

高温合金 GH 2984 在 750 °C 水蒸气中的氧化行为研究

杨 珍, 鲁金涛, 谷月峰

(西安热工研究院有限公司 国家能源清洁高效火力发电技术研发中心, 陕西 西安 710032)

摘 要: 采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪等研究了 GH 2984 合金在 750 °C 纯水蒸气中的氧化行为。探讨了瘤状/刀片状 Cr₂O₃ 的形成原因及 GH 2984 合金在 750 °C 纯水蒸气中的氧化机制。结果表明: GH 2984 合金表面形成单一的 Cr₂O₃ 膜, 其中分布少量 TiO₂。在氧化膜下方的金属基体尤其是其晶界处 Ti、Al 发生内氧化, 分别形成 TiO₂ 和 Al₂O₃。合金的氧化动力学近似遵循抛物线规律。

关键词: GH 2984; 超超临界燃煤电站; 高温; 水蒸气; 氧化机制

中图分类号: TG132.3²

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)04-1013-07

GH 2984 是中科院金属研究所自主研制的 Fe-Ni-Cr 基高温合金^[1,2], 由于具有较好的高温力学性能、优异的加工性能和较低的成本^[3], 广泛应用于大型舰艇的过热器管(服役温度为 650~700 °C), 并有望应用于 700 °C 先进超超临界燃煤机组过/再热器。作为锅炉的关键部件, 过/再热器的工作环境极为恶劣, 其管内壁因长期受到高温水蒸气的腐蚀而易形成氧化膜^[4-6]。这首先导致承受压力的有效壁厚减薄, 使管易发生蠕变断裂。其次, 低热导率的氧化膜对管起到一定的屏蔽作用, 导致超温并因此可能增大过/再热器管烟气侧的腐蚀和蠕变速率。再者, 在锅炉启停时, 由于与合金的热膨胀系数差别较大, 氧化膜易发生剥落, 剥落的氧化膜一方面会堵塞过/再热器管导致过热从而引发爆管, 另一方面被高流速的蒸气携带出, 冲刷高、中压段汽轮机叶片。其中, 由氧化膜剥落引发的长期过热及爆管是现役 600 °C 超超临界锅炉管失效及电站效益降低的主要原因之一, 已引起相关研究者的高度关注^[5]。对于目前世界各国正在大力研发的 700 °C 先进超超临界(A-USC)电站过/再热器用合金, 抗蒸气氧化性能仍将是其关键性能之一。作为 700 °C 级 A-USC 电站过/再热器候选合金的 GH 2984, 研究其在服役环境中的氧化行为, 具有重要的实际意义。

目前针对 GH 2984 合金高温氧化行为的研究, 仅见于静态空气条件下。王淑荷等人^[3]对 GH 2984 合金在不同环境中的腐蚀性能进行了研究。结果表明, 该合金在 700 °C 空气中经 100 h 氧化后的平均氧化腐蚀

速率仅为 0.0058 g/m²h。研究者指出, 这是由于合金中 Cr 含量较高且 Al 和 Ti 与 Cr 协同作用, 形成了致密性高的 Cr₂O₃ 膜。然而, 对 GH 2984 合金在接近服役条件下的高温蒸气氧化行为的研究, 鲜见文献报道。基于此, 本工作将系统研究 GH 2984 合金在 750 °C 纯水蒸气环境中的氧化行为。在该合金氧化动力学规律、氧化膜的组成结构进行表征的基础上, 探讨 GH 2984 合金在纯水蒸气环境中的氧化机制。

1 实 验

实验采用的 GH 2984 合金为真空感应熔炼, 浇铸成电极棒后进行电渣重熔, 随后将电渣重熔锭在 1150 °C 加热, 采用锻锤进行锻造, 锻成管坯后切成一定尺寸的热穿管坯料, 最后经热轧得到材料。热轧态 GH 2984 合金的化学成分见表 1。在 20 mL HCl+4 g CuSO₄+20 mL H₂O 溶液中腐蚀后, 合金的金相显微组织如图 1 所示。晶粒沿轧制方向拉伸, 晶内或晶界分布着少量深灰色的 MC 型碳化物, 其尺寸为 1~10 μm。用线切割将管材切成尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm 的片状试样(试样的主面, 即边长均为 10 mm 的平面平行于轧制方向), 经 SiC 砂纸打磨至 1200#后用丙酮清洗, 吹干备用。

蒸气氧化实验的温度为 750 °C、压力为 0.1 MPa, 于水平管式马弗炉中进行, 实验装置详见参考文献[7]。实验过程中, 将电阻率为 18.25 MΩ·cm 的超纯水(氧的溶解量为 5~6 μL/L)预热至 250 °C 后泵入到反应管

收稿日期: 2016-04-25

基金项目: 国家自然科学基金(51401163, 51301130)

作者简介: 杨 珍, 女, 1985 年生, 博士, 高级工程师, 西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710032, 电话: 029-82102552, E-mail: janeyoungscience@gmail.com

内，蒸气流速约为 100~120 mL/s。为保证反应管内的气氛为纯水蒸气，实验前先利用高纯 N₂ 将反应管内的空气排除，待反应炉加热至目标温度时，关闭 N₂ 并通入水蒸气。实验结束后，关闭水蒸气，通入高纯 N₂，直至反应炉冷却至室温，将样品取出并分析。静态氧化实验于同一温度、干空气中进行。实验采用不连续称重法获得 GH 2984 合金的氧化动力学数据（每个数据为 3 个试样氧化增重的平均值），即在 750 °C 经一定时间间隔，取出样品观察、称重，再放入马弗炉中继续进行氧化。称重使用精度为 0.01 mg 的电子天平。

氧化实验结束后，采用 X 射线衍射仪 (SHIMAZDU XRD-7000) 对氧化产物的物相结构进行表征分析。使用附带能谱分析仪的扫描电子显微镜 (HITACHI S-4800) 对试样表面氧化膜的形貌、成分进行观察分析；为获得氧化膜中元素的深度分布，将试样化学镀镍后封样处理，对样品截面进行观察。

2 结果与讨论

2.1 氧化动力学

图 2a 给出了 GH 2984 合金在 750 °C 纯水蒸气中的氧化增重随时间的变化曲线。为揭示水蒸气对合金氧化行为的影响，图中也给出了该合金在 750 °C 静态空气中的氧化动力学曲线。同时，为分析合金的氧化动力学规律，对氧化增重的平方与时间的关系进行拟合，结果如图 2b 所示。由此可知，氧化增重的平方与氧化时间近似呈直线关系，表明 GH 2984 合金的氧化动力学遵循抛物线规律：

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2 = k_p t \tag{1}$$

表 1 GH 2984 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of GH 2984 alloy (wt%)								
Cr	Fe	Mo	Ti	Al	Nb	Si	Mn	Ni
18~20	32~34	1.8~2.2	0.9~1.2	0.2~0.5	0.9~1.2	≤0.5	≤0.5	Bal.

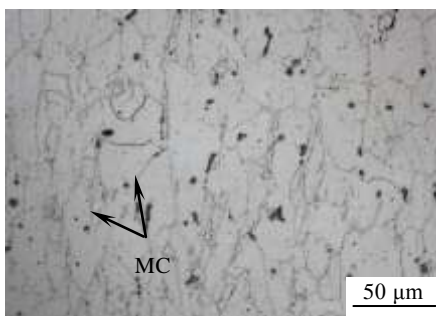
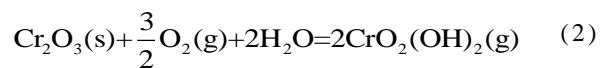


图 1 GH 2984 合金的金相显微组织

Fig.1 Optical microstructure of GH 2984 alloy

其中，ΔW 为单位面积的氧化增重，A 为样品的表面积，k_p 为抛物线速率常数，t 为氧化时间。由公式 (1) 可计算出 GH 2984 合金在纯水蒸气中的氧化动力学抛物线速率常数 k_p 为 1.59×10⁻⁴ mg²/cm⁴·h (4.42×10⁻⁸ mg²/cm⁴·s)，而在静态空气中的抛物线速率常数 k_p^{*} 为 1.21×10⁻⁴ mg²/cm⁴·h (3.36×10⁻⁸ mg²/cm⁴·s)。由氧化动力学数据，亦可计算出 GH 2984 合金在 750 °C 水蒸气中经 100 h 氧化后，氧化腐蚀速率约为 0.012 g/m²·h。根据抗氧化性能测定方法 (GB/T 13303-91)，评定 GH 2984 合金的抗氧化性能等级属完全抗氧化性。由 2.3 节的分析可知，这是因为该合金 Cr 含量较高，可形成完整、致密的保护性 Cr₂O₃ 膜。

大量文献报道^[8-11]，在含水蒸气的高温环境中，Cr 将以 CrO₂(OH)₂ 的形式挥发：



根据 Graham 的推导^[12]，CrO₂(OH)₂ 的挥发速率 k_e 可表示为：

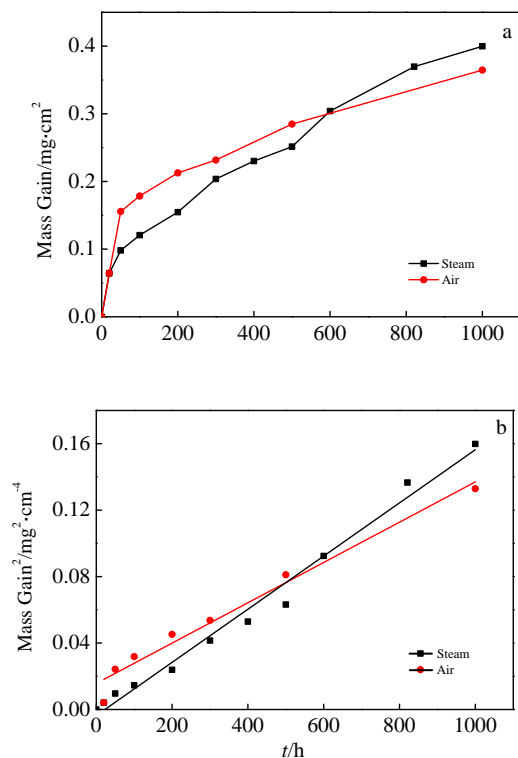


图 2 GH 2984 合金分别在 750 °C 纯水蒸气和静态空气中的氧化动力学曲线和氧化增重的平方与氧化时间的拟合关系曲线

Fig.2 Oxidation kinetic curves (a), and relationship between the square of mass gain and oxidation time (b) of GH 2984 alloy in pure steam and static air at 750 °C

$$k_e = \frac{59D_{CrO_2(OH)_2}}{\zeta RT} P_{H_2O} P_{O_2}^{3/4} \left[\exp\left(\frac{-7.322 \times 10^3}{T} - 3.112\right) \right]^{1/2} \quad (3)$$

其中, $D_{CrO_2(OH)_2}$ 为 $CrO_2(OH)_2$ 通过边界层的扩散速率, ζ 为边界层厚度, R 为理想气体常数, T 为开尔文温度, P_{O_2} 和 P_{H_2O} 分别为氧气和水蒸气的氧分压。结合文献报道^[12,13], 可粗略估算 $D_{CrO_2(OH)_2}$ 为 $0.173/P_t$ (P_t 为总的气体压强), ζ 为 1 cm, 则在本工作所研究条件下 $CrO_2(OH)_2$ 的挥发速率 k_e 为 $2.24 \times 10^{-10} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{s}$ 。

由图 1 可知, GH 2984 合金在纯水蒸气中的表现增重速率与在静态空气中的近似相等。根据文献[14], 可推知 GH 2984 合金在纯水蒸气中的实际氧化增重速率:

$$k_p^0 = k_p^* + 2\Delta W k_e \quad (4)$$

将所得的 $k_p^* = 3.36 \times 10^{-8} \text{ mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{s}$ 和 $k_e = 2.24 \times 10^{-10} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{s}$ 带入式 (4) 并对比, 显然 k_p^0 的数值远大于 k_e 。这表明, 在 750 °C 纯水蒸气、1000 h 的热暴露过程中 $CrO_2(OH)_2$ 的挥发较氧化占比例小。其原因可能在于: 纯水蒸气中氧分压很低, 反应 (2) 进行缓慢。因此, 需经更长时间的热暴露, 氧化膜厚度继续增加, 氧化增重速率继续降低, $CrO_2(OH)_2$ 挥发这一过程引起的合金质量变化才可体现出来^[14]。

2.2 氧化膜的组成

图 3 给出了 GH 2984 合金于 750 °C 纯水蒸气中暴露不同时间后的 XRD 图谱。由图知, 100 h 时, 合金表面即生成由 Cr_2O_3 和 TiO_2 组成的氧化物, 且 Cr_2O_3 的衍射峰强度明显高于 TiO_2 的。根据化合物衍射峰相对强度与其含量之间的关系, 可知氧化物的主要组分为 Cr_2O_3 。此外, 从 XRD 图谱中还可观察到金属基体 (面心立方结构的奥氏体) 的衍射峰, 且其强度远大于上述两种氧化物的, 这表明在短时热暴露阶段, GH 2984 合金表面形成的氧化膜很薄, 小于所使用的 X 射线衍射仪的探测深度 (约为 10 μm), 因而在 X 射线衍射仪的探测深度范围内出现很强的基体信息。随氧化时间延长, 氧化膜的组成并未发生根本改变, 但 Cr_2O_3 与金属基体衍射峰的相对强度比却大幅增加, 表明氧化膜的厚度在不断增加, 这可从后文的分析中得到进一步验证。

2.3 氧化膜的形貌

GH 2984 合金在 750 °C 纯水蒸气中分别氧化 100、200、500 和 1000 h 后的表面形貌如图 4 所示。从图 4a 可观察到, 100 h 时合金表面的氧化膜呈现白色和深灰色两种衬度。相应的高倍形貌照片表明, 白色区域为长度达 3 μm 的刀片状氧化物所覆盖, 深灰色条状区域为瘤状物隆起而成。能谱分析表明, 瘤状物的

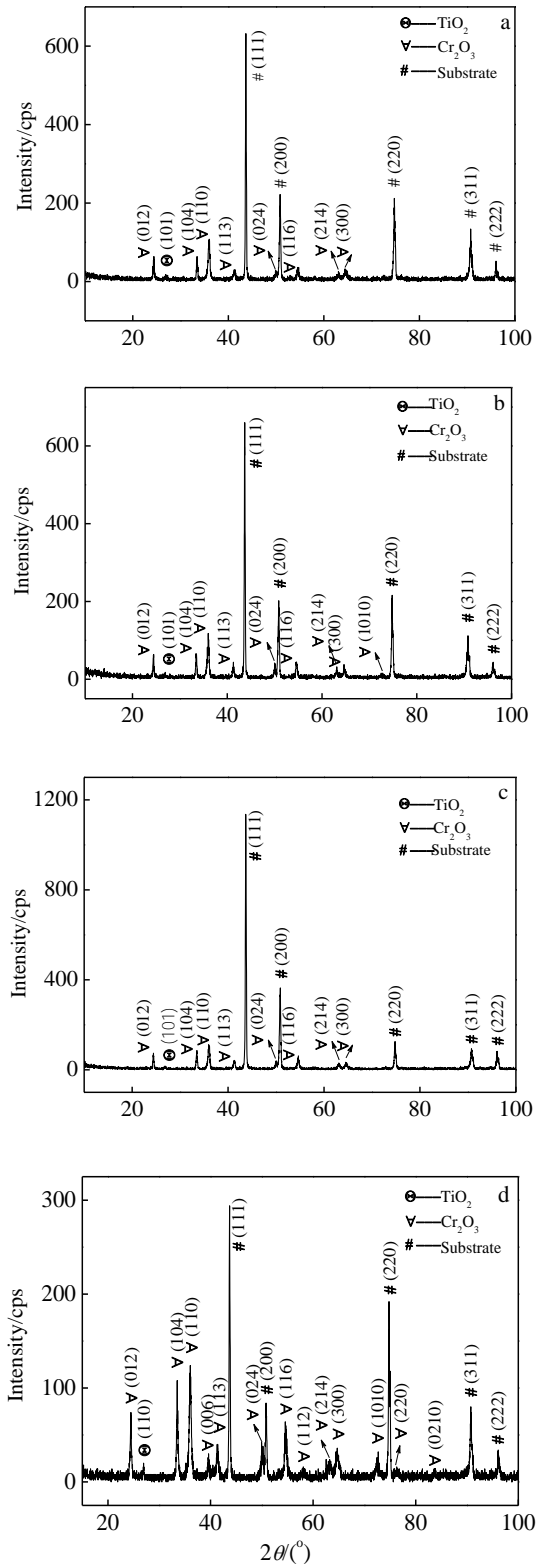


图 3 GH 2984 合金在 750 °C 纯水蒸气中氧化不同时间后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of GH 2984 alloy after oxidation in pure steam at 750 °C for 100 h (a), 200 h (b), 500 h (c), and 1000 h (d)

化学成分与平整区域的相近，均富 Cr 贫 Fe (Cr 的质量分数高于 50%，Fe 的质量分数约为 2%)。鉴于瘤状物多沿抛痕或晶界形成，笔者推测其形成原因可能是：抛痕或晶界处缺陷密度高，加速 Cr 向外扩散，促进这些位置 Cr_2O_3 形核生长，从而导致瘤状物的形成。事实上，这些瘤状物对应于截面样品上的氧化膜突起。

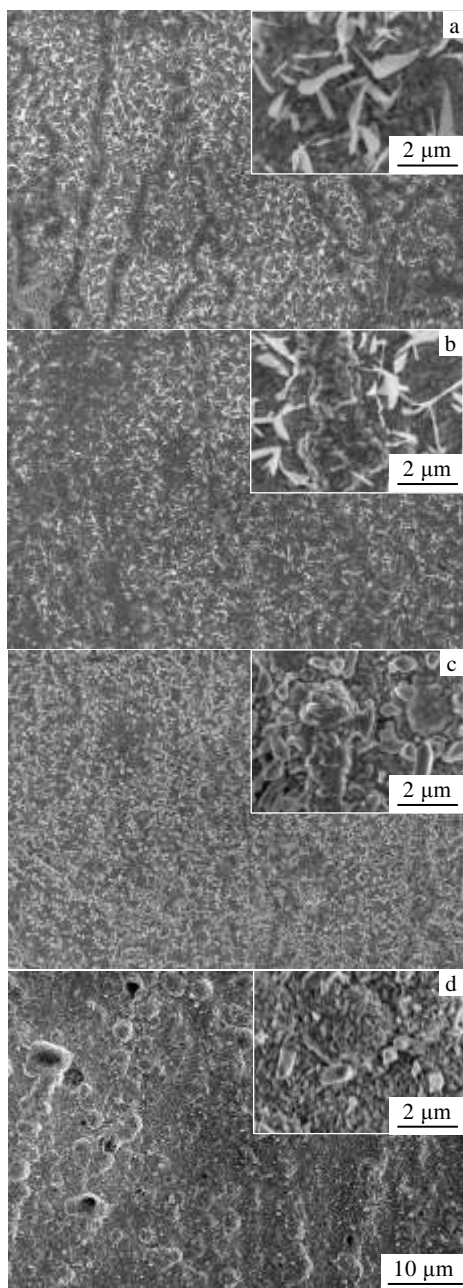


图 4 GH 2984 合金在 750 °C 纯水蒸气中氧化不同时间后的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of GH 2984 alloy oxidized in pure steam at 750 °C for 100 h (a), 200 h (b), 500 h (c), and 1000 h (d)

显然，这不同于因 Cr 挥发导致晶界贫 Cr 富 Fe 从而形成富 Fe 瘤状物^[9,15]。该结果也与前文得出的 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 的挥发可忽略这一结论相一致。另一方面，结合 EDS 分析和 XRD 结果，可知刀片状的氧化物由 Cr_2O_3 构成。氧化时间延长至 200 h，刀片状 Cr_2O_3 的密度降低，瘤状物的尺寸增大 (图 4b)。继续氧化至 500 h，刀片状的 Cr_2O_3 粗化成颗粒状，如图 4c 所示。合金于空气或蒸气中热暴露时常形成类似的晶须状以及刀片状的 Fe_2O_3 ^[16-18]和 Cr_2O_3 ^[19,20]，而水蒸气的存在利于这些形貌的氧化物的形成^[19,21]。关于其形成机理已有大量文献报道。鉴于热生长 Cr_2O_3 中存在大量微观缺陷^[22,23]，笔者认为，本研究中刀片状 Cr_2O_3 的形成原因与文献报道的相似，即其形成是由 Cr 沿氧化膜中的短路扩散通道 (如位错、孪晶界等) 向外扩散导致的。随氧化时间延长， Cr_2O_3 刀片中的快速扩散通道被堵塞，而表面扩散仍起作用^[21]，因此刀片变厚并演变成棒状，最终被嵌入到不断生长的氧化膜中，如图 4d 所示。

图 5 给出了 GH 2984 合金在 750 °C 纯水蒸气中氧化不同时间后相应的截面形貌像。由图可知，GH 2984 在纯水蒸气中暴露 100 h 即形成一层平整、连续、致密的氧化膜。相应的 EDS 元素深度分布图 (图 6) 表明，该层氧化膜富 Cr，同时含有少量 Ti 和 Si。结合前述 XRD 结果，可知该富 Cr 的氧化膜为 Cr_2O_3 ，Ti 以 TiO_2 的形式分布其中。由于 Cr 的选择性氧化， Cr_2O_3 膜下方的基体中发生 Cr 的贫化 (Cr 的质量分数约为 15%)，贫化层的厚度约为 6 μm。由图 6 还可观察到，氧化膜下方的金属基体尤其是其晶界处发生 Ti 和 Al 的富集。结合后文的分析可知，这是两种金属元素发生内氧化分别形成 TiO_2 和 Al_2O_3 所致。随时间延长，氧化膜的组分虽未发生明显改变 (见图 3)，但其厚度由 (1.1 ± 0.2) μm 增加至 200 h 的 (1.5 ± 0.4) μm，并进一步增至 500 h 的 (1.9 ± 0.4) μm，最终增至 1000 h 的 (3 ± 0.9) μm。值得注意的是，初始形成的 Cr_2O_3 膜与基体结合紧密，在随后的氧化过程中 Cr_2O_3 膜与基体的截面处形成空洞，其数量和尺寸均随时间延长而增加。

2.4 GH 2984 合金的蒸气氧化机制

综上，可知 GH 2984 合金暴露于 750 °C 纯水蒸气中时，形成单一的 Cr_2O_3 膜，其中分布着少量 TiO_2 。同时，在氧化膜下方的基体中，Ti 和 Al 内氧化生成 TiO_2 和 Al_2O_3 。基于这些实验结果，我们对 GH 2984 合金的高温蒸气氧化机制进行探讨。

合金中 Cr 质量分数达 19%，高的 Cr 质量分数促使氧化初期 Cr_2O_3 快速形核、生长；同时，轧制态的 GH 2984 合金中存在大量的位错等微观缺陷，为 Cr 向表面扩散提供了快速扩散通道，促使 Cr_2O_3 在较短

的热暴露时间内生长为一层连续的氧化膜(图5)。在 Cr_2O_3 形核、生长的同时, Ti 氧化生成 TiO_2 。一方面, Ti 在基体中的扩散较快^[24,25], 且在 Cr_2O_3 中的溶解度高^[26]; 另一方面, 与 Cr_2O_3 相比, TiO_2 的稳定性更高^[27], 易固溶于 Cr_2O_3 膜中^[28, 29], 因此 Ti 不会被 Cr 置换出

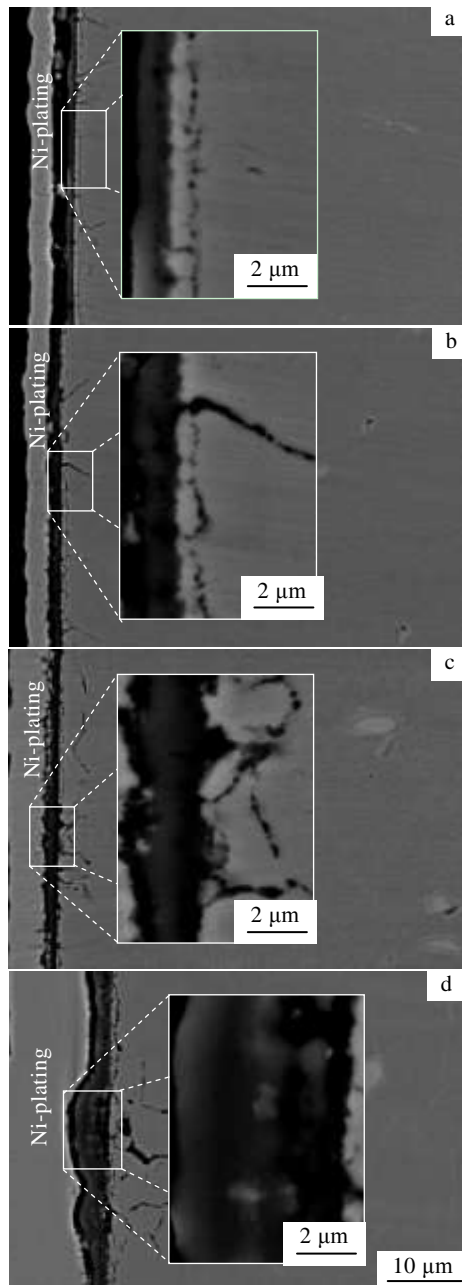


图5 GH 2984 合金在 750 °C 纯水蒸气中氧化不同时间后的截面形貌

Fig.5 Cross-sectional morphologies of GH 2984 alloy oxidized in pure steam at 750 °C for 100 h (a), 200 h (b), 500 h (c), and 1000 h (d)

来, 而是以掺杂的形式稳定地存在 Cr_2O_3 膜中, 如图3和图6所示。 TiO_2 的形成和生长, 也是合金初期氧化速率较高的一个重要原因。随时间延长, 氧化膜逐渐增厚至稳态生长阶段, 合金的氧化速率降低(图2)。在这一过程中, Cr_2O_3 膜下方的基体中活性高但质量分数低的 Ti (小于 1.2%) 还与向内扩散的 O 反应, 内氧化生成 TiO_2 。如前所述, 这是由于 Ti 的化学活性高于 Cr^[27], 在 Cr_2O_3 的平衡氧分压下, 当合金中 O 的溶解量达到 750 °C 时形成 TiO_2 的临界浓度积时, Ti 即发生内氧化形成 TiO_2 。在 Ti 富集区同时发生 O 的富集(图6), 证实了这一论断。由于同样的原因, Al 内氧化生成 Al_2O_3 。值得注意的是, Al 的化学活性高于 Ti 的, 因而在距离氧化膜较深的金属基体中, 只有 Al 发生内氧化。这与含 Ti、Al 的 Ni 基合金高温氧化的相关文献报道一致^[30,31]。

虽然 Fe 和 Ni 两种元素的质量分数较高(均达 30% 以上), 但在氧化膜中并未观察到它们相应的氧化物(图6)。从热力学的角度分析, 可知这是由于二者的化学活性远小于 Cr 的, Cr 会将 Fe、Ni 从其初期形核的氧化物中还原出来; 从动力学角度讲, Cr 在 Ni-Fe-Cr 合金体系中的扩散速率大于 Fe 和 Ni 的 ($D_{\text{Cr}} > D_{\text{Fe}} > D_{\text{Ni}}$)^[32], 促使 Cr_2O_3 而非 Fe、Ni 氧化物的快速形成, 而连续 Cr_2O_3 膜的形成进一步抑制新的 Fe、Ni 氧化物的形核、生长, 故而在 GH 2984 合金表面的氧化膜中, 不存在 Fe 或 Ni 的氧化物。

一旦连续的 Cr_2O_3 膜形成, 在随后的氧化过程中, Cr^{3+} 和 Ti^{4+} 源源不断地通过 Cr_2O_3 膜扩散至表面, 而 O^{2-} 通过 Cr_2O_3 膜向合金内扩散, 形成新的氧化物。根据经典瓦格纳理论^[33], 这一过程受阴、阳离子通过 Cr_2O_3 膜的扩散所控制, 因而合金的氧化遵循抛物线规律(见图2)。在 Cr^{3+} 和 Ti^{4+} 向外扩散的过程中, 其相应的阳离子空位反向扩散, 并优先在能量较低的 Cr_2O_3 膜/金属基体界面处沉积, 形成空洞。随氧化时间延长, 氧化膜增厚, 氧化速率降低, $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 的挥发可能逐渐变得重要, 并会进一步促进氧化膜中空洞的形成和长大。毫无疑问, 界面空洞的形成和长大减少了氧化膜与基体的接触面积, 从而破坏了 Cr_2O_3 膜的粘附性, 并可能诱发 Cr_2O_3 膜的剥落^[34]。在实际的电站服役环境中, 氧化膜的剥落不可忽视。这是因为 Cr_2O_3 膜将因锅炉启停而承受大的压应力, 在预存缺陷(如界面空洞等)的作用下, 它可能发生起皮并进一步剥落, 影响锅炉管的传热甚至威胁电站机组的安全运行^[35,36]。因此, 有必要开展 GH 2984 合金在长时热暴露过程中氧化膜黏附性的研究工作。

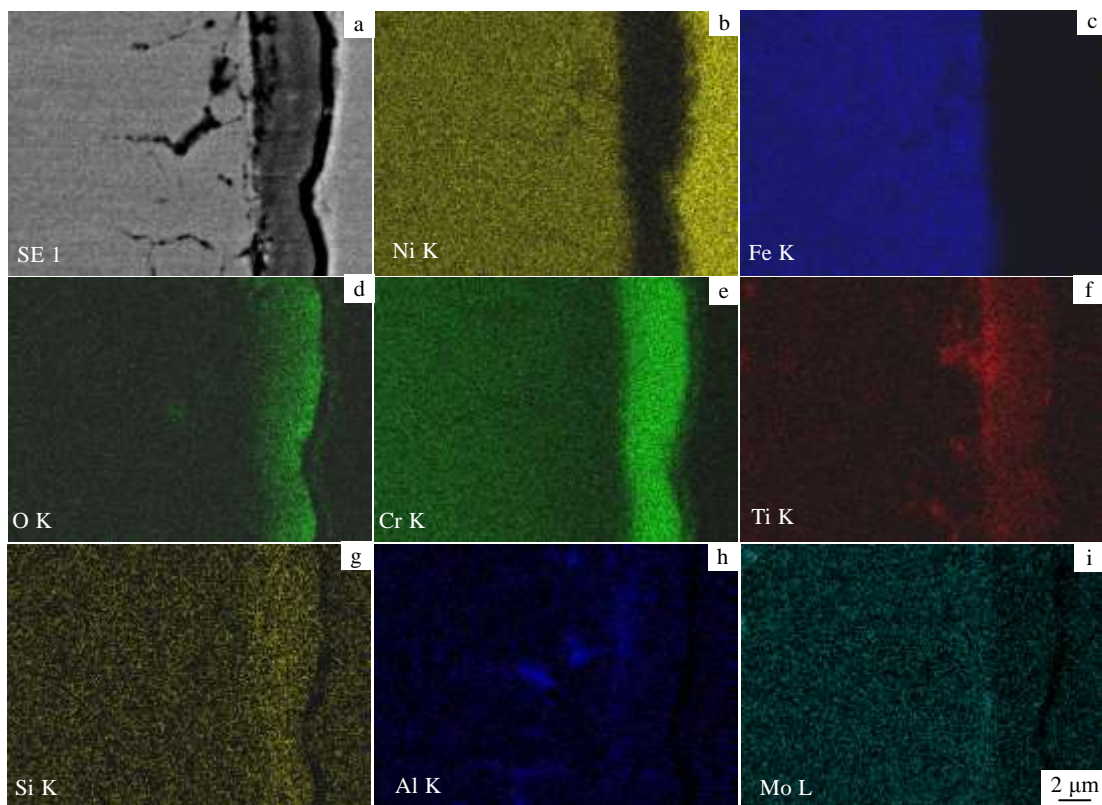


图 6 GH 2984 合金在 750 °C 纯水蒸气中氧化 1000 h 后的截面形貌及相应的元素深度分布图

Fig.6 Cross-sectional morphology (a) and corresponding elemental EDS maps of GH 2984 alloy after 1000 h oxidation in pure steam at 750 °C: (b) Ni, (c) Fe, (d) O, (e) Cr, (f) Ti, (g) Si, (h) Al, and (i) Mo

3 结 论

1) 合金表面形成一层连续、致密的 Cr_2O_3 膜, TiO_2 掺杂于其中。

2) 在 Cr_2O_3 膜下方的金属基体尤其是其晶界处, Ti 和 Al 发生内氧化, 分别形成 TiO_2 和 Al_2O_3 。

3) 在所研究条件下, $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 的挥发可忽略, 合金的增重动力学近似遵循抛物线规律。

参考文献 References

[1] Guo Jianting(郭建亭), Du Xiukui(杜秀魁). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2005, 41(11): 1221

[2] Wang T T, Wang C S, Guo J T *et al. Mater Sci Forum*[J], 2013, 747-748: 647

[3] Wang Shuhe(王淑荷), Du Xiukui(杜秀魁), Guo Jianting(郭建亭) *et al. Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术)*[J], 2002, 14(5): 284

[4] Wright J I, Paterson S, Dooley R. *EPR Conference on*

Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants[C]. Hilton Head Island: ASM International, 2004: 370

[5] Viswanathan R, Sarver J, Tanzosh J M. *J Mater Eng Perform* [J], 2006, 15(3): 255

[6] Mikolaj L. *Thesis for Dotorate*[D]. Cranfield: Cranfield University, 2012

[7] Yang Zhen(杨 珍), Lu Jintao(鲁金涛), Zhao Xinbao(赵新宝) *et al. Journal of Chinese Society of Power Engineering(动力工程学报)*[J], 2015, 35(10): 859

[8] Peng X, Yan J, Zhou Y *et al. Acta Materialia*[J], 2005, 53(19): 5079

[9] Young D J, Pint B A. *Oxid Met*[J], 2006, 66(3): 137

[10] Holcomb G R. *J Electrochem Soc*[J], 2009, 156(9): C292

[11] Holcomb G R, Tylczak J H, Hun R. *Proceedings of the 25th Annual Conference on Fossil Energy Materials*[C]. Portland: SciTech Connect, 2011: 195

[12] Graham H C, Davis H H. *J Am Ceram Soc*[J], 1971, 54(2): 89

[13] Holcomb G R. *Oxid Met*[J], 2008, 69(3): 163

- [14] Tedmon C S. *J Electrochem Soc*[J], 1966, 113(8): 766
- [15] Asteman H, Svensson J E, Norell M *et al. Oxid Met*[J], 2000, 54(1): 11
- [16] Tallman R L, Gulbransen E A. *Nature*[J], 1968, 218(5146): 1046
- [17] Voss D A, Butler E P, Mitchell T E. *Metall Trans A*[J], 1982, 13(5): 929
- [18] Bertrand N, Desgranges C, Poquillon D *et al. Oxid Met*[J], 2010, 73(1): 139
- [19] Hänsel M, Quadackers W J, Young D J. *Oxid Met*[J], 2003, 59(3): 285
- [20] Pujilaksono B, Jonsson T, Halvarsson M *et al. Oxid Met*[J], 2008, 70(3): 163
- [21] Raynaud G M, Rapp R A. *Oxid Met*[J], 1984, 21(1): 89
- [22] Kofstad P. *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*[M]. New York: Wiley-Interscience, 1972: 203
- [23] Park J H, King W E, Rothman S J. *J Am Ceram Soc*[J], 1987, 70(12): 880
- [24] Sigler D R. *Oxid Met*[J], 1996, 46(5): 335
- [25] Berthier C, Lameille J M, Lenglet M *et al. Mater Sci Forum*[J], 1997, 251-254: 89
- [26] Al-Hatab K A, Alariqi F S, Al-Bukhaiti M A *et al. Oxid Met*[J], 2011, 76(5): 385
- [27] Barin I. *Thermochemical Data of Pure Substances*[M]. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 2003: 573
- [28] Yakshibaev R A, Gaitova A F. *Inorg Mater*[J], 1985, 21(2): 281
- [29] Belaya E A, Viktorov V V. *Inorg Mater*[J], 2008, 44(1): 62
- [30] Kim D, Jang C, Ryu W S. *Oxid Met*[J], 2009, 71(5): 271
- [31] Sarver J M, Tanzosh J M. *The Seventh International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants*[C]. Hawaii: ASM International, 2013: 765
- [32] Rothman S J, Nowicki L J, Murch G E. *J Phys F: Met Phys* [J], 1980, 10(3): 383
- [33] Wagner C. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*[J], 1959, 63: 772
- [34] Nagl M M, Evans W T. *J Mater Sci*[J], 1993, 28(23): 6247
- [35] Dooley R B, Wright I G, Tortorelli P F. *Program on Technology Innovation: Oxide Growth and Exfoliation on Alloys Exposed to Steam*[C]. California: EPRI, 2007: 1 013 666
- [36] Wright I G, Sabau A S. *Development of an Integrated Model to Predict and Control Oxide Scale Exfoliation: Exfoliation Calculations for Ferritic, Austenitic and Fine-Grained Austenitic Alloys-2009 Progress*[C]. California: EPRI, 2009: 1 017 625

Oxidation Mechanism of GH 2984 Alloy in Pure Steam at 750 °C

Yang Zhen, Lu Jintao, Gu Yuefeng

(National Energy R&D Center of Clean and High-Efficiency Fossil-Fired Power Generation Technology, Xi'an Thermal Power Research Institute Co. Ltd, Xi'an 710032, China)

Abstract: The oxidation behavior of GH 2984 alloy in pure steam at 750 °C has been investigated by scanning electron microscope and X-ray diffractometer. The reason for the formation of Cr₂O₃ nodules and blades and the oxidation mechanism of GH 2984 alloy in pure steam were discussed. The results show that a single Cr₂O₃ layer is formed with minor TiO₂ solid soluted in it. Ti and Al are internally oxidized into TiO₂ and Al₂O₃, respectively, preferentially along grain boundaries in the alloy underneath the Cr₂O₃ scale. The oxidation kinetics of the alloy obeys a parabolic law approximately.

Key words: GH 2984; ultra-supercritical coal-fired power plant; high temperature; steam; oxidation mechanism

Corresponding author: Yang Zhen, Ph. D., Senior Engineer, Xi'an Thermal Power Research Institute Co. Ltd, Xi'an 710032, P. R. China, Tel: 0086-29-82102552, E-mail: janeyoungscience@gmail.com