

高温气冷堆非纯氦气环境下高温合金碳迁移的化学动力学研究

郑 伟, 李昊翔, 银华强, 何学东, 王秋豪, 马 涛

Study on Chemical Kinetics of Carbon Migration in Superalloys in the Non-Pure Helium Environment in High Temperature Gas Cooled Reactors

Zheng Wei, Li Haoxiang, Yin Huaqiang, He Xuedong, Wang Qiuhaohao, and Ma Tao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13832/j.jnpe.2021.05.0226>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高温气冷堆二回路加药系统工艺优化及自动控制方法研究

Research on Automatic Control Method and Process Optimization for Second Circuit Dosing System of High Temperature Gas-Cooled Reactor

核动力工程. 2018, 39(6): 69-73

高温气冷堆反应堆厂房外墙及蒸发器舱室抗飞机撞击数值分析

Numerical Analysis of Aircraft Impact on Wall of High Temperature Gas-Cooled Reactor Building and Evaporator Cavity

核动力工程. 2021, 42(4): 259-264

316LN不锈钢在高温高压水环境下的腐蚀疲劳行为研究

Investigation on Corrosion Fatigue Behavior of 316LN SS under High Temperature Water Environment

核动力工程. 2020, 41(1): 37-42

高温气冷堆新燃料元件运输容器临界安全分析

Criticality Safety Calculation and Analysis of Fresh Fuel Element Transport Containers for High Temperature Gas-Cooled Reactor

核动力工程. 2019, 40(6): 64-71

高温气冷堆二回路水质控制方法研究

Research on Controlling Method of Secondary Circuit Water Quality of High Temperature Gas Cooled Reactor

核动力工程. 2018, 39(5): 106-110

高温气冷堆蓄电池组地震易损性研究

Fragility Research for Storage Batteries of High Temperature Gas-Cooled Reactor

核动力工程. 2020, 41(4): 105-110



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

文章编号: 0258-0926(2021)05-0226-06; doi:10.13832/j.jnpe.2021.05.0226

高温气冷堆非纯氦气环境下高温合金碳迁移的化学动力学研究

郑伟, 李昊翔, 银华强*, 何学东, 王秋豪, 马涛

清华大学核能与新能源技术研究院, 北京, 100084

摘要: 高温气冷堆 (HTGR) 一回路冷却剂中的低含量杂质在 HTGR 超高温运行时会对堆内高温合金产生严重的腐蚀。其中高温合金与非纯氦气之间的碳迁移对于材料性能影响很大。本文探究了高温合金在非纯氦气环境中碳迁移的化学动力学原理, 并基于此获得了判断材料脱碳和渗碳的理论判据。根据化学热力学和化学动力学原理, 对非纯氦气环境的氧分压和碳活度进行了计算, 指明 CH_4 与 H_2O 的分压比值较高时可能导致合金严重渗碳。在此基础上介绍了一种应用广泛的碳迁移模型——“铬的稳定相图”, 分析了铬活度计算方法并归纳出取值建议。本文根据铬的稳定相图计算得到了清华大学设计的 10 MW 高温气冷堆 (HTR-10) 的实际运行工况下的腐蚀行为。

关键词: 高温气冷堆 (HTGR); 高温合金; 腐蚀; 脱碳; 渗碳

中图分类号: TL341 **文献标志码:** A

Study on Chemical Kinetics of Carbon Migration in Superalloys in the Non-Pure Helium Environment in High Temperature Gas Cooled Reactors

Zheng Wei, Li Haoxiang, Yin Huaqiang*, He Xuedong, Wang Qiuhaohao, Ma Tao

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing, 100084, China

Abstract: The primary coolant in the high temperature gas cooled reactor (HTGR) contains impurities of low content, which will cause serious corrosion of the superalloys in the HTGR operating at the ultra-high temperature. In particular, the carbon migration between the superalloys and non-pure helium has a great influence on the material performance. This study explores the chemical kinetics principle of the carbon migration in the non-pure helium environment, from which the theoretical criteria for material decarburization and carburization are gained. Also, according to the chemical thermodynamics and kinetics principles, this study calculates the oxygen partial pressure and carbon activity in the non-pure helium environment, and indicates that a high partial pressure ratio of CH_4 to H_2O may lead to serious carburization of the alloys. On this basis, this study presents a widely used carbon migration model, “chromium stable phase diagram”, analyzes the chromium activity calculation method, and summarizes the recommended values. Finally, the corrosion behavior of the 10 MW HTGR (HTR-10) designed by Tsinghua University under the actual operating conditions is obtained by calculation based on the chromium stable phase diagram.

Key words: HTGR, Superalloys, Corrosion, Decarburization, Carburization

收稿日期: 2020-08-26; 修回日期: 2021-02-26

基金项目: 国家自然科学基金 (11875176); 国家重大科技专项经费项目 (ZX069)

作者简介: 郑伟 (1997—), 男, 在读博士研究生, 现从事高温堆内杂质腐蚀研究, E-mail: zhengw19@mails.tsinghua.edu.cn

*通讯作者: 银华强, E-mail: yinhuaqiang@tsinghua.edu.cn

0 引言

高温气冷堆 (HTGR) 是一种用较高富集度铀的包覆颗粒作核燃料、石墨作中子慢化剂、氦气作为冷却剂的先进热堆, 其反应堆冷却剂的出口温度可达到 750~950℃。英国的“龙堆”^[1]、德国的 AVR^[2]、PNP 高温堆项目^[3] 以及日本的 HTTR^[4] 都曾达到 750~950℃ 的冷却剂温度, 同时也开展过一系列的超高温实验。国内的项目为清华大学设计的 10 MW 高温气冷堆 (HTR-10) 和高温堆示范工程 (HTR-PM), 其正常运行温度为 750℃。由于该堆的出口高温在制氢等方面有重要价值, 因此有必要进行超高温运行研究。然而, 由于引入的氦气 (He) 不纯、堆内发生的物理/化学反应以及气体可能泄漏等情况, He 中含有 ppm (1ppm=10⁻⁶) 量级的 H₂、H₂O、CH₄、CO、N₂ 和 CO₂ 杂质。这些杂质主要是由堆芯的石墨组件和高温同轴导管内的绝热材料等释放的^[5]。国外已经开展了很多对于 HTGR 内杂质腐蚀的研究, 但国内的相关研究还较少。

本文研究了 HTGR 内脱碳/渗碳腐蚀的机理。从化学动力学原理上推导了给定气体的碳活度和氧分压, 讨论了铬稳定相图, 确定了合金腐蚀行为的预测方法。

1 高温合金与氦气杂质的迁移动力学

1.1 氦气中碳的物理化学迁移

HTR-10 使用了近 60 t 石墨和 27000 个燃料元件; HTR-PM 各模块燃料元件约 42 万个^[6-7]。石墨构件在堆运行时会出现无法避免的磨损等情况, 因此会产生大量含碳粉尘。He 流动会导致粉尘在一回路内发生物理迁移。同时, 堆内的高温环境还会引发一系列化学反应, 这是 He 中含碳杂质产生的重要原因。

1.2 氦气中碳活度和氧分压的推导

由于 HTGR 主回路中 CO₂ 杂质的相对含量和生成量都很少, 并且高温合金不易形成稳定氮化物, 所以可以忽略 CO₂ 和 N₂ 的影响。高温合金的腐蚀行为主要是氧化、脱碳以及渗碳, 所以要考虑合金与气体中的碳、氧迁移动力学^[8-9]。

甲烷 (CH₄) 通过高温下自身的分解反应 (CH₄ ⇌ [C] + 2H₂, [C] 表示在金属表面生成的碳) 将碳迁移到金属表面。

根据化学动力学, 反应的速率和正、逆反应常数存在关系。对于上面的分解反应, 令其分解反应速率为 V₁, 其计算公式为:

$$V_1 = k_1 P_{\text{CH}_4} - k'_1 a_{\text{C,S}} P_{\text{H}_2}^2 \quad (1)$$

式中, a_{C,S} 为金属表面的碳活度; k₁ 和 k'₁ 分别为正反应和逆反应的反应常数; P_{CH₄} 和 P_{H₂} 分别为气体中 CH₄ 和 H₂ 的分压值。令甲烷分解反应的平衡常数为 K₁, 则有 K₁ = k₁/k'₁, 根据平衡常数定义得:

$$K_1 = \left(a_{\text{C,S}} P_{\text{H}_2}^2 \right) / P_{\text{CH}_4,\text{S}} \quad (2)$$

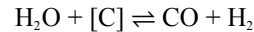
代入式 (1) 中, 则有:

$$V_1 = k_1 (P_{\text{CH}_4} - P_{\text{CH}_4,\text{S}}) \quad (3)$$

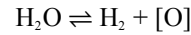
式中, P_{CH₄,S} 为 H₂ 和 [C] 在平衡时金属表面生成的 CH₄ 分压值。但高温下金属表面的 CH₄ 生成量极小 (~10⁻⁷ ppm)^[8], 故应有: P_{CH₄,S} ≪ P_{CH₄}, 从而可以得到 CH₄ 分解生成 [C] 的 V₁ 为:

$$V_1 = k_1 P_{\text{CH}_4} \quad (4)$$

此时, 气体中的 H₂O 将与 [C] (之前 CH₄ 分解时在金属表面生成的碳) 发生如下反应:



由于反应速率与平衡常数相关联时要求正、逆反应均为基元反应, 所以为了讨论上面反应的速率, 需要先将该反应拆为 2 个基元反应:



对于高温 Ni-Fe-Cr 基合金, CO 生成反应的动力学过程比 H₂O 和 CH₄ 的分解反应都更快, 故该反应总是接近平衡的, 因此 H₂O 与 [C] 反应的速率将由 H₂O 的分解反应来确定。计算公式分别为:

$$V_2 = k_{2a} P_{\text{H}_2\text{O}} - k'_{2a} P_{\text{H}_2} \sqrt{P_{\text{O}_2,\text{S}}} \quad (5)$$

$$a_{\text{C,S}} = \left(P_{\text{CO}} / \sqrt{P_{\text{O}_2,\text{S}}} \right) / K_{2b} \quad (6)$$

式中, P_{H₂O} 为气体中 H₂O 分压; P_{CO} 为气体中 CO 分压; P_{O₂,S} 为金属表面的气体氧分压; k_{2a} 和 k'_{2a} 分别为 H₂O 分解的正反应和逆反应的反应常数; K_{2b} 为 CO 生成反应的平衡常数。

根据式 (5) 和式 (6) 可得:

$$V_2 = k_{2a} P_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 - \frac{1}{K_{2b}} \frac{k'_{2a} P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}}}{k_{2a} P_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{C,S}}} \right) \quad (7)$$

又知 k_{2a}/k'_{2a} = K_{2a}, 且对于基元反应有 K_{2a}K_{2b} = K₂ (K₂ 为 H₂O 与 [C] 反应的平衡常数), 其计算公式为:

$$K_2 = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{C},2}} \quad (8)$$

式中, $a_{\text{C},2}$ 为 H_2O 与 $[\text{C}]$ 反应时的碳活度, 将 K_2 代入式 (7) 可转化为:

$$V_2 = k_{2a} P_{\text{H}_2\text{O}} (1 - a_{\text{C},2}/a_{\text{C},S}) \quad (9)$$

由式 (4) 和式 (9) 可获得气体和金属表面之间的碳总迁移速度 (V_{tot}) 为:

$$V_{\text{tot}} = k_1 P_{\text{CH}_4} - k_{2a} P_{\text{H}_2\text{O}} (1 - a_{\text{C},2}/a_{\text{C},S}) \quad (10)$$

达到稳定状态时 $V_{\text{tot}} = 0$ 。此时, $a_{\text{C},S}$ 将等于气体中的碳活度 ($a_{\text{C, gas}}$), 即为:

$$a_{\text{C, gas}} = a_{\text{C},2} \left(1 - \frac{k_1 P_{\text{CH}_4}}{k_{2a} P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{-1} \quad (11)$$

类比得到气体中的氧分压 ($P_{\text{O}_2, \text{gas}}$) 计算式为:

$$\sqrt{P_{\text{O}_2, \text{gas}}} = \sqrt{P_{\text{O}_2, 2}} \left(1 - \frac{k_1 P_{\text{CH}_4}}{k_{2a} P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (12)$$

式中, $P_{\text{O}_2, 2}$ 为 H_2O 发生分解反应时的氧分压。

由于在合金表面形成了腐蚀产物, 因此速率常数 k_1 和 k_{2a} 难以确认。据实验分析, k_1/k_{2a} 的值被确定约为 1/100 或更小。如图 1 所示, 当 CH_4 与 H_2O 的分压比值增加到接近 100/1 时, 碳活度 (a_{C}) 会急剧增加。此时 a_{C} 为 1, 可能导致合金严重渗碳。当 k_1/k_{2a} 值较小时, 则无需考虑 CH_4 的影响。此时先通过 H_2O 的分解反应获得氧分压 (P_{O_2}), 其对数形式为:

$$1/2 \lg P_{\text{O}_2} = \lg K_{2a} + \lg P_{\text{H}_2\text{O}} - \lg P_{\text{H}_2} \quad (13)$$

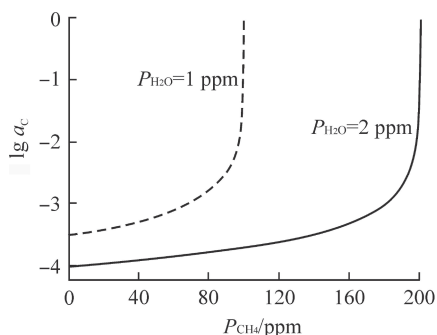


图 1 甲烷对碳活度的影响

Fig. 1 Effect of Methane on Carbon Activity

根据文献 [10], 可以得出上式中 K_{2a} 的对数形式为:

$$\lg K_{2a} = -12735.5/T + 2.8 \quad (14)$$

故当温度确定时, 可以求出对应的 P_{O_2} , 其与 a_{C} 的关系式为:

$$\lg a_{\text{C}} = \lg K + \lg P_{\text{CO}} - 1/2 \lg P_{\text{O}_2} \quad (15)$$

K 与吉布斯自由能变化值 (ΔG) 关系为:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (16)$$

式中, R 为气体常数 [取值 8.3145 J/(mol · K)]; T 为温度, K。该反应的 ΔG 可用下式计算:

$$\Delta G = (26700 + 20.95T) \times 4.186 \quad (17)$$

当 P_{CO} 给定时, 式 (15) 可以表达 P_{O_2} 和 a_{C} 在对数形式下的线性关系。故由式 (13) ~ 式 (17) 可以推导出给定气体的 P_{O_2} 和 a_{C} 。

1.3 含氧化膜的合金渗碳与脱碳的判据

根据碳迁移原理, 驱动碳迁移的动力是碳的化学势梯度或活度梯度^[11]。合金和气体中碳化学势表示为: $\mu_{\text{C}} = \mu_{\text{C}}^0 + RT \ln a_{\text{C}}$ (μ_{C}^0 为纯碳化学势)。根据化学热力学, 发生碳迁移的驱动力为:

$$\Delta \mu_{\text{C}} = \mu_{\text{C, gas}} - \mu_{\text{C, A}} = RT \ln [a_{\text{C, gas}}/a_{\text{C, A}}] \quad (18)$$

式中, $\mu_{\text{C, gas}}$ 和 $\mu_{\text{C, A}}$ 分别为气体与合金中碳化学势; $a_{\text{C, A}}$ 为合金中碳活度。

当 $\Delta \mu_{\text{C}} > 0$, 则合金发生渗碳; 当 $\Delta \mu_{\text{C}} < 0$, 则合金发生脱碳。因此, 将合金表面的气体碳活度与合金内部碳活度比较, 从而判定渗碳或脱碳。

然而合金表面还形成了氧化层。气体通过扩散透过氧化层裂缝而到达合金表面。在这一过程中, 气体的 P_{O_2} 和 a_{C} 均会发生变化。假设气体通过氧化层时始终与层内氧分压保持一致, 且在氧化层/合金界面达到氧化物分解压强值。由于 CO 在氧化层中几乎不发生溶解行为, 所以假定气体的 CO 浓度不变。根据该规律计算界面处的 a_{C} 作为新的气体碳活度值。

如图 2 所示, A 点代表气体真实值。随着气体扩散进氧化层裂缝, 则氧分压沿 CO 等压线开始减小, 直到降低到合金氧化层的分解压力。此时对应的碳活度再与合金内部 a_{C} 相比较, 从而判定合金在气体组分中发生脱碳或渗碳。

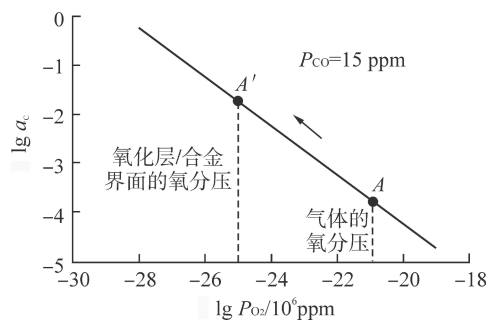


图 2 碳活度和氧分压在氧化层中的变化

Fig. 2 Changes in Carbon Activity and Oxygen Partial Pressure in the Oxide Layer

2 Cr 的稳定相图的腐蚀分析

2.1 Cr 的稳定相图的简介

高温堆的蒸汽发生器中大多采用镍（铁）基合金，都有着较高的 Cr 含量（其质量分数约为 20%）。其中常用的高温合金包括：Inconel 617、Nimonic 86、Incoloy 800H、Hastelloy X 等^[12-14]。这些合金的主要成分如表 1 所示。

表 1 高温堆中各种合金的主要成分质量分数 %

Tab.1 Mass Fraction of Main Compositions of Alloys in HTGR

高温合金类型	主要成分质量分数			
	C	Ni	Fe	Cr
Inconel 617	0.08	Base	—	22
Nimonic 86	0.06	Base	—	25
Incoloy 800H	0.10	32	Base	20
Hastelloy X	0.08	Base	—	22
Hastelloy XR	0.07	Base	18.11	21.94

Base—基体，该元素为主要成分；“—”表示无含量

上述合金中 Cr 的质量分数较大，且易形成具有保护作用的氧化膜，而其他元素无法形成保护层或含量过低。因此，Quadackers 在 20 世纪发明了利用气体组分与 Cr 稳定相图联合判定腐蚀的方法^[9]，这基于合金在混合气氛中的优势区图。

2.2 铬的稳定相图区域分界线推导

2.2.1 单质铬与氧化物之间的分界线 单质 Cr 在混合气氛中与 O₂ 发生反应后，会生成对应的氧化物，其化学反应式为：Cr₂O₃ ⇌ 2Cr + 3/2O₂；相应的计算关系式为：

$$3/2 \lg P_{O_2} = \lg K + \lg a_{Cr_2O_3} - 2 \lg a_{Cr} \quad (19)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (20)$$

$$\Delta G = (267750 - 62T) \times 4.186 \quad (21)$$

式中，a_{Cr₂O₃} 为氧化铬（Cr₂O₃）活度；a_{Cr} 为铬活度。

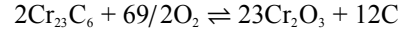
2.2.2 单质铬与碳化物之间的分界线 单质 Cr 与含 C 气体的反应可以归为单质 Cr 和 C 的反应。然而由于 Cr 的碳化物较多，取 Cr₂₃C₆ 进行计算，其化学反应为：1/6Cr₂₃C₆ ⇌ 23/6Cr + C；相应关系式为：

$$\lg a_C = \lg K + 1/6 \lg a_{Cr_{23}C_6} - 23/6 \lg a_{Cr} \quad (22)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (23)$$

$$\Delta G = (16380 + 1.54T) \times 4.186 \quad (24)$$

2.2.3 铬的氧化物与碳化物之间的分界线 在碳氧混合气氛中铬的氧化物和碳化物之间也会发生反应，表现为二者之间的转换反应。



由文献 [15] 知，Cr₂O₃ 和 Cr₂₃C₆ 的活度都取为 1，则平衡常数 K 取对数后为：

$$12 \lg a_C = 69/2 \lg P_{O_2} + \lg K \quad (25)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (26)$$

$$\Delta G = (-5961690 + 1444.48T) \times 4.186 \quad (27)$$

2.3 Cr 活度的计算

在 Cr 稳定相图区域分界线的计算中，a_{Cr} 的确认一直是困难的^[16]。因此衍生出了各种测量方法，Hilpert 在 1978 年提出用测量合金蒸汽分压的方法来计算热力学活度^[17]。将合金中第 i 种组分的热力学活度（a_i）定义为在相同温度下，第 i 种组分在合金上的蒸汽分压与在该组分纯物质的蒸汽分压之比。得到如下拟合公式^[17-18]：

$$\text{Inconel 617: } \lg a_{Cr} = 0.0062 \times (10000/T) - 0.981 \quad (28)$$

$$\text{Hastelloy X: } \lg a_{Cr} = 0.137 \times (10000/T) - 1.37 \quad (29)$$

如图 3 所示，文献 [12] 中 2 种合金的取值结果，与其拟合结果完全一致。这说明 Quadackers 在建立 Cr 稳定相图时同样采用了蒸汽分压拟合的方法来获得对应合金在给定温度下的铬活度。然而，Stéphane 在 2008 年通过实验对 a_{Cr} 进行了再次测量，认为 Hilpert 的计算结果不够准确，提出了 Inconel617 合金新的拟合公式^[19]为：

$$\lg a_{Cr} = 0.381 \times (10000/T) - 3.673 \quad (30)$$

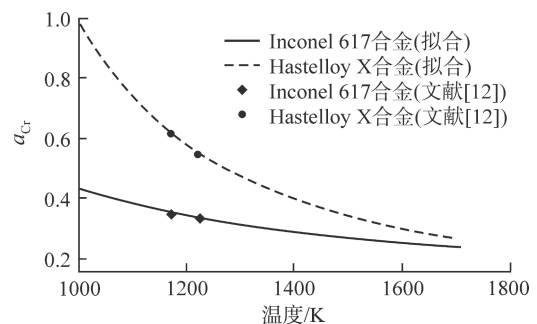


图 3 合金的铬活度与温度的曲线

Fig. 3 Chromium Activity and Temperature of Alloys

这与文献 [15] 中采用的 a_{Cr} 值基本一致。因此，结合各文献的实验结果和取值情况，本文整合了 a_{Cr} 的新取值方案，如表 2 所示。

表2 不同高温合金的铬活度取值

Tab. 2 Chromium Activity Values of Different Superalloys

高温合金类型	a_{Cr} 对数值
Inconel 617	$\lg a_{Cr} = 0.381 \times (10000/T) - 3.673$
Nimonic 86	$\lg a_{Cr} \approx 0.381 \times (10000/T) - 3.673$
Hayens 230	$\ln a_{Cr} = 0.434 \times (10000/T) - 3.897$
Hastelloy X	$\lg a_{Cr} = 0.315 \times (10000/T) - 2.809$
Incoloy 800H	$\lg a_{Cr} \leq 0.315 \times (10000/T) - 2.809$

2.4 铬的稳定相图的建立

根据前文的推导可以建立给定条件下的铬稳定相图。由于氧化膜的存在会使气体的 a_{Cr} 和 P_{O_2} 在氧化层中扩散时随CO等压线变化。因此存在CO临界线来有效区分脱碳和渗碳，这条临界线由式(15)~式(17)给定。图4给出了Inconel 617合金在950℃下的Cr稳定相图。

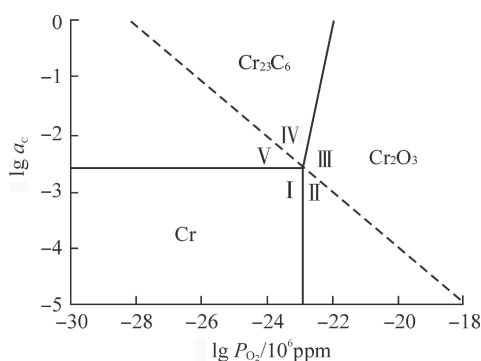


图4 Inconel617合金在950℃下的稳定相图

Fig. 4 Stable Phase Diagram of Inconel617 at 950 °C

图4对高温合金的腐蚀进行了分区。区域I中铬元素主要以单质铬的形式存在，可以直接比较气体碳活度和金属内部碳活度，显然该区域脱碳。区域II中虽形成了氧化层，但气体沿CO等压线渗透到金属界面后有 $a_{C, gas} < a_C^*$ (a_C^* 为合金本体的平衡碳活度)，故该区域的腐蚀特征也是脱碳。同理，区域III会发生渗碳。由于该处氧化层稳定，所以可保护材料不出现严重渗碳。区域IV中碳化物在氧化物表面生成，氧化层的保护作用不佳，且 $a_{C, gas}$ 很高，该区域出现严重渗碳。区域V中渗碳会更加严重。

大量实验结果^[13-15]表明，脱碳会导致蠕变断裂强度降低，而轻微渗碳会有很好的保护作用。但严重渗碳会导致合金内部的碳含量急剧增加，出现低温脆化的情况。由此合金的最佳工作环境是区域III，这可以避免脱碳或严重渗碳。

3 铬的稳定相图的应用

根据对清华大学HTR-10的运行数据监测结果分析，可以获得其在750℃正常运行工况下的杂质含量。将3组实际运行的杂质含量数据列于表3，N₂的杂质影响可以忽略。

表3 HTR-10在750℃工况下氦气的杂质含量 ppm

Tab. 3 Impurity Content (ppm) of Helium in HTR-10 at 750 °C

气体	H ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	O ₂
¹ He	2.43	2.01	0.1	1.85	0.36	0.34
² He	1.96	1.84	0.1	1.58	0.32	0.06
³ He	2.46	1.69	0.1	1.58	0.37	0.42

根据化学动力学原理可以计算出这些气体组分的 P_{O_2} 和 a_{Cr} 。HTR-10中SG的传热管材料为T22型合金。但由于其 a_{Cr} 等数据没有实验支撑，因此本文采用Inconel 617合金进行分析。以其在750℃下铬稳定相图为例，讨论上述气体中合金的腐蚀情况。由图5可看出，3种气体组分都位于腐蚀相图的III区。这意味着合金在3种环境下都会有氧化膜生成来保护合金。此时合金发生轻微渗碳，这是有利的。因此HTR-10的SG在正常运行工况下可以采用617合金。另外，如果气体位于脱碳区域，则可以通过净化系统来调整杂质配比，使其进入保护区域来实现合金防护。

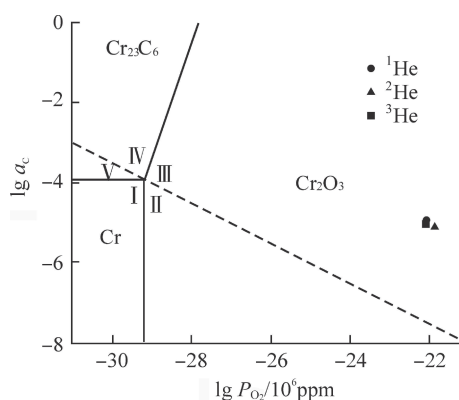


图5 HTR-10的各气体组分在Inconel 617合金的铬稳定相图中的表示

Fig. 5 Representations of Gas Compositions of HTR-10 in the Chromium Stable Phase Diagram for Inconel 617

4 结论

本文介绍了高温堆中碳的物理化学迁移，主

要分析了高温合金在非纯氦气中的腐蚀机理。根据化学动力学原理, 推导了气体氧分压和碳活度关系, 并讨论了 CH_4 的影响。结果表明, CH_4 与 H_2O 的分压比值过高可能导致合金严重渗碳。根据化学动力学和热力学, 建立起铬稳定相图并且总结了铬活度的取值方案。文章最后针对 HTR-10 实际运行工况进行了分析, 结果表明, 若 617 合金作为 HTR-10 的 SG 传热管材料, 在正常运行工况下材料不会发生脱碳或严重渗碳的腐蚀情况。

参考文献:

- [1] SIMON R. The primary circuit of the dragon high temperature reactor experiment[C]//Proceedings of the 18th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology. Beijing, 2005.
- [2] ZIERMANN E. Review of 21 years of power operation at the AVR experimental nuclear power station in Jülich[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 1990, 121(2): 135-142.
- [3] QUADAKKERS W J. High temperature corrosion in the service environments of a nuclear process heat plant[J]. *Materials Science and Engineering*, 1987, 87: 107-112.
- [4] FUJIKAWA S, HAYASHI H, NAKAZAWA T, et al. Achievement of reactor-outlet coolant temperature of 950°C in HTTR[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2004, 41(12): 1245-1254.
- [5] SAKABA N, NAKAGAWA S, FURUSAWA T, et al. Coolant chemistry of the high temperature gas-cooled reactor 'HTTR'[J]. *Transactions of the Atomic Energy Society of Japan*, 2004, 3(4): 388-395.
- [6] LUO X W, YU X L, YU S Y. Oxidation performance of graphite material in reactors[J]. *Frontiers of Energy and Power Engineering in China*, 2008, 2(4): 471-474.
- [7] YU X L, YU S Y. Analysis of fuel element matrix graphite corrosion in HTR-PM for normal operating conditions[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2010, 240(4): 738-743.
- [8] QUADAKKERS W J, SCHUSTER H. Thermodynamic and kinetic aspects of the corrosion of high-temperature alloys in high-temperature gas-cooled reactor helium[J]. *Nuclear Technology*, 1984, 66(2): 383-391.
- [9] QUADAKKERS W J, SCHUSTER H. Corrosion of high temperature alloys in the primary circuit helium of high temperature gas cooled reactors. -Part I: theoretical background[J]. *Materials and Corrosion*, 1985, 36(4): 141-150.
- [10] 石霖. 合金热力学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1992: 539-540.
- [11] 池成忠, 贺志勇, 高原, 等. 表面渗铬T8钢中碳迁移的热力学分析[J]. *中国表面工程*, 2004, 17(4): 38-41.
- [12] QUADAKKERS W J. Corrosion of high temperature alloys in the primary circuit helium of high temperature gas cooled reactors. Part II: Experimental Results[J]. *Materials and Corrosion*, 1985, 36(8): 335-347.
- [13] KURATA Y, OGAWA Y, NAKAJIMA H. Effect of carburizing helium environment on creep-behavior of Ni-base heat-resistant alloys for high-temperature gas-cooled reactors[J]. *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1988, 74(11): 2185-2192.
- [14] KURATA Y, OGAWA Y, NAKAJIMA H. Effect of decarburizing helium environment on creep behavior of Ni-base heat-resistant alloys for high-temperature gas-cooled reactors[J]. *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1988, 74(2): 380-387.
- [15] HAMAMOTO S, SAKABA N, TAKEDA Y. Control method of purification system of helium coolant for suppressing decarburization of heat-resistant alloy used in very high temperature gas cooling reactors[J]. *Transactions of the Atomic Energy Society of Japan*, 2010, 9(2): 174-182.
- [16] GOSSÉ S, ALPETTAZ T, CHATAIN S, et al. Chromium activity measurements in nickel based alloys for very high temperature reactors: Inconel 617, Haynes 230, and Model alloys[J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2009, 131(6): 062901.
- [17] HILPERT K, ALI-KHAN I. Mass spectrometric studies of alloys proposed for high-temperature reactor systems: I. Alloy in-643[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1978, 78(2): 265-271.
- [18] HILPERT K, GERADS H, LUPTON D F. Mass spectrometric studies of alloys proposed for high temperature reactor systems: II. Inconel alloy 617 and Nimonic alloy PE 13[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1979, 80(1): 126-131.
- [19] GOSSÉ S, ALPETTAZ T, ROUILLARD F, et al. Direct measurements of the chromium activity in complex nickel base alloys by high temperature mass spectrometry[J]. *Materials Science Forum*, 2008, 595-598: 975-985.

(责任编辑: 刘 君)