

# 镍铬铁合金 UNS N06600 材料换热器腐蚀原因分析

严彬

(江苏中圣压力容器装备制造有限公司 江宁分公司,江苏 南京 211111)

**摘要:** U型换热器使用后,拉杆和定距管(UNS N06600)严重腐蚀,采用宏观分析、金相分析、电镜能谱扫描分析等分析方法,对U型换热器使用后腐蚀情况进行分析,发现产生腐蚀的主要原因是材料表面存在铜离子污染和使用工况恶劣的综合作用。因此,在UNS N06600材料的设备制造过程中应严禁与含铜材料的接触,并且设备运行应严格按照工艺要求进行。

**关键词:** 压力容器; UNS N06600; 腐蚀

**中图分类号:** TB304 **文献标志码:** B **文章编号:** 1671-5276(2019)06-0078-04

## Analysis of Corrosion Causes of Nichrome Alloy N06600 Material of Heat Exchanger

YAN Bin

(Jiangsu Sunpower Heat Exchanger &amp; Pressure Vessel Co., Ltd., Nonferrous Equipment Plant, Nanjing 211111, China)

**Abstract:** In the operation of the U-shaped heat exchanger, the tie rod and the distance tube (UNS N06600) are severely corroded. Some analysis methods such as macroscopic analysis, metallographic analysis and electron microscopy scanning analysis are used to analyze the corrosion of the U-shaped heat exchanger in the use. The corrosion is mainly caused by the copper ion contamination and the service conditions. Therefore, the contact with copper-containing materials should be strictly prohibited during the equipment manufacturing process of UNS N06600 materials, and equipment operation should be carried out in strict accordance with the process requirements.

**Keywords:** pressure vessel; UNS N06600; corrosion

## 0 引言

UNS N06600合金(国家标准牌号为NS312)为镍基合金,其合金元素主要为14%~17%的Cr和6%~10%的Fe<sup>[1]</sup>,因此也被称为镍铬铁合金。UNS N06600合金在大气、水和蒸汽介质中耐蚀性极佳,在一些弱酸、稀的氧化和还原性酸中也具有较好的耐蚀性。高镍成分不仅使合金具有非常强的抗氯化物应力裂变腐蚀能力,而且在还原状态下可维持其高耐蚀性,在碱溶液中亦具有很强的耐腐蚀能力<sup>[2]</sup>,因此应用领域广泛。UNS N06600合金主要应用领域:核发电设备、热交换器、热转换水管板、波纹管补偿器、热处理蒸框、化工用蒸发罐、蒸馏器、酸和碱工业用机器、喷气发动机部件、高温氯气处理设备等等。

某化工厂换热器在使用半年后定距管和拉杆腐蚀严重,材质分别为SB167 N06600和SB166 N06600。该设备为U型管式换热器,其中壳程的技术特性见表1。可以看出,壳程介质存在强烈的腐蚀性,因此材料选用抗腐蚀性较好的N06600材料。

本文通过对产生腐蚀的定距管和拉杆进行宏观分析、金相分析、化学分析、电镜、能谱分析等分析方法,以找出产生腐蚀的真正原因,为后期UNS N06600设备的制造提供参考。

表1 壳程技术特性表

介质	工作温度 (进/出)/℃	工作压力/ MPaG	设计温 度/℃	设计压力/ MPaG
氯气、氧气、 水汽、二氧化碳、 氮气等	420/240	0.22	465	1.5

## 1 试验方法及名词释义

### 1.1 试验方法

换热器腐蚀原因分析所用方法和设备如表2所示。

表2 试验方法及设备表

试验方法	试验设备
宏观形貌观察	肉眼和奥林巴斯体视显微镜
质量分数分析	德国牛津台式光谱仪
金相分析	金相显微镜
电镜能谱	蔡司扫描电镜、牛津能谱

### 1.2 名词释义

点腐蚀<sup>[3]</sup>:金属产生点状,并从表面向内部形成孔穴的腐蚀。特征表现为金属表面钝化膜受到破坏。在破坏处发生点状腐蚀并且腐蚀向内部扩展,形成很深的腐蚀孔。

**空泡腐蚀:**在液体与固体材料之间相对运动速度很高的情况下,气体在材料表面低压区会形成空穴或气泡,当这些气泡在一定的条件下迅速破灭而造成的腐蚀。特征为发生空泡腐蚀的金属表面出现较密集的浅凹坑,表面粗糙,似海绵状。

**电偶腐蚀:**由于腐蚀电位不同,异种金属彼此接触或通过其他导体连通,处于同一介质中,造成异种金属接触部位的局部腐蚀。

**吸氧腐蚀:**金属在酸性很弱或者中性溶液里,空气中的氧气溶解于金属表面水膜中而发生的电化学反应。

## 2 试验分析及结果

### 2.1 宏观分析

对送检管件和拉杆件腐蚀表面进行宏观观察,腐蚀发生在定距管和拉杆外表面,管材内壁未发现明显的腐蚀痕迹。定距管和拉杆表面有大量的腐蚀点坑和圆坑,局部区域腐蚀穿透管材,腐蚀表面粗糙,腐蚀表面发现红棕色锈迹。综合材料使用环境和图 1 腐蚀宏观形貌,符合点腐蚀和空泡腐蚀的特征。

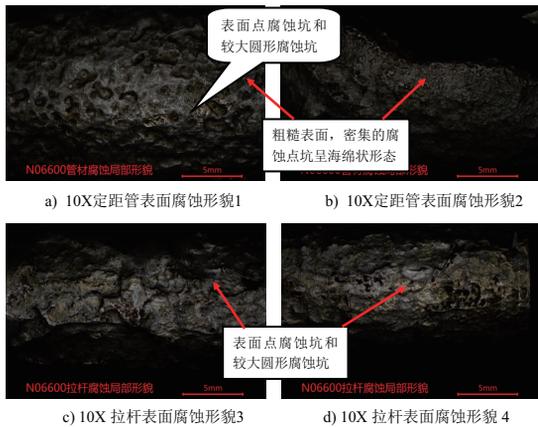


图 1 拉杆、定距管腐蚀样品宏观形貌

### 2.2 化学分析

分别截取拉杆样品和定距管样品,使用牛津直读光谱仪分析其质量分数,测试结果见表 3,质量分数符合相关标准<sup>[4]</sup>要求。

表 3 UNS N06600 材料质量分数 单位:(%)

成分	标准要求	定距管	拉杆
C	≤0.15	0.02	0.02
Si	≤0.5	0.27	0.26
Mn	≤1	0.24	0.37
S	≤0.015	0.002	0.002
Cr	14~17	16.10	15.40
Ni	>72	72.80	75.30
Fe	6~10	10.00	8.02
Cu	≤0.5	0.020	0.030

### 2.3 力学性能

截取定距管样品,进行力学性能试验,测试结果见表

4,定距管力学性能符合相关标准<sup>[4]</sup>要求。

表 4 定距管力学性能

名称	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/(%)
定距管	614	301	31.0

### 2.4 金相分析

分别截取定距管、拉杆腐蚀较严重区域,经过镶嵌、磨制、抛光后分析其金相组织,金相组织照片见图 2。

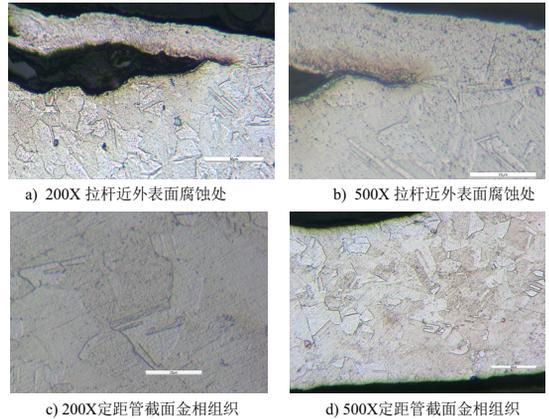


图 2 金相组织

由图 2 可知,定距管及拉杆的基体组织均为  $\alpha$  相,无异常,但在近腐蚀位置发现弥散分布的颗粒状组织。

### 2.5 电镜、能谱扫描分析

#### 1) 电镜分析

分别截取定距管腐蚀部位、拉杆腐蚀部位试样,进行表面电镜扫描。图 3 为定距管表面腐蚀产物形貌,图 4 为定距管腐蚀坑形貌,图 5 为拉杆表面电镜形貌,图 6 为拉杆腐蚀坑形貌。

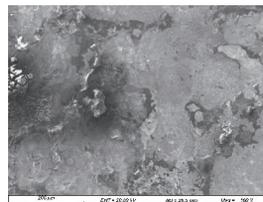


图 3 定距管表面腐蚀产物电镜扫描图



图 4 定距管腐蚀坑内部电镜扫描图

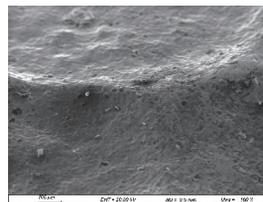


图 5 拉杆表面电镜扫描图



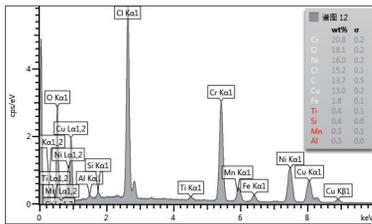
图 6 拉杆腐蚀坑电镜扫描图

由以上电镜扫描图可以看出,定距管与拉杆腐蚀部位大量点蚀坑,且表面均有大量腐蚀产物,腐蚀坑内电镜扫描图显示腐蚀情况为沿晶腐蚀。

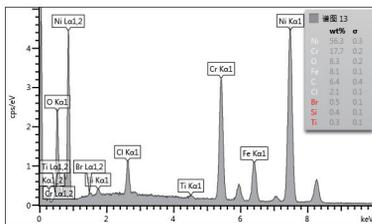
2) 能谱分析

对定距管及拉杆表面腐蚀坑进行能谱扫描,以确定其腐蚀产物成分,并在无明显腐蚀坑部位进行能谱扫描进行成分对比,从而分析腐蚀产生原因。

图 7a) 为定距管腐蚀坑位置能谱测试结果,图 7b) 为定距管非腐蚀位置测试结果。图 8a) 为拉杆腐蚀坑位置能谱测试结果,图 8b) 为拉杆非腐蚀位置能谱测试结果,图 9 为定距管腐蚀产物测试结果;图 10 为拉杆腐蚀产物分析测试结果。

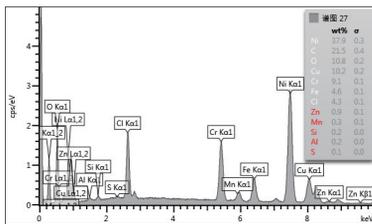


a) 定距管腐蚀坑位置能谱扫描元素结果

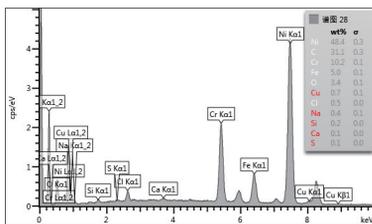


b) 定距管非腐蚀位置能谱扫描元素结果

图 7 定距管腐蚀坑与非腐蚀位置能谱分析结果对比



a) 拉杆腐蚀坑位置能谱扫描元素结果



b) 拉杆非腐蚀位置能谱扫描元素结果

图 8 拉杆腐蚀坑与非腐蚀位置能谱分析结果对比

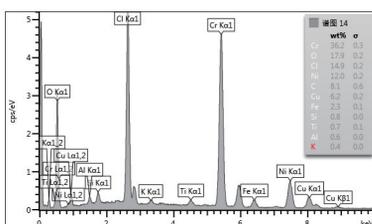


图 9 定距管腐蚀产物能谱扫描元素结果

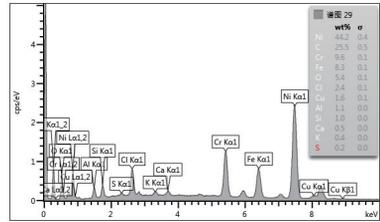


图 10 拉杆腐蚀产物能谱扫描元素结果

能谱分析结果:对比上述能谱测试结果可知,腐蚀坑内和腐蚀产物中除材料自身含有的元素以及介质所含成分以外,还含有大量的铜离子,而无腐蚀坑和无腐蚀产物位置均未发现铜离子。考虑到设备的使用介质和本文 2.2 条化学分析测试结果可以看出材料本身化学成分不含铜,腐蚀坑和腐蚀产物内的铜离子可能由外部环境带入。

3 结语

3.1 试验结论及机理分析

造成 UNS N06600 拉杆和定距管材料产生严重腐蚀的原因:

1) 设备壳程内介质为水气、氯气、氮气、二氧化碳、氧气等水气混合介质,在设备运行时,流动介质内产生大量气泡,在一定的条件下迅速破灭,产生了强烈的冲击波,破坏了金属表面的钝化膜,形成气泡腐蚀。

2) 由于介质中含有氯气,氯气与水容易产生氯离子。壳程介质中存在一些镍离子、铁离子等时,虽然钝化状态的金属其腐蚀速度比处于活态时小得多,但仍有一定的反应能力,钝化膜在不断溶解和修复。当平衡被打破时就会产生腐蚀,尤其当钝化膜局部有缺陷、有铁污染等时,就有可能导致这些点上的钝化膜穿透,基底金属裸露在溶液中。新裸露的基底金属与邻近的完好膜之间构成局部电池,基底为阳极,膜完好区域为阴极,阳极易溶解,结果在新露出的基底金属上生成小蚀孔。随着腐蚀的增加,孔口的 PH 值逐渐升高。这样阴离子(氯离子)会滞留在孔内,与溶解的金属阳离子(镍离子、铁离子)发生作用,造成孔内酸度增加,腐蚀速度不断增大形成点蚀<sup>[3]</sup>。

3) 大量外带入的铜离子附着在无钝化膜的材料表面。由电偶腐蚀发生特点可知:异金属部件组合、金属镀层、金属表面的导电性非金属膜、气流或液流带来的异金属沉积和腐蚀点坑、腐蚀产物内的大量铜离子,会使材料发生电偶腐蚀形成点蚀。

4) 由于定距管和拉杆、折流板之间存在间隙,隙缝内介质的移动受到阻碍,形成了浓差电池而产生的局部腐蚀。这是因为当介质流进隙缝内,其阳离子难以向缝外迁移,随着阳离子的积累,隙缝内造成正电荷过剩,促使缝外阴离子迁移入内以保持电平衡,这样使隙缝内的溶解加速进行,形成线性腐蚀。

5) 材料使用环境为水气、氯气、氮气、二氧化碳、氧气等水气混合环境。在腐蚀坑内通过能谱扫描发现大量的铜元素存在,铜离子会与氯离子结合成氯化铜。铁离子伴随着大量的水汽以及氯离子,会形成以三氯化铁。在温度

和压力的作用下,设备内部形成了氯化铜、氯化铁、盐酸的混合溶液,该混合溶液接近绿色死亡溶液的成分。镍基合金在绿色死亡溶液中会产生氧化还原交替变化的环境,其间离子间不断地得失电子,持续发生氧化还原反应,从而使合金受到氧化腐蚀。

6) 在电偶腐蚀、气泡腐蚀、点腐蚀、线性腐蚀、氧化腐蚀、温度、压力的共同作用下,腐蚀持续进行,腐蚀产物不断剥落,腐蚀点不断加深,从而造成了材料局部完全腐蚀,形成腐蚀坑或者空洞。

总之,定距管和拉杆表面吸附的铜离子、铁离子以及介质中的  $Cl^-$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $N_2$  在一系列得失电子的化学反应中不断地发生氧化还原反应,从而使材料产生氧化腐蚀。这是材料产生严重腐蚀的主要原因。

### 3.2 建议

1) 镍铬铁合金 UNS N06600 材料供货状态要求:

棒材供货状态:固溶处理态,经酸洗、机加工剥皮或打磨去除氧化皮。

线材或丝材供货状态:光亮拉丝,1/4 淬硬至硬态,光亮退火态。

板材及薄板供货状态:热轧或冷轧,退火或固溶处理态,经酸洗处理。

圆板和圆环供货状态:热轧或锻材,固溶处理态,经酸洗或机加工。

2) 为减少材料的磨损及避免材料表面受到污染,模具应选择合金刀具钢、硬质合金或铸钢。

3) 在任何过程中应始终保持材料清洁,严格控制铁、铜等污染物的侵入。在制造、安装、运输时应保护好其表面的光洁度,不要划破或擦伤其表面。

4) 在热处理过程中不能接触硫、磷、铅及其他低熔点金属,否则会损害材料的性能。热处理前应注意清除诸如标记漆、温度指示漆、彩色蜡笔、润滑油、燃料等污物。

5) UNS N06600 材料生产、制造过程应在相应洁净环境中进行,做好与黑色金属的相应隔离。应杜绝 UNS N06600 材料与含铜材料接触。

6) 对于工艺介质来说,控制介质中氯离子及氧化性金属离子的含量,能有效防止点蚀、线性腐蚀和应力腐蚀。因此严格按工艺指标操作,控制副反应以减少胺类物质生成。检修后设备内部须吹干以控制物料中的水分,减少水的电离,避免发生其他反应。

7) 调整和改造工艺管线,核算流速,尽量使物料处于层流状态。

#### 参考文献:

- [1] 王成,董生茂,张海燕,等. Inconel600 合金丝组织和性能分析研究[J]. 中国建材科技,2015,24(1):60-62.
- [2] 李洪东,倪明贵,石军. 热交换器用镍基合金 UNS N06600 无缝管生产工艺研究[J]. 钢管,2008(2):11-15.
- [3] 徐明亮. INCONEL-600 合金腐蚀分析及其预防措施[J]. 科技创新导报,2010(10):52-52.
- [4] ASME II 2015 B 篇 非铁基材料[S].

收稿日期:2018-09-14

(上接第 77 页)

### 3 结语

1) 通过有限元计算和响应曲面法用来研究球墨铸铁 Q700 活塞销孔镗削的切削力和切削温度是一种快速而有效的方法,预测模型在试验设计的切削参数范围内与主切削力和切削温度的模拟计算值拟合良好,可以用来预测和分析。

2) 通过对响应面和等值线的分析,发现对于主切削力来说,减小进给量和背吃刀量,增加切削速度可以有效减小主切削力,而切削温度、切削速度、进给量和背吃刀量的增加都将使其升高。

3) 为了保证活塞加工质量和加工效率,进一步考虑了对去屑率的影响。通过乘法构造评价函数,使主切削力、切削温度和去屑率各自作出一定让步,求得优化的切削参数。

#### 参考文献:

- [1] 尤国庆,郭亮. 厚大断面高强度 QT900-2 材料的研究[J]. 铸

造,2018(4):229-301,307.

- [2] 赵淑军,曾桂林,刘均,等. BP 神经网络在立铣刀结构参数优化中的应用[J]. 组合机床与自动化加工技术,2017(6):18-21.
- [3] 杨辉,刘文涛. 镍基高温合金切削热力学仿真[J]. 机械制造与自动化,2017,46(5):70-72.
- [4] 陈俊云,杨政武,姜泽,等. 硅铝合金减摩微结构表面切削加工研究[J]. 制造技术与机床,2018(5):56-62.
- [5] MONTGOMERY D C. Design & analysis of experiments(sth edition)[M]. [S.I]: JOHN Wiley Sons, 2009.
- [6] 李静,王东方,缪小冬. 响应面和多目标法优化悬架参数的分析[J]. 机械制造与自动化,2018,47(3):44-48.
- [7] 贾永鹏,景旭文,刘传君,等. 基于 Deform-3 D 的船用柴油机机身深孔加工仿真研究[J]. 组合机床与自动化加工技术,2014,12:141-144.
- [8] 艾兴,肖诗纲. 切削用量手册[M]. 第 2 版 北京:机械工业出版社,1985.
- [9] 杨双平,周江峰,郭拴全,等. 响应曲面法优化含铜废渣冶炼 MoFe 工艺[J]. 有色金属工程,2017,7(5):48-53.

收稿日期:2018-07-12