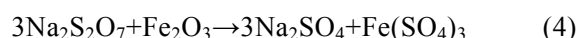
Fig.2 Corrosion rate and the change in temperature

##### 3.2.1 焦硫酸盐腐蚀

含硫煤在过量空气中燃烧产生大量的  $\text{SO}_2$ , 二氧化硫继续氧化得到  $\text{SO}_3$ 。在 426 °C 以下,  $\text{SO}_2$ - $\text{SO}_3$  平衡中的硫将基本上以  $\text{SO}_3$  的形式存在, 而当温度高于 1063 °C 时, 则主要以  $\text{SO}_2$  的形式存在。另一个重要因素是煤灰以及腐蚀产物中存在可以作为催化剂的物质 (如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 促使  $\text{SO}_2$  转变为  $\text{SO}_3$ <sup>[42]</sup>。由于锅炉水冷壁的壁温较低, 所以气氛中含有  $\text{SO}_3$ , 发生 (2) 式反应生成焦硫酸盐<sup>[41]</sup>:



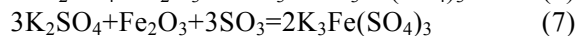
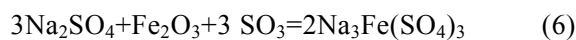
所以, 在 400~482 °C 时, 腐蚀的主要形式是焦磷酸盐腐蚀。焦磷酸盐可和保护性的氧化膜发生式 (4) 和式 (5) 的反应, 破坏了氧化膜的结构及完整性, 导致腐蚀加速。



##### 3.2.2 复合硫酸盐腐蚀

随着温度的升高, 一般认为燃烧产生的碱金属氧化物与  $\text{SO}_3$  反应生成复合硫酸盐, 其中  $\text{SO}_3$  能与

硫酸盐产生复合硫酸盐 $(\text{Na/K})_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ <sup>[43—44]</sup>:



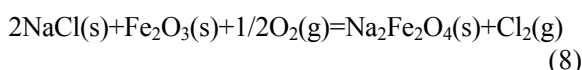
复合硫酸盐的熔点随着 K 与 Na 比例的变化而变化, 当两者摩尔比在 1:1 与 4:1 之间时, 熔点可低至 552 °C, 此时熔融盐就会腐蚀管壁, 熔融硫酸盐破坏氧化层并接触基体造成破坏<sup>[45—46]</sup>。

Gagliano 等<sup>[47]</sup>认为煤灰腐蚀的机理是生成了熔融的碱性铁硫酸盐, 将表面的保护性氧化膜(Cr、Ni、Mo、Fe)溶解, 导致氧化和硫化作用加速, 对高镍合金尤其明显。在气相中含有  $\text{SO}_3$  与氧的环境中, 许多镍基和钴基合金都会出现低温热腐蚀。Tanaka 等<sup>[45,48]</sup>对比了各种超超临界电厂锅炉用材料的耐煤灰腐蚀的能力, 结果表明 700 °C 时金属的腐蚀最严重, 因为此温度下材料表面的  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  融化加速了腐蚀, 同时由于镍基合金表面生成的低熔点共晶体 Ni-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 在 650 °C 融化, 进一步加速了腐蚀, 使镍基合金在 700 °C 时整体的腐蚀速率高于铁基合金。随着  $\text{SO}_2$  分压的增大, 合金的腐蚀更严重, 合金中随 Cr 含量的升高, 合金耐腐蚀性增加。

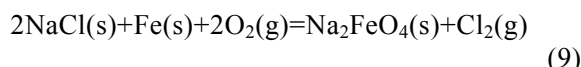
### 3.2.3 氯化物腐蚀

在煤燃烧时, 煤中 95% 的氯转化为 HCl 释放出来。气态形式的 HCl 容易与  $\text{Na}_2\text{O}$  等发生反应重新生成 NaCl, 并粘附在热交换管表面。HCl 气体还可与沉积物中的混合硫酸盐发生反应, 形成  $(\text{Na/K})\text{Cl}$ <sup>[49]</sup>。

锅炉受热面管壁上沉积的氯盐在高温有氧条件下, 会与表面的氧化物膜发生反应, 把腐蚀性强的  $\text{Cl}_2$  释放出来, 其反应式为:



当受热面管基体材料暴露后, 氯盐可与 Fe 发生反应, 同样释放出腐蚀性强的  $\text{Cl}_2$ , 其反应式为:



生成的  $\text{Cl}_2$  直接与受热面管基体材料反应生成金属氯化物, 反应式为:



随后金属氯化物又被氧化, 生成金属氧化物, 同时释放出  $\text{Cl}_2$ 。



氯气在金属氯化反应中的消耗, 又在氯化物氧化过程中释放, 并以催化剂的形式加速金属氧化, 形成自催化氧化。因此, 生成的氯气对合金的腐蚀是自持性的<sup>[50—51]</sup>。

郭贵芬等<sup>[52]</sup>系统研究了 Fe、Cr、Ni 及其氧化物在 NaCl、KCl 熔盐中的腐蚀及机理, 结果表明, 氧化物在溶解过程中会生成  $\text{Cl}_2$ /挥发性金属氯化物, 导致失重, 尤其是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  在熔盐中以  $\text{CrO}_4^{2-}$  的形式发生溶解而失去其保护性。熔盐的碱度是溶解的重要影响因素, 碱性 KCl 熔盐的腐蚀性较酸性熔盐小, 另外, 纯 Ni 表现出优异的耐蚀性。

## 4 展望

超/超临界锅炉用钢材的高温腐蚀问题是制约超/超临界机组发展的主要问题。在高温腐蚀的研究中。目前研究主要集中在以下两个方面: 1) 从热力学/动力学角度研究高温腐蚀的发展机理, 通常从腐蚀产物结构入手, 探讨腐蚀环境和基体材料中的元素迁移和分布规律; 2) 开展高温新材料研究, 调整燃烧气体环境气氛, 遏制高温腐蚀。目前多数研究为模拟实验室环境, 报道的真实气体环境的腐蚀数据不多。另外, 随着对燃煤发电技术节能减排的要求越来越高, 以分级燃烧为标志的低氮氧化物( $\text{NO}_x$ )燃烧技术被广泛应用, 环境中氧的体积分数较低, 而还原性介质如一氧化碳、硫化氢的体积分数提高, 该气氛与熔盐多相介质联合环境作用下材料的高温腐蚀研究报道尚不多。因此, 针对不同条件下的超临界锅炉高温腐蚀问题, 必须综合考虑多相介质环境和超临界锅炉用材料的特点, 通过研究燃烧过程中气相、液相、固相环境对材料的作用, 了解腐蚀产物的组成、析出及转化特性, 建立燃烧环境和材料之间的物质传输模型, 才能更好地为材料的研发及高温腐蚀防护作出理论指导。

## 参考文献

- [1] 赵钦新, 朱丽慧. 超临界锅炉耐热钢研究[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009.  
ZHAO Qin-xin, ZHU Li-hui. Study of Supercritical Boiler Heat Resistant Steel[M]. Beijing: China Machine Press, 2009.
- [2] 吴广君. 实验室模拟锅炉水冷壁高温腐蚀的热分析动力学研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.  
WU Guang-jun. Research of Laboratory Simulation of High Temperature Corrosion of Boiler Water Wall Thermal Analysis Kinetics [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [3] 迟成宇, 于鸿垚, 谢锡善. 世界 700 °C 等级先进超超临

- 界电站关键高温材料[J]. 世界钢铁, 2013, 13(2): 42—63.  
CHI Cheng-yu, YU Hong-yao, XIE Xi-shan. The World's Advanced Level of 700 °C Ultra Supercritical Power Plant Key High Temperature Materials[J]. World Iron & Steel, 2013, 13(2): 42—63.
- [4] 毛健雄. 700 °C 超超临界机组高温材料研究的最新进展[J]. 电力建设, 2013, 34(8): 69—76.  
MAO Jian-xiong. High Temperature of 700 °C Ultra-Supercritical Unit Materials Research And Development of The Latest Progress[J]. Electric Power Construction, 2013, 34(8): 69—76.
- [5] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 工业装备与信息工程出版中心, 2003.  
LI Tie-fan. Metal High Temperature Oxidation and Hot Corrosion[M]. Beijing: Industrial Equipment and information Engineering Center, 2003.
- [6] 赵钦新, 顾海澄, 陆燕荪. 国外电站锅炉耐热钢的一些进展[J]. 动力工程学报, 1998(1): 74—83.  
ZHAO Qin-xin, GU Hai-cheng, LU Yan-sun. Abroad Some Progress of Power Plant Boiler Heat Resistant Steel[J]. Journal of Power Engineering, 1998(1): 74—83.
- [7] VISWANATHAN R, HENRY J F, TANZOSH J, et al. U. S. Program on Materials Technology for Ultra-Supercritical Coal Power Plants[J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 2005, 14(3): 281—292.
- [8] 朱丽慧. 新型耐热钢的显微组织与力学性能研究[D]. 西安: 西安交通大学, 1998.  
ZHU Li-hui. New Type of Heat Resistant Steel Micro-structure and Mechanical Properties Research[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 1998.
- [9] 迟成宇, 于鸿垚, 谢锡善. 600 °C 超超临界电站锅炉过热器及再热器管道用先进奥氏体耐热钢的研究与发展[J]. 世界钢铁, 2012, 12(4): 50—65.  
CHI Cheng-yu, YU Hong-yao, XIE Xi-shan. 600 °C Ultra-Supercritical Power Station Boiler Superheater and Reheater Pipes with Advanced Research and Development of Austenitic Heat Resistant Steel[J]. World Iron & Steel, 2012, 12(4): 50—65.
- [10] 郭奇岐, 龙海洋, 郝峻婵. 超临界火电机组用钢材料的发展[J]. 决策与信息旬刊, 2015(11): 228—228.  
GUO Qi-qi, LONG Hai-yang, HAO Jun-chan. The Development of Supercritical Thermal Power Unit with Steel Material[J]. Decision Making and Information the Ten-day, 2015(11): 228—228.
- [11] 宁保群, 刘永长, 殷红旗, 等. 超高临界压发电厂锅炉管用铁素体耐热钢的发展现状与研究前景[J]. 材料导报, 2006, 20(12): 83—86.  
NING Bao-Qun, LIU Yong-chang, YIN Hong-qi, et al. Ultra Critical Pressure Power Plant Boiler Works Ferritic Heat Resistant Steel Development Present Situation and the Research Prospects[J]. Material Review, 2006, 20(12): 83—86.
- [12] 邢娜, 黄宝, 何立波. 超临界超超临界锅炉管品种的开发现状[J]. 特殊钢, 2016, 37(1): 17—21.  
XING Na, HUANG Bao, HE Li-bo. The Development Status Quo of Supercritical Ultra Supercritical Boiler Tube Varieties[J]. Special Steel, 2016, 37(1): 17—21.
- [13] 洪景娥. 不同表面处理的 T91 钢在含 SO<sub>2</sub> 混合气体中的高温腐蚀行为研究[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(2): 54—56.  
HONG Jing-e. Different Surface Treatment of T91 Steel Containing SO<sub>2</sub> Gas Mixture in the High Temperature Corrosion Behavior Research[J]. Corrosion and Protection, 2005, 26(2): 54—56.
- [14] 王永征, 姜磊, 岳茂振, 等. 生物质混煤燃烧过程中受热面金属氯腐蚀特性试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2013(20): 88—95.  
WANG Yong-zheng, JIANG Lei, YUE Mao-zhen, et al. Biomass in the Process of the Mixed Coal Combustion Heating Surface Metal Chloride Corrosion Characteristic Test Research[J]. Proceedings of the CSEE, 2013(20): 88—95.
- [15] 赵钦新, 朱丽慧. 国产 T91/P91 的深化研究[C]//中国动力工程学会第三次全国代表大会, 1998.  
ZHAO Qin-xin, ZHU Li-hui. Domestic T91/P91 Deepening Research[C]//Proceedings of the Power Engineering Society of China the third National Congress, 1998.
- [16] 何玉武, 李宇春, 张宏亮, 等. T91 钢在碱金属氯化物介质中的高温腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(11): 1021—1025.  
HE Yu-wu, LI Yu-chun, ZHANG Hong-liang, et al. T91 Steel High Temperature Corrosion Behavior in Alkali Metal Chloride Medium[J]. Corrosion and Protection, 2005, 36(11): 1021—1025.
- [17] 王彩福. T91/T92 钢腐蚀行为及表面改性研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2014.  
WANG Cai-fu. T91/T92 Steel Corrosion Behavior and Surface Modification Research[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2014.
- [18] FUJII C T, MEUSSNER R A. The Mechanism of the High-temperature Oxidation of Iron-Chromium Alloys in Water Vapor[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1964, 111(11): 1215—1221.
- [19] 付广艳, 林立海, 刘群, 等. Fe-Cr 合金在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 盐膜下的热腐蚀行为[J]. 沈阳化工大学学报, 2014, 28(1): 69—75.  
FU Guang-yan, LIN Li-hai, LIU Qun, et al. Hot Corrosion Behavior of Fe-Cr Alloys with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Coating[J]. Journal of Shenyang University of Chemical Technology, 2014, 28(1): 69—75.
- [20] 李安娜. 超超临界钢烟侧腐蚀研究[D]. 大连: 大连理工

- 大学, 2013.
- LI An-na. Ultra-supercritical Steel Smoke Side Corrosion Research[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.
- [21] 孙玉梅, 邹小平. Super304H 不锈钢锅炉管评述[J]. 锅炉技术, 2007, 38(1): 52—55.
- SUN Yu-mei, ZOU Xiao-ping. Super304H Stainless Steel Boiler Tube Review[J]. Journal of Boiler Technology, 2007, 38(1): 52—55.
- [22] 李新梅, 张忠文, 邹勇, 等. Super304H 钢和 TP304H 钢晶间腐蚀敏感性研究[J]. 热加工工艺, 2011, 40(6): 5—7.
- LI Xin-mei, ZHANG Zhong-wen, ZOU Yong, et al. Super304H TP304H Steel and Steel Intergranular Corrosion Sensitivity Study[J]. Hot Working Technology, 2011, 40(6): 5—7.
- [23] 李萍, 秦鹏, 赵杰, 等. 涂覆  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -25%NaCl 盐膜的 Super304H 的热腐蚀行为[J]. 材料工程, 2016, 44(2): 69—74.
- LI Ping, QIN Peng, ZHAO Jie, et al. Hot Corrosion Behavior of Super304H Coated  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -25%NaCl Film[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(2): 69—74.
- [24] 颜雨飞, 徐向棋. Co 对新型奥氏体不锈钢热腐蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2016, 49(1): 36—39.
- YAN Yu-fei, XU Xiang-qi. Influence of Co on Hot Corrosion Performance of a New Austenitic Stainless Steel[J]. Materials Protection, 2016, 49(1): 36—39.
- [25] 张显. 超超临界锅炉用奥氏体耐热钢 Sanicro25 的性能[J]. 发电设备, 2015, 29(6): 439—442.
- ZHANG Xian. Ultra Supercritical Boiler Austenitic Heat Resistant Steel Sanicr025 Performance[J]. Power Generation Equipment, 2015, 29(6): 439—442.
- [26] 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 Ding-nan, ZHANG Zhi-xiang, BIAN Bao, et al. Five Kinds of Power Station Boiler Superheated High Temperature Corrosion Test for Material Research[J]. Journal of Power Engineering, 2012, 32(11): 891—897.
- [27] 潘家栋, 王家庆, 陈国宏, 等. Super304H 耐热钢的热稳定性[J]. 中国科技论文, 2012, 7(2): 95—100.
- PAN Jia-dong, WANG Jia-qing, CHENG Guo-hong, et al. Thermal Stability of Super304H Heat Resistant Steel[J]. China Science and Technology Papers, 2012, 7(2): 95—100.
- [28] 贾成洁. Super304H 奥氏体不锈钢高温时效后组织结构的变化[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- JIA Cheng-jie. Super304H Austenitic Stainless Steel after High Temperature Aging Changes in Organizational Structure[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010.
- [29] 鲍庆煌, 叶兵, 蒋海燕, 等. 镍基高温合金耐腐蚀性能的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(17): 128—134.
- BAO Qing-huang, YE Bing, JIANG Hai-yan, et al. The Research Progress of the Corrosion Resistance of Nickel Base Superalloy[J]. Material Review, 2015, 29(17): 128—134.
- [30] 赵双群, 谢锡善. 新型 Ni-Cr-Co 基高温合金的热腐蚀行为[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(5): 506—509.
- ZHAO Shuang-qun, XIE Xi-shan. A New Type of Ni-Cr-Co Hot Corrosion Behavior of Co Base Superalloy[J]. Materials Science and Technology, 2006, 14(5): 506—509.
- [31] 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, 14(3): 340—345.
- ZHAO Shuang-qun, XIE Xi-shan, SMITH G D. A New Type of Ni-Cr-Co Base Superalloy High Temperature Corrosion in Simulated Conditions of Coal Combustion[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(3): 340—345.
- [32] 鲁金涛, 谷月峰, 杨珍. 3 种 700 °C 级超超临界燃煤锅炉备选高温合金煤灰腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014(3): 205—210.
- LU Jin-tao, GU Yue-feng, YANG Zhen. Three Alternative High Temperature Alloy 700 °C Class Ultra-Supercritical Coal-Fired Boiler Ash Corrosion Behavior[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2014(3): 205—210.
- [33] 赵双群, 谢锡善, SMITH G D. 粉煤燃烧环境中过热器管材的高温腐蚀[J]. 特殊钢, 2003, 24(6): 36—39.
- ZHAO Shuang-qun, XIE Xi-shan, SMITH G D. Pulverized Coal Combustion Superheater Tubes in the Environment of High Temperature Corrosion[J]. Special Steel, 2003, 24(6): 36—39.
- [34] 江涌, 赵双群, 李维银. 改进型 INCONEL740 镍基合金在模拟煤灰和烟气环境中的腐蚀行为[J]. 机械工程材料, 2008(12): 29—43.
- JIANG Yong, ZHAO Shuang-qun, LI Wei-yin. Modified INCONEL740 Nickel-Based Alloy in Simulated Conditions of Coal Ash and Flue Gas Corrosion Behavior [J]. Mechanical Engineering Materials, 2008(12): 29—43.
- [35] 张涛, 郝丽婷, 田峰, 等. 700 °C 超超临界火电机组用高温材料研究进展[J]. 机械工程材料, 2016, 40(2): 1—6.
- ZHANG Tao, HAO Li-ting, TIAN Feng et al. 700 °C Ultra-supercritical Thermal Power Unit with High Temperature Materials Research Progress [J]. Mechanical Engineering Materials, 2016, 40(2): 1—6.
- [36] 李维银, 刘红飞, 赵双群. 新型镍基高温合金 950 °C 氧化行为的研究 [J]. 材料热处理学报, 2008, 29(3): 26—29.
- LI Wei-yin, LIU Hong-fei, ZHAO Shuang-qun. The New 950 °C Oxidation Behavior of the Nickel-based Superalloy[J]. Journal of Materials, Heat Treatment, 2008, 29 (3) :

- 26—29.
- [37] 管秀荣, 关英双, 纪慧思, 等. 不同 Ru 含量的镍基高温合金热腐蚀研究[J]. 材料科学与工艺, 2013, 21(2): 108—112.
- GUAN Xiu-rong, GUAN Ying-shuang, JI Hui-si, et al. Study on Hot Corrosion of Ni-base Superalloy with Different Ru Content[J]. Materials Science & Technology, 2013, 21(2): 108—112.
- [38] 丁凤琴, 宰守香. 镍基高温合金的腐蚀行为研究[J]. 铸造技术, 2014(8): 1675—1677.
- DING Feng-qin, ZAI Shou-xiang. Study on Corrosion Behavior of Nickel-based Super Alloy[J]. Foundry Technology, 2014(8): 1675—1677.
- [39] GOOCH J W. National Association of Corrosion Engineers[M]. New York: Springer, 2011.
- [40] RAKOWSKI J M. The Oxidation of Metal Alloy Foils in the Presence of Water Vapor [J]. 2003, 126(4): 667—675.
- [41] SRIVASTAVA S C, GODIWALLA K M, BANERJEE M K. Fuel Ash Corrosion of Boiler and Superheater Tubes[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32(4): 835—849.
- [42] 吴蓓. 超超临界压力锅炉过热器管材的高温灰腐蚀[J]. 锅炉技术, 1987(4): 25—33.
- WU Bei. Ultra Supercritical Pressure Boiler Superheater Pipe Corrosion of High Temperature Ash [J]. Journal of Boiler Technology, 1987(4): 25—33.
- [43] BAKER B, SMITH G, BAKER B, et al. Corrosion Resistance of Alloy 740 as Superheater Tubing in Coal Fired Ultra Supercritical Boilers [J]. Corrosion, 2004, 333: 12—15.
- [44] 李学锋, 杨中元, 秦颢, 等. 新型高铬镍基合金涂层在  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  气氛中的抗高温腐蚀性能 [J]. 材料保护, 2002, 35(4): 44—46.
- LI Xue-feng, YANG Zhong-yuan, QIN Hao. New Type of High Chromium Nickel Base Alloy Coating at High Temperature and Corrosion Resistance of  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  Atmosphere [J]. Materials Protection, 2002, 35(4): 44—46.
- [45] 王珏, 董建新, 张麦仓, 等. 三种 700 °C 以上超超临界电站用过热器管材[J]. 世界钢铁, 2011, 11(2): 26—35.
- WANG Jue, DONG Jian-xin, ZHANG Mai-cang, et al. 3 Kinds of above 700 °C Ultra-Supercritical Power Station with the Superheater Pipe[J]. Journal of World Iron and Steel, 2011, 11(2): 26—35.
- [46] 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, 36(8): 851—853.
- NIU Yan, WU Wei, LI Yuan-shi. 12Cr Steel in Alternating Oxidation-Sulfide Atmosphere [J]. High Temperature Corrosion of Metal Sinica, 2000, 36(8): 851—853.
- [47] GAGLIANO M S, HACK H, STANKO G. Fireside Corrosion Resistance of Proposed USC Superheater and Reheater Materials: Laboratory and Field Test Results [C]//The 33rd International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, 2008.
- [48] AUNG N N, LIU X. Effect of Temperature on Coal Ash Hot Corrosion Resistance of Inconel 740 Superalloy[J]. Corrosion Science, 2014, 82(2): 227—238.
- [49] 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(4): 348—353.
- [50] BENDER R, SCHÜTZE M. The Role of Alloying Elements in Commercial Alloys for Corrosion Resistance in Oxidizing Chloridizing Atmospheres. Part I: Literature Evaluation and Thermodynamic Calculations on Phase Stabilities[J]. Materials & Corrosion, 2003, 54(8): 567—586.
- [51] OTSUKA N. Effects of Fuel Impurities on the Fireside Corrosion of Boiler Tubes in Advanced Power Generating Systems—A Thermodynamic Calculation of Deposit Chemistry [J]. Corrosion Science, 2002, 44(2): 265—283.
- [52] 郭贵芬. Fe、Cr、Ni 及其氧化物在 NaCl、KCl 熔盐中的腐蚀及机理[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- GUO Gui-feng. The Corrosion Behavior and Mechanism of Fe、Cr、Ni and According Oxide in Molten NaCl、KCl [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2005.