

喷丸奥氏体耐热钢抗蒸汽氧化性的 研究与使用现状

张骏¹, 蔡文河², 杜双明², 董树青², 谌康², 郑准备¹

(1.中国大唐集团科学技术研究院有限公司 西北电力试验研究院, 西安 710021;

2.中国大唐集团科学技术研究院有限公司 火力发电技术研究院, 北京 100040)

摘 要: 奥氏体钢内壁喷丸处理作为一种新的提高材料抗蒸汽氧化性的技术, 在超超临界火电机组受热面管的使用越来越广泛和成熟。概述了传统奥氏体钢在蒸汽氧化过程中氧化皮的形成结构, 材料临界 Cr 含量 N_{Cr}^{crit} 对富 Cr 层形成的影响, 以及氧化皮结构与临界 Cr 含量 N_{Cr}^{crit} 的关系。奥氏体钢内壁喷丸处理提高抗蒸汽氧化性的机理为: 喷丸在管子内表面形成一层微米级厚度的喷丸层, 喷丸层中晶粒碎化、晶格畸变、位错增多, 在蒸汽氧化过程中, 为基体内的 Cr 原子向表面扩散提供短路通道, 使喷丸层表面 Cr 浓度提高, 以形成富 Cr 层, 减小氧化速率, 提高抗蒸汽氧化性。归纳得出国内外关于喷丸奥氏体钢与传统钢管在 600~750 °C 温度范围内, 抗蒸汽氧化性的顺序依次为: 600~700 °C 温度下, 喷丸 SUPER304(S30432)>喷丸 TP347H≈喷丸 TP321H≈TP310HCbN(HR3C)>SUPER304≈TP347HFG>TP304≈TP347H>TP321H; 700~750 °C 下, TP310HCbN(HR3C)>喷丸 TP347H>喷丸 TP321H。同时归纳了喷丸工艺中, 各因素对喷丸效果的影响, 喷丸层质量的金相和硬度评价方法, 以及目前喷丸奥氏体钢的实际应用现状。最后分析了喷丸奥氏体钢关于加工、焊接以及使用寿命等仍需研究解决的问题, 展望了喷丸工艺向马氏体钢的推广使用。

关键词: 火电机组; 奥氏体耐热钢; 喷丸; 氧化皮; 抗蒸汽氧化性

中图分类号: TG668 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)09-0133-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.09.014

Research and Application Status of Steam Oxidation Resistance of Shot Peening Austenitic Heat-resistant Steel

ZHANG Jun¹, CAI Wen-he², DU Shuang-ming², DONG Shu-qing², SHEN Kang², ZHENG Zhun-bei¹

(1.Northwest Power Technology Research Institute, China Datang Corporation Science and Technology

Research Institute, Xi'an 710021, China; 2.Thermal Power Technology Research Institute,

China Datang Corporation Science and Technology Research Institute, Beijing 100040, China)

ABSTRACT: As a new technology to improve material's resistance to steam oxidation, shot blasting of austenitic steel inner wall is becoming more and more widespread and mature when used in heated surface tubes of ultra-supercritical thermal power units. The formation of oxide scale structure of traditional austenitic steel during steam oxidation, the influence of material's

收稿日期: 2019-10-28; 修订日期: 2020-08-08

Received: 2019-10-28; Revised: 2020-08-09

作者简介: 张骏 (1990—), 男, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为寿命评估和失效分析。邮箱: 562906521@qq.com

Biography: ZHANG Jun (1990—), Male, Master, Engineer, Research focus: life assessment and failure analysis. E-mail: 562906521@qq.com

引文格式: 张骏, 蔡文河, 杜双明, 等. 喷丸奥氏体耐热钢抗蒸汽氧化性的研究与使用现状[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 133-140.

ZHANG Jun, CAI Wen-he, DU Shuang-ming, et al. Research and application status of steam oxidation resistance of shot peening austenitic heat-resistant steel[J]. Surface technology, 2020, 49(9): 133-140.

critical Cr content on Cr-rich layer formation and the relationship between scale structure and critical Cr content were outlined. The mechanism of austenitic steel shot blasting to improve steam oxidation resistance was: a micron-scale layer was formed on the inner surface of the tube by shot blasting and grain fragmentation, lattice distortion and increased dislocations occurred in the shot blasting layer. During the steam oxidation processing, a short circuit was provided for the diffusion of Cr atoms into the surface, increasing the Cr concentration on the surface of the shot blasting layer to form a Cr-rich layer, reducing oxidation rate and improving steam oxidation resistance. It was summarized that the order of the steam oxidation resistance of shot blasted austenitic steel and traditional steel pipe in the temperature range of 600~750 °C at home and abroad was: in the range of 600~700 °C, shot blasting SUPER304(S30432)>TP310HCBN(HR3C)≈shot blasting TP347H≈shot blasting TP321H>SUPER304≈TP347HFG>TP304≈TP347H>TP321H. In the range of 700~750 °C, TP310HCBN(HR3C)>shot blasting TP347H>shot blasting TP321H. The effects of various factors on the shot blasting quality in the shot blasting process, the metallographic and hardness evaluation methods for shot blasting quality, and the actual application status of shot blasting austenitic steel were also summarized. Finally, the problems of shot blasting austenitic steel about processing, welding and service life were still to be solved, and the promotional use of shot blasting to martensitic steel was prospected.

KEY WORDS: thermal power unit; austenitic heat resistant steel; shot blasting; oxide scale; steam oxidation resistance

随着对高热效率的不断追求,火电机组的蒸汽参数从 540、560 °C 升高到 600、620 °C,再到示范 630 °C 机组,随着机组设计温度的不断提升,对材料的抗蒸汽氧化性能要求相应提高。材料的抗蒸汽氧化性(奥氏体钢>马氏体钢>珠光体钢)随着 Cr 含量的增加而升高。目前超(超)临界机组高温过热器和再热器段大部分使用了 18-8 系列奥氏体钢(如 TP304H、TP347H、TP321H、TP316H),然而在 600~620 °C 机组服役时,该类奥氏体钢的抗蒸汽氧化能力不足,因而使用了通过成分和工艺改进的 18-8 奥氏体钢(如 S30432 牌号 Super304、TP347HFG)和新型 25Cr20Ni 型奥氏体钢(如 HR3C),630 °C 以上设计机组的备选材料有新型奥氏体钢 SP2215 和 Sanicro25 等^[1]。奥氏体钢在机组服役过程中形成的氧化皮表层的晶粒结构特性,决定了其剥落敏感性大于铁素体钢^[2]。同时,蒸汽温度是影响奥氏体钢氧化皮生长的主要因素:温度越高,氧化孕育时间越短,氧化皮生长越快,剥落时间越早,剥落次数越多,越容易造成氧化皮剥落堵塞爆管。超(超)临界机组高温过热器和高温再热器由于奥氏体钢氧化皮剥落堵塞造成爆管事故,已经成为锅炉管失效的第二大主要因素^[3-4]。因此,研究如何提高奥氏体钢抗蒸汽氧化性,无论是对于现役机组的安全运行,还是对高参数(630、650 °C 甚至 700 °C)机组的材料设计都至关重要。

提高奥氏体耐热钢抗蒸汽氧化性的方法有多种,一种是通过提高合金中的 Cr 含量,来提高抗蒸汽氧化性^[5],如目前将使用的新型奥氏体耐热钢的 Cr 含量提高到 25%,使其具有很好的抗蒸汽氧化性。然而提高 Cr 含量,一方面使用成本提高,同时存在一些新的使用问题,如 HR3C 的时效脆化问题^[6-7]等。另一种方法是在原合金的基础上,采用表面处理方法提高抗蒸汽氧化性^[8-9],如细化晶粒^[10]、喷丸处理^[11]、冷加工^[12]及热喷涂^[13]等,其中喷丸处理方法使用成

本低、工艺简单、效果好,被广泛研究和应用。奥氏体耐热钢内壁喷丸处理是将弹丸在一定的压力下,高速喷向钢管内壁表面,使其表层在弹丸的喷射下发生塑性变形,形成喷丸硬化层,硬化层中发生晶粒破碎、晶格歪曲、高密度位错、奥氏体转变为马氏体等变化。内壁喷丸层的存在促使基体内的原子向表层扩散,形成保护层,可显著提高奥氏体钢的抗蒸汽氧化性。

本文主要从内壁喷丸奥氏体钢的喷丸工艺、喷丸层质量评价、使用现状、抗蒸汽氧化原理以及抗蒸汽氧化性能对比等几个方面,介绍了国内外关于喷丸奥氏体钢在火电机组服役工况下的理论和应用研究现状。

1 奥氏体钢喷丸工艺及评价

奥氏体钢内壁喷丸处理,就是在钢内表面形成一层微米级厚度的喷丸层,喷丸层由外到基体主要有 3 个区域,如图 1 所示。最外层为碎化晶粒层,由碎化的奥氏体纳米级细晶粒和稍大些的碎化晶粒以及动态再结晶晶粒组成;中间层为多滑移层,由大量的滑移带和高密度位错线群、层错和形变孪晶组成,金相组织为奥氏体和形变诱发马氏体组成;内层为单滑移层,主要由密度稍低的滑移带和位错组成,组织为奥氏体^[14-15]。

喷丸处理的装置示意图如图 2 所示,影响喷丸的因素有喷丸的材质、规格、压力、喷丸流量、进给速度、角度、喷丸次数、钢管的原始晶粒大小、原始表面状态等,各因素对喷丸质量的影响如表 1 中所述。合理选择喷丸工艺,优化工艺参数,如选用较小的弹丸、较高的喷丸流量和喷丸压力、较慢的喷丸速度,匹配最优的喷嘴出口间隙和喷丸角度、合适的喷丸速度和喷丸时间,采用复合的喷丸工艺,能得到良好的喷丸质量^[16-19]。起初由于国内喷丸处理所用的

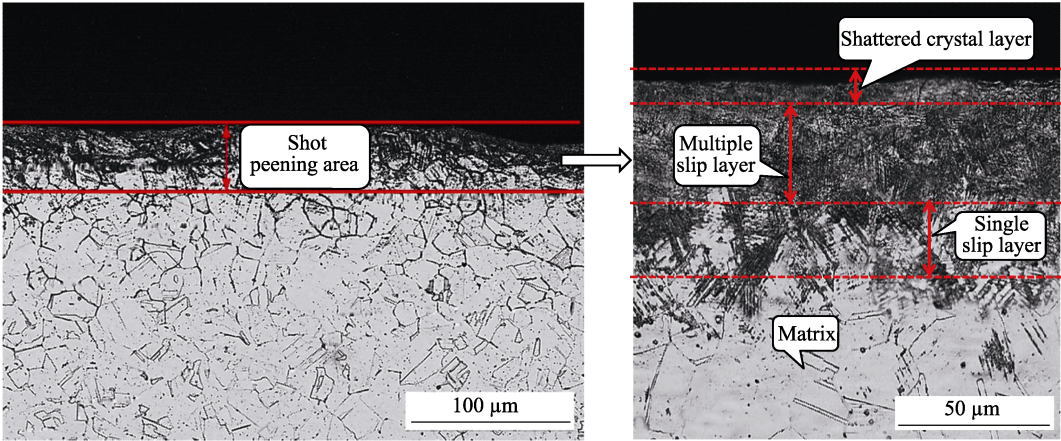


图 1 喷丸层结构示意图
Fig.1 Structure of shot blasting layer

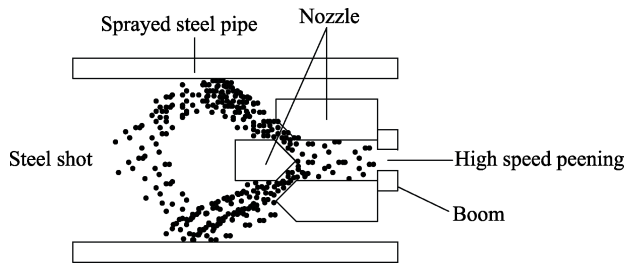


图 2 喷丸处理示意图
Fig.2 Shot blasting diagram

弹丸形状不规则，喷丸速度和角度等存在差异，普遍存在细晶层厚度、形变层有效硬度及其均匀性都不及进口钢管，使用的均是如住友、SMST、吐巴塞克斯和 SANYO 等公司生产的进口钢管。随着国内对喷丸奥氏体钢管理论和工艺研究的深入，国内的喷丸工艺和生产水平有了进一步提高，目前国内的上海新亚欣公司、江苏武进、江苏银环精密钢管股份有限公司以及山西太钢不锈钢公司等，均可以生产性能优异的喷丸奥氏体钢管^[20-21]。

表 1 各喷丸工艺参数对喷丸效果的影响
Tab.1 Effect of various shot blasting process parameters on shot blasting quality

Affecting factors	Shot peening quality
Projectile specifications	Small projectiles can reduce surface roughness, also improve the quality
Projectile flow	The greater projectile flow, the higher strength of shot peening
Spray gun feed speed	The slower speed, the higher strength of shot peening
Working pressure	The higher working pressure, the higher strength of shot peening
Nozzle design ^[16]	Match optimal nozzle exit clearance and shot angle, can get a shot peening layer with better uniformity and strength
Shot peening times ^[17]	More times can get better effect, but affect production efficiency
Shot peening time ^[18]	The time increases, the thickness of the plastic deformation layer on the surface gradually increases and then becomes saturated, grain size decreases, generally selects the time when the deformed layer tends to be saturated
Composite shot peening ^[19] (with steel shot and ceramic shot)	Better than a single shot peening process, large residual compressive stress on the surface, higher compressive stress in the superficial layer and higher hardness in the shot peening layer

喷丸强化效果主要取决于喷丸层中碎化晶层和多滑移层的发育程度，尤其取决于碎化晶层的发育程度^[15]。对于喷丸层微观变化的研究，有学者利用在喷丸层上切取制备透射试样，研究喷丸层的显微结构和位错密度，也有利用 XRD 的方法研究喷丸层的相组成等，然而由于喷丸层很薄，这些方法研究喷丸层的显微结构仍有困难，目前使用比较快速、简单的显微硬度和纳米压痕的检测方法来评价喷丸层的质量。电力行业制定了相关标准，规定用金相法或硬度法对奥氏体不锈钢喷丸层质量进行检测。标准要求为：喷丸

层通过金相组织观察，不应有漏喷区、欠喷区或由喷丸产生的其他机械损伤，用金相法测得的有效喷丸层深度应不小于 70 μm，硬度曲线法测得的有效喷丸层深度应不小于 60 μm，同时喷丸层硬度需均匀，在喷丸管同一横截面距内壁表面 60 μm 深度处，相间隔 90°位置的硬度值与基体金属硬度值相比，增加值不小于 100HV，且四个位置硬度值的差值不宜大于 50HV^[22]。通过此方法基本能快速评价出喷丸层的均匀性和深度。该标准即作为电厂采购喷丸奥氏体钢的技术协议，喷丸奥氏体钢的生产厂家要按此技术协议

生产、制造、交货。

硬度法评价奥氏体钢喷丸层质量的观点也有不同。有研究指出,喷丸层的硬化程度与喷丸层中形变诱发马氏体的含量有关,喷丸层中马氏体磁性相含量高,可能导致喷丸层的硬度较高,但喷丸层表面的 Cr 含量不一定较高,抗氧化效果不一定好。因此,只有当喷丸层中不出现由形变诱发产生的马氏体磁性相或者磁性相含量很低时,喷丸层与基体的硬度差值才能作为定性地衡量抗氧化性能的依据(喷丸层与基体的硬度差值越大,钢管的抗氧化性能越好)^[11,23]。同时文献[24]研究认为,喷丸诱发的马氏体是 TP304H 能获得比 HR3C 更好的抗氧化性能的因素。因此喷丸过程中产生的磁性,喷丸层抗蒸汽氧化性能的影响机制,以及在喷丸过程中如何避免产生磁性相等问题,有待进一步研究。

2 喷丸奥氏体钢的使用

国外最先将喷丸的奥氏体钢管使用到机组上。1980 年 7 月开始运行的日本东京电力公司广野火力发电厂 2 号超临界锅炉过热器和再热器使用内壁喷丸的 SUS321H 钢管,在运行了 10 年(78 425 h)后,测得内壁氧化皮的厚度为 1~2 μm ,未喷丸钢管为 150~200 μm ^[25]。日本某电厂使用的内壁喷丸 SUS316H、321H 钢管在运行工况下服役 6 年后,喷丸管内壁的氧化膜厚度为未喷丸管的 5%左右^[26]。TP321H 在 538/566 $^{\circ}\text{C}$ 的运行工况下服役 10 年、593/593 $^{\circ}\text{C}$ 下服役 6 年后,喷丸管内壁的氧化膜非常薄^[27]。日本 NKK 公司于 1996 年首先在 Super304 钢管中进行内壁喷丸,发现抗蒸汽氧化性明显提高^[28]。

国内在 2003 年左右开始对奥氏体钢内壁喷丸提高抗蒸汽氧化性的理论和工艺进行了大量研究。随着理论和工艺研究的成熟,2006 年,批量的内壁喷丸奥氏体钢管投入到国产 600、660、1000 MW 的超(超)临界机组中使用,如华能玉环电厂、山东邹县电厂以及国华电力公司绥中电厂等锅炉的高温过热器和高温再热器均选用的是内壁喷丸处理的奥氏体钢管。使用最早的喷丸 S30432 管在国产 1000 MW 机组高温再热器上累计运行约有 80 000 h。国内学者对这些喷丸奥氏体钢管的使用情况进行了研究,杨首恩^[29-30]对 660 MW 超超临界机组高温再热器用喷丸 S30432 奥氏体钢在运行 72 000 h 后,进行试验研究,试验测得内壁氧化膜致密、连续、不易脱落,厚度小于 5 μm ,未喷丸的钢管氧化膜结构疏松、多孔、易脱落。岳增武^[31]研究了内壁喷丸的 TP304H 管运行 7474 h 后的氧化性能,得出喷丸管内壁氧化皮厚度为未喷丸处理管的 3%。李辛庚^[32]研究了内壁喷丸的 TP304H 管安装在 1000 t/h 锅炉的屏式再热器上运行 7552 h 后,喷丸管内壁氧化皮厚度为 100 μm ,是未喷丸管氧化皮壁厚的 1/4。苏猛业搜集了 24 台锅炉给水加

氧导致受热面氧化堵塞的数据,其中仅有一台 2006 年投产的超临界锅炉受热面未发生氧化,调查发现该厂基建期采用的 TP347H 受热面管是经过内壁喷丸处理的^[33]。从结果看来,内壁喷丸的奥氏体钢管在运行期内,喷丸层能稳定存在,形成抗蒸汽氧化膜,大大减小管子氧化皮的生成和剥落,避免了机组发生此类事故。

3 喷丸奥氏体钢蒸汽氧化理论研究现状

Fe-Cr 合金奥氏体耐热钢在高温高压蒸汽环境下发生氧化时,合金基体表面的 Cr 原子比 Fe 优先与 O 反应生成 Cr_2O_3 ,其次是 Fe 发生反应。国内外关于其氧化过程及氧化层结构的研究很多,目前得出的结论是:氧化层的结构取决于合金的原始 Cr 含量和临界 Cr 含量 $N_{\text{Cr}}^{\text{crit}}$ 的关系,当合金原始 Cr 含量大于临界 Cr 含量 $N_{\text{Cr}}^{\text{crit}}$ 时,基体外表面能形成一层连续、稳定的 Cr_2O_3 保护膜, Cr_2O_3 结构致密,能阻止基体内的 Cr 和 Fe 原子扩散到表层继续反应,仅有极少量的 Fe 原子能通过氧化膜扩散到外表面反应生成 Fe_3O_4 ,且依附在 Cr_2O_3 外表面生成的 Fe_3O_4 还会与其中的 Cr 反应,在 Cr_2O_3 和 Fe_3O_4 之间生成尖晶石化合物 $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$,抗氧化性高,其氧化层结构及示意图如表 2 所示。当合金原始 Cr 含量小于临界 Cr 含量 $N_{\text{Cr}}^{\text{crit}}$ 时,无法在表面形成一层连续、稳定的富 Cr 层,表面的 Fe 原子直接与蒸汽反应生成 Fe_3O_4 , Fe_3O_4 结构松散,基体内的 Fe 原子可以通过 Fe_3O_4 扩散到表面继续反应,使得氧化一直进行下去,同时生成的 Fe_3O_4 还会与扩散到表面的 Cr 和已生成的 Cr_2O_3 反应生成尖晶石化合物 $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$,抗氧化性低,其氧化层结构及示意图如表 2 所示^[34-36]。

奥氏体钢抗蒸汽氧化性高低取决于富 Cr 层的形成,而富 Cr 层能否形成与合金的临界 Cr 含量密切相关。临界 Cr 含量 $N_{\text{Cr}}^{\text{crit}}$ 由合金的原始 Cr 含量、晶粒尺寸和氧化温度共同决定。目前对于 Fe-Cr 奥氏体钢临界 Cr 含量的计算尚未有统一的结论^[37]。Otsuka^[37]通过试验和理论计算,得出了 Fe-Cr 粗晶和细晶奥氏体钢在 750 $^{\circ}\text{C}$ 以下发生氧化,表面能形成连续稳定的 Cr_2O_3 保护膜的临界 Cr 含量 $N_{\text{Cr}}^{\text{crit}}$ 为 25%。WAGNER^[38]通过建立氧化物的扩散模型,计算出 Fe-Cr 合金发生选择性氧化,形成致密保护膜 Cr_2O_3 的临界 Cr 含量为 15%,试验值 Cr 含量约为 25%。美国电力科学院研究报告^[39]得出,Fe-Cr 奥氏体钢临界 Cr 含量为 20%,当 $12\% < \text{Cr} < 20\%$ 时,氧化层中可能存在少量的 Cr_2O_3 ,但无法形成连续致密的保护膜;当 $\text{Cr} > 20\%$ 时,氧化层中能形成富 Cr 层。因此对于 18-8 型奥氏体钢,由于 Cr 含量小于 $N_{\text{Cr}}^{\text{crit}}$,氧化过程中不能在基体表面

表 2 不同 Cr 含量及喷丸奥氏体钢氧化层结构
Tab.2 Oxide layer structure of austenitic steel with different Cr contents after shot blasting

Matrix Cr content/%	Oxide layer structure (from matrix to outer layer)	Schematic diagram of oxide layer structure
$Cr\% < N_{Cr}^{crit}$	Cr_2O_3 , $(Fe,Cr)_3O_4$, (Fe_3O_4/Fe_2O_3)	
$Cr\% > N_{Cr}^{crit}$	Cr-rich layer(Cr_2O_3), $(Fe,Cr)_3O_4$, Fe_3O_4/Fe_2O_3	
Shot peening	Shot peening layer, Cr-rich layer(Cr_2O_3), $(Fe,Cr)_3O_4$, Fe_3O_4	

形成一层连续稳定的保护膜，所以抗蒸汽氧化性相对较弱；而 Cr 含量达到 25% 的新型奥氏体钢，蒸汽氧化过程中可以在基体表面形成一层富 Cr 保护膜，其具有相对较好的抗蒸汽氧化性。

喷丸奥氏体钢抗蒸汽氧化性提高的原理在于：在蒸汽氧化的过程中，由于喷丸层的存在，喷丸所产生的碎化晶粒晶界、滑移带和位错，为 Cr 原子从基体向表面扩散提供了更多的短路通道，加快了基体内 Cr 原子向表层扩散的速率，使基体中的 Cr 原子通过喷丸层及时扩散到表面，使表面的 Cr 含量达到 N_{Cr}^{crit} 以上。原本在基体表面不能形成富 Cr 层，喷丸后，在喷丸层表面生成了一层稳定致密的富 Cr 层，减小了基体进一步被氧化的速率，提高了材料的抗蒸汽氧化性，喷丸奥氏体钢的氧化层结构及示意图如表 2 所示。

4 喷丸奥氏体钢抗蒸汽氧化性能研究现状

日本住友^[40]对 TP321H、TP347H、喷丸 TP321H、喷丸 TP347H、TP347HFG 和 TP310HCbN 几种钢在 600~750 °C 的抗蒸汽氧化性进行了试验研究，得出在 600~700 °C 下，抗蒸汽氧化性能依次为 TP310HCbN≈喷丸 TP321H≈喷丸 TP347H>TP347HFG>TP347H>

TP321H，700~750 °C 时为 TP310HCbN>喷丸 TP347H>喷丸 TP321H。Nishiyama^[41]研究了 TP347H 和 TP347HFG 均喷完以后的抗蒸汽氧化性，得出：在 700 °C、2000 h 以内，两者的抗氧化性基本相同；4000 h 后，喷丸 TP347HFG 抗蒸汽氧化性好于喷丸 TP347H。

国内对奥氏体钢的抗蒸汽氧化性进行了大量系统地研究。李健、杨首恩等^[10,29]研究了喷丸 18-8 型奥氏体不锈钢管在 650 °C/27 MPa 下的抗蒸汽氧化性，得出不锈钢管经内壁喷丸处理后，抗蒸汽氧化性显著提高，内壁喷丸的 TP347H 钢抗蒸汽氧化性相当于 HR3C，且优于 TP347HFG，内壁喷丸的 S30432 抗蒸汽氧化性优于 HR3C 和 TP347HFG。赵慧传^[21]研究了喷丸 S30432 钢与未喷丸钢管的抗蒸汽氧化性，得出喷丸处理后的 S30432 氧化速率约比喷丸前降低一个数量级。王智春、马云海^[42-43]研究了喷丸处理的 S30432 在 650 °C 下的氧化增重随时间的关系，得出：氧化 500 h 后，氧化皮厚度为 0.5 μm，而未喷丸钢管为 13 μm；氧化 2000 h 后，氧化层厚度为未喷丸试样的 1/30，在外层生成了单层致密的富 Cr 氧化物，起到了抗蒸汽氧化的作用，同时也提高了抗氧化皮剥落的性能。综合各研究结果可以得出，在 600~750 °C 温度范围内，各奥氏体钢在不同温度下的抗蒸汽氧化性高低如图 3 所示：在 600~700 °C 时，喷丸 SUPER304

(S30432)>喷丸 TP347H≈喷丸 TP321H≈TP310HCbN (HR3C)>SUPER304≈TP347HFG>TP304≈TP347H>TP321H; 700~750℃时, TP310HCbN(HR3C)>喷丸 TP347H>喷丸 TP321H。

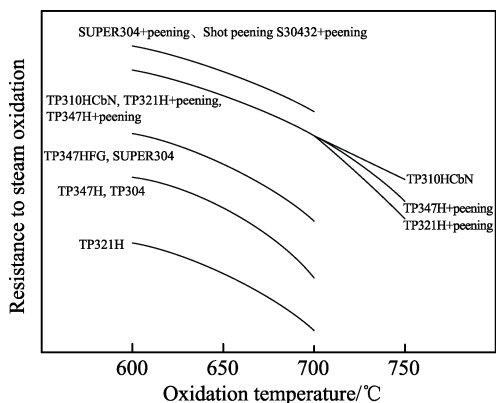


图3 奥氏体钢在不同温度下的抗蒸汽氧化性

Fig.3 Resistance to steam oxidation of austenitic steel on different temperature

国内外对于喷丸奥氏体钢抗蒸汽氧化性的研究结果一致: 喷丸奥氏体钢能显著提高抗蒸汽氧化性。内壁喷丸处理在不改变材料原本性能的基础上, 大大提高了抗蒸汽氧化性, 为机组设计材料的选择提供了新的依据, 如喷丸 Super304 抗蒸汽氧化性大于 HR3C, 同时 Super304 在 650℃与 700℃下的许用应力比 HR3C 高 9%与 15%^[44]。根据材料选择性能优先考虑, 在机组选择使用 HR3C 时, 可以考虑用喷丸 Super304 替换, 一方面可以降低成本, 另一方面也可以避免目前 HR3C 使用面临的时效脆化、高温强度等问题。这也为高参数机组材料设计选用提供了一个新的思路, 通过不断提高合金元素, 进而提高材料性能的同时, 也可以考虑在原有材料基础上, 通过一定的处理方法, 发掘材料性能的最大利用潜力。

研究和应用都证明了喷丸奥氏体钢的抗蒸汽氧化性效果良好, 而针对喷丸层在不同温度下的有效使用时间、喷丸奥氏体钢管的加工和焊接对喷丸效果的影响, 国内也有一些研究。赵慧传^[45]研究了 S30432 管喷丸后的弯曲、压扁、拉伸性能, 指出内壁喷丸处理不会降低管材的弯曲、压扁和拉伸性能。王彩侠^[46-47]在关于温度对奥氏体钢喷丸效果的影响研究中指出, 对于内壁喷丸 S30432 钢管, 当加热温度超过 750℃时, 喷丸变形层的微观组织会发生退化, 因此弯管加工或者焊后进行热处理时的温度不宜超过 730℃。然而此类问题的研究仍然较少, 喷丸奥氏体钢管的焊接接头及热影响区的性能、喷丸层的使用寿命等问题仍需进一步研究。

5 结论

喷丸处理在不改变奥氏体钢原本性能的基础上,

通过在材料表层形成微米级厚的喷丸层, 增加氧化过程的 Cr 原子扩散的通道和驱动力, 使得 Cr 原子能够扩散到喷丸层表面, 形成富 Cr 层, 进一步提高材料的抗蒸汽氧化性, 且工艺成本低, 很好地解决了现役奥氏体钢管服役过程中氧化皮生成和剥落的问题, 也为更高参数设计机组的新材料选取提供了方向和依据。

然而喷丸工艺目前主要应用在 18-8 系奥氏体钢上, 对于 9%~12%Cr 马氏体钢, 由于 Cr 含量更低, 喷丸是否能使基体的 Cr 充分扩散到表层, 在马氏体基体表面也形成一层保护层, 提高马氏体钢的抗蒸汽氧化性, 尚无明确的结论。这可以作为下一步的研究方向, 使得该工艺可以向 9%~12%Cr 钢推广。

参考文献:

- [1] 杨华春, 李健, 曾凡伟, 等. 高压锅炉管的发展及应用问题探讨[J]. 钢管, 2017, 46(5): 5-11.
YANG Hua-chun, LI Jian, ZENG Fan-wei, et al. Discussion on development and application of high pressure boiler steel pipe/tube[J]. Steel pipe, 2017, 46(5): 5-11.
- [2] 黄兴德, 周新雅, 游喆, 等. 超(超)临界锅炉高温受热面蒸汽氧化皮的生长与剥落特性[J]. 动力工程, 2009, 29(6): 602-608.
HUANG Xing-de, ZHOU Xin-ya, YOU Zhe, et al. Oxide scale growth and exfoliation behavior on high temperature heat-absorbing surface exposed to steam for supercritical (ultra-supercritical) boilers[J]. Journal of power engineering, 2009, 29(6): 602-608.
- [3] HUGHES A, DOOLEY B, PATERSON S. Oxide exfoliation of 347HFG in high temperature boilers[C]// 7th international conference and exhibition on operating pressure equipment. Sydney: [s. n.], 2003: 2-4.
- [4] WRIGHT J I, PATERSON S, DOOLEY R. Oxidation and exfoliation[C]// EPRI conference on advances in materials technology for fossil power plants. Florida: [s. n.], 2004: 370.
- [5] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
LI Tie-fan. High temperature oxidation and hot corrosion of metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [6] 李太江, 刘福广, 范长信, 等. 超超临界锅炉用新型奥氏体耐热钢 HR3C 的高温时效脆化研究[J]. 热加工工艺, 2010, 39(14): 43-46.
LI Tai-jiang, LIU Fu-guang, FAN Chang-xin, et al. Study on aging embrittlement of new type austenitic heat resistant steel HR3C used in USC boiler[J]. Material & heat treatment, 2010, 39(14): 43-46.
- [7] 殷尊, 蔡晖, 刘鸿国, 等. 新型耐热钢 HR3C 在超超临界机组高温服役 25 000 h 后的性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(29): 103-109.
YIN Zun, CAI Hui, LIU Hong-guo, et al. Performance on new heat-resistant steel HR3C in the ultra-supercritical units after service at high temperature for 25 000 hours[J]. Proceedings of the CSEE, 2011, 31(29): 103-109.

- [8] 贾建民, MELANIE Montgomery. 超(超)临界机组锅炉用不锈钢管表面冷作硬化处理对其抗蒸汽氧化性能的影响[J]. 热力发电, 2009, 38(6): 32-37.
JIA Jian-min, MELANIE Montgomery. Influence of cold work hardening surface of austenitic steel tubes used in ultrasupercritical boilers upon the tubes' steam oxidation behavior[J]. Thermal power generation, 2009, 38(6): 32-37.
- [9] 马云海, 郑开云, 林富生, 等. 表面加工状态对 Super430H 钢抗蒸汽氧化性能的影响[J]. 动力工程学报, 2013, 33(7): 572-580.
MA Yun-hai, ZHENG Kai-yun, LIN Fu-sheng, et al. Effect of surface treatment on steam oxidation resistance of steel super304H[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2013, 33(7): 572-580.
- [10] 李健, 马云海, 杨小川, 等. 锅炉用 TP347HFG 和内壁喷丸 TP347H 奥氏体耐热钢抗蒸汽氧化性能对比研究[J]. 发电设备, 2019, 33(1): 16-20.
LI Jian, MA Yun-hai, YANG Xiao-chuan, et al. Comparative investigation on steam oxidation resistance of TP347HFG and inner surface shot-peened TP347H austenitic heat resistant steel for boilers[J]. Power equipment, 2019, 33(1): 16-20.
- [11] 金用强. 喷丸对奥氏体不锈钢抗氧化性能的影响[J]. 锅炉技术, 2010, 41(3): 49-52.
JIN Yong-qiang. Effect of shot blasting on high temperature oxidation resistance of austenitic stainless steel[J]. Boiler technology, 2010, 41(3): 49-52.
- [12] 张智超. 冷变形对奥氏体耐热钢 TP347H 抗蒸汽氧化性能的影响[J]. 热加工工艺, 2019, 48(2): 61-64.
ZHANG Zhi-chao. Effect of cold working on steam oxidation resistance of austenitic heat resistant steel TP347H[J]. Material & heat treatment, 2019, 48(2): 61-64.
- [13] 傅敏, 李辛庚. 采用外壁喷涂与内壁喷丸方法提高锅炉高温受热面管抗高温腐蚀性能的试验[J]. 中国电力, 2005, 38(3): 54-57.
FU Min, LI Xin-geng. Investigations on outer thermal spraying and inner shot blasting on boiler tube to promote high-temperature corrosion resistance[J]. Electric power, 2005, 38(3): 54-57.
- [14] 王建泳, 张波, 金用强, 等. 奥氏体钢管内壁喷丸层特性及其对抗氧化性能的影响[J]. 锅炉技术, 2009, 40(2): 48-51.
WANG Jian-yong, ZHANG Bo, JIN Yong-qiang, et al. The characteristics of internal surface treated by shot blasting and its effects on high temperature oxidation of austenitic stainless steel tube[J]. Boiler technology, 2009, 40(2): 48-51.
- [15] 王彩侠, 贾建民, 赵慧传, 等. S30432 奥氏体钢管喷丸强化形变层组织和特性[J]. 中国电力, 2011, 44(8): 43-47.
WANG Cai-xia, JIA Jian-min, ZHAO Hui-chuan, et al. Structure and characteristics of shot-peened strengthening of internal surface of austenitic stainless steel S30432 tube[J]. Electric power, 2011, 44(8): 43-47.
- [16] 李世魁, 康龙基, 常小猛. 奥氏体不锈钢管内壁喷丸强化制造技术简述[J]. 锅炉制造, 2017(4): 40-43.
LI Shi-kui, KANG Long-ji, CHANG Xiao-meng. Brief description of strengthening manufacturing technology for inwall shot blasting of austenitic stainless steel tube[J]. Boiler manufacturing, 2017(4): 40-43.
- [17] 王伯文. S30432 奥氏体不锈钢锅炉管内喷丸工艺研究[J]. 山西冶金, 2018(4): 54-56.
WANG Bo-wen. Shot peening process of S30432 austenitic stainless steel boiler tubes[J]. Shanxi metallurgy, 2018(4): 54-56.
- [18] 王锐坤, 郑志军, 高岩. 表面喷丸工艺对 Super304H 奥氏体耐热钢组织与性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017, 48(4): 903-909.
WANG Rui-kun, ZHENG Zhi-jun, GAO Yan. Effect of surface shot peening on microstructure and properties of Super304H austenitic heat-resistant steels[J]. Journal of Central South University (science and technology), 2017, 48(4): 903-909.
- [19] 李荣斌, 王相虎, 尚海龙, 等. 复合喷丸工艺对 S30432 钢表面应力与组织的影响[J]. 材料热处理技术, 2012, 41(4): 148-152.
LI Rong-bin, WANG Xiang-hu, SHANG Hai-long, et al. Effect of composite shot peening on residual stress and microstructure of S30432 steel[J]. Material & heat treatment, 2012, 41(4): 148-152.
- [20] 贾建民, 王彩侠, 赵慧传, 等. 国产 S30432 喷丸管的喷丸形变层组织与硬度对比研究[J]. 电力建设, 2011, 32(4): 7-13.
JIA Jian-min, WANG Cai-xia, ZHAO Hui-chuan, et al. The comparison research on microstructure and hardness of the deformed metal layers of china-made shot blasted S30432 tubes[J]. Electric power construction, 2011, 32(4): 7-13.
- [21] 赵慧传, 唐丽英, 贾建民, 等. 喷丸处理对 S30432 锅炉管抗蒸汽氧化性能的影响[J]. 中国电力, 2014, 47(4): 9-13.
ZHAO Hui-chuan, TANG Li-ying, JIA Jian-min, et al. Influences of shot blasting on steam oxidation resistance of S30432 boiler tubes[J]. Electric power, 2014, 47(4): 9-13.
- [22] DL/T 1603—2016, 奥氏体不锈钢锅炉管内壁内壁喷丸层质量检验及验收技术条件[S].
DL/T 1603—2016, Specification for quality inspection and acceptance for shot-peening layer on the internal surface of austenitic stainless steel boiler tubes[S].
- [23] 张波, 亓安芳, 金用强, 等. 用硬度法检测奥氏体钢管内壁喷丸效果的试验研究和探讨[J]. 锅炉技术, 2012, 43(3): 52-56.
ZHANG Bo, QI An-fang, JIN Yong-qiang, et al. Research on hardness test method for effect of shot peening on internal surface of austenitic tubes[J]. Boiler technology, 2012, 43(3): 52-56.
- [24] WU Yue-zeng, FU Min. Effect of shot peening on the oxidation resistance of TP304H and HR3C steels in water vapor[J]. Oxidation of metals, 2012, 77(1-2): 17-26.
- [25] SUMIDA T, IKUNO T, OTSUKA N, et al. High temperature oxidation behavior of SUS321H and SUS347H boiler tubes in long-term exposure to superheated steam[J]. Nippon kinzokugakkaishi, 1995, 36(11): 1372-1378.

- [26] NKK 技术资料. 关于锅炉用不锈钢管的喷丸清理加工[R]. 北京: 日本钢管株式会社, 1996.
NKK technical information. Shot blasting of stainless steel tubes for boilers[R]. Beijing: NKK corporation, 1996.
- [27] MINAM Y, FUKUI T. Long term steam oxidation resistance of shot-blasted stainless steel tubing[C]// Proceedings of the 8th liege conference. Liege: [s. n.], 2006.
- [28] MINAM Y, TOOYAMA A, SEKI M, et al. Steam oxidation resistance of shot blasted stainless tubing after 10-years service[J]. NKK technical review, 1996, 75: 1-10.
- [29] 杨首恩, 杨华春, 刘盛波. 喷丸处理对 18-8 型奥氏体耐热钢抗蒸汽氧化性能的影响[J]. 发电设备, 2019, 33(3): 189-192.
YANG Shou-en, YANG Hua-chun, LIU Sheng-bo. Influence of shot peening on steam oxidation resistance of 18-8 type austenitic heat-resistant steels[J]. Power equipment, 2019, 33(3): 189-192.
- [30] 杨首恩, 杨华春. 国产 S30432 钢管长期服役后特性分析[J]. 发电设备, 2015, 29(1): 56-60.
YANG Shou-en, YANG Hua-chun. Analysis on properties of domestic S30432 steel tubes after long-term services[J]. Power equipment, 2015, 29(1): 56-60.
- [31] 岳增武, 李辛庚. 喷丸处理提高奥氏体耐热钢抗氧化性能的研究及应用[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(1): 157-162.
YUE Zeng-wu, LI Xin-geng. Research and application of shot peening on oxidation resistance of austenitic steels in steam[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2013, 34(1): 157-162.
- [32] 李辛庚, 何家文. 喷丸处理提高 TP304H 耐热钢锅炉管抗水蒸气氧化性能应用效果的观察[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(3): 171-174.
LI Xin-geng, HE Jia-wen. Observation on application effect of shot peening treatment to improve water vapor oxidation resistance of TP304H heat-resistant steel boiler tube[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2003, 23(3): 171-174.
- [33] 苏猛业, 金万里. 超超临界机组锅炉氧化皮监控及综合治理技术[J]. 电力建设, 2012, 33(11): 49-53.
SU Meng-ye, JIN Wan-li. Comprehensive treatment and monitoring of oxide scale for (Ultra) supercritical boiler[J]. Electric power construction, 2012, 33(11): 49-53.
- [34] 王志武, 龚雪婷, 王传慧. 不同 Cr 含量的 Fe-Cr 合金高温高压水蒸气氧化行为[J]. 材料保护, 2017, 50(5): 33-38.
WANG Zhi-wu, GONG Xue-ting, WANG Chuan-hui. Oxidation behavior of Fe-Cr alloy with different content of Cr in high-temperature and high-pressure vapor[J]. Materials protection, 2017, 50(5): 33-38.
- [35] WOOD G C. The oxidation of iron-chromium alloys and stainless steels at high temperatures[J]. Corrosion science, 1962, 2(3): 173-196.
- [36] MATTHEW B I. Steam oxidation of shot peened austenitic stainless steel[D]. Birmingham: School of Metallurgy and Materials the University of Birmingham, 2017.
- [37] OTSUKA N, SHIDA Y, FUJIKAWA H. Internal-external transition for the oxidation of Fe-Cr-Ni austenitic stainless steels in steam[J]. Oxidation of metals, 1989, 32(1-2): 13-45.
- [38] WAGNER C. Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloy[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1952, 99(10): 369-380.
- [39] WRIGHT I G, TORTORELLI P F. Program on technology innovation: oxide growth and exfoliation on alloys exposed to steam[R]. California: EPRI, 2007.
- [40] YOSHIZAWA M. Steam oxidation and hot corrosion test results of Sumitomo stainless boiler tube[R]. Amagasaki: Sumitomo metal industries, 2011.
- [41] NISHIYAMA Y, ISEDA A, YOSHIZAWA M. Effect of grain size on steam oxidation for shot-peened stainless[C]// Proceedings of sixth international conference on advances in materials technology for fossil power plants. New Mexico: EPRI, 2010.
- [42] 王智春, 蔡文河, 韩哲文, 等. 喷丸处理对 S30432 钢 650 °C 蒸汽氧化行为的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(2): 42-47.
WANG Zhi-chun, CAI Wen-he, HAN Zhe-wen, et al. Effects of shot peening on oxidation behavior of S30432 steel in steam at 650 °C[J]. Surface technology, 2018, 47(2): 42-47.
- [43] 马云海. 喷丸处理对 Super304H 钢抗蒸汽氧化性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(3): 245-252.
MA Yun-hai. Effect of shot peening on oxidation resistance of super304H steel in supercritical steam[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019, 39(3): 245-252.
- [44] ISED A, OKADA H, SEMBA H, et al. Long term creep properties and microstructure of SUPER304H, TP347HFG and HR3C for USC boilers[J]. Energy materials, 2007, 2(4): 199-206.
- [45] 赵慧传, 王彩侠, 贾建民, 等. 变形对奥氏体不锈钢管喷丸效果的影响[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(20): 126-130.
ZHAO Hui-chuan, WANG Cai-xia, JIA Jian-min, et al. Influences of deformation on shot blasting effect of austenite stainless steel tubes[J]. Proceedings of the CSEE, 2012, 32(20): 126-130.
- [46] 王彩侠, 贾建民, 赵慧传, 等. 加热温度对奥氏体不锈钢管内壁喷丸处理效果的影响[J]. 热力发电, 2011, 40(12): 87-91.
WANG Cai-xia, JIA Jian-min, ZHAO Hui-chuan, et al. Influence of heating temperature upon shot-blasting treatment on internal surface of austenitic stainless steel tubes[J]. Thermal power generation, 2011, 40(12): 87-91.
- [47] 刘立民, 王硕, 孙嘉欣, 等. 加热温度对 S30432 奥氏体不锈钢管内壁喷丸层的影响[J]. 金属热处理, 2018, 43(1): 227-230.
LIU Li-min, WANG Shuo, SUN Jia-xin, et al. Effect of heating temperature on shot blasting layer of S30432 austenite stainless steel tube[J]. Heat treatment of metals, 2018, 43(1): 227-230.