

喷丸处理对 S30432 钢 650 °C 蒸汽氧化行为的影响

王智春¹, 蔡文河², 韩哲文¹, 王建国¹, 董树青², 蒋楠¹

(1. 华北电力科学研究院有限责任公司, 北京 100045;

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: 目的 提高 S30432 钢的抗蒸汽氧化性能。方法 对 S30432 钢管进行内表面喷丸处理。在蒸汽氧化实验平台上, 对喷丸和未喷丸的 S30432 钢管进行蒸汽氧化实验, 对比研究了其在 650 °C 水蒸汽中的氧化行为。用分析天平测量了试样的增重变化, 通过扫描电镜观察了氧化皮表层形貌和氧化层显微结构。结果 未喷丸的 S30432 钢管氧化增重呈抛物线规律, 而喷丸后的试样具有完全抗氧化性。未喷丸 S30432 钢试样表面生成富 Fe 氧化物, 在 200 h 左右发生失稳氧化, 氧化皮快速增厚, 500 h 时氧化皮厚度达到 13 μm。喷丸处理后, 氧化皮富 Cr 且很薄, 约 0.5 μm, 具有良好的保护性。结论 喷丸处理能够显著地提高 S30432 钢的抗蒸汽氧化性能, 通过抑制失稳氧化的发生, 使表面快速生成完整的富 Cr 氧化皮。

关键词: S30432 钢; 蒸汽氧化; 喷丸; 氧化皮; 氧化机制

中图分类号: TG174.43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)02-0042-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.02.008

Effects of Shot Peening on Oxidation Behavior of S30432 Steel in Steam at 650 °C

WANG Zhi-chun¹, CAI Wen-he², HAN Zhe-wen¹, WANG Jian-guo¹, DONG Shu-qing², JIANG Nan¹

(1. North China Electric Power Research Institute Co. Ltd, Beijing 100045, China;

2. China Datang Corporation Science and Technological Research Institute Thermal Power Technology Research Institute, Beijing 100040, China)

ABSTRACT: The work aims to improve steam oxidation resistance of S30432 steel. Surface shot peening was applied to inside surface of S30432 steel. Steam oxidation experiment was performed to shot-peened and untreated S30432 steel tubes steam oxidation experimental platform, and oxidation behavior of two samples was comparatively studied at 650 °C in steam. Weight gain changes of the samples were measured with analytical balance. Surface morphology and microstructure of oxide scale were observed with scanning electron microscope. The untreated S30432 steel exhibited parabolic oxidation kinetics while the treated S30432 steel exhibited complete oxidation resistance. Fe-riched oxide formed on the surface of the untreated S30432 sample, and the scale thickened quickly due to instability oxidation after nearly 200 h and was 13 μm after 500 h. The treated sample had very thin (about 0.5 μm thick) Cr-enriched scale which exhibited good protective effects. Shot peening treatment can significantly improve steam oxidation resistance of S30432 steel, and generate complete Cr-enriched scale on the surface rapidly by

收稿日期: 2017-09-29; 修订日期: 2017-10-31

Received: 2017-09-29; Revised: 2017-10-31

基金项目: 华北电力科学研究院有限责任公司自有资金科技项目 (KJZ15013)

Fund: North China Electric Power Research Institute Co. Ltd Own Funds Science and Technology Projects (KJZ15013)

作者简介: 王智春 (1982—), 女, 高级工程师, 主要研究方向为失效分析和表面工程。

Biography: WANG Zhi-chun (1982—), Male, Senior engineer, Research focus: failure analysis and remanufacturing engineering.

inhibiting instability oxidation.

KEY WORDS: S30432 steel; steam oxidation; shot peening; oxide scale; oxidation mechanism

超超临界发电技术是近 20 年来国际上的研究热点,也是我国实施节能减排、推行能源综合利用和环保政策的一条重要途径^[1-4],目前中国已经建成数个温度参数为 620 °C 的超超临界火电机组电站。提高电站的运行效率,最有效的方法是提高蒸汽参数,蒸汽参数包括温度和压力。而蒸汽参数的提高使得材料的选择更加苛刻,其中材料的抗氧化性能是十分重要的选择参数^[5,6]。18-8 系列奥氏体不锈钢较马氏体钢有更好的抗氧化性,这表现为同等蒸汽参数下,其氧化增重较低和氧化层厚度较薄。但是未经特殊处理的奥氏体材料在实际应用时会引发氧化皮堵塞管道、爆管和固体颗粒冲蚀等问题,严重影响了电厂的运行效率和安全生产。这是由于奥氏体钢的氧化皮与基体之间的结合力较弱,即便氧化皮较薄,但仍易剥落。因而在实践中希望进一步提高其抗氧化性^[7]。

喷丸处理是目前广泛应用的一种提高奥氏体钢抗氧化性能的方法^[8-12]。本文以 S30432 奥氏体不锈钢为研究对象,考察了喷丸处理后,该材料在 650 °C 高温蒸汽中的氧化行为,从而分析了喷丸处理效果及其提升抗氧化性的机制。

1 实验材料和方法

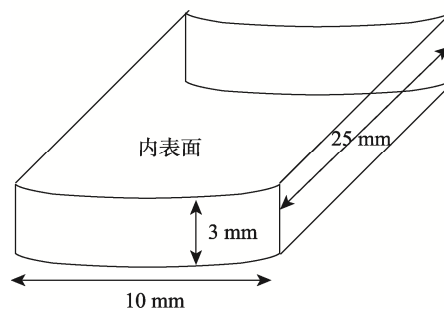
实验原材料为 S30432 成品管,钢管尺寸分别为 D45×3 (1[#]) 和 D50×3 (2[#]),外观形貌如图 1a 所示,其中 1[#]试样为普通表面状态,2[#]试样的内表面经过喷丸处理。实验试样直接从管材上切取加工(试样示意图见图 1b),为 10 mm×25 mm 的瓦片状,保留钢管的内外表面,侧面机械磨光。实验前使用丙酮对试样进行超声波清洗,约 10 min,清洗后吹干,在精度为 0.1 mg 的电子分析天平上称量,待用。

蒸汽氧化实验在高温蒸汽氧化实验平台上完成,试样放置于半封闭的管式炉中,允许高温水蒸汽流过。水蒸汽由除氧后的去离子水产生,先在预热炉中加热至 450 °C,而后在管式炉中加热至 650 °C,再与试样接触,完成蒸汽氧化过程。平台内蒸汽压力小于 0.5 kPa,流速由流量计控制。实验前后,实验系统均采用 Ar 气吹洗,以减小空气中氧的影响。实验为循环氧化实验,即试样经过一定时间的氧化后冷却,取出称量,而后重新放入实验平台进行氧化,循环周期为 100 h。

氧化实验完成后,待实验平台温度低于 300 °C,取出试样并称量。氧化皮表层形貌直接在 S4300 扫描电镜下观察。观察氧化皮截面时,将试样用电木粉镶



a 原材料宏观形貌



b 实验试样示意图

图 1 样品图

Fig.1 Samples: a) macro morphology, b) schematic diagram of experimental sample

嵌,用 150[#]、320[#]、600[#]和 1000[#]砂纸逐级打磨抛光,最后在扫描电镜下观察。

2 结果与讨论

2.1 增重动力学

图 2 为试样氧化后质量变化与曝露时间的关系。1[#]试样氧化后,随着氧化时间的延长,质量不断增加。2[#]试样在 200 h 以后,在天平允许的误差范围内,基本可以认为质量变化很小或无变化,属于完全抗氧化。两种试样表面均无氧化皮剥落。采用幂函数 $\Delta W=0.24 \times t^{0.5}$ 对 1[#]试样的增重-时间关系进行拟合可知,整体上,1[#]试样的增重符合抛物线理论。

瓦片状试样有内表面、外表面和机械磨光表面。表面状态不同,氧化腐蚀程度不同,增重规律也各有表现,因而无法准确地计算各表面的单位面积增重。尽管如此,增重结果明显地表明了经过喷丸处理,材料的抗氧化性有了明显的提升。

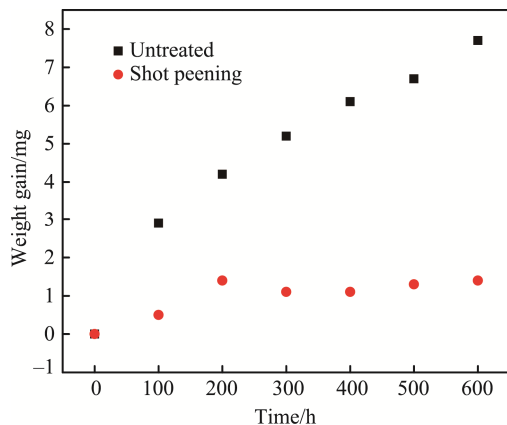


图2 增重与曝露时间的关系

Fig.2 Relationship between weight gain and exposure time

2.2 表面形貌

图3为两种试样氧化100、300、500 h后的表面形貌。图4和图5分别为两种材料不同位置的EDS

结果。整体来看, 1[#]试样表面形成的氧化物颗粒尺寸较大, 呈规则多面体的晶体特征结构, 而 2[#]试样表面为片层状氧化物, 扁平细小。综合图3和图4分析可知, 1[#]试样早期有2种氧化物。一种是尺寸较大、较突出的氧化物, 除了主要含有 Fe 和 O 两种元素之外, 还含有少量的 Cr、Mn, 根据形貌及元素信息判断, 该类氧化物为 Fe_3O_4 。另一种是尺寸较小、厚度较薄的富 Cr 氧化物, 根据形貌和元素比例判断, 为 $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ 的尖晶石结构。图5的能谱结果显示, 2[#]试样的表层 Cr 质量百分数达到 44%, 且有明显的 Mn 富集, 根据形貌和元素判断, 其由 Cr_2O_3 和 $(\text{Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_4$ 尖晶石结构组成。

对于 1[#]试样, 氧化 100 h 后的表面氧化物颗粒尺寸较小, 不足 $2\ \mu\text{m}$, 呈四面体或八面体结构。随着氧化时间的延长, 氧化物颗粒的晶体外形特征逐渐弱化, 颗粒尺寸有所增加。氧化到 500 h 时, 晶体切面特征基本消失。对于 2[#]试样, 其表面形貌变化不明显,

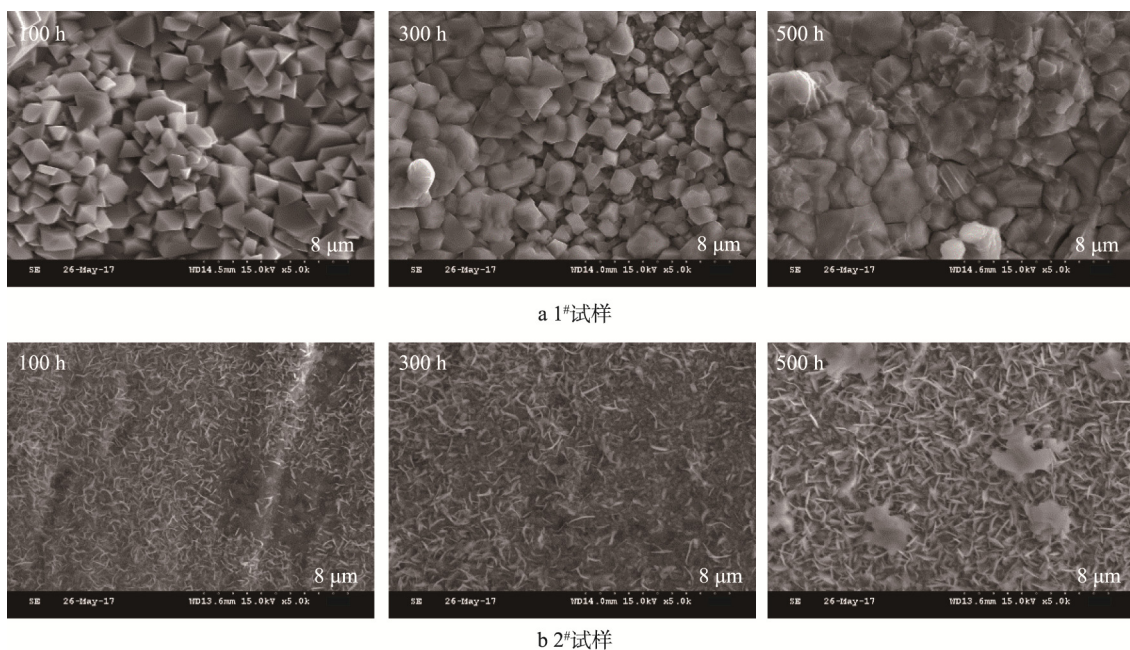
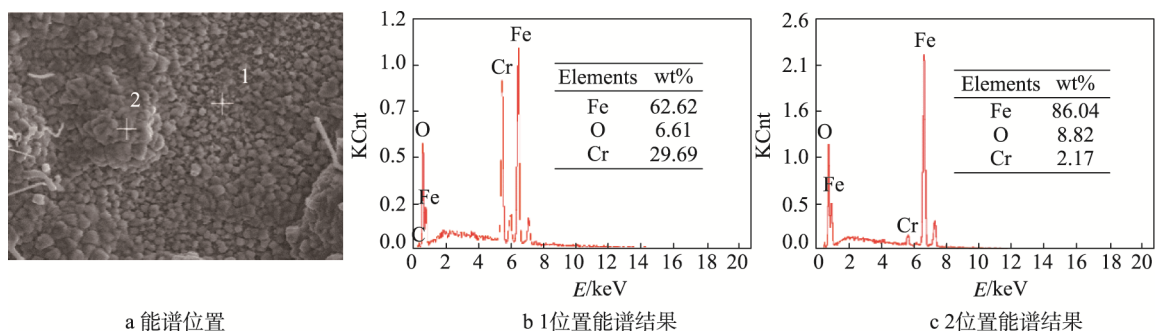
a 1[#]试样b 2[#]试样

图3 试样氧化表面形貌

Fig.3 Surface morphology of surface oxide

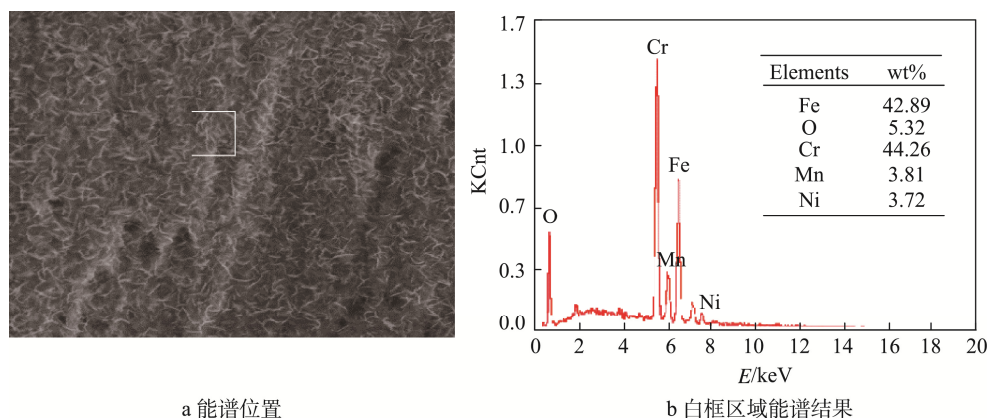


a 能谱位置

b 1位置能谱结果

c 2位置能谱结果

图4 1[#]试样 100 h 能谱位置及结果Fig.4 Energy spectrum position (a) and results (b) (c) of sample 1[#] after 100 h

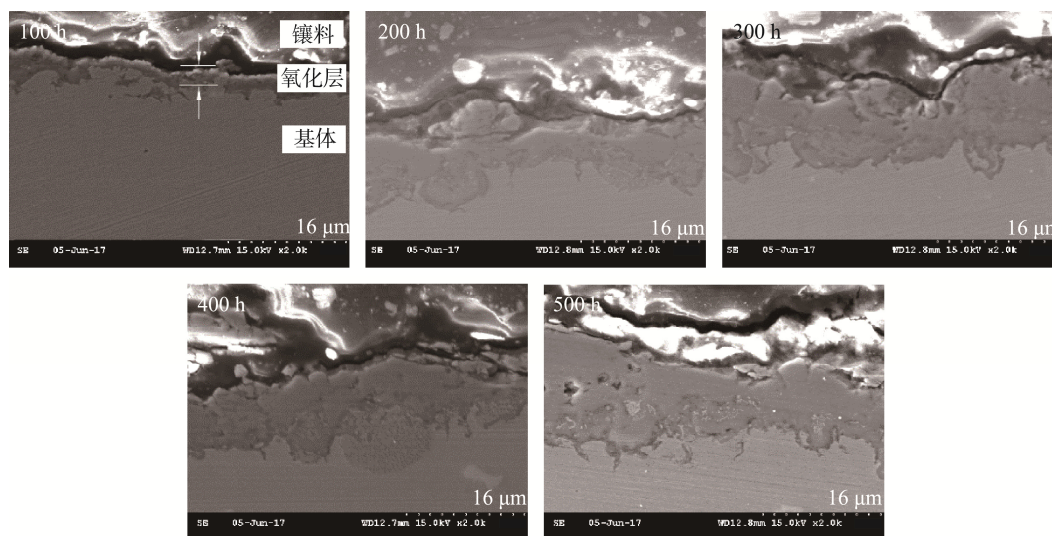
图 5 2[#]试样 100 h 能谱位置及结果Fig.5 Energy spectrum position (a) and results (b) of sample 2[#] after 100 h

均由深灰色基体和片状氧化物组成。氧化 500 h 后，片状氧化物的覆盖比例明显增加。

2.3 截面形貌

图 6 为 1[#]试样氧化皮的截面形貌。整体来看，氧化层随着暴露时间的延长而增厚，这与增重结果基本

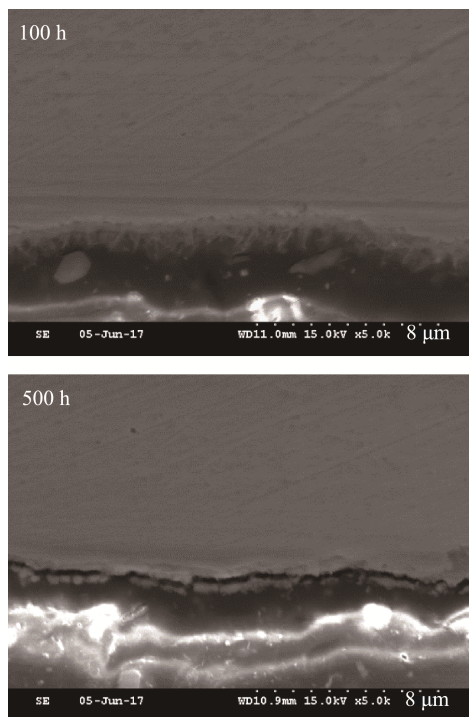
吻合。氧化 100 h 时，厚度较薄，约为 2 μm；氧化 200 h 时，氧化皮厚度迅速增加到 5 μm；随后氧化皮厚度稳步增加，到 500 h 时，氧化皮厚度约为 9~13 μm。尽管氧化皮增厚现象与试样增重行为吻合，但实际上二者规律有明显的不同。

图 6 1[#]试样氧化皮的截面形貌Fig.6 Cross-sectional morphology of oxide scale on sample 1[#]

按照氧化的抛物线规律，氧化早期增重和增厚较显著，而后由于形成的氧化层具有一定的保护性，氧化过程将会受到抑制，氧化速度减慢。也就是说第 1 个 100 h 增厚 2 μm，那么第 2 个 100 h 氧化皮增厚应该小于 2 μm。但对于 S30432 钢，早期（100 h 以内）的氧化速度显然较慢，但在 200 h 内氧化速度却比较快。笔者认为这是由于试样在初期形成了富铬保护层，因而氧化速度受到抑制。正如图 4a 所示，氧化 100 h 后的表面，局部有富铬的氧化皮，但随着时间的延长，这种氧化皮逐渐被破坏，进而被富 Fe 的 Fe₃O₄ 型氧化物所取代，由于 Fe₃O₄ 的保护性较差，氧化皮快速增厚，这一过程即失稳氧化（breakaway

oxidation）。因此出现了“早期氧化很慢，其后快速氧化，而后又氧化较慢”的氧化皮增厚规律。可见，1[#]试样的抗氧化性较差，主要是由于发生了失稳氧化，即富铬层为富铁层所取代，并且从本文的实验结果来看，失稳氧化发生在 100~200 h 之间。

图 7 为 2[#]试样氧化不同时间后的氧化皮截面形貌。由图可见，经内表面喷丸处理后生成的氧化皮极薄。图 7a 显示，氧化 100 h 后，氧化表层为枝晶状氧化物，与表面形貌相符，其厚度小于 1.5 μm。而完整的氧化层则更薄，小于 0.5 μm。氧化 500 h 后，枝晶形态的氧化物比例大大减少，其氧化层厚度仍很薄。

图7 2[#]试样氧化皮的截面形貌Fig.7 Cross-sectional morphology of oxide scale on sample 2[#]

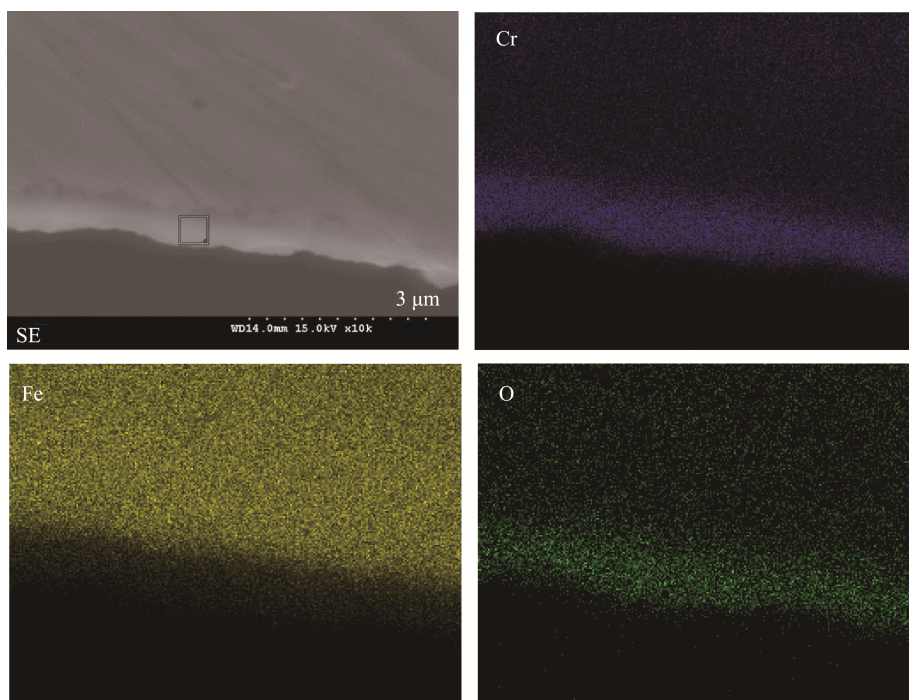
对氧化层附近区域进行元素分析,其结果如图8所示。可见试样表面的Cr含量较高,会形成明显的富铬层,而Fe在该区域贫化。众所周知,富铬层具有良好的抗氧化性,能够有效地抑制元素扩散,从而提高材料的抗氧化性。元素分布结果表明,喷丸处理有利于S30432钢在氧化过程中生成富铬层,这正是

喷丸处理提升该材料抗蒸汽氧化性的直接原因。

对比1[#]和2[#]试样氧化皮厚度及元素分布状态可知,喷丸处理能够显著提高S30432钢在650℃水蒸汽中的抗氧化性能。喷丸处理提升抗氧化性的直接表现在于,材料氧化过程中表面形成了富铬层。两个试样本身具有完全相同的化学成分,并且喷丸处理不会使材料的奥氏体组织发生改变,因此它们具有类似的组织类型。

相对于1[#]试样,2[#]试样由于喷丸处理,表面晶粒更加细小,并且由于机械撞击引入了大量的位错。众所周知,晶界和位错等缺陷是元素扩散的快速通道,据估计,元素通过晶界扩散的速度要比体扩散高2~3个数量级。喷丸处理会导致元素扩散加速,一般而言,元素扩散加快要加速氧化反应的速率。但对于Fe-Cr合金而言,氧化时既发生Fe的氧化,也发生Cr的氧化,如果形成以Cr为主的氧化物,其结构稳定,缺陷密度低,有利于抑制进一步氧化。如果形成以Fe为主的氧化物,其缺陷密度较高,对于氧化反应的抑制作用较弱,则喷丸处理反而可能会加速氧化过程。

对于Fe-Cr合金,氧化过程中会发生选择性氧化,由于Cr与O的亲合力高于Fe,因而氧化开始时倾向于先生成Cr的氧化物,但当参与反应的Cr含量不足时就要发生Fe的氧化。Cr的供给是否充足一方面要看环境中O的多少,另一方面还要看合金中Cr的浓度和扩散速率。Wagner建立了简单的二元模型,并计算了Fe-Cr合金生成富铬层时合金中Cr含量的临界值,即外氧化理论。根据外氧化理论,能否形成富

图8 2[#]试样氧化皮元素分布Fig.8 Element distribution oxide scale on sample 2[#]

铬的外氧化层主要取决于材料的铬含量 (N_{Cr}) 和形成富铬层临界值 (N_{Cr}^*) 的关系, 若 $N_{Cr} > N_{Cr}^*$, 则形成富铬层。临界值可以由公式 $N_{Cr}^* = \left(\frac{\pi g^*}{3} N_0^{(S)} \frac{D_O V_M}{\tilde{D}_{Cr} V_{Ox}} \right)^{1/2}$ 算出。

对于本文, 两种试样成分相同, 因而只需要考虑 N_{Cr}^* 。Cr 在基体中的扩散主要包括体扩散 D_B 和晶界扩散 D_{GB} (正比于晶界密度), 其中又以晶界扩散为主。与未处理的 1# 试样相比, 试样经过喷丸处理后, 表层晶粒细化, 晶界数量增加, 因此喷丸试样的晶界扩散应明显大于未喷丸试样。另外, 喷丸处理后在表面引入了大量位错, 也明显提高了 Cr 的体扩散能力 (D_D)。经过喷丸处理后, 试样中 Cr 的扩散明显提高, 即 \tilde{D}_{Cr} 增大, N_{Cr}^* 减小, 因而有利于外氧化富铬层的形成。

3 结论

1) 未喷丸处理的 S30432 钢氧化增重呈抛物线趋势, 喷丸处理后, 试样在氧化 200 h 后表现为完全抗氧化性。

2) 未喷丸处理的 S30432 钢表面早期生成富铬氧化皮, 但很快发生失稳氧化, 表面完全由 Fe_3O_4 覆盖。氧化过程中, 氧化物颗粒尺寸逐渐增加, 氧化皮厚度在 100~200 h 时快速增加, 且结构发生改变, 说明在此期间发生了失稳氧化。

3) 喷丸处理的 S30432 钢表面由 Cr_2O_3 和 $(Fe, Cr, Mn)_3O_4$ 组成, 并且 Cr_2O_3 呈片层状。氧化皮厚度小于 0.5 μm , 高度富铬, 能够有效地抑制材料继续被氧化。

参考文献:

- [1] 刘正东, 程世长, 唐广波, 等. 中国电站用钢技术现状和未来发展[J]. 钢铁, 2011(3): 1-5.
LIU Zheng-dong, CHENG Shi-chang, TANG Guang-bo, et al. Current Situation and Future Development of Steel for Power Station in China[J]. Iron and Steel, 2011(3): 1-5.
- [2] 刘正东, 程世长, 王起江, 等. 中国 600 °C 火电机组锅炉钢进展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011.
LIU Zheng-dong, CHENG Shi-chang, WANG Qi-jiang, et al. Development of Boiler Steel for 600 °C Thermal Power Plant[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011.
- [3] 包伟伟. 1000MW 超超临界机组系统优化技术经济性分析[J]. 发电设备, 2017(3): 154-158.
BAO Wei-wei. Thechno-economica Analysis of a 1000MW Ultra-supercritical Unit after System Optimization[J]. Power Equipment, 2017(3): 154-158.

- [4] 周松国, 罗昌福. 百万级超超临界火电机组新型协调控制策略分析[J]. 发电与空调, 2017(2): 16-20.
ZHOU Song-guo, LUO Chang-fu. Analysis of a New Coordinated Control Strategy for One Million Ultra Supercritical Thermal Power Units[J]. Power Generation and Air Condition, 2017(2): 16-20.
- [5] 朱宝田, 周荣灿. 进一步提高超超临界机组蒸汽参数应注意的问题[J]. 中国电机工程学报, 2009(S1): 95-100.
ZHU Bao-tian, ZHOU Rong-can. Problems Paid Attention to Raise the Ultra-supercritical Units Steam Parameters[J]. Proceedings of the CSEE, 2009(S1): 95-100.
- [6] 王崇斌, 徐雪元, 诸育枫, 等. 蒸汽温度 700 °C 超超临界锅炉受热面选材研究[J]. 压力容器, 2015(4): 51-59.
WANG Chong-bin, XU Xue-yuan, ZHU Yu-feng, et al. Research on Material Selection of 700 °C USC Boiler Heating Surface[J]. Pressure Vessel, 2015(4): 51-59.
- [7] 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(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 (Ultrasupercritical) Boilers[J]. Journal of Power Engineering, 2009(6): 602-608.
- [8] 乐明, 王弘喆, 于在松, 等. 表面改性对 Super304H 钢在 650 °C 饱和蒸汽中氧化行为的影响[J]. 热力发电, 2016(11): 42-47.
YUE Ming, WANG Hong-zhe, YU Zai-song, et al. Influence of Surface Modification on Steam Oxidation of Super 304H at 650 °C[J]. Thermal Power Generation, 2016(11): 42-47.
- [9] 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.
- [10] 李明星. 喷丸对 800 合金腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2013(6): 495-498.
LI Ming-xing. Effect of Surface Shot Peening Corrosion Properties of Alloy 800[J]. Corrosion and Protection, 2013(6): 495-498.
- [11] 岳增武, 李辛庚. 喷丸与沉积含稀土的氧化物涂层对 Super304H 钢抗氧化性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2013(S2): 326-329.
YUE Zeng-wu, LI Xin-geng. Effect of Shot Peening and Precipitate Rare Earth Containing Coating Super304H Steel Oxidation Properties[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013(S2): 326-329.
- [12] 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(4): 9-13.
ZHAO Hui-chuan, TANG Li-ying, JIA Jian-min, et al. Effect of Shot Peening Treatment on the Oxidation Resistant Property of S30432 Boiler Tube[J]. Electric Power, 2014(4): 9-13.