

先进超超临界电站锅炉4种候选材料 在700℃超临界水中的氧化行为

杨健乔¹, 王树众¹, 王家欢², 徐东海¹

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安; 2. 西安交通大学机械工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为了筛选先进超超临界电站锅炉的候选材料,以先进超超临界电站锅炉候选合金材料 Inconel 617、Inconel 740、HR6W 和 Sanicro 25 为研究对象,研究了4种候选材料在700℃、25 MPa超临界水中氧化320 h后的氧化行为,分析了4种材料的氧化膜二维、三维形貌、微观结构及化学成分,测量了氧化增重,并将实验结果与文献结果进行了对比。结果表明:氧化320 h后,含铁量较高的HR6W和Sanicro 25合金表面形成了内层富铬、外层富铁的双层膜结构,含镍量较高的Inconel 617和Inconel 740合金形成了单层尖晶石结构氧化层;环境温度、环境压力的增加对于合金在超临界水中的氧化增重均有促进作用;超临界水与合金表面的铁元素反应生成氢,对于合金表面连续性铬氧化层的形成具有抑制作用。4种候选材料的氧化增重及氧化膜厚度由大到小排序均为:Sanicro 25、HR6W、Inconel 740、Inconel 617。

关键词: 镍基合金;铁基合金;电站锅炉;超临界水;高温氧化

中图分类号: TK225 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202102003 **文章编号:** 0253-987X(2021)02-0018-09



OSID 码

Oxidation Behaviors of Four Candidate Materials for the Advanced Ultra-Supercritical Water Power Plant in Supercritical Water at 700℃

YANG Jianqiao¹, WANG Shuzhong¹, WANG Jiahuan², XU Donghai¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Oxidation behaviors of four candidate materials for the advanced ultra-supercritical water power plant are studied in supercritical water at 700℃/25 MPa for 320 h. These four materials are Inconel 617, Inconel 740, HR6W and Sanicro 25. The 2-D and 3-D morphology, cross-sectional structure of the oxides formed on the alloys after exposure are observed, and the oxide phase are analyzed. The results are compared with those in other literature. Results show that the structure of the oxide films formed on HR6W and Sanicro 25 with high iron content forms a double layer structure with a Fe-rich outer layer and a Cr-rich inner layer after exposed in supercritical water at 700℃ for 320 h, while only one Cr-rich spinel structure layer is formed on Inconel 740 and Inconel 617 after exposed to supercritical water. The increase of ambient temperature and ambient pressure promotes the oxidation weight gain of the alloys in supercritical water. The reaction of supercritical water with Fe on the alloy surface to produce hydrogen has an inhibitory effect on the formation of continuous chromium oxide layer on the alloy surface. The

order of the weight gain data and the oxide layer thickness of the four candidate materials is Sanicro 25>HR6W>Inconel 740>Inconel 617.

Keywords: nickel-based alloy; iron-based alloy; boiler; supercritical water; high temperature oxidation

先进超超临界(AUSC)电站锅炉是提高发电净效率并降低二氧化碳和其他污染气体排放的一种有效途径。对于AUSC电站,主蒸气参数将提高至700℃、35 MPa甚至更高。目前,全球范围内在役超超临界电站锅炉的最高蒸气温度约为630℃,在此温度下,含铬量9%~12%(质量分数)的马氏体钢和高强度奥氏体钢能够满足强度和抗氧化性要求^[1]。为了满足AUSC电站高温高压环境的强度需求,美国、欧洲和日本分别开发了几种具有更高蠕变强度的镍基合金,典型代表为Inconel 617、Inconel 740、Sanicro 25和HR6W。研究人员多次实验证明Inconel 617、Inconel 740等合金在700℃下可满足100 MPa、100 000 h蠕变断裂强度^[2-4]。

候选材料在高温高压环境中的抗氧化性能是保证电站锅炉长期稳定运行的重要参数^[1]。当前对超超临界电厂用材进行的高温氧化测试温度普遍低于630℃^[5],一些研究人员也针对AUSC的候选镍基合金材料在700℃以上进行了高温蒸气或超临界水(SCW)环境中的氧化实验^[6-11]。

由于压力对合金氧化行为的影响不如温度的作用明显,考虑到实验装置成本和实验安全性,部分学者采用高温蒸气代替高温高压的超临界水作为氧化介质进行实验。Rutkowski等发现,700℃水蒸气环境中Sanicro 25的外层主要形成细晶 Cr_2O_3 氧化产物,直接位于氧化产物表面的晶粒含有较多的Fe元素以及少量的Cr元素,可以推断是尖晶石结构^[12]。Lu等研究发现Inconel 740H合金在750℃水蒸气中氧化100 h后形成了连续的 Cr_2O_3 层,氧化增重随时间延长呈抛物线规律增加;氧化1 000 h后合金表面出现了少量 $(\text{Mn}, \text{Ni})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 尖晶石,并在氧化层内层形成了贫铬区^[13]。

然而,超临界水的物理性质(如密度、介电常数、氢键)相对于相同温度下蒸气的变化不容忽视。例如,670℃下的超临界水(26.7 MPa)和蒸气(0.1 MPa)的密度分别为67.5 kg/m³和0.261 kg/m³^[7],超临界水的高密度将提高合金表面的氧化剂浓度,从而影响合金的氧化机理。另外,压力的提升增加了合金外层的氧浓度,通过提高主流流体-合金氧化层-合金基体之间的氧浓度梯度可加速氧在合

金中的扩散速率^[14]。Tuurna等进行了650℃、25 MPa超临界水中Sanicro 25的氧化实验,实验时间为1 000 h,发现合金表面形成了Fe、Cr混合氧化物薄层,Fe元素主要在外层富集,氧化膜与基体交界层存在Mn、Al元素局部富集^[15]。Zhu等研究了25 MPa超临界水环境中温度对Sanicro 25氧化行为的作用,发现在600℃和700℃条件下合金的氧化增重速率和氧化产层结构未发生明显改变^[16]。压力对合金氧化的影响可能与氧化温度有关。Watanabe等发现蒸气压力的增加会减缓合金在570~600℃温度范围内的氧化,而在620~700℃时对氧化过程没有明显影响^[17]。Bischoff等人发现,在500℃时,过热蒸气中NF616和HCM12A合金的氧化速率和质量的变化显著低于超临界水中的变化^[18]。Angell等研究了9Cr-1Mo钢在650℃、0.27~17.2 MPa超临界水和蒸气中的氧化性能,认为压力的增加促进了钢的氧化速率^[19]。

当前已有针对Sanicro 25在600~700℃超临界水中氧化行为的报道^[15-16],针对Inconel 617和Inconel 740在670℃超临界水中的氧化结果已有公开报道^[7],其余针对上述合金的高温氧化实验大都是在蒸气环境中进行的。

本文研究了Inconel 617、Inconel 740、Sanicro 25和HR6W在700℃、25 MPa超临界水中的氧化行为,通过对比4种选材的氧化增重、氧化层结构和厚度,分析典型合金元素对材料抗700℃高温氧化性能的贡献大小,为我国自主开发AUSC机组用材提供理论参考。为了保证在高参数超超临界电站锅炉环境长期服役,材料应具有良好的抗高温氧化性能、较高的高温强度和良好的抗热疲劳性能。本文选择上述4种合金材料作为测试材料的典型性在于这几种合金在元素组成上具有一定特点:铬元素的质量分数均高于20%,能够形成连续性铬氧化层抵抗超临界水环境的高温氧化;含有一定量的贵金属元素(如Co、W、Nb、Ti)来提高材料的高温强度和抗高温蠕变能力。

1 实验方法及测试方法

4种合金材料由国内某锅炉厂提供,其化学成

分如表 1 所示。用激光线切割机将管状材料切割成截面尺寸为 4 mm×4 mm 的块状试样。为了方便区分,4 个样本的长度略有不同。依次采用 400#、

800# 和 1 200# 砂纸对试样进行打磨,然后将其在丙酮中浸泡 0.5 h,最后用去离子水超声清洗。

超临界水环境合金材料氧化测试在双管式反应

表 1 4 种合金材料的化学成分的质量分数

合金材料	质量分数/%											
	Ni	Cr	Fe	Mo	Co	Al	Ti	C	Si	Mn	W	Nb
Inconel 617	Bal.	22.6	0.4	9.67	11.4	1.12	0.33	0.09	0.07	0.07	—	—
Inconel 740	Bal.	24.3	0.8	0.5	19.6	0.7	1.7	0.03	—	0.3	—	1.9
HR6W	Bal.	21.3	25.5	—	—	—	0.25	0.10	0.03	1.51	8.0	0.35
Sanicro 25	26.7	23.7	Bal.	—	1.8	—	—	0.08	0.40	0.63	3.80	0.55

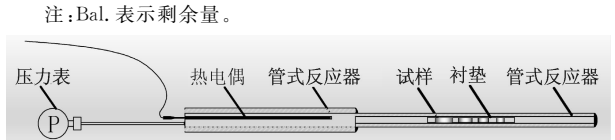


图 1 双管式反应器结构示意图

器中进行,装置结构如图 1 所示。该装置由一根内径 8 mm 的细管和一根内径 40 mm 的粗管焊接而成,反应器材质为哈氏合金 C-276。4 个试样通过绝缘材质的试样架固定在细管中,粗管的顶部接有热电偶和压力表,整个双管式反应器放置在特制的箱式炉中,压力表和热电偶引线穿过箱式炉的炉壁延伸到炉外。为了提高长时间高温高压测试过程的安全性,避免测试过程中发生泄漏,在样品装载完成后双管式反应器的细管顶部采用焊接的方式彻底封住。氧化温度为 (700±2)℃,压力为 (25±0.1) MPa,氧化时间为 160、320 h。

实验前后采用精度为 0.000 01 g 的分析天平 (METTLER TOLEDO, Model XA105) 对样品进行称量,采用 2 个扫描电子显微镜 (JSM-6390A 和 GeminiSEM 500) 观察样品的二维形貌及截面形貌,采用原子力显微镜 (AFM, Veeco, Innova) 观察样品

的三维形貌,从而获得氧化物颗粒高度方向的信息。通过 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker, D8 ADVANCE) 和激光拉曼光谱仪 (LRS, Horiba, LabRAM HR Evolution) 检测样品的氧化物相。XRD 的扫描范围为 10°~100°,拉曼位移的波数为 100~1 500 cm⁻¹。

2 实验结果与讨论

2.1 样品的二维形貌

图 2 给出了 HR6W 合金在 700℃ 超临界水中腐蚀 320 h 后的表面形貌。样品表面的氧化膜由 2 种尺寸的物质组成,一种是随机散布在合金表面上的、具有相对较大尺寸 (直径 2~3 μm) 的氧化物颗粒,另一种是从内层生长的、具有相对较小尺寸的氧化物颗粒,在合金表面形成了连续层。对 2 种物质进行了能量色散 X 射线光谱 (EDS) 分析,扫描区域如图 2b 所示,结果如图 2c 所示。对于表面尺寸较大的氧化物颗粒 (图 2b 中的 A),Fe 的原子分数均接近 40%。相反,在合金表面连续形成的氧化产物 (图 2b 中的 B) 含有约 14% 的 Fe、35% 的 Cr 和 45% 的 O。值得注意的是,在低倍率扫描中合金表面发生了氧化膜剥落现象,如图 2a 所示。

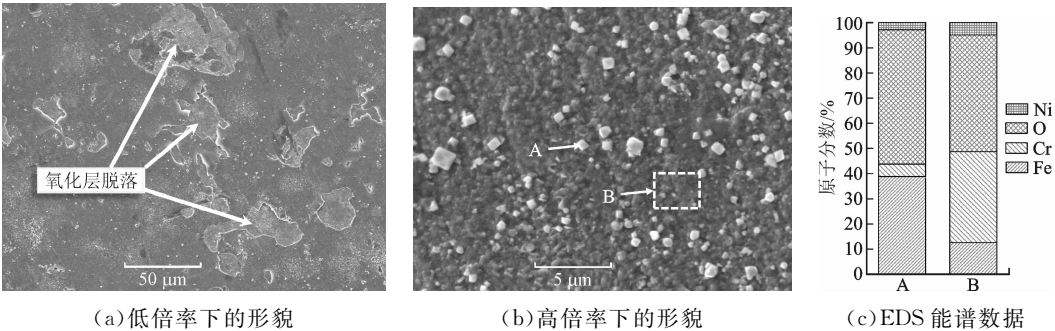


图 2 HR6W 合金在 700℃、25 MPa 超临界水中腐蚀 320 h 后的氧化膜的表面形貌

图 3 给出了 Sanicro 25 合金、Inconel 617 合金和 Inconel 740 合金在 700℃ 下氧化 320 h 后的表面

形貌。Inconel 740 合金和 Inconel 617 合金的表面形貌相似,均由多边形颗粒状氧化产物堆叠而成,只

是尺寸具有差异,其中 Inconel 740 合金表面的氧化物颗粒直径明显较小。Sanicro 25 合金的表面出现了与 HR6W 合金类似、尺寸较大、松散分布的富铁氧化物。Zhu 等研究发现 Sanicro 25 在 700 ℃超临界水中腐蚀1 000 h 后表面形貌与图 3a 类似,但是

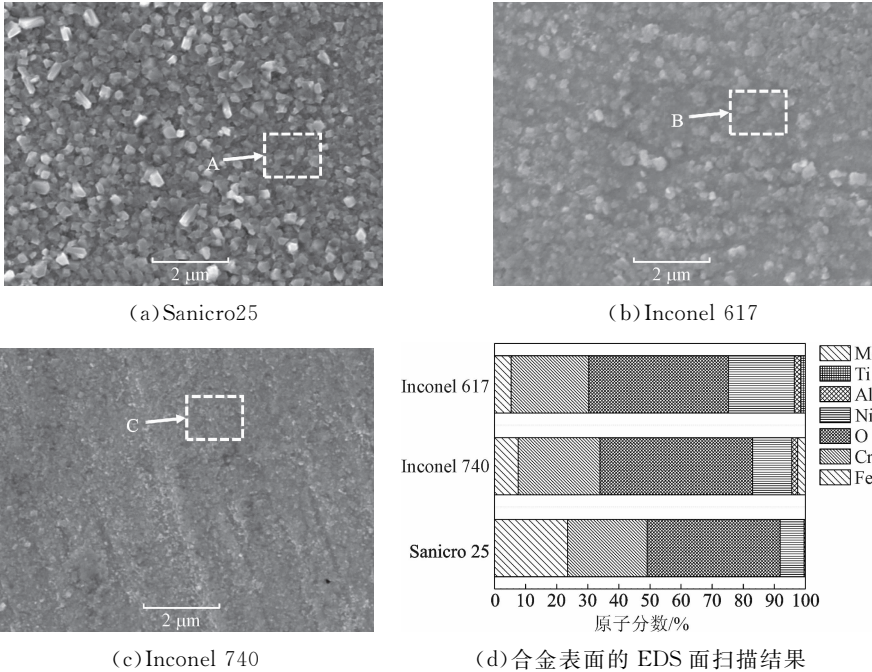


图 3 合金试样在 700 ℃、25 MPa 超临界水中腐蚀 320 h 后的氧化膜的表面形貌及元素分布

2.2 AFM 分析

4 种合金在 700 ℃、25 MPa 超临界水中腐蚀 320 h 后的表面三维形貌如图 4 所示,扫描面积为 10 μm×10 μm,图中比例尺给出了表面的高度信息。整体来看,镍的质量分数超过 50% 的 Inconel 740 和 Inconel 617 合金的表面氧化物颗粒的高度较低(低于 500 nm),尤其是 Inconel 740 合金。图 4a 中的沟壑是样品在腐蚀测试前打磨留下的划痕,说明 Inconel 740 合金表面的腐蚀层厚度较薄。Sanicro 25 合金的三维形貌特征与二维形貌特征一致,同样出现了零星分布的高度显著较大的颗粒状物质,判断应该是图 2b 中的富铁氧化物。对于 HR6W,其表面氧化产物的高度较为均匀,整体尺寸高于 2 种低含铁量合金,但高于铁质量分数 42.4% 的 Sanicro 25。图 4 给出了试样的表面粗糙度和峰度。峰度是表征概率密度分布曲线在平均值处峰值高低的特征数,在本文中用来表征合金试样经超临界水环境氧化后表面生成氧化物颗粒的尺寸均匀度。由图 4 可以发现, Sanicro 25 表面的峰度比其他 3 种合金大得多,是由合金表面尺寸较大的富铁氧化物造成的。

EDS 能谱分析显示表面的多边形氧化物只含有 Fe 和 O 元素^[16]。考虑到能谱的检测深度,推测此处检测到的 Cr、Ni 等元素来自表面铁氧化物下部,随着腐蚀时间的增加, Sanicro 25 表面形成了局部连续的铁氧化层。

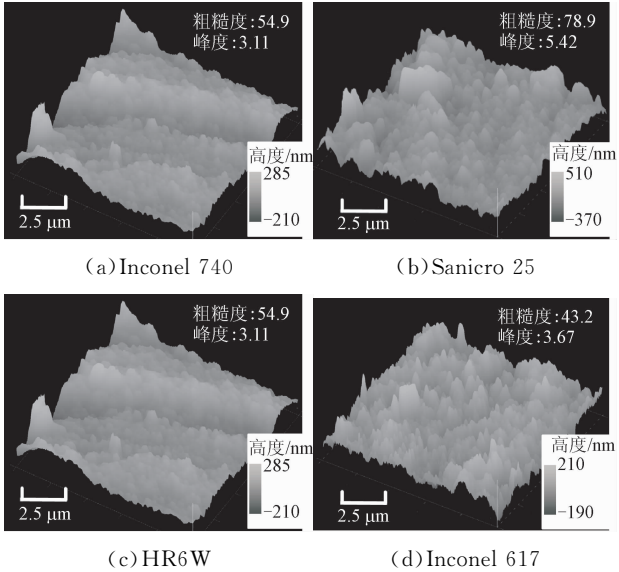


图 4 合金试样在 700 ℃、25 MPa 超临界水中腐蚀 320 h 后的表面三维形貌

2.3 氧化膜截面分析

HR6W 合金在 700 ℃超临界水中腐蚀 320 h 后的氧化膜形貌如图 5 所示。合金表面形成了连续的氧化膜,通过致密程度和图像对比度可以看出,氧化膜是双层结构,同时合金基体内部靠近氧化膜的位

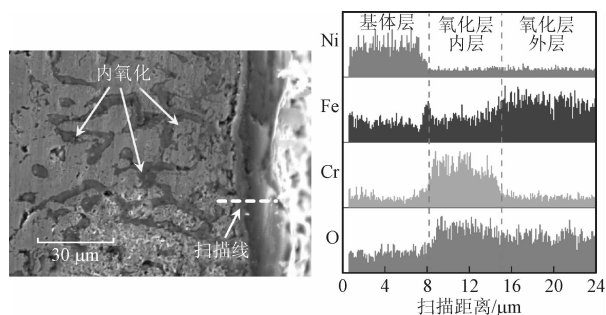
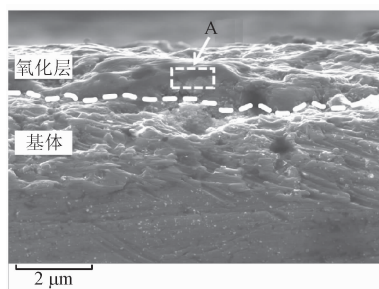


图 5 HR6W 在 700 °C、25 MPa 超临界水中腐蚀 320 h 后的截面形貌及元素分布

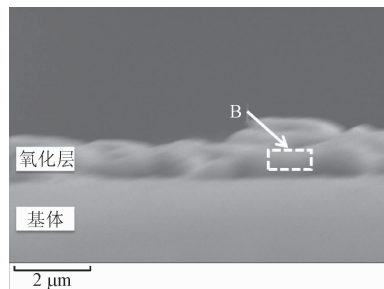
置也出现了不同程度的氧化。EDS 线扫描结果显示,HR6W 的氧化膜分为 2 个区域,外部区域富 Fe,内部区域富含 Cr;Ni 的含量在整个氧化膜层是较低的,说明腐蚀过程中金属离子向外扩散和氧向内扩散同时进行。此外,采用 EDS 点扫描分析了 HR6W 合金基体上的内氧化区域(见图 5 中箭头所指位置)的元素组成特征,此处 Cr 和 O 的信号较高,表明内氧化的主要产物是 Cr_2O_3 。Asteman 等

发现 Cr 元素可以沿晶界快速扩散,与外部向内扩散的氧结合,在晶界处形成 Cr_2O_3 ^[20],也就是图 5 中观察到的内氧化物。

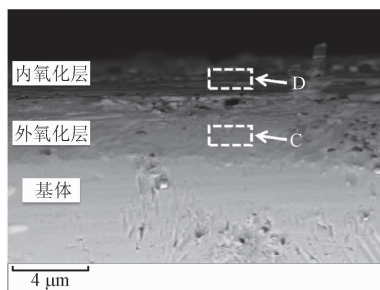
图 6a 给出了 Inconel 617 在 700 °C、25 MPa 超临界水中腐蚀 320 h 后的截面形貌,发现氧化膜未出现明显的分层,以图 6a 中虚线作为分界线,下部呈现波浪状的层是在截面制样过程中打磨留下的不平整痕迹,EDS 分析其成分与合金基体成分基本一致,真正的氧化层位于点划线以上区域,主要含有 Ni、Cr 和 O 元素。Inconel 740 同样形成了单层膜结构,与 Inconel 617 的区别在于,Inconel 740 合金表面氧化膜的连续性和均匀度较低,通过元素分析可以判断该氧化产物的主要成分为 Cr_2O_3 ,几乎没有 Ni 元素检出。对于 Sanicro 25,通过扫描电镜的背散射模式可以清晰分辨颜色不同的内外双层氧化膜结构:内层几乎完全是由 Cr 和 O 元素组成的,外层则含有相当比例的 Fe、O 以及 Ni 元素。这一元素分布规律与 HR6W 相同,但是 Sanicro 25 未出现明显的内氧化现象,可能与其含铬量高于 HR6W 有关。



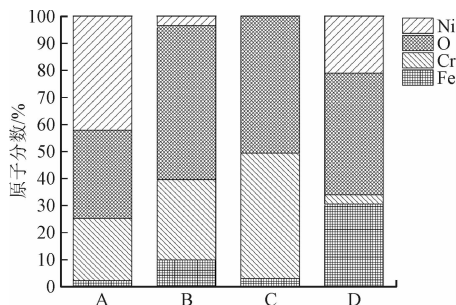
(a) Inconel 617



(b) Inconel 740



(c) Sanicro 25



(d) 合金表面的 EDS 面扫描结果

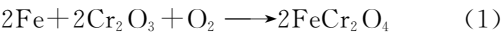
图 6 合金试样在 700 °C、25 MPa 超临界水中腐蚀 320 h 后的截面形貌及元素分析

2.4 氧化膜成分分析

4 种合金试样在 700 °C、25 MPa 超临界水中腐蚀 320 h 后合金表面的 XRD 图谱如图 7 所示。在 HR6W 和 Sanicro 25 合金表面检测到尖晶石结构、 Cr_2O_3 及合金基体的特征峰,此处的尖晶石结构包括 NiFeO_4 和 FeCrO_4 等结构。由于 4 种合金表面

氧化层的成分不同,而上述尖晶石的 XRD 特征峰位置基本相同,因此难以判断具体形式。HR6W 和 Sanicro 25 合金表面检测到了 Cr_2O_3 ,这与第 2.3 节截面形貌观察中发现的这 2 种合金生成了富 Cr 氧化层的结果是一致的。采用 XRD 分析软件对 HR6W 和 Sanicro 25 合金的特征峰面积进行计算,

获得合金中尖晶石结构和 Cr_2O_3 的占比情况: HR6W 和 Sanicro 25 在 700 ℃、25 MPa 超临界水中腐蚀 320 h 后合金的氧化层中 Cr_2O_3 的占比分别为 51.6% 和 17.7%。McIntosh 发现 Fe-Cr 合金在含氧环境中表面的 Cr_2O_3 具有与 Fe 生成 Fe-Cr 尖晶石的倾向^[21]:



由于 Sanicro 25 中的 Fe 含量(质量分数 42.4%) 高于 HR6W 中的铁含量(质量分数 25.5%), 因此 Sanicro 25 合金经过氧化后表面生成了更多的 Fe-Cr 尖晶石结构。

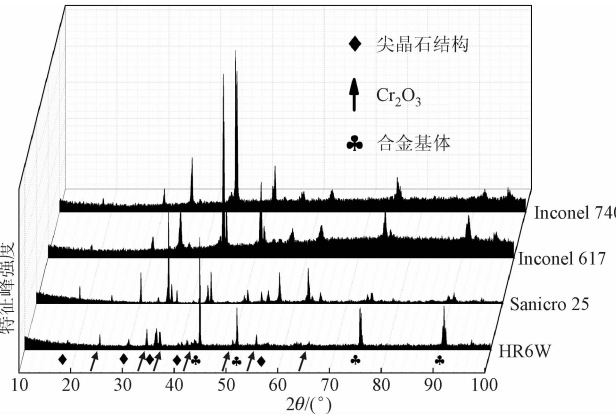


图 7 4 种合金在 700 ℃、25 MPa 超临界水中腐蚀 320 h 后的表面 XRD 图谱

对于 Inconel 617 和 Inconel 740, 二者的特征峰相似, 均含有尖晶石结构和基体的峰。2θ=44°位置是 Ni-Cr-Fe 合金基体的 5 个特征峰中最强峰的位置, 可以明显看出含镍量较高的合金 Inconel 740 和 Inconel 617 在该位置的特征峰强度高于含铁量较高的合金 Sanicro 25 和 HR6W, 说明后两者表面具有更厚的氧化层覆盖。值得注意的是, 对于 2 种含镍量较高的合金 Inconel 740 和 Inconel 617, 在 2θ=44.5°处出现了一个与基体主峰特别靠近的特征峰, 一般认为这是 NiO 的特征峰^[22]。然而, NiO 的大多数特征峰与 Ni-Cr 或 Ni-Fe 尖晶石结构的峰相似, 仅通过 XRD 很难区分 NiO 是否存在于 Inconel 617 和 Inconel 740 的氧化膜中, LRS 将用于进一步分析被测合金的氧化物成分。

4 种合金在 700 ℃、25 MPa 超临界水中腐蚀 320 h 后合金表面的拉曼光谱结果如图 8 所示。采用光学显微镜在样品表面选择激光聚焦位置, 在表面随机选择 4 处均匀的位置进行检测, 只有当 4 个测试的拉曼峰位移一致(拉曼峰位置相同, 相对峰强关系一致)时认为结果是正确的。在合金表面检测

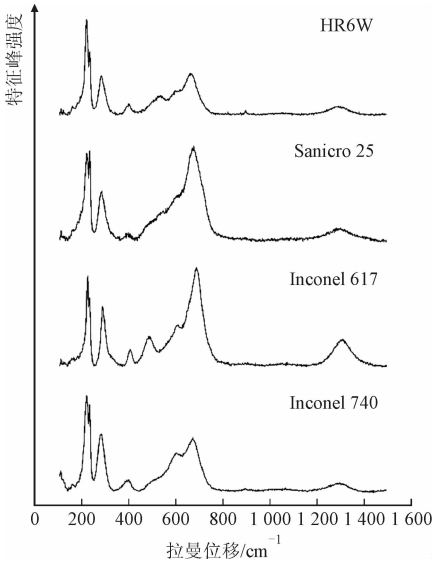


图 8 4 种合金在 700 ℃、25 MPa 超临界水中腐蚀 320 h 后的表面 LRS 图谱

到对应于尖晶石结构和 Cr_2O_3 的拉曼峰, 没有检测到 NiO 的峰, 表明通过 XRD 检测到 2θ=44.5°处的特征峰属于尖晶石结构而不属于 NiO。通常, 拉曼光谱的检测深度与待检测物质的消光系数和激光波长有关。本文以 532 nm He-Ne 激光作为激发源, LRS 的检测深度可为几十纳米。考虑到被测合金在 700 ℃的超临界水中腐蚀 320 h 后的氧化膜深度均达到了微米级, 因此 LRS 主要用于检测合金表面氧化膜的外层, 这一结果与 SEM-EDS 结果一致。

在 Cr_2O_3 膜中 Ni^{2+} 向外扩散的速度是 Cr^{3+} 扩散速度的 2 倍, 因而基体中有 Ni^{2+} 穿过 Cr_2O_3 膜向外扩散, 在合金表面与超临界水分解产生的溶解氧结合形成 NiO^[23]。NiO 的标准摩尔生成焓高于 Cr_2O_3 , 也就是说需要更多的氧分压条件才能形成 NiO, 因此 NiO 是超临界水环境中镍基合金腐蚀实验常见的外层产物^[24-25]。然而上述研究都是在 400~600 ℃超临界水中进行的, 在 700 ℃高温条件下, Sennour 等发现 NiO 倾向于转化成热稳定性更高的 NiCr_2O_4 尖晶石结构^[26]:



在氧化初期, NiO 在合金表面形成, 随着氧化时间的延长而逐渐转化成更稳定的 NiCr_2O_4 , 因此 XRD 结果中 Inconel 740 和 Inconel 617 合金表面检测到的是尖晶石结构。

2.5 质量变化和氧化层厚度

图 9 给出了 4 种合金的氧化增重及氧化层厚度。样品在进行 160 h 氧化后取出称重, 然后重新开始一轮 160 h 的测试, 最终获得的是在 700 ℃超

临界水中氧化 320 h 的试样。采用 Smileview 软件进行样品截面厚度测量。由于 4 种合金的氧化膜厚度比较均匀,氧化膜厚度的测量采用截面均匀选点的方法,在图 5、图 6 的氧化膜截面长度方向上均匀设置 10 个点并量取厚度数据,取平均值并计算标准偏差。

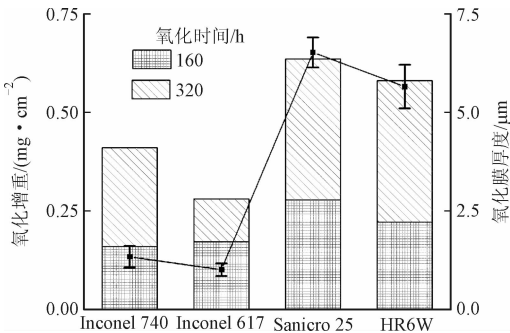


图 9 4 种合金在 700 ℃、25 MPa 超临界水中腐蚀 320 h 后的氧化增重和氧化膜厚度

从增重数据来看,含铁量较高的 Sanicro 25 和 HR6W 的腐蚀增重均大于 0.5 mg/cm²,含镍量最高的 Inconel 617 的腐蚀增重最小,同时其氧化膜厚度在 4 种合金材料中也是最小的。经过超临界水中 320 h 的氧化后,4 种合金材料还未表现出明显的抛物线增重规律。为了便于实验结果与其他研究对比,在此按照抛物线增重规律对样品增重数据进行处理,得到样品的氧化增重系数

$$k_p = m^2/2t \tag{3}$$

式中: k_p 是抛物线型增重系数, $g^2/(cm^4 \cdot s)$; m 是样品增重, g/cm^2 ; t 为氧化时间, s 。4 种合金的抛物线型增重系数见表 2。Holcomb 进行了 670 ℃、26.7 MPa 超临界水中的合金腐蚀实验,得到 Inconel 617 和 Inconel 740 的 k_p 值分别为 $4.94 \times 10^{-14} g^2/(cm^4 \cdot s)$ 和 $8.90 \times 10^{-14} g^2/(cm^4 \cdot s)$ ^[7],比本文得到的数据略低,说明在该温度区间范围内温度的增加对于氧化增重具有一定促进作用。Intiso 等人进行了 Sanicro 25 在 700 ℃水蒸气(5% O₂ + 40% H₂O)环境的氧化测试,按式(3)计算得到的 k_p 为 $1.30 \times 10^{-13} g^2/(cm^4 \cdot s)$ ^[27],低于本文在超临

表 2 4 种合金的抛物线型增重系数

合金	$k_p/(g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1})$
Inconel 740	7.02×10^{-14}
Inconel 617	3.40×10^{-14}
Sanicro 25	1.78×10^{-14}
HR6W	1.46×10^{-14}

界水环境中得到的系数,说明超临界水在 700 ℃环境中对 Sanicro 25 的增重具有促进作用。

2.6 合金氧化的影响因素分析

2.6.1 压力对合金氧化的影响 通过与相同温度的蒸气氧化实验文献对比发现,合金试样在超临界水中的氧化增重较大,说明高压环境对合金的氧化具有促进作用。合金材料在超临界水中的质量增加是氧化膜的生长导致的,该过程受扩散控制,包括解离吸附在合金表面的氧向内扩散和合金元素向外扩散。这个过程可以用菲克第一扩散定律描述

$$j = -DdC/dx \tag{4}$$

式中: j 为离子通量; D 为扩散系数; x 为扩散层厚度; C 为离子浓度。

超临界水环境中氧气浓度的增加促进了氧化膜的生长速率,特别是当溶解氧的质量浓度高达数克/升时(对应超临界水氧化环境)促进作用更明显^[5]。虽然超临界电站的给水经过了除氧,介质中的氧气质量浓度为微克/升级别,但是超临界水在金属表面分解也会产生向基体内扩散的氧。水密度的增加提高了合金表面吸收氧浓度,从而促进了氧在基体中的扩散速率,并随之提高了氧化速率。另外,氧含量的增加会增加主流流体-氧化膜-合金基体之间的氧浓度梯度,导致 Fe 离子扩散的驱动力增加^[14]。Holcomb 研究了超临界水和蒸气中典型奥氏体不锈钢和镍基合金的高温氧化,认为环境压力的增加可以通过 2 种方式提高合金的腐蚀速率^[7]。首先,氧化物膜中的离子扩散随着压力的增加而增加。其次,压力的增加将增加 Cr₂O₃ 形成连续氧化层的临界 Cr 含量。因此,含有相对低的 Cr 浓度的合金很难形成稳定的 Cr₂O₃ 层,容易形成不完整的 Cr₂O₃ 层。

Cr₂O₃ 内层的形成是合金在超临界水环境中不会快速氧化失效的基本条件,而 Cr₂O₃ 层的形成可以通过合金的临界 Cr 含量来大致判断。根据 Wagner 模型^[28],合金基体中的 Cr 含量需要达到一定程度才能维持铬向外扩散从而形成连续氧化膜,并抑制内氧化的发生。对于 M-Cr 合金(M 指 Fe 或者 Ni),能够形成连续 Cr₂O₃ 层的临界 Cr 含量的条件是

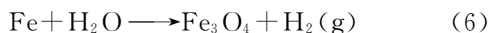
$$N_{Cr} > \sqrt{\frac{\pi g^*}{3} N_O^S \frac{D_o V_a}{D_{M-Cr} V_{Cr_2O_3}}} \tag{5}$$

式中: $g^* = 0.3$; N_O^S 是氧在合金中的溶解度; D_o 是氧在合金中的扩散系数; D_{M-Cr} 是合金的互扩散系数; $V_{Cr_2O_3}$ 是 Cr₂O₃ 的摩尔体积; V_a 是合金基体的摩

尔体积。

已有关于不同温度下不同合金的临界Cr含量的计算,例如Zhu等计算了Sanicro 25合金在700℃超临界水能够形成连续 Cr_2O_3 的临界Cr质量分数为15.6%^[16];Essuman等计算了Fe-Cr合金在900~1100℃的含20%氧的氩气环境中的临界Cr质量分数为20%^[29]。本文研究的4种AUSC电站锅炉候选材料的铬含量都超过20%(质量分数),理论上都可以形成连续的铬氧化层。环境压力的增加使得氧在合金中的扩散系数 D_0 增大,从而提升了临界Cr含量。

2.6.2 氢对合金氧化的影响 超临界水环境中氢的产生也会影响合金的氧化行为。高温条件下,合金外表面的铁元素与超临界水反应形成氢:



该反应形成的氢对合金的氧化机理有2种影响:其一,聚集在氧化膜和主流流体之间的氢抑制合金元素的氧化反应,特别是抑制 Fe_2O_3 的形成^[7];其二,Essuman^[30]和Ani^[31]发现溶解氢的存在可以增加氧在合金中的扩散系数 D_0 (如式(5)所示),从而增加形成连续 Cr_2O_3 层的临界Cr含量^[31]。

Lobnig等研究表明,在 Cr_2O_3 层中主要合金元素的扩散系数大小关系为 $D_{\text{Fe}} > D_{\text{Ni}} > D_{\text{Cr}}$ ^[23]。HR6W合金中的高含量Fe促进了Fe在铬层中的扩散,扩散到合金表面的铁元素通过反应(6)使得合金表面氢的产生增加。氢的积累提高了氧在合金基体中的渗透性,对合金表面的连续 Cr_2O_3 层具有破坏作用,这可能是导致HR6W内氧化的因素之一。

3 结 论

(1)在超临界水中暴露后,含铁量较高的HR6W和Sanicro 25合金表面形成了内层富铬、外层富铁的双层膜结构,含镍量较高的Inconel 617和Inconel 740形成了单层尖晶石结构氧化层。

(2)经过320 h的氧化实验,4种候选材料的氧化增重及氧化膜厚度排序均为:Sanicro 25,HR6W,Inconel 740,Inconel 617。

(3)通过与文献结果对比发现,环境温度、环境压力的增加对合金在超临界水中的氧化增重均有促进作用;超临界水与合金表面的Fe反应生成氢,对合金表面连续性Cr氧化层的形成具有抑制作用。

(4)HR6W在超临界水中暴露后发现氧化膜脱落现象,其余3种合金材料表面未发现氧化膜脱落。

参考文献:

- [1] WRIGHT I G, DOOLEY R. A review of the oxidation behaviour of structural alloys in steam [J]. International Materials Reviews, 2010, 55: 129-167.
- [2] 迟成宇,于鸿垚,谢锡善. 世界700℃等级先进超超临界电站关键高温材料[J]. 世界钢铁, 2013, 13: 42-59, 63.
CHI Chengyu, YU Hongyao, XIE Xishan. Critical high temperature materials for 700℃ AUSC power plants [J]. World Iron & Steel, 2013, 13: 42-59, 63.
- [3] 史轩. 超超临界电站锅炉关键材料的新进展[J]. 机械工程材料, 2009, 33: 1-5.
SHI Xuan. New development of key materials for ultra-supercritical power generation boiler [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2009, 33: 1-5.
- [4] 张涛,郝丽婷,田峰,等. 700℃超超临界火电机组用高温材料研究进展[J]. 机械工程材料, 2016, 40: 1-6.
ZHANG Tao, HAO Liting, TIAN Feng, et al. Research progress on high temperature materials for 700℃ ultra-supercritical coal-fired unit [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2016, 40: 1-6.
- [5] YANG Jianqiao, WANG Shuzhong, LI Yanhui, et al. Novel design concept for a commercial-scale plant for supercritical water oxidation of industrial and sewage sludge [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 233: 131-140.
- [6] PÉREZ-GONZÁLEZ F, GARZA-MONTES-DE O N, COLÁS R. High temperature oxidation of the Haynes 282 © nickel-based superalloy [J]. Oxidation of Metals, 2014, 82: 145-161.
- [7] HOLCOMB G R. High pressure steam oxidation of alloys for advanced ultra-supercritical conditions [J]. Oxidation of Metals, 2014, 82: 271-295.
- [8] 任秀敏,梁志远. 高效超超临界机组用高温合金蒸气氧化行为研究[J]. 有色金属工程, 2019, 9: 1-8.
REN Xiumin, LIANG Zhiyuan. Steam oxidation behavior of high temperature alloys for high efficiency ultra supercritical units [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019, 9: 1-8.
- [9] 王常帅,郭莉莉,唐丽英,等. GH984G合金在700℃水蒸气中的氧化行为[J]. 金属学报, 2019, 55: 893-901.
WANG Changshuai, GUO Lili, TANG Liying, et al. Oxidation behavior of GH984G alloy in steam at 700℃ [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2019, 55: 893-901.
- [10] 韦康,张麦仓,谢锡善. 超超临界电站用镍基合金热加工过程的再结晶机理[J]. 金属学报, 2017, 53:

- 1611-1619.
- WEI Kang, ZHANG Maicang, XIE Xishan. Recrystallization mechanisms in hot working processes of a nickel-based alloy for ultra-supercritical power plant application [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 53: 1611-1619.
- [11] 徐鸿, 邓博, 朱忠亮, 等. Haynes 282 镍基合金在 600~700 °C 超临界水中的氧化特性 [J]. *机械工程材料*, 2018, 42: 1-8.
- XU Hong, DENG Bo, ZHU Zhongliang, et al. Oxidation characteristics of Haynes 282 nickel-based alloy in supercritical water at 600~700 °C [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2018, 42: 1-8.
- [12] RUTKOWSKI B, GIL A, AGÜERO A, et al. Microstructure, chemical-and phase composition of Sanicro 25 austenitic steel after oxidation in steam at 700 °C [J]. *Oxidation of Metals*, 2018, 89: 183-195.
- [13] LU Jintao, YANG Zhen, XU Songqian, et al. High temperature oxidation behavior of Inconel alloy 740H in pure steam [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2015, 39: 37-41.
- [14] MARTINELLI L, BALBAUD-CÉLÉRIER F, TERLAIN A, et al. Oxidation mechanism of a Fe-9Cr-1Mo steel by liquid Pb-Bi eutectic alloy: part I [J]. *Corrosion Science*, 2008, 50: 2523-2536.
- [15] TUURNA S, YLI-OLLI S, PENTTILÄS, et al. Supercritical oxidation of boiler tube materials [J]. *Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science*, 2016, 2: 021005.
- [16] ZHU Zhongliang, JIANG Dongfang, CAO Qi, et al. Oxidation behavior of austenitic steel Sanicro25 and TP347HFG in supercritical water [J]. *Materials and Corrosion*, 2019, 70: 1087-1098.
- [17] WATANABE Y, YI Y, KONDO T, et al. Steam oxidation of ferritic heat-resistant steels for ultra supercritical boilers [J]. *Zairyo-to-Kankyo*, 2001, 50: 50-56.
- [18] BISCHOFF J, MOTTA A T, EICHFELD C, et al. Corrosion of ferritic-martensitic steels in steam and supercritical water [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 441: 604-611.
- [19] 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.
- [20] ASTEMAN H, SVENSSON J E, NORELL M, et al. Influence of water vapor and flow rate on the high-temperature oxidation of 304L effect of chromium oxide hydroxide evaporation [J]. *Oxidation of Metals*, 2000, 54: 11-26.
- [21] MCINTOSH M S. Mechanisms and factors affecting chromium oxide particle reduction in iron-chromium honeycombs [D]. Atlanta, GA, USA: Georgia Institute of Technology, 2005: 4-6.
- [22] YANG Jianqiao, WANG Shuzhong, XU Donghai, et al. Effect of ammonium chloride on corrosion behavior of Ni-based alloys and stainless steel in supercritical water gasification process [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42: 19788-19797.
- [23] LOBNIG R, SCHMIDT H, HENNESEN K, et al. Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys [J]. *Oxidation of Metals*, 1992, 37: 81-93.
- [24] YANG Jianqiao, WANG Shuzhong, LI Yanhui, et al. Effect of salt deposit on corrosion behavior of Ni-based alloys and stainless steels in supercritical water [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2019, 152: 104570.
- [25] YANG Jianqiao, WANG Shuzhong, TANG Xingying, et al. Effect of low oxygen concentration on the oxidation behavior of Ni-based alloys 625 and 825 in supercritical water [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2018, 131: 1-10.
- [26] SENNOUR M, MARCHETTI L, MARTIN F, et al. A detailed TEM and SEM study of Ni-base alloys oxide scales formed in primary conditions of pressurized water reactor [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, 402: 147-156.
- [27] INTISO L, JOHANSSON L G, SVENSSON J E, et al. Oxidation of Sanicro 25 (42Fe22Cr25NiWCuNbN) in O₂ and O₂ + H₂O environments at 600~750 °C [J]. *Oxidation of Metals*, 2015, 83: 367-391.
- [28] WAGNER C. Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1952, 99: 369.
- [29] ESSUMAN E, MEIER G, ZUREK J, et al. The effect of water vapor on selective oxidation of Fe-Cr alloys [J]. *Oxidation of Metals*, 2008, 69: 143-162.
- [30] EHLERS J, YOUNG D, SMAARDIJK E, et al. Enhanced oxidation of the 9% Cr steel P91 in water vapour containing environments [J]. *Corrosion Science*, 2006, 48: 3428-3454.
- [31] ANI M H B, KODAMA T, UEDA M, et al. The effect of water vapor on high temperature oxidation of Fe-Cr alloys at 1 073 K [J]. *Materials Transactions*, 2009, 50: 2656-2663.

(编辑 亢列梅)