

热处理工艺对锅炉低合金钢耐水质腐蚀性能的影响

杨 策

北京市西城区特种设备检测所 北京 100000

摘 要: 锅炉低合金钢在复杂的水质工况下发生腐蚀的问题直接关系到机组的运行安全和使用寿命, 热处理工艺通过对钢材微观组织、析出相以及内应力等的影响来明显改善钢材的耐水质腐蚀性。本文系统地研究了正火、回火、调质、固溶等典型的热处理工艺对于锅炉低合金钢显微结构的调节作用, 主要阐述了各个工艺通过改变晶粒大小、控制第二相的析出、消除内应力来提高耐蚀性所起的作用, 并且分析了不同的热处理参数对腐蚀防护效果的影响规律。经过研究发现, 合理的选择热处理工艺可以改善钢材表面和内部的结构, 提高它在水质环境里钝化的性能以及防腐蚀产物的稳定性。最后对现有的研究进展做一个总结, 并且对未来热处理工艺的精确调节和耐蚀性提高的方向做一展望, 给锅炉低合金钢安全服役提供理论依据。

关键词: 热处理工艺; 锅炉低合金钢; 水质腐蚀; 耐蚀性能; 微观结构

引言

锅炉是能源转化、化工生产领域的重要关键设备, 它的工作环境复杂而苛刻, 在炉内的低合金钢构件要经受高温、高压和复杂的水质共同作用产生的腐蚀, 因而其发生腐蚀的现象非常频繁。水质中含有的氧、氯离子等腐蚀性的介质容易和钢材发生反应, 产生疏松易剥落的腐蚀产物, 使构件壁厚变薄, 力学性能下降, 严重时会造成泄露、爆炸等重大的事故, 造成巨大的经济损失并危及到人们的生命安全。锅炉的低合金钢由于其力学性能好而且价格低廉, 被广泛地用作受热面、集箱等重要的部件, 但是它的原生状态的耐水质腐蚀性不能满足长期的服役要求。热处理工艺可以改变金属材料的微观结构和性能, 通过改变晶粒的形态、控制析出相的分布、消除内应力等方式来提高耐蚀性。近几年来, 国内外学者对两者之间的关系进行了大量的研究, 明确工艺参数和耐蚀性之间存在内在联系。本文系统地综述了不同的热处理工艺对于锅炉低合金钢耐水质腐蚀性能的影响机理, 深入研究微观结构和耐蚀性能之间的关系, 给改善工艺方案、提高钢材服役可靠性提供理论依据, 对保证锅炉设备长期安全稳定运行有重要的现实意义。

一、锅炉低合金钢水质腐蚀机理概述

锅炉的低合金钢在水质环境里会形成多种腐蚀类型,

主要有均匀腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀开裂等, 其腐蚀过程本质上就是金属在电解质溶液中进行的电化学反应。在高温高压水质环境下, 钢材表面的铁原子失去电子而变为 Fe^{2+} 进入溶液中, 在钢基体上电子就通过钢材传给阴极区, 和水中的氧化性物质进行还原反应, 最后生成 $Fe(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$ 等腐蚀产物。如果腐蚀产物形成的膜层稀薄、不紧密, 不能有效地阻隔腐蚀性介质同钢材基体的接触, 腐蚀就会继续下去; 相反, 如果形成致密、稳定的钝化膜, 则可以大大减缓腐蚀反应的进行^[1]。

锅炉水中的主要腐蚀性因素对于腐蚀过程起着明显加快的作用。氯离子有很强的穿透性, 容易吸附在钢材表面钝化膜的缺陷处, 破坏膜的完整性和稳定性, 引起点蚀; 氧的存在会使阴极还原反应加快, 提高腐蚀速度; 高温高压环境使离子活性和扩散能力增大, 从而加快腐蚀的速度。低合金钢中加入的合金元素可以参与钝化膜的形成、改善腐蚀产物的结构来提高耐蚀性, 但是原生钢材的微观结构存在着晶粒不均匀、内应力大、第二相析出杂乱等缺陷, 限制了合金元素作用的发挥。因此, 通过热处理工艺来控制微观结构, 是提高锅炉低合金钢耐水质腐蚀性的重要途径。

二、典型热处理工艺对锅炉低合金钢耐水质腐蚀性能的影响机理

(一) 正火工艺: 优化晶粒结构, 增强钝化能力

正火工艺就是把锅炉低合金钢加热到 Ac_3 或者 A_{cm} 以上 $30 \sim 50^\circ C$, 保温一段时间后在空气中冷却的热处

作者简介: 杨策 (1986.08-), 女, 汉, 河北, 硕士研究生, 初级职称, 研究方向: 锅炉水质检验。

理方法，它的主要作用就是改善钢材的晶粒结构，为提高耐水质腐蚀性能打下基础。原生低合金钢在轧制等热加工时容易产生晶粒大小不均匀、取向杂乱的组织，有较多晶界缺陷。晶界是原子扩散的快速通道，在水质腐蚀环境中，晶界处原子活性较高，更容易发生氧化溶解，成为腐蚀优先发生的区域，使钢材整体耐蚀性降低^[2]。

经过正火工艺加热保温，钢材内部原子得到足够的能量，原来的粗大、不均的晶粒发生重结晶，形成细小、均匀的等轴晶粒。细小均匀的晶粒结构有较多的晶界，一方面可以增大原子扩散阻力，减慢腐蚀介质向钢材内部渗透的速度，另一方面大量的晶界可以促进合金元素的均匀分布，给钝化膜的形成提供足够的物质基础。正火时钢材内部的过饱和固溶体可以完全分解，析出细小的碳化物相，这些碳化物相不容易在晶界上聚集，从而防止了晶界腐蚀的发生。另外正火的冷却速度适中，在一定程度上可以消除钢材在热加工过程中产生出来的残余应力，减小应力腐蚀开裂的可能性。所以正火工艺可以细化晶粒、均匀组织、改善合金元素分布，提高钢材表面钝化膜的致密性和稳定性，进而提高其耐水质腐蚀的能力。

（二）回火工艺：消除内应力，改善第二相析出

回火工艺一般在淬火之后进行，把淬火后的低合金钢加热到 A_{c1} 以下的温度，保温一段时间后再缓慢冷却，主要的作用就是消除淬火过程中的残余内应力，改善第二相的析出状况，进而提高耐蚀性。淬火后低合金钢虽然有较高的硬度和强度，但是内部还存有大量的残余奥氏体和残余内应力，这些内应力会造成钢材表面钝化膜出现微裂纹，腐蚀性介质很容易透过裂纹渗入到基体中去，从而引起局部腐蚀。同时淬火时析出的第二相颗粒粗大、分布不均，容易成为腐蚀活性位点。

回火时钢材内部原子的热运动变强，残余奥氏体会渐渐转变为稳定的珠光体、索氏体等组织，残余内应力被解除，可以减小钝化膜内部应力裂纹的数量，改善膜层的完整性与稳定性。同时回火温度的精确控制可以实现第二相的再析出和球化，使原先粗大的、不规则的碳化物变成细小、均匀分布的球状碳化物。球状碳化物和基体结合得非常紧密，既不会破坏钝化膜的连续性，又可以利用钉扎的作用来加强钝化膜的附着力，阻止腐蚀介质的扩散。另外回火工艺可以进一步均匀钢材的化学成分和微观结构，减小组织不均匀性所造成的腐蚀差别，使钢材在水质环境里形成更均匀、致密的腐蚀产物膜，明显提高其耐均匀腐蚀和局部腐蚀的能力。不同的回火

温度对于耐蚀性影响较大，低温回火主要是消除内应力，对第二相的影响较小；中温回火可以实现第二相的优化析出，是提高耐蚀性能的适宜温度区间；高温回火会使得晶粒长大，从而降低耐蚀性^[3]。

（三）调质工艺：协同优化强韧性与耐蚀性

调质工艺就是淬火和高温回火相结合的复合热处理工艺，利用淬火强化和高温回火韧化的协同作用，使锅炉低合金钢达到良好的综合力学性能，并且明显提高其耐水质腐蚀性。锅炉低合金钢构件要承受腐蚀以及载荷的作用，单靠正火或者回火工艺不能达到两者兼得的目的，调质工艺可以准确控制热处理参数，使微观结构得到最佳的配置^[4]。

调质工艺中，淬火阶段使低合金钢得到马氏体组织，虽然提高了钢材的硬度，但是也带来很大的残余内应力，在随后的高温回火过程中，马氏体组织转变成细小、均匀的索氏体组织，既消除残余内应力又使碳化物均匀地弥散到基体中。索氏体组织有良好的强韧性能，可以防止构件在服役过程中由于力学载荷和腐蚀作用的共同作用而失效，并且均匀分布的碳化物颗粒可以提高钢材表面的钝化性，促进致密钝化膜的生成。另外，调质处理可以使得低合金钢中的合金元素充分地溶解和析出，在此过程中合金元素会参与到钝化膜的形成当中，从而提高膜层的化学稳定性，并且增强膜层对于氯离子等腐蚀性介质的抵抗能力。研究表明，经过调质处理的锅炉低合金钢，其表面钝化膜的厚度更加均匀、致密，腐蚀产物膜的附着力也更好，在高温高压水质环境里可以长时间保持完整，从而大大提高了钢材的耐蚀寿命。

（四）固溶处理：提升合金元素固溶度，强化钝化膜

固溶处理就是将低合金钢加热到高温单相区（一般为奥氏体区），保温一定的时间使第二相充分溶解，然后快速冷却，得到过饱和固溶体的热处理工艺。该工艺是提高合金元素在基体中固溶度，加强钝化膜的防护能力，从而提高锅炉低合金钢耐水质腐蚀性的一种工艺。锅炉低合金钢中加入的Cr、Ni、Mo等合金元素是提高耐蚀性的重要因素，但是在原生状态下容易和碳结合成碳化物，使得固溶态合金元素的含量降低，不能充分发挥出对钝化膜的强化作用。

固溶处理高温加热过程中可以使钢材内部的碳化物等第二相充分溶解，合金元素均匀地分布在奥氏体基体上；快速冷却可以抑制合金元素的析出，得到过饱和固溶体。过饱和固溶体中的大量固溶态合金元素可以明显提高钢材的钝化能力，在水质环境中，Cr、Mo等元素容

易在表面形成 Cr_2O_3 、 MoO_3 等致密的氧化物膜,这些膜层有很好的化学稳定性,能有效地阻止腐蚀性介质同钢材基体接触,抑制腐蚀反应的发生。同时固溶处理可以消除钢材内部的偏析现象,使化学成分、微观结构更均匀,减少腐蚀活性位点的数量,抑制局部腐蚀的发生及蔓延。对含有Nb、Ti等微合金元素的锅炉低合金钢来说,固溶处理还可以使微合金元素充分地固溶于奥氏体中,在服役期间通过时效析出细小的碳氮化物,进一步提高基体和钝化膜的强度,从而改善耐蚀性。但是需要指出的是,固溶处理的加热温度和冷却速度要精确控制,过高温度容易造成晶粒粗大,过快的冷却速度会造成较大的残余内应力,反而会降低耐蚀性。

(五) 其他热处理工艺的辅助优化作用

除了上述典型的热处理工艺之外,退火、时效处理等也可以用调节微观结构来改善锅炉低合金钢的耐水质腐蚀性。退火工艺是缓慢加热和冷却来最大程度上消除钢材内部残余内应力、细化晶粒、改善组织均匀性的一种方法,特别适合于缓解热加工后钢材的应力腐蚀倾向。时效处理主要是对经过固溶处理过的钢材进行低温保温,使过饱和固溶体中的合金元素缓慢析出,形成细小的第二相颗粒,颗粒可以钉扎位错、强化基体,提高钝化膜的稳定性。另外,复合热处理工艺(正火加回火、固溶加时效等)可以改善耐蚀性。正火处理之后再做低温回火,可以在细化晶粒的同时去除内应力,使钢材具备更好的耐蚀性;固溶处理后再做时效处理,可以达到合金元素精确析出的目的,兼顾力学性能和耐蚀性能。不同的热处理工艺组合要根据锅炉低合金钢成分和服役水质工况来设计,从而达到提高耐蚀性最大化的目的。

三、热处理工艺参数对耐蚀性能的调控规律

热处理工艺参数的精确控制是达到锅炉低合金钢耐蚀性改善的目的,不同的参数通过影响微观结构的变化过程来决定钢材的耐蚀性。加热温度是调节晶粒尺寸和第二相溶解的重要参数,正火工艺中温度过高会导致晶粒变粗,降低耐蚀性,温度过低则不能达到充分的重结晶,不能改善组织。固溶处理时温度要到达单相区,使第二相充分溶解,但是温度过高则会引起晶粒长大和氧化脱碳,反而会降低耐蚀性。

保温时间主要影响合金元素的扩散和第二相的溶解、析出的充分性。保温时间不够会导致原子扩散不充分,

第二相不能完全溶解或者均匀析出,微观结构仍然存在不均匀性,耐蚀性能提高不大;保温时间过长会造成晶粒粗大,增加氧化脱碳的风险,而且会降低生产效率。冷却速度通过调节组织转变类型和内应力状态来控制耐蚀性,快速冷却可以得到马氏体等亚稳态组织,为后续的回火工艺优化打下基础,但是过快冷却容易造成较大的残余内应力;缓慢冷却可以消除内应力,但是会导致组织粗大,需要根据工艺要求选择合适的冷却速度。

结语

热处理工艺通过对锅炉低合金钢微观结构的调节来从根本上提高它的耐水质腐蚀性能,不同的热处理工艺由于各自不同的作用机理而达到提高耐蚀性的目的:正火可以细化晶粒来改善钝化的基础,回火可以消除内应力来改善第二相的析出,调质可以协同优化强韧性与耐蚀性,固溶处理可以提高合金元素固溶度来强化钝化膜。工艺参数的精确调节是保证耐蚀性改善的重要环节,要根据钢材成分和服役水质工况来开展设计。已有研究已经确定了典型热处理工艺和耐蚀性能的关系,但是还存在着工艺调控精度不够、复杂水质工况下工艺适配性不高的问题。未来的研究要集中于精准热处理技术的开发,用计算机模拟技术来实现工艺参数的数字化设计;加强合金元素和热处理工艺的协同优化,开发出具有优良力学性能和耐腐蚀性能的新一代低合金钢;探究极端水质工况下热处理工艺的适应性机制,提高钢材的服役可靠性,给锅炉设备的长期安全稳定运行赋予更好的技术支持。

参考文献

- [1] 刘宇航, 荣莉, 黄晖, 等. 锻造工艺及热处理对含Er7050铝合金组织与力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2026, 55(02): 517-527.
- [2] 杨权, 赵中赫, 赵辉, 等. 游离酸度对电站锅炉用低合金钢磷化膜性能的影响[J]. 黑龙江电力, 2022, 44(01): 79-82.
- [3] 郭志文, 张行刚, 姜海龙, 等. P22高压锅炉管热处理工艺优化研究[J]. 包钢科技, 2021, 47(03): 49-53.
- [4] 李进荣, 龙金花, 陆超. 15CrMoG大口径高压锅炉管热处理工艺实践[J]. 现代冶金, 2020, 48(04): 32-33.