

Ni-18Cr-3.5Al 合金 在 $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 环境中的高温腐蚀^①

刘茂森 涂江平

(浙江大学材料系, 杭州 310027)

摘 要 研究了 Ni-18Cr-3.5Al 合金在 565 °C $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合气氛中的腐蚀行为, 并用 XPS 分析了腐蚀产物膜的结构。在高温 $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 环境中的腐蚀由 Cl_2 、HCl 造成的氯化过程和 O_2 、 H_2O 等造成的氧化过程共同引起。在高温 Cl_2 环境中低含量 H_2O 加速腐蚀过程, 而高含量 H_2O 延缓腐蚀过程。

关键词 氯化 氧化 H_2O 腐蚀膜

对合金在高温干 Cl_2 环境中的氯化行为已有一定的研究^[1-3]。在实际生产中, 液氯中含有少量的水份, 使腐蚀环境变得复杂。在高温 $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合气氛中, 由于 Cl_2 与 H_2O 发生反应, 气氛中存在多种腐蚀介质。

高温氯气环境中少量水蒸气的存在对合金腐蚀行为的影响也是复杂的。镍基合金在 538 °C 以下干 Cl_2 中具有良好的腐蚀抗力, 而水会加速 Ni 基合金的氯化, 高于 550 °C, 水又对 Ni 的氯化行为没有影响^[4]。Smialek^[5]发现在 $\text{O}_2\text{-Cl}_2$ 气氛中含 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 时, 会对 NiCrAl 合金表面形成的氧化膜造成破坏, 引起腐蚀速度提高。18Cr-8Ni 不锈钢在 200 °C $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (0.4%) 中的腐蚀速度高出其在干氯气中的 200 倍^[6], 温度高于 300 °C, 由于表面形成氧化膜, 不锈钢的腐蚀速度反而降低。本文拟通过对 Ni-18Cr-3.5Al 合金在 $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 高温气氛中腐蚀行为的研究, 讨论不同 H_2O 含量对合金抗氯化性能的影响。

1 试验过程

按成分要求用工业纯 Ni、Cr、Al 在纯刚

玉坩锅中 Ar 气氛保护下真空熔炼。合金浇铸成块状。经 1050 °C, 12 h 均匀化退火后, 分析其化学成分为 Ni-18.1Cr-3.46Al。将试样切割成 10 mm × 10 mm × 0.5 mm 薄片状。并用砂纸抛光、丙酮清洗、干燥。

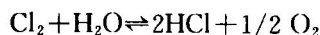
试样悬挂在石英反应器中的石英吊篮中, 每次试验前用 N_2 气驱除反应器中的余气, 并抽真空至 10^{-2} Pa, 待温度稳定后将 Cl_2 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 同时通入反应器中, 气氛中 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 约占总体积的 0.5% 和 5.0%, 气氛保持静止并维持 100 kPa, 腐蚀时间从 0.5 h 至 100 h, 并分别在干燥条件下称量试样重量的变化。

用 SEM 和 XPS 观察分析腐蚀产物膜的形貌与结构。

2 结果与讨论

2.1 Cl-H-O 平衡系统

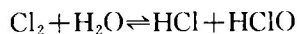
根据热力学数据^[7], 在高温 $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统中, 存在反应



$$\lg K = -2997/T + 0.546 \lg T + 1.799$$

同时存在反应

① 收稿日期: 1994-05-26; 修回日期: 1994-09-17



HClO 高温易分解:



这时 HClO 相当于一个中间产物。在高温 $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统中的平衡组成主要为 Cl_2 、 HCl 、 O_2 、 H_2O 及微量的 HClO 等介质。HClO 等在高温 $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (0.5%~5.0%) 环境中存在有极低的分压。这里着重讨论 Cl_2 、 HCl 和 O_2 、 H_2O 对合金腐蚀行为的作用, 图1、2分别为 $\text{Cl}_2\text{-0.5% H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cl}_2\text{-5.0% H}_2\text{O}$ 环境中介质平衡分压随温度的变化。

2.2 合金在高温 $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 环境中的腐蚀行为

图3为 Ni-18Cr-3.5Al 合金在 575 °C $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 中的腐蚀动力学曲线。为比较起见, 图中还给出了合金在干 Cl_2 中的腐蚀动力学曲线。从合金在 $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 中的腐蚀行为看出, H_2O 在高温 Cl_2 环境中的存在, 使合金的腐蚀动力学过程发生了相应的变化。可以认为合金在高温 $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 中的总腐蚀过程是由 $\text{Cl}_2\text{-HCl}$ 产生的氯化物和 $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 产生的氧化共同作用的结果。

图4为合金在 $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 环境中的腐蚀动力学示意图。合金在 $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 环境中的腐蚀动力学符合抛物线规律^[8], 而在 $\text{Cl}_2\text{-HCl}$ 环境中的腐蚀则按 $\Delta W = mx - Ket$ 进行^[2, 3]。总反应可

以按(1)、(1)二种方式进行。因为在整个腐蚀过程中同时存在一系列反应, 如以 Ni 元素为例, 则

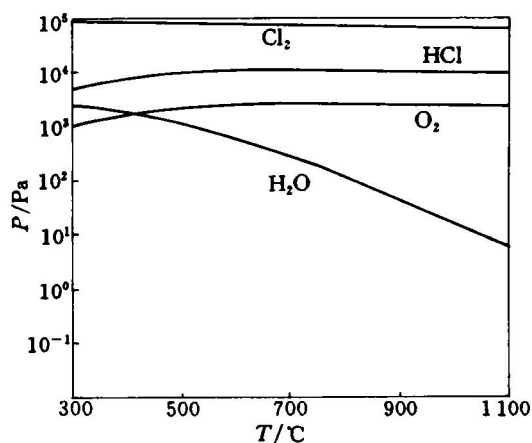
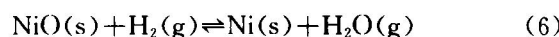
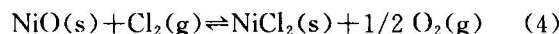
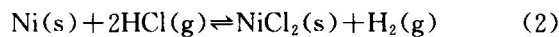
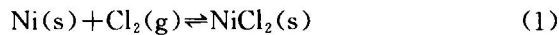


图2 $\text{Cl}_2\text{-5% H}_2\text{O}$ 环境中
介质平衡分压随温度的变化

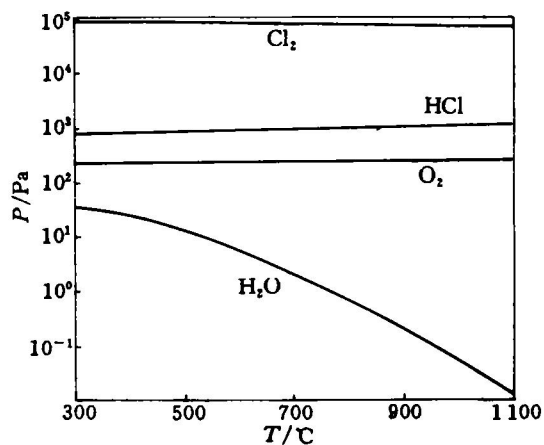


图1 $\text{Cl}_2\text{-0.5% H}_2\text{O}$ 环境中
介质平衡分压随温度的变化

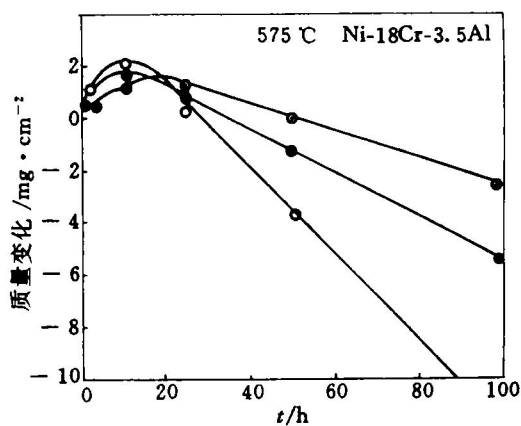


图3 Ni-18Cr-3.5Al 合金在 575 °C Cl_2 、 $\text{Cl}_2\text{-0.5% H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cl}_2\text{-5.0% H}_2\text{O}$ 环境中的动力学曲线



Cr、Al 等元素存在时反应变得更为复杂。在高温 Cl₂-H₂O 环境中,存在着占主导地位的氯化过程和相应的氧化过程。在低氧势气氛中 (P_{O_2} 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 分压较低),反应(4)~(6)更易正向进行,因此 NiO 的形成,促进了氯化腐蚀的发展,腐蚀按方式(I)进行;而在高氧势气氛中,氧化过程制约了氯化过程的发展,腐蚀过程按方式(II)进行,降低了合金总腐蚀速度。

合金在高温 Cl₂-H₂O 环境中的腐蚀过程的发展趋势可以根据 Ni-Cl-O 和 Cr-Cl-O 等系统的热力学平衡状态进行判断。图5和图6分别为 Ni-Cl-O 和 Cr-Cl-O 系统在 575 °C 时的相稳定状态图。图中还给出了在氯氧环境下生成的氯化物所对应的平衡蒸气压和本实验条件下的平衡状态点。氯化物的平衡蒸气压在氯分压保持不变的条件下,随着氧分压的升高而减弱。在足够高的氧分压(H₂O 含量高)环境中,氯化物的挥发作用受到约束,而低 H₂O 环境中产生的氯化物对应着较高的蒸气压,使总腐蚀过程加快。

2.3 腐蚀膜的结构与形貌

图7为 Ni-18Cr-3.5Al 合金在 575 °C Cl₂-5.0% H₂O 环境中腐蚀4h 后的 XPS 宽程扫描

谱。腐蚀膜表面经3、9、30 min 三次刻蚀(刻蚀速度 10 Å/min)。腐蚀膜中存在氧化物(NiO、Cr₂O₃ 和 Al₂O₃)和氯化物(NiCl₂、CrCl₃ 和 AlCl₃)。从 Ni_{2p}、Cr_{2p} 及 Al_{2p} 特征峰的变化表明,随腐蚀膜深度的增加,氧化物相对含量减少,而氯化物的含量增加。结果表明,氧化产物存在于腐蚀膜的外层,而氯化产物主要存在于膜的内层。因此在 H₂O 含量较高的环境中,合金表面生成的氧化物对 Cl₂-H₂O 环境中的腐蚀具有一定的保护作用。在腐蚀膜中,未见氯氧化产物(如 CrO₂Cl₂)存在的证据。

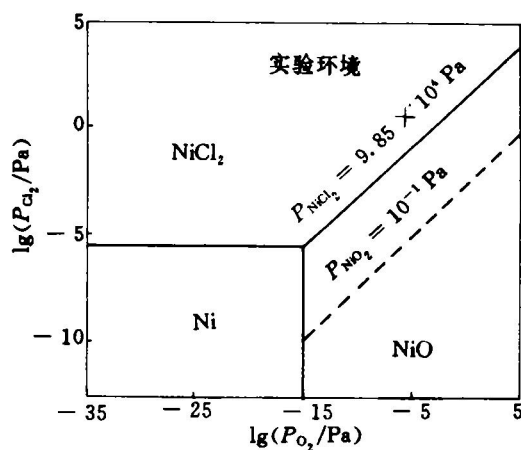


图5 Ni-Cl-O 系统在 575 °C 的相稳定状态图

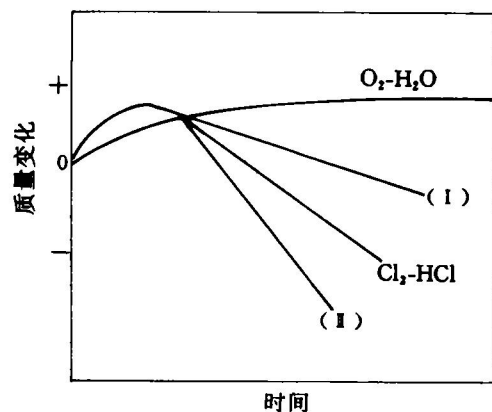


图4 合金在 Cl₂-H₂O 环境中的
腐蚀动力学示意图

I—高 P_{O_2} ; II—低 P_{O_2}

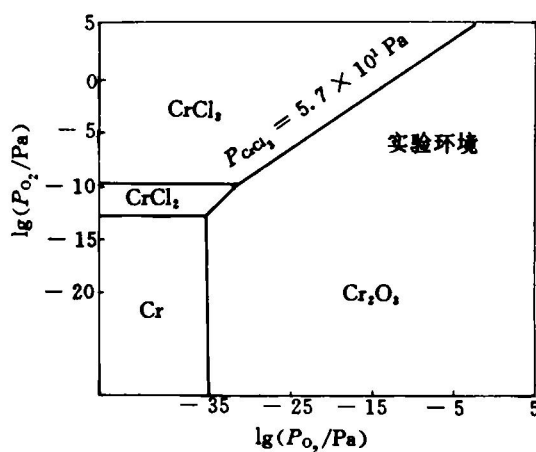


图6 Cr-Cl-O 系统在 575 °C 的相稳定状态图

3 结论

(1) 合金在高温 $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 环境中的腐蚀过程由 Cl_2 、 HCl 造成的氯化物和 O_2 、 H_2O 造成的氧化共同决定。

(2) 环境中低 H_2O 分压的存在加速了腐蚀过程的进行；而高 H_2O 分压却延缓了腐蚀过程的发展。

(3) 在 $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 高温环境中，氧化产物存在于腐蚀膜的外层，而氯化产物主要存在于膜的内层。

参考文献

- 1 Lee S Y, McNallan M J. Corrosion, 1991, 47: 868.
- 2 Foroulis Z A. In: Proceedings JIMIS-3, High Temperature Corrosion Transactions of the Japan Institute of Metals, Supplement, 1983: 699.
- 3 Tu Jiangping, Mao Zhiyuan, Li Zhizhang. Transactions of Nonferrous Metals Society of China.
- 4 Fort W C ■. Corrosion/85, Paper No. 12, Boston, 1985.
- 5 Smialek J L. Metall Trans, 1987, 18A: 164.
- 6 Tseitlin K L, Strunkin V A. J Appl Chem, 1955, 28: 467.
- 7 Kubaschewski O, Alcock C B. Metallurgical Thermochemistry, 5th Ed. Pergamon Press, 1979: 378.
- 8 Yasutoshi Saito, Takehiko Jnaue. In: Proceedings JIMIS-3, High Temperature Corrosion Transactions of the Japan Institute of Metals, Supplement, 1983: 191.

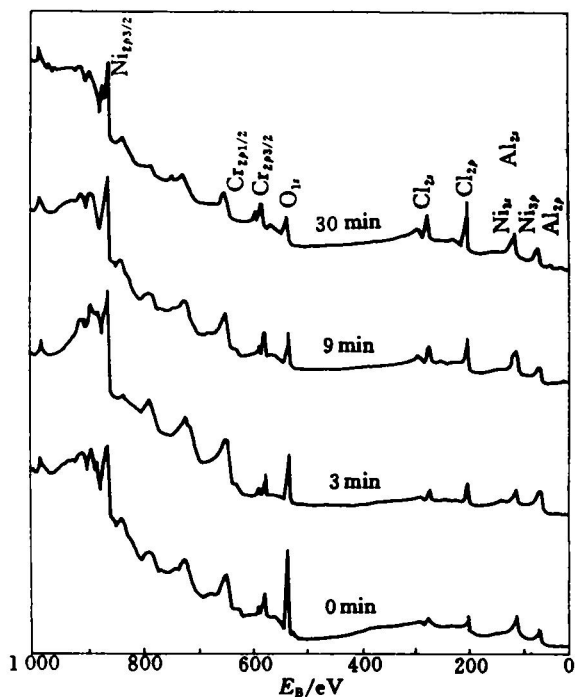


图7 Ni-18Cr-3.5Al 合金在575 °C下 $\text{Cl}_2\text{-5.0\% H}_2\text{O}$ 环境中暴露4 h 后腐蚀膜不同深度的 XPS 宽程扫描谱