

高硅镍基合金抗高温氯腐蚀的成分优化与机理研究

张东东 陈建文 孙敏琳 朱 尧 贾国栋*

南通理工学院 机械工程学院（智能制造学院），江苏 南通 226001

摘 要：在能源、化工等领域的高温含氯环境中，高硅镍基合金的抗腐蚀性能至关重要。通过分析硅、铬、钼等关键元素的作用，可实现合金成分的精准优化。硅元素形成致密 SiO_2 保护膜阻挡氯原子侵蚀，铬生成 Cr_2O_3 膜构成双层防护结构，钼与微量元素协同优化微观结构与力学性能。高温下氯原子与合金元素反应生成挥发性氯化物，形成腐蚀循环，引发均匀或局部腐蚀。合理调控成分能优化微观结构，促进稳定氧化膜形成，通过元素扩散修复膜缺陷，降低晶间腐蚀风险，为高性能抗高温氯腐蚀镍基合金研发提供理论支撑与实践指导。

关键词：高硅镍基合金；高温氯腐蚀；成分优化；腐蚀机理

0 引言

在现代工业诸多领域，如能源、化工、冶金等，设备常需在高温且含氯介质的严苛环境下运行。高温氯腐蚀现象极为普遍，严重威胁设备安全稳定运行，极大缩短设备使用寿命，导致频繁维修与更换设备，进而增加生产成本，制约工业高效发展。镍基合金因具备出色的高温强度、良好的抗氧化性及一定抗腐蚀性，在高温环境应用广泛。高硅镍基合金作为镍基合金的重要分支，硅元素的加入使其在抗高温氯腐蚀性能方面展现出独特优势。因此，深入开展高硅镍基合金抗高温氯腐蚀的成分优化与机理研究，对提升工业设备在高温含氯环境中的服役性能，降低设备维护成本，推动相关产业可持续发展具有重要意义。

1 高硅镍基合金的基本特性

1.1 合金成分概述

高硅镍基合金以镍作为基础基体，为合金提供了良好的高温稳定性和基础力学性能。硅作为核心合金化元素，其含量在特定区间内波动，对合金的抗高温氯腐蚀性能起决定性作用，是提升合金耐腐蚀能力的关键因素。除镍和硅外，合金体系中通常还包含铬、钼、铁等辅助元素。铬可增强合金的抗氧化与抗腐蚀综合能力，钼能改善高温强度和抗蠕变性能，铁则在调节合金成本与加工性能方面发挥作用。这些元素相互配合，通过各自独特的作用机制共同影响合金的整体性能。

1.2 微观组织结构

高硅镍基合金微观组织结构复杂，主要由镍基固溶体相以及可能存在的金属间化合物相组成。硅元素在镍基固溶体中固溶，会引起晶格畸变，对合金强度和硬度产生影响。随着硅

含量增加，可能促使一些金属间化合物相析出，如硅化物相。这些相的种类、数量、尺寸及分布状态，对合金力学性能、抗腐蚀性能等具有重要影响。例如，细小弥散分布的金属间化合物相可有效阻碍位错运动，提高合金强度；而粗大且分布不均匀的相则可能成为腐蚀源，降低合金抗腐蚀性能。

1.3 常规性能特点

高硅镍基合金在常规性能方面表现优异。具有较高的强度和硬度，能够承受一定载荷，在高温环境下不易发生变形。同时，其抗氧化性能良好，在高温空气中能形成一层致密的氧化膜，阻止氧气进一步向内扩散，从而保护合金基体。在一些非强腐蚀性介质中，也展现出一定耐腐蚀能力。然而，在高温含氯环境下，其腐蚀行为变得复杂，常规性能受到严峻挑战，需要深入研究以提升其抗高温氯腐蚀性能。

2 高温氯腐蚀的原理与危害

2.1 高温氯腐蚀的化学反应过程

在高温含氯环境中，高硅镍基合金会发生一系列复杂化学反应。首先，环境中的氯气（ Cl_2 ）或含氯化合物在高温下分解产生氯原子（ Cl ），氯原子具有很强活性，极易与合金表面原子发生反应。镍（ Ni ）、铬（ Cr ）、硅（ Si ）等合金元素会与氯原子反应生成相应氯化物，如 NiCl_2 、 CrCl_3 、 SiCl_4 等。这些氯化物部分具有较高挥发性，在高温下会从合金表面挥发，导致合金元素不断流失，破坏合金表面完整性^[1]。同时，氯化物还可能与环境中的氧气、水蒸气等发生二次反应，进一步加剧腐蚀进程。例如， NiCl_2 在有氧气存在时，可能发生反应： $4\text{NiCl}_2 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ni}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl}_2$ ，生成的氯气又会继续参与腐蚀反应。

2.2 腐蚀类型与特点

高温氯腐蚀主要分为均匀腐蚀和局部腐蚀两类。均匀腐蚀表现为合金表面整体以相近速率被侵蚀,造成厚度均匀减薄,因其直观性可通过定期测厚监测腐蚀程度。局部腐蚀更为复杂危险,包含点蚀、缝隙腐蚀和晶间腐蚀等。点蚀在表面形成小孔状腐蚀坑,深度远大于直径,易引发应力集中导致设备突发失效;缝隙腐蚀发生于部件缝隙处,因介质流动不畅形成特殊微环境加速腐蚀;晶间腐蚀沿晶界发展,严重破坏晶粒结合力,大幅降低合金力学性能^[2]。高温氯腐蚀具有速率快、破坏性强的特点,相比普通环境腐蚀速率显著提高,短时间即可造成严重损坏,且腐蚀初期因产物覆盖难以察觉,发现时往往已造成较大损害,增加了设备维护与检测难度。

3 成分优化策略

3.1 硅元素的作用与优化

硅在高硅镍基合金中发挥着多重关键作用。在抗氧化方面,高温环境下硅会优先与氧气反应,在合金表面形成致密的 SiO_2 保护膜。该保护膜化学稳定性佳且氧离子传导率低,能有效阻挡氧气向合金内部扩散,从而抑制合金进一步氧化。同时,硅在镍基固溶体中固溶时会引起晶格畸变,增加位错运动阻力,起到固溶强化作用,进而提高合金的强度和硬度^[3]。此外,硅还会影响合金中其他相的形成与分布,通过改变微观结构间接作用于合金抗腐蚀性能。

然而,硅含量需控制在合理范围。含量过低时,无法形成连续完整的 SiO_2 保护膜,难以有效阻挡氯原子侵蚀;随含量增加,保护膜逐渐完整致密,抗高温氯腐蚀性能增强。但过高的硅含量会促使过多脆性金属间化合物相形成,降低合金韧性,还会恶化加工性能。综合考虑抗腐蚀性能、力学性能及加工性能等因素,掌握好高硅镍基合金中硅的最佳含量范围。

3.2 其他合金元素的协同作用

3.2.1 铬元素的影响

铬是提高合金抗腐蚀性能的重要元素之一。在高硅镍基合金中,铬能与氧反应在合金表面形成 Cr_2O_3 氧化膜。 Cr_2O_3 氧化膜与 SiO_2 保护膜相互配合,形成双层保护结构,进一步增强合金抗高温氯腐蚀能力。铬还能提高合金在氧化性介质中的稳定性,抑制氯原子对合金的侵蚀。此外,铬在镍基固溶体中固溶,也能起到一定固溶强化作用,提高合金强度。

3.2.2 钼元素的作用

钼元素在高硅镍基合金中具有重要作用。钼能增强合金在还原性介质中的耐腐蚀性,在高温含氯环境下,有助于抵抗氯化物的侵蚀。钼还能提高合金的高温强度和抗蠕变性能,使合金在高温下能更好地保持结构稳定性。同时,

钼与硅、铬等元素存在协同作用,共同优化合金微观结构,提高合金综合性能。例如,钼的加入可促进合金中形成更稳定的金属间化合物相,这些相有助于提高合金抗腐蚀性能。

3.2.3 其他微量元素的协同效果

除铬、钼等主要合金元素外,高硅镍基合金中还可添加一些微量元素,如钛(Ti)、铌(Nb)、硼(B)等,它们在合金中也能发挥协同作用。钛和铌能与碳形成稳定的碳化物,这些碳化物可以细化晶粒,提高合金强度和韧性,同时减少晶界处碳的偏聚,降低晶间腐蚀倾向。硼元素则能强化晶界,提高合金晶界强度,改善合金高温性能^[4]。这些微量元素通过与硅、铬、钼等元素相互配合,从不同方面优化合金微观结构和性能,共同提升合金抗高温氯腐蚀能力。

3.3 多元合金化设计理念

多元合金化设计理念核心在于平衡性能与科学设计。一方面需综合考量抗高温氯腐蚀、力学、加工性能及成本的平衡。增加硅、铬、钼等元素虽提升抗腐蚀性,但可能导致合金韧性下降、加工困难及成本增加。因此需合理设计成分,在各性能间找最佳平衡点,确保合金抗腐蚀性能优良的同时,具备足够强度韧性、良好加工性能并降低成本。另一方面采用理论计算与实验验证结合的设计方法。借助热力学、动力学理论计算预测不同成分下的微观结构、相组成及性能,通过计算相图、扩散系数等提供理论指导。再经熔炼样品、微观分析、性能测试等实验验证,依据结果修正模型,反复迭代优化成分,高效准确开发出性能优异的高硅镍基合金。

4 抗高温氯腐蚀机理分析

4.1 表面膜的形成与保护作用

4.1.1 氧化膜的生成过程

在高温含氯环境中,高硅镍基合金表面首先发生氧化反应。硅、铬等合金元素优先与氧气反应生成相应氧化物。硅在较低温度下就开始氧化,随着温度升高,氧化反应加剧,逐渐在合金表面形成一层连续的 SiO_2 膜。铬也会与氧气反应生成 Cr_2O_3 膜,由于铬的氧化速度相对较慢, Cr_2O_3 膜在 SiO_2 膜形成之后进一步生长,最终形成 SiO_2 - Cr_2O_3 双层氧化膜结构。在这个过程中,合金中的其他元素如钼、镍等也可能参与氧化反应,但程度相对较弱。这些氧化膜的生成过程受到温度、氧气浓度、合金成分等多种因素影响。

4.1.2 膜的结构与性能关系

SiO_2 - Cr_2O_3 双层氧化膜的结构和性能对合金抗高温氯腐蚀性能起着关键作用。 SiO_2 膜具有良好的化学稳定性和低氧离子传导率,能够有效阻挡氧气向合金内部扩散,同时对氯原子

也有一定阻挡作用。 Cr_2O_3 膜则具有较高的硬度和致密性,能够增强氧化膜整体的机械性能,抵抗腐蚀介质的冲刷和侵蚀。当氧化膜完整致密且与合金基体结合牢固时,能为合金提供良好保护,有效抑制高温氯腐蚀。如果氧化膜存在缺陷,如孔隙、裂纹等,氯原子和氧气等腐蚀介质就容易通过缺陷渗透到合金基体,引发腐蚀反应。此外,氧化膜的厚度和生长速率也会影响其保护性能,适当厚度且生长速率稳定的氧化膜能更好地发挥保护作用。

4.2 合金元素的扩散与影响

4.2.1 元素在合金中的扩散行为

在高温环境下,合金中的元素会发生扩散现象。硅、铬、钼等合金元素在镍基固溶体中的扩散速率不同。一般来说,硅的扩散速率相对较快,在高温下硅原子会向合金表面扩散,参与氧化膜的形成和修复过程。铬的扩散速率较慢,但在长期高温作用下,也会逐渐向表面迁移,对氧化膜的稳定性和抗腐蚀性能产生影响。钼元素在合金中的扩散行为较为复杂,它不仅会在固溶体中扩散,还可能与其他元素发生交互作用,影响合金微观结构和性能。

4.2.2 扩散对腐蚀过程的影响机制

合金元素的扩散对高温氯腐蚀过程有着重要影响。当合金表面氧化膜受到腐蚀介质破坏时,内部合金元素通过扩散迁移到表面,能够及时补充消耗的元素,促进氧化膜的修复和再生。例如,硅元素的快速扩散能使表面 SiO_2 膜在受损后迅速得到修复,保持其保护性能。铬元素的扩散则有助于维持 Cr_2O_3 膜的完整性,增强氧化膜抗氯腐蚀能力。然而,如果元素扩散不均匀,可能导致合金局部成分变化,形成腐蚀微电池,加速局部腐蚀进程。

4.3 微观结构对腐蚀的影响

4.3.1 晶粒尺寸与晶界效应

高硅镍基合金的晶粒尺寸和晶界状态对其抗高温氯腐蚀性能有显著影响。细小的晶粒尺寸意味着更大的晶界面积,晶界原子排列不规则,具有较高能量,是原子扩散的快速通道^[5]。在高温含氯环境下,氯原子更容易通过晶界扩散进入合金内部,引发晶间腐蚀。因此,一般来说,晶粒尺寸越小,合金晶间腐蚀倾向越大。然而,通过适当的合金化和热处理工艺,可以改善晶界状态,提高晶界抗腐蚀能力。例如,添加钛、铌等元素形成的碳化物可以钉扎晶界,减少晶界处合金元素的偏聚,降低晶间腐蚀敏感性。

4.3.2 相组成与分布的作用

合金中的相组成和分布对其抗高温氯腐蚀性能也起着重要作用。除镍基固溶体外,高硅镍基合金中可能存在硅化物相、金属间化合物相等^[6]。这些相的性质和分布状态会影响合金

腐蚀行为。例如,一些硅化物相具有较高的化学稳定性,在高温氯环境下能抵抗氯原子侵蚀,起到一定保护作用。但如果这些相分布不均匀,在相界面容易形成腐蚀微电池,加速腐蚀。此外,合金中第二相的存在还可能影响合金元素的扩散路径和氧化膜的形成过程,进而影响合金整体抗腐蚀性能。

5 结论与展望

通过对高硅镍基合金抗高温氯腐蚀的成分优化与机理研究,得出以下主要结论:高硅镍基合金中硅在最佳含量范围内可形成完整致密的 SiO_2 保护膜,赋予合金最佳抗高温氯腐蚀性能;铬元素达到一定含量后,与硅协同形成 SiO_2 - Cr_2O_3 双层氧化膜,显著增强抗腐蚀能力;钼元素在有效区间内与其他元素协同优化微观结构,提升高温强度与抗腐蚀性能;钛、铌等微量元素通过细化晶粒和优化晶界,降低晶间腐蚀倾向;明确了表面氧化膜保护、元素扩散及微观结构影响相互作用,共同决定合金抗腐蚀性能的机理。然而,研究存在一定局限性。未来需开展多因素耦合腐蚀实验,加强定量关系研究并建立预测模型,探索表面改性成分优化结合方式,开展长期服役性能研究,为工业应用提供全面数据支持。

参考文献:

- [1] 艾鹏,刘礼祥,李晓罡,等. TiAlSiN 涂层对 γ - TiAl 基合金抗高温氧化性能的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(04): 306-312.
- [2] 苏猛业,柏华斌,洪斌,等. 面向垃圾焚烧发电的 Al_2O_3 - TiO_2 陶瓷涂层的耐高温氯腐蚀性能研究 [J]. 全面腐蚀控制, 2021, 35(11): 91-95.
- [3] 沈睿祥,张鸿,宋宏甲,等. 全耗尽绝缘体上硅氧化钪基铁电场效应晶体管存储单元单粒子效应计算机模拟研究 [J]. 物理学报, 2022, 71(06): 432-439.
- [4] 谢沛桐. 镁合金腐蚀机理方面的研究进展 [J]. 冶金与材料, 2022, 42(04): 7-9.
- [5] 张宁飞,崔志强,王婕,等. 含硅镍低密度钢的温拉伸力学行为及强韧机制 [J]. 钢铁, 2022, 57(10): 170-177.
- [6] 张梦然. 新型有机金属“三明治”化合物出现 [N]. 科技日报, 2023-09-06(004).

作者简介:张东东(2004.2—),男,汉族,江苏如东,南通理工学院机械工程学院(智能制造学院),本科,研究方向:高性能金属新材料

项目信息:南通理工学院优秀本科毕业论文培育计划:抗高温氯腐蚀高 Si 镍基合金成分优化设计及性能研究(BS2026004)