

DOI: 10.19666/j.rlfed.202212146

Incoloy 800H 合金在 675 °C 蒸汽中的 氧化机理研究

唐丽英¹, 詹英杰², 李江¹, 徐安², 龚兵², 李季¹,
周荣灿¹, 王庆武²

(1. 西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710054;
2. 华能山东石岛湾核电有限公司, 山东 荣成 264312)

[摘要] Incoloy 800H 合金被用于我国首台高温气冷堆核电机组传热管高温段, 其最高设计温度达到 675 °C, 对其在设计温度下的蒸汽氧化性能进行研究, 采用扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 和 X 射线能谱 (EDS) 等表征了 Incoloy 800H 合金的氧化层结构。试验结果表明: 800H 合金在 675 °C 蒸汽中的氧化动力学曲线接近立方规律, 氧化增重的立方与时间接近正比关系。氧化层呈双层结构, 外层主要为 Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃ 及少量 Ni, 内层为中间分布着少量金属 Ni、Al₂O₃ 和 TiO₂ 颗粒的 Cr₂O₃ 纳米晶, 在邻近氧化层的基体金属中, 分布着 Cr₂O₃、Al₂O₃ 和 TiO₂ 内氧化颗粒。

[关键词] Incoloy 800H 合金; 蒸汽氧化; 氧化动力学; 氧化层; 内氧化

[引用本文格式] 唐丽英, 詹英杰, 李江, 等. Incoloy 800H 合金在 675 °C 蒸汽中的氧化机理研究[J]. 热力发电, 2023, 52(4): 99-103. TANG Liying, ZHAN Yingjie, LI Jiang, et al. Oxidation mechanism of Incoloy 800H alloy in steam at 675 °C[J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(4): 99-103.

Oxidation mechanism of Incoloy 800H alloy in steam at 675 °C

TANG Liying¹, ZHAN Yingjie², LI Jiang¹, XU An², GONG Bing², LI Ji¹,
ZHOU Rongcan¹, WANG Qingwu²

(1. Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China;
2. Huaneng Shandong Shidao Bay Nuclear Power Co., Ltd., Rongcheng 264312, China)

Abstract: Incoloy 800H is used for high temperature section of heat transfer tubes of the first high temperature gas-cooled reactor nuclear power unit in China, of which the highest design temperature is 675 °C. The steam oxidation properties of the Incoloy 800H at the design temperature are investigated. The structure of oxide scale of the Incoloy 800H is characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS). The results show that, the oxidation kinetic curve of the 800H alloy in steam at 675 °C is close to the cubic law, namely the cubic of the weight gain is nearly proportional to the oxidation time. The oxide scale has a double-layer structure. The outer layer is mainly composed of Fe₃O₄, Fe₂O₃ and a small amount of Ni, and the inner layer is Cr₂O₃ nanocrystalline with a small amount of Ni, Al₂O₃ and TiO₂ particles distributed in it. Some internal oxide particles of Cr₂O₃, Al₂O₃ and TiO₂ are distributed in the matrix metal adjacent to the oxide layer.

Key words: Incoloy 800H alloy; steam oxidation; oxidation kinetics; oxide scale; internal oxidation

华能山东石岛湾核电有限公司世界首台球床模块式高温气冷堆 (HTR-PM) 示范核电站已正式进入带核运行状态。蒸汽发生器是高温气冷堆的关键部件之一, 蒸汽发生器高温段的材料为国产 Incoloy 800H

修回日期: 2022-12-13

基金项目: 国家科技重大专项 (2017ZX06906009); 中国华能集团有限公司总部科技项目 (HNKJ18-H41)

Supported by: Major National Science and Technology Project (2017ZX06906009); Science and Technology Project of China Huaneng Group Co., Ltd. (HNKJ18-H41)

第一作者简介: 唐丽英 (1978), 女, 硕士, 正高级工程师, 主要研究方向为火电、核电用金属材料性能, tangliying@tpri.com.cn.

合金,即 UNS N08810 (800H 合金)^[1]。800H 合金是一种镍铁基固溶强化合金,具有优良抗蠕变断裂性能,主要用于核电机组蒸汽发生器传热管^[2-3]。

华能山东石岛湾核电有限公司高温气冷堆示范工程蒸汽发生器传热管内侧为二回路水,出口温度 566 °C,外侧为高纯氦气,最高温度 750 °C,800H 合金最高设计壁温达到 675 °C^[4-5],管内壁与高温蒸汽接触发生氧化,长期运行后氧化层有脱落堵管的风险,因此有必要对其氧化行为和氧化机理进行研究。关于 800H 合金在含蒸汽气氛中的氧化行为,已有一些文献报道。Tan 等人^[6-7]发现 800H 合金在 500 °C 以上、25 MPa 的超临界水中形成的 (Fe,Cr)₃O₄+FeCr₂O₄+Fe₃O₄ 氧化层易发生脱落。杨珍等^[8]对 800H 合金进行了 750 °C 和 850 °C 蒸汽氧化试验,发现温度升高后 800H 合金的氧化急剧加速,且在 750 °C 和 850 °C 蒸汽中氧化后,形成不同结构的氧化层。Marusáková 等人^[9]对 800H 合金在最高 750 °C 含有残余浓度水的工业纯度氦气中形成的氧化层进行了分析,结果表明氧化物主要成分为

Cr₂O₃+Fe₂O₃+MnO₂。Choudhry 等人^[10]分析了 800H 合金在 650 °C 超临界水中形成的氧化层,发现氧化层外层主要为 Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃,内层包括 (Cr,Fe,Mn)₃O₄ 以及痕量的 Cr₂O₃ 和 Ni。Chen 等人^[11]发现,800H 合金在 950 °C 湿空气中形成的氧化层由内层 Cr₂O₃ 和外层 FeCr₂O₄ 组成。综上所述,800H 合金在不同温度、不同气氛中形成的氧化层组分有较大差异,其在石岛湾高温气冷堆二回路蒸汽发生器传热管温度范围 (550~675 °C) 的氧化机理尚不明确。

因此,本文对 800H 合金进行了最高设计温度 675 °C 下长达 5 000 h 的蒸汽氧化试验,对氧化动力学、氧化层结构、氧化机理进行研究,为高温气冷堆蒸汽发生器传热管安全运行提供技术支撑。

1 试验材料与方法

所用 800H 合金管规格为 $\Phi 19\text{ mm}\times 3\text{ mm}$,实测化学成分及标准对材料的要求如表 1 所示,实测 800H 合金各元素含量均满足 ASME SB163—2015 对其要求。

表 1 Incoloy 800H 合金的实测化学成分
Tab.1 Chemical compositions of the Incoloy 800H alloy

元素	C	Mn	S	Si	Ni	Fe	Cr	Al	Ti	Cu
实测	0.084 0	0.850 0	0.000 9	0.049 0	32.590 0	43.490 0	22.040 0	0.360 0	0.460 0	0.009 1
ASME SB163—2015	0.050~0.100	≤1.500	≤0.015	≤1.000	30.000~35.000	≥39.500	19.000~23.000	0.150~0.600	0.150~0.600	≤0.750

将 800H 合金管切割成长约 10 mm 的段,切割过程中注意保护管段内外壁不被破坏,切割面依次用 63、28、14、7 μm 粒度的碳化硅砂纸打磨。用酒精浸泡并放置在超声波清洗机中清洗,完成后吹干。利用游标卡尺 (精度 0.02 mm) 测量试样尺寸并计算试样表面积,利用赛多利斯电子天平 (精度 0.01 mg) 称重。

利用自制的蒸汽氧化试验装置进行试验,试验温度 675 °C,试验压力约 0.15 MPa。试验用水采用超纯水,溶解氧控制在 10 $\mu\text{g/L}$ 以下,蒸汽流量约 3.6 L/s。试验前用氦气吹洗系统,对试验用水及样品室除氧,升降温过程中采用氦气保护。在试验进行至 100、300、600、1 000、2 000、5 000 h 时中断,取出试样,在干燥皿中放置 24 h 后对所有试样称重,计算各试验时间的单位面积增重,获得合金的氧化动力学曲线。在每个试验时间留 3 个试样用于氧化层结构表征。沿试样横截面制备金相试样,对试样进行镶嵌以保护表面氧化层在制样过程中

不受损伤,利用 FEI Apreo S 扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样内壁的氧化层形貌,利用 Bruker XFlash@6|60 X 射线能谱仪 (EDS) 进行氧化层成分分析,利用 FEI Helios G4 CX 聚焦离子 (FIB) / 电子双束电镜制备氧化层透射电镜 (TEM) 试样,利用 FEI Themis Z 双球差校正 TEM 观察氧化层微观形貌并进行微区成分分析和物相鉴定。

2 试验结果

2.1 氧化动力学曲线

图 1 为 800H 合金在 675 °C 蒸汽中的氧化动力学曲线。由图 1 可见,在氧化初期,金属表面与高温蒸汽直接接触而迅速氧化,形成较连续均匀的氧化膜,试样质量增加较快;连续氧化膜形成之后,氧化膜将反应物质隔开,进一步氧化反应物质需要通过膜扩散传质,因此氧化 100 h 之后试样增重速率迅速下降。对单位面积增重数据进行拟合,得到如下氧化动力学曲线拟合公式:

$$\Delta m = 0.122 \cdot 6t^{0.318 \cdot 73} \quad (1)$$

式中： Δm 为单位面积增重， mg/cm^2 ； t 为氧化时间， h 。

由式(1)可以看出，800H 合金在 675 °C 蒸汽中的氧化增重接近立方规律，即氧化增重的立方与时间接近正比关系。800H 合金氧化速率低于金属常见的抛物线规律，说明反应物质在氧化膜中的扩散速率很低，800H 合金在 675 °C 蒸汽中具有良好的抗氧化性能。

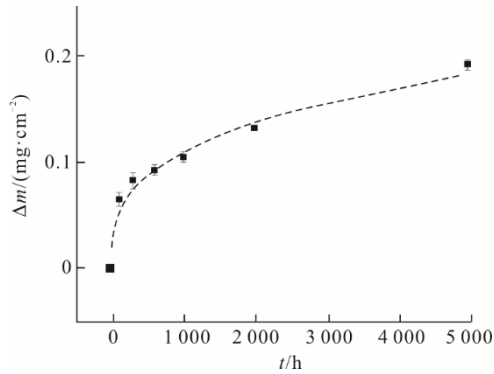


图 1 800H 合金在 675 °C 蒸汽中的氧化动力学曲线
Fig.1 Oxidation kinetic curve of the 800H alloy in steam at 675 °C

2.2 氧化膜微观形貌及物相组成

图 2 为 800H 合金管内壁在 675 °C 蒸汽中氧化不同时间的氧化层横截面背散射电子像 (backscattered electron image, BEI)。由图 2 可见：氧化 100h 后，800H 合金表面形成了氧化层，大部分区域为厚度约 1 μm 的氧化层，形貌上无明显分层；少量区域生长成为厚度约 6 μm 的蘑菇状氧化层，可以看出蘑菇状氧化层处呈双层结构，内外层间结合紧密，未见集中分布的孔洞；随着氧化时间的延长，氧化层厚度以及形貌特征变化不大，但是蘑菇状氧化层范围增大；观察腐蚀后的试样可以发现，蘑菇状氧化层多位于晶粒中心，距离晶界或孪晶界较远。

对氧化 5 000 h 后的 800H 合金传热管内壁蘑菇状氧化层进行 EDS 面扫描分析，结果如图 3 所示。由图 3 可见：氧化层内外两层成分有显著差异，外层富 Fe 和 O，主要为 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 ，此外还含有少量 Ni；内层富 Cr 和 O，此外还含有少量 Mn、Ti、Al 和 Ni 等，其中 Mn 主要在内外层界面处富集，Al 主要在氧化层和基体界面处含量较高，Ti 在氧化层内层略有富集，但是分布并不均匀；基体金属中成分较均匀，靠近氧化层处未见明显贫 Cr 层。

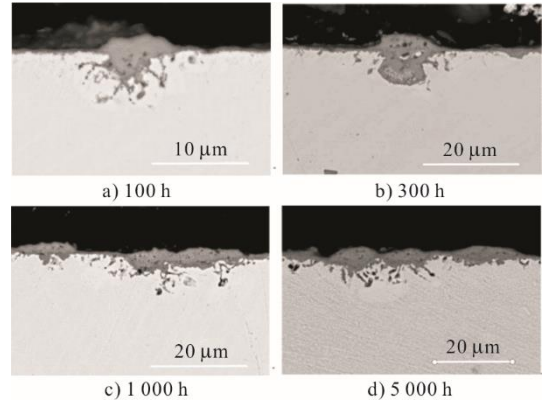


图 2 800H 合金在 675 °C 蒸汽中氧化后的氧化层横截面形貌
Fig.2 Cross-section morphology of the 800H alloy after oxidation in steam at 675 °C

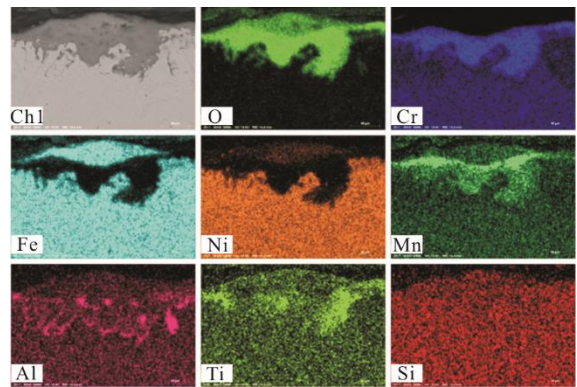


图 3 800H 合金在 675 °C 蒸汽中氧化 5 000 h 氧化层 EDS 面扫描结果
Fig.3 EDS mapping analysis results of the oxide scale of 800H after oxidation in steam at 675 °C for 5 000 h

为进一步研究氧化层的具体物相结构以及氧化机理，利用 FIB 技术，对图 4 所示位置取样，制备了 TEM 试样，其 TEM 形貌如图 5 所示。因 FIB 制样限制，可观察区域包括氧化层内层和邻近氧化层的部分基体金属。由图 5 可见，氧化层内层由尺寸为 50 nm 左右的等轴晶粒组成，成分分析发现绝大部分区域富 Cr 和 O，少量在高角环形暗场像 (high angle annular dark field image, HAADF) 中亮度较低的区域富 Al 和 O。

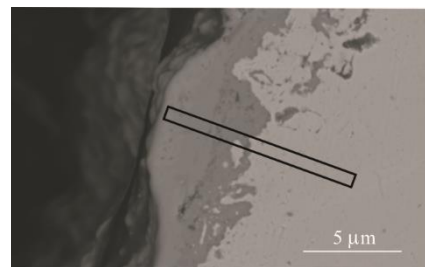


图 4 800H 合金在 675 °C 蒸汽中氧化 2 000 h 的氧化层 TEM 试样 FIB 切割位置
Fig.4 FIB cutting position of the oxide scale of 800H after oxidation in steam at 675 °C for 2 000 h

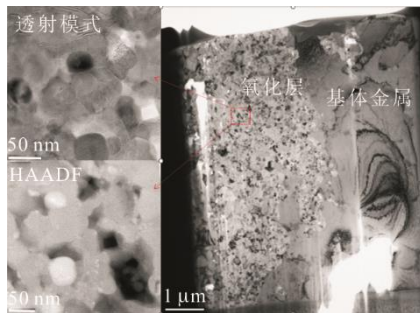


图 5 800H 合金在 675 °C 蒸汽中氧化 2 000 h 的氧化层 TEM 照片

Fig.5 TEM images of the oxide scale of 800H after oxidation in steam at 675 °C for 2 000 h

对氧化层内层的电子衍射斑点进行标定, 结果如图 6 所示。由图 6 可见, 衍射斑点呈典型的多晶 Debye 环状, 对圆环直径进行标定, 氧化层内层主要为 Cr_2O_3 , 因未氧化的金属 Ni、 Al_2O_3 、 TiO_2 等氧化物含量较少, 未观察到特征衍射环。

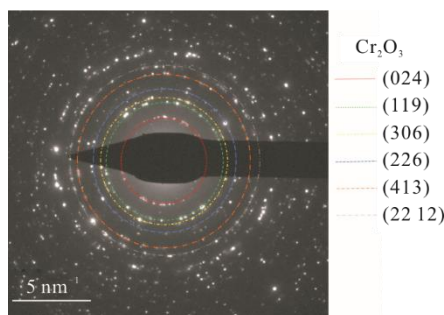


图 6 800H 合金在 675 °C 蒸汽中氧化 2 000 h 的氧化层的电子衍射斑点

Fig.6 Electron diffraction spots of the oxide scale of 800H after oxidation in steam at 675 °C for 2 000 h

为进一步研究氧化机理, 对氧化层内部及氧化层和基体金属界面附近的形貌和成分进行了观察和分析, 结果如图 7 所示。

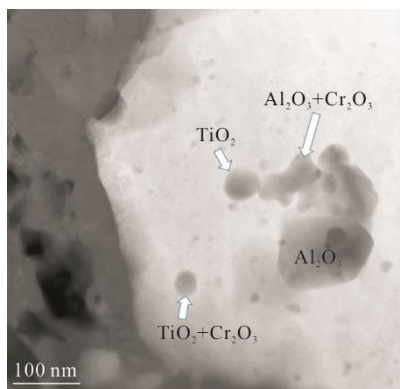


图 7 800H 合金在 675 °C 蒸汽中氧化 2 000 h 基体金属中的内氧化物

Fig.7 Internal oxides in the matrix metal of 800H after oxidation in steam at 675 °C for 2 000 h

由图 7 可见, 在氧化层内部以及邻近氧化层的金属基体中, 分布着大小不等的氧化物颗粒, 成分分析表明, 部分颗粒为 Al_2O_3 , 部分颗粒为 TiO_2 , 部分颗粒为 Al_2O_3 或 TiO_2 和 Cr_2O_3 的混合物。

3 氧化机理

从前述氧化层表征结果可知, 800H 合金在 675 °C 蒸汽中的氧化动力学曲线接近立方规律, 即氧化增重的立方与时间接近正比关系。氧化层呈双层结构, 外层主要为 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 , 内层为中间分布着少量金属 Ni、 Al_2O_3 和 TiO_2 颗粒的 Cr_2O_3 纳米晶, 在邻近氧化层的基体金属中, 分布着 Al_2O_3 、 TiO_2 和 Cr_2O_3 内氧化颗粒。在此基础上, 讨论 800H 合金的氧化机理。

物质的生成自由能标志生成该物质各元素间化学亲和力的大小, Ellingham 最早绘制了各种常见氧化物的标准自由能与温度关系的 ΔG_0-T 图^[15]。由该图可知, 800H 中的合金元素, 与氧的亲合力顺序为 $\text{Al}>\text{Ti}>\text{Cr}>\text{Fe}>\text{Ni}>\text{Cu}$, 氧化物 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 Fe_3O_4 、 NiO 、 Cu_2O 的热力学稳定性依次降低。

在氧化初期, 合金表面与高温蒸汽直接接触, 部分 O 被吸附在合金表面, 与 O 亲和力强的 Al、Ti、Cr、Fe、Mn 等在合金-气相界面处优先与 O 反应, 形成 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 Fe_3O_4 等 (少量 Mn 替代 Cr_2O_3 和 Fe_3O_4 中的金属原子), 与 O 亲和力较弱的 Ni 保持金属状态; 先形成的氧化物为后形成的氧化物提供形核质点, 氧化物沿界面横向长大。此过程受合金元素与 O 的反应速度控制。随着时间的延长, 合金-气相界面被完整的氧化层覆盖, 由于合金中 Cr 和 Fe 含量较高, Al 和 Ti 的含量很少, 因此形成的氧化物主要是 Cr_2O_3 和 Fe_3O_4 , 少量纳米级的 Al_2O_3 、 TiO_2 颗粒分布在其中。

合金表面连续氧化层形成后, 反应产物被隔开, 进一步反应需要反应物质通过氧化层传质进行。一般认为钢材在蒸汽中的氧化层外层的生长速率由 Fe 通过氧化层向外扩散的速率控制, 内层的生长由 O 通过氧化层向内扩散的速率控制^[12-14]。在氧化早期, 氧化层较薄, Fe 向外扩散速率较快, 氧化外层以 Fe_3O_4 为主, 随着氧化时间的延长, 氧化层总厚度增加, Fe 向外扩散以及 O 向内扩散的速率均减缓, 在氧化层和蒸汽的界面处可能存在部分 Fe_3O_4 转变成 Fe_2O_3 ; 内层 Cr_2O_3 的生长由 O 通过氧化层向内扩散的速率控制, O 通过氧化层扩散进入邻近氧化层的基体金属中, 与 Al、Ti、Cr 等反应,

形成内氧化物, 这些内氧化物在氧化层继续生长过程中被新生长的 Cr_2O_3 层包裹, 因此在 Cr_2O_3 内层中可以发现一些 Al_2O_3 、 TiO_2 颗粒。

在氧化过程中, Ni 因与 O 亲和力小^[15], 未形成氧化物, 因此向基体金属扩散, 但是与 Cr 相比, Ni 在基体金属以及氧化物中的扩散速率较低, 因此在氧化层内存在少量金属 Ni 残留。

观察腐蚀后的试样可以发现, 蘑菇状氧化层多首先在远离晶界的晶粒中心出现, 这是因为 Cr 等元素通过晶界的扩散速率远大于晶内。Paul 等人用示踪原子法测量了 Inconel 800 的点阵和晶界扩散系数 (晶界宽度为 0.5 nm), 估算了 Inconel 800 的晶界扩散和点阵扩散的扩散系数比值^[16]:

$$\frac{D_{\text{Cr,gb}}}{D_{\text{Cr,L}}} = \exp\left(\frac{12421}{T} - 1.7203\right) \quad (2)$$

式中: $D_{\text{Cr,gb}}$ 为 Cr 在晶界的扩散系数; $D_{\text{Cr,L}}$ 为 Cr 在晶内经点阵的扩散系数; T 为温度。

在 675 °C 时, Cr 的晶界扩散系数远大于体扩散系数, 因此在晶界处, Cr 供应充足, 形成的氧化层中 Cr 含量更高, 氧化层保护性更强, 使得 Fe 和 O 在其中的扩散系数更小, 从而出现蘑菇状氧化层的几率减小。

4 结 论

1) 800H 合金在 675 °C 的蒸汽中的氧化动力学曲线接近立方规律, 即氧化增重的立方与时间接近正比关系。

2) 氧化层呈双层结构, 外层主要为 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 , 内层为分布着少量金属 Ni、 Al_2O_3 和 TiO_2 的 Cr_2O_3 纳米晶, 在邻近氧化层的基体金属中, 分布着 Al_2O_3 、 TiO_2 和 Cr_2O_3 内氧化颗粒。

【参 考 文 献】

[1] 李巨峰, 杨森垓, 于莉媛, 等. 核电厂用蒸汽发生器 Incoloy800H 传热管首次国产化实践[J]. 热加工工艺, 2015, 44(18): 108-110.
LI Jufeng, YANG Sengai, YU Liyuan, et al. First time localization practice of steam generator tubes of Incoloy 800H for nuclear power plant[J]. Hot Working Technology, 2015, 44(18): 108-110.

[2] 张贵泉, 姚洪猛, 孙雅萍, 等. 应力和水化学参数对 Incoloy800H 合金晶间腐蚀的影响试验[J]. 热力发电, 2020, 49(4): 1-6.
ZHANG Guiquan, YAO Hongmeng, SUN Yaping, et al. Effects of stress and hydrochemical parameters on Incoloy 800H alloy inter crystalline corrosion[J]. Thermal Power Generation, 2020, 49(4): 1-6.

[3] 张贵泉, 刘永兵, 文慧峰, 等. Incoloy 800H 合金晶间腐蚀敏化条件试验[J]. 热力发电, 2018, 47(11): 71-76.
ZHANG Guiquan, LIU Yongbing, WEN Hui Feng, et al.

Experimental research on intergranular corrosion sensitization conditions for Incoloy800H alloy[J]. Thermal Power Generation, 2018, 47(11): 71-76.

[4] 唐丽英, 李江, 詹英杰, 等. 试验温度及热老化对 Incoloy 800H 合金冲击性能的影响[J]. 热力发电, 2021, 50(3): 49-55.
TANG Liying, LI Jiang, ZHAN Yingjie, et al. Effects of test temperature and thermal aging on impact performance of Incoloy 800H[J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(3): 49-55.

[5] 李江, 詹英杰, 李季, 等. 国产 Incoloy 800H 合金在氦气中时效后力学性能及微观组织演化[J]. 热力发电, 2020, 49(11): 120-125.
LI Jiang, ZHAN Yingjie, LI Ji, et al. Mechanical properties and microstructure evolution of domestic Incoloy 800H during aging in helium[J]. Thermal Power Generation, 2020, 49(11): 120-125.

[6] 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[J]. Corrosion Science, 2008, 50(7): 2040-2046.

[7] 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.

[8] 杨珍, 鲁金涛, 乐明, 等. Incoloy800H 合金在高温纯水蒸气中的氧化行为[J]. 机械工程材料, 2018, 42(1): 1-6.
YANG Zhen, LU Jintao, LE Ming, et al. Oxidation behaviour of Incoloy800H alloy in high-temperature pure steam[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2018, 42(1): 1-6.

[9] MARUSAKOVA D, BUBLIKOVA P, BERKA J, et al. Microstructural analysis of 800H steel exposed at test operation in HTHL by using FIB-SEM and HRTEM techniques[J]. Applied Surface Science, 2017, 416: 379-384.

[10] 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.

[11] CHEN W S, KAI W, TSAY L W, et al. The oxidation behavior of three different zones of welded Incoloy 800H alloy[J]. Nuclear Engineering & Design, 2014, 272(2014): 92-98.

[12] WAS G S, TEYSSEYRE S, JIAO Z. Corrosion of austenitic alloys in supercritical water[J]. Corrosion, 2006, 62(11): 989-1005.

[13] NEZAKAT M, AKHIANI H, PENTTILÄ S, et al. Effect of thermo-mechanical processing on oxidation of austenitic stainless steel 316L in supercritical water[J]. Corrosion Science, 2015, 94: 197-206.

[14] YUAN J, WU X, WANG W, et al. The effect of surface finish on the scaling behavior of stainless steel in steam and supercritical water[J]. Oxidation of Metals, 2013, 79(5/6): 541-551.

[15] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 29-35.
LI Tiefan. High temperature oxidation and hot corrosion of metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 29-35.

[16] PAUL A R, KAIMAL K N G, NAIK M C, et al. Lattice and grain boundary diffusion of chromium in super alloy Incoloy-800[J]. Journal of Nuclear Materials, 1994, 217(1/2): 75-81.

(责任编辑 邓玲惠)