

# 600 MW 超超临界机组 S30432 钢内壁氧化膜变化规律 及水蒸气氧化动力学

胡锋涛<sup>1</sup>, 王晨<sup>2</sup>, 王志武<sup>2</sup>, 江宝世<sup>3</sup>, 黄有强<sup>3</sup>, 高立行<sup>3</sup>

(1 润电能源科学技术有限公司, 郑州 450000; 2 武汉大学 动力与机械学院, 武汉 430000; 3 华润电力菏泽有限公司, 山东 菏泽 274000)

**摘要** 通过SEM对某600 MW超超临界机组运行80000 h后的S30432钢高温再热器管内壁氧化膜进行氧化膜形貌和膜层结构分析,再用EDS、XRD对氧化物中成分测定,并分析氧化膜形成.依据氧化膜厚度评估其脱落风险.测定在640、670、700 °C下S30432钢水蒸气的氧化膜厚度和时间的动力学曲线,确定炉管的运行温度和对氧化的影响.结果表明:氧化膜在形成和变化中,存在晶粒变化和成分变化.晶粒变化主要是由融合状的纳米级晶粒长大为颗粒状或碗状微米级晶粒,由表及里,晶粒越来越细小.依氧化膜厚度推算的运行温度为670 °C,处于超温运行状态;S30432钢产生氧化膜脱落的厚度为39.81 μm,初生氧化膜厚度远大于39.81 μm,处于随时脱落状态,再运行8552 h后次生氧化膜会达到脱落阈值厚度,管内存在氧化膜大量脱落并堵塞弯管引起爆管的巨大风险.

**关键词** S30432钢;高温再热器管;氧化膜;水蒸气氧化;组织结构

中图分类号 TU457 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2025)02-0170-08

doi:10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20240738

## Variation law of oxide film on inner wall of S30432 steel and vapor oxidation kinetics of 600 MW ultra supercritical unit

HU Fengtao<sup>1</sup>, WANG Chen<sup>2</sup>, WANG Zhiwu<sup>2</sup>, JIANG Baoshi<sup>3</sup>, HUANG Youqiang<sup>3</sup>, GAO Lixing<sup>3</sup>

(1 Rundian Energy Science and Technology Co., Ltd, Zhengzhou 450000, China; 2 School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430000, China; 3 China Resources Power Heze Co., Ltd., Heze 274000, Shandong China)

**Abstract** The morphology and structure of the oxide films on the inner wall of the high temperature reheater S30432 steel tube of a 600 MW ultra-supercritical unit after operating for 800000 hours were analyzed by SEM, then by using EDS and XRD the compositions of the oxide were determined, and the oxide film formation was analyzed. The risk of peeling off of the oxide films was assessed according to the film thickness. The kinetics of oxide film growth and time of vapor oxidation of steel S30432 at 640, 670 and 700 °C were measured to determine the operating temperature of the furnace tube and its effect on oxidation. The results showed that there were grain size changes and composition changes during film formation and evolution. The change of grain size was mainly caused by the growth of fused nanocrystals to granular or bowl-shaped micrometer sized grains, with the grains becoming smaller and smaller from the outside to the inside. The operating temperature of the tube furnace calculated according to the oxide film thickness was 670 °C, suggesting an overtemperature operation. The thickness for the oxide film to start peeling off from S30432 steel surface was 39.81 μm, and the thickness of primary oxide film was much greater than that, which was in danger of peeling off at any time. After running for 8552 hours, the secondary oxide film will reach the threshold thickness for peeling off. There was a great risk that a large number of oxide films would fall off and block the tube bending, which might cause explosion.

**Keywords** S30432 steel; high temperature reheater tube; oxide film; steam oxidation; organization structure

收稿日期 2023-11-03

作者简介 胡锋涛(1981-),男,高级工程师,研究方向:电站金属材料性能,E-mail:hufengtao@crpower.com.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(51071113)

超超临界火电机组已经成为我国火力发电的主力机型.许多超超临界火电机组累计运行时间已接近十万小时,其高温过热器管和再热器管的水蒸气氧化及氧化皮脱落引起的爆管事故已经成为突出的机组安全问题,受到各发电企业的高度重视.蒸汽参数的提高,对过热器管材和再热器管材的抗水蒸气高温氧化性能提出了更高的要求<sup>[1-2]</sup>.S30432 钢是 18-8 型奥氏体钢中热强性和抗水蒸气氧化性最好的钢种,用于过热器和再热器高温段炉管.在长期高温运行中,S30432 钢存在氧化膜脱落和堵塞弯头的问题.尽管目前 S30432 钢过热器管和再热器管尚未发生因氧化膜脱落堵塞弯头而引起的爆管事故,但是,随着运行时间的增加,这种风险逐渐增加.

某 600 MW 超超临界火电机组再热器出口蒸汽温度为 603 °C,压力为 4.69 MPa,其 S30432 钢炉管的设计金属壁温最高 643 °C,累计运行了 78921 h.在实际运行中,通过运行监测和计算分析,其再热器出口段温度在 640~670 °C 之间,存在超温运行.检修中发现,S30432 钢再热器管已经产生了明显的氧化皮脱落和在弯头堆积的问题.为了评估氧化皮脱落引起爆管的风险,需要明确 S30432 钢再热器管的氧化状态和氧化膜脱落状态.为此,对该 S30432 钢再

热器管进行氧化膜特征分析,根据氧化膜厚度获得平均氧化速度,进而确定开始脱落的氧化膜厚度和氧化膜开始脱落的时间;通过测定其氧化膜厚度和时间的动力学曲线,估算再热器管的运行温度,以此分析氧化膜的变化和脱落规律.

国内外学者对 S30432 钢在实验室环境下的氧化行为和实际运行工况下的氧化膜特征均有研究<sup>[3-5]</sup>.但是,这些研究中,实验室环境下的氧化行为研究所选择的温度为 600 °C,而实际运行温度在 640~670 °C,其研究结果并不适合应用于 640~670 °C 工况下炉管的氧化行为分析;实际运行炉管的氧化膜特征研究成果中,所选的 S30432 钢炉管的运行时间较短,低于 2 万小时,不能说明长时运行后 S30432 钢炉管的氧化膜特征.

## 1 方法和材料

### 1.1 试验材料

试验材料为 S30432 钢新管和运行炉管,运行炉管取自高温段再热器出口段左数第 68 屏外数第 2 根管,长度为 200 mm,规格为  $\Phi 51 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ ,实际测定的化学成分如表 1 所示.

表 1 化学成分分析结果

Tab. 1 Chemical composition analysis results

材料	不同元素摩尔含量/%									
	C	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	Nb	S	P	Al
试样	0.12	18.04	8.18	0.71	0.15	2.89	0.39	0.001	0.024	0.015
ASME CODE CASE-2328	0.07~0.13	17.0~19.0	7.5~10.5	≤1.0	≤0.3	2.5~3.5	0.3~0.6	≤0.0100	≤0.04	0.003~0.03

### 1.2 试样制备及试验方法

从 S30432 钢新管制取  $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  试样,共 54 个,用于高温高压水蒸气氧化动力学曲线测定.根据再热器设计壁温和实际运行监测及计算温度,S30432 钢氧化膜动力学试验温度选择 640、670、700 °C,氧化时间依次为 3、10、20、50、100、150 h 时,介质为去氧去离子水蒸气,在特制高温蒸汽氧化装置中进行氧化实验.当氧化达到预定时间时,每组取出 3 个试样,进行金相制样,抛光后在 Zeiss Axio lab. A1 金相显微镜下测量氧化膜增厚.每个试样测定 8 个点的氧化膜厚度,取平均值,利用 Origin 绘制氧化膜增厚与氧化时间的动力学曲线,并进行曲线拟合和分析.通过计算,确定炉管的实际运行温度.

炉管割管取样后沿管段中线破开,观察发现内壁氧化膜已有较大面积的脱落,氧化膜脱落的部位,又形成了新的氧化膜,如图 1.将未脱落的氧化

膜称之为初生氧化膜,如图 1A 部位;将氧化膜脱落部位新形成的氧化膜称之为次生氧化膜,如图 1B 部位;采用物理方法使初生氧化膜剥离,获得基面,称之为基体附着氧化物,如图 1C 部位.利用线切割分别制取各层氧化膜观察试样各 3 个,XRD 试样各一个,

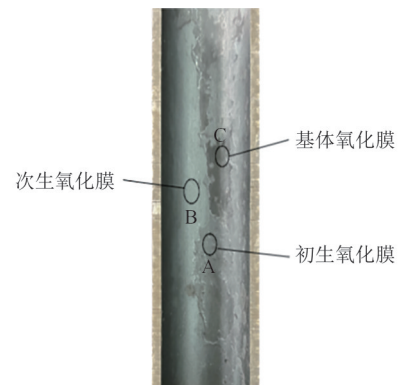


图 1 S30432 管道内壁氧化膜

Fig. 1 Oxide film on the inner wall of S30432 pipeline

尺寸为  $4\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ .

利用 TESCAN MIRA3 型扫描电镜、Aztec Energy 型能谱仪和 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪, 分别观察初生氧化膜、次生氧化膜和基体附着氧化膜的表面和横截面形貌, 测定其所含元素成分和氧化物类型, 以此分析 S30432 钢氧化过程中氧化物晶粒变化、成分变化和类型变化的规律. 同时测量氧化膜厚度, 进行氧化速度分析. 氧化膜横截面形貌观察分为两种, 其一是通过金相磨制后直接观察, 并其二是腐蚀后观察.

## 2 结果与分析

### 2.1 氧化膜形貌特征

如图 2 扫描电镜结果显示, S30432 钢运行 7.9 小时所形成的初生氧化膜表面呈现颗粒状尖晶石晶粒形貌, 有较多碗状晶粒, 结合紧密, 如图 2(a)~2(c) 所示. 次生氧化膜表面呈现更为细小的纳米级

合状晶粒形貌, 尚未形成具有明显边界的晶粒, 结合极为紧密, 如图 2(d)~2(f). 基体的氧化膜在 50000 倍数下能看到在晶界处有极为细小的纳米级氧化物晶粒, 大部分区域看不到颗粒特征, 说明基体上附着的氧化物晶粒更为细小, 更为致密, 如图 2(g)~2(i). 这种情况同样也在文献<sup>[2,7,13-14]</sup>中论及. 可见, 晶粒变化主要是由融合状的纳米级晶粒长大为颗粒状或碗状微米级晶粒, 由表及里, 晶粒越来越细小.

抛光态和腐蚀的横截面的扫描电镜形貌显示, S30432 钢的初生氧化膜呈现两层结构, 层间分界明显, 存在平行裂纹; 外层氧化膜存在较多孔洞, 而内层氧化膜孔洞较少, 如图 3, 说明内层氧化膜较外层氧化膜致密. S30432 钢的次生氧化膜呈现单层结构, 存在孔洞和平行裂纹, 如图 4. 在锅炉启停机时, 层间裂纹是造成氧化膜的脱落<sup>[3,16]</sup>的原因之一. 基体附着氧化膜主要是嵌入于晶粒的氧化物, 表明氧化是沿着晶界向内进行的. 首先氧化晶界, 然后氧化整个晶粒, 逐渐氧化相邻晶粒, 形成氧化膜层.

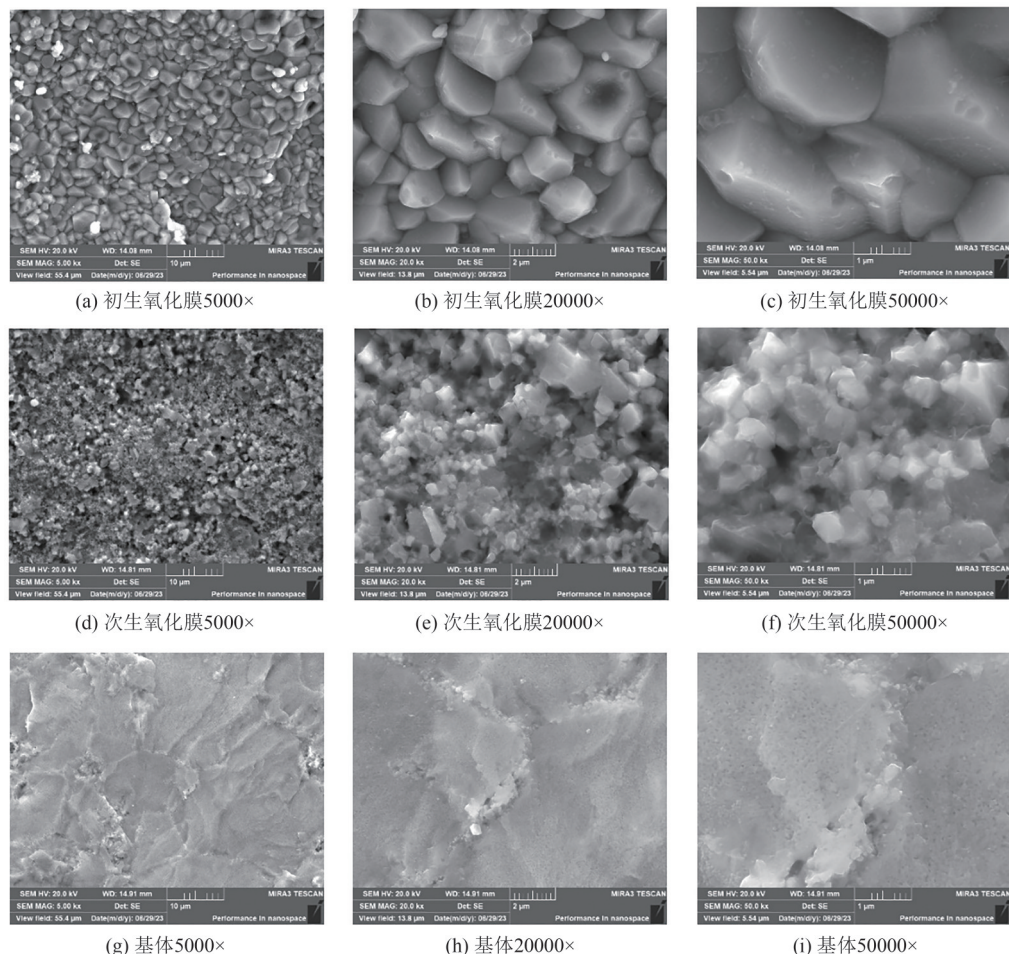
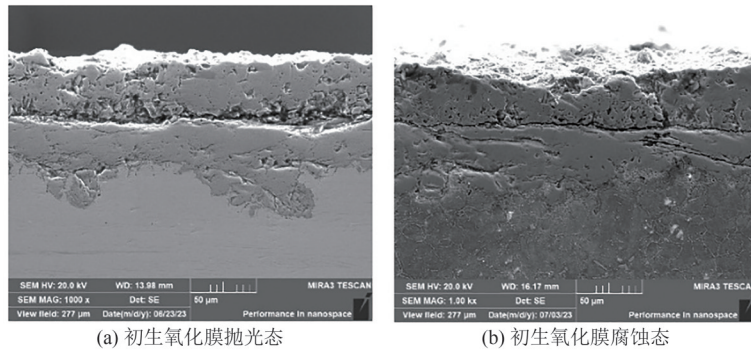


图 2 不同倍数下氧化膜及基体表面形貌

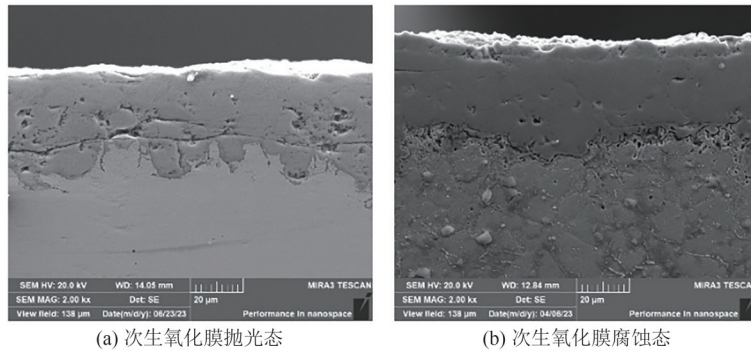
Fig. 2 Surface morphology of oxide film and substrate at different multiples



(a) 初生氧化膜抛光态 (b) 初生氧化膜腐蚀态

图 3 初生氧化膜横截面形貌 1000 倍

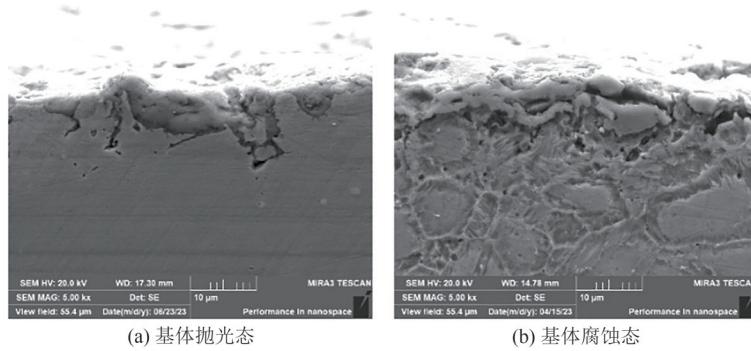
Fig. 3 Cross-sectional morphology of the original oxide film 1000×



(a) 次生氧化膜抛光态 (b) 次生氧化膜腐蚀态

图 4 次生氧化膜横截面形貌 2000 倍

Fig. 4 Cross-sectional morphology of secondary oxide film 2000×



(a) 基体抛光态 (b) 基体腐蚀态

图 5 基体氧化膜横截面形貌 5000 倍

Fig. 5 Cross-sectional morphology of the substrate oxide film 5000×

## 2.2 氧化膜能谱分析

由表 2 能谱扫描结果可知, S30432 钢初生氧化膜表面的平均 Cr 含量最低, 仅有 1.27%, 平均 O 含量最高, 为 25.38%; 基体附着氧化膜表面的平均 Cr 含量最高, 达 60.12%, 平均 O 含量最低, 仅有 8.72%; 次生氧化膜表面的平均 Cr 含量和平均 O 含量介于二

者之间, 为 21.33% 和 28.08%。这种各元素含量的不同, 在图 6 能谱面扫描结果中得以清晰显示。初生氧化膜的外层只有较少的 Cr 和 Ni 元素显示, 初生氧化膜的内层、次生氧化膜和基体附着氧化膜有明显的 Cr 富集显示。除了初生氧化膜外层氧化物中 Cr 含量较低外, 其余氧化膜中的 Cr 含量均高于基体 Cr 含

表 2 S30432 钢氧化膜表面扫描分析结果

Tab. 2 Scanning analysis results of oxide film surface on S30432 steel

位置	质量分数/%					原子分数/%					O:Me 原子比
	O	Cr	Fe	Ni	Si	O	Cr	Fe	Ni	Si	
初生氧化膜	25.38	1.27	72.73	0.38	0.25	54.05	0.83	44.42	0.21	0.29	1:0.85
次生氧化膜	21.33	28.08	42.75	6.83	0.29	48.06	19.46	24.37	7.26	0.38	1:0.93
基体氧化膜	8.72	60.12	22.84	8.03	0.29	24.15	51.22	18.11	6.06	0.45	1:3.14

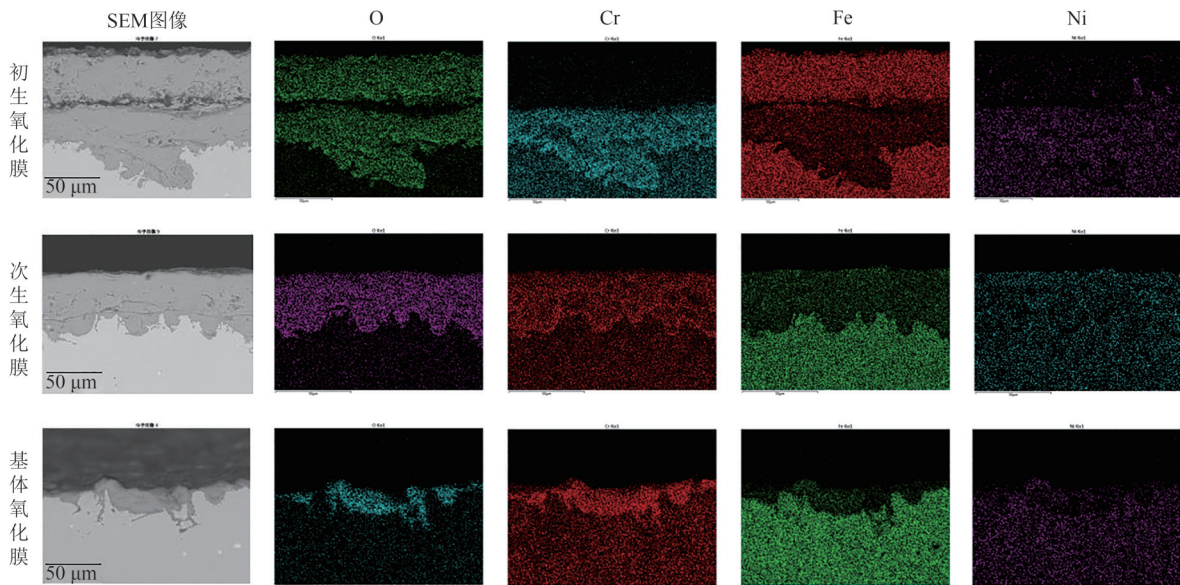


图6 氧化膜横截面扫描

Fig. 6 Cross section scanning of oxide film

量,说明Cr在氧化膜中有显著富集,而且越接近基体,Cr的富集越多.在氧化膜中Si也存在富集,而Ni没有产生富集.初生氧化膜外层氧化膜中Cr和Ni含量低,说明氧化膜中的Cr和Ni均产生了挥发.Cr以 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2^{(*)}$ 的形式产生了挥发<sup>[15]</sup>,Ni的挥发机制尚需进一步研究确认.

图7氧化膜横截面线扫描结果显示了O、Fe、Cr、Ni元素在氧化膜中的含量变化,可见初生氧化膜两层结构之间、氧化膜与基体之间存在O、Fe、Cr、Ni含量突变.图6结果也清晰地显示出了这种特征.可见成分的变化主要是Cr、O含量的变化,由于Cr的挥发,外层氧化膜氧化中Cr含量最低,O含量最高,由表层到基体,Cr含量升高,O含量降低.

$\text{Me}_2\text{O}_3$ 型和 $\text{Me}_3\text{O}_4$ 型氧化物的原子摩尔比O:Me为1:0.66和1:0.75,而初生氧化膜、次生氧化膜和基体附着氧化膜表面氧化物的O:Me原子摩尔比分别为1:0.85、1:0.93和1:3.14,可见氧化膜中富含Me阳离子,而 $\text{O}^{2-}$ 不足,形成了 $\text{O}^{2-}$ 缺位的氧化物;而且越靠近基体, $\text{O}^{2-}$ 缺位越严重.这说明S30432钢在高温高压水蒸气氧化过程中, $\text{O}^{2-}$ 的获得较慢,供给不足.因此确定,氧化膜的形成和增厚是由 $\text{O}^{2-}$ 的获得和扩散所控制.在其他耐热钢的氧化膜分析中,元素成分和分布有相同的结果<sup>[17-19]</sup>.

### 2.3 氧化膜的物相

如图8的XRD结果显示,S30432钢的初生氧化膜和次生氧化膜均为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 氧化物,基体附着氧化膜为 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 氧化物,均未发现单独存在的 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .此结果说明,S30432钢在水蒸气氧化

过程中形成的 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 氧化物主要生成复合型 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_3$ 氧化物.Cr含量高于基体,说明在形成氧化膜时,Cr向氧化膜中富集,形成了 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,与 $\text{FeO}$ 复合形成 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_3$ 氧化物,并不独立存在<sup>[9-10]</sup>.可见,氧化物类型因Cr的富集、 $\text{O}^{2-}$ 供给和Cr的挥发程度不同而不同.

### 2.4 S30432钢氧化动力学曲线及分析

S30432钢在640、670、700℃的水蒸气中氧化150h,氧化膜厚度与时间遵循类抛物线规律,如图9所示,其氧化膜厚度与时间的关系如式(1)-(3).

$$y = 2.17647\tau^{0.27997} (\chi^2 = 0.94046), \quad (1)$$

$$y = 2.32721\tau^{0.32722} (\chi^2 = 0.95335), \quad (2)$$

$$y = 1.97821\tau^{0.40204} (\chi^2 = 0.97325). \quad (3)$$

S30432钢在640、670、700℃的平均氧化速度分别为0.061、0.097、0.103  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ,670℃和700℃下的氧化速度是640℃下的1.59和1.69倍,可见,温度升高氧化速度显著增加.

### 2.5 S30432钢氧化膜形成规律及氧化膜脱落分析

#### 2.5.1 S30432钢氧化膜形成规律

综合SEM、XRD结果、能谱结果和氧化动力学关系可知,S30432钢在高温水蒸气中的氧化存在氧化物类型的变化和成分的变化,氧化膜存在分层,温度升高,氧化加速.依据氧化热力学条件和钢中Fe和Cr的含量可以确定,Fe更容易首先被氧化.由于奥氏体是密排结构, $\text{O}^{2-}$ 进入基体直接形成氧化物所需的能量远远高于Fe向外扩散在表面形成氧化物的能量,因此,氧化开始时,首先在基体表面形成 $\text{FeO}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 氧化物,并复合形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .根据基体附

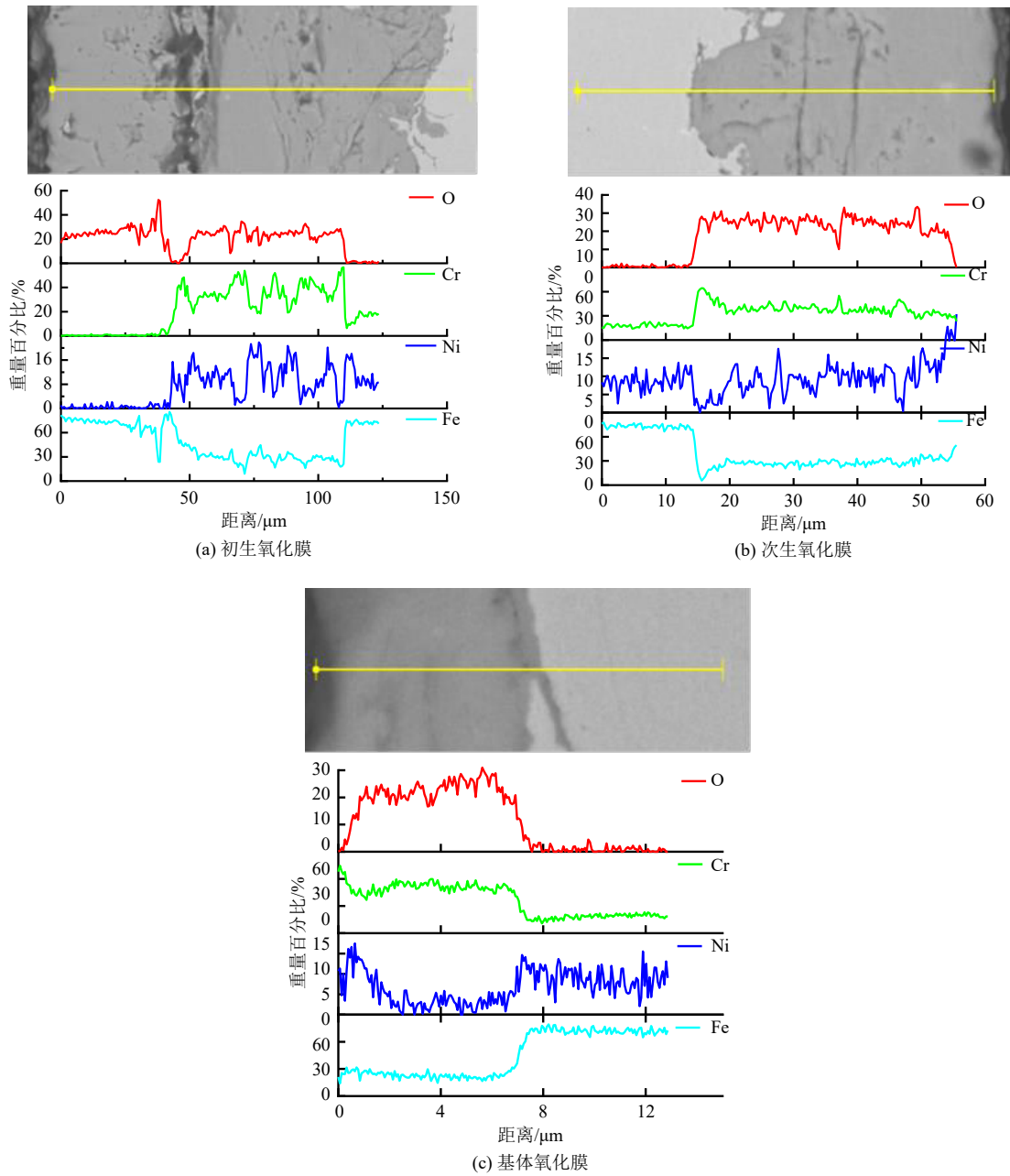


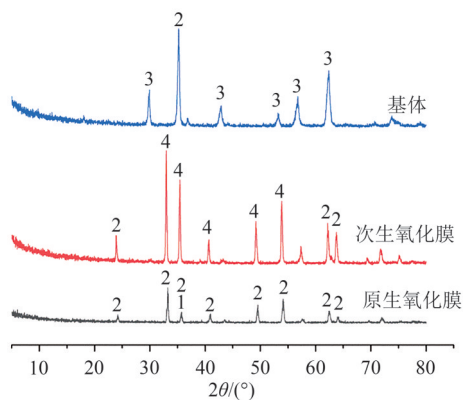
图7 氧化膜横截面线扫描分析

Fig. 7 Cross section line scanning analysis of oxide film

着氧化膜存在  $Fe_2O_3$  可知确定,  $FeO$  和  $Fe_2O_3$  复合形成  $Fe_3O_4$  后,  $Fe_2O_3$  有富裕, 说明形成的  $Fe_2O_3$  多于  $FeO$ .  $Fe$  从基体向外扩散在表面形成氧化物会使  $Cr$  在基体产生富集, 一方面  $Cr$  会向已形成的氧化物中扩散, 形成  $FeCr_2O_4$ ; 另一方面  $Fe$  的向外扩散为  $O^{2-}$  向基体扩散提供了结构条件和能量条件, 促进  $O^{2-}$  向基体扩散, 与  $Cr$  形成  $Cr_2O_3$ . XRD 结果显示氧化膜中并没有单独存在的  $Cr_2O_3$ , 说明  $Cr_2O_3$  与  $FeO$  形成了  $FeCr_2O_4$ . 根据氧化膜的  $Me_iO$  原子比可以确认, 所形成的是  $O^{2-}$  缺位氧化物, 而且, 在整个氧化过程中,  $O^{2-}$  的获得不足. 随着氧化的进行,  $O^{2-}$  的获得不断增

多, 一方面使已形成的氧化物的  $O^{2-}$  缺位减少, 同时使  $Me_2O_3$  逐渐转变为  $Me_3O_4$  氧化物, 也使氧化物的  $Me_iO$  逐渐趋近于  $Me_2O_3$  和  $Me_3O_4$  的正常  $Me_iO$  原子比. 另一方面,  $O^{2-}$  沿着晶界向基体扩散, 先氧化晶界, 然后氧化整个晶粒. 表层氧化物在水蒸气作用下,  $Cr$  会产生挥发, 含量不断降低.

根据 SEM 的氧化膜形貌结果可知, 氧化初期形成的氧化物晶粒极其细小, 呈融合状态特征. 随着氧化的进行, 氧化物晶粒不断长大, 逐渐形成具有明显边界的颗粒状晶粒. 几个晶粒合并长大, 就会形成碗状晶粒.



1.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 3.  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ; 4.  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ .

图8 S30432钢氧化膜X射线衍射图

Fig. 8 X-ray diffraction pattern of oxide film on S30432 steel

初生氧化膜有分层,与氧化膜生长模式有关.氧化初期,形成的氧化物富含金属离子,可以提供金属离子,使氧化物能够向外生长<sup>[15]</sup>.当氧化膜达到一定厚度,同时氧化膜中富裕的金属离子不断消耗,氧化转变为以向金属内部生长为主.

温度升高,离子扩散速度增加,晶粒长大速度增加,氧化速度增加.

### 2.5.2 S30432钢氧化膜脱落分析

根据初生氧化膜的平均厚度和运行时间,如

表3 氧化膜厚度

Tab. 3 Oxidized film thickness

区域	氧化膜厚度/ $\mu\text{m}$	平均氧化膜厚度/ $\mu\text{m}$
基体	15.28、8.16、12.60、15.42、9.79、6.81	11.34
次生氧化膜	34.28、21.67、40.55、25.27、30.41、40.54	32.12
初生氧化膜	88.87、92.77、61.15、89.56、91.12、68.16	81.93

根据S30432钢的氧化膜厚度和时间的动力学关系,可以求得在640、670、700℃温度下水蒸气氧化78921h所形成的氧化膜厚度,分别为51.34、93.59、185.14  $\mu\text{m}$ .初生氧化膜的最大厚度接近93.59  $\mu\text{m}$ ,由此判断,该再热器炉管的实际运行温度接近670℃.这与运行监测及计算所得温度相符.可见,再热器处于超温运行状态.

宏观检查发现,初生氧化膜只有部分脱落,并非氧化膜的厚度超过了39.81  $\mu\text{m}$ 就会脱落.氧化膜是否脱落与运行中温度大幅变化所产生的热应力相关,主要发生在负荷调控和启停机过程中.未脱落的初生氧化膜的厚度已远远超过了39.81  $\mu\text{m}$ ,即使暂时未脱落,但是,已处于随时脱落的状态,随时会脱落.况且,在670℃的超温状态下继续运行,炉管的氧化膜还会不断增厚,脱落的危险进一步增大,进入氧化膜大面积脱落阶段,存在堵塞弯头引

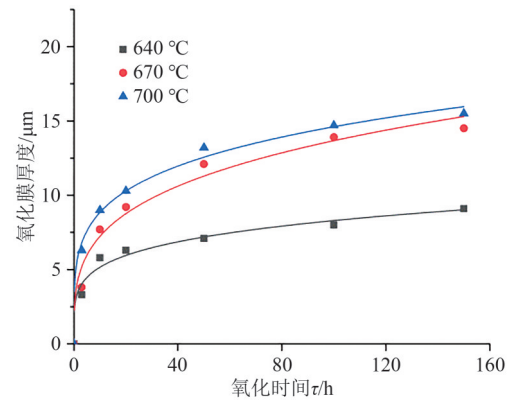


图9 S30432钢氧化膜增厚动力学曲线

Fig. 9 Kinetic curve of oxide film thickening on S30432 steel

起爆管的巨大风险.次生氧化膜的平均厚度已达到了32.12  $\mu\text{m}$ ,再运行8552h后也会达到引起氧化膜脱落的厚度39.81  $\mu\text{m}$ ,进入氧化膜脱落时段,这将加剧氧化膜脱落并堵塞弯头导致爆管的风险.

表3,可求得S30432钢炉管的平均氧化速度,为 $8.99 \times 10^{-4} \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ .次生氧化膜是在初生氧化膜剥落后又氧化形成的,根据平均氧化速度和次生氧化膜的厚度,可以求得初生氧化膜开始剥落和次生氧化膜开始形成的时间,为44271h,次生氧化膜形成已有35729h.根据初生氧化膜开始剥落时间44271h,可以求得初生氧化膜开始脱落的氧化膜厚度,为39.81  $\mu\text{m}$ .由此确定,S30432钢在运行中形成的氧化膜开始脱落的厚度为39.81  $\mu\text{m}$ ,是在运行44271h时开始脱落的.

## 3 结论

(1)氧化膜在形成和增厚过程中,氧化膜存在晶粒变化、成分变化和氧化物类型变化.晶粒变化主要是由融合状的纳米级晶粒长大为颗粒状或碗状微米级晶粒,由表及里,晶粒越来越细小;成分的变化主要是Cr、O含量的变化,由于Cr的挥发,外层氧化膜氧化中Cr含量最低,O含量最高,由表层到基体,Cr含量升高,O含量降低;氧化物类型变化主要是由于Cr的富集、 $\text{O}^{2-}$ 的供给和Cr的挥发程度不同所导致的氧化物类型不同;外层氧化膜存在Cr的

挥发, Cr 含量低, 主要为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和少量  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  氧化物; 内层氧化膜中, Cr 显著富集, 且越靠近基体, Cr 的富集越多, 氧化膜为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和含 Cr 较高的  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  氧化物, 基体氧化膜为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和含 Cr 更高的  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  氧化物;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  与 FeO 形成  $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$  和  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  氧化物, 不形成单独的氧化膜层;

(2) 氧化物为  $\text{O}^{2-}$  缺位的氧化物, 越靠近基体,  $\text{O}^{2-}$  缺位越多, 越富含金属离子,  $\text{O}^{2-}$  是控制氧化的主导因素;  $\text{O}^{2-}$  缺位随着氧化时间的增加而减少;

(3) S30432 钢 640 °C、670 °C、700 °C 水蒸气氧化的氧化膜厚度和时间的动力学曲线分别为  $y=2.17647\tau^{0.27997}$ 、 $y=2.32721\tau^{0.32722}$ 、 $y=1.97821\tau^{0.40204}$ , 依氧化膜厚度推算的炉管运行温度为 670 °C, 处于超温运行状态;

(4) S30432 钢产生氧化膜脱落的厚度为 39.81  $\mu\text{m}$ , 初生氧化膜厚度远大于 39.81  $\mu\text{m}$ , 处于随时脱落状态, 再运行 8552 h 后次生氧化膜会达到氧化膜脱落厚度, 再热器管存在氧化膜大量脱落并堵塞弯管引起爆管的风险。

#### 参 考 文 献

- [1] CHOI S, PARK J, SOHN H S, et al. Thermal characteristics of tube bundles in ultra-supercritical boilers [J]. *Energies*, 2016, 9(10): 779.
- [2] WRIGHT I G, DOOLEY R B. A review of the oxidation behaviour of structural alloys in steam [J]. *International Materials Reviews*, 2010, 55(3): 129-167.
- [3] ZHAO Z F, ZHANG J E, LUO H J, et al. Investigation on the water vapor oxidation of Super304H at 600 °C [J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(9): 096519.
- [4] 李浩, 高东强, 杨珍, 等. 温度对 Super304H 合金  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜开裂影响 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2017, 29(6): 621-627.
- [5] 马云海, 郑开云, 林富生, 等. 表面加工状态对 Super 304H 钢抗蒸汽氧化性能的影响 [J]. *动力工程学报*, 2013, 33(7): 572-580.
- [6] 郭岩, 唐丽英, 周荣灿, 等. 晶粒尺寸和表面状态对 S30432 钢蒸汽氧化行为的影响 [J]. *动力工程学报*, 2011, 31(8): 644-648.
- [7] LIANG Z Y, ZHAO Q X, SINGH P M, et al. Field studies of steam oxidation behavior of austenitic heat-resistant steel  $10\text{Cr}_{18}\text{Ni}_9\text{Cu}_3\text{NbN}$  [J]. *Engineering Failure Analysis*, 2015, 53: 132-137.
- [8] 李凌霄, 赵艳君, 张敬瑞, 等. Super304H 奥氏体不锈钢的高温抗氧化性能 [J]. *金属热处理*, 2023, 48(1): 80-86.
- [9] 李冬升, 戴起勋, 王国建, 等. Super304H 奥氏体不锈钢的抗高温氧化性能 [J]. *江苏大学学报(自然科学版)*, 2012, 33(5): 581-585.
- [10] COL A, PARRY V, PASCAL C. Oxidation of a Fe-18Cr-8Ni austenitic stainless steel at 850 °C in  $\text{O}_2$ : Microstructure evolution during breakaway oxidation [J]. *Corrosion Science*, 2017, 114: 17-27.
- [11] LI J J, MA H D, WANG Y G, et al. Investigation on oxidation behavior of Super304H and HR3C steel in high temperature steam from a 1000 MW ultra-supercritical coal-fired boiler [J]. *Energies*, 2019, 12(3): 521.
- [12] LI J, TANG L Y, ZHOU R C, et al. Microstructure evolution and oxidation behaviour of shot-peened S30432 stainless steel during exposure in double reheat USC power plant steam environment [J]. *Materials at High Temperatures*, 2020, 37(1): 61-74.
- [13] HANSSON A N, DANIELSEN H, GRUMSEN F B, et al. Microstructural investigation of the oxide formed on TP 347H FG during long-term steam oxidation [J]. *Materials and Corrosion*, 2010, 61(8): 665-675.
- [14] LIANG Z Y, JIN X, ZHAO Q X. Investigation of overheating of the final super-heater in a 660 MW power plant [J]. *Engineering Failure Analysis*, 2014, 45: 59-64.
- [15] ROSSER J C, BASS M I, COOPER C, et al. Steam oxidation of Super 304H and shot-peened Super 304H [J]. *Materials at High Temperatures*, 2012, 29(2): 95-106.
- [16] 徐洪, 祁晶, 陈有福, 等. 基于有限元的溶氧蒸汽环境 TP347H 管氧化膜剥落特性分析 [J]. *中国电机工程学报*, 2020, 40(18): 5979-5987.
- [17] 王伟, 王志武, 钟万里, 等. 超临界机组国产和进口 T23 炉管服役 30000 h 后氧化膜、基材组成及性能对比 [J]. *材料保护*, 2013, 46(8): 64-67.
- [18] 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.
- [19] 王志武, 寇莉莉, 雷燕. 10CrMo910 钢在高温高压水蒸气中形成的氧化膜的特征分析 [J]. *武汉大学学报(工学版)*, 2010, 43(5): 658-661, 680.

(责编&校对 刘钊)