

舰用 GH984 合金在不同环境中的腐蚀性能

王淑荷 杜秀魁 郭建亭 许惠珍

(中国科学院金属研究所 沈阳 110016)

摘要 研究了 GH984 合金在各种不同条件的抗腐蚀性能. 结果表明, 该合金在 700、800 和 900 具有良好抗氧化能力, 在不同热处理条件及焊接状态下的抗晶间腐蚀、抗海水腐蚀性能良好, 均能满足高速舰船的使用要求. 在模拟舰船发动机海上运行环境下, 合金抗海洋性气氛燃气热腐蚀性能在 900 比 GH135 合金好, 与 GH140 合金相当. 由于合金 Cr 含量较高, 远优于镍基高温合金 K3.

关键词 耐腐蚀高温合金 舰船 氧化 晶间腐蚀 热腐蚀

中图分类号 TG172 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)05-0284-04

ANTICORROSION PERFORMANCE OF GH984 ALLOY UNDER VARIOUS ENVIRONMENTAL CONDITIONS

WANG Shuhe, DU Xiukui, GUO Jianting, XU Huizhen

(Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

ABSTRACT GH984 alloy is an anticorrosion iron - nickel - chromium base superalloy. The alloy may mainly be used as superheater and heat exchanger tube material for making of high - velocity and large - scale naval ships. The heat exchanger tube services at high temperature (700), high pressure (8.106 MPa) and in combustion gas in sea environment. The anticorrosion performance of the alloy has an important effect on the service life time of tubes. Thus the anticorrosion performance of the GH984 alloy in various environments has been investigated. The results show that its oxidation resistance is good at 700, 800 and 900. The intergranular and sea - water corrosion performance of the GH984 alloy after different heat treatments and welding is quite excellent. And the hot corrosion performance of the GH984 alloy at 900 in simulate engine operation condition on sea is better than GH135 alloy, similar to GH140 alloy and much better than K3 nickel base superalloy.

KEY WORDS anticorrosion superalloy, naval ships, oxidation, intergranular corrosion, hot - corrosion

Fe - Ni - Cr 基高温耐腐蚀合金 GH984 是为我国自行设计建造的大型高速舰船而研制的新材料, 可用作舰船锅炉过热器和热交换器管道. 通常在高温(700)、高压(8.106MPa)及海洋性燃气腐蚀条件下工作. 海洋性燃气腐蚀问题即由于燃料中含有 S、V、Na 等杂质和海洋性气氛带入的盐氛, 在燃烧时导致硫化物的形成, 并产生硫酸钠等沉积物, 它们在部件的表面上与基体发生反应, 使材料产生腐蚀, 导致发动机的工作性能降低, 功率大幅度下降. 本文重点研究了 GH984 合金在各种不同条件和环境下的抗腐蚀性能.

1 实验方法

该合金是在 200kg 真空感应炉中熔炼, 浇铸成直径为 125 mm 的电极棒后进行电渣重熔. 将电渣重熔锭在 1150 加热, 采用三吨锻锤进行锻造, 锻成直径为 85 mm 管坯后切成长度为 75 mm × 400 mm ~ 500 mm 的热穿管坯料. 最后经冷轧、冷拔得到试验用尺寸为 25 mm × 2 mm 和 15 mm × 1.5 mm 的无缝钢管材料. 板材厚度为 3 mm. 合金棒材是由 75 mm 圆棒经改锻和轧制后得到的 20 mm 圆型棒材. 合金的化学分析成分为 (mass %): 0.062C, 19.00Cr, 41.28Ni, 2.27Mo, 0.55Al, 1.24Ti, 1.23Nb, 0.09Si, 0.10Mn, 0.002S, 0.005P, 余 Fe.

收到初稿: 2001-11-05; 收到修改稿: 2001-12-07

作者简介: 王淑荷, 女, 1940 年, 研究员

Tel: (024) - 23843531 - 55547 E-mail: jtguo@imr.ac.cn

用静态等温氧化法在箱式电炉中进行合金的抗氧化性能试验,样品尺寸 20 mm × 10 mm × 2 mm. 合金抗晶间腐蚀和抗海水腐蚀的样品均经过 650 × 16 h 的敏化处理,抗晶间腐蚀按部颁标准 YB44 - 64 进行. 抗海水腐蚀介质是二种人造海水;样品为 15 mm × 1.5 mm × 70 mm 剥开的半管形,板材样品尺寸:晶间腐蚀为 80 mm × 20 mm × 3 mm,海水腐蚀为 55 mm × 15 mm × 3 mm. 合金的抗海洋性燃气腐蚀性能是采用了坩埚热腐蚀和单管燃气热腐蚀进行测定的. 坩埚热腐蚀试验和单管燃气热腐蚀试验样品尺寸为 20 mm × 2 mm 的圆片,样品光洁度 > ∇7. 试验方法和装置见文献[1].

2 结果与讨论

2.1 抗氧化性能

将 GH984 合金材料与与现用过热器管材相当的 12CrMo 钢在 700、800、900 保温处理 100 h 后,测定氧化增重值,并求出氧化腐蚀速度,结果列于表 1. 同时图 1 给出了该合金在使用温度 650 和 700, 长达 500 小时的氧化动力学曲线,其中 GH135 和 GH140 合金的数据^[2]供参考.

根据舰船对合金抗氧化性能的要求即在 700 经 100 h 氧化处理后,使用材料的氧化腐蚀速度小于 0.009 g/m² · h ~ 0.015 g/m² · h. 从表 1 可见,

Table 1 Oxidation rate of GH984 alloy at 700 ~ 900

Oxidation rate g m ⁻² · h	Temperature		
	700	800	900
Alloy			
GH984 Alloy	0.0038 0.0115 0.0026 0.0038 0.0113 0.0013 0.0063 0.0058 *	0.0201 0.0201 0.0202 0.0190	0.0833 0.0785 0.0664 0.0761 0.0646
12CrMo Steel	4.69 4.73 4.77 4.44 4.66 *	6.92 6.28 6.36 6.36 6.48 *	15.07 13.52 13.53 14.08 14.05 *
GH135 Alloy	0.019	0.042	0.095
GH140 Alloy	0.014	0.028	0.139

Note: * mean value

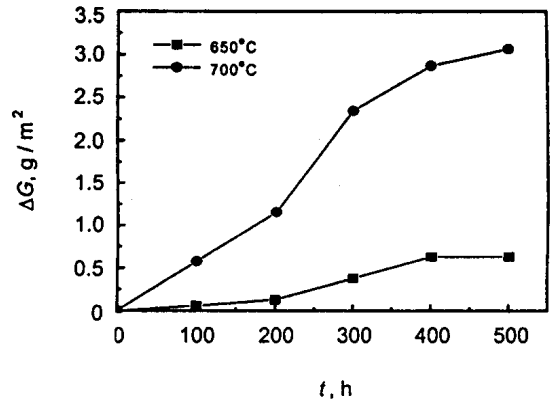


Fig. 1 Isothermal oxidation kinetics of GH984 alloy at 650 and 700

GH984 合金在 700 经 100 h 氧化后平均氧化腐蚀速度仅为 0.0058 g/m² · h, 远远小于舰船对合金材料的要求,其抗氧化性能明显好于 12CrMo 钢和同类合金 GH135 和 GH140 合金. 这主要因为 GH984 合金 Cr 含量比较高(18% ~ 20% mass), 可形成致密性很高的 Cr₂O₃ 氧化膜,使之具有优良的抗氧化性,此外合金中还含有少量的 Al(0.2% ~ 0.5% mass) 和 Ti(0.9% ~ 1.3% mass), 对抗氧化有益,并且与 Cr 一起协同作用会使抗氧化性更高. GH140 合金 Cr 为 20% ~ 23% (mass), GH135 合金 Cr 含量稍低,为 14% ~ 16% (mass), 同时都含有对抗氧化性不利的 W、Mo 元素,尤其是 W 的有害影响更大^[3]. GH984 合金仅含少量 Mo 而不含有 W, 从而使 GH984 合金抗氧化性较同类合金优异,并且远优于 Cr 含量较低的 12CrMo 钢. 从图 1 看出,该合金在 650 和 700 的抗氧化性能比较好,在 200 h 内合金氧化增重缓慢,超过 200 h 氧化增重增加较快. 但随着时间的延长,特别是超过 400 h 以后,合金的氧化增重基本上趋于稳定,可以满足舰船长期使用的要求.

2.2 抗晶间与抗海水腐蚀性能

2.2.1 抗晶间腐蚀性能 对经各种不同热处理条件下的合金管和合金板,以及经焊接状态下的合金材料,均按照 YB44 - 64 部颁标准 B 法晶间腐蚀条件进行晶间腐蚀性能测试,经过 650 (16h) 敏化处理的样品,在 160 g CuSO₄ · 5H₂O + 100 ml H₂SO₄ + 1L H₂O + Cu 屑溶液中煮沸 24 小时后,经过声音及弯曲 90 检验,结果表明,该合金在各种不同热处理条件下并在焊接情况下均没有发现晶间腐蚀,这是该合金的最大特点之一. 通常高温合金中 C 含量都不太高, GH984 合金要求 C 含量小于 0.08 mass%, 而且该合金中除含有较高 Cr 外还含有少量 Ti 和 Nb 强碳化物形成元素,从而避免了大量 M₂₃C₆ 碳

化物的析出而造成靠近晶界处的基体金属贫 Cr, 因而 GH984 合金具有良好的抗晶间腐蚀能力, 这也是该合金具有良好抗海水腐蚀的原因所在。

2.2.2 抗海水腐蚀性能 合金的抗海水腐蚀是采用二种人造海水腐蚀剂, 第 一种成分为: 3 mass % NaCl₂, 1.5 mass % FeCl₃ · 6H₂O, 2 vol % CH₃COOH, 采用 φ15 mm ×1.5 mm 合金管; 第 二种成分为 (g/L): 35NaCl, 11MgCl₂ · 6H₂O, 3.5NaSO₄, 2.2CaCl₂, 0.9KBr, 0.2KCl, 1.0H₂O₂, 采用 3 mm 宽的板试样。在 40 °C 的条件下浸泡 96 h 后, 对合金进行金属声、放大镜观察及弯曲 90 ° 检查没有发现明显的差异, 所有试样均具有金属声, 弯曲 90 ° 没有裂纹。腐蚀速率测试结果列于表 2。从表 2 可以看出, 经各种不同热处理和焊接以后, 该合金有较好的抗海水腐蚀能

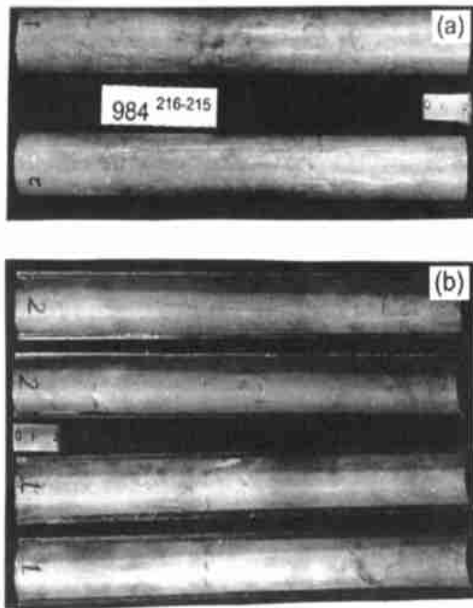


Fig. 2 Appearance of GH984 alloy tube immersed in natural sea water for 21 months (a) outer surface (b) inner surface

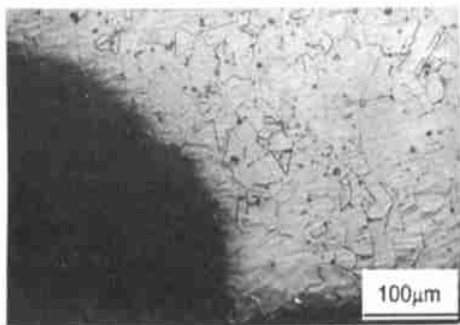


Fig. 3 Cross sectional microstructure of corroded tube after immersion in natural sea water for 21 months

Table 2 Corrosion performance of GH984 alloy in artificial sea water

Alloy	Heat treatment	Corrosion point n	Corrosion rate g/m ² ·h	Corrosive	
GH984	930 ×2 h + 760 ×8 h 650 ×16 h A. C.	6 4	0.0135 0.0133		
	1100 ×1 min + 930 ×2 h + 760 ×8 h 650 ×16 h A. C.	7	0.0134		
	1100 ×1 min + 760 ×8 h 650 ×16 h A. C.	5 7	0.0118 0.0143 0.0043		
	1Cr18 Ni9Ti	930 ×2 h + 650 ×16 h A. C.	10 16		0.0201 0.0204
		GH984	1100 ×1 h + 760 ×8 h 650 ×16 h A. C.		No No
1100 ×1 h A. C.	No No		0.0012 —		
1100 ×1 h + weld No	No		—		
1100 ×1 h + weld + 760 ×8 h 650 ×16 h A. C.	No No		— —		
1100 ×1 h + weld + 1100 ×1 h + 760 ×8 h 650 ×16 h A. C.	No No		— —		

力。在一般常用的第 一种人造海水腐蚀条件下, 合金几乎没有任何变化; 检查时不但看不出腐蚀迹象, 而且腐蚀后样品与原样品没有什么区别, 点腐蚀、晶间腐蚀、平均失重腐蚀都没有。在第 二种加了氯化铁强氧化剂的人造海水中, 该合金的抗海水腐蚀能力也比 1Cr18Ni9Ti 好, 点腐蚀和腐蚀速率要比 1Cr18Ni9Ti 低近一半, 均匀腐蚀速度小于 0.0012 g/m²·h, 该合金可长期用于舰船的耐海水腐蚀材料。

为了对合金管材进行实际耐海水腐蚀性能考核, 采用 25 mm ×2 mm 合金管, 经两种不同热处理制度处理 1[#] 1100 ×1 h A. C. , 2[#] 1100 ×1 h A. C. + 750 ×8 h ⁵⁰/h 650 ×16h A. C. 将热处理后管子放在厦门地区海洋中经受海水腐蚀。经过一年零九个月浸泡后, 从试样实物表面形貌 (图 2) 看出只经固溶处理的管子表面易受腐蚀, 而经过固溶加时效处理的管子表面不易受腐蚀, 内外表面良好。对只经固溶处理的管子受海水腐蚀区域切取金相试样进行观察, 在腐蚀区域四周没发现裂纹, 也不是沿晶及夹杂物集聚处腐蚀, 被腐蚀区域边缘比较光滑, 有机械加工特征, 是属于局部区域的均匀腐蚀 (图 3)。这对于合金管材的使用影响较小。

2.3 抗热腐蚀性能

2.3.1 坩埚热腐蚀 坩埚热腐蚀是在 25 % NaCl + 75 % Na₂SO₄ 混合物熔融介质中, 试样呈半浸入状

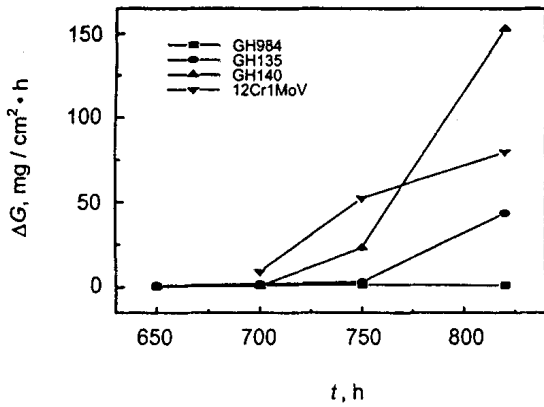


Fig. 4 Hot corrosion performance of GH984, GH135, GH140 and 12Cr1MoV alloy

态,在马弗炉静止空气中进行.试验温度为 650、700、750 和 820 ,保温 3 h 后取出水冷,经腐蚀的试样用电化学处理剥皮后进行腐蚀失重测量,并选取了 GH135、GH140 和 12Cr1MoV 等合金做对比试验,结果见图 4. GH984 合金腐蚀失重最小,且随温度增加保持不变,抗热腐蚀性能最好. GH135 和 GH140 合金在超过 750 时其腐蚀速度急剧增加,在 820 GH140 合金腐蚀性能最差.原船用 12Cr1MoV 合金随温度的增加腐蚀速度增加较快,显然 GH984 合金作为长期船用过热器材料最为适宜.

众所周知,高温合金的热腐蚀是在高温燃气中含 S 燃料和含盐环境中由于燃烧而沉积在表面的硫酸盐引起的加速氧化现象,它对于高温合金零件的破坏作用比单纯高温氧化要严重的多,根据热腐蚀酸-碱熔融机理,在热腐蚀时由于金属或合金的表面形成具有保护性的膜层,在沉积的液态熔盐中不断地被熔解而造成加速腐蚀, GH140 和 GH135 合金均含有一定量的 W、Mo 元素, GH984 合金仅含少量 Mo 不含 W 元素,当温度在 750 ~ 800 时,可

能造成酸性熔融腐蚀,更加速了合金的热腐蚀速度.此外,在 GH984、GH135、GH140 三合金中, GH140 合金 Cr 含量最高,在 820 时由于 Cr 对 NaCl 产生腐蚀更为敏感,所以 GH140 合金的抗坍塌热腐蚀性能最差.

2.3.2 单管燃气热腐蚀 单管燃气热腐蚀实验装置模拟船用发动机海上运行的环境,以考查合金抗 S、V、Na 热腐蚀的能力.燃料采用舰船燃气轮机使用的轻柴油,盐雾用配制的人造海水加入,其成分为: 11.0 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 1.2 g $CaCl_2$, 4.0 g Na_2SO_4 , 25.0 g NaCl,为加速试验进行,采用高盐浓度 100×10^{-6} ,试验温度 900 ,时间 25 h,试验结果见表 3.仍选用 GH135 和 GH140 合金作对比试验,同时列出了 Ni 基高温合金 K3 的实验结果.可以看出 GH984 合金抗海洋性气氛燃气热腐蚀在 900 比 GH135 合金好,与 GH140 合金相当,由于三种材料同属于 Fe - Ni - Cr 系合金,含 Cr 量较高,因此抗海洋性气氛燃气热腐蚀性能较好,优于镍基高温合金如 K3.试验后试样表面平整,未发现明显腐蚀.

3 结论

1 GH984 合金在 700、800、900 具有良好的抗氧化腐蚀能力,明显优于 GH135、GH140 和 12CrMo 等合金材料,该合金在使用温度超过 400h 以后氧化增重稳定,可满足舰船过热器长期使用的要求.

2 GH984 合金的抗晶间腐蚀、抗海水腐蚀性能良好,在不同热处理条件及焊接状态下均满足使用要求.

3 合金抗热腐蚀能力在 650 ~ 820 内均优于 GH135、GH140 和 12Cr1MoV 等材料.在模拟舰船发动机海上运行环境下,合金抗海洋性气氛热腐蚀性能在 900 比 GH135 合金好,与 GH140 合金相当,远优于 Ni 基高温合金 K3.

致谢 GH984 合金的抗热腐蚀性能试验是在中船重工七院七二五研究所的协助下完成的,在此表示衷心的感谢.

参考文献:

- [1] 中国腐蚀与防护学会《金属腐蚀手册》编辑委员会.金属腐蚀手册.上海:科学技术出版社,1987.179
- [2] 中国航空材料手册编辑委员会.中国航空材料手册(变形高温合金,铸造高温合金).北京:中国标准出版社,1989.82,178
- [3] 黄乾尧、李汉康、郭建亭等.高温合金.北京:冶金工业出版社,2000.100

Table 3 Hot corrosion performance of GH984 alloy in combustion gas with sea water

Alloy	Loss weight mg/cm ² ·h	Test condition 900 ,100 ×10 ⁻⁶ ,25 h				
		1	2	3	4	Mean value
GH984		0.24	0.38	0.35	0.14	0.28
GH135		1.58	0.09	1.98	0.10	0.94
GH140		0.16	0.16	0.18	0.29	0.19
K3		8.02	4.28	6.95		6.42