

2.25CrMo 钢在还原性含氯气氛中的高温腐蚀行为*

张轲 牛焱 吴维安

(中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘 要 采用热重法及 SEM/EDX, XRD 研究了 2.25CrMo 钢在 500 和 600 °C 下含氯还原性气氛中的腐蚀行为. 结果表明, 实验材料在两种温度下均发生了加速腐蚀, 并且在外氧化膜 / 基体界面检测到了氯的存在. 合金腐蚀动力学从 500 °C 时的近似抛物线向 600 °C 时的直线转变与氯化物在该温度下的蒸汽压有关. 讨论了材料发生加速腐蚀的机制.

关键词 2.25CrMo, 还原性含氯气氛, 高温腐蚀, 垃圾汽化

中图分类号 TG172.82

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)05-0541-03

HIGH TEMPERATURE CORROSION BEHAVIOR OF STEEL 2.25CrMo IN REDUCING ATMOSPHERE CONTAINING CHLORINE

ZHANG Ke, NIU Yan, WU Weitao

State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shengyang 110016

Correspondent: ZHANG Ke, Tel: (024)23915910, E-mail: kezhang@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.59725101 and No.59871050)

Manuscript received 2002-07-10, in revised form 2002-10-10

ABSTRACT The corrosion behavior of steel 2.25CrMo was examined in reducing atmosphere at 500 °C and 600 °C by TG, SEM/EDX and XRD. The material suffers from accelerated corrosion at both temperatures, and chlorine can be detected at the scale/metal interface. The corrosion kinetics curves transform from parabolic at 500 °C to linear at 600 °C, which is relevant to vapor pressures of metal chlorides at the corresponding temperatures. The mechanism for the accelerated corrosion by chlorine is discussed.

KEY WORDS steel 2.25CrMo, reducing atmosphere containing chlorine, high temperature corrosion, waste gasification

目前,许多发达国家已广泛采用以燃油或煤为辅助燃料的焚烧法来处理固体废物并实现热电联供,进而实现固态垃圾资源化、减量化和无害化.我国也已有不少大城市兴建或正在筹建大型垃圾焚烧处理厂^[1].然而近年来随着人们日益关注垃圾焚烧带来过多的 NO_x 化合物和二恶英的二次污染问题,现有技术已不能满足越来越严厉的环境排放标准.一种新的垃圾气化技术已在西方发达国家实验和应用^[2].垃圾气化技术就是将垃圾在高温下部分氧化而转化为气体,经净化后可直接驱动燃汽轮机发电.气化技术较焚烧法的电能转化效率大大提高(前者可达 0.5 而后者小于 0.2)而且没有二次污染问题.由于垃圾中富含各种强腐蚀介质,尤其是 PVC 塑料热解产生的氯,在

气化技术中的还原性气氛中,导致材料腐蚀问题非常严重.铬钼铁素体钢通常具有较好的机械性能、可加工性、可焊性、耐应力腐蚀开裂和一定的耐高温腐蚀性能,广泛应用于电站的结构中^[3].铬钼钢在氧化性含氯气氛中的高温腐蚀行为已有人报道^[4,5],但其在还原性含氯气氛中的高温腐蚀行为却未见报道.本文将研究工业用铬钼钢 2.25CrMo 在还原性含氯气氛中的高温腐蚀行为,了解其在垃圾气化热解装置中的退化机理.

1 实验方法

本实验选用的铬钼钢 2.25CrMo 的化学成分(质量分数,%)为: Cr 2.21, Mo 0.9, Mn 0.43, Si 0.31, S 0.011, Fe 余量.线切割成片状试样.实验前试样经砂纸预磨、丙酮清洗后,用铂丝悬挂在预先灼烧至恒重的石英坩埚中,置于三段恒温水平炉内在还原性含氯气份中加热.隔一定时间将石英坩埚取出,冷却至室温后连同坩埚一起称重,然后放回炉子中继续腐蚀.实验温度为 500 和

* 国家自然科学基金资助项目 59725101, 59871050

收到初稿日期: 2002-07-10, 收到修改稿日期: 2002-10-10

作者简介: 张轲,男,1973 出生,博士

600 °C, 所用含氯气氛 (体积分数) 的组成为: 0.5% H_2 -0.5% HCl - CO_2 (bal.). 气体经预先混合, 除去水蒸汽后以 35 ml/min 的流量流过加热的试样. 为使混合气体达到平衡, 气体先流经铂催化剂. 实验后将典型试样镶嵌, 无水试剂抛光, 通过 SEM/EDX 和 XRD 对样品表面、截面腐蚀产物进行形貌观察和物相分析.

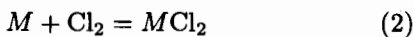
2 实验结果

2.25CrMo 钢在还原性含氯气氛中的腐蚀动力学如图 1 所示. 可见, 2.25CrMo 钢在两种温度下的含氯气氛中均发生了快速腐蚀. 500 °C 时, 在经历最初 50 h 的快速腐蚀后腐蚀速率趋于缓和, 有近似于抛物线的动力学规律. 600 °C 时, 经过最初 10 h 左右的非常快的腐蚀速度后其仍保持一个较高的数值, 近似于直线的规律.

2.25CrMo 钢在两种温度下含氯气氛中 96 h 腐蚀后都形成了较厚的腐蚀产物层 (图 2). 两种温度下的截面形貌均呈双层结构, 结合 EDX 和 XRD 分析表明外层主要为 Fe_3O_4 , 内层主要为含有少量铬的铁的氧化物, 可能是 FeO_x +尖晶石 $FeCr_2O_4$. 600 °C 时所形成的氧化膜内含有一定量的空洞, 特别是在合金与氧化膜的交界处, 大量空洞连接在一起导致氧化膜与基体合金发生开裂和分离 (图 2a). 但在 500 °C 时形成的氧化膜内没有发现此现象 (图 2b). 两种温度下在合金与氧化膜的交界处均探测到少量的氯存在, 但由于氯含量相当低, 难于作定量分析.

3 讨论

腐蚀产物的热力学稳定相图有助于判断一个腐蚀体系的反应机理和反应路径. 图 3 给出了 $M(Fe, Cr)-Cl-O$ 体系的叠加相图, 并同时在图中表示出实验点和合金中组元 Fe, Cr 可能与实验气氛反应的两条腐蚀路径. 由于 Mo 在本研究的还原性含氯气氛中是稳定的, 因此并没有将 $Mo-Cl-O$ 与 $M(Fe, Cr)-Cl-O$ 叠加. 2.25CrMo 钢是一种在中低温下有一定的抗氧化性的材料, 这可以由图 1 曲线 3 看出, 在不含氯的 1% H_2 - CO_2 气氛中的增重较低. 但是当有少量的氯存在时, 在 500 和 600 °C 均发生了加速腐蚀, 并且在氧化膜 / 合金基体界面探测到了氯的存在, 表明氯参与了腐蚀过程, 即腐蚀进程可能以路径 b 进行. 当合金在高温下处于还原性含氯气氛中时, 合金中的组元 Fe 和 Cr 都可以与气氛在该温度下达到平衡时的氯和氧发生反应



由图 3 可看出, 在 500 和 600 °C Fe 和 Cr 的氧化物是稳定相, 因此氯化物将转化为相应的氧化物

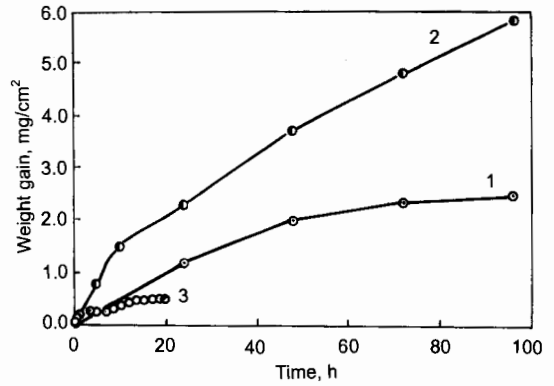
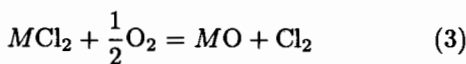


图 1 2.25CrMo 钢在还原性含氯和不含氯气氛中 500 °C 和 600 °C 的腐蚀动力学

Fig.1 Oxidation kinetics of steel 2.25CrMo in reducing atmosphere with and without chlorine at 500 and 600 °C

1—500 °C, 0.5% H_2 -0.5% HCl - CO_2

2—600 °C, 0.5% H_2 -0.5% HCl - CO_2

3—600 °C, 1% H_2 - CO_2

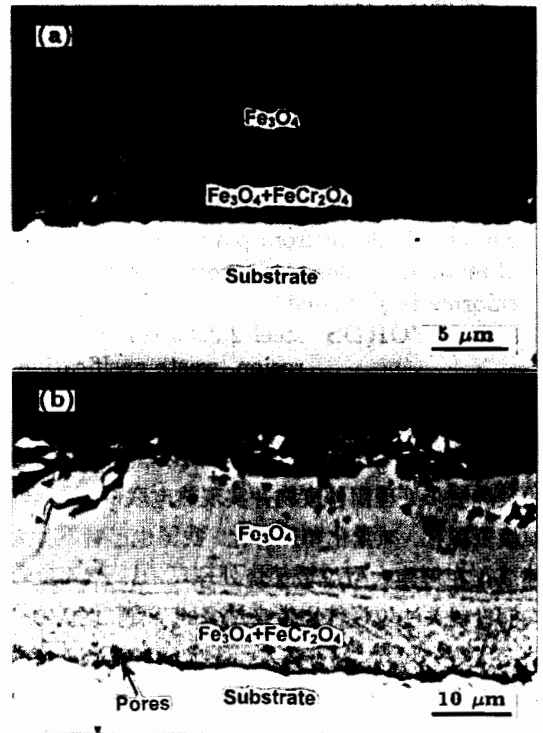


图 2 2.25CrMo 钢在还原性含氯气氛中腐蚀 96 h 后的截面形貌

Fig.2 Cross sectional morphologies (SEM/BEI) of steel 2.25CrMo after 96 h corrosion in reducing atmosphere containing chlorine at 600 °C (a) and 500 °C (b), respectively

这样就在合金表面形成了一层氧化膜. 气氛中的氯以某种方式穿透氧化膜到达氧化膜 / 合金界面, 与合金中的 Fe 和 Cr 反应生成氯化物 (方程式 2). 必须有这样的假定,

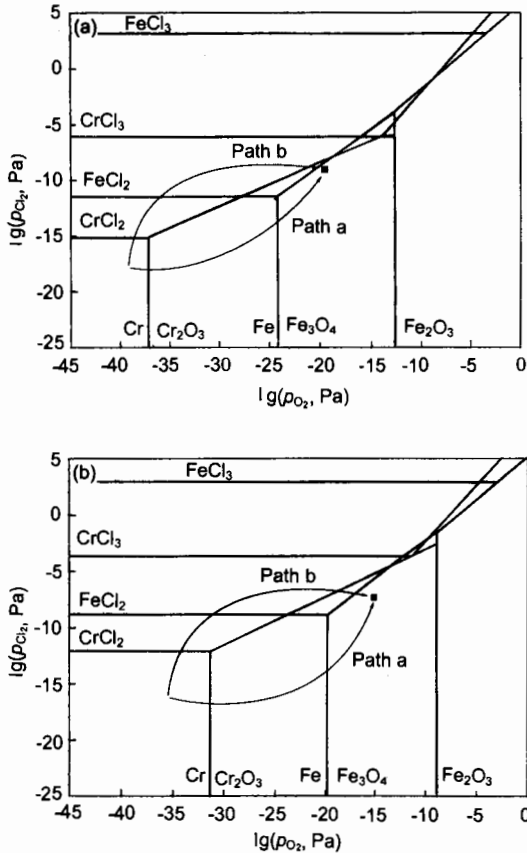


图 3 $M(\text{Fe}, \text{Cr})\text{-Cl-O}$ 体系的叠加热力学稳定相图

Fig.3 Superimposed phase stability diagrams of the $M\text{-Cl-O}$ system for Fe and Cr at 500 °C (a) and 600 °C (b), with an indication of the test condition (■) and two kinds of possible corrosion reaction paths

否则氧化膜的隔离作用和缓慢的生长使合金的腐蚀增量变得不明显,但这显然与图 1 中的腐蚀动力学相矛盾。金属氯化物通常在高温下具有明显的挥发性,继而转化为气体。氯化物蒸汽向外扩散,在氧化膜中氧压足够的地方被氧化(方程式 3)。生成的氯一部分再次渗透至氧化膜/合金界面与合金发生反应生成氯化物,氯化物挥发向外扩散进而又被氧化,形成一个自持的氯循环,产生所谓的“活化氧化”^[6]从而大大地加快了材料的腐蚀速度。

“活化氧化”过程中氯的作用只是通过形成氯化物蒸汽向外扩散加速了金属离子向外扩散从而加速了合金的腐蚀^[7]。从表 1 可以看出,在 500 °C 时, Fe 和 Cr 的氯化物的蒸汽压不明显,因此只是在腐蚀的最初 50 h 有较高的腐蚀速度,50 h 以后当氧化膜内层生成具有一定保护性的尖晶石结构的铁铬混合氧化物时,腐蚀变得缓慢,表现为近似抛物线规律。600 °C 时, Fe 和 Cr 的氯化物的蒸汽压显著增加,特别是 FeCl_2 超过了 10 Pa。氯化物的蒸汽压达到 10 Pa,在氯腐蚀过程中金属离子向外扩散起关键作用^[8],因此 500 °C 时金属离子向外扩散表

现为近抛物线规律,600 °C 时转变为金属氯化物在氧化膜/合金界面的挥发界面反应,腐蚀动力学表现为直线规律。

表 1 FeCl_2 和 CrCl_2 的二价氯化物的蒸汽压

Table 1 Vapor pressure of iron and chromium chlorides at 500 °C and 600 °C respectively

Chloride	(Pa)	
	500 °C	600 °C
FeCl_2	3.17	95.6
CrCl_2	8.12×10^{-4}	0.078

从图 3 可以看出,与 Fe 相比, Cr 的氯化物可以在更低的氯压下形成。另外,氯化物转化为相应的氧化物所需要的临界氧压对 Cr 而言也比 Fe 低得多。考虑到氧化膜中通常存在着由气氛/氧化膜界面至氧化膜/合金基体界面逐渐降低的氧势梯度,因此 Cr 的氯化物在更靠近氧化膜/合金基体界面处较低的氧势条件下即可发生; Fe 则不同,其氯化物只有扩散至接近气氛/氧化膜界面氧势较高处才能转化为氧化物。这意味着 2.25CrMo 钢在本研究的气氛中氧化膜外层主要为 Fe 的氧化物,而内层含有 Cr 的氧化物。这与氧化膜的 SEM 截面形貌的观察结果相一致。同时,氯化物向氧化物的转变对于 Cr 来讲倾向于在氧化膜内侧发生,结果导致较大的生长应力。特别是在氯化物蒸汽压较高的温度 600 °C 下,使得氧化膜与基体的粘附性以及氧化膜的致密性遭到严重的破坏^[9],在氧化膜内部产生大量的空洞,特别是在氧化膜/合金基体界面上,大量空洞集结在一起使氧化膜与基体分离。

4 结论

2.25CrMo 钢在 500 °C 和 600 °C 还原性含氯气氛中发生快速腐蚀,腐蚀机理为氯参与的“活化氧化”过程。腐蚀动力学由 500 °C 时的近似抛物线转变为 600 °C 时的直线与两种温度下 Fe 的氯化物的蒸汽压的大小有关。

参考文献

- [1] Li Y S, Niu Y, Liu G, Wu W T. *Corros Sci Prot Technol*, 2000; 12: 224
(李远士, 牛焱, 刘刚, 吴维安. 腐蚀科学与防护技术, 2000; 12: 224)
- [2] Ghezzi U, Pasini S, Degli L, Ferri A. *IECEC Paper No. RE-409*, ASME, 1995: 573
- [3] Singh R Raman. *Metal Mater Trans*, 1999; 30A: 2103
- [4] Bramholff D, Grabke H J, Reese E, Schmidt H P. *Werkst Korros*, 1990; 41: 303
- [5] Reese E R, Muller-Lorenz E M, Grabke H J. *J Phys (Paris)*, 1993; 3: 133
- [6] Lee Y Y, McNallan M J. *Metal Trans*, 1987; A18: 1079
- [7] Kim A S, McNallan. *Corrosion*, 1990; 46: 746
- [8] Chang Y N, Wei F I. *J Mater Sci*, 1991; 26: 3693
- [9] Li Y S, Niu Y, Liu G, Wu W T. *Acta Metall Sin*, 2000; 36: 1183
(李远士, 牛焱, 刘刚, 吴维安. 金属学报, 2000; 36: 1183)