修回日期: 2023-06-22

DOI: 10.19666/j.rlfd.202306361

# Super 304H 钢在模拟烟气腐蚀环境中 持久性能与组织演变研究

杨啸峰<sup>1</sup>, 徐雅欣<sup>1</sup>, 鲁金涛<sup>2</sup>, 黄锦阳<sup>2</sup>, 李文亚<sup>1</sup> (1.西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072; 2.西安热工院研究有限公司, 陕西 西安 710054)

[摘 要] 奥氏体钢在锅炉关键部位服役过程中面临烟气/煤灰腐蚀+应力协同作用的挑战,存在一定 的安全隐患。在静态空气及烟气/煤灰腐蚀环境下,通过模拟实验台对 Super 304H 钢进行 温度为 650 ℃、应力为 200~300 MPa 的持久实验,研究腐蚀环境对其持久性能及组织演 变的影响。结果表明:相较于空气环境,腐蚀条件下 Super 304H 钢持久寿命下降幅度可达 83%,且随着持久应力的降低合金寿命下降更明显;烟气/煤灰腐蚀导致合金表面连续的腐 蚀产物出现开裂、剥落,基体发生内硫化,在拉应力的共同作用下试样内部出现沿晶开裂 等蠕变损伤;基体表面由于合金元素的损失,在高温下发生再结晶,并在实验结束后发生 马氏体转变,腐蚀-应力环境中合金表面腐蚀产物的开裂、剥落,内硫化物的形成,表层再 结晶细晶区的增厚和晶界损伤的加剧共同促进了 Super 304H 钢的持久断裂。烟气/煤灰腐 蚀环境通过影响 Super 304H 钢腐蚀过程,恶化合金基体组织影响其持久性能。

[关 键 词] Super 304H 钢; 模拟烟气/煤灰腐蚀; 持久性能; 组织演变

[引用本文格式] 杨啸峰, 徐雅欣, 鲁金涛, 等. Super 304H 钢在模拟烟气腐蚀环境中持久性能与组织演变研究[J]. 热力发电, 2023, 52(10): 31-38. YANG Xiaofeng, XU Yaxin, LU Jintao, et al. Influence of simulated fireside corrosion on creep rupture properties and microstructure evolution of Super 304H steel[J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(10): 31-38.

## Influence of simulated fireside corrosion on creep rupture properties and microstructure evolution of Super 304H steel

YANG Xiaofeng<sup>1</sup>, XU Yaxin<sup>1</sup>, LU Jintao<sup>2</sup>, HUANG Jinyang<sup>2</sup>, LI Wenya<sup>1</sup> (1. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China)

Abstract: The synergy of fireside corrosion and stress is one of the challenges for austenitic steels used in modern fossil-fuel power plants during their service process. The creep rupture tests of Super 304H steel are carried out under static air and fireside corrosion environment at 650  $\,^{\circ}$ C. The stress range is set at 200 to 300 MPa. The creep rupture life and microstructure evolution of different samples were studied. The results show that creep rupture life of Super 304H steel in corrosion condition decreases significantly, compared with that in static air. The rupture life decreases more seriously as the stress decreases, up to 83% at 200 MPa. The complete and continuous corrosion products scale is damaged by fireside corrosion, including the occurrence of cracks and spallation of these surface products. The formation of internal sulfide in the matrix caused by fireside corrosion leads to the deterioration of grain boundaries. Then it tends to crack along grain boundaries during creep rupture tests to accelerate the accumulation of creep damage. The surface of matrix undergoes recrystallization upon to the combination of high

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52071265,52271070);中国华能集团有限公司总部科技项目(HNKJ20-H41,TA-20-TYK03); 西北工业大学分析测试中心基础研究开放测试基金(2021T013)

Supported by: National Natural Science Foundation of China (52071265, 52271070); Science and Technology Project of China Huaneng Group Co., Ltd.(HNKJ20-H41, TA-20-TYK03); Opening Testing Foundation for Basic Research of Analytical and Testing Center of Northwestern Polytechnical University (2021T013)

第一作者简介: 杨啸峰(1998),男,博士研究生,主要研究方向为高温腐蚀与防护,2021100630@mail.nwpu.edu.cn。

通信作者简介: 鲁金涛(1984),男,博士,研究员,主要研究方向为高温腐蚀与防护,lujintao@tpri.com.cn。

temperature and stress due to the loss of alloy elements caused by corrosion/oxidation. The formation of these fine recrystallized grains is unfavorable to creep properties of metals. The ferrite transformation also occurs in the same area during the cooling process after creep tests. Fireside corrosion increases the width of recrystallized grains area, thus expands its influence on the creep rupture life of the alloy. The fireside corrosion accelerates the creep rupture of Super 304H steel by promoting its corrosion process and the microstructure evolution.

Key words: Super 304H steel; simulated fireside corrosion; creep rupture properties; microstructure evolution

当前,以燃煤发电为代表的火力发电仍为我国 电力消费的主要来源,在 2021 年火力发电的发电 量占比仍达到 68%<sup>[1]</sup>。从发展的角度看,煤炭作为 我国最重要的一次能源,短时间内仍将占据火力发 电的主导地位。因此,提高燃煤发电效率,促进煤 炭的高效利用,从根本上实现节约资源,降低碳排 放,实现节能减排的目标是当今火力发电技术的发 展趋势。根据朗肯循环,超超临界机组参数范围内, 主蒸汽温度每提高 1 ℃,热效率可提高约 0.25‰, 主蒸汽压力每提高 1 MPa,热效率可提高约 0.28%<sup>[2]</sup>。但随着蒸汽参数的提高,锅炉蒸汽管道、 过(再)热器受热面管道等部位服役环境进一步恶 化,这对其选用材料提出了较高要求<sup>[3]</sup>。

Super 304H 钢作为一种典型的 18-8 型奥氏体 耐热钢, 650 ℃下 10<sup>5</sup> h 持久强度远超 100 MPa, 作为过(再)热器材料时,其最高使用温度可达 650 ℃以上[4]。现有关于 18-8 型奥氏体耐热钢应用 于火力机组的研究多集中于其抗氧化性[5]或力学性 能16-71的单一方面,与实际运行状况的腐蚀与应力耦 合服役条件不符。例如,烟气(SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>等) 造成的高温氧化、硫化和沉积于管道上的煤灰(金 属氧化物、金属硫酸盐等)导致的热腐蚀[8-9]以及材 料的持久/蠕变性能印。鲜有学者研究腐蚀-应力共 同作用下,耐热钢的失效行为,较新的研究表明腐 蚀性气氛中包含的少量 SO2 即可显著加速镍基高温 合金的蠕变失效[10]。而针对烟气及煤灰的环境与应 力协同作用下,金属材料的性能及组织演变的研究 则更为罕见。因此,本文针对过(再)热器材料服 役环境,研究了650 ℃下,烟气/煤灰-应力共同作 用下 Super 304H 钢持久性能及组织演变,以期为 Super 304H 钢在火力机组上的安全服役提供参考。

# 1 实验材料与方法

本研究采用 Super 304H 奥氏体耐热钢的化学 成分见表 1。原始组织为等轴晶,平均晶粒直径约 为 13 µm (图 1),热处理及强度均满足 ASTM A213 标准要求。参考国家标准《金属材料单轴拉伸蠕变 试验方法》(GB/T 2039—2012)技术要求,制备 M8-04 mm 棒状持久试样。使用 HST304-A1 型蠕变试 验机进行空气环境中的持久实验,并利用其改型进 行煤灰/烟气环境下的持久实验,以研究烟气/煤灰-应力共同作用下 Super 304H 钢组织演变规律。为缩 短实验周期,在保证实验结果可靠的前提下,本研 究中 2 种条件下持久实验均为加速实验,其中实验 温度及应力均高于实际服役环境。实验中所用的模 拟煤灰及烟气成分<sup>[11]</sup>见表 2,实验中采取的蠕变应 力范围为 200~300 MPa,实验温度则控制在 650 ℃。

实验结束后,清理试样表面残留煤灰,并对部 分断裂试样进行化学镀镍处理以保护表面腐蚀产 物。截面样品经打磨、抛光后采用硫酸铜刻蚀液 (25 mL HC1+5 g CuSO4·5H<sub>2</sub>O+25 mL H<sub>2</sub>O)进行 刻蚀。使用光学显微镜(OM,OLYMPUS-GX-71, Japan)和扫描电子显微镜(SEM,ZEISS-SIGMA 300,Germany)分析试样组织结构、表面形貌及断 口形貌;使用 X 射线衍射仪(XRD,D8 DISCOVER A25,Germany)和透射电镜(TEM,TECNAIF30 G2,America)分析不同环境下腐蚀产物相组成及其 结构。其中透射样品采用聚焦离子/电子双束电镜 (FIB,FEI Helios G4 CX,America)制备,制备前 采用钕铁硼磁铁检测其磁性。

### 2 实验结果

Super 304H 钢在 650 ℃下持久寿命见表 3。

		表 1 Tab.1 Che	研究用 Su emical con	per 304H	钢合金化的 f Super 30	学成分 94H steel			单位:	w/%
Cr	Ni	Cu	Mn	Nb	Si	С	Ν	Р	S	Fe

元素	Cr	Ni	Cu	Mn	Nb	Si	С	Ν	Р	S	Fe
实测	18.62	7.59	2.56	0.47	0.37	0.12	0.07	0.07	0.04	0.01	Bal.
技术要求	17.00~19.00	7.50~10.50	2.50~3.50	≤1.00	0.30~0.60	≤0.30	0.07~0.13	0.05~0.12	≤0.04	≤0.03	Bal.



图 1 实验用供货态 Super 304H 钢显微组织 Fig.1 Microstructure of as-received Super 304H

表 2 模拟烟气及煤灰成分 Tab.2 The composition of simulated flue gas and coal ash

成分	CO <sub>2</sub>	$O_2$	$SO_2$	$H_2O$	$N_2$
烟气/%	15.0	3.5	0.3	5.0	Bal.
成分	$Al_2O_3$	CaSO <sub>4</sub>	$Fe_2O_3$	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>
煤灰 w/%	22	29	6	4	Bal.

表 3 静态空气及烟气/煤灰环境下 Super 304H 钢持久寿命 Tab.3 The creep rupture life of Super 304H in static air and fireside corrosion

应力/MPa	200	220	240	260	300
烟气/煤灰环境下/h	656	546	321	151	72
静态空气环境下/h	3 858	1 579	898	269	98

由表 3 的结果可见,不同应力水平下,腐蚀-应 力条件下的试样持久寿命均出现了显著下降 (26%~83%),且低应力水平下下降幅度更大。因 此,为突出烟气/煤灰-应力协同作用对 Super 304H 钢组织性能的影响,本文取较低应力下(220 MPa) 的一组试样进行比较分析。

#### 2.1 断口形貌

图 2 为烟气/煤灰腐蚀环境及空气环境中持久 试样断口形貌,图 3 为不同断口对应的截面形貌。 由图 2、图 3 可知,不同试样断口的低倍图中均可 发现较为明显的韧窝形貌,表明二者主要断裂方式 为微孔聚集型断裂,此外部分韧窝底部还存在第二 相粒子。但不同的是,空气环境下试样的断口中还 存在一定数量的准解理断裂特征(图 2c));而腐蚀 -应力协同作用下断口中则存在部分沿晶开裂特征 (图 2d))。图 3 中断口截面形貌显示,持久实验后, 不同环境下的试样断口附近均出现了大量蠕变孔 洞及裂纹,且倾向于出现在第二相及晶界处。其在 断口中体现为准解理断裂及沿晶断裂特征。此外, 断口附近晶粒均出现了沿应力方向的变形。



a) 空气条件下试样断口(低倍)b) 腐蚀条件下试样断口(低倍)



c) 空气条件下试样断口(高倍) d) 腐蚀条件下试样断口(高倍)

图 2 220 MPa 下不同环境中持久试样断口形貌 Fig.2 Fracture morphologies of rupture specimens in different environments at 220 MPa



a) 空气条件下试样断口截面 b) 腐蚀条件下试样断口截面 图 3 不同环境下持久试样断口截面形貌

Fig.3 Cross-section morphologies of specimens after fracture under different environments

#### 2.2 腐蚀-应力协同作用下腐蚀产物

为研究烟气/煤灰-应力协同作用下, Super 304H 钢的腐蚀行为,本文对不同环境下持久试样腐 蚀产物及腐蚀影响区进行了成分及微观组织分析。 腐蚀产物 XRD 花样(图 4)显示:不同环境下 Super 304H 基体主要为奥氏体相,但均存在少量马氏体 相;且不同环境下腐蚀/氧化产物均主要为金属氧化 物 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及尖晶石型氧化物。





图 5 为不同环境下试样表面腐蚀产物形貌,图 6 为其截面形貌及对应的能谱图(EDS)。由图 5 可知: 空气环境中表面腐蚀产物均匀且致密,产物有少量 瘤状突起;而烟气/煤灰环境中试样腐蚀产物则有显 著差异,该条件下产物层存在大量裂纹并产生剥落现 象,并使底部发生孔蚀(图 5d))。根据底部能谱点分 析(O0.95%(质量分数,下同),Cr11.86%,Fe76.41%, Ni 10.78%)可确定,底部为裸露的金属基体。





c) 空气条件下试样表面(高倍) d) 腐蚀条件下试样表面(高倍)



此外,从图 6 的 S 元素的分布图中可以发现, 腐蚀-应力条件下表面裂纹前沿会存在较多的 S 的 富集,即说明了烟气及煤灰中的 S 元素参与了 Super 304H 钢的烟气腐蚀过程。为更好地研究腐蚀-应力 条件下 Super 304H 钢的腐蚀行为,对腐蚀前沿采用 FIB 制备透射样品,图 8 为腐蚀前沿 TEM 明场相 及不同位置衍射花样,表4 对应图 8 中各位置的不 同元素原子含量百分比。图 8 中衍射斑点及表4 中 元素分析结果表明,腐蚀前沿主要腐蚀产物仍为金 属氧化物(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>),但在环境中 S 元素的作用下发 生了明显的硫化反应,从而在此处形成颗粒状 q 硫 化物(FeS 及 Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>)。

截面形貌显示不同环境下的腐蚀产物均主要 为铬的氧化物且二者产物层尺寸基本一致,这与 XRD结果相吻合,但在腐蚀产物高倍图(图7)中 产物层形貌却有较大差异。空气环境中,表面氧化 层薄而连续,而腐蚀环境中,产物则呈现出明显的 分层现象,且氧化膜出现纵向及横向裂纹,因此可 以推测烟气腐蚀环境是造成氧化产物开裂、剥落的 原因之一。



a) 静态空气条件下持久试样截面形貌及能谱图



b)烟气/煤灰腐蚀条件下持久试样截面形貌及能谱图

图 6 不同环境下持久试样截面形貌及能谱图 Fig.6 Cross-section morphologies and EDS maps of specimens after fracture under different environments



a) 空气条件下表面氧化膜(高倍)b)腐蚀条件下表面氧化膜(高倍)

图 7 不同环境下持久试样表面氧化膜 Fig.7 Surface oxide scale of specimens after fracture under different environments



图 8 腐蚀前沿 TEM 明场相及衍射斑点 Fig.8 TEM morphology and diffraction patterns of the corrosion front

表 4 图 8 中不同位置元素分析 单位: w/% Tab.4 Elements content at different positions in Fig.8

位置	Cr	Fe	Ni	0	S
а	7.95	33.69	4.40	4.56	49.40
b	1.19	38.53	0.19	59.42	0.67
с	1.15	25.77	1.32	27.19	44.56

2.3 煤灰/烟气-应力协同作用下亚表层组织结构

观察图 6 中不同环境下试样表面裂纹可以发现,断口附近的表面裂纹均呈现出向内扩展的趋势,且相较于空气环境,腐蚀环境中裂纹尺寸显著增加。刻蚀后的基体(图 9)还表现出了大量的蠕变孔洞及蠕变裂纹,区别于空气环境下持久试样中的穿晶裂纹,腐蚀-应力试样呈现出一定数量的晶间开裂。



另外,如图9所示,试样表层还存在一层较为 明显的细晶区,腐蚀条件下试样细晶层的厚度(约 13μm)显著宽于空气条件下的试样(约8μm),且 该层还与铬的贫化区重叠。从高倍图中可以看出, 细晶区晶粒直径在纳米级,扫描电镜下较难分辨 其结构。对不同试样表面细晶/贫铬区进行 Cr 元素 的定量分析,结果绘制于图 10,分析可得随着距 离试样表面的距离减小,试样中 Cr 元素的含量显 著降低。值得注意的是,空气条件下 Cr 元素含量从 距离表面约 12μm 处开始下降,而腐蚀条件下则从 18μm 处开始降低。此外,在铁磁性检测时,不同 环境下的持久断裂试样均展现出不同于奥氏体基 体的弱磁性,这与 XRD 中出现的马氏体相的结果 相吻合,即持久实验导致试样发生了奥氏体向马氏 体的相变。



图 10 不同环境下试样表层铬元素质量分数 Fig.10 Cr concentration of different specimens

# 3讨论

本研究表明 Super 304H 钢在烟气/煤灰-应力协 同作用下持久性能出现了显著下降,根据前文结 果,该环境下合金性能下降的原因可归于烟气条件 下更严重的腐蚀及基体组织结构的退化这 2 点。

由于 Cr 元素与氧的亲和力更好, Super 304H 钢 暴露于空气环境中时, 会立即在表面形成一层以 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主的氧化膜<sup>[12]</sup>。保护性的氧化铬将金属基 体与环境相隔离从而降低了合金的氧化速率, 然而 金属离子/原子及氧原子等仍可以通过不同的方式 扩散(如晶界扩散、晶格扩散等)穿过保护性氧化 膜从而形成不同的氧化产物<sup>[13-14]</sup>。持久实验过程中 长期的高温暴露, 使 Mn、Fe 等金属元素穿过最初 形成的氧化铬与空气中的氧气反应生成不同的氧 化物后, 进一步与 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生反应生成尖晶石氧化 物 MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等<sup>[5,15]</sup>。虽然在烟气/煤灰环境 中, Super 304H 钢氧化过程与空气中相似,但完整 连续的氧化膜会在热腐蚀及应力的作用下产生开 裂、剥落<sup>[16]</sup>。因此煤灰/烟气中的腐蚀性元素(如 S、 O、Na等)会与裸露的基体直接接触,进而使金属 表面产生孔蚀<sup>[17]</sup>,加速合金腐蚀速率<sup>[18]</sup>,相关的化 学反应方程式如下<sup>[19-20]</sup>:

$$O_2 + 2SO_2 \rightarrow 2SO_3 \tag{1}$$

 $3(K/Na)_2SO_4+Fe_2O_3+3SO_3\rightarrow 2(K/Na)_3Fe(SO_4)_3$  (2)

 $4(K/Na)_3Fe(SO_4)_3 + 12Fe {\longrightarrow} 3Fe_3O_4 + 2Fe_2O_3 + 3FeS +$ 

$$6(K/Na)_2SO_4 + 3SO_2$$
 (3)

$$3FeS + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 3S \tag{4}$$

$$3 \text{FeS} + \text{S} \rightarrow \text{Fe}_3 \text{S}_4$$
 (5)

根据以上反应生成式,可以发现在煤灰和烟气的共同作用下,腐蚀前沿会如图 8 所示同时存在硫化物与氧化物。同时,煤灰中的硫酸盐及氧化物的存在还会使氧化膜表面发生低温热腐蚀<sup>[8]</sup>,导致氧化膜溶解,加速合金元素的消耗,因而腐蚀时间较短的腐蚀-应力试样腐蚀影响区范围反而更宽。研究<sup>[21]</sup>指出腐蚀影响区的形成会降低材料承载面积,从而影响材料持久寿命,因此更宽的腐蚀影响区是腐蚀-应力条件下 Super 304H 持久寿命下降的原因之一。

此外,研究<sup>[22]</sup>指出 SO<sub>2</sub>可穿过 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>向内扩散, 并在氧化膜与合金界面处生成金属硫化物。当试样 在环境中持续暴露时,金属硫化物与内扩散的 O<sub>2</sub>反 应生成多种金属氧化物,并向内释放出高活性的 S 元素<sup>[23]</sup>。文献[24]表明界面处反应生成的高活性 S 元素主要以 S<sub>2</sub>形式存在,一部分向外扩散与 O<sub>2</sub>反 应并释放出 SO<sub>2</sub>,另一部分继续向内扩散使金属发 生内硫化。由于在合金内部,晶界扩散速率远大于晶 格扩散<sup>[25]</sup>,因此内扩散的 S 元素更倾向于在晶界处 形成金属硫化物。晶界处内硫化物的形成一方面导 致晶界处强化相的消耗,增加了晶界开裂风险<sup>[26]</sup>;另 一方面又由于金属硫化物较大的 PBR 值<sup>[22]</sup>,使晶 界处产生了更大的应力集中效应,因此腐蚀-应力 条件下 Super 304H 钢内部产生的蠕变裂纹存在更 多数量的晶间裂纹。

由于腐蚀/氧化消耗合金元素,所以合金表层贫 铬区可以一定程度上反映腐蚀影响区,而暴露于高 温时间更短的腐蚀试样腐蚀影响区却显著宽于空气 试样。因此,可以判断烟气/煤灰环境下,其对基体 组织的影响远大于静态空气。大量的文献<sup>[27-30]</sup>表明, 在γ´强化的镍基高温合金中由于氧化消耗合金元素,

导致合金表层形成一层y'溶解区,由于y'的溶解导致 再结晶阻力显著降低,在高温和应力的作用下,镍基 合金表面形成再结晶细晶区。与镍基高温合金不同 的是, Super 304H 钢强化方式主要是细小富 Cu 相、 M23C6 相等带来的析出强化和 Cr、C 等合金元素带 来的固溶强化<sup>[31]</sup>。本研究中 Super 304H 钢表层在氧 化膜形成过程中发生了严重的合金元素(如Cr等) 的损失,因而导致强化沉淀相(如 Cr23C6)的溶解, 进而导致试样表层再结晶阻力的减小,同时,固溶 元素的消耗也导致固溶强化作用的减弱[32],因此,表 层会形成低再结晶阻力区,在长时间高温持久实验 过程中形成如图 9 所示的表层再结晶细晶区。由于 高温环境下,耐热钢的晶界强度显著低于其晶内强 度<sup>[33]</sup>,因此表层细小的再结晶细晶区对于 Super 304H 钢的持久寿命是不利的。所以,烟气/煤灰造成 的再结晶细晶区的增厚是该环境下持久试样表面裂 纹尺寸增加及持久寿命下降的原因之一。

除此之外,持久试样中出现的马氏体转变也与 腐蚀导致的表层合金元素消耗相关,马氏体相变温 度与合金元素质量分数间的关系<sup>[34]</sup>如经验公式(6) 所示:

 $M_{\rm s} = 1\,302 - 42 \times w({\rm Cr}) - 61 \times w({\rm Ni}) -$ 

 $M_{s}^{-1502} = 28 \times w(Cr)^{-017} \times w(Cr)^{-017}$ 33×w(Mn) - 28×w(Si) - 1667×w(C+N) 式中:  $M_{s}$ 为相变温度, °C。

对于本文采用的 Super 304H 钢而言,当 Cr 质 量分数达到11%~12%时其相变温度为100 ℃左右。 由于马氏体相变点的上升,因此,当降温至低于相 变点的室温时,在 Super 304H 钢表面贫 Cr 区即会 发生马氏体转变,从而在进行铁磁性检测时表现出 弱磁性。由于高温暴露时间相对更短,腐蚀-应力试 样表层元素分布相对不均匀(图 10 中 Cr 的质量分 数存在波动),从而其马氏体相变不均匀,因而图 4 中其马氏体相峰强度较低。

综上,腐蚀-应力条件下 Super 304H 钢持久性 能下降的主要原因可概括为以下 3 点(图 11):1) 腐蚀与应力的协同作用导致合金表面形成的保护 性氧化膜破坏(开裂、剥落等),进而引发基体的点 蚀,加速 Super 304H 钢腐蚀速率;2)环境中的 S 元素沿晶界向内扩散引发晶界硫化物的形成,在应 力作用下晶界开裂导致蠕变损伤的积累,从而缩短 蠕变寿命;3)烟气/煤灰腐蚀导致合金表层元素损 耗的增加,并由此造成再结晶细晶区和马氏体相变 区域的加宽。



a) 空气条件下试样表层示意 b) 腐蚀条件下试样表层示意

图 11 不同环境中持久试样表层结构示意 Fig.11 Schematic diagram of surface structure of creep rupture specimens in different environments

## 4 结 论

1)相较于空气环境下,烟气/煤灰条件下 Super 304H 钢持久寿命下降,随着应力的降低,寿命降幅 越明显。

2)烟气/煤灰腐蚀导致 Super 304H 钢表面腐蚀 产物出现明显的开裂、剥落,进而导致基体发生更 严重的腐蚀,且内硫化的发生加剧了合金持久实验 过程中的蠕变损伤。

3) Super 304H 钢在不同环境下的持久实验后 均发生了表层的元素损耗,在高温和应力作用下形 成表层再结晶细晶区,并在降温后发生马氏体相 变,烟气/煤灰腐蚀环境加剧了这一现象,从而降低 其持久性能。

#### [参考文献]

- 张全斌,周琼芳.基于"双碳"目标的中国火力发电技术发展路径研究[J].发电技术,2023,44(2):143-154.
   ZHANG Quanbin, ZHOU Qiongfang. Research on the development path of China's thermal power generation technology based on the goal of "carbon peak and carbon neutralization"[J]. Power Generation Technology, 2023, 44(2): 143-154.
- [2] 纪世东,周荣灿,王生鹏,等. 700 ℃等级先进超超临 界发电技术研发现状及国产化建议[J]. 热力发电, 2011, 40(7): 86-88.
  JI Shidong, ZHOU Rongcan, WANG Shengpeng, et al. Research progress and nationalization suggestions for 700 ℃ advanced ultra-supercritical power generation technology[J]. Thermal Power Generation, 2011, 40(7): 86-88.
- [3] 罗建松, 叶勇健. 700 ℃先进超超临界机组概念设计 方案研究[J]. 热力发电, 2022, 51(8): 99-107.
   LUO Jiansong, YE Yongjian. Study on conceptual design scheme of 700 ℃ advanced ultra-supercritical unit[J].

Thermal Power Generation, 2022, 51(8): 99-107.

- [4] 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(3): 281-292.
- [5] LI S, YAN W. Estimation of oxidation kinetics and oxide scale void position of ferritic-martensitic steels in supercritical water[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2017, 2017: 1-12.
- [6] SMAGA M, BOEMKE A, DANIEL T, et al. Fatigue behavior of metastable austenitic stainless steels in LCF, HCF and VHCF regimes at ambient and elevated temperatures[J]. Metals, 2019, 9(6): 1-18.
- [7] 陈勇,梁法光,于在松,等. TP347H 钢 600 及 650 ℃ 长时持久性能评估[J]. 热力发电, 2020, 49(2): 127-130. CHEN Yong, LIANG Faguang, YU Zaisong, et al. Estimation of long-term creep property of TP347H steel at 600 ℃ and 650 ℃[J]. Thermal Power Generation, 2020, 49(2): 127-130.
- [8] 杨啸峰, 徐雅欣, 黄锦阳, 等. 火电机组锅炉受热面合 金烟气腐蚀与应力协同作用失效行为研究进展[J]. 材 料工程, 2022, 50(5): 100-111. YANG Xiaofeng, XU Yaxin, HUANG Jinyang, et al. Research progress in failure behavior of alloys for hotsection components in thermal power plant boilers under the synergism of fireside corrosion and stress[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(5): 100-111.
- [9] LIANG Z Y, YU M, GUI Y, et al. Corrosion behavior of heat-resistant materials in high-temperature carbon dioxide environment[J]. JOM, 2018, 70(8): 1464-1470.
- [10] KIM S H, CHA JH, JANG C. Corrosion and creep behavior of a Ni-base alloy in supercritical-carbon dioxide environment at 650 °C[J]. Corrosion Science, 2020, 174: 108843.
- [11] 陈大元, 刘家利, 方顺利, 等. 准东煤锅炉掺烧时煤灰 成分控制研究[J]. 热力发电, 2020, 49(1): 26-33. CHEN Dayuan, LIU Jiali, FANG Shunli, et al. Control of coal ash composition during co-combustion of Zhundong coal boiler[J]. Thermal Power Generation, 2020, 49(1): 26-33.
- [12] 李浩,高东强,杨珍,等. 温度对 Super304H 合金 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜开裂影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,2017, 29(6): 621-627.
  LI Hao, GAO Dongqiang, YANG Zhen, et al. Effect of temperature on cracking of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide scale of Super304H alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2017, 29(6): 621-627.
- [13] BISCHOFF J, MOTTA A T. Oxidation behavior of ferritic-martensitic and ODS steels in supercritical water[J]. Journal of Nuclear Materials, 2012, 424(1-3): 261-276.
- [14] 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.
- [15] 李玉峰,梁志远,邓世丰,等. 高温 CO<sub>2</sub>环境下耐热合金 HR6W 和 740H 的腐蚀行为[J]. 西安交通大学学报,2020,54(5):179-188.
  LIYufeng, LIANG Zhiyuan, DENG Shifang, et al. Corrosion behavior of heat resistance alloys HR6W and 740H in high-temperature carbon dioxide environment[J]. Journal of Xi'an Tiaotong University, 2020, 54(5): 179-188.
- [16] 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.

- [17] PRADHAN D, MAHOBIA G S, CHATTOPADHYAY K, et al. Severe hot corrosion of the superalloy IN718 in mixed salts of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at 700 °C[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 27(8): 4235-4243.
- [18] MUTHU S M, VENKATESHKANNAN M, GUPTA S, et al. Investigation of air oxidation and hot corrosion behavior of boiler grade material austenitic stainless steel AISI 347[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 22: 1694-1701.
- [19] DRONEN K, ROALKVAM I, BEEDER J, et al. Modeling of heavy nitrate corrosion in anaerobe aquifer injection water biofilm: a case study in a flow rig[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(15): 8627-8635.
- [20] 李琰, 鲁金涛, 杨珍, 等. 燃煤锅炉烟气侧高温腐蚀研 究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(2): 167-172.
  LI Yan, LU Jintao, YANG Zhen, et al. Research progress of high temperature corrosion on fireside corrosion of coal fired boiler[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2016, 28(2): 167-172.
- [21] DING X F, CHEN X D, LI Q, et al. Effect of salt-deposit hot corrosion on creep rupture behaviors of DZ466 superalloy[J]. Material Science Forum, 2016, 850: 56-65.
- [22] 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.
- [23] LIU D Y, YAN L Y, HOU S X. The evaluation of high temperature corrosion of the Inconel 740H in simulated coal-fired environments[J]. Corrosion Science, 2019, 161: 108150.
- [24] LIANG Z, YU M, ZHAO Q. Investigation of fireside corrosion of austenitic heat-resistant steel 10Cr18Ni9Cu3NbN in ultra-supercritical power plants[J]. Engineering Failure Analysis, 2019, 100: 180-191.
- [25] 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.

- [26] HOMAEIAN A, ALIZADEH M. Interaction of hot corrosion and creep in Alloy 617[J]. Engineering Failure Analysis, 2016, 66: 373-384.
- [27] OLEKSAK R P, CARNEY C S, HOLCOMB G R, et al. Structural evolution of a Ni alloy surface during hightemperature oxidation[J]. Oxidation of Metals, 2017, 90(1/2): 27-42.
- [28] SRIVASTAVA A, GOPAGONI S, NEEDLEMAN A, et al. Effect of specimen thickness on the creep response of a Ni-based single-crystal superalloy[J]. Acta Materialia, 2012, 60(16): 5697-5711.
- [29] QIN L, PEI Y, LI S, et al. Influence of stress and secondary orientation on the oxidation-induced dynamic recrystallization behavior of a Ni-based single crystal superalloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 706: 455-460.
- [30] MARSH C, SCHOELL R, KAOUMI D. Environmental effect on mechanical properties of a gamma-prime strengthened nickel-based alloy: effect of the surface oxidation and formation of gamma-prime free zones[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 752: 136-144.
- [31] 黄翔. 超(超)临界机组用钢 Super304H 高温蠕变下 组织与性能演变规律[D]. 广州: 华南理工大学, 2016: 7-10.
  HUANG Xiang. Microstructure and property evolution of Super 304H steel for ultra-supercritical boilers during

Super 304H steel for ultra-supercritical boilers during high temperature creep[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016: 7-10.

- [32] OU P, LI L, XIE X-F, et al. Steady-state creep behavior of Super304H austenitic steel at elevated temperatures[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2015, 28(11): 1336-1343.
- [33] EL-DESOKY O E, ABD EL-AZIM M E, ELKOSSY M R. Analysis of creep behavior of welded joints of P91 steel at 600 °C [J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2019, 171: 145-152.
- [34] CALMUNGER M, ERIKSSON R, CHAI G, et al. Surface phase transformation in austenitic stainless steel induced by cyclic oxidation in humidified air[J]. Corrosion Science, 2015, 100: 524-534.

(责任编辑 邓玲惠)