

DOI: 10.11973/jxgccl201902003

垃圾焚烧炉热管用 12Cr1MoVG 钢在不同碱金属混合熔盐中的热腐蚀行为

张炜¹, 何建军²

(1.广州特种承压设备检测研究院, 广州 510663; 2.长沙理工大学能源与动力工程学院, 长沙 410114)

摘要: 采用腐蚀动力学方法, 结合腐蚀表面形貌观察和微区成分分析, 研究了垃圾焚烧炉热管用 12Cr1MoVG 钢在 $\text{KCl}+\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}+\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{K}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$ (物质的量比均为 1:1) 等混合熔盐中的热腐蚀行为。结果表明: 试验钢在 $\text{KCl}+\text{NaCl}$ 熔盐中的腐蚀质量变化和腐蚀深度大于在 $\text{K}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 熔盐中的, 腐蚀层中产生了大小不一的孔洞且氯元素已渗入基体, 碱金属氯盐对试验钢的腐蚀作用大于碱金属硫酸盐的; 试验钢在 $\text{KCl}+\text{K}_2\text{SO}_4$ 熔盐中的腐蚀质量变化和腐蚀深度大于在 $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 熔盐中的, 腐蚀层较为疏松, 钾盐对试验钢的腐蚀能力强于钠盐的; 试验钢的腐蚀速率由大到小按熔盐排序为 $\text{KCl}+\text{NaCl}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KCl}+\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。

关键词: 12Cr1MoVG 钢; 熔盐腐蚀; 碱金属; 氯盐; 硫酸盐

中图分类号: TG178

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2019)02-0013-05

Thermal Corrosion Behavior in Mixed Molten Salt of Different Alkali Metals of 12Cr1MoVG Steel for Heat Pipe in Waste Incinerator

ZHANG Wei¹, HE Jianjun²

(1. Guangzhou Special Pressure Equipment Inspection and Research Institute, Guangzhou 510663, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: Thermal corrosion behavior of 12Cr1MoVG steel for heat pipe in waste incinerator in mixed molten salts were studied by corrosion kinetic method, corrosion surface observation and micro area composition analysis; the mixed molten salts were $\text{KCl}+\text{NaCl}$, $\text{KCl}+\text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ and $\text{K}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$, respectively, whose molar ratios were all 1:1. The results show that the corrosion mass change and corrosion depth of the tested steel in molten salt of $\text{KCl}+\text{NaCl}$ were higher than those in molten salt of $\text{K}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$, holes of different size were produced in the corrosion layer and chlorine already penetrated into the substrate. The corrosion effect of alkali metal chloride salt on the tested steel was greater than that of alkali metal sulfate salt. The corrosion mass change and corrosion depth of the tested steel in $\text{KCl}+\text{K}_2\text{SO}_4$ molten salt were greater than those in $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ molten salt and the corrosion layer was looser. The corrosion ability of the potassium salt to the tested steel was stronger than that of the sodium salt. The corrosion rate of the tested steel from large to small was listed as follows: $\text{KCl}+\text{NaCl}$, $\text{K}_2\text{SO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{KCl}+\text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$.

Key words: 12Cr1MoVG steel; molten salt corrosion; alkali metal; chloride salt; sulfate salt

0 引言

由于在垃圾减容和资源利用方面具有的优势,

垃圾焚烧发电成为替代传统垃圾填埋、焚烧的一种有效的垃圾处理技术^[1-2]。垃圾成分复杂, 含有大量钾、钠、硫、氯等元素^[3], 在焚烧过程中会生成大量低熔点碱金属氯盐和硫酸盐, 对锅炉过热器管造成热腐蚀破坏^[4-6]。

12Cr1MoVG 钢具有强度高、抗氧化性和耐腐

收稿日期: 2018-01-18; 修订日期: 2019-01-09

基金项目: 广东省质监局科技项目 (2016CT20)

作者简介: 张炜 (1987—), 男, 湖南郴州人, 工程师, 硕士

蚀性优良等特点^[7],被广泛用于制造垃圾焚烧发电锅炉的过热器管。废纸、橡胶、皮革、涂料等有机物垃圾在高温焚烧过程中会发生反应形成熔融硫化物、氯化物,附着在过热器管的金属氧化物保护膜表面而发生电化学腐蚀,垃圾焚烧产生的烟气中的氧气、氯气等气态物质扩散到钢基体内部而发生氯元素的活化氧化腐蚀,导致垃圾炉热管失效^[8-9]。因此,12Cr1MoVG 钢的高温腐蚀一直是研究的重点。但是目前,其研究内容更多地集中在某一特定腐蚀环境和腐蚀介质,如在高硫、高氯和不同碱金属钾、钠盐中的腐蚀行为^[10-12],以及在单一燃烧产物下的腐蚀行为^[13]等方面。然而垃圾焚烧炉热管的腐蚀实际上是多种碱金属氯盐和硫酸盐综合作用的结果^[14]。因此,作者制备了由不同碱金属氯盐和硫酸盐组成的混合熔盐,研究了 12Cr1MoVG 钢在高温混合熔盐中的腐蚀行为。

1 试样制备与试验方法

试验材料为广东某垃圾焚烧发电厂提供的过热器用 12Cr1MoVG 钢管,其化学成分见表 1。采用线切割法将钢管切割成尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm 的块状试样,用 3000# 水磨砂纸和 M1.5 抛光膏进行打磨抛光处理,直至表面光洁无划痕。将试样依次用超声波、乙醇、丙酮清洗后,置于马弗炉中,在 80 °C 干燥 3 h,再放入干燥皿中待用。

表 1 12Cr1MoVG 钢的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of 12Cr1MoVG

steel (mass)						%
C	Si	Cr	Mn	Mo	V	
0.08~	0.17~	0.90~	0.40~	0.25~	0.15~	
0.15	0.37	1.20	0.70	0.35	0.30	

按照物质的量比为 1:1 分别配制 KCl+NaCl、KCl+K₂SO₄、NaCl+Na₂SO₄ 和 K₂SO₄+Na₂SO₄ 等 4 种混合盐,每种混合盐的质量均为 80 g,在坩埚中混合均匀后,置于马弗炉中,在 200 °C 干燥 12 h。将试样放入混合盐中,在马弗炉中进行熔盐热腐蚀试验,温度为 700 °C,腐蚀时间 80 h。分别在腐蚀 8,16,32,48,64,80 h 时取出试样,用毛刷将附着在试样上的腐蚀介质刷落,采用 AUX120 型电子分析天平称取腐蚀前后试样的质量,计算单位面积腐蚀质量增加,计算公式为

$$\Delta W = \frac{m_1 - m_0}{S} \quad (1)$$

式中: ΔW 为试样单位面积质量增加; m_1 为腐蚀后试样的质量; m_0 为腐蚀前试样的质量; S 为试样表面积。

采用游标卡尺测量腐蚀试样的厚度;用牙托粉、牙托水对试样进行镶嵌,对其截面进行打磨、抛光后,测量试样的厚度。打磨抛光前后试样的厚度之差即为腐蚀产物层厚度。

采用 JSM-6360LV 型扫描电镜(SEM)观察试样表面腐蚀形貌及截面形貌,并利用附带的能谱仪(EDS)对表面腐蚀产物和截面进行微区成分分析。

2 试验结果与讨论

2.1 腐蚀动力学

由图 1(a)可知,试样在 700 °C 不同混合熔盐中腐蚀 16 h 时的质量明显大于腐蚀前的,在 KCl+NaCl 熔盐中的腐蚀质量增加最大,在 Na₂SO₄+K₂SO₄ 熔盐中的次之,在 NaCl+Na₂SO₄ 熔盐中的最小。腐蚀初期试样质量的增加是因为试样表层与熔盐发生反应,生成了氧化膜和疏松状的氯盐和硫酸盐^[15]。随着腐蚀时间的延长(16~80 h),腐蚀产物外层脱落,试样质量下降。当腐蚀 80 h 时,试样在 KCl+NaCl 熔盐中的腐蚀质量损失最大,达到 21 mg·m⁻²,在 Na₂SO₄+K₂SO₄ 熔盐中的次之,在 NaCl+Na₂SO₄ 熔盐中的最小。由此可见,12Cr1MoVG 钢在熔融氯盐或硫酸盐中的腐蚀较为严重,在由氯盐和硫酸盐组成的混合熔盐中的腐蚀质量变化较小,腐蚀速率明显下降。此外,该钢在熔融钾盐中的腐蚀速率大于在熔融钠盐中的。

由图 1(b)可知,随着腐蚀时间的延长,试样在 700 °C 不同混合熔盐中的腐蚀产物层厚度均增大。在整个腐蚀过程中,试样腐蚀表层不断与熔盐发生电化学反应,生成疏松状的腐蚀产物层,导致腐蚀层的内应力下降^[15];同时,在整个腐蚀过程中不断发生着最外层腐蚀产物的脱落和次外层转化为最外层的变化,使得腐蚀产物层的厚度不断增大。对比可见,在熔融氯盐或熔融硫酸盐中的腐蚀产物层较厚,而在由氯盐和硫酸盐组成的混合熔盐中的较薄,且在熔融钾盐中腐蚀产物层的厚度大于在熔融钠盐中的。

2.2 表面腐蚀形貌

由图 2 和图 3 可知:在 KCl+NaCl 熔盐中腐蚀 80 h 后,试样表面呈疏松的无规则条絮状,外层氧化膜完全脱落,表面形成明显的孔洞;孔洞处主要

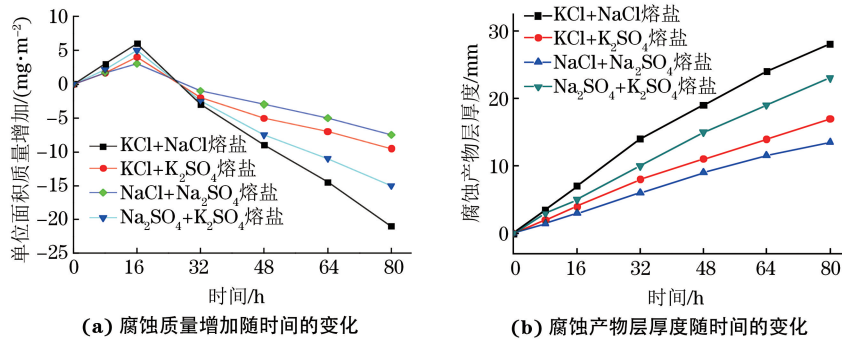


图1 在 700 °C 不同混合熔盐中试样的腐蚀动力学曲线

Fig.1 Corrosion kinetic curves of samples in different mixed molten salts at 700 °C : (a) corrosion mass increase with time and (b) corrosion product layer thickness with time

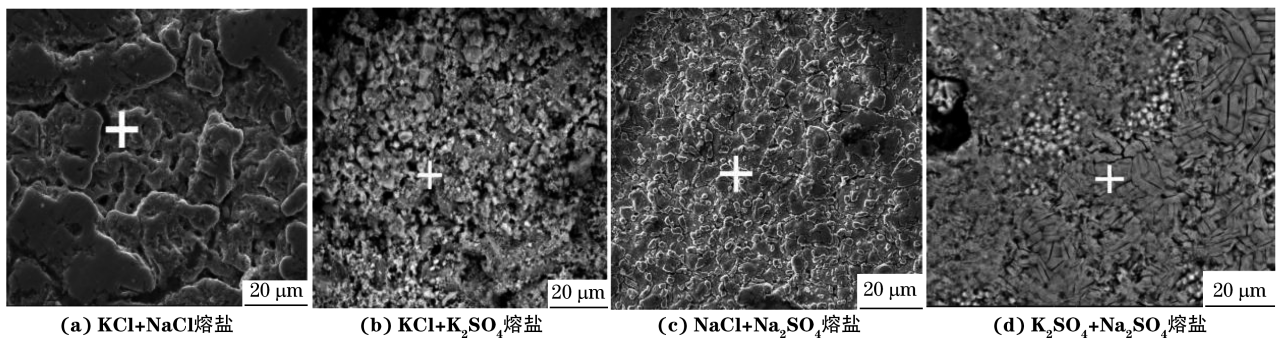


图2 在 700 °C 不同混合熔盐中腐蚀 80 h 后试样的表面腐蚀形貌

Fig.2 Surface corrosion morphology of samples after corrosion in different mixed molten salts at 700 °C for 80 h: (a) KCl+NaCl molten salt; (b) KCl+K₂SO₄ molten salt; (c) NaCl+Na₂SO₄ molten salt and (d) K₂SO₄+Na₂SO₄ molten salt

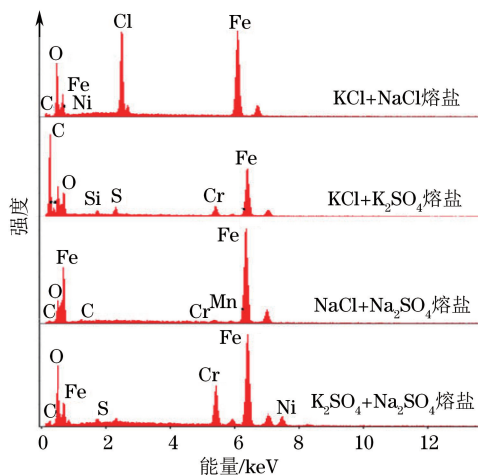


图3 在 700 °C 不同混合熔盐中腐蚀 80 h 后试样表面的 EDS 谱

Fig.3 Surface EDS patterns of samples after corrosion in different mixed molten salts at 700 °C for 80 h

含有铁、氧、氯元素。由相关文献^[16-17]可知:在高温下,氯盐与金属氧化物发生反应生成氯气;氯气具有极强的腐蚀性和穿透性,能在强度较低晶界处形成微小孔隙,同时可直接进入到基体内表面并反应生成不稳定氯化物,从而在腐蚀层中形成大小不一的孔洞。在 Na₂SO₄+K₂SO₄ 熔盐中腐蚀 80 h 后,试验钢表面不规则分布着若干半径不一的腐蚀坑,表现出

较为明显的沿晶腐蚀特征;腐蚀坑表面存在大量的铁、氧、硫元素。在单一硫酸盐环境中,硫酸根离子与试样表面上的 Fe₂O₃ 氧化膜发生复杂的化合分解反应,生成低熔点的 Fe₂(SO₄)₃ 硫酸盐,从而破坏了外层氧化膜的保护作用^[18-19]。在 Na₂SO₄+K₂SO₄ 熔盐中腐蚀后,腐蚀外层较为疏松,腐蚀孔洞主要集中于外层,表现出典型的硫酸盐腐蚀现象。在 KCl+K₂SO₄ 熔盐中腐蚀 80 h 后,试样表面产生的较小孔洞被圆形颗粒状附着物覆盖,腐蚀层整体较为致密;腐蚀表面存在大量铁、碳、氧、硫元素。在 NaCl+Na₂SO₄ 熔盐中腐蚀 80 h 后,试样表面可观察到一些不规则颗粒状附着物,细碎的颗粒物填充在长粗颗粒间,从而形成致密的颗粒状膜;腐蚀层中主要含有铁元素以及少量的氧、铬元素。在由氯盐和硫酸盐组成的混合熔盐中,氯盐具有的强腐蚀性使得其能迅速腐蚀表层金属膜而形成疏松孔洞,但硫酸盐能与氯盐反应形成稳定性较高的金属盐膜,一方面降低腐蚀表层氯盐的浓度,另一方面阻碍氯元素向腐蚀内层的扩散,因而整体上试样的腐蚀速率和腐蚀程度降低^[19-20]。

综上所述:在 KCl+NaCl 熔盐中,试样表面形

成了明显孔洞,在高温环境中孔洞处极易出现应力集中而形成应力腐蚀裂纹,从而导致耐腐蚀性能的下降^[21];在 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ 熔盐中,试样表面仅存在点状腐蚀坑;在 $\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$ 熔盐和 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 熔盐中,试样的腐蚀表面较为致密,腐蚀程度较轻。

2.3 截面形貌

由图 4 可以看出:相较于其他 3 种熔盐体系,试样在 $\text{KCl} + \text{NaCl}$ 熔盐中腐蚀形成的腐蚀层更疏松,且表层分布着数量较多、大小不一的孔洞;在

$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 熔盐中腐蚀形成的腐蚀层结构致密,未观察到明显孔洞。在 $\text{KCl} + \text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 熔盐中,腐蚀深度分别为 800,700,300,100 μm 。可见:在单一氯离子或硫酸根离子的腐蚀环境中,试样的腐蚀深度较大;在由氯盐和硫酸盐组成的熔盐中,试样的腐蚀深度明显减小,腐蚀程度减轻,这与图 1(b)的结果相符。

由表 2 可以看出:在 $\text{KCl} + \text{NaCl}$ 熔盐中腐蚀后,试样的腐蚀外层、内层和基体中均存在氯元素;在

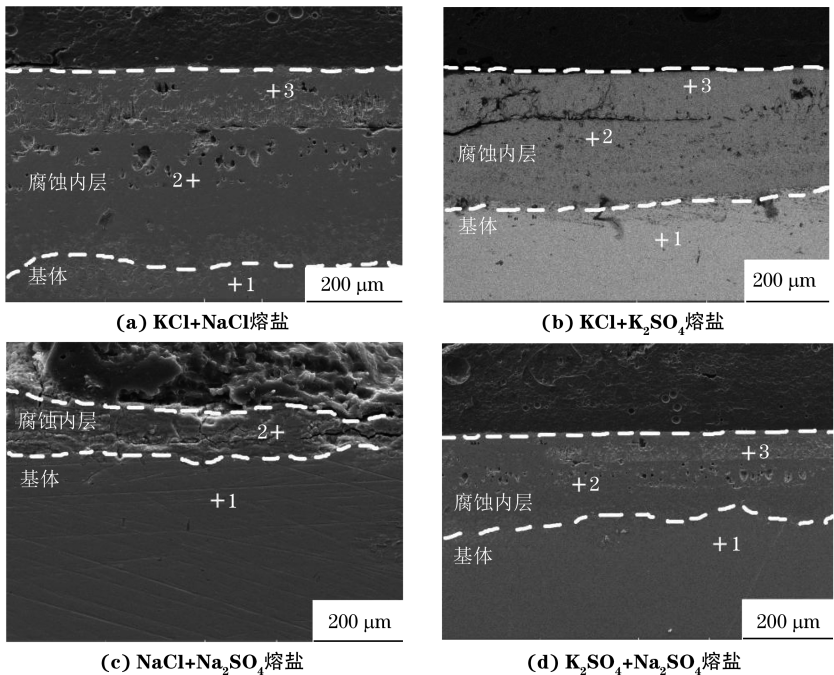


图 4 在 700 °C 不同混合熔盐中腐蚀 80 h 后试样的截面形貌

Fig. 4 Cross section morphology of samples after corrosion in different mixed molten salts at 700 °C for 80 h: (a) $\text{KCl} + \text{NaCl}$ molten salt; (b) $\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$ molten salt; (c) $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ molten salt and (d) $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ molten salt

表 2 在不同混合熔盐中腐蚀 80 h 后试样截面不同位置(见图 4)的 EDS 分析结果(质量分数)

Table 2 EDS analysis results at different spots on cross section of samples after corrosion in different mixed molten salts for 80 h (mass)

熔盐	位置	Fe	Cr	C	Cl	S	O	Mn
$\text{KCl} + \text{NaCl}$	1	78.00	—	8.54	6.17	—	5.04	—
	2	54.00	—	8.54	15.17	—	20.04	—
	3	50.52	0.53	6.37	1.76	—	40.44	0.39
$\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$	1	94.72	1.17	3.35	—	—	—	0.76
	2	83.83	1.60	4.70	—	—	9.09	0.79
	3	53.13	2.87	7.79	5.02	5.86	14.75	0.31
$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$	1	94.86	0.60	4.18	—	—	—	0.35
	2	63.23	1.79	6.64	—	—	27.03	—
$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	1	94.68	1.40	3.11	—	—	—	0.81
	2	61.10	0.15	4.89	—	—	32.78	0.76
	3	58.86	3.44	9.53	—	15.47	11.50	0.82

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ 熔盐中腐蚀后,腐蚀内层和基体均未检测到硫元素,仅在腐蚀外层中存在少量硫元素。这是因为在氯盐环境中主要发生氯的活化氧化腐蚀反应,形成的氯气因具有强穿透性而进入到腐蚀内层;而在硫酸盐环境中主要发生硫酸盐与金属氧化膜的化合分解反应,产生的二氧化硫不具备穿透性,不能进入腐蚀内层^[18-19]。在 $\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$ 熔盐中腐蚀后,仅在腐蚀外层存在氯元素,这是由于硫酸盐与碱金属氯盐反应生成了稳定性较高的致密金属盐膜,阻碍了氯向内部基体的渗透^[21-22]。

与在 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 熔盐中腐蚀相比,试样在 $\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$ 熔盐中的腐蚀深度更深,且结构更为疏松,这可能是由于高温环境下钾盐的稳定性低于钠盐的,且相同温度下钠的蒸汽压要低于钾的,钾更易与金属材料接触而发生反应^[23]。此外, KCl 与铁、铬元素反应生成的共晶化合物熔点更低,对管壁氧化膜的腐蚀作用更大,且能深入到基体内部进行腐蚀,因此在 $\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$ 熔盐中试样的腐蚀深度和腐蚀速率大于在 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 熔盐中的^[24]。

3 结 论

(1) 在 $\text{KCl} + \text{NaCl}$ 熔盐中腐蚀后,12Cr1MoVG 钢表面的腐蚀层疏松多孔,腐蚀层发生了严重的氯腐蚀,且氯元素已渗透进基体;在 $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 熔盐中,12Cr1MoVG 钢的腐蚀质量变化和腐蚀深度均小于在 $\text{KCl} + \text{NaCl}$ 熔盐中的,腐蚀层较为疏松,基体中未检测到硫元素;碱金属氯盐对 12Cr1MoVG 钢的腐蚀作用大于碱金属硫酸盐的。

(2) 12Cr1MoVG 钢在 $\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$ 熔盐中的腐蚀质量变化和腐蚀深度大于在 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 熔盐中的,且腐蚀层较为疏松,钾盐对 12Cr1MoVG 钢的腐蚀能力大于钠盐的;12Cr1MoVG 钢的腐蚀速率由大到小按熔盐排序为 $\text{KCl} + \text{NaCl}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。

参考文献:

- [1] 李时宇,刘汝杰,屠健.生活垃圾焚烧烟气净化处理技术[J].电站系统工程,2017,33(6):83-84.
- [2] 张倩,徐海云.生活垃圾焚烧处理技术现状及发展建议[J].环境工程,2012,30(2):79-81.
- [3] 李季,张铮,杨学民,等.城市生活垃圾热解特性的 TG-DSC 分析[J].化工学报,2002,21(7):759-764.
- [4] 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.
- [5] ALLEN D J, HARVEY B, BRETT S J. "FOURCRACK": An investigation of the creep performance of advanced high alloy steel welds[J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2007, 84(1/2):104-113.
- [6] FOURNIER B, SAUZAY M, CAES C, et al. Creep-fatigue-oxidation interactions in a 9Cr-1Mo martensitic steel. Part I: Effect of tensile holding period on fatigue lifetime [J]. International Journal of Fatigue, 2007, 30(4):68-75.
- [7] 董登超,张珂,洪慧敏,等.某电厂锅炉用 12Cr1MoVG 钢过热器管爆管的原因[J].机械工程材料,2016,40(7):114-118.
- [8] TILLMAN D A, DUONG D, MILLER B. Chlorine in solid fuels fired in pulverized fuel boilers: Sources, forms, reactions, and consequences: A literature review[J]. Energy and Fuels, 2009, 23(7): 3379-3391.
- [9] FOLKESON N, PETTERSSON J, PETTERSSON C, et al. Fireside corrosion of stainless and low alloyed steels in a waste-fired CFB boiler: The effect of adding sulphur to the fuel[J]. Materials Science Forum, 2008, 595: 289-297.
- [10] 刘倩倩,句光宇,王志武.12Cr1MoVG 钢再热器管焊接接头断裂原因分析[J].金属热处理,2015,40(12):181-184.
- [11] LIU S, LIU Z, WANG Y, et al. A comparative study on the high temperature corrosion of TP347H stainless steel, C22 alloy and laser-cladding C22 coating in molten chloride salts [J]. Corrosion Science, 2014, 83: 396-408.
- [12] 胡智华,李宗宝,朱越平.含氯废料焚烧氯化氢的形成与防腐措施研究[J].环境科学与技术,2005,12(2):7-8.
- [13] 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.
- [14] 王迪.垃圾焚烧余热锅炉高温腐蚀及其防腐方法研究[J].电站系统工程,2014,30(4):75-76.
- [15] 王永征,张科,姜磊,等.生物质混煤燃烧过程中硫氯协同腐蚀特性研究[J].高校化学工程学报,2015,29(6):1422-1429.
- [16] 武岳,王永征,栗秀娟,等.生物质混煤燃烧锅炉过热器受热面金属氯腐蚀特性[J].动力工程学报,2014,34(9):690-695.
- [17] METSJOKE J, HUTTUNEN-SAAKIVIRTA E, LEPIST T. Elevated temperature corrosion of uncoated and aluminized 9-12% Cr boiler steels beneath KCl deposit[J]. Fuel, 2014, 133(20):173-181.
- [18] YUAN L, WANG H M. Hot corrosion behaviors of a $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2$ -based metal silicide alloy in $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\text{wt.}\%$ K_2SO_4 and $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\text{wt.}\%$ NaCl molten salts [J]. Intermetallics, 2010, 18(12):324-329.
- [19] ZHENG X, RAPP R A. Electrochemical impedance of a platinum electrode in fused Na_2SO_4 melts in SO_2 - O_2 environments[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(10): 2857-2862.
- [20] ZHAO S, XIE X, SMITH G D. The oxidation behavior of the new nickel-based superalloy Inconel 740 with and without Na_2SO_4 deposit[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 185(2/3): 178-183.

向差,但取向差较大的区域大多集中在晶界附近,说明晶界附近发生了局部塑性变形。Kernel 平均取向差的分布状况可以反映几何必需位错(GND)的分布情况,取向差越大,GND 密度越大^[15]。由此可见,相比于晶内,晶界附近堆积了较多的 GND,发生了较大的局部塑性变形。这种晶内与晶界的不均匀塑性变形会加速空洞和微裂纹的形核。

综上所述,试验合金的持久断裂过程大致如下:晶界处存在强度较低的析出贫化区,位错通过平面滑移逐步在晶界处积累,导致晶界附近发生了较大的局部塑性变形,使得碳化物与析出贫化区界面处发生应力集中,成为了空洞和微裂纹的起源;在后续的变形过程中,大量的空洞在晶界处形成,并互相连接形成裂纹,导致沿晶开裂,直至断裂。

3 结 论

(1) TG700A 镍基合金在 770 °C 持久过程中具有良好的组织稳定性:持久断裂前的组织为等轴奥氏体,平均晶粒尺寸约为 110 μm ,晶粒内部存在大量的退火孪晶组织以及均匀分布的细小球状 γ' 相,晶界处几乎完全被颗粒状富铬 M_{23}C_6 碳化物覆盖,宽度约为 0.3 μm ;持久断裂后未发现明显的新析出相,但在晶界附近出现粗化严重的 γ' 相,晶界上存在 γ' 相贫化区。

(2) TG700A 镍基合金的持久断裂方式主要为沿晶断裂,晶界处局部塑性变形严重,应力集中程度较高,导致该区域易成为蠕变空洞和裂纹的起源区域;裂纹萌生后倾向于沿着 γ' 相和 γ 相界面或 γ' 相贫化区扩展。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 林富生, 谢锡善, 赵双群, 等. 我国 700 °C 超超临界锅炉过热器管用高温合金选材探讨[J]. *动力工程学报*, 2011, 31(12): 960-968.
- [3] 毛健雄. 700 °C 超超临界机组高温材料研发的最新进展[J]. *电力建设*, 2013, 34(8):69-76.
- [4] 张燕平, 蔡小燕, 黄树红. 700 °C 超超临界燃煤发电机组材料研发现状[J]. *中国电力*, 2012, 45(2):16-21.
- [5] 陈石富, 秦鹤勇, 张文云, 等. 700 °C 超超临界锅炉用镍基合金管材的研究进展[J]. *机械工程材料*, 2012, 36(11):1-4.
- [6] 迟成宇, 于鸿焱, 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):42-59.
- [7] YAN C, LIU Z, GODFREY A, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of Inconel 740H during aging at 750 °C [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 589:153-164.
- [8] 郭岩, 周荣灿, 张红军, 等. 镍基合金 740H 的组织结构与析出相分析[J]. *中国电机工程学报*, 2015, 35(17):4439-4444.
- [9] REED R. *The superalloys: Fundamentals and applications* [M]. New York: Cambridge University Press, 2006: 53-54.
- [10] LI H, YE F, ZHAO J, et al. Grain boundary migration-induced directional coarsening of the γ' phase in advanced ultra-supercritical superalloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 714: 172-178.
- [11] BECHETTI D H, DUPONT J N, WATANABE M, et al. Characterization of discontinuous coarsening reaction products in INCONEL[®] alloy 740H[®] fusion welds[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, 48(4): 1727-1743.
- [12] 谢锡善, 赵双群, 董建新, 等. 超超临界电站用 Inconel 740 镍基合金的组织稳定性及其改型研究[J]. *动力工程学报*, 2011, 31(8):638-643.
- [13] BAITHER D, HERDING T, KROL T, et al. The effects of precipitation free zones on order strengthening in NIMONIC PE16 bi-crystals[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 319: 279-283.
- [14] KROL T, BAITHER D, NEMBACH E. Softening of the superalloy NIMONIC PE16 by precipitate free zones along grain boundaries[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 387(1):214-217.
- [15] SCHWARTZ A J, KUMAR M, ADAMS B L, et al. *Electron backscatter diffraction in materials science* [M]. New York: Springer US, 2009: 251-262.
- [21] ANTUNES R A, DE OLIVEIRA M C L. Corrosion in biomass combustion: A materials selection analysis and its interaction with corrosion mechanisms and mitigation strategies[J]. *Corrosion Science*, 2013, 76: 6-26.
- [22] YANG X, LI S, QI H. Effect of high-temperature hot corrosion on the low cycle fatigue behavior of a directionally solidified nickel-base superalloy[J]. *International Journal of Fatigue*, 2015, 70(2): 106-113.
- [23] CLAUBERG E, JANOVĚC J, UEBING C, et al. Surface segregation on Fe-25%Cr-2%Ni-0.14%Sb-N, S (100) single crystal surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2000, 161(1/2): 35-46.
- [24] 李勇. 燃煤过程中碱金属赋存、迁移规律数值模拟及试验研究[D]. 南京: 东南大学, 2006:26-28.

(上接第 17 页)