

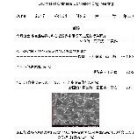


防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>

防蝕工程



10.6376/JCCE.201706\_31(2).0001

## 高熵合金與核能結構材料在超臨界水環境下之腐蝕行為研究 Corrosion Performance of High-entropy Alloy and Candidate Materials used in Supercritical Water Environments

林玄侃<sup>\*1</sup>、葉宗洸<sup>1</sup>、王美雅<sup>2</sup>

Hsuan-Kan Lin<sup>\*1</sup>, Tsung-Kuang Yeh<sup>1</sup>, Mei-Ya Wang<sup>2</sup>

### 中文摘要

隨著電力的增加，火力電廠廣泛的採用高效率與大容量的超超臨界設備。同時蒸氣循環的操作溫度提高，使用於超臨界環境下的材料必須要能提供抗腐蝕的能力，尤其是結構材料的部分。新材料的選擇與特性的比較變得尤其重要。對於超超臨界蒸氣發電機組，採用改善的含鉻 9-12%的麻田散鐵不鏽鋼以及沃斯田系不銹鋼。

本研究將進行適用材料的腐蝕行為研究，建立模擬高溫高壓超臨界水循環系統，可維持在 650°C 溫度與 25 MPa 壓力下，且可控制與監測水化學狀態。測試的材料包含高熵合金、麻田散鐵系不銹鋼-P92、沃斯田系不銹鋼-304H 與鎳基合金 Haynes 230，採用重量改變測試、U-bend 實驗、以及表面分析來進行抗腐蝕能力測試。從重量改變測試與截面分析顯示高熵合金以及 Haynes 230 有較好的抗腐蝕能力，304H 在實驗過程就有氧化層脫落現象，而 P92 的氧化物則具有雙層結構，外層為  $Fe_3O_4$ ，內層則為鐵鉻氧化物。

關鍵詞：超臨界燃煤電廠；高熵合金；應力腐蝕龜裂；U-bend。

### Abstract

With increasing the electrical generation, the high efficiency and large capacity of ultra-supercritical(USC) instruments are widely used in the world. As the temperature of the steam cycles increases, the candidate materials must provide sustained corrosion resistance in the supercritical water environments. Thus improved martensitic 9-12% chromium steels and austenitic steels were adopted in ultra-supercritical condition.

收到日期：2018 年 11 月 29 日

修訂日期：2019 年 01 月 02 日

接受日期：2019 年 03 月 31 日

<sup>1</sup> 國立清華大學工程與系統科學系

<sup>1</sup> Dept. of Engineering and System Science, National Tsing Hua University

<sup>2</sup> 國立清華大學原子技術發展中心

<sup>2</sup> Nuclear Science and Technology Development Center, National Tsing Hua University

\*聯絡作者：seanlin1191537@gmail.com

Some candidate materials will be investigated in an ultra-supercritical water environment in this study and an ultra-supercritical water recirculation loop system will be established. The system would sustain a temperature of 650 °C and a pressure of 25 MPa, and the water chemistry of the coolant in the loop system can be easily controlled and monitored.

Some materials will be selected for corrosion resistance in the ultra-supercritical water environment by U-bend, weight change, and ECP tests. The tested materials include the high entropy alloys, the nickel alloy - Haynes 230, the martensitic steels-T92, and the austenitic steels-304H, developing USC candidate material could be useful to operate at high temperature for a practical length of time without failure.

Keywords: Supercritical coal-fired power plant; High-entropy alloy; Stress corrosion cracking; U-bend.

## 1. 前言

火力發電主導著電力產業，即使在未來的電力需求上，燃煤電廠依然是全球電力最主要的來源。因老舊燃煤電廠的更新以及對環保要求更佳嚴格的情況下，新一代效率更高的燃煤電廠也因此而產生。燃煤電廠的全球平均發電效率，推估由現有的 38%左右 提升至 2035 年的 42%左右，更高效率的技術則意味著成本的增加，但效率更高的技術可以節省燃料的使用，讓每度電產生的二氧化碳排放及其他汙染廢氣較少，另外對於能源進口為主的國家，亦有助於減輕對進口的依賴。

先進材料的開發可以提升發電機組的規模，採用超臨界壓力發電機組以增加蒸氣溫度與效率，

但可操作的最高溫度受限於材料的使用，主要的關鍵在於如何避免劣化而延長使用壽命。第一代所採用的次臨界(Subcritical)蒸氣發電機組，主要是採用低合金 CMn 鋼與含 Mo 的肥粒鐵不鏽鋼。下一代採用的是超臨界(Supercritical)蒸氣發電機組 採用的材料則以低合金 CrMo 鋼與含鉻 9-12% 的麻田散鐵不鏽鋼。更新的技術則為超超臨界(Ultra-supercritical)蒸氣發電機組，採用改善的含鉻 9-12%的麻田散鐵不鏽鋼(例如 Grade 92 系列)，以及沃斯田系不鏽鋼(例如 HR3C 與 Sanicro 25)。如要發展更高的操作溫度，必將採用耐更高溫度的組件材料，如鎳基合金。表 1 為燃煤電廠每一代蒸氣循環所採用之條件。

表 1 燃煤電廠每一代蒸氣循環所採用的條件。

Table1 Conditions used in each generation of steam cycle in coal-fired power plants.

	Superheater temperature and pressure	Material in high temperature components	Efficiency, LHV (net), hard coal, %	Coal consumption, gCOAL/kWh
Subcritical	≤540°C and <22.1 MPa	Low alloy CMn and Mo ferretic steels	<35	≥380
SC	540–580°C and 22.1–25 MPa	Low alloy CrMo steels and 9–12% Cr martensitic steel	35-40	380-340
USC	580–620°C and 22–25 MPa	Improved 9–12% Cr martensitic steels and austenitic steels	40-45	340-320
AUSC	700–725°C and 22–25 MPa	Advanced 10–12% Cr steels and nickel alloys	45-52	320-290

其中所使用的高溫組件，其形狀與尺寸範圍很廣，如薄型過熱器管路至大型厚壁閥件，每個組件經由基材製作並使用銲材經由銲接而成。組件的成形方式包含壓製、鑄造或是鍛造，製作過程會影響材料的微結構，如過熱器暴露於近火側所發生的腐蝕或是蒸氣側的氧化，靜態負載與變動的溫度梯度都會導致潛變(creep)和疲勞損傷(fatigue damage)。這些高溫組件必須要能承受長達 40 年的應力與化學侵蝕的考驗，其性質必須具備更佳之耐高溫潛變能力、銲接性、抗火側腐蝕能力以及抗蒸氣側氧化能力。

換言之，超臨界或是超超臨界機組新技術的發展，都取決於材料的發展成功與否。經過幾十年的研究發展，大幅提升材料之高溫性能，使發電技術從次臨界走入超臨界，而且向超超臨界機組之目標邁進，預期效率可提高到 50% 以上。在美國、歐盟、俄羅斯、日本、中國和印度都有相關議題的材料研究持續進行。

為了了解在超臨界水環境下相關的材料腐蝕行為以及選擇可能適用的高熵合金 ( $Al_{0.2}Co_{1.5}Cr_1Fe_1Ni_{1.5}Ti_{0.3}$ ) 與結構材料(麻田散鐵系不銹鋼 P-92、鎳基合金 Haynes 230 與沃斯田系不銹鋼 304H)，本研究計劃針對火力電廠所採用超臨界壓力發電機組，建立設計製作測試適用於 650°C 以上溫度與 25 MPa 以上壓力的模擬高溫高壓超臨界水循環系統，進行適用材料的腐蝕行為研究，探討腐蝕表現及裂縫起始行為。

## 2. 實驗方法

### 2.1 超臨界水循環系統

本實驗室為模擬高溫高壓的超臨界純水環境，特別建置了此超臨界水循環系統。循環水採用兩階段離子交換濾心加以過濾純化，皆可獨立達到實驗所要求之水化學環境、溫度和壓力，以及線上監測水中的溶氧含量。高壓釜採用鎳基合金系

列的 Alloy 625 作為基材，製作可耐高溫 700 °C 以上，高壓 25 MPa 以上的腔體。循環管路部分主要以 316L 不銹鋼製作的管件及高壓閥件組裝而成，管路本身可耐壓達 4000psi，並且有一容量 15 公升的不銹鋼儲水槽。循環管路分為主循環迴路與次循環迴路，主循環迴路的水由儲水槽流出後經高壓幫浦、穩壓器、安全閥、熱交換管，然後進入高壓釜中流經試片，回流的水經熱交換管至交換器再至調壓閥，最後經淨水樹脂回到儲水槽，完成循環。

次循環迴路主要流經水質監測管路，並加裝送水幫浦與淨水樹脂，達到更佳循環純水水質(導電度小於 0.1 $\mu$ S/cm)，並可切換其水流方向，改變監測進水與出口水質。實驗的水化學條件為 8.3 ppm 溶氧濃度，利用 Parker 之氣體微調閥控制氧氣及氮氣的流通量以達到實驗所要求的溶氧值。圖 1 為高溫高壓動態超臨界水循環系統示意圖。

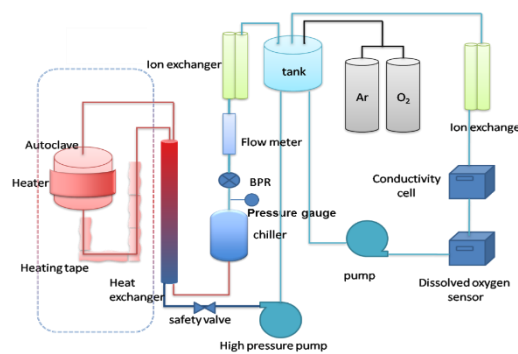


圖 1 高溫高壓超臨界水循環迴路系統示意圖。

Figure 1 Schematic diagram of high temperature and high pressure supercritical water circulation loop system.

### 2.2 試片前置處理

本研究試片材料為高熵合金 ( $Al_{0.2}Co_{1.5}Cr_1Fe_1Ni_{1.5}Ti_{0.3}$ )、麻田散鐵系不銹鋼 P-92、鎳基合金 Haynes 230 與沃斯田系不銹鋼 304H。實驗使用 2 cm × 2 cm × 2.5 mm 之正方形

平板試片並觀測之氧化增重與腐蝕表面情形，以及依照 ASTM G30-97 設計基準，由板材加工為  $80L \times 20W \times 2.5T$ mm 之平板試片，設計如下圖 2 其用於固定之孔洞直徑為 10mm，兩者距離 50mm 且以中心對稱，並以螺絲固定提供試片固定張應力。實驗進行之前，我們先將試片以碳化矽(SiC)砂紙研磨除去表面氧化層，研磨到 1200 號。

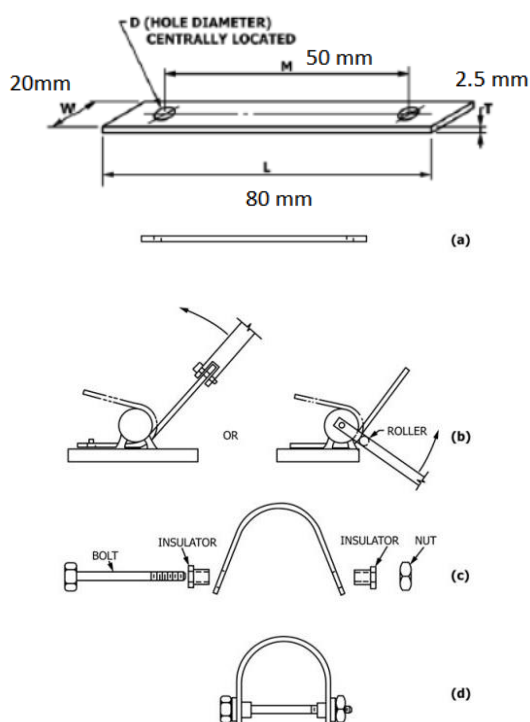


圖 2 U-bend test (a)試片大小與(b)示意圖。  
Figure 2 U-bend test (a) size of the test piece and (b) schematic.

### 2.3 試片重量變化量測實驗

本試驗測定在  $650^{\circ}\text{C}$  溫度與 25 MPa 壓力的模擬高溫高壓超臨界水循環系統作用下，試樣在測試前後的重量，求出材料的重量變化率。

### 2.4 U-bend 應力腐蝕試驗

此部分主要是一 U-bend test，將試片彎曲成一 U 型並固定於一夾具內，試片於夾具內的曲率為固定值，其 strain 約為 25%左右。將此夾具連

同試片置入鎳基合金高壓釜。之後並進行 SEM 觀察試片表面產生 crack 的分布情形及其裂縫深度。

### 2.5 表面分析

為了對實驗後的試片表面進行分析，我們使用日本 JOEL 公司所生產之 JSM-7610F 熱場發射電子顯微鏡對試片表面的顯微特性做觀測，並搭配能量散佈 X 光分析儀 (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDX) 進行成分分析。

## 3. 結果與討論

### 3.1 均勻腐蝕下試片重量變化量測紀錄

為了模擬超臨界水高氧化環境下對各部件材料腐蝕氧化的影響，本實驗將四種材料切割成  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 2.5\text{ mm}$  之正方形平板試片放入  $650^{\circ}\text{C}$ 、25Mpa 之超臨界水環境中，長達 1500hr，每 300hr 為一週期取出，並以五位數精密天秤進行重量變化之量測，其數據結果如下圖 3。得知鎳基合金 (Haynes 230) 和高熵合金 ( $\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Fe}_1\text{Ni}_{1.5}\text{Ti}_{0.3}$ ) 增重並不明顯，相反的麻田散鐵系不銹鋼 (P-92) 則是持續重量增加，且隨實驗時間越長增重幅度越來越小。但是沃斯田系不銹鋼 (304H) 就沒有固定趨勢，這源自於 304H 有很明顯氧化層剝落現象。

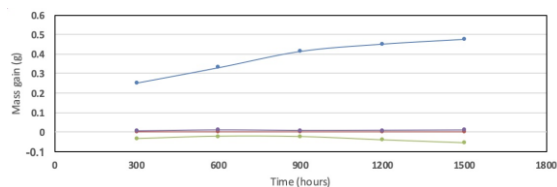


圖 3 三種測試材料之重量變化量測。  
Figure 3 The mass change of the three test materials.

### 3.2 時間對各材料腐蝕狀況之影響

為了瞭解時間對材料影響，將實驗時間設定為 300、600、900、1200、1500 小時，每 300 小時取出試片進行 SEM 表面分析與 EDS 成分分析，



觀察表面氧化層之形貌改變與之成分。由下圖 4，Haynes 230 經過 1500hr 在 SEM 觀察下發現有相對粗大的晶粒，經過 EDS 成分分析為 Fe，推測為剝落之氧化物聚集而成，其餘為氧化鉻且呈均勻狀態。P92 氧化層由 EDS 和拉曼光譜分析顯示主要為 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，且在 1200hr 出現 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生成，到

1500hr 明顯有剝落現象，如下圖 5 圖 6。而 304H 在一開始 300hr 就出現明顯氧化層剝落情況，最外層為 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，內層則為鐵鉻氧化物，如下圖 7。最後高熵合金—Al<sub>0.2</sub>Co<sub>1.5</sub>Cr<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>Ni<sub>1.5</sub>Ti<sub>0.3</sub> 經 1500hr 實驗後顯示均勻氧化層形貌，且無剝離現象，如下圖 8。

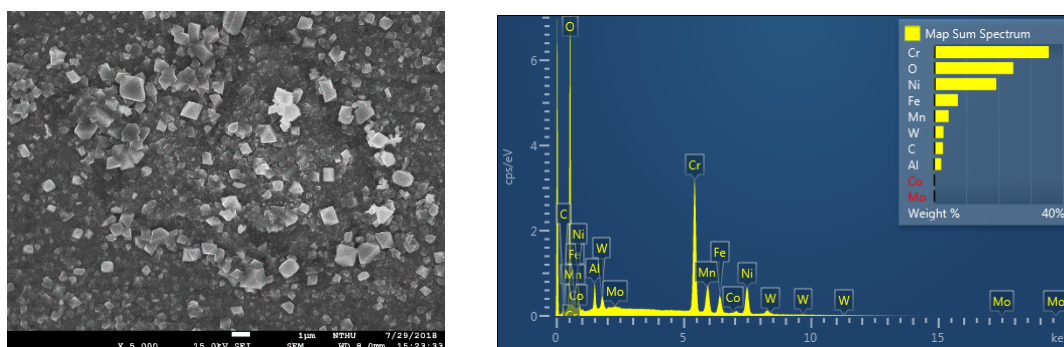


圖 4 鎳基合金(Haynes 23)試片於 1500 小時實驗後 SEM 觀察結果(5000X)與 EDS 成分分析。  
Figure 4 SEM image of the morphology and EDS results of the nickel based alloy (Haynes 23) after 1500hr.

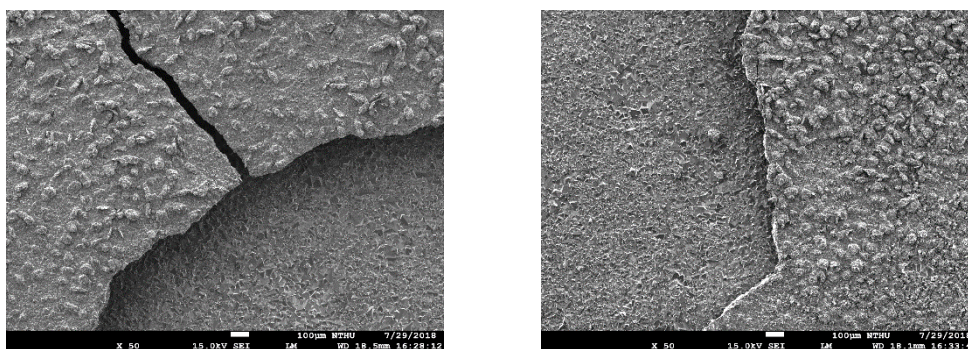


圖 5 麻田散鐵系不銹鋼試片(P92)於 1500 小時實驗後 SEM 觀察結果(50X)。  
Figure 5 SEM image of the morphology of the martensitic steels (P92) after 1500h.

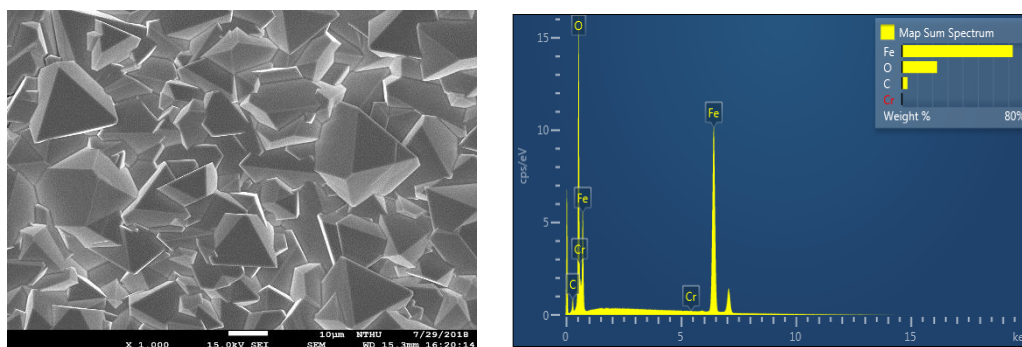


圖 6 麻田散鐵系不銹鋼試片(P92)於 1500 小時實驗後 SEM 觀察結果(1000X)與 EDS 成分分析。  
Figure 6 SEM image of the morphology and EDS results of the martensitic steels (P92) after 1500h.

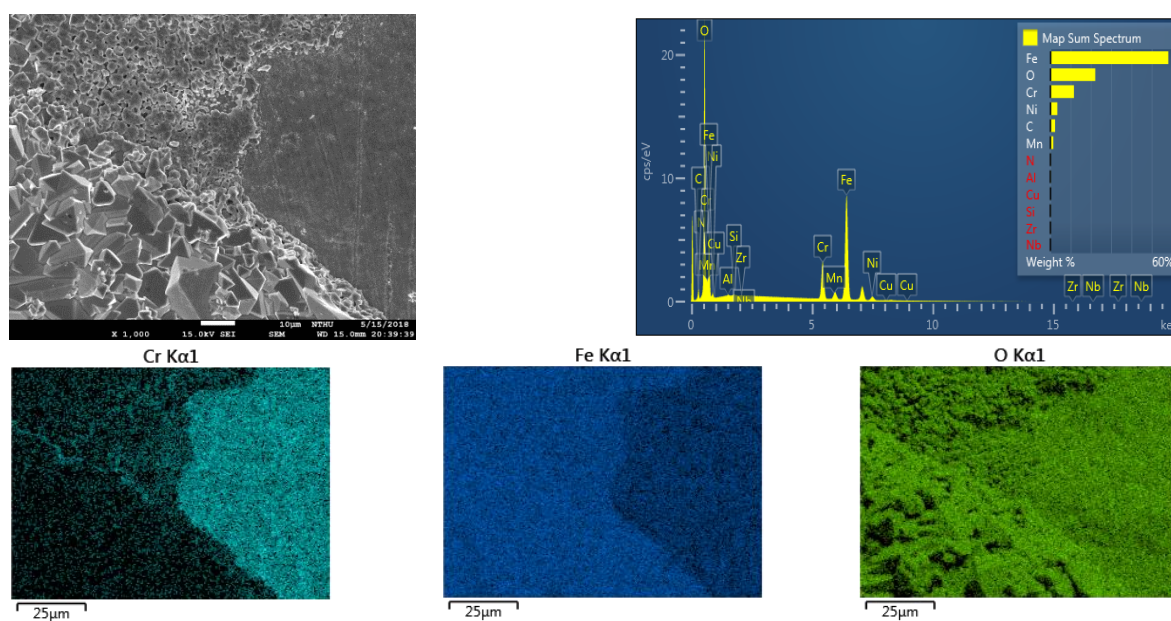


圖 7 沃斯田系不銹鋼試片(304H)於 300 小時實驗後 SEM 觀察結果(1000X)與 EDS 成分分析。  
Figure 7 SEM image of the morphology and EDS results of the austenitic steels (304H) after 300h.

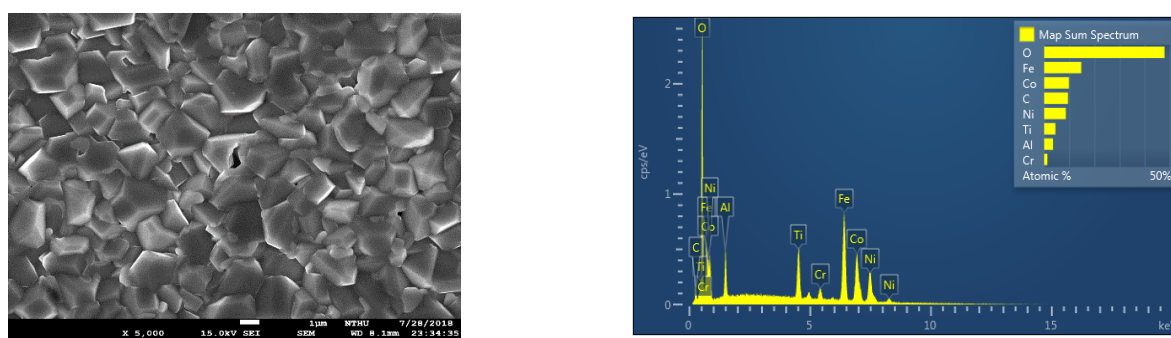


圖 8 高熵合金試片( $Al_{0.2}Co_{1.5}Cr_1Fe_1Ni_{1.5}Ti_{0.3}$ )於 1500 小時實驗後 SEM 觀察結果(5000X)與 EDS 成分分析。  
Figure 8 SEM image of the morphology and EDS results of the high entropy alloy( $Al_{0.2}Co_{1.5}Cr_1Fe_1Ni_{1.5}Ti_{0.3}$ ) after 1500h.

另外在 300、600、900 小時三個時段將 Haynes 230、P92 與 304H 三種材料試片切割下一小片，放入模具之中再倒入樹脂使其凝固，接下來用砂紙打磨掉表面部分使試片截面露出，再使用 SEM 觀察各氧化層的厚度與成分變化。Haynes 230 的氧化層非常薄，如下圖 9，幾乎無法分辨出機材與氧化層。P92 則有明顯多層結構，結合 SEM 與 EDS 分析推測內層為鐵鉻氧化物，表層則為氧化鐵，且隨實驗時間增長，內外層厚度皆增加，如下圖 10、圖 11。氧化物剝落最嚴重的 304H，從截面的 SEM 圖即可觀察到殘存的外層含鐵的氧化

物，與含鐵鉻元素的內層氧化物，厚度也隨實驗時間增加而增加，如下圖 12、圖 13。

### 3.3 時間對裂縫形貌與數目之影響

為了瞭解時間對材料應力腐蝕龜裂的影響，將實驗時間設定為 500、1000、1500 小時，每 300 小時取出試片進行 SEM 表面分析與 EDS 成分分析，確認裂縫的形貌及長度是否改變。因為超臨界水環境的高溶氧性質，腐蝕劇烈，試片表面會生成氧化層，而覆蓋在基材表面，使我們無法觀察到裂縫。



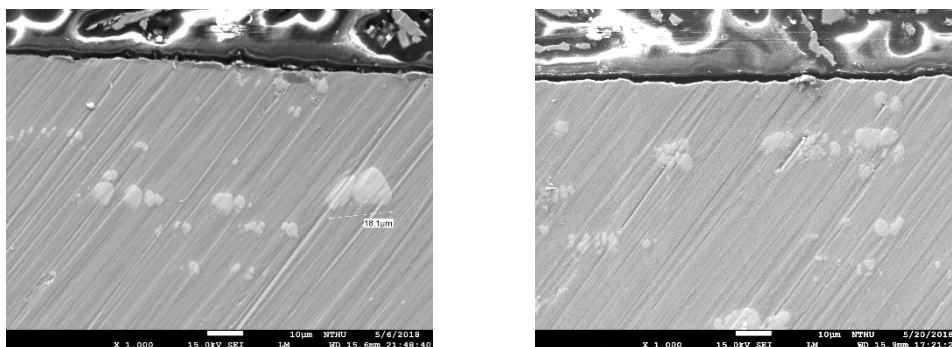


圖 9 鎳基合金(Haynes 23)試片截面於 600hr 和 900hr 實驗後 SEM 觀察結果(1000X)。  
Figure 9 SEM image of the morphology of the nickel based alloy (Haynes 23) cross-section sample after 600h and 900hr.

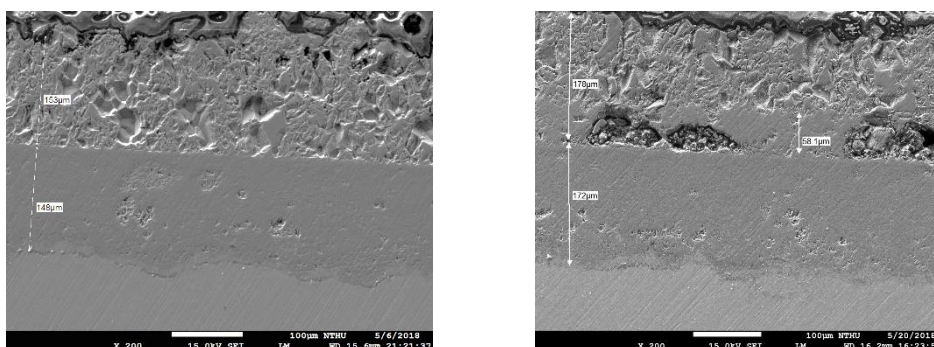


圖 10 麻田散鐵系不銹鋼(P92)試片截面於 600hr 和 900hr 實驗後 SEM 觀察結果(200X)。  
Figure 10 SEM image of the morphology of the martensitic steels (P92) cross-section sample after 600h and 900hr.

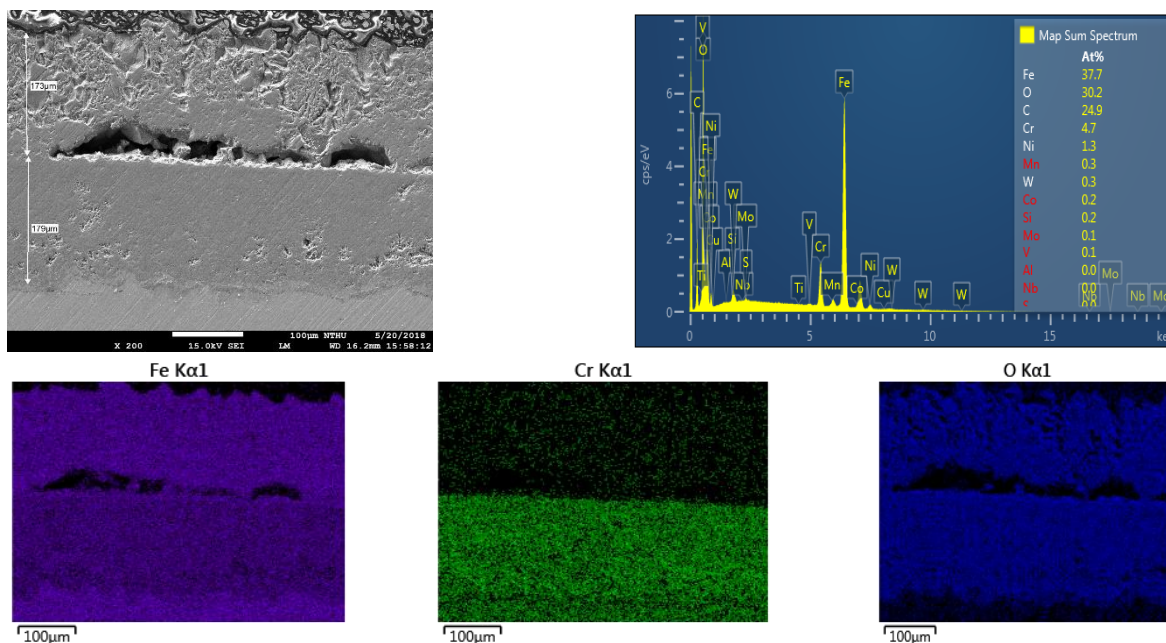


圖 11 麻田散鐵系不銹鋼(P92)試片截面於 900 小時實驗後 SEM 觀察結果(200X)與 EDS 成分分析。  
Figure 11 SEM image of the morphology and EDS results of the martensitic steels (P92) cross-section sample after 900h.

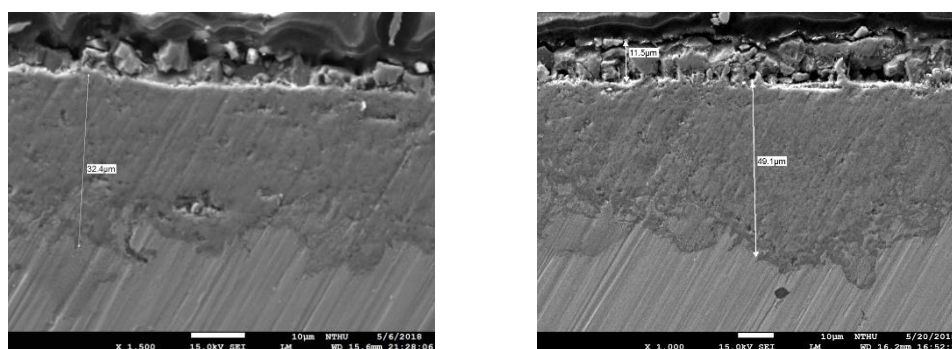


圖 12 沃斯田系不銹鋼(304H)試片截面於 600hr 和 900hr 實驗，SEM 觀察結果(X1500)。  
Figure 12 SEM image of the morphology of the austenitic steels (304H) cross-section sample after 600h and 900h.

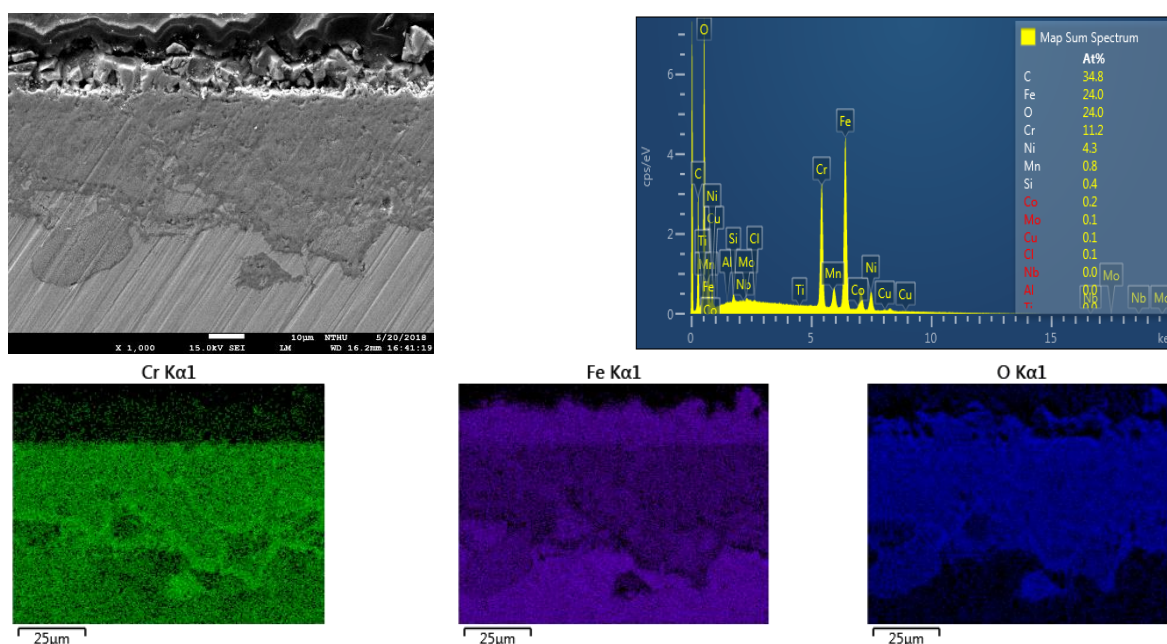


圖 13 沃斯田系不銹鋼(304H)試片截面於 900 小時實驗後 SEM 觀察結果(1000X)與 EDS 成分分析。  
Figure 13 SEM image of the morphology and EDS results of the austenitic steels (304H) cross-section sample after 900h.

#### 4. 結論

本實驗目的為研究耐高溫氧化腐蝕材料於超臨界水環境之均勻腐蝕與應力腐蝕龜裂，針對候選金屬 Haynes 230、P92、304H 和高熵合金於模擬環境的腐蝕狀況與裂縫形貌及長度進行分析，目前可得以下結論：

1. 在試片重量變化量測實驗，本實驗的候選材料中 Haynes 230 和高熵合金的腐蝕增重極小，

而 P92 則有持續增重，且隨時間趨於平滑，推測在實驗 1500hr 前氧化層有減緩腐蝕的趨勢。304H 因為有明顯氧化層剝落，無法明確指出其增趨勢。

2. 經過 SEM 表面圖像分析與 EDS 成分分析，在 Haynes 23 表面偵測到鐵、鉻與氧，推測為鐵鉻氧化物且較大之晶粒成分顯示為鐵，可能會剝落之氧化物沈積而來。



3. P92 表面氧化層經過拉曼測試為  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，P92 在經過 900hr 出現  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，且在 1500 出現剝落，而截面的 EDS 成分分析顯示內層氧化物含鐵與鉻金屬，P92 氧化物為多層結構外層為三氧化二鐵，內層為鐵鉻氧化物。
4. 304H 的氧化層在初期 300hr 就出現嚴重剝離，且從截面觀察與分析一樣內層為鐵鉻氧化物，外層則是剝落後殘存的氧化鐵。
5. 高熵合金腐蝕表面則只在表面偵測到鐵鈷鎳金屬與氧的訊號，且顆粒均勻，表現出眾的抗氧化能力。

## 參考文獻

- [1] ASTM G30-97: Standard Practice for Making and Using U-Bend Stress-Corrosion Test Specimens, 2016.
- [2] “The characteristic of oxide scales on T91 tube after long-term service in an ultra-supercritical coal power plant”, Xiangyu Zhong, Xinqiang Wu, and En-Hou Han, The Journal of Supercritical Fluids, 72 (2012) pp.68-77.