

316L 钢在超临界水拟临界区内的 腐蚀行为特性研究

刘云帆, 雷贤良, 邓越文, 苟灵通, 李会雄
(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 为研究金属材料在超临界流体拟临界区内的腐蚀行为,解释拟临界区内腐蚀加剧现象的形成机理,采用超临界流体反应釜腐蚀实验平台,对 316L 奥氏体不锈钢在 375.6℃、22.5 MPa, 405.6℃、22.5 MPa 以及 405.6℃、28.6 MPa 3 种超临界水工况下进行 200 h 的静态腐蚀实验,并通过电子天平称量、扫描电子显微镜分析、X 射线能量色散光谱仪分析和 X 射线衍射分析等方法对试样的腐蚀情况进行了分析。结果表明:316L 不锈钢在拟临界区(375.6℃、22.5 MPa)腐蚀加剧,腐蚀速率最高,腐蚀产物最为复杂;在拟临界区的腐蚀产物为两层,外层为 Fe₃O₄、Fe₂O₃,内层为 FeCr₂O₄,而在超临界压力高参数区(405.6℃、28.6 MPa)只形成一层 Fe₃O₄,内层产物膜尚未形成。通过对腐蚀机理分析发现,由于超临界水在拟临界区的物性剧烈变化,动力学作用增强,加速了氧等腐蚀性介质向材料基体的迁移,加剧了腐蚀产物脱落及游离,故而产生了材料在拟临界区腐蚀加剧的现象。该研究可为超临界流体环境下改善材料抗腐蚀性能、保障我国超临界系统的安全运行提供参考。

关键词: 超临界水;拟临界区;腐蚀行为;腐蚀机理

中图分类号: TG178 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202207011 **文章编号:** 0253-987X(2022)07-0096-12



OSID 码

Corrosion Behavior of 316L Steel in Pseudocritical Region of Supercritical Water

LIU Yunfan, LEI Xianliang, DENG Yuewen, GOU Lingtong, LI Huixiong
(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To study the corrosion behavior of metal materials in the pseudocritical region of supercritical fluid and explain the corrosion intensification mechanism in such a region, the corrosion experimental platform of supercritical fluid reactor was used for the static corrosion test of 316L austenitic stainless steel for 200h under three supercritical conditions (375.6℃-22.5 MPa, 405.6℃-22.5 MPa, and 405.6℃-28.6 MPa). The corrosion behaviors of the 316L stainless steel were analyzed by weighing with electronic balance, scanning electron microscope, energy dispersive X-Ray spectroscopy and X-Ray diffraction. The results show that 316L stainless steel has the highest corrosion rate and the most complex corrosion products in the pseudocritical region (375.6℃-22.5 MPa). The corrosion products in such a region are two layers, of which the outer layer is Fe₃O₄ and Fe₂O₃ and the inner layer is FeCr₂O₄. However, only one layer of Fe₃O₄ is formed in the supercritical high pressure parameter region (405.6℃-

28.6 MPa), and the inner product film has not been formed. Through the analysis of corrosion mechanism, it is found that the physical properties of supercritical water change dramatically and the dynamic effect is enhanced in the pseudocritical region. This phenomenon accelerates the migration of corrosive media such as oxygen to the material matrix, and intensifies the abscission and dissociation of corrosion products. Therefore, the corrosion of materials in the pseudocritical region is intensified. This study provides a scientific basis for improving the corrosion resistance of materials in supercritical fluid environment and the safe operation of supercritical system in China.

Keywords: supercritical water; pseudo critical zone; corrosion behavior; corrosion mechanism

超临界流体由于密度接近液体、扩散性接近气体、具有良好的流动传热及传质特性等特点,广泛应用于能源动力、航空航天、石油化工等工程领域^[1-9]。超临界流体处于特殊的高温高压状态,具有特别强的氧化性和溶解性^[10-12]。金属材料直接与性质特殊的超临界流体接触,受到超临界流体的氧化以及杂质与工质的协同腐蚀等复杂反应机制的影响,使得设备材料因腐蚀而产生厚度减薄、机械应力和热应力减弱等问题,严重者则会在高温高压下出现泄漏、爆管等重大事故,对系统的稳定、经济、安全运行带来了严峻挑战。同时,在工程实际运行中,拟临界区是锅炉承压设备工质循环系统中超临界工质循环时不可逾越的一个特殊流动阶段。如果内有腐蚀工质管路系统长时间位于该拟临界区内,将极大地影响承压设备的寿命。因此,研究和掌握超临界拟临界区内工质的腐蚀机制对于保证超临界系统的服役寿命和设备的安全可靠运行具有重要意义。

针对不同金属材料在超临界工质环境中腐蚀的研究已开展部分工作,然而相关的研究主要集中在评价材料在某一因素(例如环境因素)下的腐蚀行为,对金属材料在超临界压力和温度条件下的腐蚀机理并未形成清晰的认识。研究表明,超临界水的腐蚀质量增加量随腐蚀时间变化呈现明显的规律性,具有抛物线动力学的腐蚀过程。例如 Guo 等^[13]评估了 347H 不锈钢在 550℃ 和 600℃ 的超临界水中暴露长达 1 500 h 的耐腐蚀性,发现其腐蚀质量增加量遵循抛物线动力学规律。Yin 等^[14]研究了超临界环境下 25 MPa、500℃~600℃ 的 P92 钢的腐蚀性能,发现其氧化速率遵循立方速率规律。值得注意的是,当腐蚀性工质处于拟临界区内时(压力为 24 MPa、温度区间为 342℃~402℃),材料的腐蚀速率将大大增强,甚至高达 17 μm/h,在拟临界区内,材料的腐蚀速率快速升高并达到峰值,而处于拟临界区外时,腐蚀速率又减小至较小值,即在低温

和高温区间内材料的腐蚀均远远小于拟临界区内的腐蚀程度^[15]。然而,工质在拟临界区内对管路系统这一特殊腐蚀行为一直未被学界和工业界所重视,其形成的机理也尚未见相关报道。从热力学和动力学的角度看,该区域内超临界工质物性发生快速、剧烈的变化,流体比定压热容则在拟临界温度处出现极大值,密度与比定压热容等物性参数的变化达数十甚至数百倍。可以预见,该区域内特殊的热物理性质变化以及工质的热质输运特性应与其异常严重的腐蚀行为存在必然联系,超临界工质特殊的热质输运作用可能会加速拟临界区内金属材料的腐蚀行为。

国内外学者对不同材料在超临界环境下的腐蚀问题进行了研究,研究材料主要有铁素体-马氏体钢(F-M)、奥氏体不锈钢及镍基合金钢 3 种类型。其中奥氏体不锈钢是指在常温下具有奥氏体组织的不锈钢。钢中含铬约 17%~19%、镍约 11%~14%、碳约 0.1% 以内时具有稳定的奥氏体组织。奥氏体不锈钢因其具有优良的抗腐蚀性能、加工性能、可焊性和高温力学性能,故而在超临界系统中被广泛应用。已有研究表明^[16-25],奥氏体不锈钢腐蚀形成的氧化物具有两层或三层结构,具有外磁铁矿或混合磁铁矿-赤铁矿(Fe_2O_3)层和内尖晶石层,在某些情况下氧化物或基体中间层可以形成具有赤铁矿结构的富铬氧化物层。在通常条件下,不锈钢具有较强的抗腐蚀能力,但是在超临界水中却并不稳定,即使在超临界纯水中,316L 不锈钢的腐蚀速率也随时间而不断增加。Behnamian 等^[16]研究了 316L 奥氏体不锈钢在 500℃、25 MPa 的超临界水中 20 000 h 氧化膜的生长情况,316L 长期处于超临界水环境中,氧化膜由 Fe_3O_4 (外层)、Mn-Fe-Ni-Cr 尖晶石(内层)和 Ni 富集区(铬贫化区)组成。Was 等^[17]研究了 304 和 316L 两种奥氏体不锈钢在纯超临界水中的氧化腐蚀。结果表明,不锈钢外层氧化膜由磁铁

矿组成,而富铬的内部氧化层可以描述为由 Fe_3O_4 、 FeCr_2O_4 、 NiCr_2O_4 和 NiFe_2O_4 组成的两个亚层,其中内部亚层的镍含量较高,不具有保护作用的外层氧化物是通过内层向外扩散的铁离子来生长的,内层氧化物通过氧向内扩散到金属-氧化物界面而生长。Behnamian 等^[20]研究表明,在超临界水环境下由于奥氏体不锈钢中含有足够的铬元素,使得其在高温氧化过程中以 Cr_2O_3 的形式发展保护性富铬氧化物层,因此奥氏体不锈钢才会展现出良好的耐腐蚀性。

目前国内外学者对于奥氏体不锈钢在超临界流体拟临界条件下的腐蚀行为研究较少,同时忽视了拟临界区的腐蚀加剧现象^[26],对拟临界区内腐蚀加剧的形成机理尚未得到合理的解释。因此,本文针对 316L 奥氏体不锈钢在超临界水拟临界区内的腐蚀特性展开实验研究,通过腐蚀质量增加量分析、表面形貌分析和腐蚀产物分析,对比了工质在拟临界区内与拟临界区外 316L 不锈钢的腐蚀情况,并结合材料基体界面处的微观的流体动力学信息,讨论了拟临界区内材料腐蚀行为的作用机制,为我国超临界系统的安全运行提供参考。

1 实验系统及实验方法

1.1 实验系统

本文构建的反应釜腐蚀实验系统如图 1 所示,高温高压反应釜为其中最关键的部件,反应釜内可进行材料在密闭式超临界环境下的腐蚀实验。反应釜系统由釜体、腐蚀样片挂件、加热及控制系统与冷却系统、氩气吹扫系统、盘管冷却回路等组成。其中

反应釜设计压力为 35 MPa,设计温度为 500 ℃。反应釜釜体材料为 321 不锈钢,釜体容积为 2 L。

1.2 实验仪器

1.2.1 电子天平

腐蚀实验主要通过样片质量增加或减少来计算腐蚀速率,腐蚀产物吸收环境中的氧等元素,一般用样片质量增加来表示材料腐蚀特性,本文腐蚀时间较短,材料质量变化在毫克量级,因此选取的测量仪器需要有较高精度。本文采用西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室的 Mettler Toledo 精密电子天平,该电子天平的精度为 0.001 mg,能够满足本文的测量需求。腐蚀速率计算如下式

$$C_R = \frac{8.76 \times 10^4 \Delta m}{\rho_m A t} \quad (1)$$

式中: C_R 为腐蚀速率; Δm 为腐蚀样片质量变化; ρ_m 为腐蚀样片的密度; A 为样片暴露在腐蚀环境中的面积; t 为腐蚀时间。

1.2.2 SEM 扫描电镜和 EDX 能谱分析

扫描电子显微镜(SEM)的原理是通过电子束轰击样片后产生的二次电子等对样片的表面及断层形貌进行分析。扫描电镜有着放大倍数高、分辨率高、保真度好、景深大及样片制备简单等优点。X 射线能量色散光谱仪(EDX)通过检测及分析电子束轰击样品表面激发的特征 X 射线的能量及强度,得到样片表面的元素组成。

本文使用西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室的 JEOL 7800F 场发射扫描电镜,可实现金属样品的纳米尺度的形貌分析、微区域成分分析及微观结构分析等。能谱分析使用的是牛津仪器,配备在扫描电镜上,在拍摄样品表面形貌的同时获取表面的元素成分,结合分析产物膜的元素组成及分布情况。

1.2.3 X 射线衍射仪

X 射线衍射(XRD)的原理是不同原子衍射的 X 射线相互干涉叠加,可在某些特殊方向上产生较强的 X 射线衍射。本文采用西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室的 X'Pert Pro 荷兰帕纳科 X 射线衍射仪,其测量时间短,信噪比高,可测试粉末、固体、压片、薄膜的晶体结构,能测量原位反应和变温反应,温度高达 1 600 ℃,用于获取腐蚀产物膜的组成成分。

1.3 实验材料

实验采用 316L 奥氏体不锈钢,其化学成分如表 1 所示。腐蚀样片尺寸为 20 mm×10 mm×2

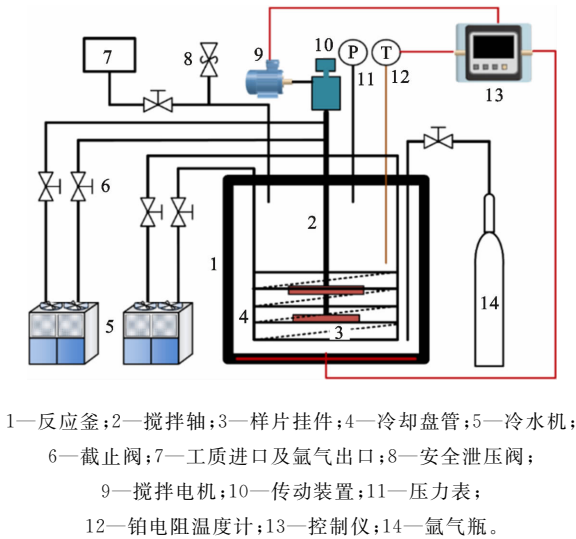


图 1 反应釜实验系统图
Fig. 1 Reactor experimental system

mm,单个样片的质量约为 2.7 g,样片一端配置有直径为 2 mm 的螺纹孔。样片表面依次用 180[#]、400[#]、80[#]、1 200[#] 的 SiC 水砂纸打磨,然后再用超

声波清洗器对样片进行清洗,清洗介质依次为去离子水、酒精和丙酮。干燥后用电子天平(精度 0.001 mg)对各样片进行称量。

表 1 316L 奥氏体不锈钢化学成分

Table 1 Chemical composition of 316L austenitic stainless steel

元素	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	S	P	Fe
质量分数/%	0.03	1	≤2	17~19	11~14	2~3	0.03	0.045	余量

1.4 实验方法

1.4.1 实验流程

本文腐蚀实验整体流程如图 2 所示,先搭建好实验台,准备好候选材料,将其中一组样片作为参考样片,其余样片进行腐蚀实验,腐蚀时长为 200 h,参考样片在密闭的样片盒中存放 200 h,实验结束后对所有样片进行质量增加量分析、表面形貌分析及腐蚀产物成分分析,进而分析材料在超临界流体环境下的腐蚀产物,并讨论其反应机制。

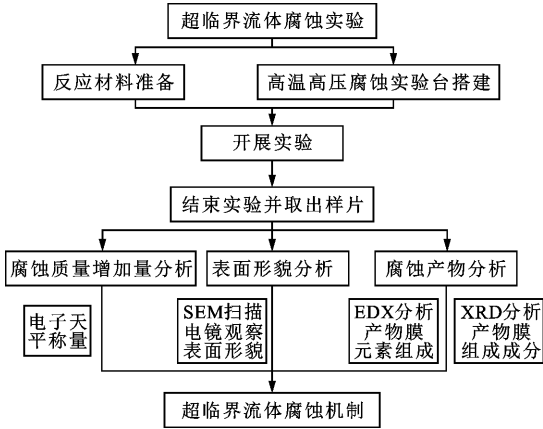


图 2 腐蚀实验整体流程图

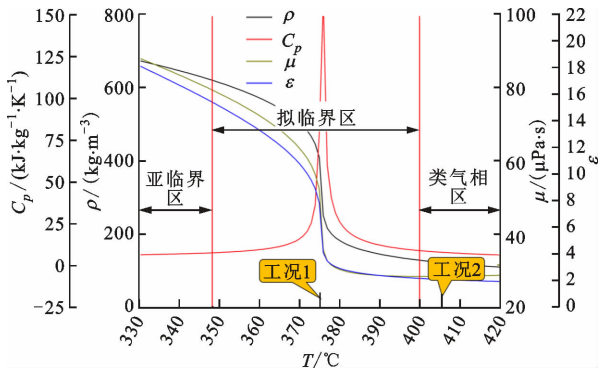
Fig. 2 Experimental flow chart

1.4.2 实验工况选取

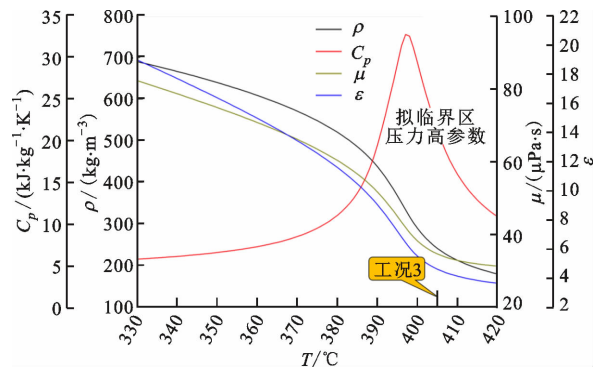
本文主要探究超临界流体在拟临界点附近的腐蚀情况,选取应用最广泛的水为工质。图 3 给出了水在 22.5 MPa 和 28.6 MPa 压力下的物性随温度的变化,可以看出水的密度、黏度、比热容、介电常数等物性在跨越拟临界点附近时发生急剧变化,密度、黏度及介电常数在大比热区之前(亚临界区)为较高值,随温度升高而降低,在大比热区(拟临界区),随温度升高急剧降低,而在大比热区之后(类气相区)几乎不随温度变化。比热容在亚临界区和类气相区较低,而在拟临界点附近出现峰值。在压力高参数(28.6 MPa)下,水的各物性变化则较为平缓。

为探究 316L 不锈钢在拟临界区的腐蚀特性,比较不同温度、压力工况下的腐蚀差异,本文分别选

取了 3 个特征工况,即图 3 中的工况 1、工况 2 和工况 3,3 个工况的物性参数如表 2 所示。



(a)22.5 MPa 压力下



(b)28.6 MPa 压力下

图 3 超临界水在不同压力下物性随温度的变化

Fig. 3 Experimental flow chart physical property change curve of supercritical water under different pressures

2 实验结果与讨论

2.1 腐蚀质量增加量分析

图 4(a)给出了 316L 不锈钢在 375.6 °C、22.5 MPa,405.6 °C、22.5 MPa 以及 405.6 °C、28.6 MPa 3 种工况下腐蚀 200 h 的腐蚀质量增加量,图 4(b)给出了对应的腐蚀速率。可以看出,在工况 3 的超临界区压力高参数环境下,材料腐蚀质量增加量较小,腐蚀速率较慢。随着压力的降低,在工况 2 的超临界区类气相区内,316L 不锈钢的腐蚀情况加剧,

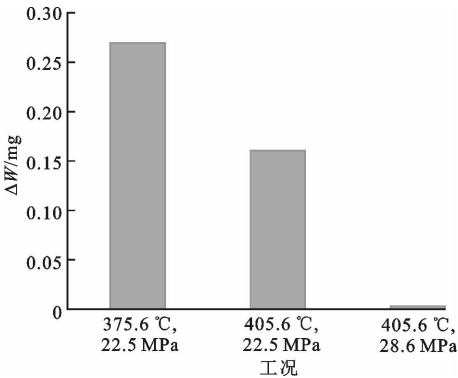
腐蚀质量增加量达到工况 3 的 40 倍,腐蚀速率达到 2.21 mm/y。在工况 1 的拟临界区内,316L 不锈钢

的腐蚀情况最为严重,其腐蚀速率为类气相区的 1.67 倍。

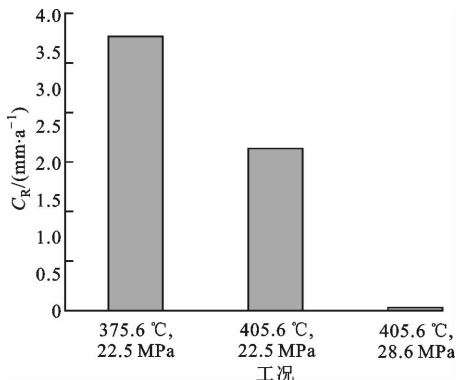
表 2 3 个特征工况下水的物性参数表

Table 2 Physical properties of water under characteristic working conditions

特征工况 选取	压力 /MPa	温度 /℃	密度 /(kg·m ⁻³)	比热容 /(kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	黏度 /(μPa·s)	介电常数	位置区域
工况 1	22.5	375.6	312.2	690.6	40.0	5.1	拟临界区
工况 2	22.5	405.6	120.6	7.6	27.1	1.9	类气相区
工况 3	28.6	405.6	235.7	20.4	34.0	3.5	超临界区内压力参数高的区域



(a) 腐蚀质量增加量



(b) 腐蚀速率

图 4 316L 不锈钢在 3 种工况下的腐蚀质量增加量与腐蚀速率比较

Fig. 4 Comparison of corrosion weight gain and corrosion rate of 316L stainless steel under three working conditions

在正常情况下,温度是影响材料腐蚀的重要因素,随温度升高,化学反应速率增强,腐蚀更剧烈。本文实验研究发现,316L 不锈钢在超临界水拟临界区的腐蚀情况明显加剧,明显强于温度更高的类气相区。这是由于在超临界水的拟临界区内,水的密度、比热容、黏度以及介电常数等物性参数发生剧烈变化,物性波动造成该区域内流体动力学作用较强,加速腐蚀介质传递。同时 316L 不锈钢耐腐蚀性较

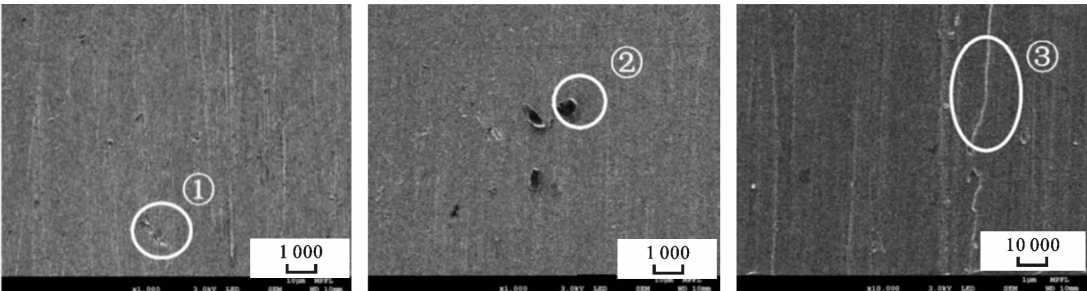
强,其表面尚未形成致密氧化膜,所以较强的流体动力学作用使得腐蚀介质加速向材料基体表面迁移,从而导致腐蚀加剧。在类气相区,流体物性较为平稳,材料腐蚀受到流体物性波动的影响较小。

2.2 表面形貌分析

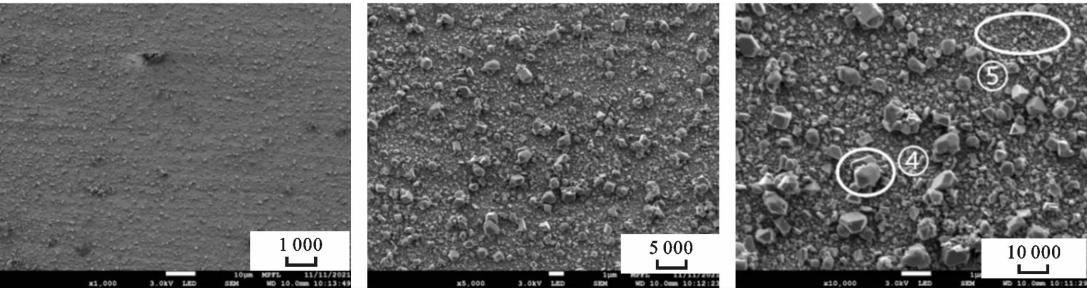
图 5(a) 给出了 316L 不锈钢参考样片放大 1 000 倍到 10 000 倍的 SEM 形貌图。可以直观看出,参考样片表面非常平整,基体形貌清晰可见,局部区域有较小的机械性坑洞(位置①)及附着在基体表面的杂质(位置②),还可以清晰看到样片表面的磨痕(位置③)。除此之外,参考样片表面观察不到晶体或颗粒状的物质。这说明本文的样片处理过程合理,表面原有氧化膜已被清除,具备实验条件,同时也说明在正常干燥密封保存的方式下,316L 不锈钢表面并未发生氧化和腐蚀。

图 5(b)~图 5(d) 分别给出了 316L 不锈钢在 3 种不同工况下腐蚀 200 h 后放大 1 000 倍到 10 000 倍的 SEM 形貌图。由图 5 可知,316L 不锈钢在不同工况下发生了不同程度的腐蚀,这说明 316L 不锈钢在超临界水环境下腐蚀加剧。在工况 1 拟临界区内,材料基体表面分布许多尺寸较大的晶体颗粒(约 1 μm,位置④),同时材料基体上镶嵌有小尺寸且较为密集的腐蚀产物(位置⑤),为片状晶体结构(约 0.5 μm)。在工况 2 类气相区内,样片表面分布有较少且尺寸较小的晶体颗粒(约 0.5 μm,位置⑥),同时也存在一些尺寸较小的片状晶体产物(约 0.1 μm,位置⑦)。在工况 3 超临界区压力高参数环境下,仅能看到基体形貌和打磨形成的划痕,在高倍放大的 SEM 图像上可以看到微小的产物晶体正在形成,且镶嵌在基体表面上,晶体尺寸在纳米级,远小于拟临界工况下观察到的微米级产物晶体。

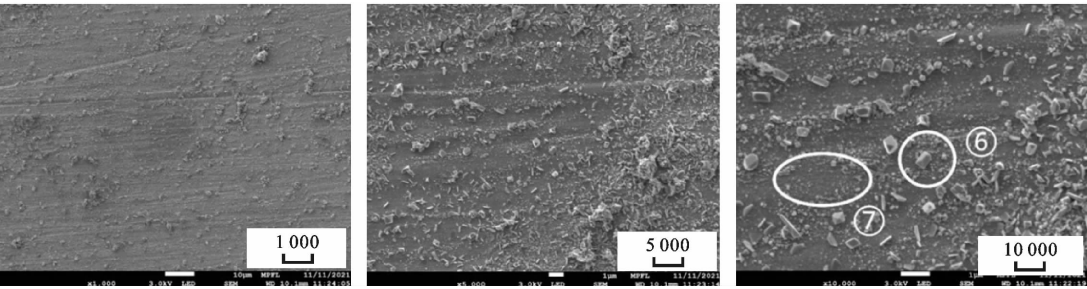
结合图 4 的腐蚀速率对比,316L 不锈钢在超临界水拟临界区内的腐蚀速率是类气相区工况下的 1.67 倍,是压力高参数环境下的 40 倍,不同工况区



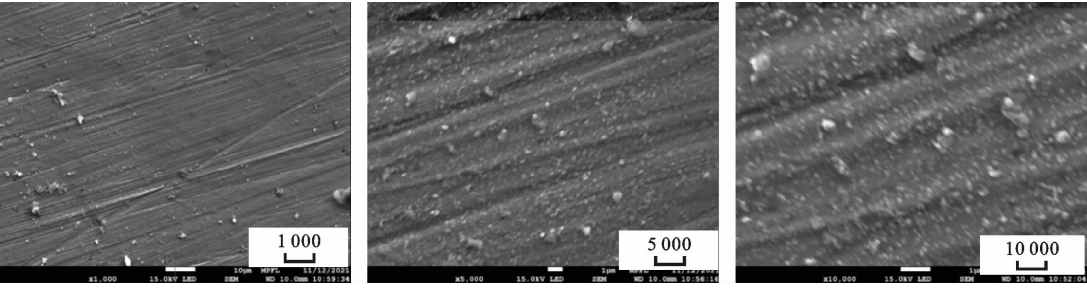
(a)参考样片



(b)工况 1(375.6℃、22.5 MPa)



(c)工况 2(405.6℃、22.5 MPa)



(d)工况 3(405.6℃、28.6 MPa)

图 5 316L 不锈钢在不同工况下腐蚀实验的 SEM 形貌图

Fig. 5 SEM morphology of 316L stainless steel under different working conditions

域有较大差异。因此在 316L 材料的工程应用中,尤其是涉及到跨越超临界水拟临界区的情况时,需要评估其腐蚀加剧对系统安全的影响,采取措施保障设备安全可靠地运行。

对比 316L 在超临界水中不同工况下的腐蚀特性差异,无论是样片腐蚀质量增加量还是材料基体表面腐蚀产物晶体的尺寸,都能看出 316L 在超临

界水拟临界区的腐蚀与类气相区和超临界区压力高参数环境相比异常严重,拟临界区超临界水的物性波动剧烈,动力学作用增强,腐蚀介质经由超临界流体的动力学特性运输到基体表面,加速腐蚀产物的形成过程,同时加快腐蚀产物晶体的游走、脱离,腐蚀加剧。在超临界区域内水的物性平稳,静态条件下腐蚀性介质输运困难,腐蚀较弱。

2.3 腐蚀产物分析

表 3 给出了 316L 不锈钢在超临界水中 3 种工况下腐蚀实验的 EDX 元素分析结果。可以看出, 316 材料表面的元素主要有 O、Fe、Cr、Ni、Mo 等元素, 其中 Fe 含量最多, 约 40%~55%, 其次是 O, 约 15~40%, 另外含有较多的 Cr, 约 10%~15%, 少量的 Ni, 约 4%~8% 以及微量的 Mo, 在 1% 以内。Fe、Cr、Ni、Mo 是 316L 材料基体的主要元素, 而多出的 O 则来自超临界水环境, 说明 316L 的腐蚀以氧化腐蚀为主。

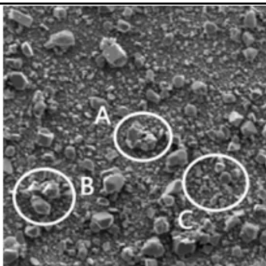
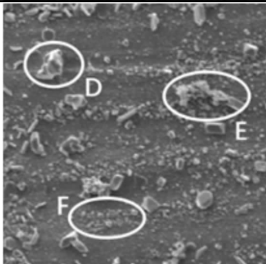
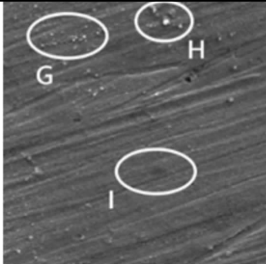
根据 316L 在工况 1 的拟临界区内产生的腐蚀产物膜上的颗粒状晶体(位置 A、位置 B)和片状晶体(位置 C)的元素分析结果可知, 主要为约 41% 的 O、38% 的 Fe、12% 的 Cr 和 4% 的 Ni 元素, 则推断该位置可能是由铁氧化合物、铁铬氧化合物及材料基体混合组成。对比 316L 不锈钢在 3 种工况下的

表面元素原子数百分比, 发现其 O 的原子数百分比差异较大, O 的原子数百分比在工况 1 的拟临界区内最多, 在工况 2 的类气相区次之, 在 34% 左右, 在工况 3 的超临界区压力高参数环境下含量最少, 不到 20%。随着 O 的减少, Fe、Cr 和 Ni 等 316L 基体材料元素的含量在不断增加, 这表明了 316L 不锈钢表面在拟临界区内吸附的氧元素最多, 所形成的铁氧化物和铁铬氧化物含量最多, 在类气相区以及超临界区压力高参数环境下, 氧化产物占比较少。

图 6 为 316L 不锈钢在超临界水中 3 种工况下腐蚀实验的进一步 XRD 成分分析结果。可以看出, 在 3 种工况下 Fe-Cr 合金衍射峰和 Fe-Cr-Ni 合金衍射峰最强, 这两个衍射峰是奥氏体材料的基体峰。同时也可以看出, 氧化物的产物峰占比极小, 这是因为 316L 不锈钢耐腐蚀强, 腐蚀不明显, XRD 扫描到的主要为基体材料。

表 3 316L 不锈钢在 3 种工况下腐蚀实验的 EDX 元素分析

Table 3 EDX element analysis of corrosion experiment of 316L stainless steel under three working conditions

工况 1		位置	原子分数/%				
			O	Fe	Cr	Ni	Mo
		A	41.69	38.42	13.05	4.15	0.81
		B	41.3	39.21	12.1	4.82	0.76
工况 2		位置	原子分数/%				
			O	Fe	Cr	Ni	Mo
		D	34.34	44.81	11.32	7.22	0.76
		E	38.21	42.26	11.43	5.64	0.75
工况 3		位置	原子分数/%				
			O	Fe	Cr	Ni	Mo
		G	21.08	53.8	15.34	8.03	—
		H	19.57	54.61	15.58	8.5	—
I	16.56	57.21	15.79	8.68	—		

对比拟临界区、类气相区和超临界区压力高参数环境 3 种工况, 因为 316L 的整体腐蚀较弱, 从衍射峰的相对强度上看不出 3 个工况下明显的差异, 但是从氧化物成分来看, 在拟临界区工况下出现了 Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeCr₂O₄ 衍射峰, 在类气相区工况出现了 Fe₃O₄、FeCr₂O₄ 衍射峰, 而在超临界区压力高

参数环境下只出现了 Fe₃O₄ 衍射峰。故而知, 超临界水位于拟临界区时, 流体物性剧烈波动产生的不稳定因素造成材料在该工况下的腐蚀行为复杂, 不仅使得材料在拟临界工况的腐蚀异常严重, 而且多变的环境因素造成腐蚀化学反应类型也发生改变, 使腐蚀产物的生成过程更为复杂, 产物增多。在

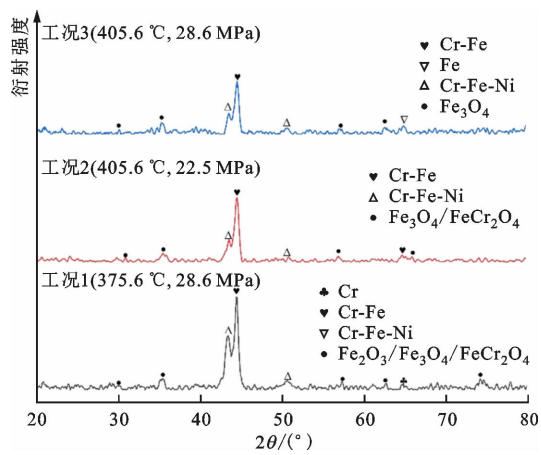


图 6 316L 不锈钢 3 种工况下腐蚀实验的 XRD 成分分析结果

Fig. 6 XRD composition analysis results of corrosion experiment of 316L stainless steel under three working conditions

超临界区环境下,腐蚀化学反应的环境稳定,产生的腐蚀产物较少。

2.4 腐蚀机理

2.4.1 腐蚀化学反应分析

由实验结果知,316L 不锈钢材料主要为氧化腐蚀,其腐蚀产物主要为 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 FeCr_2O_4 3 种氧化物。材料在超临界水环境中发生腐蚀时,基于多种过程及化学反应,其反应前提条件为氧气与金属单质的溶解。氧气溶解在水中,由下式来表示



式中: $\text{O}_2(\text{g})$ 为气态氧气分子, $\text{O}_2(\text{aq})$ 为溶解在水中的氧气分子。该反应遵从亨利定律,即一定温度下,微溶的气体或挥发性溶质在溶液中的溶解度与气体的分压力成正比,来定义溶解度常数,因此氧在水中的溶解量可以由下式来计算

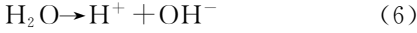
$$c(\text{O}_2) = HP(\text{O}_2) \tag{3}$$

式中: $c(\text{O}_2)$ 为 O_2 溶解在水中的物质的量浓度; $P(\text{O}_2)$ 为 O_2 的分压; H 为亨利定律常数,由溶液的压力、温度及溶质和溶剂的特性决定。氧在超临界水中的溶解量是材料在超临界水中溶解的关键参数,溶解量越大,腐蚀化学反应的反应物浓度越高,则更容易发生腐蚀。

材料基体溶解主要是 Fe、Cr 等金属单质的溶解过程,其溶解速率与环境条件、材料与流体的直接接触面积有关。金属材料在水中的腐蚀反应一般包含化学腐蚀和电化学腐蚀。金属溶解过程如下。



超临界水自身会发生水解产生氢离子和氢氧根离子,从水的离子积及离子强度可以反映出水解的强度

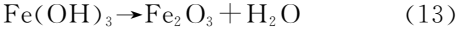
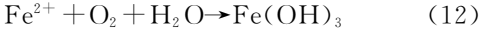
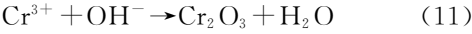
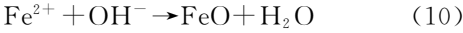


$$I_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} c(\text{H}^+) c(\text{OH}^-) \tag{7}$$

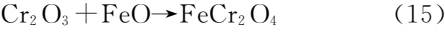
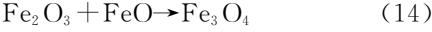
$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})} \tag{8}$$

式中: $I_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的离子强度; $K_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的离子积; $c(\cdot)$ 为溶质的物质的量浓度。Sun 等^[27] 和 Kritzer 等^[28] 研究表明,在超临界压力下,当水的温度低于临界温度时,水的离子积及离子强度随温度升高而增大,当温度达到临界温度后,随温度升高水的离子积及离子强度减小,在拟临界点附近离子积及离子强度急剧降低,温度越靠近临界点,离子积及离子强度越高。

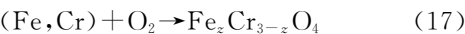
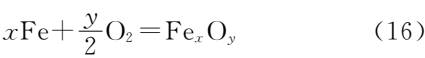
金属氧化物的生成过程如下。



316L 不锈钢腐蚀化学反应生成的氧化物中,氧化铁、氧化亚铁及氧化铬在超临界水中结合,生成磁铁矿和铁铬氧化物,如下式所示



根据 2.1~2.3 节腐蚀实验结果,结合 EDX 元素分析及 XRD 衍射图谱得到样片表面的腐蚀产物类别。腐蚀产物中,赤铁矿 Fe_2O_3 仅在工况 1 的超临界水拟临界区下存在,是材料在超临界水拟临界区的特殊腐蚀环境下生成的;磁铁矿 Fe_3O_4 在 3 个工况下均存在,其也是铁基材料最常见的氧化腐蚀产物; FeCr_2O_4 是含铬的铁基材料生成的腐蚀产物,一般存在于腐蚀产物膜的最内层,又称富铬尖晶石层。整合前文的腐蚀化学反应,可以用下式来表示



式中: x 、 y 、 z 与腐蚀化学反应的环境有关。在本文的实验中 316L 不锈钢在 3 种工况下的腐蚀产物主要为铁的氧化物及铁铬氧化物,并以铁的氧化物为主。由于材料在超临界水中的腐蚀化学反应过程较为复杂,为便于分析,故而本文将腐蚀过程简化,仅

考虑铁与氧的反应,图7给出了铁基材料在超临界水环境下的腐蚀机理简图,材料的腐蚀可以分为以下几个步骤。

步骤1 铁的活性溶解。材料内部含有大量的铁原子,当材料沉浸在超临界水环境中时,铁原子会发生活性溶解,以游离的铁原子或铁离子存在,并依附在基体的表面或近壁区域,将近壁区 Fe 的溶解速率用 $V(\text{Fe})$ 表示,产物膜的致密度也会影响铁基体的溶解,产物膜越致密,基体暴露面积越小,铁活性溶解的速率越低

$$V(\text{Fe}) = f[M_{\text{Fe}}, A, \tau, \eta, T] \quad (18)$$

式中: M_{Fe} 为材料相关参数,与材料本身的元素组成、结构及表面热处理结构等有关; η 为腐蚀产物膜的致密程度参数。

步骤2 氧向材料基体表面扩散。若不发生反应,理论上氧在超临界水环境中分布均匀,材料与氧在表面发生化学反应时,近壁区域氧的质量浓度减少,因此氧形成了一定的浓度梯度,促使氧向基体表面迁移,其迁移速率越大,基体近壁区域氧的质量浓度增加速率也就越大。将氧向近壁区的扩散速率用 $V(\text{O}_2)$ 表示

$$V(\text{O}_2) = \alpha_D(c_0(\text{O}_2) - c_w(\text{O}_2)) \quad (19)$$

$$\alpha_D^* = f[c(\text{O}_2), K_n] \quad (20)$$

式中: α_D^* 为氧气在超临界水中的扩散系数,取决于氧在水中的物质的量浓度 $c(\text{O}_2)$ 及超临界流体的物性; $c_0(\text{O}_2)$ 为主流区氧的物质的量浓度; $c_w(\text{O}_2)$ 为基体近壁区的氧的物质的量浓度, mg/L; K_n 为超临界流体物性变化对应的动力学作用参数。腐蚀化学反应发生时,基体近壁区氧的物质的量浓度 $c_w(\text{O}_2)$ 降低,在超临界水拟临界区,流体物性剧烈变化,动力学作用增强, K_n 增大,加速氧的扩散作用, α_D^* 增大,因此使得氧在超临界水拟临界区的扩散速率 $V(\text{O}_2)$ 增大。

步骤3 铁和氧发生腐蚀化学反应。化学反应速率与反应物浓度、生成物浓度及反应的环境因素有关,铁在材料近壁区的溶解量、氧在近壁区的浓度、氧化物在材料表面的溶解脱离速率、超临界水的温度等共同影响腐蚀化学反应的速率,化学反应速率用 K_0 表示。温度升高化学反应的活化分子数增多,反应速率加快,将温度对化学反应的强化速率用 K_T 表示。

$$K_0 = f[c_w(\text{O}_2), V(\text{Fe}), K_T, V(\text{Fe}_x\text{O}_y)] \quad (21)$$

步骤4 氧化物的形成及脱离。铁与氧发生化学反应生成的氧化物逐渐团聚并附着在基体表面上,部

分氧化物在局部团聚或单独存在,在形成过程中脱离基体,向流体环境移动。随着氧化物生成量的增加,产物膜逐渐成型,若产物膜致密程度增加,基体暴露在超临界流体环境的区域减少,会在一定程度上阻碍铁的溶解扩散过程。腐蚀产物的脱离速率用 $V(\text{Fe}_x\text{O}_y)$ 表示

$$V(\text{Fe}_x\text{O}_y) = f[M_{\text{Fe}}, \eta, \tau] \quad (22)$$

材料在超临界水中的腐蚀速率受步骤1~步骤4共同影响。材料本身元素成分的差异及超临界水环境的差异,使得材料腐蚀产物膜的成分及结构存在一定差别,需要结合具体的材料及腐蚀环境进一步分析。

$$C_R = f[V(\text{O}_2), V(\text{Fe}), K_0, V(\text{Fe}_x\text{O}_y)] \quad (23)$$

综合上述式(1)~(23),可以将腐蚀速率表示为

$$C_R = f[c(\text{O}_2), K_n, \alpha_D^*, \tau, T, M_{\text{Fe}}, A, \eta] \quad (24)$$

在超临界水拟临界区,其物性变化剧烈,动力学作用增强,加速超临界环境中的氧向材料基体近壁区的迁移过程(上述步骤2),扩散速率 $V(\text{O}_2)$ 增大;同时可以加剧腐蚀产物的脱离过程(上述步骤4),脱离速率 $V(\text{Fe}_x\text{O}_y)$ 增加。两个过程都可以加速腐蚀进程。在超临界区域,温度是主要的影响因素,温度可以加速铁的活性溶解(上述步骤1),溶解速率 $V(\text{Fe})$ 增加;同时温度升高化学反应的活化分子数增加,可以加快腐蚀化学反应(上述步骤3),超临界水在类气相区的温度比拟临界区更高,其对化学反应的强化速率 K_T 增大。上述两个过程都能加速腐蚀。铁的溶解速率 $V(\text{Fe})$ 及氧化物的脱离速率 $V(\text{Fe}_x\text{O}_y)$ 都受到腐蚀产物膜致密度的影响,腐蚀产物膜越致密,材料暴露在流体环境的面积越小,铁的溶解速率降低,氧化物脱离速率降低,对腐蚀的加剧作用减弱。

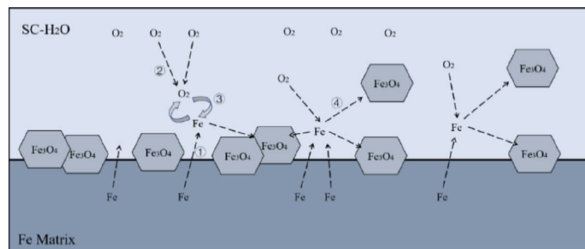


图7 铁基材料在超临界水环境下的腐蚀机理
Fig. 7 Brief description of corrosion mechanism of iron-based materials

2.4.2 腐蚀机理分析

图8给出了316L材料在不同工况下的腐蚀机理。由于316L奥氏体不锈钢材料含有较多的Cr

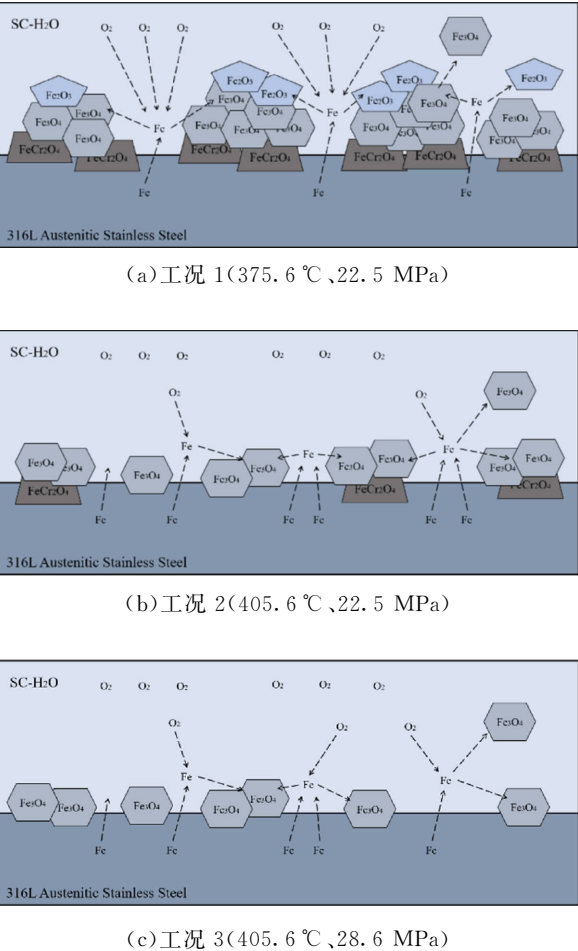


图 8 316L 不锈钢在 3 种工况下腐蚀机理

Fig. 8 Corrosion mechanism diagram of 316L stainless steel under three working conditions

及一定量的 Ni、Mo 等元素,其中 Cr 元素能起到钝化作用,提高材料的耐腐蚀性能^[29],Ni、Mo 元素能使合金的自腐蚀电位提高,从而使腐蚀倾向降低,稳定性增高^[30],因此其在超临界水环境下表现出较强的耐腐蚀性,316L 在本文 200 h 的腐蚀时间内仍处于腐蚀初期阶段,表面以基体材料为主,其产物晶体尺寸小、分布广,不管是拟临界区、类气相区或是超临界区压力高参数环境,均呈现出均匀腐蚀的特点。316L 在超临界水中一般有两层或三层氧化膜,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 $Fe_2Cr_{(3-z)}O_4$ 或磁铁矿 Fe_3O_4 与富铬尖晶石 $Fe_2Cr_{(3-z)}O_4$ 的混合物,这里的 $x、y、z$ 取决于化学反应发生的环境及条件。

从腐蚀产物分析,在工况 1 的拟临界区内,如图 8(a) 所示,316L 的腐蚀产物为两层结构,外层由 $Fe_3O_4、Fe_2O_3$ 两种铁的氧化物混合而成,内层为富

铬尖晶石 $FeCr_2O_4$;在工况 2 的类气相区里,如图 8(b) 所示,316L 的腐蚀产物主要为外层的 Fe_3O_4 和内层的尖晶石 $FeCr_2O_4$;而在工况 3 的超临界区压力高参数环境下,如图 8(c) 所示,316L 的腐蚀产物基本只有 Fe_3O_4 ,本文实验数据未发现 $FeCr_2O_4$ 尖晶石成分,说明其内层的尖晶石尚未形成。同时本文推测 Fe_3O_4 是腐蚀初期产物,在腐蚀较弱的情况下就能产生,随着腐蚀时间的增长或腐蚀速率的提升,材料表面的产物膜会开始分层并成型。

从腐蚀强弱分析,316L 在 3 种工况下均未产生较大腐蚀晶体,且尚未形成完整的腐蚀产物膜,但是材料在拟临界区的产物晶体尺寸更大,数量更多,因此 316L 在超临界水拟临界区的腐蚀强于超临界区。在拟临界区,物性波动产生的动力学因素加速超临界水中的 O_2 向材料表面迁移,样片表面的氧浓度增加;另外,因为 316L 耐腐蚀性较强,腐蚀产物膜尚未成型,材料表面大部分区域暴露在超临界水环境中,Fe 的溶解量较大,氧化物晶体 Fe_xO_y 受到动力学作用后从基体表面脱落,并移动到流体环境中,腐蚀明显加剧。在超临界区的流体温度更高,对腐蚀也有一定的加剧作用,但是相比拟临界区的动力学因素弱,因此 316L 在超临界水拟临界区的腐蚀相比超临界区更严重。

3 结 论

认识并掌握超临界流体对材料的腐蚀行为特征及腐蚀机理,对先进动力系统等超临界流体利用设备的设计、开发和安全运行有十分重要的意义。本文对 316L 奥氏体不锈钢在 375.6 °C、22.5 MPa, 405.6 °C、22.5 MPa 以及 405.6 °C、28.6 MPa 3 种超临界水工况下的静态腐蚀特性进行了实验研究,通过电子天平称量、SEM 腐蚀形貌观察、EDX 元素分析及 XRD 产物成分分析等多种手段,测量得到了 316L 不锈钢在 3 种超临界工况下的腐蚀特性,同时结合文献和实验结果,分析了 316L 不锈钢在 3 种超临界工况下的腐蚀机制。基于上述研究,本文得到了以下主要结论:

(1) 以往研究表明,超临界水的腐蚀质量增加量随腐蚀时间变化呈现明显的规律性,具有抛物线动力学的腐蚀过程。在本文的研究中,316L 奥氏体不锈钢在 375.6 °C、22.5 MPa, 405.6 °C、22.5 MPa 以及 405.6 °C、28.6 MPa 3 种工况下的腐蚀情况表明,其在拟临界区(375.6 °C、22.5 MPa)受到的腐蚀作用最强,腐蚀质量增加量最大,腐蚀速率最高,在

超临界区(工况2和工况3)腐蚀效果弱于拟临界区,这说明在拟临界区内出现了腐蚀加剧现象。同时在超临界区内,高压参数(28.6 MPa)下的腐蚀速率更低。

(2)在腐蚀过程中,316L 不锈钢耐腐蚀性强,表面腐蚀产物膜尚未成型,材料基体大部分区域暴露在流体环境中,其在工况1的拟临界区的腐蚀产物为两层,外层由 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 两种铁的氧化物混合而成,内层为富铬尖晶石 FeCr_2O_4 ;在工况2的类气相区腐蚀产物主要为外层的 Fe_3O_4 和内层的尖晶石 FeCr_2O_4 ;而在工况3的超临界区压力高参数环境下腐蚀产物基只有 Fe_3O_4 ,其内层的尖晶石尚未形成。结果表明,随着腐蚀程度的加深,316L 奥氏体不锈钢形成的氧化产物具有两层结构,分别为外磁铁矿层或混合磁铁矿-赤铁矿层和内尖晶石层,这与现有的研究结果一致。

(3)在拟临界区流体物性剧烈波动产生的不稳定因素使得 316L 不锈钢在该工况下的腐蚀行为复杂,不仅造成材料在拟临界工况的腐蚀异常严重,而且多变的环境因素造成腐蚀化学反应类型也发生改变,使腐蚀产物的生成过程更为复杂,产物增多,从而引发了材料在拟临界区腐蚀加剧的异常现象。

参考文献:

- [1] 李娴,解新安.超临界流体的理化性质及应用[J].化学世界,2010,51(3):179-182,188.
LI Xian, XIE Xin'an. The physicochemical properties and applications of supercritical fluid [J]. Chemical World, 2010, 51(3): 179-182, 188.
- [2] MIZUNO T. Properties and application of supercritical water [J]. Zairyo-to-Kankyo, 1998, 47(5): 298-305.
- [3] HAN S. Anomalous change in the dynamics of a supercritical fluid [J]. Physical Review: E, 2011, 84(5): 051204.
- [4] SIMEONI G G, BRYK T, GORELLI F A, et al. The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids [J]. Nature Physics, 2010, 6(7): 503-507.
- [5] 刘同举,杜志国,郭莹,等.超临界流体技术在石油化工中的应用[J].化工进展,2011,30(8):1676-1680.
LIU Tongju, DU Zhiguo, GUO Ying, et al. Application of supercritical fluid technology in petrochemical industry [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(8): 1676-1680.
- [6] 杨馥,徐明仙,林春绵.超临界水的物理化学性质[J].浙江工业大学学报,2001,29(4):386-390.
YANG Kui, XU Mingxian, LIN Chunmian. Physico-chemical properties of supercritical water [J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2001, 29(4): 386-390.
- [7] 王艳,徐进良,李文.不同种类超临界流体异质结构及相变分析[J].化工学报,2021,72(4):1906-1919.
WANG Yan, XU Jinliang, LI Wen. Heterogeneous structure and phase change analysis of different kinds of supercritical fluids [J]. CIESC Journal, 2021, 72(4): 1906-1919.
- [8] 郑豪,鱼涛,屈撑国,等.超临界水的基本特性及应用进展[J].化工技术与开发,2020,49(2):62-66.
ZHENG Hao, YU Tao, QU Chengdun, et al. Basic characteristics and application progress of supercritical water [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2020, 49(2): 62-66.
- [9] PERRUT M. Supercritical fluid applications: industrial developments and economic issues [J]. Journal of Healthcare Management, 2017, 62(12): 417-418.
- [10] BRÖLL D, KAUL C, KRÄMER A, et al. Chemistry in supercritical water [J]. Angewandte Chemie International Edition, 1999, 38(20): 2998-3014.
- [11] ZHANG Sijie, ZHANG Zhonghua, ZHAO Rui, et al. A review of challenges and recent progress in supercritical water oxidation of wastewater [J]. Chemical Engineering Communications, 2017, 204(2): 265-282.
- [12] 戴航,黄卫红,钱晓良,等.超临界水氧化法水处理技术进展[J].化工环保,2001,21(2):79-83.
DAI Hang, HUANG Weihong, QIAN Xiaoliang, et al. Progress in supercritical water oxidation process for water treatment [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2001, 21(2): 79-83.
- [13] GUO Xianglong, GAO Wenhua, CHEN Kai, et al. Corrosion and stress corrosion cracking susceptibility of type 347H stainless steel in supercritical water [J]. Corrosion, 2018, 74(1): 83-95.
- [14] 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.
- [15] KRITZER P, BOUKIS N, DINJUS E. The corrosion of nickel-base alloy 625 in sub-and supercritical aqueous solutions of HNO_3 in the presence of oxygen [J]. Journal of Materials Science Letters, 1999, 18(10): 771-773.
- [16] BEHNAMIAN Y, MOSTAFAEI A, KOHANDEH-

- GHAN A, et al. Corrosion behavior of alloy 316L stainless steel after exposure to supercritical water at 500 °C for 20, 000 h [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2017, 127: 191-199.
- [17] WAS G S, TEYSSEYRE S, JIAO Z. Corrosion of austenitic alloys in supercritical water [J]. Corrosion, 2006, 62(11): 989-1005.
- [18] TAN L, ALLEN T R, YANG Y. Corrosion behavior of alloy 800H (Fe-21Cr-32Ni) in supercritical water [J]. Corrosion Science, 2011, 53(2): 703-711.
- [19] CHOUDHRY K I, MAHBOUBI S, BOTTON G A, et al. Corrosion of engineering materials in a supercritical water cooled reactor: characterization of oxide scales on alloy 800H and stainless steel 316 [J]. Corrosion Science, 2015, 100: 222-230.
- [20] BEHNAMIAN Y, MOSTAFAEI A, KOHANDEH-GHAN 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.
- [21] 赵清万, 廖传华, 姜勇, 等. 酸性介质中超临界水氧化过程对 316L 不锈钢的腐蚀 [J]. 腐蚀与防护, 2020, 41(6): 30-33, 38.
- ZHAO Qingwan, LIAO Chuanhua, JIANG Yong, et al. Corrosion of 316L stainless steel caused by supercritical water oxidation in acidic media [J]. Corrosion and Protection, 2020, 41(6): 30-33, 38.
- [22] 唐兴颖, 王树众, 徐东海, 等. 超临界水氧化城市污泥中 316L 不锈钢的腐蚀行为 [J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(7): 501-506.
- TANG Xingying, WANG Shuzhong, XU Donghai, et al. Corrosion behavior of 316L stainless steel in city sewage sludge treated by supercritical water oxidation [J]. Corrosion & Protection, 2011, 32(7): 501-506.
- [23] 朱发文, 张乐福, 乔培鹏, 等. 超临界水堆候选材料的腐蚀特性研究 [J]. 核动力工程, 2009, 30(5): 62-66.
- ZHU Fawen, ZHANG Lefu, QIAO Peipeng, et al. Corrosion behaviors of candidate materials for supercritical-cooled water reactor [J]. Nuclear Power Engineering, 2009, 30(5): 62-66.
- [24] 高欣. 不锈钢和镍基合金在超临界水氧化环境中腐蚀产物膜的表征 [D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2007.
- [25] 韩恩厚. 超临界水环境中材料的腐蚀研究现状 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(1): 53-56.
- HAN Enhou. Materials degradation in supercritical water oxidation system [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1999, 11(1): 53-56.
- [26] KRITZER P, BOUKIS N, DINJUS E. The corrosion of nickel-base alloy 625 in sub-and supercritical aqueous solutions of HNO₃ in the presence of oxygen [J]. Journal of Materials Science Letters, 1999, 18(10): 771-773.
- [27] SUN Jianbo, SUN Chong, WANG Yong. Effects of O₂ and SO₂ on water chemistry characteristics and corrosion behavior of X70 pipeline steel in supercritical CO₂ transport system [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(6): 2365-2375.
- [28] KRITZER P, BOUKIS N, DINJUS E. Transpassive dissolution of alloy 625, chromium, nickel, and molybdenum in high-temperature solutions containing hydrochloric acid and oxygen [J]. Corrosion, 2000, 56(3): 265-272.
- [29] 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 Jiaotong University, 2000, 34(8): 1014-1017.
- [30] 张旭昀, 高明浩, 徐子怡, 等. Ni, Mo 和 Cu 添加对 13Cr 不锈钢组织和抗 CO₂ 腐蚀性能的影响 [J]. 材料工程, 2013(8): 36-41, 49.
- ZHANG Xuyun, GAO Minghao, XU Ziyi, et al. Effect of Ni, Mo and Cu addition on microstructure and CO₂ corrosion resistance of 13Cr stainless steel [J]. Journal of Materials Engineering, 2013(8): 36-41, 49.

(编辑 武红江 亢列梅)