

Inconel 617 镍基高温合金在模拟煤灰/烟气中的抗腐蚀性研究

Corrosion Resistance of Inconel 617 in Simulated Coal-ash/Flue-gas Environments

供稿|孙伟博 / SUN weibo

内
容
导
读

研究了 Inconel 617 镍基高温合金材料在模拟燃煤环境中的高温腐蚀行为, 以寻求该合金是否可以作为 700 °C 超超临界机组锅炉关键技术的备选材料。材料分别在 750 和 780 °C 下进行 500 h 的高温腐蚀实验。然后利用扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 等手段对试样的表面/截面形貌、腐蚀产物、腐蚀厚度及化学元素进行分析。结果表明: 在不同温度下, Inconel 617 合金在腐蚀试验进行 500 h 后, 表面都生成了起保护作用的 Cr_2O_3 氧化层, 使得该合金具有一定的耐高温腐蚀性能。

火力发电机组的效率主要取决于机组的参数, 即蒸汽的压力和温度, 参数越高, 机组效率越高^[1]。现阶段全世界已经有部分投产的超超临界汽轮机组, 蒸汽参数接近 27 MPa/593 °C, 机组热效率达到 45% 以上^[2]。如将蒸汽参数提高到 35 MPa/700 °C, 发电效率可超过 50%, 这对材料的性能要求也就更高^[3], 这些材料在高参数下应具有足够的高温强度、高温耐蚀性、长期组织稳定性以及良好的工艺性能, 至少应该在 750 °C 具有较好的组织稳定性和耐蚀性、 10^5 h 的持久强度不低于 100 MPa、烟气侧运行 2×10^5 h 后金属的损失小于 2 mm^[1]。目前在世界范围内存在众多超超临界机组用备选材料, 其中 Inconel 617 便是比较有优势的材料之一^[4]。

Inconel 617 合金是原国际镍合金公司 (IN-CO Alloys International) 在 1975 年开发出来的、固溶强

化的 Ni-Cr-Co-Mo 型高温合金^[5], 主要用于航空工业的管道、燃烧器、航空器和陆用燃气涡轮的转换衬垫等。由于具有较好的高温性能和高温抗腐蚀性能, 这种合金也引起了燃煤发电行业的兴趣^[5]。它是在 Ni-Cr-Fe 系高温 Inconel600 合金基础上加入 Al、Ti 形成的合金系列^[6]。固溶强化型合金具有一定的高温强度, 良好的抗氧化、抗热腐蚀、抗冷、热疲劳性能, 有良好的高温长期组织稳定性及表面稳定性等优点, 并有良好的塑性和焊接性等^[7]。

本文对涂刷合成灰的 Inconel 617 合金材料, 分别在 750 和 780 °C 下进行 500 h 模拟腐蚀实验。通过扫描电镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 等手段分析不同温度下的腐蚀行为和腐蚀机理。为超超临界锅炉机组的关键部件备选材料提供一定的理论依据。

实验方法

实验所用的 Inconel 617 合金是 4 mm×10 mm×10 mm 的块状试样，化学成分如表 1 所示。

表面经清洗打磨后保证较细的粗糙度。实验所用合成灰成分如下（质量分数）：30%Al₂O₃+30%Fe₃O₄+30%SiO₂+5%Na₂O₄+5%K₂SO₄，配置的混合气体成分如下（体积分数）：0.25%SO₂+3.6%O₂+14.9%CO₂+81.25%N₂，通气量为 20 mL/min。将合成灰均匀地涂抹到试样表面，放到试样架。试样架上有促进 SO₂ 生成 SO₃ 的铂丝。实验中将两台高温管式炉温度分别设置为 750 和 780 °C 进行 500 h 的腐蚀实验。通过扫描电镜和能谱对试样表面/截面形貌、元素分布、腐蚀产物及腐蚀厚度进行分析，研究不同温度下的腐蚀情况。

表 1 Inconel 617 合金的合金成分（质量分数）

Cr	Fe	Mo	Co	C	Mn	Si	S	P	Al	Ti	Ni
20~23	2.0	8~10	10~13	0.05~0.10	0~0.7	0~0.7	0~0.008	0~0.012	0.6~1.5	0.2~0.6	余量

结果和分析

表面腐蚀分析

图 1 为试样在 2 种温度下腐蚀 500 h 的电子扫描照片。图 2、图 3 为试样在 2 种温度下腐蚀 500 h 后表面元素分布。可以看到在 2 种温度下腐蚀均非常

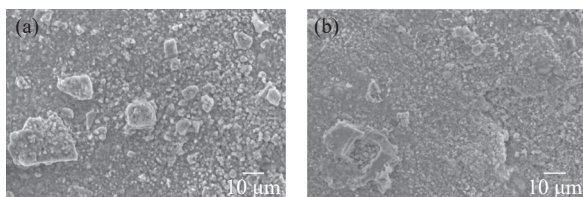


图 1 不同温度下试样腐蚀 500 h 后表面的电子扫描照片：(a) 750 °C；(b) 780 °C

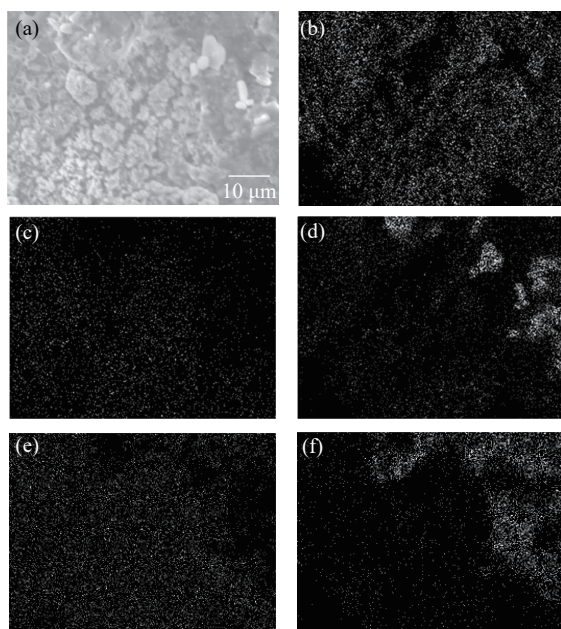


图 2 试样 750 °C 腐蚀 500 h 表面元素分布图：(a) 电子图像；(b) O；(c) Cr；(d) Al；(e) Fe；(f) Si

严重，在 500 h 时表面均全部覆盖了氧化物，780 °C 下更加致密。试样表面附着的腐蚀产物颗粒大小不均匀，750 °C 下腐蚀产物颗粒相对较大，最大直径约 28 μm，780 °C 下腐蚀产物颗粒较小，最大约为 8 μm。

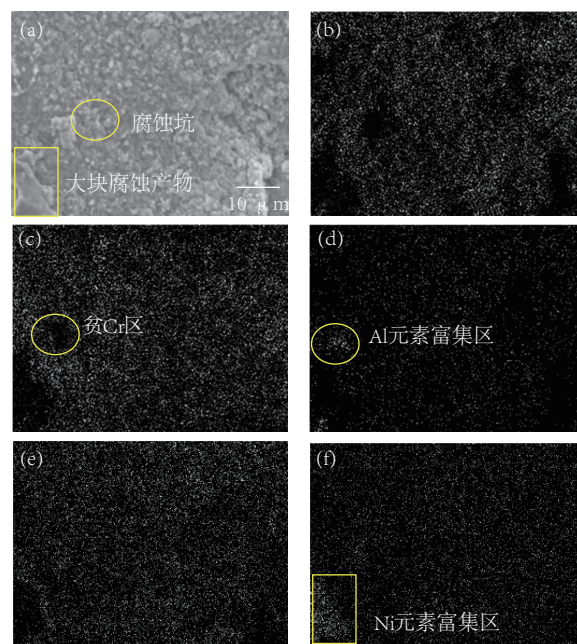


图 3 试样 780 °C 腐蚀 500 h 表面元素分布图：(a) 电子图像；(b) O；(c) Cr；(d) Al；(e) Fe；(f) Ni

结合能谱仪对表面元素分布情况进行分析可知，2 种温度下试样表面腐蚀产物主要是 Fe、Cr、Al 的氧化物，并有少量 Si 的氧化物和复合硫酸盐。但二者相比发现在 780 °C 下的表面元素组成中，Cr 元素含量比在 750 °C 氧化时增加，Fe、Al 元素含量减少，进一步分析可知 750 °C 下试样表面腐蚀产

物主要是 Fe_2O_3 ，而 780°C 下主要是 Cr_2O_3 。

780°C 下，从图 3(a) 中可以明显的看到一大部分腐蚀产物附着在试样表面，经过能谱分析可知 Ni 元素在此处富集（见图 3(f)），而这里并没有见到 O 元素，可以推断这是硫化腐蚀所导致的 Ni 的硫化物。同时还注意到试样表面有一处腐蚀坑，对比可知这里 Al 元素含量较多。Al 会发生内氧化生成 Al_2O_3 ，且主要分布于贫 Cr 区，加剧腐蚀行为的进行。两温度下试样表面腐蚀情况虽然严重，但腐蚀产物丰富致密。

截面腐蚀分析

图 4 为试样在不同温度下腐蚀 500 h 后截面的电子扫描面照片，图 5 和图 6 为试样在 750°C 和 780°C 下腐蚀 500 h 的截面元素分布图。图中可见腐蚀层连续地覆盖在试样的表面，大致可分为 3 层，从里到外

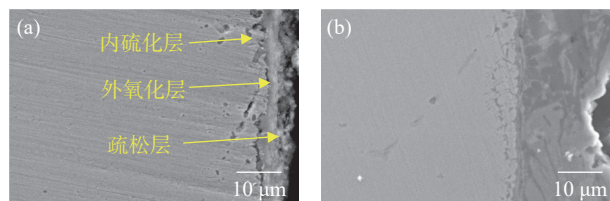


图 4 不同温度下试样腐蚀 500 h 后截面电子扫描面照片：(a) 750°C ；(b) 780°C

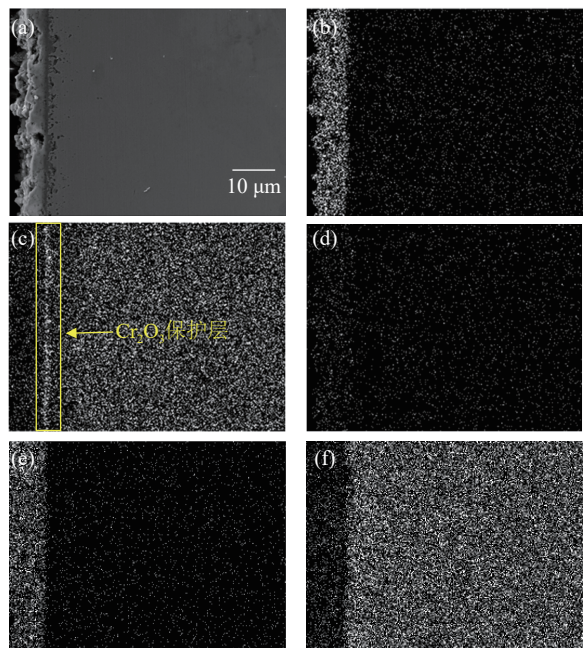


图 5 试样 750°C 腐蚀 500 h 截面元素分布图：(a) 截面电子图像；(b) O；(c) Cr；(d) Al；(e) Fe；(f) Ni

依次为内硫化层、外氧化层和疏松层^[8]，如图 4(a) 所示。温度升高 30°C 对试样的腐蚀明显加剧，腐蚀层厚度明显增加。试样在 750°C 下的腐蚀层厚度为 $8\sim 10\ \mu\text{m}$ ，而 780°C 下厚度最大约 $18\ \mu\text{m}$ 。 780°C 下试样硫化层中内硫化现象更加严重，点蚀坑以及微裂纹数量更多。厚度也随着温度升高而增加，2 种温度下内硫化层厚度分别为 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 和 $6\ \mu\text{m}$ 左右。

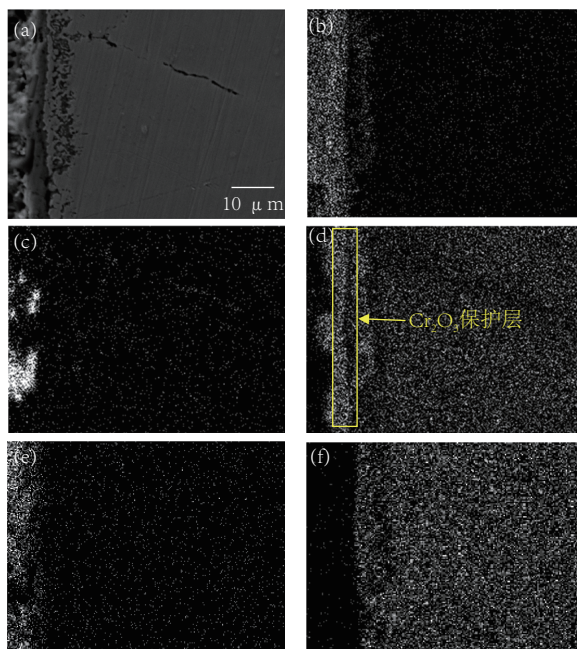


图 6 试样 780°C 腐蚀 500 h 截面元素分布图：(a) 截面电子图像；(b) O；(c) Cr；(d) Al；(e) Fe；(f) Ni

结合能谱仪对截面元素分布情况进行分析，2 种温度下腐蚀层元素种类大体相同，主要为 O、Cr、Fe、Al。但 750°C 下腐蚀产物主要是 Fe_2O_3 和少量 Al_2O_3 ， 780°C 下主要是 Cr_2O_3 和少量 Al_2O_3 。如图 5 (c)、图 6 (d) 腐蚀层与基体的交界处均形成一层 Cr_2O_3 层， 750°C 下 Cr_2O_3 层虽然薄但与基体结合紧密。 780°C 下 Cr_2O_3 层虽然增厚但出现分层现象，与基体之间结合的紧密度降低。 750°C 下 Cr_2O_3 层后未见 O、Fe 元素，可以认为生成的 Cr_2O_3 对基体有保护作用，减缓和阻止腐蚀发展。但 780°C 下， Cr_2O_3 层后可见大量 O 元素，说明温度升高 Cr_2O_3 层对基体的保护能力下降。 Cr_2O_3 膜的形成使相邻基体中产生贫 Cr 现象，基体中的 Ti 和 Al 可扩散至界面处发生选择性氧化^[9]。根据多元合金选择性氧化的基本规律，合金化元素中 Cr 元素的

浓度高而 Al 元素的浓度低, Al 元素的活性虽然很高,但在氧化初期主要发生 Cr 的选择性氧化,同时发生 Al 的内氧化^[10]。Al 元素在点蚀坑中大量富集,这些点蚀坑也是贫 Cr 区。可认为是 Al 元素在机体内发生内氧化生成 Al_2O_3 , 加剧腐蚀。温度越高 S 元素的渗透扩散能力越强,且深入基体, S 元素来自模拟粉煤灰和烟气中的硫酸盐和硫化物。

不同温度下 Cr_2O_3 的保护层在煤灰和烟气的腐蚀环境下对基体起到了一定的保护作用。并且在形成低熔点共晶的多种硫酸盐体系中, Cr_2O_3 不发生硫酸盐化,合金表面能够保持完整的氧化膜的存在^[8]。780 °C 下 Cr 更容易向机体内部扩散,加厚氧化层保护膜厚度,但当氧化层接触到基体内的点蚀坑或微裂纹时,就会导致氧化层破坏。

结论

Inconel 617 合金在 750 和 780 °C 下均发生氧化腐蚀和硫化腐蚀,表面生成了以 Cr_2O_3 为主的氧化保护膜,减缓腐蚀速度。温度越高 Cr 向材料内部扩散的越快,保护层更早的接触到材料内部由内硫化引起的点蚀坑或微裂纹,从而过早的发生破坏降低保护作用,因此温度升高材料的耐腐蚀能力会下降。

通过比较, Inconel 617 合金具有一定潜力作为将来超超临界锅炉机组的关键备选材料。由于本次时间较短并不能进行更长的实验以求得更有说服力

的实验数据,但希望这次实验能对以后对 Inconel 617 合金的深入探讨有一个铺垫与指导的作用。

参考文献

- [1] 林富生, 谢锡善, 赵双群, 等. 我国 700 °C 超超临界锅炉过热器管用高温合金选材探讨. 动力工程学报, 2011, 31(12): 960
- [2] Viswanathan R, Coleman K, Rao U. Materials for ultra-supercritical coal-fired power plant boilers. *Int J Pres Ves Pip*, 2006, 83(11/12): 778
- [3] 周荣灿, 范长信. 超超临界火电机组材料研究及选材分析. *中国电力*, 2005(8): 41
- [4] 王珏, 董建新, 张麦仓, 等. 三种 700 °C 以上超超临界电站用过热器管材. 世界钢铁, 2011, 11(2): 26
- [5] 杨华春, 林富生, 谢锡善, 等. 欧洲 700 °C 发电机组研发及 617 合金研究进展. *发电设备*, 2012, 26(5): 355
- [6] 马培立. 高温合金. 金属世界, 1997(1): 4
- [7] 唐中杰, 郭铁明, 付迎, 惠枝, 等. 镍基高温合金的研究现状与发展前景. *金属世界*, 2014(1): 36
- [8] 侯世香, 吴正发, 袁晓娜, 等. Inconel 740H 合金在模拟煤灰/烟气中的抗腐蚀性研究. *腐蚀科学与防护技术*, 2016, 28(3): 247
- [9] 赵双群, 谢锡善, Smith G D. 新型镍基高温合金在模拟燃煤锅炉环境中的腐蚀. *金属学报*, 2004(6): 659
- [10] 朱日彰, 何业东, 齐慧滨. 高温腐蚀和耐高温腐蚀材料. 上海: 上海科学技术出版社, 1995

作者简介: 孙伟博 (1993—), 北京人, 北京京丰燃气发电有限责任公司, 本科, 热机专工, 从事燃机、汽机和锅炉相关设备检修及技术管理工作。通信地址: 北京市丰台区云岗西路 15 号, E-mail: 15010370855@163.com。