

文章编号: 1004 - 0609(2004)03 - 0340 - 06

新型 Ni-Cr-Co 基高温合金在模拟煤燃烧环境中的高温腐蚀^①

赵双群^{1, 2}, 谢锡善¹, G. D. Smith³

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 宁夏大学 物理系, 银川 750021;
3. Special Metals Corporation, Huntington, WV 25705, USA)

摘要: 利用 XRD, SEM 和 EDS 等实验技术研究了一种新的超级超临界锅炉过热器管材 Ni-Cr-Co 基高温合金在模拟煤燃烧环境中的高温腐蚀行为。合金在 700 °C 遭受的腐蚀过程分为 2 个阶段。在初始阶段, 合金发生了氧化和硫化腐蚀, 表面形成了保护性的 Cr₂O₃ 膜, 同时出现了内硫化现象。在加速腐蚀阶段, 因 CoSO₄ 熔盐在合金表面的稳定存在使合金遭受严重的低温热腐蚀。当处于较高的 SO₃ 分压时, 钴或氧化钴在合金表面熔盐中的溶解是造成合金抗腐蚀性能退化的原因。

关键词: Ni-Cr-Co 基高温合金; 合成煤灰/烟气; 低温热腐蚀; 腐蚀机理

中图分类号: TG 172

文献标识码: A

High temperature corrosion of new Ni-Cr-Co base superalloy in coal fired environments

ZHAO Shuang-qun^{1, 2}, XIE Xi-shan¹, G. D. Smith³

(1. School of Materials Science and Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Department of Physics, Ningxia University, Yinchuan 750021, China;
3. Special Metals Corporation, Huntington, WV 25705, USA)

Abstract: High temperature corrosion behavior of a new Ni-Cr-Co base superalloy, which is expected to serve as the material for the superheater/reheater tube in the ultra-supercritical boilers, was investigated in a laboratory-simulated coal fired condition by means of XRD, SEM and EDS. The corrosion can be generally divided into two stages. The first one is an initial stage, during which a combination of oxidation and sulfidation occurs at the mean time, and the protective Cr₂O₃ scale forms on the surface and the internal sulfide appears. The second is an accelerated stage, during which severe low temperature hot corrosion happens due to the presence of the molten CoSO₄. The rapid degradation of corrosion resistance of alloy is attributed to the dissolution of both cobalt and cobalt oxide on the surface at high SO₃ levels.

Key words: Ni-Cr-Co base superalloy; synthetic coal ash/flue gas; low temperature hot corrosion; corrosion mechanism

提高燃煤电厂锅炉的蒸汽温度和压力从而提高电厂的发电效率, 是当前为节约能源所采取的重要措施之一。当今世界上燃煤电厂超级超临界锅炉 (Ultra-supercritical boiler) 的蒸汽参数最高已达 31

MPa(600 °C) 左右, 发电效率达到 45%。美国和欧盟计划在 2015 年建立蒸汽参数为 37.5 MPa(700 °C) 的新一代超级超临界锅炉蒸汽机组, 预计其发电效率将超过 50%, 要求过热器和再热器管在 700

① 收稿日期: 2003 - 06 - 02; 修订日期: 2003 - 11 - 07

作者简介: 赵双群(1969 -), 男, 博士研究生。

通讯作者: 赵双群, 电话: 010 - 62332884; E-mail: shuangqunzhao@sina.com

~ 750 °C 下具有较高的持久强度 (> 100 MPa (10^5 h)) 和耐高温腐蚀性能 (腐蚀 10^5 h 的金属截面损失 ≤ 1 mm)^[1]。目前在高蒸汽参数锅炉中使用的过热器、再热器管材一般为铁素体、马氏体钢和奥氏体不锈钢, 如新型 9% ~ 12% Cr, T91, TP304H, TP347H 和 Super304H 等都不能满足设计要求, 而一些镍基高温合金如 Inconel 617, Inconel 671, Inconel 690 等也不能同时满足高温持久强度和耐腐蚀性方面的需求^[2~4]。为此, 一种新的 Ni-Cr-Co 基高温合金正在发展之中, 该新合金在预期使用温度范围内具有较高的持久强度和组织稳定性, 基本符合使用要求^[5, 6]。由于在燃煤环境中锅炉过热器/再热器管的迎火面必将遭受煤中的主要腐蚀性物质硫的腐蚀, 合金的抗热腐蚀性能是必须考虑的另一重要因素。为符合燃煤环境的实际情况, 本文作者采用了一种比较复杂的煤灰/烟气组成, 在此条件下研究和分析了新合金的耐热腐蚀性能和腐蚀机理。

1 实验

实验材料的化学成分 (质量分数, %) 为: C 0.06, Si 0.47, Mn 0.30, Cr 24.97, Co 19.80, Nb 2.01, Ti 1.69, Al 0.87, Fe 0.71, Mo 0.58, Zr 0.37, 余量为 Ni。合金的熔炼过程为真空感应熔炼和真空电弧重熔, 1 204 °C 均匀化退火 16 h 后, 在不低于 1 050 °C 的温度下锻压成直径为 15 mm 的圆棒, 最后在 1 150 °C 固溶处理 30 min, 水淬。

将合金加工成直径为 6 mm、长度为 20 mm 的圆柱形试样, 表面用 120 号 SiC 砂纸打磨并用丙酮和乙醇清洗。在试样的表面刷一层人工合成煤灰并通以流动的合成烟气, 涂灰量大约为 10 mg/cm^2 , 混合气体流速控制为 12 L/h。试样放入已经焙烧过的坩埚中, 于水平放置的电炉中进行腐蚀实验。在实验过程中, 每间隔 500 h 就重新涂刷一层合成煤灰, 实验温度为 700 °C。合成煤灰的组成 (质量分数) 为: 5% Na_2SO_4 + 5% K_2SO_4 + 30% Al_2O_3 + 30% SiO_2 + 30% Fe_2O_3 。合成气体的组成 (体积分数) 为: 15% CO_2 + 3.5% O_2 + 0.25% SO_2 + 81.25% N_2 。用铂丝网作为催化剂以使反应 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ 保持平衡。

腐蚀实验结束后, 用 XRD, SEM 和 EDS 分析试样表面生成的腐蚀产物, 试样的腐蚀程度用表面的金属厚度损失表示, 并用电子天平称量试样的质量 (不包括坩埚及剥落物)。根据 ASTM G54-77^[7]

标准, 厚度损失只计外氧化层的厚度, 在扫描电镜下统计试样截面形成的外腐蚀层的平均厚度。

2 实验结果

合金在 700 °C 和合成煤灰/烟气环境中腐蚀 116, 500, 1 984 和 5 008 h 后试样表面的金属损失的平均值分别为: 0, 6.35, 8.89 和 19.37 μm , 而试样的质量损失分别为: 0.10, 0.47, 1.55 和 3.37 mg/cm^2 。可以看出, 表面腐蚀产物在实验过程中出现了轻微的剥落, 而且, 在实验进行到 1 984 h 时, 合金腐蚀速度比较稳定, 但腐蚀 5 008 h 后试样的金属损失增加很大, 说明随后的腐蚀速度大大加快, 合金遭受了比较严重的热腐蚀。

图 1 所示为合金表面形成的腐蚀产物的形貌和分布情况。试样腐蚀 116 h 后表面腐蚀产物颗粒少而且细小, 散落在样品的表面; 腐蚀 500 h 后表面腐蚀产物颗粒明显变大, 但在样品表面上分布的疏密程度很不均匀, 试样表面的机械磨痕仍然清晰可见, 说明受腐蚀程度浅, 腐蚀产物层较薄。试样在腐蚀 1 984 和 5 008 h 后, 已经看不到磨痕, 腐蚀产物颗粒明显增大, 前者颗粒比后者细小。大面积观察试样表面区域, 没有发现腐蚀产物剥落的痕迹。用能谱分析表面的成分, 各个试样表面产物的组成无大的区别, 主要为 Cr 和 O 元素, 也含有少量的 Al, Fe, Si, Ti 和 Co 等元素。

图 2 所示为试样分别腐蚀 116, 500, 1 984 和 5 008 h 后表面生成的腐蚀产物层的截面形貌。试样腐蚀 116 h 后, 表面的腐蚀产物层很薄, 几乎不易分辨, 只有极少量十分细小的内氧化物在靠近表面的区域内形成。腐蚀 500 h 后, 试样表面腐蚀层的厚度很不均匀 (图 1(b))。试样腐蚀 1 984 h 后, 腐蚀层的厚度增加明显, 腐蚀产物层比较致密, 没有出现明显的分层现象。试样腐蚀 5 008 h 后, 腐蚀程度明显加重, 表面腐蚀产物层已经很厚且出现了分层现象, 外腐蚀层疏松多孔, 而内层仍致密。从截面的变化情况可以看出, 随着腐蚀时间的延长, 表面腐蚀层的厚度明显增加, 内氧化现象也逐渐加重, 内氧化物逐渐增多, 外层和基体的结合较紧密。

试样腐蚀 5 008 h 后主要元素在腐蚀产物层中的分布情况如图 3 所示。外部疏松层富含 Co, Cr, O 和 Fe 元素, 也含有少量的 Al 和 Ni 等元素; 中间致密层富含 Cr 和 O 元素以及少量的 Al, Ti 和 S 等元素; 在腐蚀层和基体的界面上以及内析出物出现的地方有比较明显的 S 元素富集现象。在图 2(d)

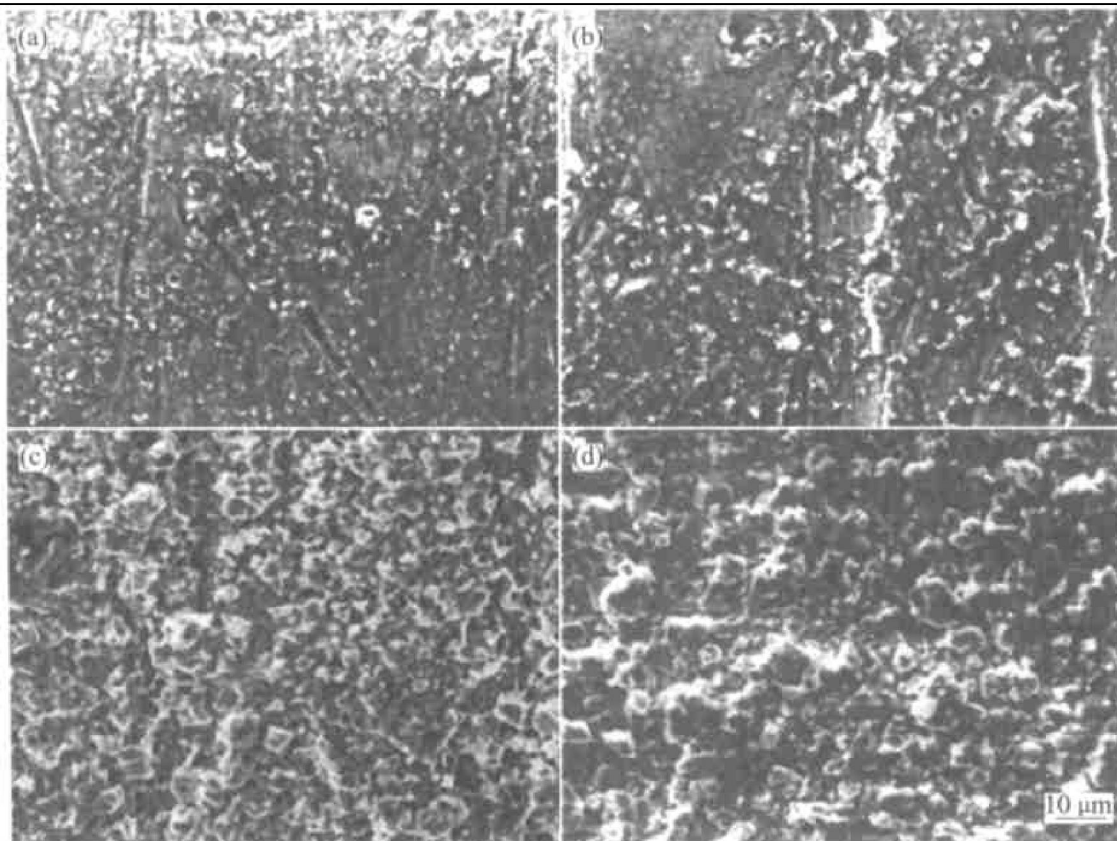


图1 试样腐蚀不同时间后表面腐蚀产物的形貌

Fig. 1 Surface images of specimens corroded at 700 °C for different time

(a) —116 h; (b) —500 h; (c) —1 984 h; (d) —5 008 h

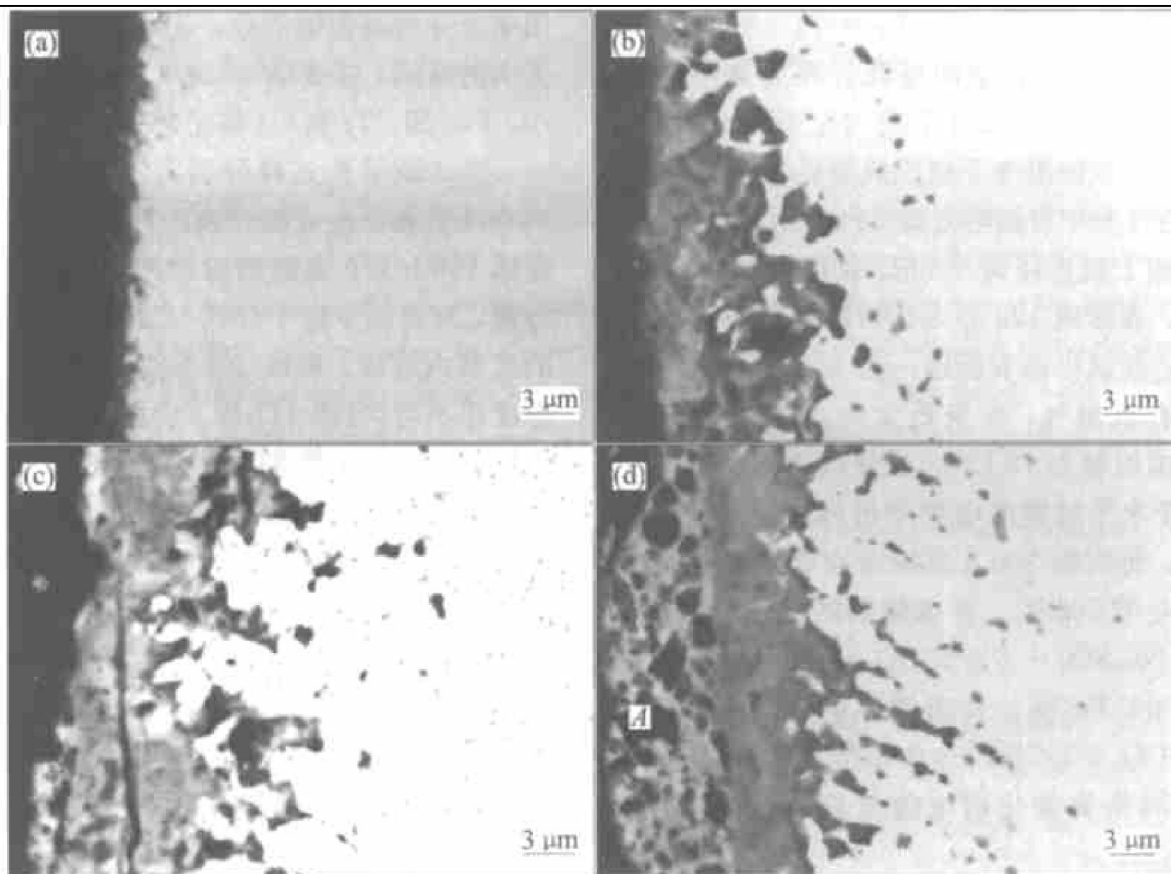


图2 试样腐蚀不同时间后的截面形貌

Fig. 2 Cross-section images of specimens corroded at 700 °C for different time

(a) —116 h; (b) —500 h; (c) —1 984 h; (d) —5 008 h

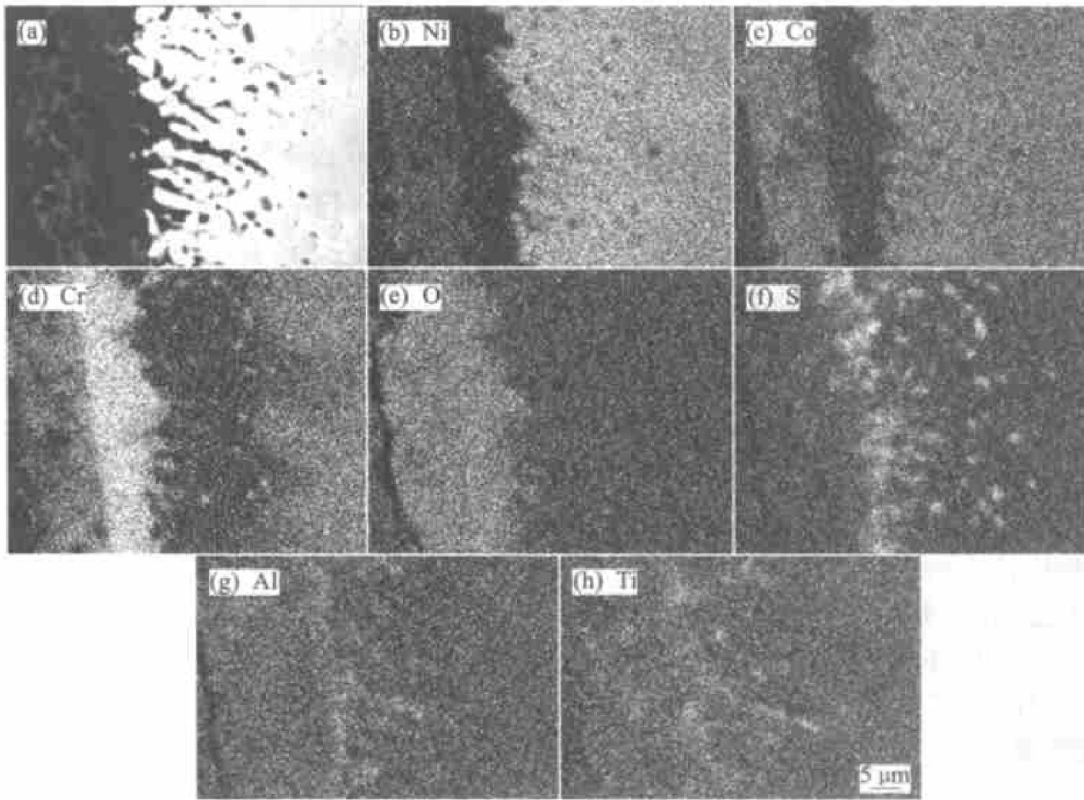


图 3 试样腐蚀 5 008 h 后腐蚀产物截面的元素分布
Fig. 3 X-ray mappings of some elements of specimen corroded at 700 °C for 5 008 h

中, 外层中黑色斑点的主要组成为 Si 和 O 元素, 其中 A 点的能谱如图 4 所示。腐蚀 500 和 1 984 h 的试样腐蚀层元素分布和图 3 中致密中间层及内析出物的元素面分布基本相似, 只是腐蚀 1 984 h 的试样的外部也形成了很薄的富 Co 元素区。各个试样在外腐蚀层内部都形成了较宽的 Cr 元素贫化区。

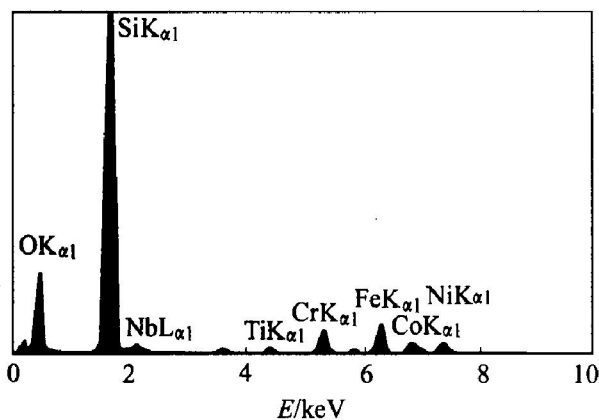


图 4 图 2(d) 外腐蚀层中黑斑 A 的能谱
Fig. 4 EDS spectra for area A in outer scale in Fig. 2(d)

试样腐蚀 116 和 5 008 h 后的 X 射线衍射谱如图 5 所示。腐蚀 116 h 后, 表面主要腐蚀产物为 Cr_2O_3 , SiO_2 来自于模拟煤灰。腐蚀 5 008 h 后, 除了 Cr_2O_3 外, 还出现了 $(\text{Ni}, \text{Co})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 。

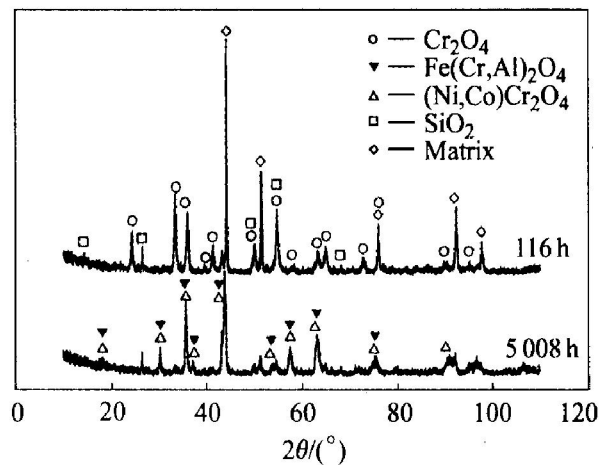


图 5 试样腐蚀后的 X 射线衍射谱
Fig. 5 XRD patterns of specimens corroded at 700 °C for 116 h and 5 008 h

根据腐蚀产物的 X 射线衍射谱和元素分布结果, 可知初始阶段生成的腐蚀产物以 Cr_2O_3 为主, 后逐渐出现分层现象, 外部疏松层主要有 CoCr_2O_4 和 $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$, 以及少量的 NiCr_2O_4 尖晶石相, 其间的深色斑点为 SiO_2 ; 中间致密层以 Cr_2O_3 为主, 并含有少量的 TiO_2 和 Al_2O_3 , 氧化膜中还固溶了少量的 Nb 元素。在 Cr_2O_3 层和基体的界面处, 断续分布着 Cr 硫化物。内析出物有内氧化物 TiO_2 和 Al_2O_3 以及内硫化物(以 Cr、Ti 和 Nb 的硫化物为

主)。但是, TiO_2 、 Al_2O_3 、硫化物、以及初始氧化时与 Cr_2O_3 同时生成的 NiO 和 CoO 因量少而未出现在 X 射线衍射谱中。

3 分析与讨论

$(\text{Na}, \text{K})_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 是实际燃煤锅炉中过热器管表面沉积物的主要成分。本研究中腐蚀环境的设计正是为了尽量满足形成 $(\text{Na}, \text{K})_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 的条件。当钠钾比例相同时, $(\text{Na}, \text{K})_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 的熔点大约为 $560\text{ }^\circ\text{C}$ 。在本实验的混合气体中含 0.25% SO_2 的条件下, 能够形成复杂的三元硫酸盐。而且, Ni-S-O 和 Co-S-O 体系在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的热力学稳定图也显示在本实验所设定的条件下能够形成稳定的 NiSO_4 和 CoSO_4 。 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CoSO}_4$ 共晶熔盐的熔点为 $565\text{ }^\circ\text{C}$, 而 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NiSO}_4$ 系的共晶熔点为 $671\text{ }^\circ\text{C}$ ^[8]。但在此条件下, Al_2O_3 、 SiO_2 和 Cr_2O_3 却不能够形成稳定的硫酸盐^[9]。在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 合金表面存在的多种硫酸盐由于形成了低熔点的共晶硫酸盐而处于熔融态, 合金将遭受低温热腐蚀。但从上面的实验结果来看, 实际上合金在腐蚀 $1\ 984\text{ h}$ 后并没有发生严重的热腐蚀, 而在腐蚀 $5\ 008\text{ h}$ 后明显遭受了熔融腐蚀。因此, 整个腐蚀过程可以认为是按照以下 2 个阶段连续进行。

1) 初始腐蚀阶段。在初期, 基体元素 Ni 、 Co 和 Cr 同时发生氧化生成氧化物 (Ni 、 Co) O 和 Cr_2O_3 , 因为合金中的 Cr 含量高, 在试样表面迅速生成一层 Cr_2O_3 膜, 抑制了 Ni 和 Co 元素的继续氧化, (Ni 、 Co) O 颗粒逐渐被 Cr_2O_3 包围并发生固相反应生成 (Ni 、 Co) Cr_2O_4 尖晶石相。 Ti 、 Al 等元素的氧化物 Al_2O_3 和 TiO_2 分布在 Cr_2O_3 膜的内侧。在形成低熔点共晶的多种硫酸盐体系中, 由于 Cr_2O_3 不发生硫酸盐化, 合金表面能够保持完整的氧化膜, 另外, 表面积盐大大降低了合金表面氧的活度, 提高了硫的活度, 引起硫向合金内部渗透并生成相对较为稳定的 Cr 、 Ti 和 Nb 的硫化物。根据热力学稳定图, 生成的 Cr 的硫化物的组成应为 CrS , 但 Ti 和 Nb 的硫化物组成由于缺少热力学数据尚不能确定。随着实验的进行, 不仅表面 Cr_2O_3 膜加厚和硫化现象继续发生, 而且硫化物也将通过反应 $2\text{CrS} + 3/2\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$ 氧化生成氧化物, 反应释放出的硫继续向合金内部渗透, 重新形成硫化物。

2) 加速腐蚀阶段。随着氧化的进行, 氧化膜内

侧基体贫 Cr 加剧, 使得 Co 和 Ni 相对浓度大大提高。 Co 元素在氧化膜中的扩散速率大, 向外扩散穿过 Cr_2O_3 氧化膜, 在膜的表面区域氧化并可能与 Cr_2O_3 发生固相反应生成 CoCr_2O_4 尖晶石相(如图 2 (c) 所示)。随后, 表面的 CoO 逐渐增多, 同时也有少量的 Ni 向外扩散在氧化膜外部氧化生成 NiO 。由于 CoSO_4 相对于 CoO 的稳定性比 NiSO_4 相对于 NiO 的稳定性高, 加之 CoO 在形成 SO_3 时是更好的催化剂, 因而 CoO 优先发生硫酸盐化形成 CoSO_4 , 并和表面其他硫酸盐相互作用以液态共存。在整个反应过程中, 稳定而较高的 SO_3 分压对维持酸性熔融过程起到至关重要的作用。 SO_3 通过液态硫酸盐膜向内部的传输有效稳定了 CoSO_4 液相的存在并使钴离子浓度饱和。 Co 在氧化膜/熔盐界面溶解并重新在液态盐膜中析出氧化物, 熔盐中的 Fe^{3+} 可能参与 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 还原反应并以氧化物的形式在熔盐中析出^[9, 10]。在这一过程中, 氧化膜的外部因 CoO 参与反应并熔化而变得疏松, 最初形成的致密氧化膜界面后退, 存在的多种氧化物进一步发生固相反应生成尖晶石相 CoCr_2O_4 、 $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 和 NiCr_2O_4 。

从实验结果和上面的分析可以看出, 合金的表面在反应初期能够形成保护性的氧化膜而使合金遭受的腐蚀并不严重, 仅存在较轻微的硫化腐蚀。但由于表面氧化膜内侧的贫 Cr 现象比较严重, 逐渐转变为以 Co 的氧化为主, 从而引起了严重的腐蚀。在此过程中, 外界气氛中较高的 SO_3 分压对维持腐蚀的进行有重要作用^[10]。正是因为腐蚀过程第 1 阶段的存在, 使得在腐蚀产物形貌上没有表现为低温热腐蚀常见的点蚀形状, 并且出现了严重的 Cr 元素贫化区, 但第 2 阶段的腐蚀明显表现为钴基合金的低温热腐蚀现象。实验结果表明由 SO_3 引起的镍基合金中镍的低温热腐蚀不是腐蚀的主要形式, 符合钴基合金比镍基合金更易遭受低温热腐蚀这一规律^[8, 10]。因此可以通过调整合金的成分, 适当降低 Co 的含量和提高 Cr 的含量来改善合金的耐长期低温热腐蚀性能, 但 Cr 含量增加可能导致合金中出现 TCP 相而影响力学性能。

4 结论

新型 Ni-Cr-Co 基高温合金在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下的人工合成煤燃烧环境中受到了比较严重的热腐蚀, 根据腐蚀程度和腐蚀机制的不同, 合金所经历的腐蚀过

程可分为 2 个阶段: 第 1 阶段合金发生了氧化和硫化腐蚀, 但腐蚀程度轻微, 这是由于合金表面形成了具有保护性的 Cr_2O_3 氧化膜。随着表面硫活度的提高, 合金中的 Cr, Ti 发生内硫化, 生成的内硫化物在腐蚀过程中继续氧化, 释放出的硫向合金内部扩散, 导致内硫化进一步加深。第 2 阶段为加速腐蚀阶段, 因表面 Cr_2O_3 膜内侧的贫 Cr 化较为严重, 开始在氧化膜的外部生成钴的氧化物, 由于合金表面的高 SO_3 分压使合金表面形成了稳定的 CoSO_4 盐膜, 出现了严重的低温热腐蚀。钴和氧化钴在合金表面液态混合熔盐的溶解使得合金的腐蚀程度加重。腐蚀层的外层由疏松的混合尖晶石相组成, 内层由致密的 Cr_2O_3 及少量的 Al_2O_3 和 TiO_2 组成, 内硫化物也随着腐蚀的进行而增多。

REFERENCES

- [1] Blum R. Preliminary considerations for the design of a pulverized coal fired steam boiler with ultra super advanced steam parameters[R]. Faelleskernikerne: Technical University of Denmark, 1997.
- [2] Smith G D, Patel S J, Farr N C, et al. The corrosion resistance of nickel-containing alloys in coal-fired boiler environments[A]. Corrosion 99[C]. Houston: NACE International, 1999. 12 - 24.
- [3] Smith G D, Sizek H W. Introduction of an advanced superheater alloy for coal-fired boilers[A]. Corrosion 2000 [C]. Houston: NACE International, 2000. 1 - 11.
- [4] Castello P, Guttman V, Farr N, et al. Laboratory-simulated fuel-ash corrosion of superheater tubes in coal-fired ultra-supercritical boilers [J]. Materials and Corrosion, 2000, 51(11): 786 - 790.
- [5] Zhao S, Xie X, Smith G D, et al. Microstructural stability and mechanical properties of a new nickel-based superalloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 355(1-2): 96 - 105.
- [6] 赵双群, 董建新, 谢锡善. Ni-Cr-Co 基高温合金 704 °C 和 760 °C 时效组织稳定性研究 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 565 - 569.
ZHAO Shuang-qun, DONG Jian-xing, XIE Xi-shan. Structure stability of Ni-Cr-Co base superalloy aged at 704 °C and 760 °C [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(3): 42 - 45.
- [7] ASTM G54 - 77. Standard Recommended Practice for Simple Static Oxidation Testing[S].
- [8] Stringer J. High-temperature corrosion of superalloys [J]. Materials Science and Technology, 1987, 3(6): 482 - 493.
- [9] Luthra K L. Low temperature hot corrosion of cobalt-base alloys(part I): morphology of the reaction product [J]. Metallurgical Transactions A, 1982, 13(10): 1843 - 1852.
- [10] Luthra K L. Low temperature hot corrosion of cobalt-base alloys(part II): reaction mechanism [J]. Metallurgical Transactions A, 1982, 13(10): 1853 - 1864.

(编辑 陈爱华)