

# 几种合金在 450 °C/23 MPa 超临界水氧化环境中 腐蚀行为研究

王琳琳<sup>1</sup>, 侯坤磊<sup>2</sup>, 查向东<sup>2</sup>, 欧美琼<sup>2</sup>, 马颖澈<sup>2</sup>

(1. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

**摘 要:** 采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜等分析手段, 对比研究了 4 种典型镍基耐蚀合金在 450 °C/23 MPa 下 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaCl 超临界水溶液中的腐蚀行为。结果表明, 50 h 后, 合金表层均匀分布着短棒状、针状的腐蚀产物, 主要组成为 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CrPO<sub>4</sub> 和 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 等。500 h 后, 腐蚀层的厚度明显增大, 依据腐蚀层厚度的增大速度, 4 种合金的耐蚀性顺序为: X-1#>X-2#>625>C-276。

**关键词:** 镍基合金; 超临界水氧化; 腐蚀行为

中图分类号: TG146.1+5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)01-0204-11

超临界水氧化 (supercritical water oxidation, SCWO) 技术能高效彻底地处理含各种有害、有毒物质的城市污泥。与传统处理城市污泥的各种技术相比, SCWO 技术具有污染小、反应速率快、反应时间短等特点<sup>[1]</sup>。但在高温高压和强腐蚀的超临界环境中, 材料的腐蚀问题成为阻碍 SCWO 应用的关键, 尤其是反应器材料在含 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>等溶液中的腐蚀问题<sup>[2-3]</sup>。

针对 SCWO 技术的需求, 国内外主要研究铁素体/马氏体钢 (F/M 钢), 氧化物弥散强化 (ODS) 钢, 奥氏体不锈钢和镍基合金等材料, 其中镍基合金在超临界水中的腐蚀效果较好, 成为 SCWO 反应器的理想材料<sup>[3-6]</sup>。

Tang 等<sup>[5]</sup>和 Mitton 等<sup>[6]</sup>研究了镍基合金在含高浓度 NaCl、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液超临界水中的腐蚀问题。Kritzer 等<sup>[2-3]</sup>研究了亚临界和超临界温度不同介质 (碱溶液, HF, HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 等) 下镍基合金等材料的腐蚀特性。研究表明<sup>[3-7]</sup>: 一种材料可以很好地抵制一种或几种酸性介质的腐蚀, 但无法抵抗所有酸性介质的腐蚀。不同酸性介质在超临界水中彼此复杂交互作用的机理至今尚未清楚, 单一酸性介质下材料的腐蚀数据无法预测多种混合介质的情况。而且, 处于临界点 (374 °C, 22.1 MPa) 以上的超临界水具有很多独特的性质, 比如近似气体流动行为, 黏度小, 传质系数大, 但

溶解性能却比气相大得多, 表现出一定的液相行为<sup>[2,6]</sup>。常温下只能少量溶于 H<sub>2</sub>O 的气体, 如 O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和空气等, 可以全部溶于超临界水中, 但无机盐在超临界水中的溶解度却比常温常压状态下小很多<sup>[5,8]</sup>。在高浓度溶解氧的超临界水中, 活性自由基、酸根离子和某些沉积盐类等能够有效地加快反应器腐蚀<sup>[9-10]</sup>。因此, SCWO 技术对反应器材料的抗腐蚀性要求越来越严格。

作者研究团队以一般城市污泥中所含典型酸根离子浓度为依据, 致力于研究一种在 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>为主, 同时存在 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的超临界环境中耐腐蚀的低成本的新型镍基合金, 作为城市污泥 SCWO 处理装置反应器用候选材料。已有的研究结果<sup>[11-12]</sup>表明, 镍基合金在 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>为主的超临界条件下耐腐蚀性能优异, 具有良好的高温强度, 塑性和组织稳定性。

在已有研究基础上, 本工作重点对比研究几种典型耐蚀合金 (X-1#、X-2#、625、C-276) 在 450 °C/23 MPa 上述 3 种盐共存环境中的腐蚀行为, 进一步对比几种合金的腐蚀机理, 为更好的优化和设计合金提供可靠理论依据。

## 1 实 验

新型镍基耐蚀合金 X-1#、X-2#, 以及 625、C-276 合金的化学成分如表 1 所列。

收稿日期: 2023-01-09

作者简介: 王琳琳, 女, 1977 年生, 博士, 讲师, 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: wangll@smm.neu.edu.cn

材料选用的 X-1#、X-2#、625、C-276 合金, 经过真空感应熔炼、锻造和热轧成板材。板材都进行固溶处理, 固溶处理制度为 1120 °C, 30 min (水冷)。板材经机加工制成尺寸为 14 mm×20 mm×2 mm 的试样, 在每个样品边缘钻 2.5 mm 直径的通孔, 钻孔后样品的 6 个面均进行打磨和抛光。每个腐蚀条件选择 3 个平行试样, 由钻孔悬挂于反应器上部、中部和底部。每组试样分别在 450 °C 进行 50 和 500 h 腐蚀。实验过程中, 反应釜内压力控制在 22.5~23.0 MPa。反应溶液以污泥中所含平均离子浓度为依据制备, 首先预制含 1% 体积分数  $H_2O_2$  的水溶液确保超临界水中富氧环境, 然后按比例加入 3.0 g/L  $Na_2SO_4$ , 0.8 g/L  $Na_3PO_4$  和 0.6 g/L  $NaCl$  的盐类制备成双氧水盐溶液, 加入反应釜中。

腐蚀结束后, 取出样品进行后续的分析。首先观察腐蚀试样的宏观形貌, 进行初步的宏观形貌对比分析。然后采用 X'Pert PRO X 射线衍射仪 (XRD, Cu 靶) 分析腐蚀试样的氧化膜物相组成; 运用 HITACHI S-3400N 扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样氧化膜和沉积物形貌, 利用 SEM 附带的能谱仪 (EDS) 分析氧化膜和沉积物成分含量和分布等; 采用 ESCALAB 250X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析沉积物中物相组成, 其中 Al  $K\alpha$  为 1486.6 eV, 光斑大小 500  $\mu m$ , 通能 50.0 eV。

## 2 结果与分析

### 2.1 宏观形貌对比分析

几种合金在磷酸盐为主的腐蚀介质中 450 °C 放置 50 h 后, 样品的宏观形貌如图 1 所示。从腐蚀试样宏观形貌看出, 同一种合金, 腐蚀温度和时间相同时, 放置位置越靠下层合金腐蚀越严重。图 2 为几种合金在磷酸盐为主的腐蚀介质中 450 °C 左右放置 500 h 后, 样品表面腐蚀前后的照片。从照片可以看出, 5 种合金经过长时间 450 °C 左右的腐蚀后, 表层颜色发黑, 发绿, 失去金属光泽。同一种合金, 腐蚀温度和时间相同时, 放置位置越靠下层合金腐蚀相对更严重。

表 1 几种合金的设计成分

Table 1 Chemical composition of the alloys ( $\omega/\%$ )

Alloy	C	Cr	Mo	Al	W	Cu	Fe	Nb	Ti	Ni
X-1#	$\leq 0.01$	18.0	5.0	-	2.0	1.0	15.0	-	-	Bal.
X-2#	$\leq 0.01$	20.0	1.0	1.0	4.0	-	10.0	-	1.0	Bal.
625	$\leq 0.10$	21.5	9.0	$\leq 0.4$	-	-	$< 5.0$	$3.5 \leq 0.4$	Bal.	
C-276	$\leq 0.02$	15	16	-	4.0	-	6	-	-	Bal.

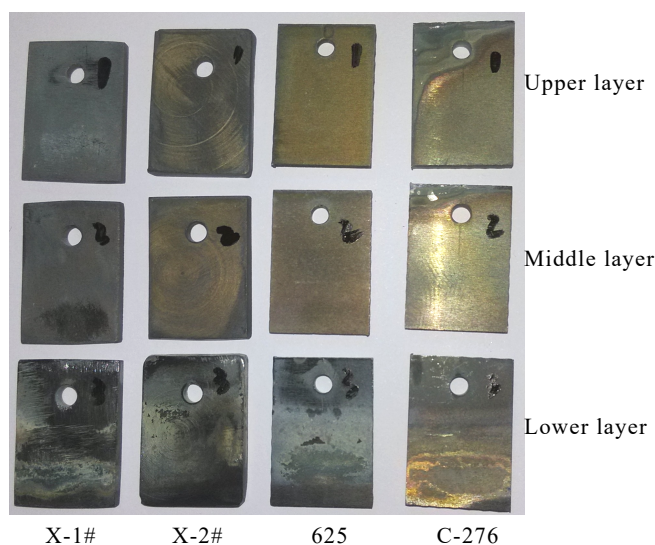


图 1 合金在 450 °C 的  $Na_3PO_4$ 、 $Na_2SO_4$ 、 $NaCl$  溶液腐蚀 50 h 后的宏观形貌

Fig.1 Macrographs of several typical alloys after exposure at 450 °C for 50 h in supercritical water containing  $Na_3PO_4$ ,  $Na_2SO_4$ , and  $NaCl$

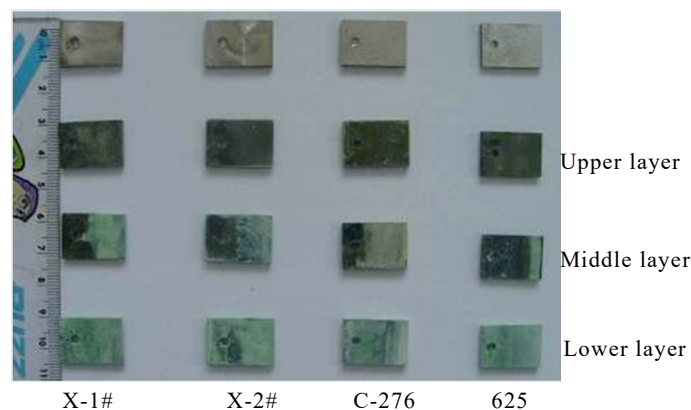


图 2 几种合金在 450 °C 的  $Na_3PO_4$ 、 $Na_2SO_4$ 、 $NaCl$  溶液腐蚀 500 h 后的宏观形貌

Fig.2 Macrographs of several typical alloys after exposure at 450 °C for 500 h in supercritical water containing  $Na_3PO_4$ ,  $Na_2SO_4$ , and  $NaCl$

### 2.2 合金腐蚀后表面形貌

图 3 是扫描电镜在高倍数 (3000 倍) 下观察的 C-276、X-1#、X-2#、625 合金在 450 °C 的  $Na_3PO_4$ 、 $Na_2SO_4$ 、 $NaCl$  溶液腐蚀 50 h 后的腐蚀表面形貌。

实验观察表明, 不同合金的不同区域腐蚀产物有所差异, 甚至同一合金的试样表面不同区域也有所差别。从图看出, 4 种合金腐蚀后表面均含有短棒状、针状的腐蚀产物, 这些腐蚀产物密集且较均匀地分布于试样的表面。另外, 某些合金或某些合金的某些区域, 表面腐蚀产物还含有大短棒状产物



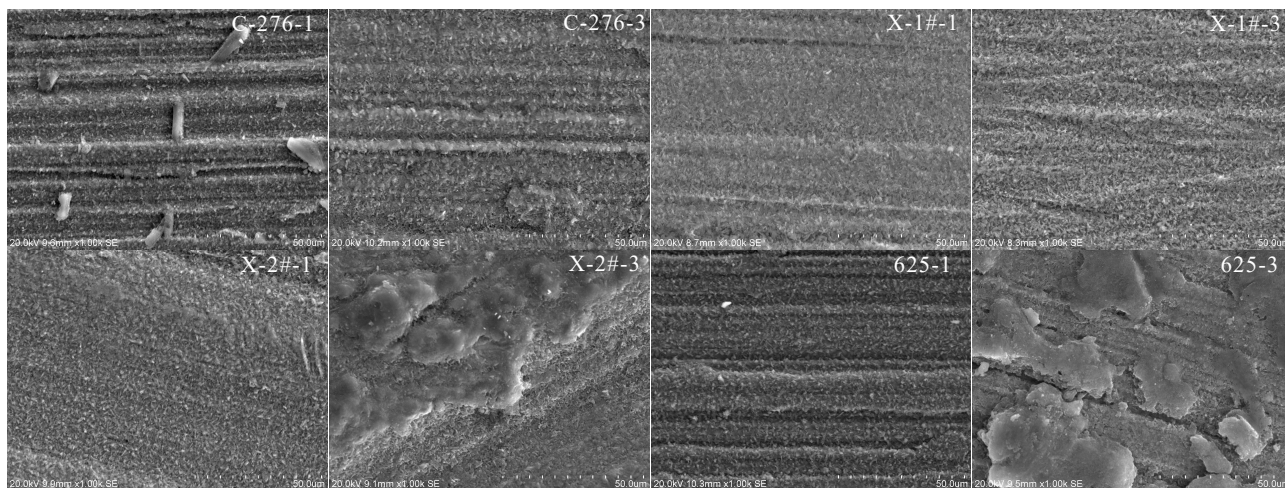


图 3 C-276、X-1#、X-2#、625 合金在 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液腐蚀 50 h 后的表面形貌

Fig.3 Corrosion surface morphologies of C-276, X-1#, X-2# and 625 alloys after exposure at 450 °C for 50 h in supercritical water containing  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{NaCl}$

(C-276-1), 或者表面腐蚀产物片状、云层状堆积 (X-2#-3, 625-3)。

### 2.3 合金表面腐蚀产物成分分析

由图 4 和表 2 中 4 种合金腐蚀产物的点扫描分析可以看出, 合金表面腐蚀产物中, 在试样表面密集分布的短棒状和针状产物含有相同种类的元素且元素含量基本一致。合金表面存在的这类产物中含有 Ni、Cr、Fe、P、Na、O 等元素, 其中富含 Na、P、O 元素, 并含有相对较高含量的 Ni、Cr 元素, 及少量 Fe 等元素。针对 C-276-1 试样表面存在的大短棒状腐蚀产物, 也进行了能谱成分测定, 结果表明, 这类大短

棒状产物中 Cr、P 元素比表面密集分布的短棒状和针状产物低, Ni 元素较高, 其他元素含量与表面短棒状和针状产物元素含量基本一致。X-2#-3、625-3 试样表面片状、云层状堆积的腐蚀产物中, 富含 P、Na、O 等元素, 含有一定量 Cr 元素, Ni 等元素含量很低。

图 5~图 8 分别是 C-276、X-1#、X-2#、625 合金表面腐蚀产物的线扫描成分分析图。从图中线扫描分析结果看出, 合金中因短棒状、针状腐蚀产物尺寸较小, 分布较密集, 因此这类腐蚀产物的成分变化规律不明显, 但能够确定短棒状、针状腐蚀产物表面含有 Ni、Cr、Fe、P、O 等元素, 且 Ni、Cr、

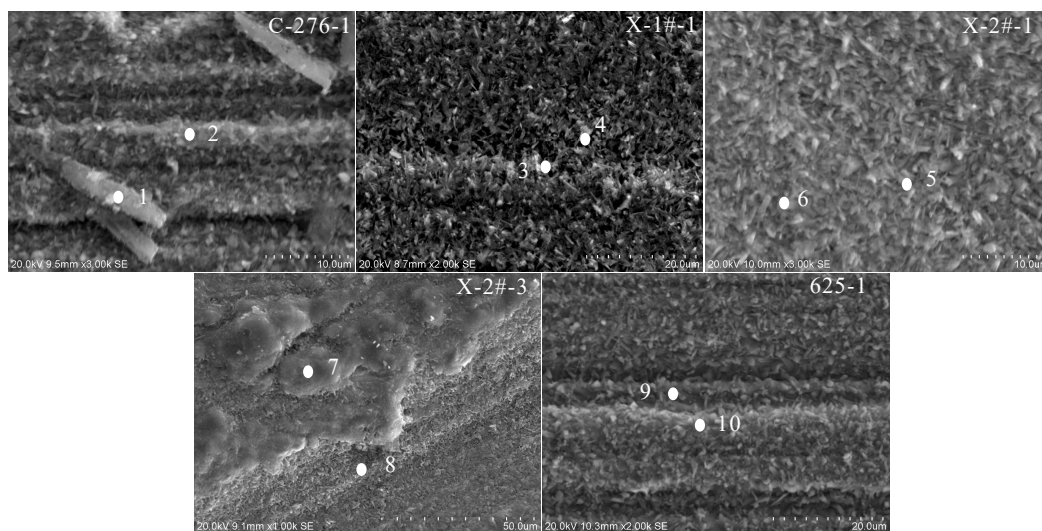


图 4 C-276、X-1#、X-2#、625 合金在 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液腐蚀 50 h 后表面腐蚀产物点扫描

Fig.4 EDS point scanning of surface corrosion products of C-276, X-1#, X-2#, and 625 alloys after exposure at 450 °C for 50 h in supercritical water containing  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{NaCl}$

表 2 图 4 中 C-276、X-1#、X-2#、625 合金在 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液腐蚀 50 h 后表面腐蚀产物成分分析

Table 2 EDS composition analysis of surface corrosion products of C-276, X-1#, X-2#, and 625 alloys after exposure at 450 °C for 50 h in supercritical water containing  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{NaCl}$  in Fig.4

Point	C	O	Ni	Cr	Fe	P	Na	Mo
1	11.5	29.62	33.09	7.60	2.38	4.86	6.53	1.97
2	6.36	26.49	30.95	11.13	2.99	4.94	10.07	4.41
3	4.39	27.03	25.32	13.31	4.56	10.02	13.62	-
4	2.88	20.61	29.73	16.00	5.42	11.09	12.60	-
5	4.29	24.54	25.01	13.69	4.87	8.60	14.10	-
6	3.88	14.68	38.23	16.67	6.48	5.84	9.87	-
7	8.74	32.40	6.00	17.16	0.97	19.78	12.76	-
8	4.95	18.22	28.32	23.44	4.88	5.99	9.48	-
9	4.19	24.13	31.00	14.94	2.11	6.02	12.51	3.31
10	2.80	18.47	38.91	16.85	2.56	5.11	11.83	3.26

P、O 元素含量均较高, 并含有一定量的 Na、Fe、Mo 等元素, 但这些元素含量相对较低。

从图 5 看出, C-276-1 试样表面存在的大短棒状腐蚀产物中, 除 Ni 含量相对较高, 其他元素含量比表面密集分布的短棒状和针状产物稍低。从图 6 看出, X-2#-3 试样表面片状、云层状堆积的腐蚀产物中, P、O、Na 元素比表面密集分布的短棒状和针状产物含量高, Ni、Cr、Fe 元素含量比表面密集分布的短棒状和针状产物含量低。

综上所述, C-276、X-1#、X-2#、625 合金在 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  ( $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{NaCl}=8:1:1$ ) 溶液腐蚀 50 h 后, 合金表面腐蚀产物的点扫描、线扫描成分分布规律一致。合金中, 密集分布的短棒状、针状腐蚀产物含有 Ni、Cr、Fe、P、O、Na 等元素, 其中富含 P、O 元素, 并含有相对较高含量的 Ni、Cr 元素, 及一定量的 Na、Fe、Mo 等元素。C-276-1 试样表面存在的大短棒状腐蚀产物中, 除 Ni 含量相对较高, 其他元素含量比短棒状、针状产物稍低。X-2#-3 试样表面片状、云层状堆积的腐蚀产物中, P、O、Na 元素比表面密集分布的短棒状和针状产物含量高, Ni、Cr、Fe 元素含量比表面密集分布的短棒状和针状产物含量低。

## 2.4 几种合金表面腐蚀产物的物相鉴定

采用 Jade 软件分别对 C-276、X-1#、X-2#、625 合金在 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液腐蚀 50 h 后, 合金表面腐蚀产物的 X-射线衍射图进行物相鉴定。因为相同  $2\theta$  角对应的衍射峰能够对应一种或者几种物相, 因此, 需要综合考虑合金表面腐蚀产物的形貌、成分等, 综合分析从而确定腐蚀产物的类型。以 4 种合金在 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液腐蚀 50 h 的表面腐蚀产物形貌, 腐蚀产物的点扫描、线扫描成分变化规律为依据, 采用 Jade 软件对 X-射线衍射图进行了物相鉴定。

图 9~图 12 分别是 C-276、X-1#、X-2#、625 合金 X-射线衍射图的物相标定图, 合金表面腐蚀产物中可能存在的相均已标注在 X-射线衍射图中。从图中标定的物相说明, C-276、X-1#、X-2#、625 合金在 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液腐蚀 50 h 后, X-射线衍射图标定出来有相同的物相种类。合金表面腐蚀产物均含有  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (参考 PDF#54-0961),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (参考 PDF#38-1479),  $\text{NiO}$  (参考 PDF#65-6920) 及磷酸盐等主要相, 磷酸盐由  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  (参考 PDF#38-1473),  $\text{CrPO}_4$  (参考 PDF#09-0384) 和  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (参考 PDF#32-1142) 等组成。在合金表面生成的磷酸盐氧化膜通常较为疏松, 易于与其他不稳定的氧化物一同脱落<sup>[13]</sup>。在高温下, 熔融的磷酸盐中离子扩散速率更快, 氧化层中的金属与形成的复杂磷酸盐之间的反应会进一步加速腐蚀过程<sup>[14-15]</sup>。从图中看出, 不同合金经 450 °C 相同腐蚀环境腐蚀 50 h 后, 表面腐蚀产物基本相同, 但腐蚀产物含量各有差异。

综合 4 种合金表面腐蚀产物的形貌, 及表面腐蚀产物的成分含量、分布情况, 并结合 XRD 物相鉴定的结果, 推断 4 种合金中, 富含 P、O 元素, 含较高量 Ni、Cr 元素, 含一定量 Na、Fe 等元素的密集分布的短棒状、针状腐蚀产物, 可能是某些金属元素的氧化产物, 也可能是在合金表面腐蚀产生的磷酸盐产物, 即可能是以下几种混合产物:  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CrPO}_4$  和  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  等。在镍基合金常见的氧化物中,  $\text{TiO}_2$  形成焓相对较低, 即  $\text{O}_2$  优先与 Ti 反应生成  $\text{TiO}_2$ <sup>[16]</sup>。但 X-1# 和 C-276 合金不含 Ti, X-2# 和 625 合金 Ti 含量又较低, 且  $\text{TiO}_2$  一般呈分散块状, 故 XRD 中未发现  $\text{TiO}_2$  物相峰。上述反应产物可通过固态生长机制解释,  $\text{O}^{2-}$  阴离子通过微孔、晶界和相界面等通道短程扩散至腐蚀产物/金属界面,  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  阳离子由金属内部向外长程扩散并与  $\text{O}^{2-}$  结合生成  $\text{NiO}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。但由于超临界水中  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  尖晶石氧化物比  $\text{NiO}$  稳定性更高<sup>[17]</sup>, 部分  $\text{NiO}$  进一步与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  反应生成  $\text{NiCr}_2\text{O}_3$ :  $\text{NiO}+\text{Cr}_2\text{O}_3\rightarrow\text{NiCr}_2\text{O}_3$ 。

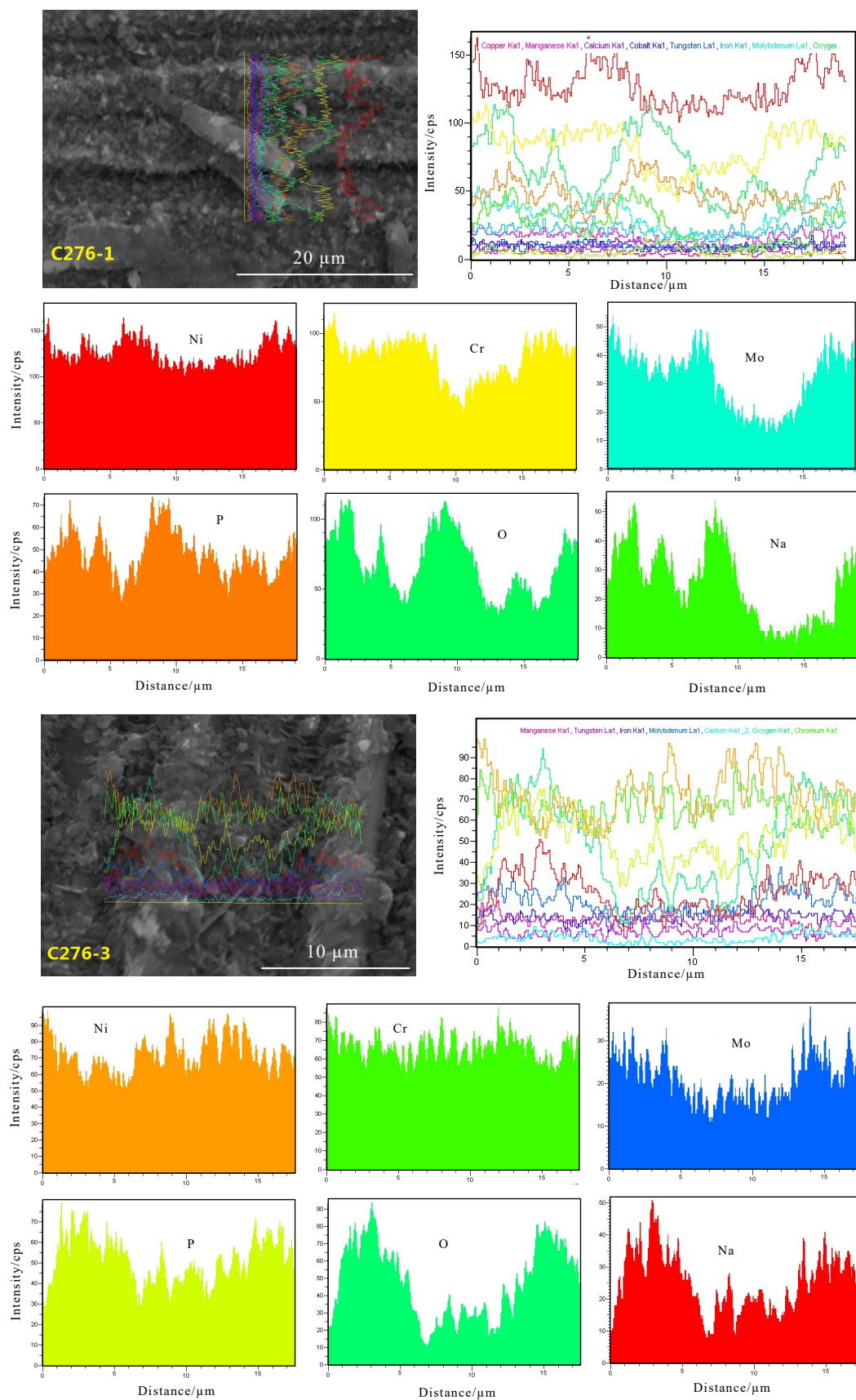


图 5 C-276 合金在 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液腐蚀 50 h 后表面腐蚀产物线扫描成分分析

Fig.5 EDS line scanning results of composition distributions of surface corrosion products of C-276 alloy after exposure at 450 °C for 50 h in supercritical water containing  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{NaCl}$

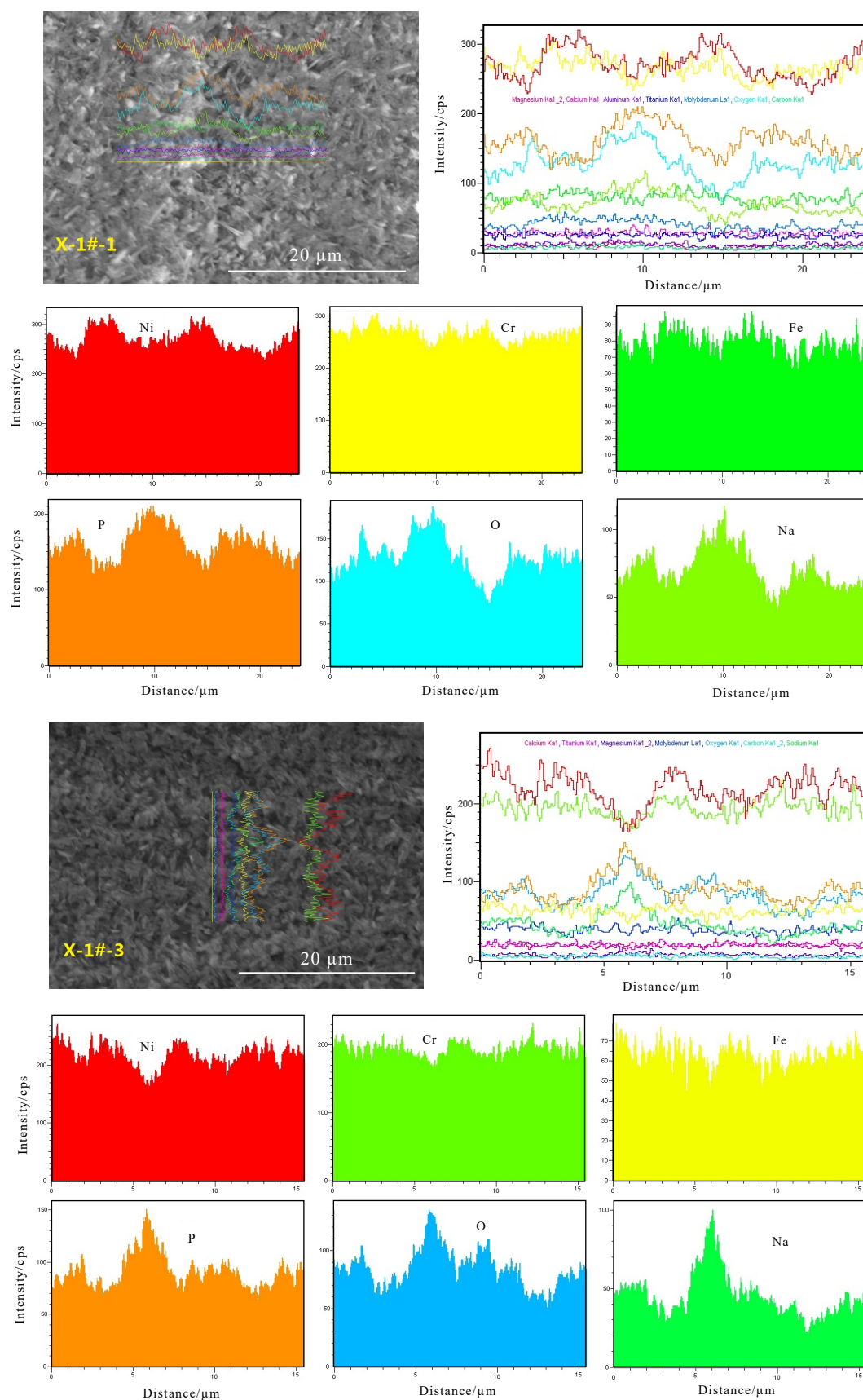


图 6 X-1#合金在 450 °C 的 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaCl 溶液腐蚀 50 h 后表面腐蚀产物线扫描成分分析

Fig.6 EDS line scanning results of composition distributions of surface corrosion products of X-1# alloy after exposure at 450 °C for 50 h in supercritical water containing Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and NaCl



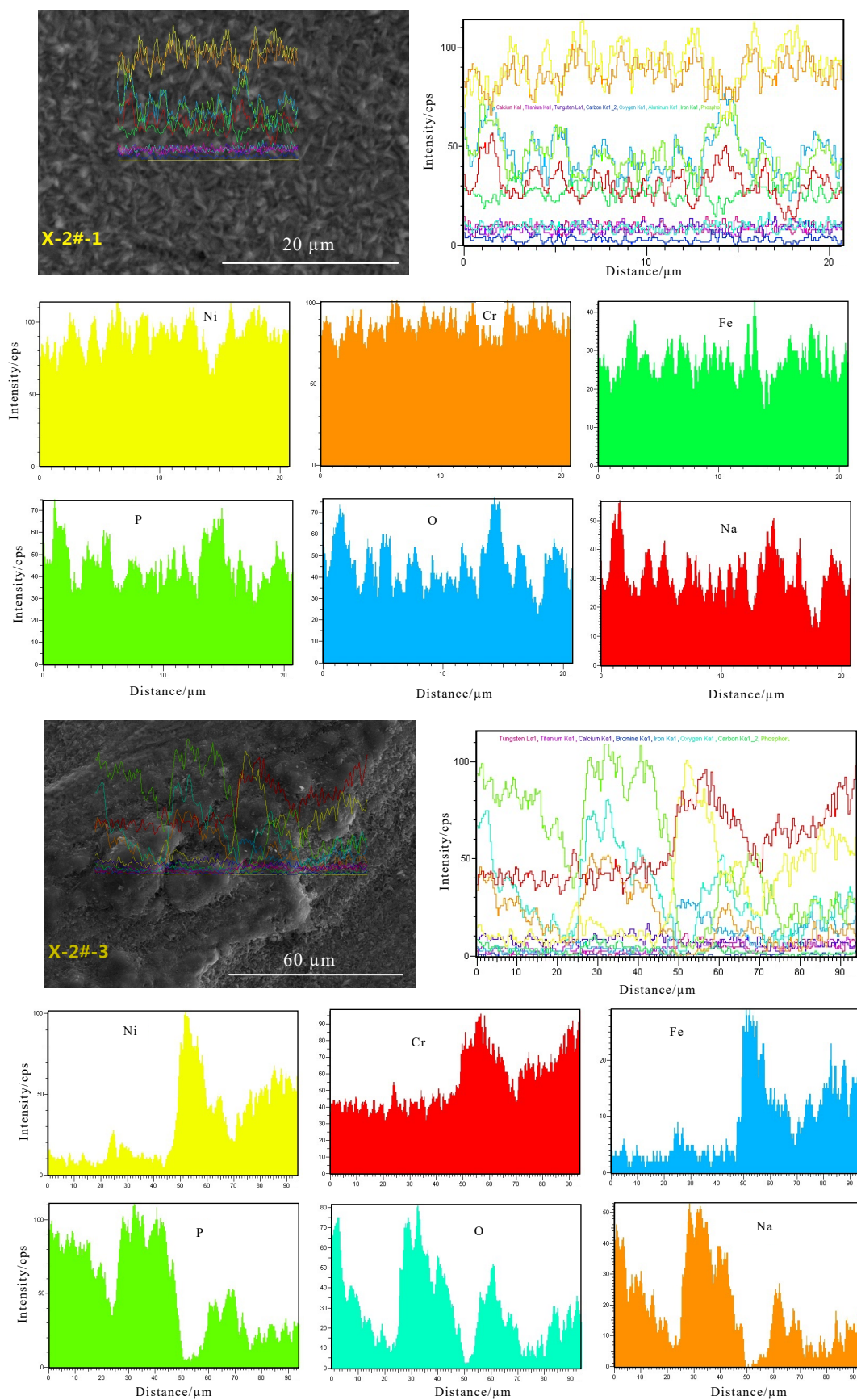


图 7 X-2#合金在  $450^\circ\text{C}$  的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液腐蚀 50 h 后表面腐蚀产物线扫描成分分析

Fig.7 EDS line scanning results of composition distributions of surface corrosion products of X-2# alloy after exposure at  $450^\circ\text{C}$  for 50 h in supercritical water containing  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{NaCl}$

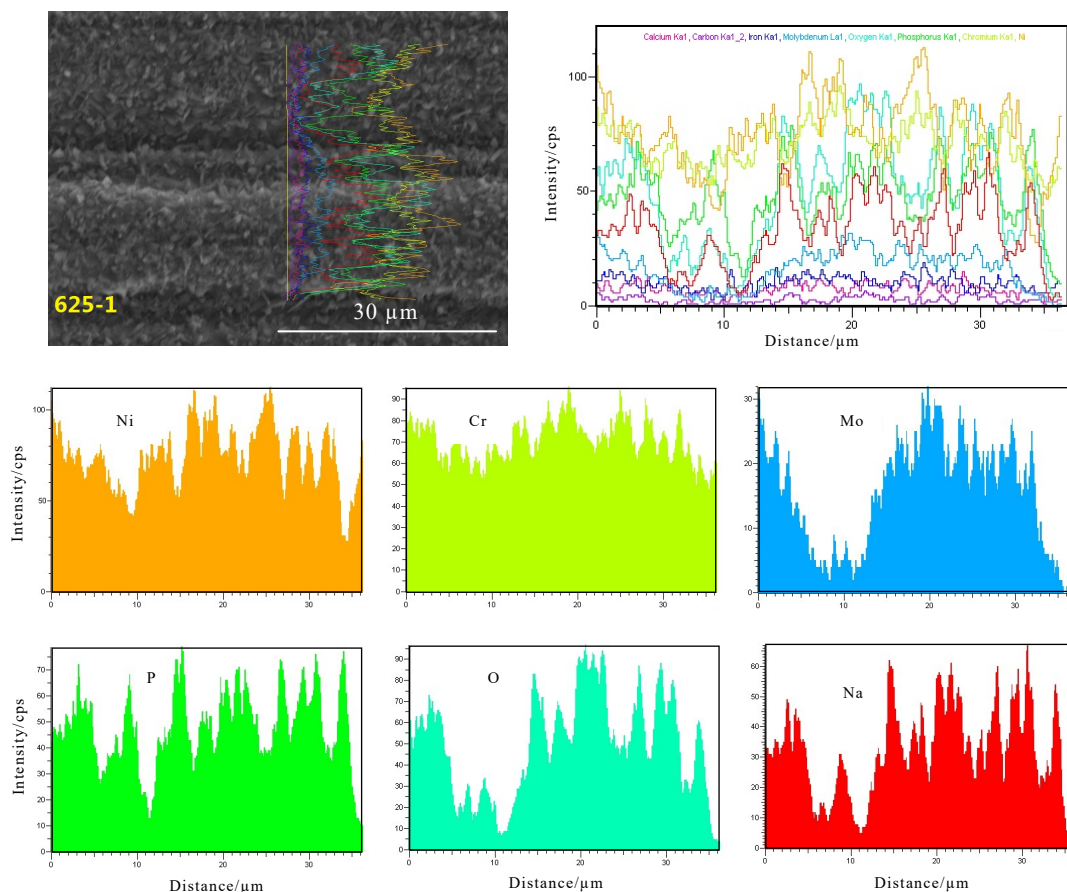


图 8 625 合金在 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液腐蚀 50 h 后表面腐蚀产物线扫描成分分析

Fig.8 EDS line scanning results of composition distributions of surface corrosion products of 625 alloy after exposure at 450 °C for 50 h in supercritical water containing  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{NaCl}$

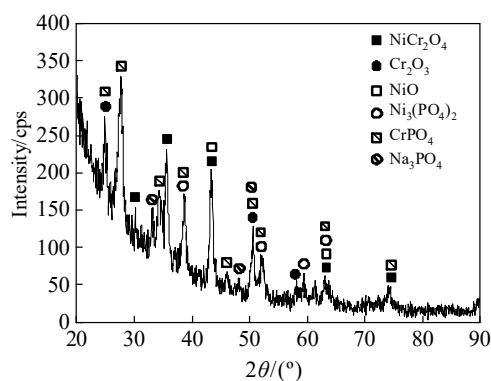


图 9 C-276 合金在 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液腐蚀 50 h 后的 XRD 图谱

Fig.9 XRD pattern of C-276 alloy after exposure at 450 °C for 50 h in supercritical water containing  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{NaCl}$

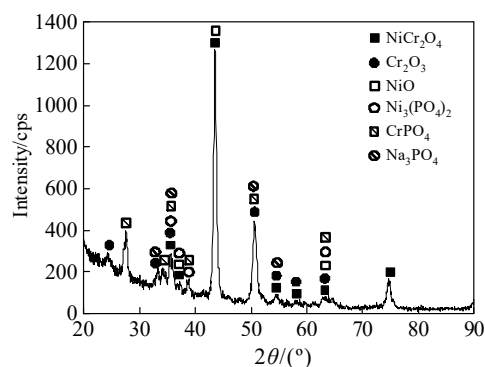


图 10 X-1#合金在 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液腐蚀 50 h 后的 XRD 图谱

Fig.10 XRD pattern of X-1# alloy after exposure at 450 °C for 50 h in supercritical water containing  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{NaCl}$

## 2.5 腐蚀层形貌、成分分析

为了研究合金在 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液腐蚀 50 和 500 h 后, 腐蚀层形貌和厚度

等变化, 选用胶木粉镶料将试样固定住, 并对腐蚀试样的截面进行砂纸打磨、金刚石研磨膏抛光, 最后采用 HITACHI S-3400N 扫描电镜观察截面形貌。

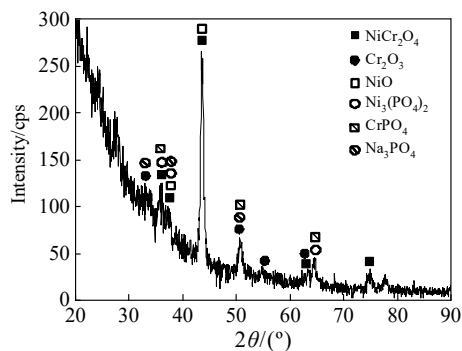


图 11 X-2#合金在 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液腐蚀 50 h 后的 XRD 图谱

Fig.11 XRD pattern of X-2# alloy after exposure at 450 °C for 50 h in supercritical water containing  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{NaCl}$

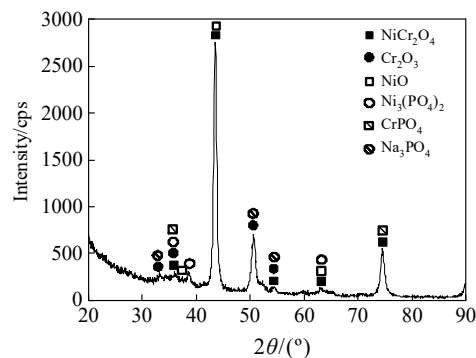


图 12 625 合金在 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液腐蚀 50 h 后的 XRD 图谱

Fig.12 XRD pattern of 625 alloy after exposure at 450 °C for 50 h in supercritical water containing  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{NaCl}$

图 13 是几种合金所有试样腐蚀 50 h 后腐蚀层形貌扫描照片。从图中看出, 几种合金经 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液腐蚀 50 h 后, 腐蚀层的厚度均很薄。因放大倍数较高, 能谱分析困难, 测试的成分数据差别较大, 这里不作详细讨论。

图 14 是几种合金所有试样腐蚀 500 h 后腐蚀层形貌扫描照片。从图中看出, 几种合金经 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液腐蚀 500 h 后, 腐蚀层的厚度明显增厚。从腐蚀层厚薄来判定合金的耐蚀性来说, X-1#合金抗腐蚀能力最好, X-2#合金次之, 二者都优于 625 合金, C-276 抗腐蚀性最差。

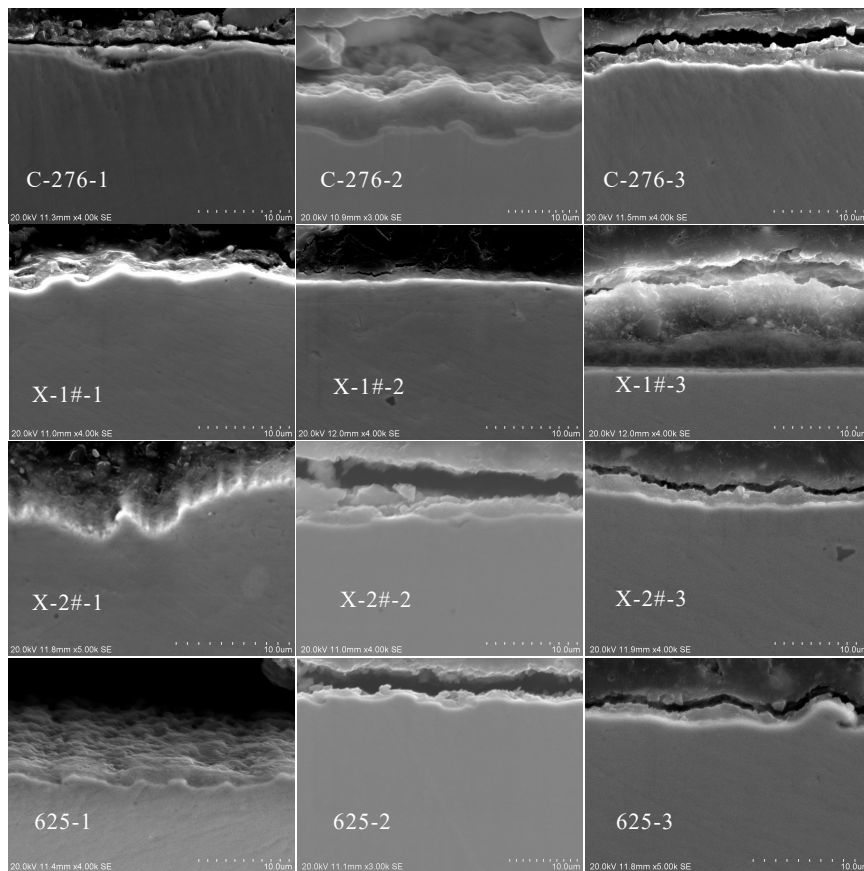


图 13 几种合金在 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液腐蚀 50 h 后腐蚀层形貌

Fig.13 Cross-section SEM images of several typical alloys after exposure at 450 °C for 50 h in supercritical water containing  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{NaCl}$

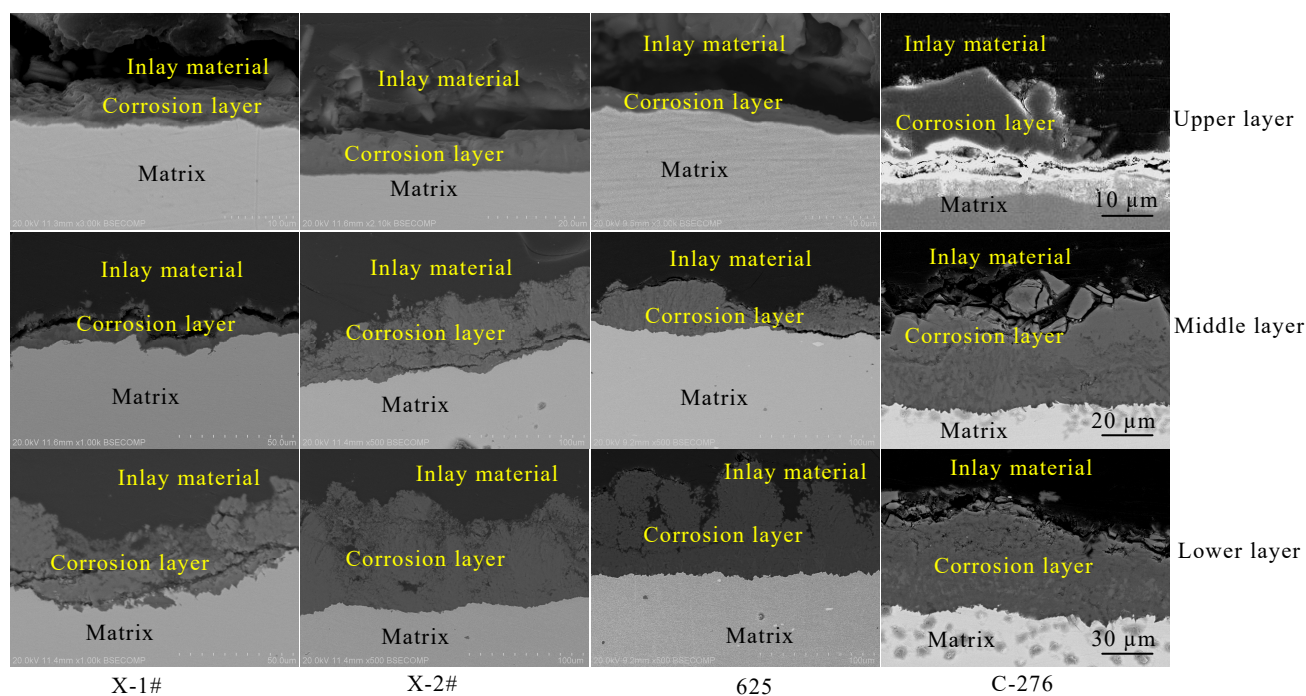


图 14 几种合金在 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液腐蚀 500 h 后腐蚀层形貌

Fig.14 Cross-section SEM images of several typical alloys after exposure at 450 °C for 500 h in supercritical water containing  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{NaCl}$

### 3 结 论

1) 几种合金在 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液中腐蚀 50 h 后, 合金腐蚀表面均含有短棒状、针状的腐蚀产物, 这些产物密集且较均匀地分布在合金的腐蚀表面。

2) 合金中, 密集分布的短棒状、针状腐蚀产物富含 P、O 元素, 并含较高 Ni、Cr 元素, 及一定量 Na、Fe、Mo 等元素。

3) 混合产物主要为  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CrPO}_4$  和  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  等。合金经 450 °C 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液腐蚀 50 h 后, 腐蚀层厚度较薄。腐蚀 500 h 后, 腐蚀层的厚度明显增厚。

4) 从腐蚀层厚薄来判定合金的耐蚀性来说, X-1#合金抗腐蚀能力最好, X-2#合金次之, 二者均优于 625 合金, C-276 抗腐蚀性最差。

#### 参考文献 References

- [1] Chen Z, Wang G W, Yin F J *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2015, 269(1): 343
- [2] Kritzer P. *The Journal of Supercritical Fluids*[J], 2004, 29: 1
- [3] Kritzer P, Dinjus E. *Chemical Engineering Journal*[J], 2001, 83: 207
- [4] Chang K H, Huang J H, Yan C B *et al. Progress in Nuclear Energy*[J], 2012, 57: 20
- [5] Tang Xingying, Wang Shuzhong, Qian Lili *et al. Chemical Engineering Research and Design*[J], 2015, 100: 530
- [6] Mitton D B, Orzalli J C, Latanision R M. *ACS Symposium Series*[J], 1995, 608: 327
- [7] Kim H J, Mitton D B, Latanision R M. *Corrosion Science*[J], 2010, 52: 801
- [8] Marrone P A, Hong G T. *Journal of Supercritical Fluids*[J], 2009, 51: 83
- [9] Tan L, Ren X, Sridharan K *et al. Corrosion Science*[J], 2008, 50: 3056
- [10] Sun M C, Wu X Q, Zhang Z E *et al. Journal of Supercritical Fluids*[J], 2008, 47: 309
- [11] Ma Yingche, Zhao Xiujuan, Gao Ming *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2011, 27: 841
- [12] Zhao Xia(赵霞), Zha Xiangdong(查向东), Liu Yang(刘扬) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2015, 51(2): 249
- [13] Lin Zitao, Ren Pengwei, Zhu Riguang *et al. Materials*[J], 2023, 16: 395
- [14] Su Yixiang(苏义祥), Liu Jiefang(刘解放), Zhang Zhijian(张志坚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(8): 2446



- [15] Kritzer P, Boukis N, Dinjus E. *Corrosion*[J], 2000, 56: 1093
- [16] Pérez-González F A, Garza-Montes-de Oca N F, Colás R. *Oxidation of Metals*[J], 2014, 82: 145
- [17] Zhu Zhongliang(朱忠亮), Ma Chenhao(马辰昊), Li Yuyang(李宇阳) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2021, 42(4): 655

## Corrosion Behavior of Several Alloys in Supercritical Water Oxidation Environment at 450 °C/23 MPa

Wang Linlin<sup>1</sup>, Hou Kunlei<sup>2</sup>, Zha Xiangdong<sup>2</sup>, Ou Meiqiong<sup>2</sup>, Ma Yingche<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** The corrosion behavior of four typical Ni-based corrosion-resistant alloys in supercritical aqueous solution containing Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and NaCl at 450 °C/23 MPa was studied by XRD, SEM, etc. The results show that after corrosion for 50 h, the surface of the alloys is covered by short rod-shaped and needle-shaped products mainly consisting of NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CrPO<sub>4</sub>, and Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. With prolonging the time, the thickness of the corrosion layers is increased and the corrosion resistance is ranked as X-1#>X-2#>625>C-276.

**Key words:** nickel-based alloy; supercritical water oxidation; corrosion behavior

---

Corresponding author: Wang Linlin, Assistant Professor, School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, E-mail: wangll@smm.neu.edu.cn