

## 超临界机组 T91 钢管蒸汽侧氧化膜特征和脱落机制的分析

廖书全<sup>1</sup> 王新猛<sup>2</sup> 涂益友<sup>2</sup> 李国忠<sup>3</sup>

(1 江阴兴澄特种钢铁有限公司, 江阴 214429; 2 东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189;  
3 湖北新冶钢有限公司, 黄石 435001)

**摘要** 通过光学显微镜、扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射仪对超临界机组 571.5 °C 蒸汽服役 28 800 h 的 T91 钢( /% : 0.10C, 0.35Si, 0.43Mn, 7.85Cr, 0.81Mo, 0.24V)  $\Phi 90$  mm  $\times$  10 mm 管材氧化膜的成分、相组成、形貌和脱落机制进行了分析和研究。结果表明, T91 钢氧化膜厚度约为 307.3  $\mu$ m, 呈现多层复杂结构, 扩散层为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和基体晶粒的混合物, 内氧化层为  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , 中间氧化层为  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的混合物, 外氧化层为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的界面处存在大量孔洞, 在热应力作用下, 外氧化层极易开裂和脱落。

**关键词** 超临界机组 T91 钢  $\Phi 90$  mm  $\times$  10 mm 管 氧化膜特征 开裂 脱落

## Analysis on Characteristics and Exfoliation Mechanism of Oxidized Film at Steam-Side of Steel T91 Tube in Supercritical Power Unit

Liao Shuquan<sup>1</sup>, Wang Xinmeng<sup>2</sup>, Tu Yiyu<sup>2</sup> and Li Guozhong<sup>3</sup>

(1 Jiangyin Xingcheng Special Steel Co Ltd, Jiangyin 214429; 2 School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 214429; 3 Hubei Xinyegang Steel Co Ltd, Huangshi 435001)

**Abstract** The ingredient, phases, morphology and exfoliation mechanism of oxide formed at steam-side of  $\Phi 90$  mm  $\times$  10 mm tube of steel T91( /% : 0.10C, 0.35Si, 0.43Mn, 7.85Cr, 0.81Mo, 0.24V) for supercritical power unit in vapour at 571.5 °C vapour served for 28800h have been analyzed and studied by optical microscope, scanning electron microscope with energy dispersive spectroscopy and X-ray diffractometer. Results show that the thickness of oxide film of steel T91 is about 307.3  $\mu$ m with multi-layer structure, its diffusion layer is mixture of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and grains of base metal, the inner oxidized layer is  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , the middle oxidized layer is mixture of  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and the outer oxidized layer is  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . There are a lot of pores at  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  interface, by the action of thermal-stress the outer oxidized layer is easily to crack and exfoliate.

**Material Index** Supercritical Power Unit, Steel T91,  $\Phi 90$  mm  $\times$  10 mm Tube, Characteristics of Oxidized Film, Crack, Exfoliation

目前,火力发电面临的问题有:(1)煤矿大量开采造成的能源问题;(2)传统燃煤手段排放大量的污染物和  $\text{CO}_2$ <sup>[1]</sup>。为了解决这些问题,提高燃煤效率和机组容量已成为主流趋向。提高蒸汽的压力和温度可以有效的提高燃煤效率和机组容量,但给电厂锅炉用钢带来严峻的挑战:高温高压水蒸气加速了钢材的氧化。而氧化物对钢材来说相当于隔热层,它的存在将使钢材的温度进一步升高<sup>[2]</sup>,加速了氧化。由于氧化膜和钢材的热膨胀系数不同<sup>[3]</sup>,冷热循环会在氧化膜内产生热应力,氧化膜在内应力和厚度的共同作用下会开裂、脱落。脱落的氧化膜堆积在管材弯道处,使管内温度压力急剧升高,造成管材过热干烧<sup>[4]</sup>,严重的导致爆管。

T91 钢具有较高的强度和塑性、较高的高温蠕变持久强度、良好的加工性能和焊接性能,以及低的热膨胀系数和良好的导热性<sup>[5]</sup>。目前已广泛运用

于先进火力发电厂<sup>[6]</sup>,尤其是过热器和再热器。在实际运行中, T91 管材的使用寿命往往由其抗氧化性能决定<sup>[7]</sup>,而不是机械性能。研究表明<sup>[3,6,8-13]</sup>, T91 钢蒸汽侧的氧化膜呈多层复杂结构,但总的来说可以概括为两大层:外层是 Fe 的氧化物,内层是 Fe-Cr 氧化物。但对氧化膜的相组成和膜结构还存在分歧,而且目前大多数研究都是在实验室条件下完成的,所以对电厂实际服役条件下的 T91 钢的氧化行为还需要进一步研究。抗应力下,氧化膜中先产生贯穿裂纹,进而在贯穿裂纹根部产生剪切应力,最终导致氧化膜脱落;压应力下,氧化膜有两种脱落方式,一种方式是氧化膜中先产生楔形裂纹,进而脱落,另一种方式是氧化膜先在氧化膜-金属界面处脱黏,进而氧化膜翘曲、脱落<sup>[14]</sup>。也有学者认为<sup>[3,13]</sup>,氧化膜先沿 Fe-Cr 尖晶石和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的界面处脱黏,进而氧化膜翘曲、脱落。实际运行中,氧化膜是靠哪

表1 实验用钢 T91 主要成分 / %

Table 1 Main chemical composition of tested steel T91 / %

C	Si	Mn	Cr	Mo	V
0.10	0.35	0.43	7.85	0.81	0.24

种机制脱落,还需要实验验证。

## 1 实验材料和实验设备

本研究所采用的实验材料取自火力发电厂过热器管材,管材  $\Phi 90$  mm,壁厚 10 mm,材质为 T91,已服役 28 800 h,蒸汽温度约为 571.5 °C。其主要合金成分如表 1 所示。

样品经过线切割制成 (mm) 20 × 10 × 8 小块,精磨至 1200 目,抛光至 2.5  $\mu\text{m}$ 。通过光学显微镜 (Olympus) 和扫描电镜 (FEI Siron) 进行形貌观察。

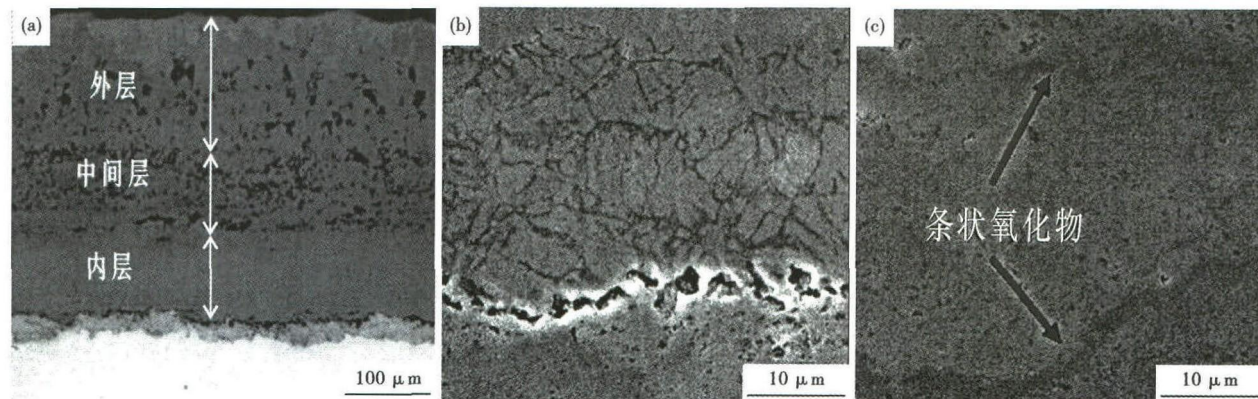


图1 T91 钢管氧化膜截面(a),氧化扩散层(b)和条状氧化物(c)形貌

Fig. 1 Morphology of oxidized layer section (a), oxidized diffusion layer (b) and lamellae oxide (c) of T91 steel tube

间存在一层扩散层,如图 1(b) 所示。研究均认为<sup>[3,4,9,11,13,15-21]</sup>,该层为沿着金属晶界和马氏体板条界的氧化物与金属晶粒的混合物层。该层的存在意味着 T91 钢的氧化优先从晶界和马氏体板条界开始。在扩散层和内氧化层的界面上分布着一排近乎连续的孔洞,如图 1(b) 所示。这些孔洞是由 Fe 向外扩散形成空位,空位聚集而形成。而孔洞呈线状排列,说明扩散层的氧化物可以有效阻碍基体中的 Fe 向外扩散,使得扩散层和内氧化层界面处的 Fe 向外扩散形成线状排列的孔洞。内氧化层中分布着一些条带状的氧化物,如图 1(c) 所示,通过能谱分析得到其为富 Cr 氧化物。高温时,扩散得到加强,Cr 选择性氧化的倾向更加明显,这就导致了这些富 Cr 氧化物的形成<sup>[15]</sup>。在外氧化层的表面上仍存在着另一种氧化物,该层氧化物部分区域已伸入进外氧化层中,两者结合紧密,如图 1(a) 所示。

## 2.2 氧化膜中的元素分布

通过 X 射线衍射仪 (Bruker D8-Discover) 采用 CuK  $\alpha$  射线进行物相分析。为避免 X 射线衍射 (XRD) 穿透深度不够造成相组成分析不精确,对氧化膜进行了剥离实验,即通过金属压缩 (新三思 CMT5105) 使氧化膜剥落,分别对剥离的氧化膜和剩下的基体进行 XRD 分析。通过扫描电镜 (FEI Siron) 进行能谱分析。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 氧化膜形貌

T91 钢管经过长时间服役,氧化膜厚度约为 307.3  $\mu\text{m}$ 。氧化膜大体上可以分为 3 层(图 1a):外层分布少量大尺寸孔洞,中间层分布着大量小尺寸孔洞,内层致密无孔洞。此外,在内层与金属基体之

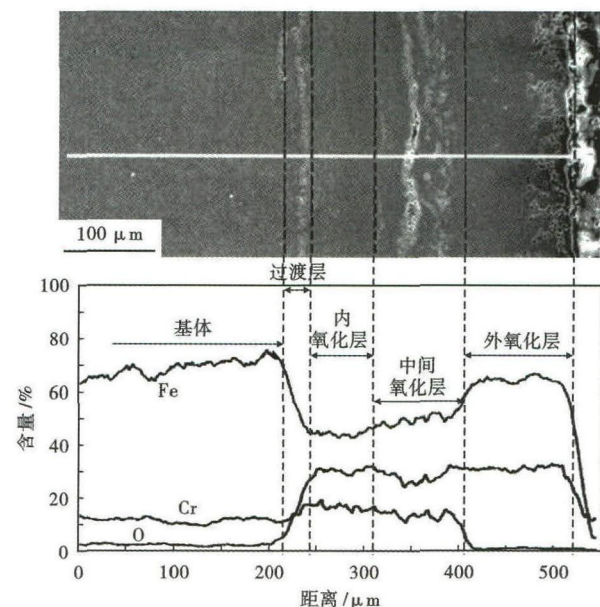


图2 T91 钢氧化膜的线扫描能谱图

Fig. 2 Diagram of line scanning energy spectrum of steel T91 oxidized film

通过线扫描能谱分析,得到了 T91 钢管氧化膜的主要元素分布,如图 2 所示。Fe 在内氧化层中的含量最低,在中间层中含量有所回升,在外氧化层中含量进一步提高。O 在氧化层中的含量维持一定值几乎不变。内氧化层和中间氧化层的 Cr 含量起伏不定,这是由于富 Cr 氧化物条带的存在导致的。基体中 Cr 含量比内氧化层和中间氧化层低,外氧化层中 Cr 含量几乎为 0。需要指出的是,在氧化层中,Fe 含量高的区域,Cr 含量很低,Fe 含量低的区域,Cr 含量很高,这意味着 Cr 置换了 Fe 的位置。综上,外氧化层为 Fe 的氧化物,中间氧化层和内氧化层为 Fe 和 Cr 的氧化物。

### 2.3 物相组成

由于氧化膜较厚,所以 XRD 不易测出氧化膜的所有物相。对氧化膜进行剥离处理,将剥离的氧化膜研磨成粉末,分别剥落的氧化膜和剩下的基体都进行 XRD 分析,既可得到氧化膜的所有物相。通过金相观察,发现氧化膜从氧化膜和金属的界面处剥离。所以被剥落的氧化膜含有内氧化层和中间氧化层以及外氧化层,基体上含有扩散层和少量内氧化层。图 3(a) 为剥离的氧化膜的 XRD 结果,图 3(b) 为基体的 XRD 结果。从图 3(a) 可知,外氧化层和中间氧化层、内氧化层中含  $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $FeCr_2O_4$ 。从图 3(b) 可知,内氧化层和扩散层含有  $Fe_3O_4$ 、 $FeCr_2O_4$ 、 $Cr_2O_3$ 。由于  $Fe_2O_3$  是在氧含量高时是热力学稳定的,所以  $Fe_2O_3$  在氧化膜的最外侧。再结合元素分布分析,可以得出扩散层为  $Cr_2O_3$  和基体晶粒的混合物、内氧化层为  $FeCr_2O_4$ ,中间氧化层为  $FeCr_2O_4$  和  $Fe_3O_4$  的混合物,外氧化层为  $Fe_3O_4$  和  $Fe_2O_3$ 。

### 2.4 氧化膜脱落机制分析

由于氧化膜和金属的热膨胀系数不同<sup>[3-4]</sup>,在冷热循环<sup>[2]</sup>过程中氧化膜中将产生热应力<sup>[14]</sup>,同时氧化膜的生长会产生生长应力,所以,冷却后的氧化膜中存在残余应力。氧化膜在应力和厚度、结构的共

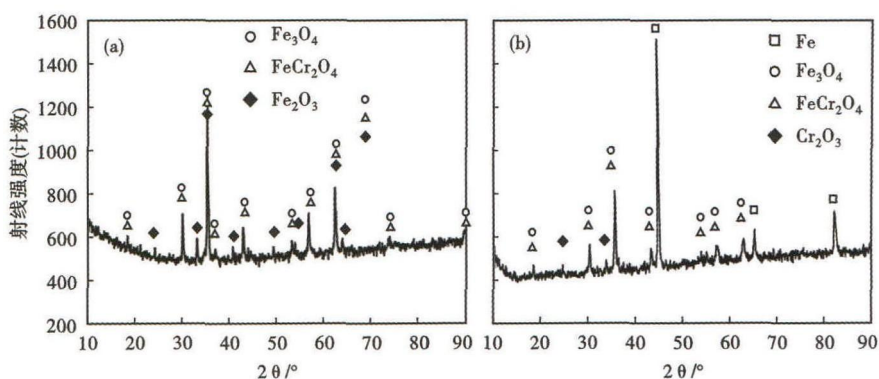


图 3 T91 钢被剥离的氧化膜(a)和基体(b)的 X-射线衍射(XRD)图谱  
Fig. 3 X-ray diffraction (XRD) diagram of peeled oxidized film (a) and base metal (b) of steel T91

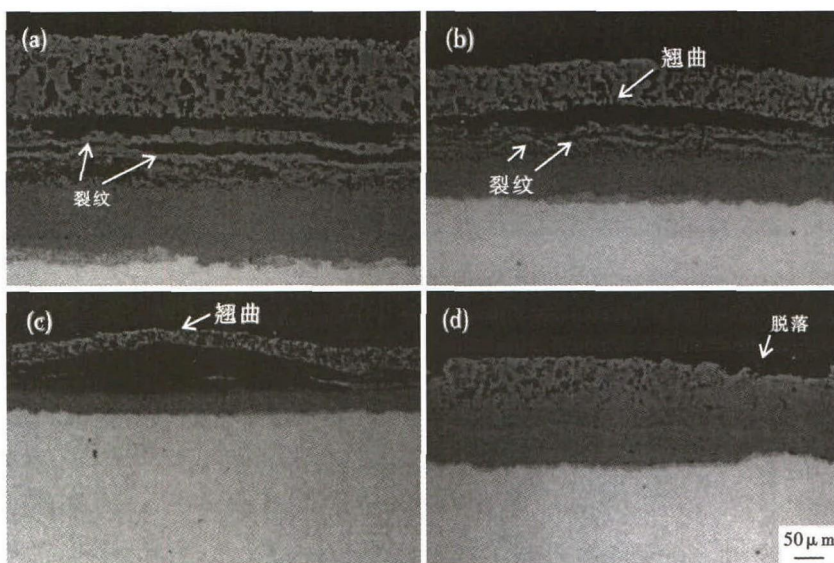


图 4 氧化膜脱落机制:(a)产生裂纹;(b)裂纹扩展;(c)氧化膜翘曲;(d)脱落  
Fig. 4 Mechanism of oxidized film exfoliation: (a) formation of crack; (b) expansion of crack; (c) curling of oxidized film and (d) exfoliation

同作用下会产生裂纹,如图 4(a) 所示,进而裂纹扩展(图 4b)、氧化膜翘曲(图 4c)、脱落(图 4d)。

氧化膜通过 Fe 向外扩散及 O 向内扩散不断生长<sup>[2,13,18,22-24]</sup>。 $Cr_2O_3$  和  $FeCr_2O_4$  是保护性极强的氧化物,可以有效地阻碍扩散<sup>[3,5,25]</sup>,造成  $Cr_2O_3$  和  $FeCr_2O_4$  外侧的 Fe 向外扩散,形成空位,空位的聚集就形成了孔洞。所以扩散层外侧有平行于该层的近乎连续的孔洞。同时, $FeCr_2O_4$  和  $Fe_3O_4$  的晶格常数不同,所以二者的界面上可以提供很多空位聚集点<sup>[15]</sup>,这导致了中间氧化层以及中间氧化层-外氧化层界面上大量小尺寸孔洞的存在。 $Fe_3O_4$  中空位聚集点较少,所以  $Fe_3O_4$  中孔洞较少但尺寸很大。这些孔洞是氧化膜开裂和脱落的主要原因<sup>[20,26]</sup>。

571.5 °C 时,Fe-Cr 尖晶石和  $Fe_3O_4$  的热膨胀系

数大于 T91 金属<sup>[3]</sup>。冷却过程中,氧化膜中产生拉应力。需要注意的是,T91 钢管在 571.5 °C 超临界水中服役 28 800 h 后,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 已成为连续的一层,薄的区域约 12.087 μm,厚的区域约 42.307 μm,且与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 结合紧密。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的热膨胀系数与 T91 相近<sup>[3]</sup>。所以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 明显缓解了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 层中的拉应力,相对内氧化层及中间氧化层,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 层承受压应力。中间氧化层-外氧化层界面上存在大量孔洞,孔洞尖端应力集中,成为最初的裂纹源。孔洞在扩散或者剪切应力作用下扩展长大成为裂纹。该扩展过程是在横切面和纵切面方向同时进行的,所以该裂纹为一环状裂纹,即氧化层中有环状区域脱黏。在压应力作用下,脱黏的氧化层翘曲,并在脱黏区域的边缘处产生拉应力<sup>[14]</sup>。当该拉应力超出翘曲氧化

膜的强度时,翘曲的氧化膜开裂,最终脱落。

### 3 结论

(1) T91 钢管的氧化膜是多层复杂结构。扩散层为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,内氧化层为 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和条状富 Cr 氧化物,中间氧化层为 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的混合物,外氧化层为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

(2) 扩散层和内氧化层界面上分布着近乎连续的孔洞,中间氧化层和外氧化层疏松多孔。这些孔洞由扩散或两相体积常数不同造成。

(3) 由于中间氧化层和外氧化层界面处存在大量缺陷,在热应力作用下,该界面脱黏。在压应力作用下,氧化膜翘曲,最终脱落。

感谢东南大学分析测试中心对本研究给予的实验帮助

### 参考文献

- [1] Viswanathan R, Coleman K, Rao U. Materials for Ultra-Supercritical Coal-Fired Power Plant Boilers[J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2006, 83(11-12): 778-783.
- [2] Montgomery M, Hansson A, Vilhelmsen T, et al. Steam Oxidation of X20CrMoV121: Comparison of Laboratory Exposures and in Situ Exposure in Power Plants[J]. Materials and Corrosion, 2012, 63(8): 674-684.
- [3] Wright I G, Dooley R B. Morphologies of Oxide Growth and Exfoliation in Superheater and Reheater Tubing of Steam Boilers[J]. Materials at High Temperatures, 2011, 28(1): 40-57.
- [4] Shingledecker J P, Pint B A, Sabau A S, et al. Managing Steam-Side Oxidation and Exfoliation in USC Boiler Tubes[J]. Advanced Materials & Processes, 2013, 171(1): 23-25.
- [5] Yin K, Qiu S, Tang R, et al. Corrosion Behavior of Ferritic/Martensitic Steel P92 in Supercritical Water[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2009, 50(3): 235-239.
- [6] Chen Y, Sridharan K, Allen T. Corrosion Behavior of Ferritic-Martensitic Steel T91 in Supercritical Water[J]. Corrosion Science, 2006, 48(9): 2843-2854.
- [7] Schütze M, Schorr M, Renusch D, et al. The Role of Alloy Composition, Environment and Stresses for the Oxidation Resistance of Modern 9% Cr Steels for Fossil Power Stations[J]. Materials Research, 2004, 7(1): 111-123.
- [8] Ampornrat P, Was G S. Oxidation of Ferritic-Martensitic Alloys T91, HCM12A and HT-9 in Supercritical Water[J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 371(1-3): 1-17.
- [9] Laverde D, Gómez-Acebo T, Castro F. Continuous and Cyclic Oxidation of T91 Ferritic Steel Under Steam[J]. Corrosion Science, 2004, 46(3): 613-631.
- [10] Martinelli L, Balbaud-célérier F, Terlain A, et al. Oxidation Mechanism of a Fe-9Cr-1Mo Steel by Liquid Pb-Bi Eutectic Alloy (Part I)[J]. Corrosion Science, 2008, 50(9): 2523-2536.
- [11] Martinelli L, Balbaud-célérier F, Terlain A, et al. Oxidation Mechanism of a Fe-9Cr-1Mo Steel by Liquid Pb-Bi Eutectic Alloy at 470 °C (Part II)[J]. Corrosion Science, 2008, 50(9): 2537-2548.
- [12] Martinelli L, Balbaud-célérier F, Picard G, et al. Oxidation Mechanism of a Fe-9Cr-1Mo Steel by Liquid Pb-Bi Eutectic Alloy (Part III)[J]. Corrosion Science, 2008, 50(9): 2549-2559.
- [13] Zhong X, Wu X, Han E-H. The Characteristic of Oxide Scales on T91 Tube After Long-Term Service in an Ultra-Supercritical Coal Power Plant[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2012, 72(Complete): 68-77.
- [14] Evans H. Cracking and Spalling of Protective Oxide Layers[J]. Materials Science and Engineering: A, 1989, 120: 139-146.
- [15] Zurek J, Wessel E, Niewolak L, et al. Anomalous Temperature Dependence of Oxidation Kinetics during Steam Oxidation of Ferritic Steels in the Temperature Range 550 ~ 650 °C[J]. Corrosion Science, 2004, 46(9): 2301-2317.
- [16] Wright I G, Dooley R. A Review of the Oxidation Behaviour of Structural Alloys in Steam[J]. International Materials Reviews, 2010, 55(3): 129-167.
- [17] Was G, Ampornrat P, Gupta G, et al. Corrosion and Stress Corrosion Cracking in Supercritical Water[J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 371(1): 176-201.
- [18] Ren X, Sridharan K, Allen T R. Corrosion of Ferritic-Martensitic Steel HT9 in Supercritical Water[J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 358(2-3): 227-234.
- [19] Kaito T, Narita T, Ukai S, et al. High Temperature Oxidation Behavior of ODS Steels[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 329-333, Part B(0): 1388-1392.
- [20] Ennis P J, Quadackers W J. Implications of Steam Oxidation for the Service Life of High-Strength Martensitic Steel Components in High-Temperature Plant[J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2007, 84(1-2): 82-87.
- [21] Chen Y, Sridharan K, Allen T R, et al. Microstructural Examination of Oxide Layers Formed on an Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steel Exposed to Supercritical Water[J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 359(1-2): 50-58.
- [22] ARÍZTEGUI A, GÓMEZ-ACEBO T, CASTRO F. Steam Oxidation of Ferritic Steels: Kinetics and Microstructure[J]. Boletín De La Sociedad Española De Cerámica y Vidrio, 2000, 39(3): 305-311.
- [23] Isselin J, Kasaka R, Kimura A. Corrosion Behaviour of 16% Cr-4% Al and 16% Cr ODS Ferritic Steels Under Different Metallurgical Conditions in a Supercritical Water Environment[J]. Corrosion Science, 2010, 52(10): 3266-3270.
- [24] Bischoff J, Motta A T, Cornstock R J. Evolution of the Oxide Structure of 9CrODS Steel Exposed to Supercritical Water[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 392(2): 272-279.
- [25] Tókei Z, Viefhaus H, Grabke H J. Initial Stages of Oxidation of a 9CrMoV-Steel: Role of Segregation and Martensite Laths[J]. Applied Surface Science, 2000, 165(1): 23-33.
- [26] Ennis P J, Quadackers W J. Mechanisms of Steam Oxidation in High Strength Martensitic Steels[J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2007, 84(1-2): 75-81.

廖书全(1973-),男,硕士(2009年北京科技大学),高级工程师,1998年包头钢铁学院毕业,金属材料研究。  
E-mail:lsqjy@263.net

收稿日期:2015-12-07