

临氢超临界水中镍基合金的腐蚀机理研究

王浩¹, 王丹青^{1,2}, 席柯楠^{1,3}, 吕友军¹

(1. 西安交通大学绿色氢电全国重点实验室, 710049, 西安; 2. 比亚迪汽车有限公司, 710119, 西安;
3. 西北核技术研究院, 710024, 西安)

摘要: 针对临氢超临界水环境下的镍基合金腐蚀问题, 采用实验方法探究了 Inconel 600 和 Inconel 625 合金的腐蚀过程并揭示腐蚀机理。系统比较了两种合金在不同温度(575、600、625 °C)、不同氢气分压(1、2、3 MPa)和不同腐蚀时间(72、120、168 h)的临氢环境的腐蚀过程, 分析实验试样的腐蚀增质量规律、表面元素价态(XPS)分布和表面形貌(SEM)特点。实验结果表明: Inconel 625 合金在腐蚀时间达到 120 和 168 h 时出现质量变化; Inconel 600、Inconel 625 合金由于具有较低的 Fe/Ni 比, 同时含有 20% 左右的 Cr, 易生成致密的 Fe-Cr 与 Ni-Cr 尖晶石结构的氧化物, 对合金具有较好的保护作用, 因此表现出优异的抗氢腐蚀性能; 在同时含有质量分数为 20% 的 Cr 时, Fe/Ni 比越大, 越容易生成稳定的 $\text{Fe}_x\text{Cr}_{(3-x)}\text{O}_4$ 和 $\text{Fe}_m\text{Ni}_{(3-m)}\text{O}_4$, 能表现出较好的抗氢脆性能; Inconel 625 合金的抗氢腐蚀能力大于 Inconel 600 合金。该研究结果可为临氢超临界水中的容器选材提供支撑。

关键词: 临氢环境; 超临界水; 镍基合金; 腐蚀机理

中图分类号: TB37 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202507018 **文章编号:** 0253-987X(2025)07-0182-11

Study on the Corrosion Mechanisms of Nickel-Based Alloys in Hydrogen-Containing Supercritical Water

WANG Hao¹, WANG Danqing^{1,2}, XI Kenan^{1,3}, LÜ Youjun¹

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. BYD Automotive Limited Company, Xi'an, 710119, China; 3. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an, 710024, China)

Abstract: To address the corrosion issues of nickel-based alloys in a hydrogen-containing supercritical water environment, this study explores the corrosion processes of Inconel 600 and Inconel 625 alloys through systematic experimentation, revealing their corrosion mechanisms. A systematic comparison is made of the corrosion processes of the two alloys under different temperatures (575, 600, and 625 °C), different hydrogen partial pressures (1, 2, and 3 MPa), and different corrosion durations (72, 120, and 168 h). The corrosion mass gain patterns, surface elemental valence state distributions (XPS), and surface morphology characteristics (SEM) of the experimental samples are analyzed. The experimental results indicate that Inconel

收稿日期: 2025-02-02。 作者简介: 王浩(1993—), 男, 助理教授; 吕友军(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。 基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2020YFA0714400); 国家自然科学基金资助项目(52488201); 博士后创新人才支持计划资助项目(BX20230293)。

网络出版时间: 2025-04-01

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20250401.1506.002>

625 alloy shows changes in mass after 120 h and 168 h of corrosion; both Inconel 600 and Inconel 625 alloys, due to their lower Fe/Ni ratio and approximately 20% Cr content, easily form dense Fe-Cr and Ni-Cr spinel oxide structures, which provide good protection against corrosion, thus exhibiting excellent hydrogen corrosion resistance; when a certain amount of Cr (20% by mass) is present, a higher Fe/Ni ratio facilitates the formation of stable $\text{Fe}_x\text{Cr}_{(3-x)}\text{O}_4$ and $\text{Fe}_m\text{Ni}_{(3-m)}\text{O}_4$, which exhibit better hydrogen embrittlement resistance; among the two materials, Inconel 625 has superior hydrogen corrosion resistance compared to Inconel 600. The findings provide support for material selection in containers used in hydrogen-containing supercritical water environments.

Keywords: hydrogen-containing environment; supercritical water; Ni-based alloy; corrosion mechanism

超临界水气化(SCWG)制氢技术,是利用超临界水的独特理化性质,在超临界水环境下对有机物进行低温催化、气化反应,生成氢气和二氧化碳。该技术具有反应条件温和、速度快、产氢效率高等优势^[1],并能将煤或有机物中的污染物元素以灰渣形式排出,实现洁净、低碳、高效的制氢过程^[2-4]。然而,SCWG过程中,设备普遍处于600℃、25 MPa的高温高压含氢超临界水环境^[5-9],易导致反应器、预热器和冷凝器等部件严重腐蚀,影响材料安全与寿命。因此,超临界水气化反应器对材料的选择有严格的要求,需具备耐高温、耐蚀和优异机械强度等性能。

在临氢工况下,金属零部件易受氢脆影响,降低服役的安全性能^[10]。研究表明,钢的强度越高,对氢脆的敏感性越大^[11]。因此,研究氢脆机理及合金在超临界水环境中的氢腐蚀特性至关重要。国内外学者已对不同材料在超临界水环境下的腐蚀行为进行了深入研究,发现腐蚀后质量增量随时间变化呈现明显规律。国内外学者对不同材料在超临界水环境下的腐蚀进行了研究,研究结果表明,在超临界水环境中,质量的变化量随腐蚀时间变化呈现出明显的规律。文献[12]在550和600℃的超临界水环境下,对347H不锈钢进行了1500 h的耐腐蚀性实验,发现其腐蚀后质量增量符合抛物线动力学规律。Yin等^[13]在25 MPa、500~600℃的超临界环境下研究了P92钢的腐蚀性能,结果显示其氧化速率遵循立方速率规律。沈朝等^[14]的研究表明,Incoloy 825钢在超临界环境中表现出较好的耐腐蚀性,腐蚀后表面磨痕清晰,腐蚀增质量曲线遵循幂函数增长曲线。以上研究并未详细阐明钢材在超临界水中的腐蚀机理。一些实验结果^[15-20]显示,奥氏体不锈钢腐蚀后表面会形成2层或3层的氧化物结构,包括外层的磁铁矿或混合磁铁矿-赤铁矿(Fe_2O_3)层和内层的尖晶石层,有时还会在中间层形成富铬的赤铁矿结构氧化物层。Behnamian等^[17]在500℃、25

MPa的超临界水环境中对316L钢进行了2000 h的腐蚀实验,发现其氧化膜外层由 Fe_3O_4 组成,内层由Mn-Fe-Ni-Cr尖晶石组成。316L钢相较于Inconel 600和Inconel 625钢无法长时间承受超临界水环境,有安全风险。Was等^[15-16]的研究也表明,316L钢在超临界水中的氧化膜具有类似的结构。Rodriguez等^[20]发现,Inconel 625和Inconel 718材料在527.5℃的超临界水中形成了主要由 NiFe_2O_4 组成的氧化层。Payet等^[19]在600℃、25 MPa的超临界水环境中研究了Alloy 690钢的腐蚀情况,发现其表面外层生成了富Fe和Ni的氧化物,内层生成了富Cr的氧化物,后期还生成了 NiCr_2O_4 。Li等^[18]研究了Alloy C-276钢在高温超临界水环境中的腐蚀情况,发现其在500℃时表面生成双层氧化膜,富铁外层主要成分为 Fe_2O_3 和 NiFe_2O_4 ,富铬内层主要成分为 Cr_2O_3 和 NiCr_2O_4 ;而在550℃时,表面生成结构致密的 NiFe_2O_4 和少量的 Cr_2O_3 ,推测这是由于不同温度下元素的选择性氧化所致,其中Cr在较高温度下占主导,而在较低温度时Fe占主导。Ni、Cr元素对于腐蚀过程的影响规律仍需进一步讨论。

基于前人研究,本文针对煤的超临界水气化制氢过程中反应器设备的严重腐蚀问题,以及氢脆现象的复杂机理,搭建了高温高压氢腐蚀实验系统。以镍基合金Inconel 600(简称In 600)和Inconel 625(In 625)为研究对象,确定其在不同温度、氢气分压和腐蚀时间条件下的含氢超临界水环境中的腐蚀特性,并比较其抗氢腐蚀性能。

1 试验方法及研究方案

1.1 实验材料

本文构建了一套高温高压氢腐蚀实验装置以探究不同镍基合金的氢腐蚀行为。本文实验选取了

两种镍基合金不锈钢^[21] In 600 和 In 625 作为研究样本,这两种合金具有优异的耐高温高压性能、较强的抗氢腐蚀能力以及在超临界水条件下良好的稳定性。表 1 为本文实验所选两种镍基合金的化学成分。

表 1 实验材料的化学成分

Table 1 Chemical composition of experimental materials

元素	质量分数/%	
	In 600	In 625
C	0.040	
Si	0.200	0.025
Mn	0.040	0.180
Cr	24.160	21.500
Co	20.420	20.420
Ni	51.992	41.045
Ti	1.230	0.110
Cu	0.010	0.130
Mo		8.760
Nb	1.030	3.270
Fe	0.878	4.560

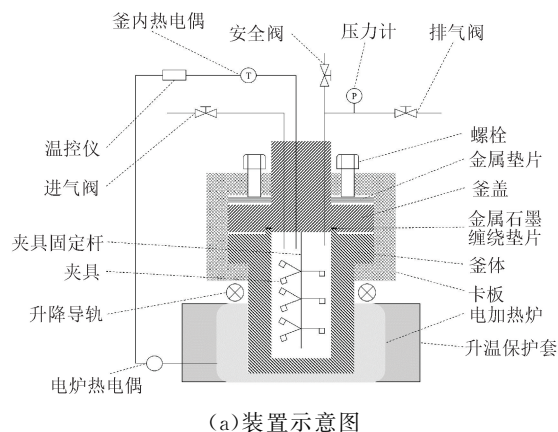
实验样本从相应牌号的管材中取得,通过线切割技术将材料加工成 $15\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的尺寸。考虑到试样需要在反应釜中悬挂,因此在试样的边缘处加工了一个直径为 4 mm 的圆形小孔,以便悬挂。

所有实验样本均经历了从 400 号到 2 000 号的水砂纸的逐步打磨,使用磨抛机进行,并最终用金刚石悬浮研磨抛光液进行抛光,以获得平整光滑的合金表面。在更换不同号数的砂纸时,为了消除上一号砂纸留下的痕迹,试样会被旋转 90° 后继续打磨和抛光。打磨和抛光完成后,对试样进行编号,并将它们浸泡在无水乙醇溶液中。为了去除表面的油污,使用超声波清洗器对试样清洗 20 min,然后用超纯水冲洗 20 min。用脱脂棉擦拭干净后,在低温下吹干试样表面,并将其放置在 80°C 的干燥箱中静置 24 h 以备使用。实验试样的称重使用的是精度为 0.1 mg 的电子天平,并记录下质量。

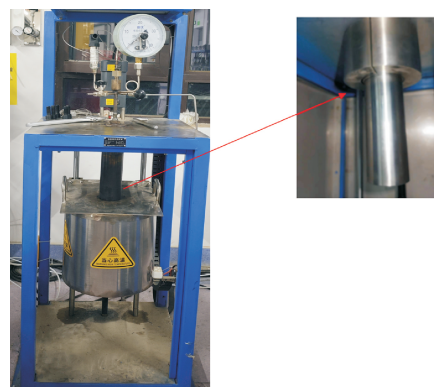
1.2 实验方案

本实验是在一个间歇式的高温高压反应釜中进行的,该实验装置的示意图如图 1 所示,主要组成部分包括高温高压反应釜和温控仪。反应釜的主体材

料采用 In 625 合金,其容积为 140 mL 。该反应釜的设计压力为 30 MPa ,设计温度为 650°C 。电加热功率为 5.0 kW ,升温速率可达 $4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,温控仪的精度为 0.1°C ,能够确保反应釜内的温度维持在预设值 $\pm 1^\circ\text{C}$ 范围内。



(a) 装置示意图



(b) 装置实物图

图 1 间歇式超临界水反应装置示意图及实物图

Fig. 1 Schematic and physical drawings of supercritical water reaction unit

实验步骤概述如下:首先,将编号的实验试样悬挂在高温反应釜内;接着,用量筒量取 $7\sim 8\text{ mL}$ 的超纯水,并根据实验温度调整溶液体积后加入反应釜中;然后,启动升降电机,对准釜体和金属缠绕石墨垫圈,并用螺栓将釜盖拧紧密封。在腐蚀实验开始前,使用高纯氩气对实验平台的气路进行 30 min 的吹扫,以排除残留空气,确保实验的安全性和准确性。

在确认装置具有良好的气密性后,充入 4 MPa 的氢氩混合气体;随后,开启温控仪并设置温度预设值,再打开电加热装置。实验结束后,立即关闭电加热装置,并监测反应釜内的温度和压力变化。待反应釜内温度降至室温后,释放残余气体,打开反应釜

盖并取出试样。取出的试样用超纯水清洗,并用脱脂棉擦拭干净,然后在低温下吹干表面,最后在80℃的干燥箱中静置24 h,之后放入干燥皿中以备后续分析。

为了评估实验材料的抗氢腐蚀性能,通常需要使用一系列仪器对材料进行表征和测试。本文采用的表征方法主要包括增质量法测试(JB/T 7901—1999《金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法》^[22])、扫描电镜(JSM-7800F型场发射扫描电镜,放大倍数25~1 000 000倍)、X射线衍射仪(X'pert MPD Pro型,2θ转动范围为1°~160°,最小步长为0.000 1°)和X射线光电子能谱仪(Axis Ultrabld型)。所有测试均在室温(25℃)下进行。

实验中的增质量法测试采用式(1)^[23]计算腐蚀速率 V^-

$$V^- = \frac{\Delta W^-}{St} = \frac{W_0 - W_1}{St} \quad (1)$$

式中: V^- 为腐蚀速率, $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; W_0 为实验前的试样质量,g; W_1 为实验后的试样质量,g; S 为试样的总面积, m^2 ; t 为实验时间,h。

由于涉及到密度不同的两种镍基材料,故本实验也采用深度法腐蚀速率表征。材料的年腐蚀深度 V_p 的计算式^[23]如下

$$V_p = 8.76 \frac{V^-}{\rho} \quad (2)$$

式中: V_p 为年腐蚀深度, $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$; ρ 为材料密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

考虑到煤超临界水制氢的实际工作条件,本实验设定超临界水与产气比例为8:2,氢气在产气组分中的体积分数约为60%^[24],因此基础实验工况为温度600℃、压力25 MPa、氢气分压3 MPa、腐蚀时间72 h。

为了研究不同因素的影响,实验中每个因素选择了3个强度,并与基础工况进行对比,共计进行了7组实验,氢气分压通过氩气进行调节。

实验具体设置:温度分别设定为575、600、625℃;氢气体积分数($\varphi_2(\text{H}_2)$)设定为60%、40%、20%;压力统一设定为25 MPa,对应的氢气分压分别为3、2、1 MPa;腐蚀时间设定为72、120、168 h。实验对象为镍基合金In 600和In 625,按照上述条件进行了7组实验,具体分组情况如表2所示。实验完成后,对试样进行了表征和测试分析。

表2 腐蚀实验方案设置

Table 2 Corrosion experiment scheme settings

组号	温度/℃	压力/MPa	氢气分压/MPa	腐蚀时间/h
1	575	25	3	72
2	600	25	3	72
3	625	25	3	72
4	600	25	2	72
5	600	25	1	72
6	600	25	3	120
7	600	25	3	168

2 结果与讨论

2.1 不同温度下氢腐蚀特性

本研究可以采用式(1)从定量的角度来描述材料的腐蚀速率。图2为In 600和In 625在不同温度含氢超临界水环境中经过72 h腐蚀实验后的腐蚀速率和增质量情况的。由图可见,In 600在600和625℃时腐蚀增质量分为575℃的2倍和2.8倍,In 625无显著质量增加。经式(1)和式(2)计算,In 600在575、600、625℃下的腐蚀速率分别为0.050 5、0.101 1、0.141 5 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,对应年腐蚀深度为0.050 7、0.101 4、0.147 0 $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 。实验表明在575~625℃范围内,两种合金的抗氢腐蚀能力排序为In 625大于In 600。

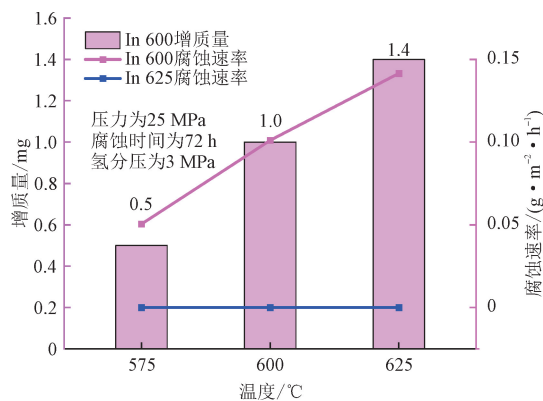


图2 In 600和In 625在不同温度下的腐蚀速率和增质量

Fig. 2 Corrosion rate and weight gain of In 600 and In 625 in hydrogen containing supercritical water at different temperatures

图3为In 600与In 625在不同温度下经72 h腐蚀后的Fe原子的2p电子轨道(简称为Fe 2p,余同)的XPS图谱,基于Avantage数据库识别出Fe(结合能为706.7 eV)、FeO(709.6 eV)及 Fe_2O_3 (710.8 eV)特征峰。图中的基底数据为分峰拟合过程中该原子在该轨道的基础相对强度。不同的基底数据可对应不同价态的元素基础相对强度。基底数

据 1 和 2 分别对应 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 。In 600 表面 Fe 以 FeO 为主,随温度升高逐渐氧化为 Fe_2O_3 ,而 In 625 的 Fe 则以 Fe_2O_3 为主,且在 600 °C 和 625 °C 时检测到基体 Fe 峰,表明其腐蚀层较薄,X 射线可穿透至基体。In 625 中 Fe_2O_3 占比更高,表明其腐蚀层更致密稳定,进一步验证其在含氢超临界水环境中具有更优异的抗腐蚀性能。

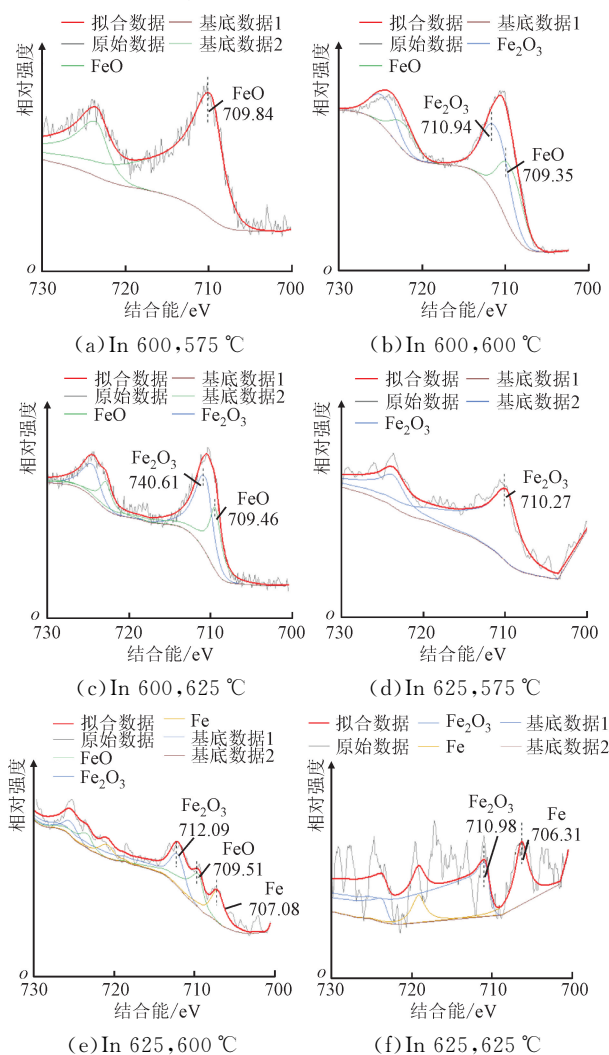


图 3 In 600 和 In 625 在不同温度下腐蚀表面中 Fe 2p 的 XPS 谱

Fig. 3 XPS spectra of Fe 2p in corrosion surfaces at different temperatures for In 600 and In 625

图 4 是相同条件下腐蚀 72 h 后表面 Cr 2p 的 XPS 图,可识别 Cr(574.3 eV)、 Cr^{3+} (576 eV)、 Cr^{6+} (579 eV)特征峰。575 °C 和 600 °C 时出现 Cr 特征峰,表明氧化膜疏松或较薄,温度升高时 Cr 逐渐转化为 Cr^{3+} ,625 °C 时主要为 Cr^{3+} 。镍基合金 Cr 2p XPS 谱未观察到 Cr^{6+} 特征峰,显示抗腐蚀性更强。

图 5 为 In 600 与 In 625 经 72 h 腐蚀后的表面形貌,其中图 5(e)区域为放大 5 000 倍,其余为放大

3 000 倍。高倍率 SEM 图像揭示了腐蚀产物的形态、分布及裂纹/孔洞等缺陷特征。通过对比不同温度下的形貌差异,可解析腐蚀机制及温度对产物形成与腐蚀速率的影响规律。

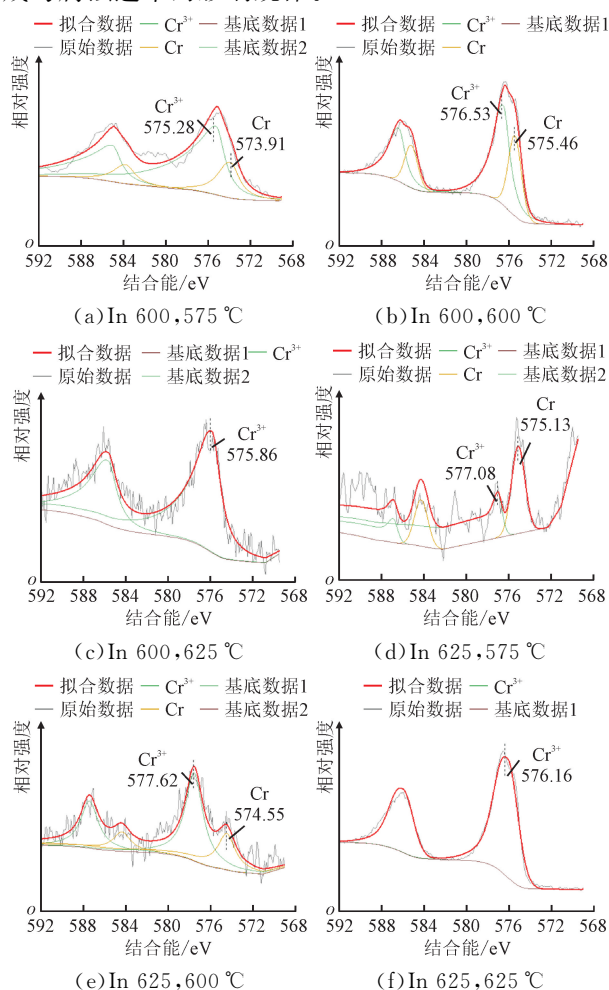


图 4 In 600 和 In 625 在不同温度下腐蚀表面中 Cr 2p 的 XPS 谱

Fig. 4 XPS spectra of Cr 2p in corrosion surfaces at different temperatures for In 600 and In 625

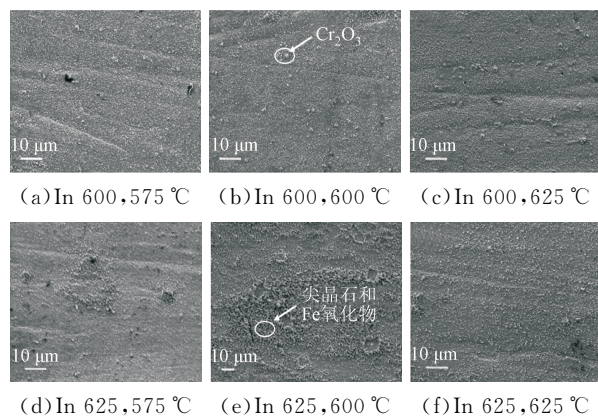


图 5 In 600 和 In 625 在不同温度下腐蚀表面的微观形貌

Fig. 5 Microstructure of corrosion surface at different temperatures for In 600 and In 625

实验后的试样表面呈现轻微暗淡,局部保留光泽并覆盖浅黄色氧化膜。图5显示表面存在磨痕,表明腐蚀较轻且氧化膜致密,腐蚀厚度随温度上升而增加。腐蚀产物中 Cr_2O_3 以球状、片状、棒状为主(球径小于100 nm),多为松散球状颗粒;Fe/Ni氧化物则呈不规则多面体、八面体或针片状,颗粒尺寸随温度升高而增大。结合XPS结果,确认主要腐蚀产物为 Cr_2O_3 、Fe氧化物及尖晶石相(如 NiCr_2O_4 、 FeCr_2O_4 、 NiFe_2O_4)。对比发现:In 600表面Fe氧化物更密集,而In 625尖晶石相更多,表明前者氧化程度更高,抗氢脆性较弱;镍基合金中 Cr_2O_3 与尖晶石相的富集进一步佐证其更优的抗氢脆性能。

2.2 不同氢气压下氢腐蚀特性

In 600与In 625在含氢超临界水中腐蚀72 h后,在温度为600℃、压力为25 MPa下,不同 H_2 分压的腐蚀速率与增质量情况如图6所示。图6显示,随着 H_2 分压从1 MPa增至3 MPa,In 600的腐蚀速率递增,而In 625在此条件下无显著增质量。结合图2可知,In 625在所有实验条件下质量均稳定(抗氢脆性最优),In 600材料因温度变化的质量损失普遍高于氢气分压影响的质量损失。经式(1)和式(2)计算,In 600在 H_2 分压分别为1、2、3 MPa时的腐蚀速率分别为0.001 0、0.050 5、0.101 1 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,对应年腐蚀深度0.010 1、0.050 7、0.101 4 $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 。在600℃、25 MPa含氢超临界水中,两种合金的抗氢腐蚀能力排序为In 625大于In 600。

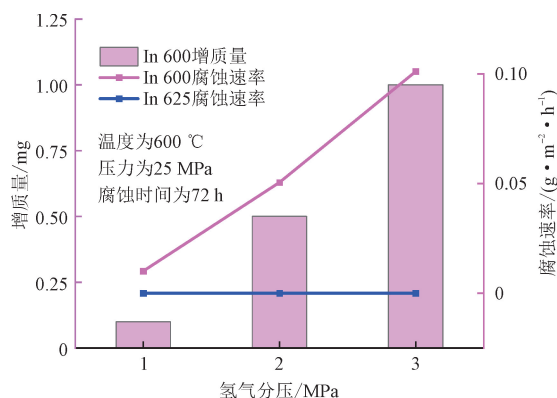


图6 In 600和In 625在温度为600℃、压力为25 MPa时不同氢气分压下的腐蚀速率和增质量

Fig. 6 Corrosion rate and weight gain of In 600 and In 625 in hydrogen containing supercritical water at under different partial pressure of hydrogen at 600 °C and 25 MPa

图7为两种合金在不同氢气体积分数下腐蚀72 h后的Fe 2p XPS图谱。在 H_2 体积分数 $\varphi(\text{H}_2)$ 为20%、分压为1 MPa时,In 600与In 625表面Fe信号较强,表明腐蚀产物膜较疏松;随 $\varphi(\text{H}_2)$ 由20%增加至60%,Fe含量降低,FeO/ Fe_2O_3 占比升高,少量Fe信号可能源于膜层较薄导致X射线穿透基体。铁元素在腐蚀表面以FeO、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 为主。镍基合金中Fe的相对含量显著降低,表明其腐蚀膜更致密,阻碍了X射线穿透基体。

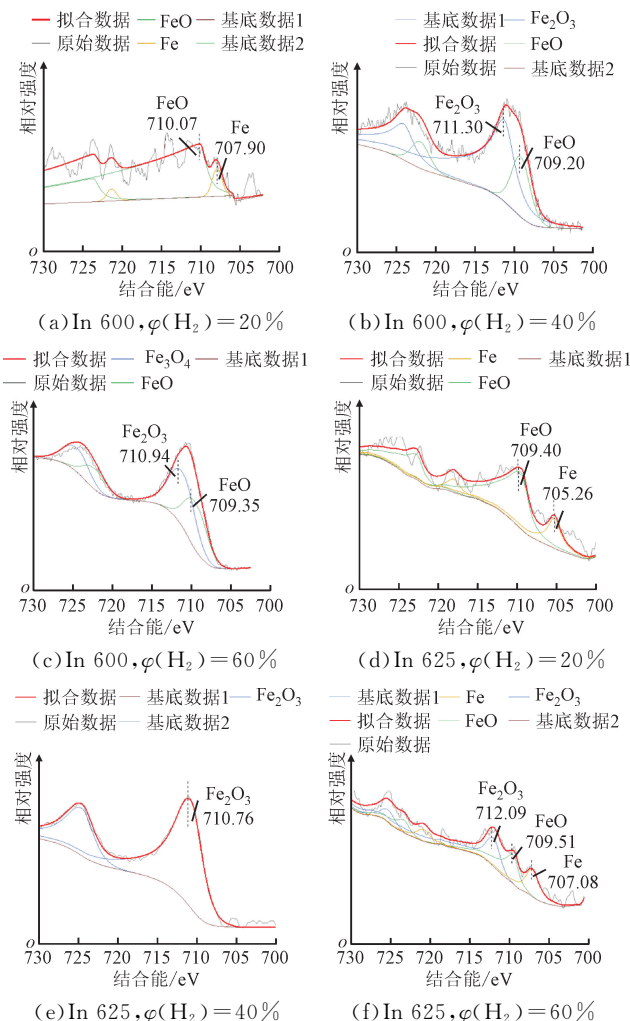


图7 In 600和In 625在不同氢气体积分数下腐蚀表面中Fe 2p的XPS谱

Fig. 7 XPS spectra of Fe 2p in corrosion surfaces under different partial pressure of hydrogen for In 600 and In 625

图8为In 600与625在不同氢气体积分数下经72 h腐蚀后的Cr 2p XPS图谱。在 $\varphi(\text{H}_2)$ 分别为20%和40%条件下,In 600与625表面检测到微量 Cr^{6+} 信号(氧化程度局部较高); $\varphi(\text{H}_2)$ 为60%时出现 Cr^0 峰,表明腐蚀膜疏松且较薄(X射线穿透至基体)。 Cr^{3+} 为主(如 Cr_2O_3 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$),镍基合金中 Cr^{6+} 占比显著降低, Cr^0 占比升高,反映高镍含量抑制氧化,

形成更稳定的氧化膜。

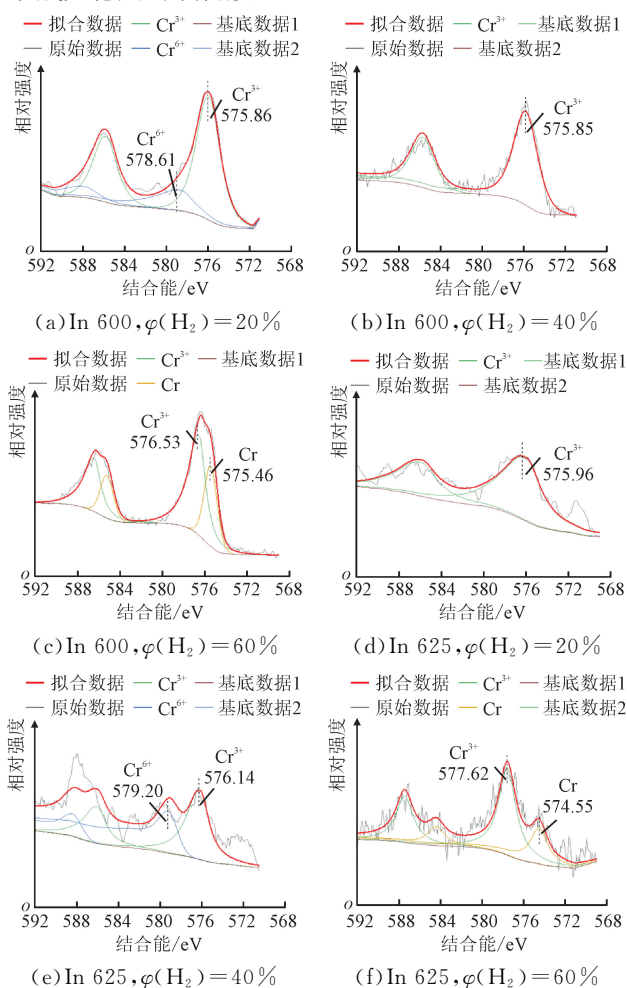


图8 In 600 和 In 625 在不同氢气体积分数下腐蚀表面中 Cr 2p 的 XPS 谱

Fig. 8 XPS spectra of Cr 2p in corrosion surfaces under different partial pressure of hydrogen for In 600 and In 625

图 9 展示了两种合金在不同 H_2 分压下腐蚀 72 h 后的表面形貌,其中图 9(f) 区域为放大 5 000 倍,其余为放大 3 000 倍。试样表面呈浅黄色氧化膜并保留磨痕,表明腐蚀程度较轻且氧化膜致密。 $\varphi(\text{H}_2)$ 为 20% 时,In 625 表面几乎无腐蚀,而 In 600 已形成明显产物;随着 $\varphi(\text{H}_2)$ 升高,产物尺寸增大。 Cr_2O_3 呈松散球状(球径小于 100 nm),Fe/Ni 氧化物多为致密多面体、针状或片层结构。结合 XPS,主要产物为 Cr_2O_3 、Fe 氧化物及尖晶石相(NiCr_2O_4 、 FeCr_2O_4 、 NiFe_2O_4)。

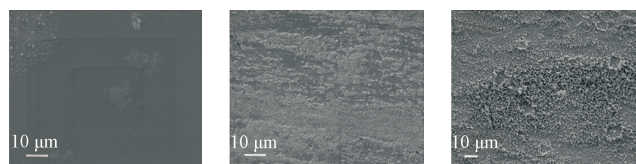
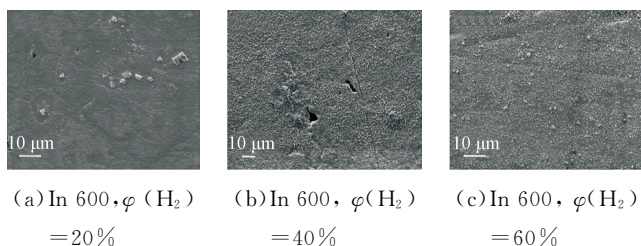


图9 In 600 和 In 625 在不同氢气分压下腐蚀表面的微观形貌

Fig. 9 Microstructure of corrosion surface at different partial pressure of hydrogen

对比发现:In 600 腐蚀产物尺寸更大,氧化程度更高(抗氢脆性较差);In 625 表面氧化层更薄,磨痕更清晰,表明其腐蚀产物层致密且抗氢脆性能优异。综上,In 625 在含氢超临界水环境中展现出更强的耐腐蚀与抗氢脆能力。

2.3 不同腐蚀时间下氢腐蚀特性

图 10 为 In 600 与 In 625 在含氢超临界水中不同腐蚀时间(72、120、168 h)下的速率与增质量。基于式(1)、式(2),In 600 的腐蚀速率达 0.101 1、0.157 7、0.173 2 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,年腐蚀深度分别为 0.101 4、0.163 8、0.180 0 $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$;In 625 增质量仅为 0、0.1、0.3 mg,速率为 0、6.392 $\times 10^{-3}$ 、0.013 7 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (年腐蚀深度为 0、6.666 $\times 10^{-3}$ 、0.014 3 $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)。结合图 2 和图 7 数据,抗氢腐蚀能力排序仍为 In 625 大于 In 600。

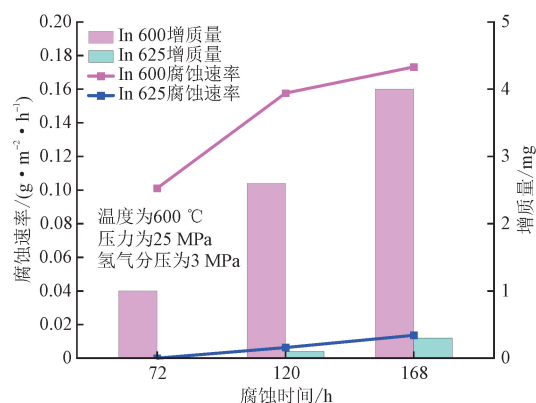


图10 In 600 和 In 625 在不同腐蚀时间下含氢超临界水中的腐蚀速率和增质量

Fig. 10 Corrosion rate and weight gain of In 600 and In 625 in hydrogen containing supercritical water under different corrosion time

图 11 展示了两种合金经 72、120、168 h 腐蚀后的 Fe 2p XPS 图谱。可见,Fe 元素以 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 为主,随腐蚀时间延长, Fe_2O_3 占比升高。In

600 在 168 h 时出现基体 Fe 信号(膜层较薄),而 In 625 表面 Fe 氧化膜更致密且 Fe_2O_3 比例显著更高,表明其氧化膜结构更稳定,抗腐蚀性能更优。

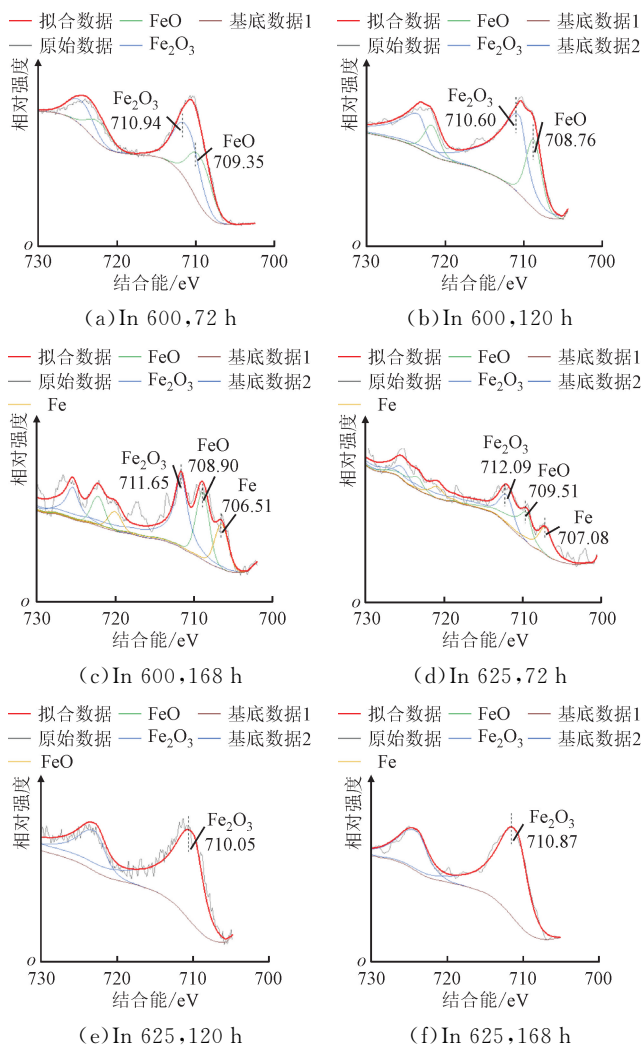


图 11 In 600 和 In 625 在不同腐蚀时间下腐蚀表面中 Fe 2p 的 XPS 谱

Fig. 11 XPS spectra of Fe 2p in corrosion surfaces under different corrosion time for In 600 and In 625

图 12 为两种合金经不同腐蚀时间后的 Ni 2p XPS 图谱。结合 SEM 分析,发现随着腐蚀时间延长, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiFe_2O_4 及 NiCr_2O_4 的相对含量逐渐增加,表明镍基合金表面持续生成 $(\text{Ni}, \text{Fe}/\text{Cr})$ 氧化物层。镍基合金中 Ni^{2+} 占比显著升高,反映其更易形成致密氧化膜(如 NiFe_2O_4 、 NiCr_2O_4),从而提升了抗腐蚀性能。

实验结果进一步揭示:两种合金在含氢超临界水中的腐蚀行为具有时间依赖性,随腐蚀时间延长,表面保护性氧化膜结构趋于复杂且致密化,此为镍基合金抗腐蚀性能优异的重要机制之一。

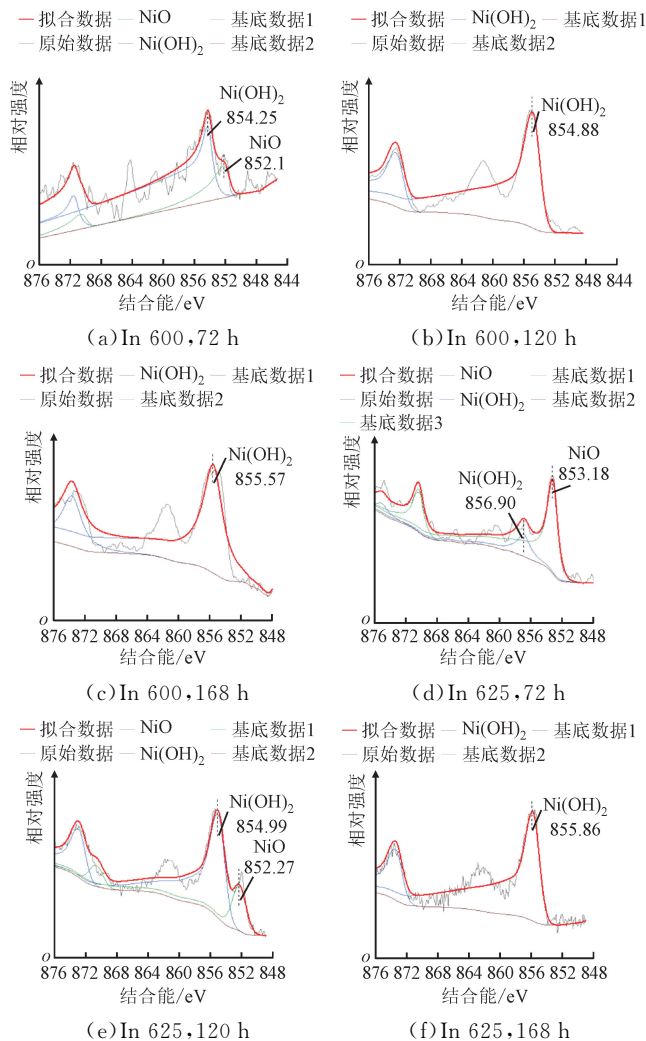
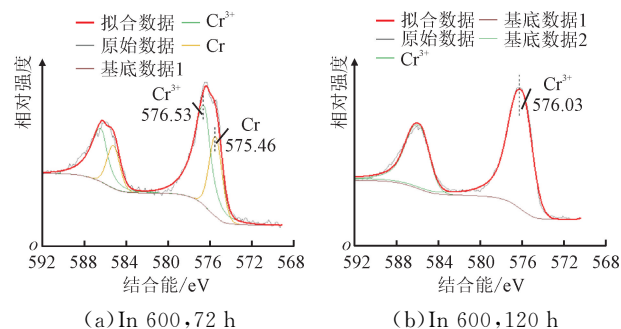


图 12 In 600 和 In 625 在不同腐蚀时间下腐蚀表面中 Ni 2p 的 XPS 谱

Fig. 12 XPS spectra of Ni 2p in corrosion surfaces under different corrosion time for In 600 and In 625

图 13 为 In 600 与 In 625 经不同时间腐蚀后的 Cr 2p XPS 图谱。腐蚀表面以 Cr^{3+} (如 Cr_2O_3 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$) 为主,随着腐蚀时间延长, Cr^0 含量减少, Cr^{3+} 占比升高。72 h 时出现 Cr^0 信号(膜层较疏松, X 射线穿透基体);随着时间增加(120~168 h),腐蚀膜增厚, Cr^0 消失。镍基合金中 Cr^0 含量更低且未检测到 Cr^{6+} ,表明其抗局部剧烈氧化能力更优。



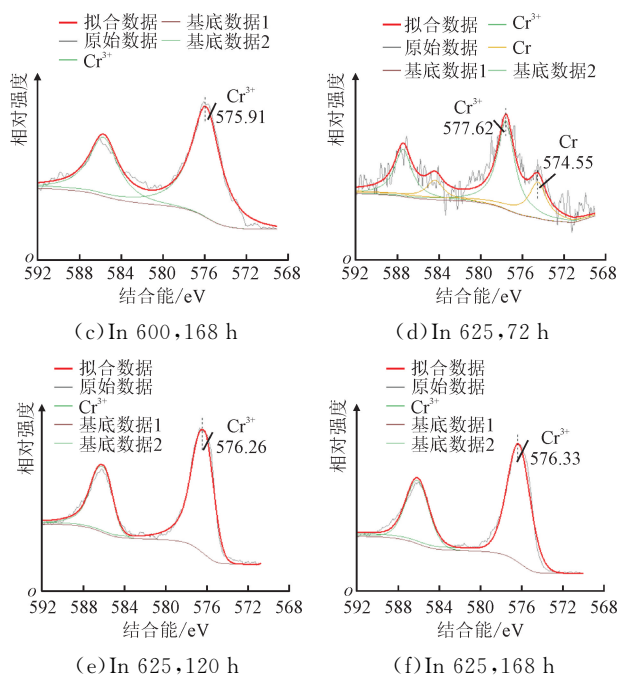
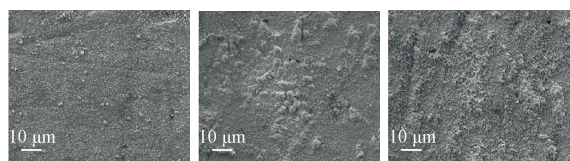


图 13 In 600 和 In 625 在不同腐蚀时间下腐蚀表面中 Cr 2p 的 XPS 谱

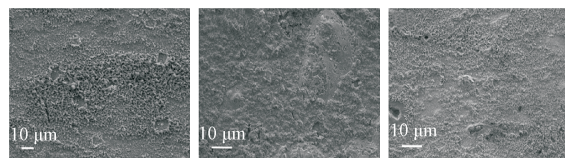
Fig. 13 XPS spectra of Cr 2p in corrosion surfaces under different corrosion time for In 600 and In 625

综上,腐蚀表面氧化膜主要由 NiO 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiCr_2O_4 、 $(\text{Ni},\text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 Fe_2O_3 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 及 Cr_2O_3 构成。其成分演变揭示了含氢超临界水中合金腐蚀行为及氧化膜动态生长机制,印证镍基合金(如 In 625)通过稳定氧化膜抑制腐蚀进程的优势。

图 14 为两种合金在经不同时间腐蚀后的表面形貌,其中图 14(a)区域放大倍数为 5 000 倍,其余放大倍数为 2 000。试样表面覆盖致密氧化物颗粒, Cr_2O_3 呈松散球状(球径小于 100 nm), Fe/Ni 氧化物多为多面体、针状或片层结构。随腐蚀时间延长,产物由致密 Fe_2O_3 逐渐转变为松散 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 NiO 混合氧化物。结合 XPS 分析,主要腐蚀产物为 Cr_2O_3 、 Fe 氧化物及尖晶石相(NiCr_2O_4 、 FeCr_2O_4 、 NiFe_2O_4)。对比发现:In 600 表面 Fe 氧化物残留较多,混合氧化物转化程度较低,更易被腐蚀;In 625 表面形成更多 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 NiO 混合氧化物且无显著点蚀,氧化膜致密性更优。综合评估,两种合金抗氢腐蚀能力排序为 In 625 大于 In 600,表明 In 625 在含氢超临界水环境中具有最优的抗氢脆与耐腐蚀性能。



(a) In 600, 72 h (b) In 600, 120 h (c) In 600, 168 h



(d) In 625, 72 h (e) In 625, 120 h (f) In 625, 168 h

图 14 In 600 和 In 625 在不同腐蚀时间下腐蚀表面的微观形貌

Fig. 14 Microstructure of corrosion surface at different partial pressure of hydrogen

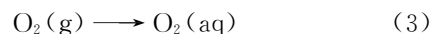
3 腐蚀机理

镍基合金 In 600 和 In 625 中元素 Fe/Ni 含量比约为 0.02 : 1 和 0.11 : 1。材料中 Cr 元素因能在表面形成具有耐腐蚀和具有自愈能力的钝化膜,可以提高材料的耐腐蚀性能,因此能经受得住复杂工况介质腐蚀与磨损的双重作用,在含氢超临界水环境下表现出较强的耐腐蚀性^[22,25]。

In 625 中的 Fe/Ni 含量比略大于 In 600 的,两种镍基材料的 Cr 含量相近,但 In 625 腐蚀程度较轻,这是因为其腐蚀表面主要为尖晶石相 FeCr_2O_4 和 NiCr_2O_4 ,由于合金扩散系数由大到小排序为 $\text{Fe} > \text{Ni} > \text{Cr}$,因此合金表面更易生成 $\text{Fe}-\text{Cr}$ 尖晶石。说明对于镍基合金,在 Cr 含量相近时, Fe/Ni 含量比与抗氢腐蚀性能并非单调关系。

腐蚀过程大致可经历如下阶段:①合金表面吸附大量 H_2O 分子,合金中的 Fe 元素率先溶解为 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} ,如式(4)所示;扩散到合金表面生成 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 ,如式(14)所示;② H_2O 分子通过外层膜中的空隙传输到基体/外层膜界面,由于合金扩散系数由大到小排序为 $\text{Fe} > \text{Ni} > \text{Cr}$,因此内部形成了比 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 更稳定的富 Cr 氧化物 Cr_2O_3 ;③ Fe_3O_4 和 Cr_2O_3 发生固溶反应,生成 FeCr_2O_4 ,由于其具有的尖晶石结构较为致密,能保护合金基体免受侵蚀。由于 Cr 具有较高的亲氧性,同时合金中 Cr 含量有限,因此先生成了 Cr_2O_3 , Cr 含量较多的合金会再生成 FeCr_2O_4 。含量较高的 Ni 元素大部分进入稳定的 NiCr_2O_4 ,参与到腐蚀层尖晶石相的生成。

上述过程的反应分析如下:材料在高温高压的含氢超临界水环境下发生腐蚀时,会发生多项化学反应,而发生各项化学反应前提条件是氧气与金属单质的溶解。氧溶解可表示为



式中: $\text{O}_2(\text{g})$ 表示气态氧; $\text{O}_2(\text{aq})$ 表示溶解氧。

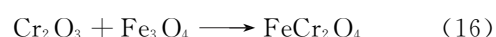
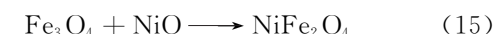
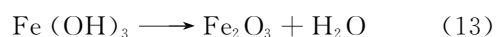
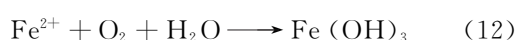
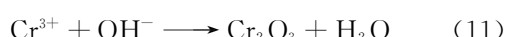
材料基体溶解主要是 Fe、Ni、Cr 等金属单质的溶解过程,其溶解速率与环境条件、材料与流体的接触面积有关^[22,25]。金属的溶解过程表达式如下



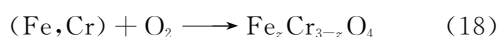
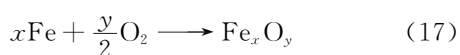
超临界水发生水解,如下所示



金属氧化物的生成过程如下



以上腐蚀化学反应,可以用下式来表示



镍基合金在超临界水环境中一般会形成 2 层或 3 层氧化膜:外层为铁的氧化物, Fe_xO_y 会以不同化合物的形式形成一层或两层结构,最内层为富铬尖晶石 $\text{Fe}_x\text{Cr}_{(3-x)}\text{O}_4$ 或磁铁矿 Fe_3O_4 与富 Cr 尖晶石 $\text{Fe}_x\text{Cr}_{(3-x)}\text{O}_4$ 的混合物,或磁铁矿 Fe_3O_4 与富 Ni 尖晶石 $\text{Fe}_m\text{Ni}_{(3-m)}\text{O}_4$ 的混合物,这里的 x, y, z, m 取决于化学反应发生的环境及条件^[15,17,25]。

由以上分析可知,镍基合金中金属元素的影响机制表现为:Fe/Ni 含量比越大,同时含有质量分数为 20% 的 Cr,越容易生成稳定的 $\text{Fe}_x\text{Cr}_{(3-x)}\text{O}_4$ 和 $\text{Fe}_m\text{Ni}_{(3-m)}\text{O}_4$,能表现出较好的抗氢脆性能。由上述分析可知,两种镍基合金的抗氢腐蚀能力排序为 In 625 大于 In 600,与实验结果一致。

4 结 论

本文以 In 600、In 625 两种镍基合金为研究对象,在基础工况 600 ℃、25 MPa (氢气分压为 3 MPa),腐蚀时间为 72 h,探讨实验工况在不同温度 (575、600、625 ℃)、不同氢气分压 (1、2、3 MPa)、不同腐蚀时间 (72、120、168 h) 下,各合金的腐蚀特性。通过分析各合金的质量变化、表面形貌、XPS 图谱,

得出合金表层 Fe、Ni 和 Cr 元素迁移转化及腐蚀产物生成转化机制,对比镍基合金腐蚀特性,讨论了含氢超临界水环境中合金的腐蚀机理,提出元素影响机制。具体结论如下。

(1) 对于同种合金,随着温度升高、氢气分压增加、腐蚀时间延长,腐蚀情况加剧。实验中两种材料的抗氢腐蚀能力排序为 In 625 大于 In 600。

(2) In 625 在腐蚀时间达到 120 h 和 168 h 时出现质量变化,其余条件下均未发现质量变化。

(3) In 600 和 In 625 易生成的致密的 Fe-Cr 与 Ni-Cr 尖晶石结构的氧化物,对合金具有较好的保护作用,因此表现出优异的抗氢腐蚀性能。

参考文献:

- [1] CHEN Zhewen, GAO Lin, ZHANG Xiaosong, et al. High-efficiency power generation system with integrated supercritical water gasification of coal [J]. Energy, 2018, 159: 810-816.
- [2] 吕友军, 金辉, 李国兴, 等. 基于超临界水气化制氢的煤炭利用技术研究进展 [J]. 煤炭学报, 2022, 47 (11): 3870-3885.
- [3] LÜ Youjun, JIN Hui, LI Guoxing, et al. Research progress of coal utilization technology based on supercritical water gasification for hydrogen production [J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47 (11): 3870-3885.
- [4] 许珂, 王延安, 王淑岩, 等. 超临界水气化制氢技术及多联产路线研究 [J]. 化学工程, 2021, 49(11): 66-72.
- [5] XU Ke, WANG Yan'an, WANG Shuyan, et al. Technology progress and study of supercritical water gasification to produce hydrogen and polygeneration route [J]. Chemical Engineering, 2021, 49(11): 66-72.
- [6] WEINGÄRTNER H, FRANCK E U. Supercritical water as a solvent [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(18): 2672-2692.
- [7] JIN Hui, LU Youjun, LIAO Bo, et al. Hydrogen production by coal gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(13): 7151-7160.
- [8] GE Zhiwei, GUO Simao, GUO Liejin, et al. Hydrogen production by non-catalytic partial oxidation of coal in supercritical water: explore the way to complete gasification of lignite and bituminous coal [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38 (29): 12786-12794.
- [9] LI Yongliang, GUO Liejin, ZHANG Ximin, et al. Hydrogen production from coal gasification in super-

- critical water with a continuous flowing system [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(7): 3036-3045.
- [8] YAMAGUCHI D, SANDERSON P J, LIM S, et al. Supercritical water gasification of Victorian brown coal: experimental characterisation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(8): 3342-3350.
- [9] LAN Rihua, JIN Hui, GUO Liejin, et al. Hydrogen production by catalytic gasification of coal in supercritical water [J]. Energy & Fuels, 2014, 28(11): 6911-6917.
- [10] 王智洁, 唐兴颖, 陈积权, 等. 亚/超临界水环境下表面涂层对合金腐蚀防控的研究进展 [J]. 电镀与涂饰, 2024, 43(9): 78-89.
- WANG Zhijie, TANG Xingying, CHEN Jiquan, et al. Research progress of surface coatings on corrosion control of materials in sub/supercritical water environment [J]. Electroplating & Finishing, 2024, 43(9): 78-89.
- [11] 王洪海, 陈俊德, 陈冬, 等. 影响高强度低合金钢氢脆的因素 [J]. 石油化工设备, 2018, 47(4): 39-48.
- WANG Honghai, CHEN Junde, CHEN Dong, et al. Influence factors on hydrogen embrittlement of high strength low alloy steels [J]. Petro-Chemical Equipment, 2018, 47(4): 39-48.
- [12] JIAO Y, MAHMOOD J, ZHENG W, et al. Effect of thermal aging on the intergranular stress corrosion cracking susceptibility of type 310S stainless steel [J]. Corrosion, 2018, 74(4): 430-443.
- [13] YIN Kaiju, QIU Shaoyu, TANG Rui, et al. Corrosion behavior of ferritic/martensitic steel P92 in supercritical water [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2009, 50(3): 235-239.
- [14] 沈朝, 杜东海, 孙耀, 等. 镍基合金 825 在超临界水中的腐蚀性能研究 [J]. 原子能科学技术, 2014, 48(9): 1660-1665.
- SHEN Zhao, DU Donghai, SUN Yao, et al. Corrosion behavior of nickel based alloy 825 in supercritical water [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2014, 48(9): 1660-1665.
- [15] WAS G S, AMPORN R A T, GUPTA G, et al. Corrosion and stress corrosion cracking in supercritical water [J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 371(1/2/3): 176-201.
- [16] WAS G S, TEYSSEYRE S, JIAO Z. Corrosion of austenitic alloys in supercritical water [J]. Corrosion, 2006, 62(11): 989-1005.
- [17] BEHNAMIAN Y, MOSTAFAEI A, KOHANDEHGHAN A, et al. A comparative study of oxide scales grown on stainless steel and nickel-based superalloys in ultra-high temperature supercritical water at 800 °C [J]. Corrosion Science, 2016, 106: 188-207.
- [18] LI Yanhui, WANG Shuzhong, YANG Jianqiao, et al. Corrosion characteristics of a nickel-base alloy C-276 in harsh environments [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(31): 19829-19835.
- [19] PAYET M, MARCHETTI L, TABARANT M, et al. Corrosion mechanism of a Ni-based alloy in supercritical water: impact of surface plastic deformation [J]. Corrosion Science, 2015, 100: 47-56.
- [20] RODRIGUEZ D, MERWIN A, KARMOL Z, et al. Surface chemistry and corrosion behavior of Inconel 625 and 718 in subcritical, supercritical, and ultrasupercritical water [J]. Applied Surface Science, 2017, 404: 443-451.
- [21] SUN Chunwen, HUI R, QU Wei, et al. Progress in corrosion resistant materials for supercritical water reactors [J]. Corrosion Science, 2009, 51(11): 2508-2523.
- [22] 刘云帆, 雷贤良, 邓越文, 等. 316L 钢在超临界水拟临界区内的腐蚀行为特性研究 [J]. 西安交通大学学报, 2022, 56(7): 96-107.
- LIU Yunfan, LEI Xianliang, DENG Yuewen, et al. Corrosion behavior of 316L steel in pseudocritical region of supercritical water [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2022, 56(7): 96-107.
- [23] 中华人民共和国工业和信息化部. 金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法: JB/T 7901—2023 [S]. 北京: 机械工业出版社, 2023.
- [24] AI Liqiang, HUANG Haishen, ZHOU Yusi, et al. The oxidation of Fe/Ni alloy surface with supercritical water: a ReaxFF molecular dynamics simulation [J]. Applied Surface Science, 2021, 553: 149519.
- [25] 林凡, 张少宗, 施瑞鹤. 高铬镍不锈钢钝化膜及其耐腐蚀性能 [J]. 上海交通大学学报, 2000, 34(8): 1014-1017.
- LIN Fan, ZHANG Shaozong, SHI Ruihe. Passive film and corrosion behavior of high Cr-Ni stainless steel [J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University, 2000, 34(8): 1014-1017.

(编辑 刘杨 陶晴 赵炜)