

锅炉用马氏体钢蒸汽氧化行为研究进展

Research progress in steam oxidation behavior of martensitic steel used for boiler

白 银^{1,2}, 刘正东¹, 包汉生¹, 何西扣¹, 陈正宗¹

(1 钢铁研究总院, 北京 100081; 2 北京科技大学
材料科学与工程学院, 北京 100083)

BAI Yin^{1,2}, LIU Zheng-dong¹, BAO Han-sheng¹,
HE Xi-kou¹, CHEN Zheng-zong¹

(1 Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China;
2 School of Materials Science and Engineering, University of
Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 简述了金属高温氧化的热力学和动力学基础理论以及 FeCr 合金生成保护型氧化膜的理论条件; 总结了传统马氏体钢氧化膜结构和氧化动力学两方面的氧化行为特征; 归纳了新型马氏体钢氧化行为的三个新特征, 即良好的抗氧化能力, 温度与氧化速率的异常关系以及一种新的特殊富 Cr 层, 并指出一些新型马氏体钢氧化行为新特征更接近奥氏体钢, 马氏体钢的抗蒸汽氧化能力有望提高到奥氏体钢的水平。Co, W, Si 等元素对内/外氧化转变的影响是今后的重点研究方向。

关键词: 马氏体钢; 蒸汽氧化; 氧化动力学; 氧化膜

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000711

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)06-0077-08

Abstract: The thermodynamic and kinetic basic theories of high temperature oxidation of metals and the theoretical conditions for the formation of protective oxide scale on FeCr alloys were described briefly. The characteristics of oxide scale structure and oxidation kinetics of traditional martensitic steel were summarized. Three new characteristics of oxidation behavior of new martensitic steel were summarized, namely good oxidation resistance, anomalous relationship between temperature and oxidation rate, and a special Cr-rich layer. It was pointed out that the oxidation behavior of some new martensitic steels is close to that of austenitic steels, and the oxidation resistance of martensitic steels was expected to be increased to the level of austenitic steels. The effect of Co, W and Si on the internal/external oxidation transition is the key research direction in the future.

Key words: martensitic steel; steam oxidation; oxidation kinetics; oxide scale

抗蒸汽氧化性能是锅炉用耐热钢关键的性能指标之一。蒸汽氧化主要引发以下三方面的问题: 第一, 形成氧化膜并附着在材料表面, 由于氧化膜导热性差而引发局部超温, 降低材料承压能力; 第二, 大尺寸氧化膜剥落并在管道中塞积, 降低工作介质流动性, 增加管内压力, 严重时导致爆管; 第三, 小尺寸氧化物颗粒随工作介质进入汽轮机, 冲蚀汽轮机叶片。上述问题严重影响电站机组运行效率和安全性。近年来, 多国开展了超超临界技术方面的研究^[1-2], 力图将机组的运行温度提高到 650 ℃, 甚至达到 700 ℃, 温度升高对材料

的抗蒸汽氧化能力是一个巨大的挑战。马氏体耐热钢是超超临界电站机组的重要备选材料^[3-5], 其蒸汽氧化行为的研究近年来受到广泛关注^[6-8]。

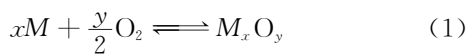
传统马氏体耐热钢包括 T/P91 和 T/P92(NF616) 等, 主要应用于超临界机组和低于 620 ℃ 的超超临界机组^[9-10]。另外, T/P122(HCM12A), T9, HT9, E911 等材料也属于马氏体耐热钢, 其共同特点是 Cr 含量都在 9%~12%(质量分数, 下同) 范围内。这些材料主要通过 Cr, Mo, W 等元素的固溶强化, $M_{23}C_6$, MX 相等碳化物的析出强化以及位错强化使其具有良好的高

温持久强度。为了满足更高蒸汽参数的使用要求,近年来,许多学者陆续开发了一些新型的马氏体钢,也开展了力学和氧化方面的研究^[11-16]。新型马氏体钢在元素设计方面主要是增加了W的含量,同时添加了新元素Co,使固溶强化效果进一步提升。在蒸汽氧化方面,部分新型马氏体钢的氧化行为特征与传统马氏体钢具有较大差异。这些新特征进一步丰富了人们对蒸汽氧化行为的认知,对新材料使用和开发有着重要的借鉴意义。本文首先对高温氧化进行了概述,然后从氧化膜结构和动力学角度探讨传统马氏体钢与新型马氏体钢的氧化行为特征,最后指出了今后的主要研究方向。

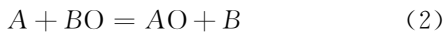
1 高温氧化概述

1.1 高温氧化热力学

蒸汽氧化属于金属高温氧化,其本质是金属元素与O发生化学反应生成氧化物的过程,氧化产物的种类受热力学规律支配。金属与O反应的基本过程如式(1)所示:



式中: M 为金属; M_xO_y 为该金属的氧化物。金属的氧化和还原是一个可逆过程,式(1)达到平衡状态时的环境氧分压即氧化物的分解压,通常用 $p(M_xO_y)$ 表示。氧化物的分解压越低,对应金属元素的氧亲和势越强,越容易生成氧化物。若元素A的氧亲和势比B大(或 $p(AO) < p(BO)$),则发生式(2)的置换反应,这也是选择性氧化的一种表现形式。



在高温蒸汽条件下, H_2O 的分解压比 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Cr_2O_3 等氧化物的分解压大,因此,O倾向于与Fe、Cr等优先形成氧化物。多数金属氧化物的分解压都可以从热力学手册或专著中查阅,Quadackers等^[17]详细讨论了温度、压力及其他气体掺入对蒸汽中的氧分压值的影响。金属氧化物分解压小于 H_2O 的分解压是蒸汽氧化发生的必要条件。

在运用热力学分析蒸汽氧化现象时,需要注意从实际情况出发。例如,蒸汽中的氧分压并不完全等同于实际氧分压,后者通常是氧化反应发生时的局部环境(即氧化前沿)的氧分压。以金属扩散为主的氧化过程其氧化前沿位于氧化膜/蒸汽界面,而以O扩散为主的氧化过程其氧化前沿位于金属/氧化膜界面。又如,热力学计算通常采用封闭体系,而实验环境则是开放的。封闭体系中,蒸汽氧化产生的 H_2 、 $CrO_2(OH)_2$

等挥发产物可以积累,而实验中往往会随蒸汽流走,这种差别对氧化产物具有一定的影响。

1.2 高温氧化动力学

金属材料的高温氧化属于固气反应,限制反应速率的主要是O和金属的接触速率,化学反应速率对整体氧化速率的影响较小。氧化物形成氧化膜时,金属和O必须通过氧化膜才能相互接触,通过膜的扩散速率是决定整体氧化速率的主要因素。最理想的情况是无缺陷纯金属与 O_2 的反应,同时氧化产物单一、氧化膜均匀致密无缺陷。以氧扩散为主的氧化过程,氧的扩散深度即氧化膜的厚度,根据Fick第一定律可以推导得到氧化动力学的抛物线关系,如式(3)所示:

$$X^2 = 2RD(c_0 - c_X)t \quad (3)$$

式中: X 为氧化膜的厚度; D 为氧通过氧化膜的扩散速率; c_0 和 c_X 为氧化膜内外界面的氧分压; t 为氧化时间; R 为与金属及其氧化物物理性质相关的系数。这就是经典的TPB(由德国科学家Tammann和英国科学家Pilling及Bedworth先后提出)抛物线理论。TPB理论的推导相对粗糙,后来德国科学家Wagner Carl于1933年提出并推导出了更准确的Wagner抛物线理论,Wagner理论的正确性已为大量实验证实。Wagner理论指出,影响动力学结果的主要参数主要有三个:氧化产物的物理特性、氧化环境(氧化膜两侧化学位)与传质扩散系数。当然,能够影响以上三个参数的因素也同样对动力学结果产生影响。

Wagner抛物线理论只适用于纯金属的 O_2 氧化过程,耐热钢的蒸汽氧化过程要复杂得多,其动力学结果无法套用Wagner抛物线理论。蒸汽氧化动力学结果一般用幂函数关系式进行拟合,如式(4)所示:

$$W^n = kt \quad (4)$$

式中: W 为氧化增重; k 为氧化速率常数; t 为氧化时间; n 为常数,有时将其移到等式右侧,称为时间指数。当 $n=2$ 时,动力学结果为抛物线型,当 $n=3$ 时,动力学结果为立方型,当 $2 < n < 3$ 时,称为近抛物线型。此外,动力学拟合形式还有对数型、Larson-Miller型、反Larson-Miller型等。通过上述拟合公式可以对氧化增重进行预测,同时方便对比材料的抗氧化性能。迄今为止,无论哪种拟合公式都无法像Wagner抛物线理论那样完美地将物理量与动力学结果联系起来。物理量包括环境氧分压、元素扩散系数、温度等。耐热钢化学成分的复杂性决定氧化过程不能是单一的化学反应,材料和氧化膜组织中的缺陷决定扩散过程不能完全等速,因此,即使动力学结果接近甚至符合抛物线型规律,也不宜采用Wagner抛物线理论进行解释。若要在动力学结果与实验中的物理量之间搭建完美的桥

梁,还需要更深入更广泛的研究工作以及良好的数学解析能力。

1.3 保护型氧化膜的形成

金属氧化时只要形成完整的氧化膜就会阻碍金属与 O 接触,因此氧化膜都具有一定的保护性。但实际上通常说的保护型氧化膜是指 Si, Al, Cr 的氧化物膜。 SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 具有良好的抗氧化能力,这是因为金属阳离子和 O 通过这三类氧化物的扩散都非常缓慢。同时, Si, Al, Cr 的氧亲和势强,在氧化过程中优先形成氧化物,能够保护其他金属。

良好的保护型氧化膜应当致密且连续。形成这样的结构需要满足特定的条件。以 FeCr 系合金为例,基体中的 Cr 含量(N_{Cr})需要大于某一临界值时才能形成完整的 Cr_2O_3 膜,这一临界值用 N_{Cr}^* 表示。当 $N_{\text{Cr}} > N_{\text{Cr}}^*$ 时,形成 Cr_2O_3 单相氧化膜;当 $N_{\text{Cr}} < N_{\text{Cr}}^*$ 时, Cr_2O_3 只能弥散地分布在基体中或形成 Fe, Cr 复合氧化物,而非连续 Cr_2O_3 层。根据 Smirnov 选择性氧化理论,形成单相 Cr_2O_3 层所需 Cr 含量约为 14%~20%。而根据 Wagner 内氧化理论^[18],弥散分布于基体中的 Cr_2O_3 数量足够多时,也可以形成连续氧化层,即由内氧化转变为外氧化。内/外氧化转变的临界值 N_{Cr}^* 即是形成 Cr_2O_3 层的临界值。该值会随着氧化环境和材料物理特性不同而改变,因此,同一材料会随着氧化环境的改变而发生内氧化和外氧化之间的转变。

若条件满足要求,外氧化层在材料氧化初期就可以形成,附着在金属表面起到良好的保护作用。若初期未形成外氧化层,随着整体氧化的进行氧化环境发生改变, N_{Cr}^* 也随之变化,外氧化层仍可能在金属/氧化膜界面形成。外氧化层作为相对独立的氧化膜本身也有一定的生长速率,当基体中 Cr 的扩散无法满足外氧化层生长所需时,就会在外氧化层以下再次发生内氧化。极端情况下,外氧化层甚至会分解成不连续的富 Cr 层,从而降低保护性。

显然, N_{Cr}^* 值对材料的设计非常重要,但遗憾的是目前还难以对该值进行准确的计算。一方面是由于 N_{Cr}^* 值推导是基于二元合金、纯 O_2 氧化过程,而耐热钢的蒸汽氧化相对复杂。另一方面是由于复杂材料和环境下的氧化尚有许多机理性问题未能完全解决。

2 传统马氏体钢的蒸汽氧化

2.1 氧化膜结构特征

根据以往的使用经验和实验室研究结果^[9,19-21],传统马氏体钢在 $\leq 600^\circ\text{C}$ 的蒸汽条件下通常不会形成由 Cr_2O_3 组成的连续致密的外氧化层。其氧化膜整体

结构与低合金钢非常相似,由氧化膜外层、氧化膜内层和扩散层组成。

氧化膜的分层结构与氧化过程中 Fe 和 O 的扩散过程具有直接关系。在蒸汽氧化过程中同时存在金属阳离子(Fe^{2+} , Fe^{3+})和 O 的扩散。Fe 向外扩散,在材料表面以上形成了氧化膜外层;O 向基体内扩散,氧化基体金属使之转变为氧化物,形成氧化膜内层;氧沿晶界的快速扩散及溶解于基体后形成了扩散层。

氧化膜外层绝大多数由 Fe 的氧化物构成,其中又以 Fe_3O_4 相为主,部分情况下在氧化膜/蒸汽界面形成少量 Fe_2O_3 相。外层中 Fe_3O_4 相为柱状晶^[22-24],长轴方向垂直于材料表面,晶粒尺寸较大。外层中存在大量的孔洞或空隙,使外层组织稀疏。Quadackers 等^[25]的氧化过程模型认为,孔洞在氧化膜内层/外层界面形成,随氧化膜增厚向外移动并在外层中横向扩展。也有实验结果显示,外层中的孔洞分布并无固定特征,既有横向分布,也有纵向分布,还有一些孔洞呈圆形无方向性^[26-29]。外层中孔洞的尺寸、形态、分布等特征与环境氧分压有关,氧分压越高,孔洞的数量也越多^[30]。孔洞通常是高氧压区域,因此孔洞附近更容易形成 Fe_2O_3 相^[22]。

O 向基体内扩散与绝大部分金属元素发生氧化,形成了氧化膜内层。氧化膜外层与内层的界面通常是材料未发生氧化时的原始表面^[31]。内层通常由细小的等轴晶构成^[24],是包含 Fe_3O_4 , $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$, FeO , Cr_2O_3 等多种氧化物的混合区域。原则上讲,内层中还应含有大多数马氏体钢的合金元素(Nb, V, Mo, Si 等)或其氧化物,但在实际上只有少数研究结果指出了它们的存在^[32-34]。氧化膜内层的氧分压应大于 Fe_3O_4 分解压且小于 Fe_2O_3 分解压。其他合金元素氧化物的分解压若小于 $p(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ 则应形成氧化物,反之则可能以金属相的形式存在。形成氧化膜外层的 Fe 主要来源于内层,因此氧化后内层中其他元素的质量分数均有所提高,但单位体积内的原子个数变化不大。氧化膜内层也有大量的孔洞,尺寸小但密度大。通常认为孔洞的形成与 Fe 的扩散后留下的空位坍塌有关。有研究表明^[35], FeCr 纳米颗粒在氧化时同样形成中空孔洞,可见孔洞形成不只发生在蒸汽氧化过程中,其本质与柯肯达尔效应有关。内层中孔洞所占空间较大,通过三维分析技术探知^[29], T91 钢氧化膜内层中孔洞体积占比高达 4%~10%,越是靠近马氏体基体孔洞体积及所占比例也越大。因内层 Cr 含量高于外层,一般认为内层的保护性也强于外层。

马氏体钢氧化膜内层与基体之间形成金属和氧化物的混合组织,有人称之为扩散区,也有人称之为内氧

化区。实际上该混合区域同时包括扩散区和内氧化区。扩散区的本质与氧化膜内层基本相同。O 在基体中扩散时会优先沿晶界、亚晶界扩散并氧化周围组织。O 扩散足够快,同时氧化晶界附近金属和晶粒内部金属形成氧化膜内层。O 扩散较慢时,晶界附近金属优先被氧化,远离晶界处的金属未被氧化,形成金属和氧化物混合的扩散区,扩散区内氧化物是连续分布的。内氧化区则是由 O 溶解于基体后形成的,其必要条件是氧分压小于 FeO 或 Fe₃O₄ 相的分解压,但大于 Cr₂O₃ 相的分解压。此时,在马氏体钢的内部发生氧化,形成富 Cr 氧化物,位于贫 Cr 的基体中间,同时形成内氧化区。内氧化区的氧化物呈弥散分布。

氧化膜的结构是影响整体氧化的重要因素,物相分布、元素分布以及缺陷等都在不同程度上影响整体氧化过程。目前的研究已基本了解了分层现象、主要元素分布特征、氧化物晶粒特征等问题,但仍有大量未知且可能影响整体氧化的问题有待进一步研究。这些问题主要包括:(1)氧化膜内层/外层界面处的结构和黏着力;(2)合金元素(除 Fe,Cr)的存在状态及其影响;(3)孔洞的分布、形态和变化规律及其影响;(4)内层中含 Cr 氧化物的分布特征;(5)内层 Cr 含量与氧化速率的关系;(6)Fe 向外扩散的影响因素。

2.2 氧化动力学特征

影响氧化动力学结果的因素很多,包括材料自身的化学成分^[36-37]、晶粒尺寸^[38]、表面状态^[39-41]以及氧化环境的温度^[42-44]、氧分压^[45-46]、气体流动性^[6]等。研究者们实验方法不同,由此获得的动力学结果也不尽相同。总的来说,传统马氏体钢的氧化动力学公式大多符合抛物线规律或近抛物线规律,也存在少数动力学结果比立方规律还低的情况^[25,39,47]。

虽然传统马氏体钢的 Cr 含量为 9%~12%,比理论计算的 N_{Cr}^{*} 值(5%~6%)^[48] 高,但是传统马氏体钢的氧化膜中很少形成连续的 Cr₂O₃ 层,因此其氧化膜并不具有良好的保护性。Komai 等的研究显示^[19],在亚临界机组中 9%Cr 钢的氧化速率与低合金钢(含 2%~3%Cr)并没有显著差别。有研究指出^[49],对于 Cr 含量小于 12%的材料,其 600℃ 以下的抗蒸汽氧化性能与 Cr 含量几乎没有相关性。但当氧化温度高于

600℃ 时,氧化速率随着 Cr 含量增加而显著降低。在较高的温度区间,马氏体钢的氧化速率介于低合金钢和奥氏体钢之间^[50-51]。

温度对氧化速率的影响十分显著,传统马氏体钢的氧化速率通常随温度升高而提高。对 P92 钢的一些研究结果显示^[51-52],在 600~750℃ 区间,氧化温度每提高 50℃,氧化速率提高约 3~5 倍。提高温度对氧化的加速作用,主要是因为温度升高能够提高反应物质的扩散速率。有些研究根据不同温度下的氧化速率常数,推导出整体的氧化激活能^[33,53]。计算氧化激活能时应注意,所得的结果并不是 Fe 或 Cr 氧化的化学反应激活能,而是一个整体概念。当不同温度下的氧化动力学规律不同时,计算氧化激活能没有实际意义。

合金元素对氧化动力学也有一定影响。例如,P91 钢与 P92 钢具有接近的 Cr 含量,但 P91 钢的氧化速率却明显低于 P92 钢^[54-57]。一些研究者认为这主要是缘于 W 的影响^[22,56-57]。Cr 以外的其他元素并不一定直接参与氧化反应过程,但它们可以影响基体中其他元素的扩散速率、基体的晶粒尺寸、基体中缺陷的浓度以及富 Cr 相的分布,从而影响整体的氧化速率。Osgerby 等^[57] 根据研究结果总结出 Cr 当量经验公式,以此反映其他元素对氧化速率的影响,如式(5)所示:

$$Cr_{eq} = \langle Cr \rangle + 3.86 \langle Si \rangle + 15.94 \langle Mn \rangle + 16.42 \langle Mo \rangle - 10.45 \langle W \rangle$$

(5)

式中:Cr_{eq} 为发生蒸汽氧化时材料的 Cr 当量;<> 为耐热钢中各元素的摩尔分数。该公式的适用性还有待考证。有结果表明^[36] W,Mo,Mn,Si 等元素对氧化速率的影响是一种综合的、相互关联的影响。

3 马氏体钢蒸汽氧化新特征

近年来,随着新型马氏体钢的不断开发和蒸汽氧化测试研究的进行,一些材料的高温蒸汽氧化行为表现出与传统马氏体钢不同的特征,可以总结为以下三方面:一是接近奥氏体钢的抗蒸汽氧化性能,二是氧化速率随着温度升高的异常变化,三是在氧化膜/基体界面形成富 Cr 层。表 1 列举了部分材料的化学成分以供参考^[56,58-60]。

表 1 一些新型马氏体钢的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of some new type martensitic steels (mass fraction/%)

Steel	C	Si	Mn	Cr	W	Co	V	Nb	Others	Fe	Reference
MARB2	0.082	0.73		9.16	2.47	3.30		0.048		Bal	[58]
VM12	0.120	0.48		11.37	1.44	1.49		0.047	0.29Ni,0.28Mo	Bal	[59]
NPM	0.074	0.29	0.44	9.26	2.84	2.95	0.210	0.056	0.013N	Bal	[56]
10Cr6Co	0.070	0.30	0.62	10.80		6.52	0.270		0.86Mo	Bal	[60]
X20	0.200	0.26	1.00	12.40	0.06	0.03	0.054		1.0Mo	Bal	[60]

3.1 接近奥氏体钢的抗蒸汽氧化性能

近年来有研究结果显示,一些新型马氏体钢具有优异的抗蒸汽氧化性能,同等实验条件下其氧化速率与奥氏体钢接近。美国一项旨在筛选超超临界备选材料的科研项目显示,两种马氏体钢 MARB2^[58-59] 和 VM12^[59] 在 650 ℃ 与 800 ℃ 时均具有良好的抗蒸汽氧化能力,其 4000 h 后的氧化增重与 347HFG, SUPER-304H 等奥氏体钢相当。MARB2 在 650 ℃ 时形成的氧化膜结构为富 Fe 氧化层+富 Cr 氧化层,富 Fe 层位于外侧,富 Cr 层位于内侧且致密,两个氧化层都很薄。VM12 在 650 ℃ 时形成的氧化膜为致密的富 Cr 氧化物层。氧化膜结构表明这两种材料均形成了富 Cr 的外氧化层,而无 Fe_3O_4 层,这与传统马氏体钢不同。

此外,牌号为 NPM 的 9Cr3W3Co 系马氏体钢也表现出良好的抗氧化性能^[56]。研究结果显示,NPM 钢在 650 ℃ 时氧化 10000 h 后的氧化增重远远低于 P91 钢和 P92 钢,除表面瘤状物外其他位置的氧化膜厚度不足 1 μm 。氧化膜由 Fe_3O_4 相、 $(\text{CrMnFe})_3\text{O}_4$ 相和 Cr_2O_3 相组成。NPM 钢具有良好抗氧化性的直接原因是形成了富 Cr 的氧化薄膜。

以上三种材料中形成富 Cr 氧化膜的控制因素还有待进一步研究。不过对比传统马氏体钢的化学成分和氧化膜结构可知,Cr 含量不是控制外氧化膜形成的唯一因素。同时,由于富 Cr 外氧化层的存在,马氏体钢的抗蒸汽氧化能力有望提高到奥氏体钢的水平。

3.2 氧化速率随着温度的异常变化

氧化速率随温度升高而增加是因为升温能够显著提高元素的扩散速率。但温度变化有时会改变氧化膜的结构特征,进而影响整体的氧化速率,从而出现温度升高而氧化速率降低的异常现象。这种现象在 Cr 含量大于 16% 的奥氏体钢中多次被观察到^[48,61-63]。简单来说,温度升高增加 Cr 的扩散速率,从而使氧化膜中更容易发生外氧化,形成富 Cr 层。若在某一温度区间,低温下因 Cr 扩散速率低而无法生成富 Cr 层,而高温下因 Cr 扩散快而促进富 Cr 层形成,此时因富 Cr 层存在使得高温下整体氧化速率可能更低。这种情况出现的必要前提是,材料在温度区间内存在内/外氧化转变,高温下有外氧化富 Cr 层生成。传统马氏体钢应用温度一般在 620 ℃ 以下,基本不会形成富 Cr 外氧化层,因此也不会出现上述异常行为。

但近年来有研究显示,含 9%~12%Cr 的马氏体钢也出现了温度升高而氧化速率降低的现象,报道的材料有 10Cr6Co, X20 和 VM12 等^[60,64]。对 10Cr6Co 钢的分析证实,低温下(550 ℃ 和 600 ℃)的氧化膜与

传统马氏体钢相似,氧化膜以 Fe_3O_4 相和 $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ 相为主,存在内氧化区。高温下(625 ℃)的氧化膜为 Fe_2O_3 层+ Cr_2O_3 层,虽然 Cr_2O_3 层位于整个氧化膜的内层,但其形成过程为外氧化过程。这表明该材料在 550~625 ℃ 区间发生了由内氧化向外氧化转变的过程,外氧化富 Cr 层的形成又降低了整体氧化速率。新型马氏体钢氧化速率与温度的特殊关系表明,这些材料有生成外氧化富 Cr 层的潜力,其动力学结果与温度的关系更接近高 Cr 奥氏体钢的表现。

3.3 氧化膜/基体界面附近的特殊结构

传统马氏体钢氧化膜由外层(Fe_3O_4 层)、内层($(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ 层)和扩散层/内氧化区组成,部分新型马氏体钢的氧化膜为富 Cr 外氧化层或 Fe_2O_3 层+ Cr_2O_3 层,而无 Fe_3O_4 层和 $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ 层,几乎不存在 O 向内扩散大面积氧化基体的过程,如上文介绍的 VM12, MARB2 钢等。此外,还有一种马氏体钢的氧化膜结构为 Fe_3O_4 层+ $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ 层+富 Cr 层,富 Cr 层位于氧化膜/基体界面附近,即富 Cr 层取代了传统马氏体钢氧化膜中的扩散层。

位于氧化膜/基体界面附近的富 Cr 层本质上也是外氧化层,这一点可能由于其位置特征而被忽视。这种结构在以往奥氏体钢的研究中经常可以观察到^[65],它也是奥氏体钢具有良好抗氧化能力的重要原因。近年来的研究结果显示,新型马氏体钢^[66] 或传统马氏体钢 P91^[67-68] 在 700 ℃ 时也形成了这种 Fe_3O_4 层+ $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ 层+富 Cr 层的氧化膜。同时,研究中还证实,马氏体钢中的富 Cr 外氧化层由 FeCr_2O_4 相组成^[32,66-68]。 FeCr_2O_4 相的抗氧化能力不如 Cr_2O_3 相优异,这可能是氧化膜中存在较厚的 Fe_3O_4 层和 $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ 层的主要原因。

综上所述,一些马氏体钢在抗氧化性能、氧化动力学规律以及氧化膜结构方面的新特征开始趋近于奥氏体钢,而传统马氏体钢在较低温度下的氧化行为特征更接近于低合金钢。可以说这些新特征填补了从低合金钢向奥氏体钢过渡的空白。Zurek 等^[64] 将 9%~12%Cr 钢视作“边缘合金(borderline alloys)”,它们既有可能生成保护型氧化膜(近似高 Cr 奥氏体钢),也有可能生成非保护型氧化膜(近似低合金钢)。

4 结束语

蒸汽氧化一直是电站材料的研究重点之一,在电站设计、运行和维护过程中不可忽视。相对于纯金属在纯 O_2 中的氧化,蒸汽氧化更加复杂,仍有大量未知的问题有待解决。传统马氏体钢以往主要应用于

620 ℃以下的机组中,其氧化行为特征更趋近于低合金钢。随着新材料的开发、测试以及在更高温度下研究的开展,一些马氏体钢的氧化行为特征开始趋近于奥氏体钢。

鉴于氧化行为的新特征,马氏体钢的抗蒸汽氧化能力有望提高到奥氏体钢的水平,马氏体钢也可能应用于更高的温度环境下。抗氧化能力优劣取决于是否形成富Cr外氧化层,因此,探究马氏体钢内/外氧化转变的条件和控制因素是当务之急。以往传统马氏体钢的研究主要集中在环境因素、表面状态等的影响而未发现外氧化层的形成,所以今后的研究应重点关注合金元素方面。Co, W, Mn, Si等的综合影响可能是今后的重点研究方向。

参考文献

- [1] 张晓鲁. 关于加快发展我国先进超超临界燃煤发电技术的战略思考[J]. 中国工程科学, 2013, 15(4):91-95.
ZHANG X L. Some consideration about the future development strategy of advanced ultra supercritical coal-fired power generation technology[J]. Strategic Study of CAE, 2013, 15(4):91-95.
- [2] 刘正东,程世长,包汉生,等. 超超临界火电机组用锅炉钢技术国产化问题[J]. 钢铁, 2009, 44(6):1-7.
LIU Z D, CHENG S C, BAO H S, et al. Localization of boiler steel technology in China used for ultra super critical power plants [J]. Iron and Steel, 2009, 44(6):1-7.
- [3] 刘正东,陈正宗,何西扣,等. 630~700 ℃超超临界燃煤电站耐热管及其制造技术进展[J]. 金属学报, 2020, 56(4):539-548.
LIU Z D, CHEN Z Z, HE X K, et al. Systematical innovation of heat resistant materials used for 630~700 ℃ advanced ultra-supercritical (A-USC) fossil fired boilers[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2020, 56(4):539-548.
- [4] VISWANATHAN R, BAKKER W. Materials for ultrasupercritical coal power plants—boiler materials: part 1 [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2001, 10: 81-95.
- [5] 毛世勇,杨华春,杨金炳,等. 600 ℃/620 ℃超超临界机组锅炉高温再热集箱及管道材料选用探讨[J]. 发电设备, 2014, 28(4):258-261.
MAO S Y, YANG H C, YANG J B, et al. Material selection for high-temperature reheater header and piping of a 600 ℃/620 ℃ ultra-supercritical unit[J]. Power Equipment, 2014, 28(4):258-261.
- [6] 耿波,张路,范念青,等. 水蒸气温度和流量对 T91 钢氧化行为的影响[J]. 材料工程, 2014(1):52-57.
GENG B, ZHANG L, FAN N Q, et al. Effect of water vapor temperature and flow on oxidation behavior of T91 heat resisting steel[J]. Journal of Materials Engineering, 2014(1):52-57.
- [7] 钟祥玉,吴欣强,韩恩厚. 核级不锈钢和铁素体-马氏体耐热钢在 400 ℃/25 MPa 超临界水中的腐蚀行为[J]. 金属学报, 2011, 47(7):932-938.
ZHONG X Y, WU X Q, HAN E H. Corrosion behaviors of nuclear-grade stainless steel and ferritic-martensitic steel in 400 ℃/25 MPa supercritical water[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(7):932-938.
- [8] LIANG Z, YU M, XU Z, et al. Influence of low-temperature pre-oxidation by ozone on corrosion resistance of T91 steel in steam at 600 ℃[J]. Oxidation of Metals, 2018, 90:355-364.
- [9] 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 and Performance, 2005, 14:281-292.
- [10] 王峥,王延峰,万海波. 基于 Ω 方法的 T/P91 耐热钢蠕变持久寿命预测[J]. 动力工程学报, 2019, 39(5):425-432.
WANG Z, WANG Y F, WAN H B. Creep rupture life prediction of T/P91 heat-resistant steels based on Ω method [J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2019, 39(5):425-432.
- [11] VANDENBERGHE B, LEFEBVRE B, GABREL J, et al. Development of a new 12%Cr-steel for tubes and pipes in power plants with steam temperatures up to 650 ℃ [J]. Revue de Métallurgie, 2005, 102(3):263-268.
- [12] ROJAS D, PRAT O, GARCIA J, et al. Design and characterization of microstructure evolution during creep of 12%Cr heat resistant steels[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(16):3864-3876.
- [13] WANG Y, MAYER K H, SCHOLZ A, et al. Development of new 11%Cr heat resistant ferritic steels with enhanced creep resistance for steam power plants with operating steam temperatures up to 650 ℃ [J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 510/511:180-184.
- [14] YAN P, LIU Z, BAO H, et al. Effect of microstructural evolution on high-temperature strength of 9Cr-3W-3Co martensitic heat resistant steel under different aging conditions[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 588:22-28.
- [15] AGÜERO A, GONZÁLEZ V, GUTIÉRREZ M, et al. Oxidation under pure steam: Cr based protective oxides and coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 237:30-38.
- [16] 马龙腾,刘正东,白银. 9Cr3W3Co 钢高温时效脆化现象与改进方法[J]. 材料工程, 2019, 47(3):139-146.
MA L T, LIU Z D, BAI Y. Aging embrittlement at high temperature of 9Cr3W3Co steel and its improvement method[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(3):139-146.
- [17] QUADAKKERS W J, ŻUREK J. Oxidation in steam and steam/hydrogen environments[J]. Shreir's Corrosion, 2010, 1: 407-456.
- [18] WALLWORK G R. The oxidation of alloys[J]. Reports on Progress in Physics, 1976, 39(5):401-485.
- [19] KOMAI N, MASUYAMA F, IGARASHI M. 10-year experience with T23(2.25Cr-1.6W) and T122(12Cr-0.4Mo-2W) in a power boiler[J]. Journal of Pressure Vessel Technology, 2004, 127(2):190-196.
- [20] 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.
- [21] CHANDRA K, KRANZMANN A, NEUMANN R S, et al.

- Comparative study on high temperature oxidation of T92 steel in dry and wet oxyfuel environments[J]. *Oxidation of Metals*, 2015, 84(3):463-490.
- [22] MOGIRE E O, HIGGINSON R L, FRY A T, et al. Microstructural characterization of oxide scales formed on steels P91 and P92[J]. *Materials at High Temperatures*, 2011, 28(4): 361-368.
- [23] 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.
- [24] TAN L, YANG Y, ALLEN T R. Oxidation behavior of iron-based alloy HCM12A exposed in supercritical water[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(10):3123-3138.
- [25] QUADAKKERS W J, ENNIS P J, ZUREK J, et al. Steam oxidation of ferritic steels—laboratory test kinetic data[J]. *Materials at High Temperatures*, 2005, 22(1/2):47-60.
- [26] EHLERS J, YOUNG D J, SMAARDIJK E J, et al. Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(11):3428-3454.
- [27] ENNIS P J, QUADAKKERS 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.
- [28] GHENO T, MONCEAU D, YOUNG D J. Mechanism of break-away oxidation of Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys in dry and wet carbon dioxide[J]. *Corrosion Science*, 2012, 64:222-233.
- [29] GORMAN D M, FRY A T. Porosity connectivity within the spinel layer of the 9Cr steel grade 91 when exposed to high-temperature steam[J]. *Oxidation of Metals*, 2017, 88(3):435-446.
- [30] TAN L, YANG Y, ALLEN T R. Porosity prediction in supercritical water exposed ferritic/martensitic steel HCM12A [J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(12):4234-4242.
- [31] BISCHOFF J, MOTTA A T, COMSTOCK R J. Evolution of the oxide structure of 9CrODS steel exposed to supercritical water[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, 392(2):272-279.
- [32] ISHITSUKA T, INOUE Y, OGAWA H. Effect of silicon on the steam oxidation resistance of a 9%Cr heat resistant steel[J]. *Oxidation of Metals*, 2004, 61(1):125-142.
- [33] TAN L, REN X, ALLEN T R. Corrosion behavior of 9-12% Cr ferritic-martensitic steels in supercritical water[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(4):1520-1528.
- [34] LATU-ROMAIN L, MADI Y, MATHIEU S, et al. Advanced STEM/EDX investigation on an oxide scale thermally grown on a high-chromium iron-nickel alloy under very low oxygen partial pressure[J]. *Corrosion Science*, 2015, 101:193-200.
- [35] SUN Y, ZUO X, SANKARANARAYANAN S K R S, et al. Quantitative 3D evolution of colloidal nanoparticle oxidation in solution[J]. *Science*, 2017, 356(6335):303-307.
- [36] LEPINGLE V, LOUIS G, ALLUÉ D, et al. Steam oxidation resistance of new 12%Cr steels: comparison with some other ferritic steels[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(4):1011-1019.
- [37] TANG S, ZHU S, TANG X, et al. Effects of Co, Al and Mo on the long term passivation of 9Cr-3W (wt. %) ferritic steels in air and wet air at 650 °C[J]. *Corrosion Science*, 2014, 82:255-264.
- [38] 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 Z W, FU M, LI X G, 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.
- [39] CHEN Y, SRIDHARAN K, ALLEN T. Corrosion behavior of ferritic-martensitic steel T91 in supercritical water[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(9):2843-2854.
- [40] PHANIRAJ M P, KIM D I, CHO Y W. Effect of grain boundary characteristics on the oxidation behavior of ferritic stainless steel[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(12):4124-4130.
- [41] 张波,亓安芳,金用强,等. 表面状态对 TP347H 钢蒸汽氧化速度的影响[J]. *动力工程学报*, 2012, 32(11):903-908.
- ZHANG B, QI A F, JIN Y Q, et al. Effect of surface state on steam oxidation rate of steel TP347H[J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2012, 32(11):903-908.
- [42] QUADAKKERS W J, ZUREK J, HANSEL M. Effect of water vapor on high-temperature oxidation of FeCr alloys[J]. *JOM*, 2009, 61(7):44-50.
- [43] DONCHEV A, FIETZEK H, KOLARIK V, et al. The effect of water vapor in increasing growth stresses in the oxide scale on martensitic steam plant alloys[J]. *Materials at High Temperatures*, 2005, 22(1/2):139-146.
- [44] OTHMAN N K, ZHANG J, YOUNG D J. Temperature and water vapour effects on the cyclic oxidation behaviour of Fe-Cr alloys[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(9):2827-2836.
- [45] ZHANG N, ZHU Z, LV F, et al. Influence of exposure pressure on oxidation behavior of the ferritic-martensitic steel in steam and supercritical water[J]. *Oxidation of Metals*, 2016, 86:113-124.
- [46] NAKAI M, NAGAI K, MURATA Y, et al. Improvement in steam oxidation resistance of Fe-10%Cr-0.08%C steel by suppressing hydrogen dissolution[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(11):3869-3885.
- [47] WRIGHT I G, DOOLEY R B. A review of the oxidation behaviour of structural alloys in steam[J]. *International Materials Reviews*, 2010, 55(3):129-167.
- [48] MU N, JUNG K, YANAR N M, et al. The effects of water vapor and hydrogen on the high-temperature oxidation of alloys [J]. *Oxidation of Metals*, 2013, 79: 461-472.
- [49] VISWANATHAN R, SARVER J, TANZOSH J M. Boiler materials for ultra-supercritical coal power plants—steamside oxidation [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2006, 5(3):255-274.
- [50] DUDZIAK T, ŁUKASZEWICZ M, SIMMS N, et al. Analysis of high temperature steam oxidation of superheater steels used in coal fired boilers[J]. *Oxidation of Metals*, 2016, 85(1):171-187.
- [51] ŁUKASZEWICZ M, SIMMS N J, DUDZIAK T, et al. Effect of steam flow rate and sample orientation on steam oxidation of ferritic and austenitic steels at 650 and 700 °C [J]. *Oxidation of Metals*, 2013, 79:473-483.
- [52] 尹开锯,邱绍宇,唐睿,等. P92 钢在超临界水中的腐蚀行为[J].

- 腐蚀与防护, 2010, 31(5):334-337.
- YIN K J, QIU S Y, TANG R, et al. Corrosion behavior of steel P92 in supercritical water[J]. Corrosion and Protection, 2010, 31(5):334-337.
- [53] ZHONG X, WU X, HAN E H. Effects of exposure temperature and time on corrosion behavior of a ferritic-martensitic steel P92 in aerated supercritical water[J]. Corrosion Science, 2015, 90:511-521.
- [54] AMPORN R A T, 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.
- [55] ENNIS P J, QUADAKKERS 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.
- [56] AGÜERO A, GONZÁLEZ V, MAYR P, et al. Anomalous steam oxidation behavior of a creep resistant martensitic 9 wt. % Cr steel[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 141(1): 432-439.
- [57] OSGERBY S, FRY A T. The role of alloy composition on the steam oxidation resistance of 9-12%Cr steels[J]. Materials Science Forum, 2006, 522/523: 129-138.
- [58] FUJIO A, KUTSUMI H, HARUYAMA H, et al. Improvement of oxidation resistance of 9 mass% chromium steel for advanced-ultra supercritical power plant boilers by pre-oxidation treatment[J]. Corrosion Science, 2017, 114:1-9.
- [59] SARVER J, TANZOSH J M. Steamside oxidation behaviour of candidate USC materials at temperatures between 650 and 800 °C[J]. Energy Materials, 2013, 2(4): 227-234.
- [60] 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.
- [61] YOUNG D J, ZUREK J, SINGHEISER L, et al. Temperature dependence of oxide scale formation on high-Cr ferritic steels in Ar-H₂-H₂O[J]. Corrosion Science, 2011, 53(6):2131-2141.
- [62] SÁNCHEZ L, HIERRO M P, PÉREZ F J. Effect of chromium content on the oxidation behaviour of ferritic steels for applications in steam atmospheres at high temperatures[J]. Oxidation of Metals, 2009, 71(3):173-186.
- [63] MEIER G H, JUNG K, MU N, et al. Effect of alloy composition and exposure conditions on the selective oxidation behavior of ferritic Fe-Cr and Fe-Cr-X alloys[J]. Oxidation of Metals, 2010, 74(5):319-340.
- [64] ZUREK J, De BRUYCKER E, HUYSMANS S, et al. Steam oxidation of 9% to 12%Cr steels: critical evaluation and implications for practical application[J]. Corrosion, 2014, 70(2): 112-129.
- [65] HANSSON A N, MONTGOMERY M, SOMERS M A J. Development of the inner oxide zone upon steam oxidation of an austenitic stainless steel[J]. Materials at High Temperatures, 2009, 26(1):39-44.
- [66] 白银, 陈正宗, 刘正东, 等. 蒸汽温度对 G115 钢氧化行为的影响[J]. 钢铁研究学报, 2020, 32(1):52-59.
- BAI Y, CHEN Z Z, LIU Z D, et al. Effect of temperature on steam oxidation behavior of G115 steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2020, 32(1):52-59.
- [67] UEDA M, NANKO M, KAWAMURA K, et al. Formation and disappearance of an internal oxidation zone in the initial stage of the steam oxidation of Fe-9Cr-0.26Si ferritic steel[J]. Materials at High Temperatures, 2003, 20(2):109-114.
- [68] UEDA M, OYAMA Y, KAWAMURA K, et al. Oxygen potential distribution during disappearance of the internal oxidation zone formed in the steam oxidation of Fe-9Cr-0.26Si ferritic steel at 973 K[J]. Materials at High Temperatures, 2005, 22(1): 79-85.

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0305203)

收稿日期:2019-07-30;修订日期:2021-02-19

通讯作者:刘正东(1966—),男,教授,博士,主要从事超超临界锅炉材料开发及应用的研究,联系地址:北京市海淀区学院南路76号钢铁研究总院(100081),E-mail:Liuzhengdong@nercaset.com

(本文责编:寇凤梅)