





ACTA METALLURGICA SINICA



ACTA METALL.SIN.(JINSHU XUEBAO), Vol.58, No.1, pp.1-128, January 2022

中国金属学会主办



JINSHU XUEBAO

第 58 卷

第1期 2022年1月11日

目 次

综 述

冷喷涂Ni及镍基复合涂层研究进展	李文亚	张正茂	徐雅欣	宋志国	殷	硕	(1)
高熵合金涂层研究进展		•••••		…崔洪芝	姜	迪	(17)
钢精炼过程非金属夹杂物演变与控制	•••••	•••••		··朱苗勇	邓志	志银	(28)

研究论文

纳米孪晶强化304奥氏体不锈钢的应变控制疲劳行为潘庆松 崔 方 陶乃镕 卢	磊 (45)
析出强化Fe ₅₃ Mn ₁₅ Ni ₁₅ Cr ₁₀ Al ₄ Ti ₂ C ₁ 高熵合金强韧化机制	·峰 (54)
不同Cr含量的奥氏体不锈钢在700℃煤灰/高硫烟气环境中的腐蚀行为	
曹 超 蒋成洋 鲁金涛 陈明辉 耿树江 王福	会 (67)
高通量自动流程集成计算与数据管理智能平台及其在合金设计中的应用	
王冠杰 李开旗 彭力宇 张壹铭 周 健 孙志	梅 (75)
数据驱动镍基铸造高温合金设计及复杂铸件精确成形	
汪东红 孙 锋 疏 达 陈晶阳 肖程波 孙宝	德 (89)
Cr含量对FeCrCoSi 永磁合金调幅分解组织及其性能的影响	
·····································	nei
LU Jun MARDANI Masoud HAN Ke 王恩	刚 (103)
"工艺-组织-性能"模拟研究Mg-Gd-Y合金混晶组织	
李少杰 金剑锋 宋宇豪 王明涛 唐 帅 宗亚平 秦高	插 (114)

封面文章:纳米孪晶强化304奥氏体不锈钢的应变控制疲劳行为 潘庆松,崔方,陶乃镕等.金属学报,2022,58:45

期刊基本参数: CN21-1139/TG*1956*M*A4*128*ZH*P* ¥ 148.00* *10*2022-01

ACTA METALLURGICA SINICA

(JINSHU XUEBAO)

CONTENTS

Overview

Research Progress of Cold Sprayed Ni and Ni-Based Composite Coatings: A Review(1)
LI Wenya, ZHANG Zhengmao, XU Yaxin, SONG Zhiguo, YIN Shuo
Research Progress of High-Entropy Alloy Coatings
CUI Hongzhi, JIANG Di
Evolution and Control of Non-Metallic Inclusions in Steel During Secondary Refining Process(28)
ZHU Miaoyong, DENG Zhiyin
Research paper
Strain-Controlled Fatigue Behavior of Nanotwin-Strengthened 304 Austenitic Stainless Steel
PAN Qingsong, CUI Fang, TAO Nairong, LU Lei
Strengthening and Toughening Mechanisms of Precipitation-Hardened Fe ₅₃ Mn ₁₅ Ni ₁₅ Cr ₁₀ Al ₄ Ti ₂ C ₁
High-Entropy Alloy ······(54)
SUN Shijie, TIAN Yanzhong, ZHANG Zhefeng
Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel with Different Cr Contents in 700°C Coal Ash/High Sulfur
Flue-Gas Environment ······(67)
CAO Chao, JIANG Chengyang, LU Jintao, CHEN Minghui, GENG Shujiang, WANG Fuhui
High-Throughput Automatic Integrated Material Calculations and Data Management Intelligent Platform
and the Application in Novel Alloys
WANG Guanjie, LI Kaiqi, PENG Liyu, ZHANG Yiming, ZHOU Jian, SUN Zhimei
Data-Driven Design of Cast Nickel-Based Superalloy and Precision Forming of Complex Castings
WANG Donghong, SUN Feng, SHU Da, CHEN Jingyang, XIAO Chengbo, SUN Baode
Effect of Cr Content on Microstructure of Spinodal Decomposition and Properties in FeCrCoSi Permanent
Magnet Alloy ·····(103)
XIANG Zhaolong, ZHANG Lin, XIN Yan, AN Bailing, NIU Rongmei, LU Jun, MARDANI Masoud,
HAN Ke, WANG Engang
Multimodal Microstructure of Mg-Gd-Y Alloy Through an Integrated Simulation of "Process-Structure-Property"(114)

LI Shaojie, JIN Jianfeng, SONG Yuhao, WANG Mingtao, TANG Shuai, ZONG Yaping, QIN Gaowu

Cover paper: Strain-Controlled Fatigue Behavior of Nanotwin-Strengthened 304 Austenitic Stainless Steel PAN Qingsong, CUI Fang, TAO Nairong, et al. Acta Metall. Sin., 2022, 58: 45

Vol.58 No.1 Jan. 2022

不同Cr含量的奥氏体不锈钢在700℃煤灰/ 高硫烟气环境中的腐蚀行为



曹 超! 蒋成洋! 鲁金涛² 陈明辉! 耿树江! 王福会!

1 东北大学 沈阳材料科学国家研究中心东北大学联合研究分部 沈阳 110819 2 西安热工研究院有限公司 电站清洁燃烧国家工程研究中心 西安 710032

摘要研究了3种不同Cr含量(质量分数)的奥氏体不锈钢在700℃下煤灰/高硫烟气环境中的腐蚀行为。结果表明,低Cr合金(19.13%)腐蚀最为严重,氧化膜由外层Fe₂O₃、内层Cr₂O₃及CrS组成,外层氧化膜剥落严重;中Cr合金(22.78%)氧化膜结构与低Cr合金类似,但腐蚀程度更轻;高Cr合金(24.00%)表面形成了稳定而致密的Cr₂O₃层,表现出比其他2种合金更好的抗高温腐蚀性。合金中的NbC会被氧化成Nb₂O₅分布在氧化膜中,Nb₂O₅的形成会破坏氧化膜的完整性,导致氧化膜更容易发生开裂。 关键词高温腐蚀,奥氏体不锈钢,煤灰/高硫烟气,硫化/氧化

中图分类号 TG174.44

文章编号 0412-1961(2022)01-0067-08

Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel with Different Cr Contents in 700°C Coal Ash/High Sulfur Flue–Gas Environment

CAO Chao¹, JIANG Chengyang¹, LU Jintao², CHEN Minghui¹, GENG Shujiang¹, WANG Fuhui¹ *1 Shenyang National Laboratory for Materials Science, Northeastern University, Shenyang 110819, China 2 National Energy R&D Center of Clean and High-Efficiency Fossil-Fired Power Generation Technology, Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710032, China*Correspondent: JIANG Chengyang, Tel: 18069221160, E-mail: jiangchengyang@mail.neu.edu.cn
LU Jintao, senior engineer, Tel: 18192269998, E-mail: lujintao@tpri.com.cn
Supported by National Key Research and Development Program of China (Nos. 2019YFF0217500 and 2016ZX-05022-055), Excellent Youth Foundation of Liaoning Province (No.2019-YQ-03), and Science and Technology Project of China Huaneng Group (No.HNKJ20-H43)
Manuscript received 2020–12–08, in revised form 2021–01–20

ABSTRACT With the rapid increase in thermal power generation units in China, the thermal power generation industry is facing pressures such as reducing costs, improving power generation efficiency and mitigating environmental problems. Thermal power generation units with a large capacity and high parameters result in high system efficiency, but they also amplify the corrosion failure problem of high-temperature components, especially the atmosphere/ash corrosion of outer tubes. Many studies regarding flue gas corrosion have shown that molten alkali metal sulfate can form on the surface of pipelines,

鲁金涛,lujintao@tpri.com.cn,主要从事电站金属材料高温腐蚀与防护方面的研究

资助项目 国家重点研发计划项目Nos.2019YFF0217500和2016ZX05022-055,辽宁省优秀青年基金项目No.2019-YQ-03,中国华能集团有限公司科技项目No.HNKJ20-H43

收稿日期 2020-12-08 定稿日期 2021-01-20

作者简介 曹 超,男,1994年生,硕士

通讯作者 蒋成洋,jiangchengyang@mail.neu.edu.cn,主要从事高温腐蚀的研究

DOI 10.11900/0412.1961.2020.00496

causing severe corrosion damage, and the extent of corrosion is closely related to the sulfur content in raw coal. However, much attention has been paid to low-sulfur (standard coal combustion) environments in previous studies, with very few studies on high-sulfur environments. Austenitic stainless steels possessing a combination of excellent high temperature corrosion and fatigue resistances, are considered as promising construction materials for high temperature components in supercritical and ultra-supercritical fossil fuel power plants. Elements such as Cr and Nb have been shown to greatly affect the high temperature corrosion resistance of austenitic stainless steels; however few reports are available regarding the effect of Cr on corrosion resistance in high-sulfur flue gas environments and the effect of Nb on the corrosion resistance of Cr₂O₃-forming alloys. Therefore, in this study, the corrosion behavior of three types of austenitic stainless steels with different Cr contents was studied in a coal ash/high-sulfur flue gas environment at 700°C. Results showed that low Cr alloys formed a two-layered structure: an external Fe₂O₃ layer and an internal layer with Cr₂O₃ and CrS. Medium Cr alloys developed a similar structure oxide scale to low Cr concentration alloys, but the corrosion extent was modest. Conversely, a stable and dense Cr₂O₂ layer was formed on the surface of the high Cr alloys, showing higher corrosion resistance than the other two alloys. The Nb in the alloys had some influence on the corrosion resistance of the alloys. The NbC in the alloys oxidized to Nb₂O₅ and distributed in the oxide scale. The formation of Nb₂O₅ destroyed the integrity of the oxide scale and led to the easy cracking of the oxide scale.

KEY WORDS high temperature corrosion, austenitic stainless steel, coal-ash/high sulfur flue-gas, sulfidation/oxidation

近年来,随着我国火力发电机组的高速发展,火力发电行业面临降低成本、提高发电效率以及缓解环境问题等压力,提高燃煤发电机组的蒸汽参数成为解决机组发电效率的有效途径之一^[1,2]。建设超(超)临界火电机组已经成为火力发电的主要趋势^[3,4]。然而,大容量、高参数火力发电机组在带来较高系统效率的同时,也使得高温部件的腐蚀失效问题变得更加突出,尤其管外气氛/煤灰腐蚀问题日趋严重^[5]。

奥氏体钢具有优良的性能,因而被广泛应用于 过热器和再热器。相比于铁素体钢,Cr含量的增加 使得奥氏体不锈钢高温持久强度以及抗氧化、耐腐 蚀性能有了大幅度的提升。研究^[6-8]表明,Cr有利于 提高合金的抗高温腐蚀性能。当合金中的Cr含量 达到22%,甚至超过25%时,则能快速生成稳定单一 的Cr₂O₃保护膜,从而阻止合金的内氧化和内硫化^[9]。

Nb作为一种合金元素,已经被证实有利于提高 合金的抗高温腐蚀性能。研究^[10-12]发现Nb的添加能 大幅度提高钛合金的抗高温氧化性能。Brady等^[13,14] 发现Nb可以促进奥氏体不锈钢在高温下快速形成 Al₂O₃,从而提高其抗高温氧化性能。研究表明,Nb 对合金抗高温氧化性能的提高主要通过提高Al的 扩散速率^[15]和减少氧空位^[16]实现。但是,Nb对Cr₂O₃ 膜形成型合金抗高温氧化性能的影响却鲜有报道。

随着电厂煤炭市场的开放,实际燃煤中的S元 素含量有时高于锅炉设计煤种,高硫煤进入炉内燃烧,造成炉内高温部件的腐蚀、积灰、堵塞,严重影响 火电机组的安全运行^[17]。研究^[18,19]表明,管道表面可 形成熔融碱金属硫酸盐,导致管道腐蚀破坏。原煤 中的含S量越高,发生高温腐蚀的几率就越高且速 率越快^[20]。而目前的研究和评价主要以低硫(标准 煤燃烧)气氛为基础,对高硫气氛的研究较少。本实 验在700℃煤灰/高硫烟气环境中对3种不同Cr含量 的奥氏体不锈钢进行烟气腐蚀行为研究,揭示其腐 蚀动力学、腐蚀形貌和元素分布规律,通过对比研 究,阐明奥氏体不锈钢在高硫烟气环境中的腐蚀机 理,探讨元素Cr和Nb对其抗腐蚀性能的影响。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

实验所用样品为实验室冶炼的柱状铸锭,其化 学成分见表1。腐蚀实验前,先将样品切割加工成 10 mm × 10 mm × 2 mm的片状样品,并在顶部钻直 径为0.75 mm的圆孔用于悬挂。依次在240、400、 800、1000和2000号水磨砂纸上打磨。最后,将样品 放在丙酮和乙醇中进行超声波清洗,冷风吹干后 备用。

1.2 实验方法

煤灰/烟气腐蚀实验在XY-1200D型恒温双段独 立控温管式炉中进行,实验装置示意图如图1所示。 测试温度为700℃,样品表面覆盖的煤灰为SiO₂、 Al₂O₃、Fe₂O₃、CaSO₄、Na₂SO₄和K₂SO₄组成的混合物, 具体成分(质量分数,%)为:SiO₂ 39,Al₂O₃ 22,Fe₂O₃ 6, CaSO₄ 29, Na₂SO₄ 2, K₂SO₄ 2。 通入的烟气为N₂、 CO₂、O₂、H₂O和SO₂组成的混合气体,具体体积分数 表13种试样的化学成分

			Table 1	Chemical	composi	tions of th	nree sample	es	(ma	ass fractio	on / %)
Alloy	Ni	Cr	Mn	Nb	Si	Ν	С	В	Р	Со	Fe
Low Cr	19.41	19.13	0.40	6.23	1.19	0.13	0.13	0.002	0.018	4.74	Bal.
Medium Cr	20.31	22.78	0.61	1.04	1.20	0.19	0.092	0.002	0.03	1.02	Bal.
High Cr	19.20	24.00	0.45	1.41	0.58	0.18	0.10	0.002	0.02	2.30	Bal.





Fig.1 Schematic of corrosion experiment setup in simulative coal ash/flue-gas environment

为:N₂80%,CO₂10%,O₂3.5%,H₂O 5%,SO₂1.5%。 在腐蚀之前,将配置好的煤灰混合物放在研钵中充 分研磨,然后加入适量的丙酮配成悬浮液。将样品 放在预热的铁板上加热,用毛刷蘸取后均匀涂敷在 样品表面,涂敷量为40~50 mg/cm²,通过管式炉中的 烟气气流速率为100 mL/min。为了促进 SO₂和 SO₃ 之间的可逆平衡反应,实验中采用了蜂窝状的 Pt 网 作为催化剂。实验过程中,每隔一段时间取出一个 样品,冷却后在沸腾的去离子水中将表面的残留盐 洗去,再通过精度为10⁻⁵g的电子分析天平称量样品 质量变化,剩下的样品继续进行腐蚀实验。样品留 样观察的时间节点分别为20、50、100、200、300、 400、500、600、800和1000 h。

采用X'Pert PRO型X射线衍射仪(XRD)分析腐 蚀产物的物相结构,采用配有INCA XMAX型能谱 分析仪(EDS)的Inspect F50场发射扫描电子显微镜 (SEM)观察涂层微观结构及检测涂层和腐蚀产物的 主要化学成分。采用JXA-8530F电子探针分析仪 (EPMA)测定涂层及氧化膜的元素分布。为了保护 氧化膜不因金相抛光而脱落,带有氧化膜的截面样 品制样前均进行化学镀Ni和树脂镶样保护处理。

2 实验结果

2.1 腐蚀动力学

图2所示为3种样品在700℃下煤灰/烟气中的 腐蚀质量变化曲线。腐蚀过程中的质量变化是生成



图23种样品在700℃下腐蚀1000h的质量变化曲线 Fig.2 Mass change curves of the three test samples after corrosion at 700℃ for 1000 h

氧化膜引起的增重和氧化膜剥落引起的减重的综合 表现,缓慢而稳定的质量变化和更小的增重,表明样 品具有更好的抗煤灰/烟气腐蚀能力。从图2可以看 出,3种样品在前20h腐蚀中质量变化呈直线增长 形态,说明试样在腐蚀初期,氧化膜快速生长。其中 低Cr合金质量增重最为明显,约为中Cr合金和高 Cr合金的1.7倍。腐蚀过程中,3种样品都出现了不 同程度的减重,中Cr合金和低Cr合金在腐蚀100h 后持续减重,尤其是低Cr合金,减重最为明显,表明 腐蚀过程中样品表面氧化膜发生了严重的剥落;而 高Cr合金只在20h后有一次减重,之后一直平稳地 增重。腐蚀1000h后,中Cr合金和低Cr合金的质量 增重分别为2.72和1.80mg/cm²,而高Cr合金的质量

2.2 腐蚀产物

图 3 所示为 3 种样品在 700℃下煤灰/烟气中腐 蚀 1000 h 后的 XRD 谱。可以看出,腐蚀 1000 h 后,3 种样品在表层均由 Fe₂O₃和 Cr₂O₃以及少量的 Fe-Al₂O₄相组成,并无明显差别。腐蚀产物的增加和腐 蚀层的增厚使得基体衍射峰强度相对减弱,高 Cr 合 金的基体衍射峰强度则相对表现较高,表明高 Cr 合 金腐蚀层更薄,腐蚀程度较轻。

气腐蚀能力最强,而低Cr合金氧化膜的抗剥落能力

2.3 腐蚀产物的表面形貌

以及抗煤灰/烟气腐蚀能力最差。

图4所示为3种样品在700℃下煤灰/烟气中腐 蚀1000h后的表面形貌。可以看出,3种样品的表 面有明显的不同:低Cr合金表面有大量凸起的"瘤 状"氧化物,在"瘤状"氧化物附近存在裂纹并伴有部 分氧化物脱落;相比低Cr合金,中Cr合金表面凸起 的"瘤状"氧化物相对较少,部分氧化膜发生剥落,但 剥落面积较小;高Cr合金表面较为平整,未见明显 凸起的"瘤状"氧化物,氧化膜未见明显剥落现象。 经EDS分析,这些凸起的"瘤状"氧化物主要由SiO₂、 CaO、Fe₂O₃和少量疏松多孔的尖晶石相组成。

2.4 腐蚀产物的截面形貌

图 5 所示为 3 种样品在 700℃下煤灰/烟气中腐 蚀 1000 h 后的截面形貌。可以看出, 3 种样品的腐 蚀产物厚度明显不同。低 Cr 合金表面形成了较厚 的腐蚀产物层,氧化膜中出现了大量的孔洞和裂纹。 结合 XRD 谱、EDS 和 EPMA 面扫结果(图 6~8)可以 看出,氧化膜发生了明显的分层,外层氧化物主要为 Fe₂O₃,内层为 Cr₂O₃及 CrS。中 Cr 合金腐蚀产物的微 观结构与低 Cr 合金相似,外层为 Fe₂O₃,内层为 Cr₂O₃



图33种样品在700℃下腐蚀1000h后的XRD谱 Fig.3 XRD spectra of the three test samples after corrosion at 700℃ for 1000 h



图 4 3 种样品在 700℃腐蚀 1000 h 后的表面形貌
Fig.4 The surface morphologies and corresponding magnified images (insets) of the three test samples after corrosion at 700°C for 1000 h
(a) low Cr alloy
(b) medium Cr alloy
(c) high Cr alloy

及CrS,但无论是外层还是内层,低Cr合金的腐蚀产物都更厚。反观高Cr合金,腐蚀产物较为均匀,生成了连续单一的Cr₂O₃保护膜,且并未出现明显的内硫化现象。

2.5 腐蚀产物的元素分布

为了进一步了解3种样品腐蚀产物的元素分布 情况,用EPMA对腐蚀后的样品进行面扫。图6~8 分别为低Cr、中Cr和高Cr合金在700℃下煤灰/烟气 中腐蚀1000h后腐蚀产物的EPMA面扫结果。对比 3种样品,可以看出主要有3点不同:(1)对于低Cr和 中Cr合金,S元素已经侵蚀到基体内部较深的位置, 而在高Cr合金中,S主要富集在氧化膜以及氧化膜



图53种样品在700℃腐蚀1000h后的截面形貌

Fig.5 The cross-sectional morphologies of the three test samples after corrosion at 700°C for 1000 h (a) low Cr alloy (b) medium Cr alloy (c) high Cr alloy



图6低Cr合金在700℃腐蚀1000h后的背散射电子像(BEI)及EPMA面扫结果

Fig.6 Back-scattered electron image (BEI) and elemental mapping for low Cr alloy after corrosion at 700°C for 1000 h



图7中Cr合金在700℃腐蚀1000h后的BEI及EPMA面扫结果 Fig.7 BEI and elemental mapping for medium Cr alloy after corrosion at 700°C for 1000 h

与涂层的界面处;(2)在低Cr和中Cr合金中,大量Fe 的氧化物富集在氧化膜外层,而在高Cr合金中,氧 化膜外层主要由Cr的氧化物组成,只有少量Fe的氧 化物:(3) 在低 Cr 和中 Cr 合金中,大量的 Nb 元素分 布在氧化膜内层及界面处,而高 Cr 合金中,氧化膜 中没有 Nb 的富集,Nb 主要富集在合金基体中。

《金属学报》第七届编委会 (2018年)

主 编: 叶恒强

常务副主编: 张哲峰

顾问委员会: (按姓氏笔画排序)

干 勇 卢 柯 叶恒强 田永君 朱 静 刘 玠 李 卫 李依依 汪卫华 沈保根 周 廉 赵连城 柯 伟 祝世宁 徐惠彬 黄伯云 谢建新 潘复生 (按姓氏笔画排序)

编 委:

马恩马宗义王强王中林王同敏介万奇左良卢磊 戎利建朱星朱敏朱鸣芳刘刚刘庆刘永长刘春明 孙军孙超孙立志孙晓峰杜勇李奇李金山李美栓 李淼泉李殿中李嘉荣杨柯杨锐杨王玥沙维沈剑韵 张荻张平祥张志东张济山张哲峰陈清陈礼清陈充林 陈道伦武晓雷林昌健周月明周亦胄郑玉峰赵九洲荆涛 姜辛秦禄昌耿林徐坚高华健高瑞平郭正晓黄卫东 董闻董瀚韩恩厚韩雅芳曾德长赫冀成熊柏青潘峰

全庸学级

ACTA METALLURGICA SINICA

()	月刊) (1956年创刊)	(Monthly) (Started in 1956)						
第 58 卷	第1期 2022年1月11日	Vol.58 No.1 11 January 2022						
主管	中 国 科 学 技 术 协 会 北京(100863)复兴路3号	Superintended by CHINA ASSOCIATION FOR SCIENCE AND TECHNOLOGY						
主 办 中 国 金 属 学 会 北京(100081)学院南路76号		3 Fuxing Road Beijing 100863, China						
承 办	中国科学院金属研究所 沈阳(110016)文化路72号	Sponsored by THE CHINESE SOCIETY FOR METALS No.76 Xueyuan Nanlu, Beijing 100081, China						
编辑出版	《金属学报》编辑部 沈阳(110016)文化路72号	Managed by INSTITUTE OF METAL RESEARCH, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES						
	网址:http://www.ams.org.cn 电话:(024)23971286 E-mail:jsxb@imr.ac.cn	Edited and Published by The Editorial Board of ACTA METALLURGICA SINICA Editorial Office: 72 Wenhua Road, Shenyang 110016, China						
主 编	叶恒强	1el: (024)239/1286 E-mail: jsxb@imr.ac.cn http://www.ams.org.cn						
印刷	北京科信印刷有限公司	Editor-in-Chief Professor YE Hengqiang						
总 发 行 	斜 	Distributed by SCIENCE PRESS 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China						





© 版权所有

ISSN 0412-1961 CN 21-1139/TG 国内外公开发行 全国各地邮局订购 国内邮发代号:2-361 国内定价:148.00元

