

镍基合金 C276 在超临界水中的腐蚀行为

沈 朝, 汪家梅, 张乐福[✉]

上海交通大学核科学与工程学院, 上海 200240
✉ 通信作者, E-mail: lfzhang@sjtu.edu.cn

摘 要 研究镍基合金 C276 在 550 ~ 650 °C / 25 MPa 超临界水中的腐蚀特性. 采用腐蚀增重、扫描电镜、能谱和 X 射线衍射方法分析材料的氧化动力学、氧化膜形貌、合金元素分布和组织结构. 结果表明, C276 合金在超临界水中以均匀腐蚀为主, 其腐蚀增重服从抛物线生长规律. 当温度由 550 °C 升高到 600 °C 时, 材料的腐蚀增重大约升高到 3 倍; 当温度进一步升高到 650 °C 时, 材料的腐蚀增重反而下降. C276 合金表面氧化膜分层不明显, 氧化膜的主要成分为 (Ni, Fe) Cr₂O₄, 同时其表层离散分布着大量的 NiO 氧化物颗粒. C276 合金表面氧化膜的保护性能主要取决于氧化膜内 Cr 含量, Cr 含量越高其结构越致密, 从而保护性能也越好.

关键词 镍合金; 超临界水; 腐蚀; 氧化膜
分类号 TG146.1⁺5; TG172.5

Corrosion behavior of Ni-base alloy C276 in supercritical water

SHEN Zhao, WANG Jia-mei, ZHANG Le-fu[✉]

School of Nuclear Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China
✉ Corresponding author, lfzhang@sjtu.edu.cn

ABSTRACT This article is focused on the corrosion behavior of Ni-base alloy C276 exposed to 550 – 650 °C / 25 MPa supercritical water. The oxidation kinetics, oxide morphology, element distribution and structure of the oxide film were analyzed by using weight gain measurement, scanning electron microscopy, energy spectrometry, and X-ray diffraction analysis. It is shown that C276 alloy exhibits general corrosion in the supercritical water, and the weight gain is subject to parabolic growth kinetics. The weight gain of C276 alloy at 600 °C is approximately three times that of C276 alloy at 550 °C, while the weight gain shows a decline when the temperature increases to 650 °C. The oxide film is not distinguishable and is mainly consisted of (Ni, Fe) Cr₂O₄. A large number of NiO oxide particles are observed on the oxide film. The protective ability of the oxide film is dependent upon Cr content, and the higher the Cr content, the better the protective ability is.

KEY WORDS nickel alloys; supercritical water; corrosion; oxide films

随着超临界火力发电被证明拥有更高的热效率, 其吸引越来越多的人对超临界水的关注^[1]. 超临界水冷堆是在“第四代国际核能论坛”上所提出的六种四代堆中唯一一种以轻水作为反应堆冷却剂的概念堆型. 与当前的反应堆相比, 超临界水冷堆具有诸多优点, 如热效率高、结构简单、布局紧凑以及安全性好^[1-5]. 但是, 当水运行在热力学临界点(374 °C,

22.1 MPa) 以上时, 其会转变为超临界水, 超临界水对堆内结构材料提出极大的挑战. 在所有堆内构件中, 燃料包壳的工作条件最为苛刻, 当前传统的锆合金不再适合作为超临界水冷堆燃料包壳材料^[1, 6-7], 因此需要筛选出或者开发出满足超临界水冷堆使用要求的包壳材料. 根据当前国内外的研究结果, 国内外专家共同提出四大类超临界水冷堆燃料包壳候选材料, 即铁

素体/马氏体钢、奥氏体不锈钢、镍基合金和氧化物弥散强化钢^[1,3-4]。为了验证这些候选材料作为超临界水冷堆燃料包壳材料的可行性,需要在高温高压的超临界水中对其高温强度、相稳定性、腐蚀性能、辐照性能等方面进行相关研究,其中材料在超临界水中的腐蚀性能最为关键^[3-4]。由于超临界水同亚临界水的物理化学特性存在着较大的差异,因此材料在这两种环境中的腐蚀行为也并不完全相同。当前关于材料在超临界水中的腐蚀行为以及机理尚不清楚,这对于超临界水冷堆燃料包壳材料的选取和开发带来极大的挑战^[8]。

最新的研究报告表明,在所有的超临界水冷堆燃料包壳候选材料中,镍基合金的耐腐蚀性能最好^[1,9-11],但是当前国内外关于镍基合金在超临界水中的腐蚀性能研究较少,因此为了得到更多关于镍基合金腐蚀性能的数据及其腐蚀机理,本文对镍基合金 C276 进行相关实验研究。C276 合金是一种在化学工程领域运用较广的材料,其基体材料中 Cr 和 Mo 含量较高,因此在酸性溶液中具有十分良好的耐腐蚀性。为了研究 C276 合金在超临界水中的腐蚀行为以及评价它们作为超临界水冷堆燃料包壳的可行性,本文采用自主研发的动态超临界水腐蚀实验装置,对 C276 合金在不同温度的超临界水中的腐蚀行为进行对比研究,并且根据实验结果归纳得到相关腐蚀机理,本文的实验结果可也为后续的超临界水冷堆堆内构件的选材提供数据支持。在影响材料腐蚀性能的众多影响因素中,温度的作用最为明显,因此为了研究 C276 合金在超临界水中的腐蚀性能随

温度变化的关系,本文分别对 C276 合金在 550、600 和 650 °C 的低溶氧($< 10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)超临界水中进行腐蚀增重实验。

1 实验材料及制备

本实验中所用的材料由中国核动力研究设计院提供,材料的化学成分如表 1,实验所用试样尺寸如图 1 所示。根据实验试样的尺寸图用线切割的方法加工试样,在试样的顶端打孔,以便于试样在试样架上的悬挂,并且在试样表面打钢号以对其进行编号,避免在实验过程中发生混淆。由于试样加工完后其表面会留下加工硬化层,研究表明该硬化层对材料在超临界水中的腐蚀有重大的影响,因此本文对加工过后的试样依次采用 180[#]、400[#]、800[#]、1000[#]、1200[#]和 2000[#]的 SiC 水砂纸对其外表面进行磨抛处理,以消除加工硬化层对材料腐蚀性能的影响,打磨完后在机械磨抛机上用氧化铝抛光剂对试样表面进行抛光处理,抛光期间用金相显微镜观察抛光效果。抛光完成后将试样置于丙酮中,然后放入超声清洗机中清洗试样表面油污(20 min 以上),接着用超纯水反复冲洗试样,冲洗完成之后放入烘干机中进行烘干,烘干温度设定为 80 °C,烘干时间设定为 3 h,烘干完成之后用游标卡尺测量试样的原始尺寸,并且采用高精度的天平(精度为 0.01 mg)对试样进行称重。为了研究材料在超临界水中的腐蚀增重随腐蚀时间的变化,本文采用腐蚀增重的方法进行表述,取样周期分别设定为 100、300、600、1000 和 1500 h,每个实验周期结束后对所有实验试样进行称重。

表 1 材料的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of the materials

材料	C	Mn	Si	Fe	Cr	Mo	W	Co	Ni
C276	0.001	0.52	0.03	5.35	15.88	15.64	3.38	1.51	余量

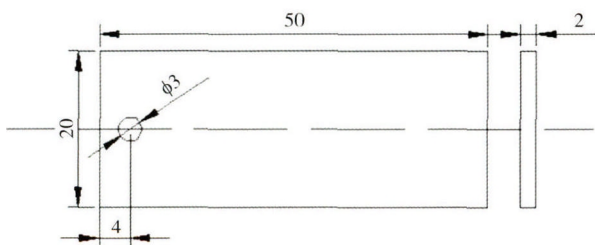


图 1 均匀腐蚀试样尺寸(单位: mm)

Fig. 1 Dimensions of a specimen in the general corrosion test (unit: mm)

2 实验装置与条件

均匀腐蚀实验中所用到的设备为高温高压循环水回路腐蚀系统,如图 2 所示。该实验设备主要包括一

台容积为 1.5 L 的高压釜,该高压釜的最高设计使用温度为 650 °C,压力为 31 MPa,并且为了降低实验过程中非实验试样由于氧化释放出杂质离子对实验产生干扰,实验所用高压釜的釜体、釜盖、热电偶套管以及釜内配件均采用 625 镍基合金作为原材料,而设备的低温管路部分均采用 316 L 钢,设备中温度测量单元采用 K 型热电偶,压力测量单元采用 4 ~ 20 mA 输出的高精度的压力传感器。本文所有均匀腐蚀实验均在控制水化学的循环水条件下进行,其中高压泵给水流量大约为 $0.8 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

实验条件如表 2 所示。实验结束后对材料在不同温度下的腐蚀增重数据进行拟合,以得到材料的腐蚀增重规律,并且对其进行氧化动力学分析。由于材料的耐腐蚀性能主要取决于材料表面所生成的氧

化膜的保护性能,因此实验结束后采用扫描电镜观察、能谱分析和 X 射线衍射分析对氧化膜的形貌、结

构和成分进行研究,以得到材料在超临界水中的腐蚀机理。

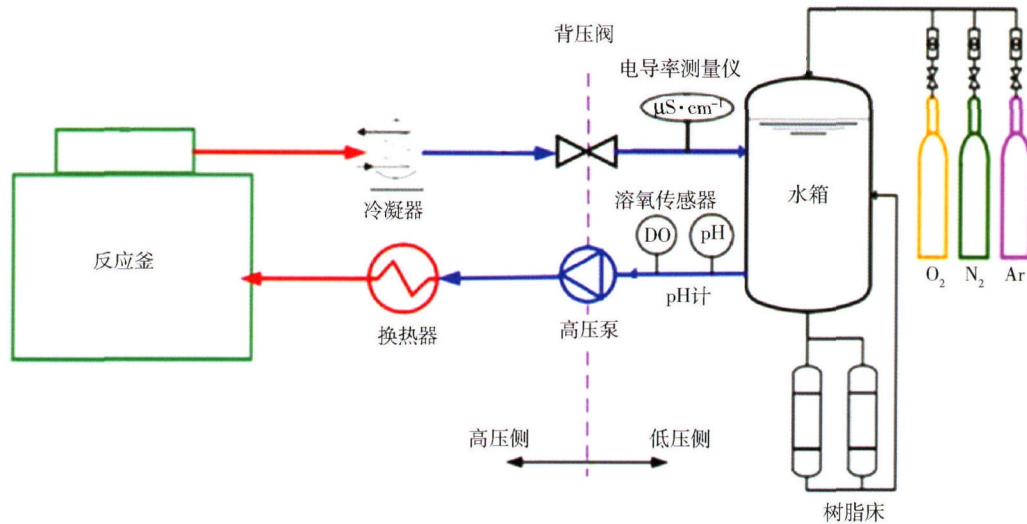


图 2 动态超临界水腐蚀系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the supercritical water experimental apparatus

表 2 均匀腐蚀实验条件

Table 2 Conditions of the general corrosion test

超临界水腐蚀实验参数	数值
实验介质及电阻率	超纯水, $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$
溶解氧	H_2 除氧, $\leq 5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
实验温度	$(550/600/650 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$
实验压力	$(25.0 \pm 0.1) \text{ MPa}$
回水电导率	$\leq 0.1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

3 实验结果与讨论

3.1 氧化动力学

研究表明,金属材料在超临界水中的腐蚀速率受众多因素影响,如温度、溶解氧和 pH 值。在众多影响因素中,温度的作用最为明显^[1,3-4]。同时,在超临界水冷堆中,当水流经堆芯时堆芯区的温度在轴向上是非均匀的^[8],而材料在不同温度的超临界水中呈现出不同的腐蚀行为,因此需要对温度的影响进行深入的研究。本文分别在 550、600 和 650 °C 的超临界水中对 C276 合金的腐蚀行为进行研究,由于金属材料在超临界水中的腐蚀增重满足幂指数规律,因此腐蚀增重结果可以采用下列公式进行拟合:

$$\Delta W = kt^n \quad (1)$$

式中: ΔW 为材料的腐蚀增重, $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$; k 为氧化速率常数, $\text{mg} \cdot (\text{dm}^2 \cdot \text{h})^{-1}$; t 为腐蚀时间, h ; n 为时间指数,量纲为 1。

C276 合金分别在 550、600 和 650 °C 低溶氧 ($< 10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 超临界水中的腐蚀增重与腐蚀时间的关系如图 3 所示。用式 (1) 对这些离散的数据点进行

拟合,其中 R^2 表示该公式对这些数据点的拟合精度。C276 合金在 550、600 和 650 °C 温度下的腐蚀增重数据拟合的结果分别为 $\Delta W = 0.31t^{0.52}$ 、 $\Delta W = 1.42t^{0.45}$ 和 $\Delta W = 0.72t^{0.49}$,从而得到 C276 合金在这三种温度的超临界水中的氧化速率常数分别为 0.31、1.42 和 0.72,可知 C276 合金具有极好的耐均匀腐蚀性能^[1,3-4]。当温度由 550 °C 升高到 600 °C 时,材料腐蚀增重量升高,1500 h 后腐蚀增重由 $12.97 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ 升高到 $37.41 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2}$,腐蚀速率大约升高 3 倍,表明在该温度范围内,温度能够加速材料的腐蚀。但是,当温度由 600 °C 升高到 650 °C 时,材料的腐蚀增重量下降,1500 h 后其腐蚀增重量为 $24.15 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2}$,表明当温度进一步升高后,材料的腐蚀会在一定程度上受到抑制。材料在 550、600 和 650 °C 时腐蚀增重所对应的时间指数分别为 0.52、0.45 和 0.49,表明材料在三种温度下的超临界水中腐蚀增重均近似满足抛物线生长规律。时间指数主要反映材料的腐蚀增重速率与腐蚀时间的关系,数值越小表明材料在前期的腐蚀增重速率与后期的腐蚀增重速率差值越大。材料在超临界水中的腐蚀速率会随着腐蚀时间的增长而下降,因为一旦表面形成氧化膜会降低离子的扩散速率,而在腐蚀实验后期,离子的扩散速率决定材料的腐蚀增重速率,因此时间指数越大表明腐蚀增重的速率下降得越慢。通常来说,腐蚀性能越好的材料,其表面氧化膜的形成速率越快,且表面氧化膜的保护性能越好。虽然 C276 合金在本文中的高温环境中前 1500 h 内腐蚀增重量较小,但是由于其时间指数比较大,因此在腐蚀的过程中其腐蚀增重速率下降得较慢,对于服役时间比较长的燃料包壳材料来说,其腐蚀增重会在后续的服役过程中继

续增加。

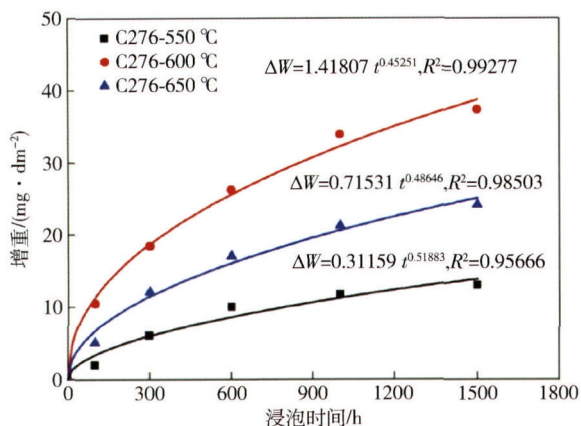


图3 C276合金在550、600和650℃低溶氧超临界水中的腐蚀增重曲线

Fig.3 Weigh gain curves of C276 alloy exposed to the supercritical water at 550, 600 and 650 °C

3.2 氧化膜表面形貌

均匀腐蚀实验结束后采用扫描电镜对在不同温度条件下腐蚀不同时间的试样进行表面氧化膜分析,其中C276合金在550℃的低溶氧超临界水中腐蚀不同时间后,其表面氧化膜形貌如图4所示。观察可知,C276合金在腐蚀前期其表面氧化膜分布不均匀,有些区域氧化膜较厚,有些区域氧化膜较薄,此时表面粒状氧化物的数目较少,如图4(a)所示,由于氧化膜的结构并不完整,因此其保护性能较差,100h材料的腐蚀增重速度依然较快。随着腐蚀时间的延长,材料表面氧化膜逐渐变得均匀,材料整个表面都被氧化膜所覆盖,并且氧化膜的结构也变得愈发致密(图4(b))。腐蚀1000h后,C276合金表面氧化膜的形貌如图4(c)所示,其氧化膜的厚度进一步增大,并且氧化膜表面的颗粒状氧化物的密度升高,但是这些颗粒物分布并不均匀。当试样在超临界水中继续腐蚀1500h后,其氧化膜表面的粒状氧化物的密度进一步升高,几乎整个表面都被这些氧化物所覆盖(图4(d)),对这些粒状

氧化物进行能谱分析,可知其成分主要为Ni和O。由于腐蚀1000h后,C276合金表面的内层氧化膜中已经积累大量的Cr,其氧化膜的结构比较完整,能够有效阻碍基体材料内大部分金属元素向外扩散,如Cr、Fe和Mo,但是由于基体材料中的Ni含量极高,在高温环境下依然会有Ni自发地从浓度高的基体材料中向浓度低的外界环境中扩散,在材料表面与外界的氧发生氧化反应生成Ni的氧化物覆盖在材料表面,即所看到的粒状氧化物。总的来说,C276合金在550℃低溶氧的超临界水中具有优良的耐腐蚀性能,1500h后其单位面积的腐蚀增重低于15mg·dm⁻²,但是由于基体材料中Cr含量偏低,使得材料表面所形成的氧化膜中Cr含量不足,不能够有效阻止金属离子以及O²⁻的扩散。由腐蚀增重曲线可知,从600h到1500h之间,材料的腐蚀增重速率基本不变,表明在这段时间内氧化膜的保护性能并没有发生改变,材料的增重主要来自于基体材料内Ni向外扩散被氧化所形成的粒状氧化物。为了更加直观地观察氧化膜的形貌,对C276合金表面氧化膜进行三维分析,如图5所示。由图可知,C276合金表面氧化膜的三维形貌与F/M钢以及奥氏体不锈钢不同,F/M钢及HR3C奥氏体不锈钢表面氧化膜均呈现出单一形貌,即氧化膜的最外层为Fe₃O₄柱状晶形貌,而C276合金表面形貌为致密的内层氧化膜上离散分布着Ni的氧化物晶粒^[10]。由于内层氧化膜内Cr含量不足,因此内层氧化膜表面能观察到大量的空隙等缺陷,这些缺陷能够成为金属离子以及O²⁻扩散的短路通道,从而使得其对材料的保护作用下降。

当温度由550℃升高到600℃时,C276合金的腐蚀过程与550℃时的情况类似,即腐蚀100h后材料表面分布着厚度不均匀的氧化膜,由于基体材料内Cr含量不足,使得该氧化膜不能有效抑制基体元素以及氧的扩散。随着腐蚀时间的延长,氧化膜的厚度逐渐增大,从而对元素扩散的抑制作用增强,使得材料的腐蚀增重速率下降。两种温度下表面氧化膜最大的区别为

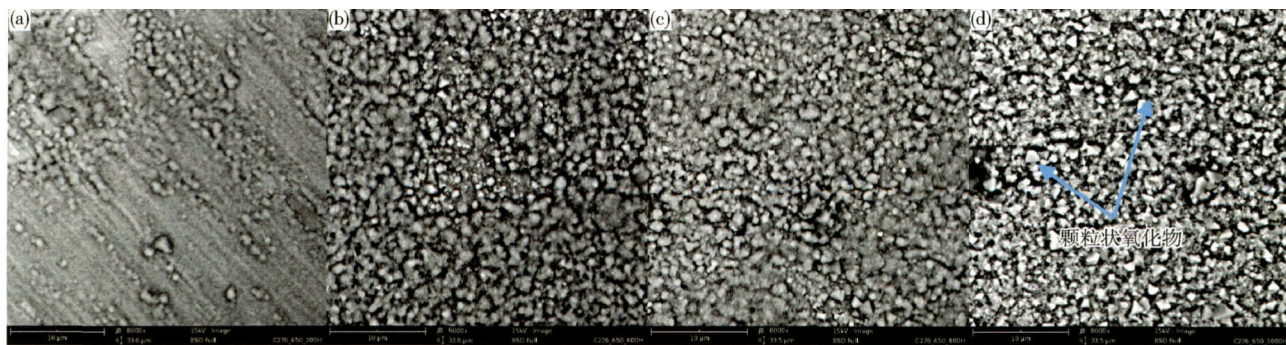


图4 C276合金在550℃/25MPa的超临界水中氧化膜表面形貌随腐蚀时间变化的扫描电镜照片。(a)100h;(b)600h;(c)1000h;(d)1500h

Fig.4 SEM morphologies of C276 alloy exposed to 550 °C/25 MPa supercritical water: (a) 100 h, (b) 600 h, (c) 1000 h, (d) 1500 h

600 °C 时氧化膜表面的粒状氧化物的密度更大 (图 6 (b)) 表明温度能够促进 Ni 穿过氧化膜向外扩散, 从而加速材料的腐蚀. C276 在两种温度下腐蚀增重的差异主要来自于向外扩散的 Ni 量的大小, 从而表明 600 °C 时材料表面氧化膜对 Ni 扩散的抑制作用不如 550 °C 时所形成的氧化膜. 当温度进一步升高到 650 °C, C276 的腐蚀增重下降, 1500 h 后其腐蚀增重量要小于 600 °C 时的增重量. 由图 6 (c) 可知, 650 °C 时氧化膜表面的粒状氧化物的密度明显要低于 550 °C 和 600 °C, 但是粒状氧化物的尺寸要略大. 550 °C 和 600 °C 时表面粒状氧化物的平均尺寸约为 1 μm, 而 650 °C 时其平均尺寸约为 2 μm. 综上可知, 温度对 C276 合金表面氧化膜形貌有着显著的影响, 温度通过影响氧化膜的结构以及离子的扩散速率来影响氧化膜的形貌, 从而最终影响材料的腐蚀速率, 材料在不同温度下腐蚀

增重量的差异主要来自于表面粒状氧化物的密度及其尺寸.

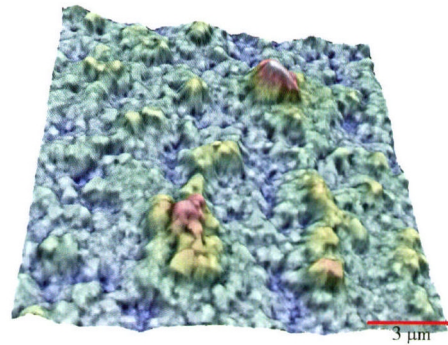


图 5 C276 合金在 550 °C 低溶氧的超临界水中腐蚀 1500 h 后表面氧化膜的三维形貌

Fig. 5 3D morphology of C276 alloy exposed in the supercritical water at 550 °C for 1500 h

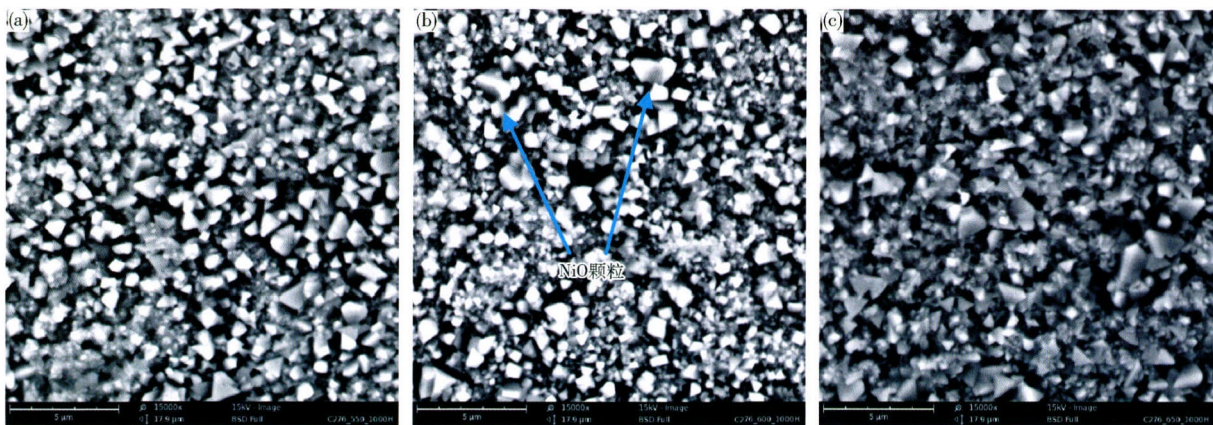


图 6 C276 合金在超临界水中腐蚀 1500 h 后表面氧化膜形貌的扫描电镜照片. (a) 550 °C; (b) 600 °C; (c) 650 °C

Fig. 6 SEM morphologies of C276 alloy exposed to the supercritical water for 1500 h: (a) 550 °C; (b) 600 °C; (c) 650 °C

3.3 氧化膜截面形貌

温度对 C276 合金的腐蚀性能有着重要的影响, 不同温度下材料表面所形成的氧化膜的结构不同, 而材料在超临界水中腐蚀性能的好坏主要由表面氧化膜的结构决定. 表面氧化膜结构越致密则其保护性能越好, 反之则越差. 为了研究温度对 C276 表面氧化膜结构影响, 本文分别对在不同温度下腐蚀 1500 h 后的试样进行镶样, 然后在磨抛机上进行磨抛处理, 最后采用扫描电镜依次观察材料表面所生成的氧化膜的结构. 由图 7 (a) 可知, C276 合金在 550 °C 的超临界水中腐蚀 1500 h 后其表面氧化膜的厚度不均匀, 有些区域氧化膜的厚度达到 5 μm, 而其他区域厚度甚至不到 1 μm, 表明 C276 在 550 °C 的超临界水中材料表面的腐蚀并不均匀. 在材料表面的局部缺陷处由于贫 Cr 导致局部氧化膜保护性能不足, 外界的氧通过这个缺陷进入基体材料内部从而使得氧化膜的厚度增加^[12]. 对该局部缺陷处氧化膜的截面进行元素线分布分析, 分析结果如图 8 (a) 所示. 在氧化膜与基体材料的交界处 Cr

和 Ni 的含量达到最高, 随后逐渐下降; 而对于 Fe 和 Mo 而言, 其含量在基体至氧化膜表层方向上逐渐下降, 并没有观察到这两种元素在局部区域堆积. 为了研究 C276 表面氧化膜的化学成分, 本文对在 550 °C 的超临界水中腐蚀 1500 h 后的试样表面进行 X 射线衍射分析, 分析结果如图 9 所示, 氧化膜的主要成分为 NiO、Cr₂O₃ 以及由这两种物质固溶形成的 NiCr₂O₄ 尖晶石. 结合截面氧化膜的元素线分布图可知, 在基体材料与氧化膜交界处附近的氧化膜的主要成分为 NiCr₂O₄ 尖晶石, 其结构同 FeCr₂O₄ 尖晶石结构类似, 它能够有效抑制金属离子以及 O²⁻ 的扩散, 从而降低材料的腐蚀速率^[13-16].

当温度升高到 600 °C 后, C276 表面氧化膜的截面形貌如图 7 (b) 所示. 观察可知, 此时表面氧化膜的厚度较均匀, 平均约为 4 μm, 明显比 550 °C 时材料表面氧化膜要厚. 对其氧化膜截面进行元素线分布分析, 结果如图 8 (b) 所示. 由图可知 Ni 在氧化膜厚度上的分布与 550 °C 时的情况类似, 在基体与氧化膜的交界处

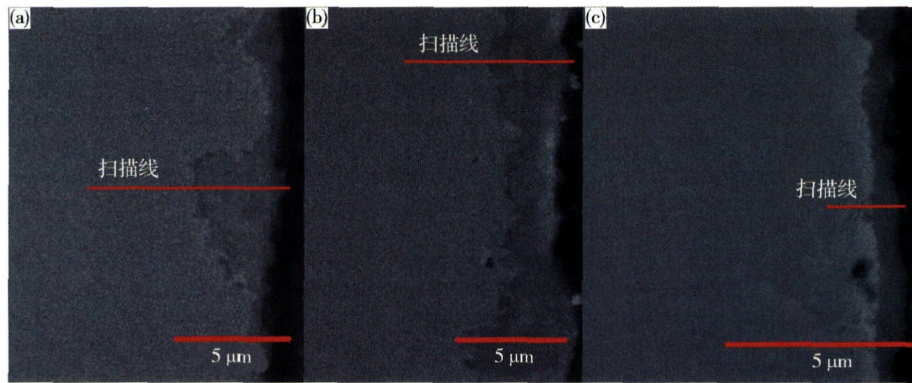


图7 C276 合金在两种温度的超临界水中腐蚀 1500 h 后截面氧化膜形貌. (a) 550 °C ; (b) 600 °C ; (c) 650 °C

Fig. 7 Cross-sectional morphology of the oxide film on C276 alloy exposed in the supercritical water for 1500 h: (a) 550 °C ; (b) 600 °C ; (c) 650 °C

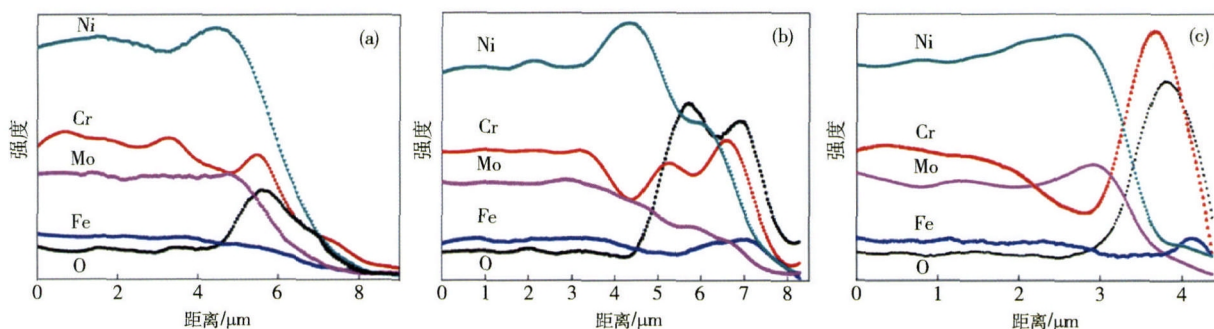


图8 C276 合金在不同温度的低溶氧超临界水中腐蚀 1500 h 后的截面氧化膜元素分布. (a) 550 °C ; (b) 600 °C ; (c) 650 °C

Fig. 8 Cross-sectional element distribution of C276 alloy exposed to the supercritical water for 1500 h; (a) 550 °C ; (b) 600 °C ; (c) 650 °C

含量最高,而 Cr 在此处的含量要低于基体材料,然后又逐渐上升,在氧化膜的外侧达到最大值,Mo 和 Fe 同样沿着氧化膜的生长方向逐渐降低. 腐蚀 1500 h 后, C276 在 600 °C 时腐蚀增重是 550 °C 时的 3 倍,且 600 °C 时腐蚀增重速率在整个腐蚀周期内都要比 550 °C 高. 这主要是由于温度升高加速了离子的扩散以及金属元素与氧的反应速率,而在致密的保护性氧化膜形成之前,材料的腐蚀速率主要由氧化反应的速率决定^[16-18]. 由于 C276 中 Cr 含量相对较低,其在形成足够致密的氧化膜之前需要更多的时间,因此在未形成致密的保护性氧化膜之前,在相同时间内氧化反应速率越快则增重速率越快.

当温度进一步升高到 650 °C 时,此时 C276 的腐蚀增重反而比 600 °C 时低. 截面氧化膜形貌如图 7(c) 所示. 可知氧化膜完整均匀,其平均厚度约为 2 μm. 截面氧化膜中元素线分布如图 8(c) 所示. 与 550 °C 和 600 °C 时的元素分布不同,此时外层氧化膜中的 Cr 含量极高,可知此时氧化膜的结构致密,具有很好的保护性能,从而有效降低材料的腐蚀增重速率. C276 合金在超临界水中的腐蚀速率受离子扩散速率和氧化速率共同影响,虽然温度的上升能够提高氧化速率,但是同时也会加速离子的扩散,650 °C 时由于 Cr 的扩散速率

升高,从而缩短保护性氧化膜的形成时间,在这两个因素共同作用下导致 C276 合金在温度由 600 °C 升高到 650 °C 时,腐蚀增重量反而降低.

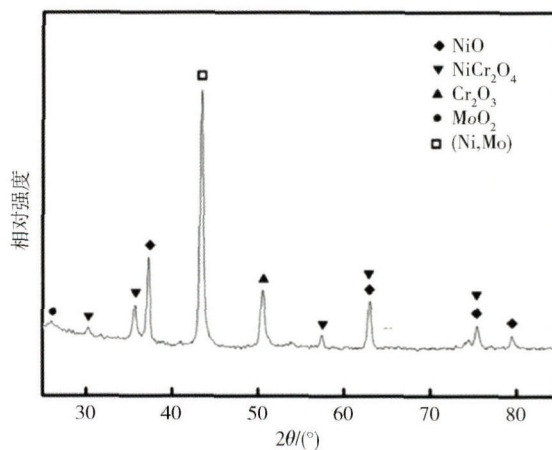


图9 C276 合金在 550 °C 的超临界水中腐蚀 1500 h 后表面 X 射线衍射谱

Fig. 9 X-ray diffraction pattern of C276 alloy exposed to the supercritical water at 550 °C for 1500 h

3.4 腐蚀机理

C276 合金在超临界水中的腐蚀行为与 F/M 钢和奥氏体不锈钢不同^[10, 13-14]. 这主要是因为镍基合金中

主要元素为 Ni, 而 Ni 在许多性能上与 Fe 有着较大的差别. 镍基合金在超临界水中的腐蚀也是通过离子的扩散和氧化反应来完成, 但是由于与 Fe 相比 Ni 的扩散速率很慢, 因此镍基合金的腐蚀主要是通过外界的氧向基体材料内部扩散, 与基体材料发生氧化反应所致. 镍基合金的表面氧化膜厚度较低, 并且分层不明显. 在腐蚀初期, Ni 和 Cr 分别与 O 发生氧化反应形成 NiO 和 Cr₂O₃ 的混合物, 这种物质能够有效抑制离子扩散. 但是, NiO 的结构非常不稳定, 易发生分解或者剥落, 而且 NiO 的存在也会代替氧化膜中原本连续的 Cr₂O₃, 从而在局部造成氧化膜中贫 Cr, 该种氧化膜对离子的扩散并不能起到有效的抑制作用, 从而在局部造成厚度增加, 因此前期材料表面氧化膜的厚度并不均匀, 如图 10(a) 所示.

随着腐蚀时间的延长, 氧化膜的结构进一步发生变化, 如图 10(b) 所示. 由于氧化膜中 Cr 含量逐渐升高, 同时 Fe 也逐渐向外扩散, 最终 Ni 和 Cr 尖晶石会

逐渐转变成 Fe、Cr 和 Ni 尖晶石, 该尖晶石结构对离子扩散的抑制效果更好, 从而使得材料的腐蚀增重速率下降^[11-12]. 氧化膜的保护性能升高后, 氧化膜内部的氧分压会降低, 从而导致氧化膜内部的 NiO 和 Cr₂O₃ 发生分解, 分解之后部分 O²⁻ 继续向内扩散发生内氧化, 从而使氧化膜的厚度进一步升高, 同时 Cr³⁺ 继续向外扩散, 在氧分压足够高的区域形成稳定的 Cr₂O₃^[11-12], 如图 8 所示, Cr 在外层氧化膜中的含量最高, 而 Ni²⁺ 也会继续向外扩散, 最终形成粒状氧化物沉淀在氧化膜表面, 如图 6 和图 10(c) 所示. 此时, 由于氧化膜中 Cr 充足, 因此其具有十分良好的保护性能, 但是由于基体材料与氧化膜中 Ni 的浓度差较大, 在高温环境中仍然会有少量的 Ni 扩散到氧化膜表面, 被氧化后生成颗粒状的氧化物, 因此在后续腐蚀过程中内层氧化膜厚度不变而氧化膜表层的颗粒物密度逐渐升高, 如图 10(d) 所示. C276 表面氧化膜的微观形貌如图 10(c) 所示.

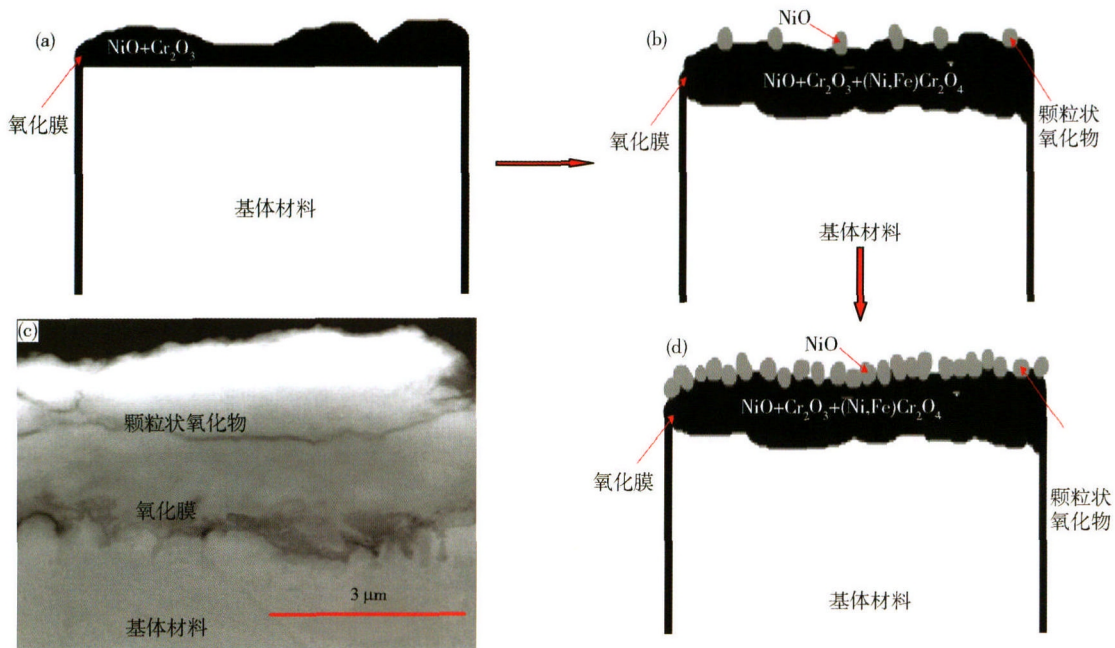


图 10 C276 在超临界水环境下表面形成的氧化膜结构简图与实物图比较. (a) 氧化膜形成初期示意图; (b) 氧化膜形成中期示意图; (c) 氧化膜的微观形貌; (d) 氧化膜形成后期示意图

Fig. 10 Schematic illustration and real image of the cross-section of the oxide film formed on C276 alloy in the supercritical water: (a) oxide film formed in the early stage; (b) oxide film formed in the middle stage; (c) cross-section of the oxide film; (d) oxide film formed in the final stage

4 结论

(1) C276 合金在 550 ~ 650 °C /25 MPa 的超临界水中以均匀腐蚀为主, 其腐蚀增重服从抛物线生长规律.

(2) 当温度由 550 °C 升高到 600 °C 时, C276 合金的腐蚀增重大约升高到 3 倍, 而当温度进一步升高到 650 °C 时, 其腐蚀增重仅为 550 °C 时的 2 倍.

(3) 金属氧化物在超临界水中的溶解度较低, C276 合金在超临界水中的腐蚀机制属于固态生长, 即基体材料内的金属离子向外扩散以及外界的 O²⁻ 向材料内扩散, 并且发生氧化反应形成氧化膜覆盖在材料表面.

(4) C276 合金表面氧化膜分层不明显, 氧化膜的主要成分为 (Ni, Fe) Cr₂O₄, 同时其表层离散分布着大量的 NiO 氧化物颗粒. 氧化膜的保护性能主要取决于

氧化膜内 Cr 含量, Cr 含量越高其结构越致密, 从而能够更好地抑制金属离子以及 O^{2-} 的扩散.

参 考 文 献

- [1] Was G S, Ampornrat P, Gupta G, et al. Corrosion and stress corrosion cracking in supercritical water. *J Nucl Mater*, 2007, 371(1): 176
- [2] Wright I G, Dooley R B. A review of the oxidation behavior of structural alloys in steam. *Int Mater Rev*, 2010, 55(3): 129
- [3] Zhang L F, Bao Y C, Tang R. Selection and corrosion evaluation tests of candidate SCWR fuel cladding materials. *Nucl Eng Des*, 2012, 249: 180
- [4] Zhang L F, Zhu F C, Tang R. Corrosion mechanisms of candidate structural materials for supercritical water-cooled reactor. *Front Energy Power Eng China*, 2009, 3(2): 233
- [5] Li H F, Fan H Y, Zhang Q, et al. Corrosion behavior of C-276 alloy in supercritical water at 650 °C/25 MPa. *At Energy Sci Technol*, 2011, 45(7): 822
(李海丰, 范洪远, 张强, 等. C-276 合金在 650 °C/25 MPa 超临界水中的腐蚀行为. *原子能科学技术* 2011, 45(7): 822)
- [6] Motta A T, Yilmazbayhan A, da Silva M J G, et al. Zirconium alloys for supercritical water reactor applications: challenges and possibilities. *J Nucl Mater*, 2007, 371(1-3): 61
- [7] Allen T R, Chen Y, Ren X, et al. Material performance in supercritical water // *Comprehensive Nuclear Materials*. Elsevier, 2012: 279
- [8] Liu X J, Cheng X. Thermal-hydraulic and neutron-physical characteristics of a new SCWR fuel assembly. *Ann Nucl Energy*, 2009, 36(1): 28
- [9] Nakazono Y, Iwai T, Abe H. General corrosion properties of modified PNC1520 austenitic stainless steel in supercritical water as a fuel cladding candidate material for supercritical water reactor. *J Phys Conf Ser*, 2010, 215(1): 1
- [10] Shen Z. *Corrosion Behavior of Candidate Fuel Cladding Material for Supercritical Water-cooled Reactor* [Dissertation]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2015
(沈朝. 超临界水冷堆燃料包壳候选材料的腐蚀行为研究 [学位论文]. 上海交通大学, 2015)
- [11] Tan L, Ren X, Sridharan K, et al. Corrosion behavior of Ni-base alloys for advanced high temperature water-cooled nuclear plants. *Corros Sci*, 2008, 50(11): 3056
- [12] Tan L, Ren X, Sridharan K, et al. Effect of shot-peening on the oxidation of alloy 800H exposed to supercritical water and cyclic oxidation. *Corros Sci*, 2008, 50(7): 2040
- [13] Zhong X Y, Han E H, Wu X Q. Corrosion behavior of Alloy 690 in aerated supercritical water. *Corros Sci*, 2013, 66: 369
- [14] Chang K H, Huang J H, Yan C B, et al. Corrosion behavior of Alloy 625 in supercritical water environments. *Prog Nucl Energy*, 2012, 57: 20
- [15] Zhang Q, Tang R, Yin K J, et al. Corrosion behavior of Hastelloy C-276 in supercritical water. *Corros Sci*, 2009, 51(9): 2092
- [16] Ren X, Sridharan K, Allen T R. Corrosion behavior of alloys 625 and 718 in supercritical water. *Corrosion*, 2007, 63(7): 603
- [17] Shen Z, Duan Z G, Li L, et al. Corrosion behavior of F/M steel in supercritical water. *At Energy Sci Technol*, 2014, 48(7): 1165
(沈朝, 段振刚, 李力, 等. F/M 钢在超临界水环境中的腐蚀性能. *原子能科学技术* 2014, 48(7): 1165)
- [18] Shen Z, Du D H, Sun Y, et al. Corrosion behavior of nickel based Alloy 825 in supercritical water. *At Energy Sci Technol*, 2014, 48(9): 1660
(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. *原子能科学与技术* 2014, 48(9): 1660)