



防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



鎳基合金在含雜質氦氣環境下之高溫氧化行為研究 Oxidation Behavior of Nickel- Based Alloys in High-Temperature Helium Environments Containing Impurities

莊凡誼*¹、葉宗洸¹、王美雅²
F.Y. Chuang*¹, T. K. Yeh¹, M.Y. Wang²

中文摘要

第四代核反應器之一的超高溫氣冷式反應器(VHTR)，其設計以氦氣作為工作流體，爐心出口溫度達 700°C 至 950°C，且為了達到更高的發電效率(>50%)，最終目標為 1000°C 以上的操作溫度。在這樣的高溫環境下，冷卻劑中的微量雜質，或發生進氣事故中流入的氣體，都可能加速結構材料的腐蝕速率。被開發應用於飛機渦輪引擎元件的鎳基超合金，便因其在 700°C 以上高溫的熱阻抗性與抗腐蝕性，成為新型核電廠中間熱交換管(IHX)的候選結構材料。本研究選用以氧化鉻作為其防護層的 Inconel 625 與 Hastelloy C4，以及以氧化鋁作為保護層的 HR-224 三種鎳基超合金作為待測材料，探討其在 850 與 950°C 的氦氣環境下，不同濃度之氧氣水氣雜質所造成的氧化行為影響。而氧化測試的結果顯示，溫度的提高使三種合金的氧化速率均上升，Inconel 625 在 950°C 下表現出三合金中最大的單位質量變化。而在所有測試條件下 Inconel 625、Hastelloy C4 都在表面形成連續的氧化鉻層，其下則可見氧化鋁內氧化的出現。但僅有 Hastelloy C4，在特定氧化條件中被發現有孔洞出現於氧化層與基材界面處。而以形成氧化鋁作為保護層的 HR-224 合金，則隨著氧化條件的差異在表面出現氧化鉻、氧化矽等其他氧化物，氧化層剝落的情形也在水氣條件中更為嚴重。本研究亦會利用分析所得結果與相關文獻討論三種合金的氧化機制。

關鍵詞：高溫腐蝕；Inconel 625；Hastelloy C4；HR-224；HTGR。

Abstract

The Very-high-temperature Reactor (VHTR) is one of the Gen-IV reactors. Helium is used as the coolant of

收到日期：2017 年 07 月 30 日 修訂日期：2018 年 08 月 14 日 接受日期：2018 年 10 月 13 日

¹ 國立清華大學工程與系統科學系

¹ Dept. of Engineering and System Science, National Tsing Hua University

² 國立清華大學原子科學技術發展中心

² Nuclear Science and Technology Development Center, National Tsing Hua University

*聯絡作者：cfyina@hotmail.com.tw

a VHTR and the core outlet temperature can achieve 700-950°C, which might reach up to 1000°C for higher efficiency in the future. At such high temperature, the impurities from original coolant or a loss-of-coolant accident (LOCA) may have a significant impact on the performance of structural materials. As the promising candidate materials for Intermediate Heat Exchanger (IHX), chromia formers Inconel 625 and Hastelloy C4 alloys and alumina former HR-224 alloy should be tested in further studies to prove their corrosion resistant ability. In this research, three alloys were tested at 850°C and 950°C in helium environments with various concentrations of O₂ and H₂O. In general, the oxidation rates of all the alloys increased with the increasing temperature, and Inconel 625 alloy showed the highest mass gain among the alloys at 950°C. Continuous chromium oxide layer with internal alumina was formed on the surface of Inconel 625 and Hastelloy C4 alloys in all conditions, while the alumina scale spalled and other oxides could be found on the surface of HR-224 alloy under specific conditions. Further analyses and oxidation mechanisms of these alloys would be presented in this study.

Keywords: High temperature corrosion; Inconel 625; Hastelloy C4; HR-224; HTGR.

1. 前言

綜觀低碳能源在台的發展，太陽能和風力發電為目前較有潛力的再生能源，然而其仍受發電成本、效率、氣候與儲電裝置的限制，短期內無法作為基載電力的來源。核能發電方面則以高能量密度的鈾燃料進行核分裂產生能量，不會有溫室氣體的產生，燃料部份也具有體積小、運輸方便的優勢。又因燃料所佔發電成本的比例較低，發電的成本也較不易受到國際經濟情勢影響，使核能發電成為兼具低碳排、低成本、高效率的低碳能源。對於能源進口比例高達 98%的台灣，核能發電實為未來實現低碳願景、能源轉型的重要能源選擇。

而與現行的輕水式反應器相比，第四代核反應器先進的技術對其結構材料產生了相對的高要求，無論是更高的操作溫度，非水的環境，亦或是中子劑量的提升，加上核電廠 60 年的設計壽命都成為材料工程的一大挑戰^[1-2]。其中之一的超高溫反應器(Very-high-temperature Reactor, VHTR)設計來自 1970-1980 年代開發的高溫氣冷式反應器(High Temperature Gas-cooled Reactor, HTGR)，其使用氦氣作為冷卻劑並以陶瓷作為爐心材料，允許其操作溫度可高達 1000°C。但也因此與爐心連接之熱交換管其操作環境變得相當嚴苛，不僅在高溫下須保持一定的強度與抗腐蝕能力，為了表 1 合金之化學組成(wt%)。

維持足夠高的熱交換效率，組件的厚度也受到相當的限制。此外，雖其選用惰性氣體氦氣做為冷卻劑，然而在這樣的高溫環境下，冷卻劑中的微量雜質，或發生進氣事故中流入的氣體，都可能加速結構材料的腐蝕速率^[1,3]。故針對其候選材料氧化性質的研究是目前所必要進行的

2. 實驗方法

2.1 試片材料

Inconel 625 主要因 γ' 相之析出硬化，而具高強度與高韌性，從低溫至 1373K 均有優異之抗潛變及抗腐蝕能力。Hastelloy C4 成分中有較高之鉬含量，因而被認為會有較佳之機械性質。HR-224 有較其他兩合金更高的鋁含量(3.86wt%)，故其表面以生成連續的氧化鋁層作為保護層，氧化鋁有附著力強、生長緩慢等特性，且當溫度超過 1000°C，氧化鉻成為揮發性物質，氧化鋁層反而有更佳之抗腐蝕能力^[4-7]。此三種超合金被選為此研究之待測材料，其成分組成如表 1 所示。在進行腐蝕實驗前，合金被裁切成 2cm × 2cm × 0.1cm 的方形試片，並先由水砂紙將表面研磨至 1200 號數，再以丙酮清洗並以微量天平進行秤重(解析度為小數點下第五位)。秤量完畢後，每種合金均有兩片試片被置於陶瓷試片架上，一同被置入高溫爐管中進行高溫腐蝕測試。

表 1 合金之化學組成(wt%)

Table1 Chemical composition of alloys (wt%).

Alloy (wt%)	Ni	Fe	Cr	Al	Mo	Mn	Ti	C	Co	Cu	Si
Inconel 625	Bal	3.8	22.5	.14	8.9	.12	.23	.03	12.5	-	.21
Hastelloy C4	Bal	.3	15.7	-	15.5	.14	.1	.001	.1	.02	.03
HR-224	Bal	27.62	20.5	3.86	.21	.33	.35	.051	.38	-	.31

2.2 實驗設置

高溫動態腐蝕系統(圖 1)可做定條件之均勻腐蝕之實驗。測試腔體為三區爐管，前中後段各有一控溫系統，可使腔體內之溫度較為均勻。爐管為耐溫可達 1100°C 之石英管，故可用於高溫環境下之實驗。本實驗選定之氣氛條件分別為：100% 氮氣、5% 氧氣(混合 95% 氮氣)、10% 和 50% 相對溼度。各氣氛條件在 850°C 與 950°C 兩種溫度下進行均勻高溫腐蝕實驗，實驗持溫時間最長達 144 小時。在含氧條件中，高純度氮氣由氣瓶流出後，先經兩個水氧收集器去除雜質，後以氣體流量器控制其與氧氣混合，並以 345cc/min 之氣體流量流進腔體中。若為濕氣條件，則使 345cc/min 之氮氣另流經可控溫之濕氧儀，其以不同溫度改變飽和蒸氣壓來控制水氣濃度。而每次實驗完畢，皆以爐冷方式待溫度降至室溫才將試片取出。

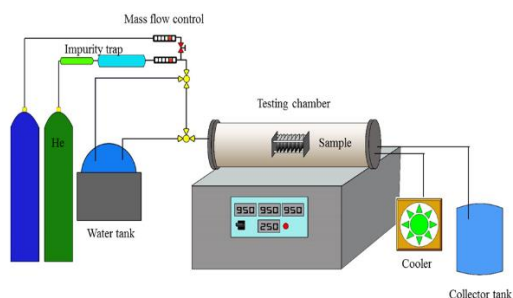


圖 1 模擬 VHTR 環境之動態測試系統示意圖。

Figure 1 Dynamical corrosion system.

2.3 試片分析

在高溫氧化實驗後，將使用微量天平再次秤量試片之質量變化，以得其氧化動力學，並利用

掃描式電子顯微鏡、能量散布能譜儀和低掠角薄膜繞射儀對試片表面和橫截面做分析。掃描式電子顯微鏡分析不同條件下氧化層的微結構。能量散射光譜則用以分析表面及橫截面氧化層的成份，並可與低掠角薄膜繞射儀之結果進行比對確認。最終得以比較此三種候選材料在超高溫反應器模擬環境中的劣化行為及其適用性。

3. 結果與討論

3.1 溫度對合金單位面積質量變化之影響

合金在高溫環境下，表面形成的固態氧化物將隨氧化時間的增長而持續增厚，增厚的氧化層意味著陰陽離子擴散路徑的增長，氧化速率便能因此降低。基於此機制，Wagner 方程式被提出，並認為合金的氧化動力學將遵循以下公式：

$$x^2 = 2kt$$

其中， x 為氧化物之單位質量變化， t 為氧化時間， k 則為反應的速率常數^[8]。此方程式中，氧化物之單位質量變化和氧化時間的平方成正比關係，故將成拋物線趨勢。而在本研究氧化實驗中，雖已使用高純度之氮氣，但在 850°C 與 950°C 高溫下，其中的微量雜質亦可造成合金氧化、氧化層增厚的情形，故仍嘗試以 Wagner 方程式分析 Inconel 625、Hastelloy C4、HR-224 三種合金在 850°C 與 950°C 純氮氣環境下之單位質量變化，如圖 2 所示。由於將橫軸定為根號時間，縱軸定為試片單位質量變化，所得結果之直線斜率即可視為反

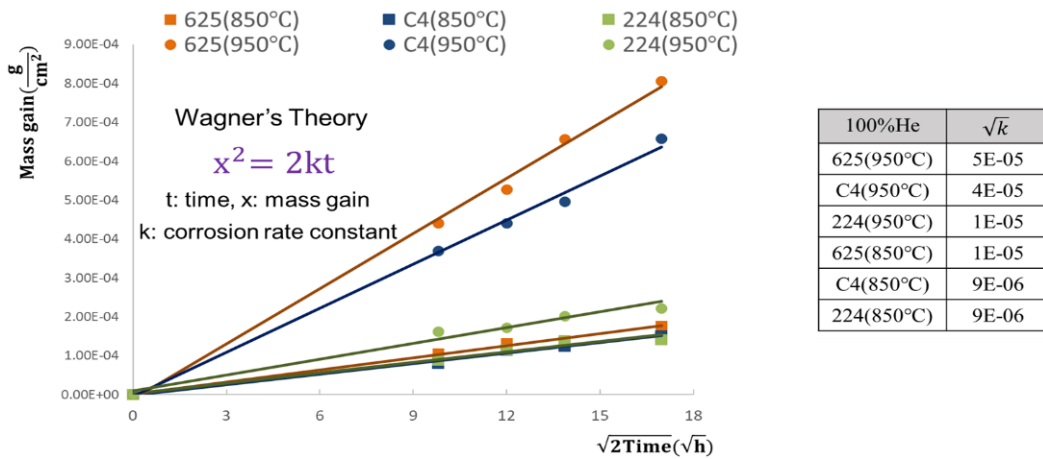


圖 2 Inconel 625、Hastelloy C4、HR-224 在 950°C 與 850°C 純氦氣環境下單位質量變化。
Figure 2 Mass changes of the alloys (Inconel 625, Hastelloy C4, and HR-224) at 950°C and 850°C.

應之速率常數 k 。從計算出的 k 值可以發現，溫度為主導氧化速率的重要因素。在 850°C 下，三種合金有相近的 k 值，即氧化速率未有巨大差異，然而隨著氧化溫度上升至 950°C，Inconel 625、Hastelloy C4 與 HR-224 的 k 值分別增加為 850°C 時的 25 倍、20 倍與 1.2 倍。Inconel 625 的氧化速率在高溫下大幅提高，HR-224 則僅受些微影響，故最終合金之單位質量變化由高至低依序為 Inconel 625、Hastelloy C4、HR-224，表現出氧化鋁保護層抗腐蝕能力強、生長緩慢等特性。

3.2 Inconel 625、Hastelloy C4 氧化層結構分析

由 Inconel 625 在 950°C (圖 3) 氧化後之試片截面圖可以發現，在所有的氧化條件下，Inconel 625 的合金表面均被氧化層所覆蓋，氧化層下方則可見內氧化物 (Internal oxidation zone) 的出現，若其深度過深則可能會對材料造成結構上的不良影響。而比較不同條件下的氧化物截面則可發現，除了氧化時間的增長，環境中水氣的出現也導致了內氧化範圍的擴大，其驗證水氣可向合金內部擴散造成氧化的機制。搭配試片表面與截面能量

散布能譜儀的結果(圖 4、圖 5)可知其元素分布，Inconel 625 在 950°C 純氦環境氧化 144 小時後，其在氧化層表面觀察到錳與鈦訊號增多的情形，可知錳鉻尖晶石氧化物與氧化鈦在氧化層上方生成，而合金內部的內氧化物則主要是由氧化鋁所構成，此結構可以合金的氧化機制來解釋。以動力學的角度來看，在合金氧化過程中，錳的擴散速度無論在晶格或晶界處均較鉻與其他離子高，

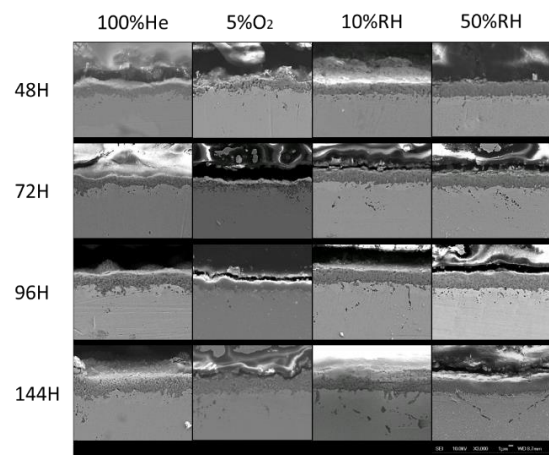


圖 3 Inconel 625 在 950°C 的不同氧化環境下經 48-144 小時氧化後之試片截面形貌 (3000X)。

Figure 3 SEM cross-section micrographs of oxidized Inconel 625 at 950 °C from 48-144 hours.

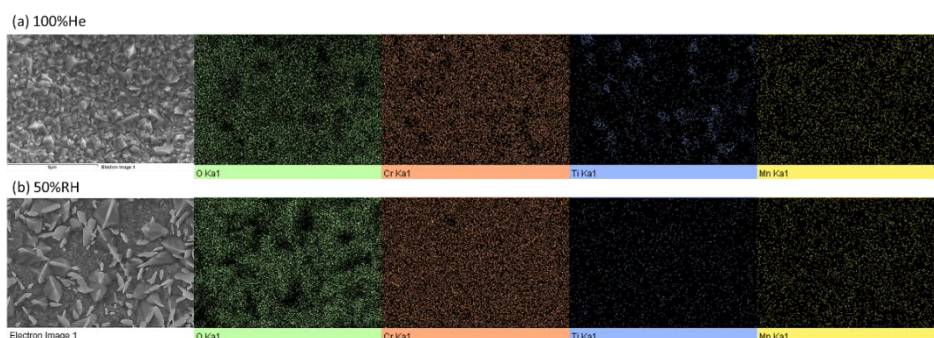


圖 4 Inconel 625 在 950°C 的(a)100%氦氣與(b)50%水氣經 144 小時氧化之表面 EDS 分析圖。
Figure 4 EDS analysis result of oxidized Inconel 625 in (a) 100% helium,(b) 50% humidity for 144 hours at 950 °C.

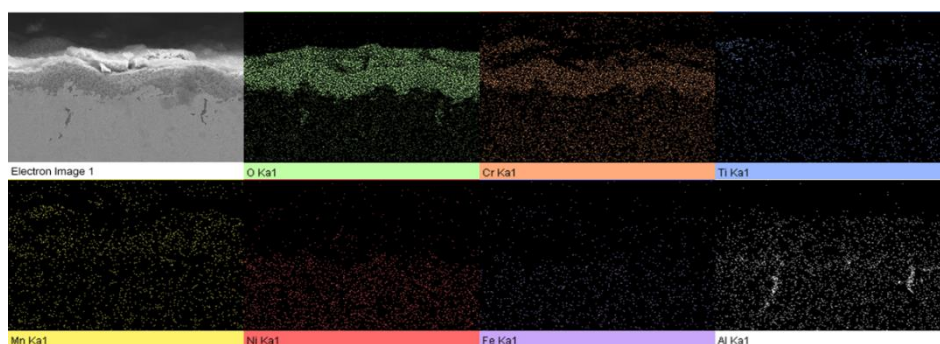


圖 5 Inconel 625 在 950°C 的 100%氦氣經 144 小時氧化之截面 EDS 分析圖。
Figure 5 EDS analysis result of oxidized Inconel 625 in 100% helium for 144 hours at 950 °C.

故可在氧化過程中快速擴散至氧化鎢表面^[9]，鎳鎢氧化物尖晶石與氧化鈦又在熱力學上較氧化鎢更為穩定，便可於氧化層最表面被觀察到。而內氧化的氧化鋁，其在熱力學上雖較氧化鎢穩定^[10]，但卻不若鎳離子在氧化鎢層中有較高的擴散速度，故以內氧化的形式出現在合金中。

而 Hastelloy C4 合金的截面圖(圖 6)與元素分析(圖 7、圖 8)也可見與 Inconel 625 氧化後類似的結構，氧化層最表面為鎳鎢尖晶石氧化物與少量氧化鈦，氧化鎢作為主要保護層，而氧化鋁則以內氧化形式出現於合金中。然而在 950°C 下 5%O₂ 的 Hastelloy C4 合金的截面中卻發現不一樣的結構，在氧化 72 小時之後，氧化鎢層與合金的界面處有孔洞(Void)的出現，且隨著氧化時間的增長，孔洞數量與面積也隨之成長。這些在氧化層下方

出現的孔洞結構，被認為可能是氧化層裂縫或剝落出現的起始點，因此也被視為保護層失效

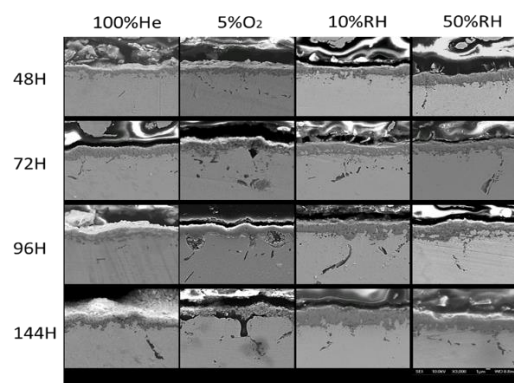


圖 6 Hastelloy C4 在 950°C 的不同氧化環境下經 48-144 小時氧化後之試片截面形貌 (3000X)。

Figure 6 SEM cross-section micrographs of oxidized Hastelloy C4 at 950 °C from 48-144 hours.

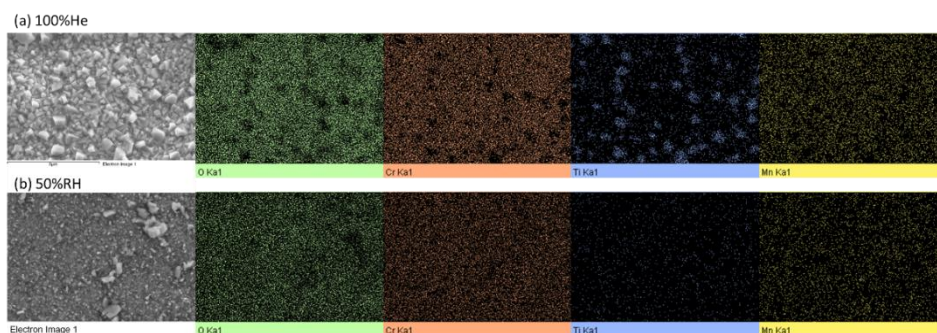


圖 7 Hastelloy C4 在 950°C 的(a)100%氦氣與(b)50%水氣經 144 小時氧化之表面 EDS 分析圖。
Figure 7 EDS analysis result of oxidized Hastelloy C4 in (a) 100% helium,(b) 50% humidity for 144 hours at 950 °C.

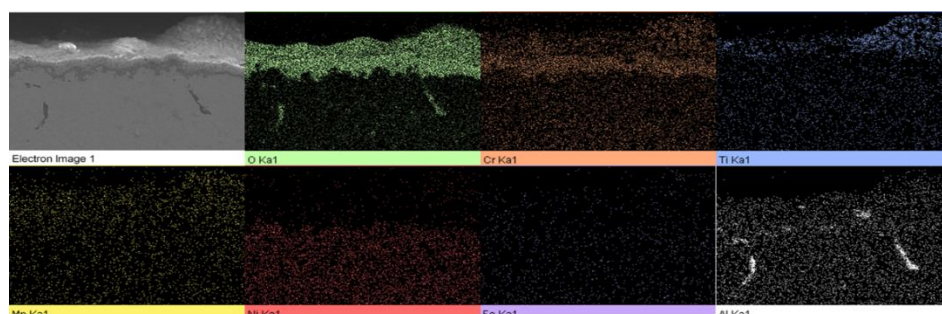


圖 8 Hastelloy C4 在 950°C 的 100%氦氣經 144 小時氧化之截面 EDS 分析圖。
Figure 8 EDS analysis result of oxidized Hastelloy C4 in 100% helium for 144 hours at 950 °C.

的前兆^[10]。故可推論 Hastelloy C4 合金在 5%O₂ 環境下可能不適合長期使用。

3.3 HR-224 氧化層結構分析

由 HR-224 之截面圖(圖 9)與 EDS 分析(圖 10-12)相對照下,可發現在純氦環境下,HR-224 表面形成了連續且緻密的氧化鋁保護層,相對於 Inconel 625 與 Hastelloy C4 表面的氧化鉻層,其不僅厚度較薄,也沒有氧化鉻在高溫下易揮發的問題。然而,當水氣雜質出現,HR-224 在 10%水氣條件下氧化 48 小時後,便可見明顯的塊狀氧化物生成。此時主要觀察到的,是以氧化鈦與氧化鉻組成的塊狀氧化物(圖 11)。此種氧化物的生成處在合金表面形成了雙層結構,外層是較厚的不連續鉻氧化物,其表面可觀察到氧化鈦的訊號,內層則是連續的氧化鋁層。而在此雙層結構下方,

則有較大面積的氧化鋁內氧化。而在氧化鋁層的其他區域也可見少許的氧化矽塊狀氧化物已在表面出現。

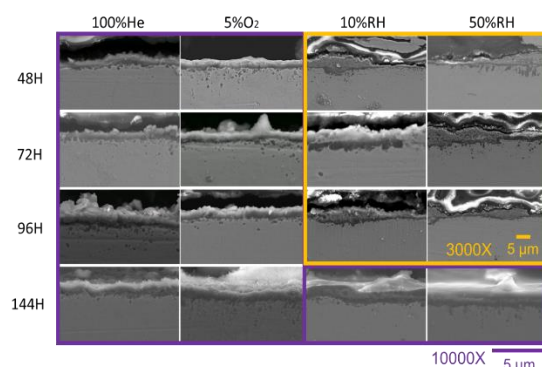


圖 9 HR-224 在 950°C 的不同氧化環境下經 48-144 小時氧化後之試片截面形貌。
Figure 9 SEM cross-section micrographs of oxidized HR-224 at 950 °C from 48-144 hours.

而隨著氧化時間增長，塊狀氧化矽的覆蓋範圍逐漸變大，在 144 小時的氧化後，幾乎所有的氧化鋁層均被覆蓋。從 50%水氣條件下之截面 EDS 分析(圖 12)可以發現，HR-224 的表面在 144 小時的氧化後，已成為由氧化矽、氧化鉻、氧化鋁所組成的三層結構。由結果可知，水氣的出現，對於 HR-224 氧化層的附著性與穩定性均有不良的影響，且可見其在 48 小時內即發生剝落的情形。故 HR-224 可能並不適合做為結構材料應用於高溫下的長時間含水氣環境。

4. 結論

本研究分析了 Inconel 625、Hastelloy C4 與 HR-224 三種材料在 850°C 與 950°C 四種氣體條件

中的氧化情形。根據氧化測試的結果，以及表面、截面的形貌與成分分析，我們可以得到以下結果：

1. 在 850°C 純氦氣下，三種合金之氧化速率差異不大，然而隨著氧化溫度上升至 950°C，Inconel 625、Hastelloy C4 與 HR-224 的氧化速率常數 k 分別增加為 850°C 時的 25 倍、20 倍與 1.2 倍，故最終合金之單位質量變化由高至低依序為 Inconel 625 大於 Hastelloy C4 大於 HR-224。
2. 在所有條件下，Inconel 625 及 Hastelloy C4 合金的表面均主要被氧化鉻與錳鉻氧化物所覆蓋，合金內部則出現少部分的氧化鋁內氧化。唯有 Hastelloy C4 在 950°C 下 5% 氧氣中氧化超過 72 小時後，在氧化層與基材界面處被觀

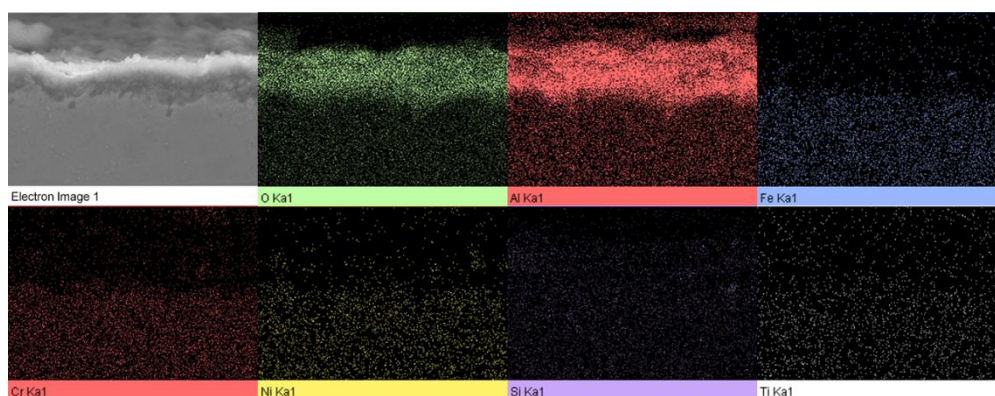


圖 10 HR-224 在 950°C 100%氦氣經 144 小時高溫氧化之截面 EDS 分析圖。
Figure 10 EDS analysis result of oxidized HR-224 in 100% helium for 144 hours at 950 °C.

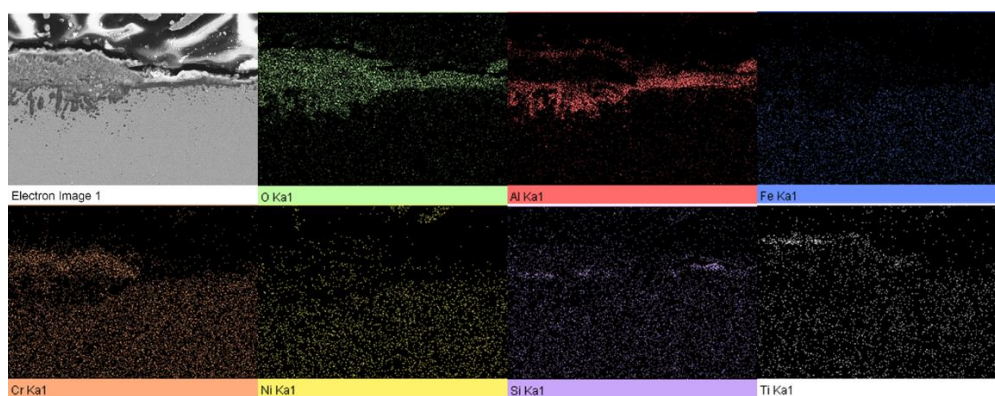


圖 11 HR-224 在 950°C 10%水氣經 48 小時高溫氧化之截面 EDS 分析圖。
Figure 11 EDS analysis result of oxidized HR-224 in 10% humidity for 48 hours at 950 °C.

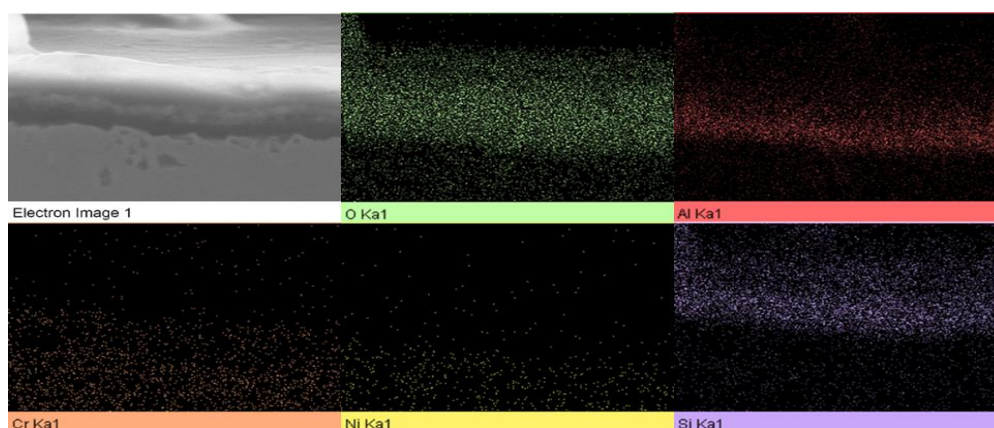


圖 12 HR-224 在 950°C 50% 水氣經 144 小時高溫氧化之截面 EDS 分析圖。
Figure 12 EDS analysis result of oxidized HR-224 in 50% humidity for 144 hours at 950 °C.

察到孔洞的出現，且隨著氧化時間再延長，其面積與數量亦隨之增加。

- HR-224 在純氮下直至氧化 144 小時都能維持氧化鋁保護層的連續性。然而在含水環境中，氧化鋁層劣化，不連續的鉻鈦氧化物與氧化矽出現於氧化鋁層上方，形成多層結構。

致謝

The authors (F.Y. Chuang, T. K. Yeh, M.Y. Wang) greatly appreciate the use of facility at CNMM of the National Tsing Hua University which is partly supported by the Atomic Energy Council, Republic of China (Taiwan) under the project accounting numbers AEC 104A0235EJ and AEC 105A3015EJ.

參考文獻

- The US DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum, A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems, retrieved from https://www.gen-4.org/gif/jcms/c_40473/a-technology-roadmap-for-generation-iv-nuclear-energy-systems
- Hoffelner, W, in: Materials for Nuclear Plants:

from Safe Design to Residual Life Assessments (Science & Business Media, New York, 2012.)

- Gen IV International Forum, GIF R&D Outlook for Generation IV Nuclear Energy Systems, retrieved from https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/002/43002386.pdf
- U. Heubner, in: Nickel Alloys (A CRC Press, New York, 2000.)
- “Studies on the Oxidation Behavior of Inconel 625 between 873 and 1523 K”, Kumar, Lalit, et al, Oxidation of Metals, 45(1996) pp.221-244.
- “The Influence of Molybdenum on the Degradation Resistance of Aluminized Iron-nickel-base Alloys in Sulphidizing Environments”, Green, S. W., F. H. Stott, and N. J. Wood, Materials at High Temperatures, 10 (1992) pp. 177-184.
- “High-temperature Oxidation Performance of a New Alumina-forming Ni-Fe-Cr-Al alloy in Flowing air”, Deodeshmukh, V. P., S. J. Matthews, and D. L. Klarstrom, International Journal of Hydrogen Energy, 36 (2011)

- pp.4580-4587.
- [8] “Theoretical Analysis of the Diffusion Processes Determining the Oxidation Rate of Alloys”, Wagner, C, Journal of the Electrochemical Society, 99 (1952) pp.369-380.
- [9] “High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals 2nd Edition”, Young, D. J, Elsevier, 1 (2016).
- [10] Barin, I., & Platzki, G., in: Thermochemical data of pure substances (Weinheim: VCH, New York, 1989) p.1117.