

金属材料的高温氯化腐蚀*

李远士^{1,2} 牛焱¹ 吴维史¹

(1 中国科学院金属腐蚀与防护研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110015)

(2 大连理工大学材料系 大连 116024)

摘要 综述了金属氯化腐蚀研究的最新进展,并探讨了金属在含氯环境中的腐蚀特点、影响因素和可能的几种腐蚀机理。

关键词 金属材料 氯化 高温腐蚀

中图分类号 TG172.82 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2000)01-0041-04

CHLORINATION OF METALLIC MATERIALS AT HIGH TEMPERATURE

LI Yuanshi^{1,2}, NIU Yan¹, WU Weitao¹

(1 *State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and Protection of Metals
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015*)

(2 *Department of Material Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024*)

ABSTRACT The newly development of the chlorination of metallic materials was reviewed, and the corrosion characteristic, affecting factors and several corrosion mechanisms of materials in chlorine containing environment were discussed.

KEY WORDS metallic materials, chlorination, high temperature

1 研究背景和现状

长期以来人们已经深入研究了合金的高温氧化、碳化等腐蚀行为,对发生的基本反应和相关机理有着较为全面的认识,并已研制出许多有着良好抗氧化性的新型高温合金.对于材料的卤化腐蚀并非如此,除对一些纯金属的卤化进行了较彻底研究外^[1-5],大部分的了解来源于现行服役材料的腐蚀行为.寻求耐卤化材料是把许多现存材料在卤化环境中进行短期模拟实验,很少有为设计新型耐卤化材料而进行的专门研究.由于金属卤化物挥发性强,熔点、沸点低,在高温下的腐蚀特征明显与氧化环

境中的不同.

近年来,合金在含氯高温环境中的应用呈增长趋势,材料的腐蚀问题愈显突出,人们对氯化腐蚀更加关注.事实上碳氢化合物的氯化,二氯化乙烯的裂解,炼铝工艺中的废热回收,工业和城市垃圾的焚烧处理,煤的燃烧、汽化以及海水的热分解等过程中虽然主要处于氧化环境,但均包含大量的HCl、Cl₂或其他含Cl物质如低熔点的PbCl₂、ZnCl₂、SbCl₂等,它们不仅可以直接侵蚀合金,也为热腐蚀创造了间接条件,并可使触媒中毒或失活,从而对材料性能造成严重威胁.如传统燃煤发电中使用的煤往往具有高的Cl₂含量(0.05%~0.5%不等),而0.1%的Cl₂即可在混合气体中形成0.02%~0.04%的HCl.即使混合气中的HCl平均浓度较低,局部HCl浓度也可能很高,从而使合金服役环境更加恶化.工业和城市固态垃圾焚烧处理过程中,垃圾中含有的大量PVC塑料和NaCl也会引入浓度较高的HCl和其他氯化物.尤其最近为降低NO_x排放

* 国家杰出青年科学基金项目(No. 59725101)

收到初稿: 1999-02-01, 收到修改稿: 1999-04-25

作者简介: 李远士,男,1972年出生,博士生

量而采取低氧燃烧更容易形成局部的还原性气氛, 减弱了氧化膜保护性, 加速了材料的腐蚀. 因此加强有关金属和合金氯化机理的研究有利于为材料设计者选材提供更广泛的空间, 有助于预测服役于氯化环境中的工业设备长期运行过程中的变化.

2 氯化腐蚀特征和影响因素

2.1 氯化腐蚀的基本过程和特征

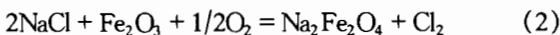
对金属和合金在含氯环境中的高温腐蚀研究结果表明^[10-16], 无论气氛中充入 Cl_2 、 HCl 气体或氯化钠蒸汽还是在合金表面沉积氯化物盐都能强烈加速氧化. 如在热重研究中, 当通入 HCl 或在预氧化试样上沉积一层氯化钠时腐蚀速率大为增加, 氧化膜变得非常疏松, 表面鼓泡, 并产生裂纹和孔洞, 不再具有良好的附着性和保护性; 在金属/氧化膜界面上还可检测到金属氯化物, 即发生所谓的活化腐蚀现象.

氯化与氧化、碳化、硫化、氮化的差异在于金属氯化物具有更高的蒸汽压和低的熔点, 如 FeCl_2 在 536°C 、 NiCl_2 在 607°C 、 CrCl_3 在 611°C 均可发生明显的挥发现象. 而 FeCl_2 和 FeCl_3 的熔点仅分别为 675°C 和 305°C , 即使形成氯化物的凝聚相, 也会同时发生氯化物分子的连续蒸发. 氯与金属或其氧化物发生反应主要通过两种模式: (1) 金属或氧化物与 HCl 和/或 Cl_2 直接反应的气相腐蚀; (2) 金属或氧化物与沉积盐中的低熔点氯化物如 FeCl_2 、 PbCl_2 、 ZnCl_2 和硫酸盐发生的热腐蚀.

氯化腐蚀大致包括以下过程. 首先, 在金属氧化膜表面形成 Cl_2 :



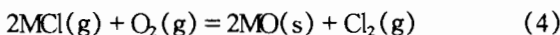
氯化物(如氯化钠)与氧化物(如 Fe_2O_3)反应也可得到 Cl_2 :



Cl_2 (或 Cl^-)穿过氧化膜到达氧化膜/金属界面, 与金属反应形成挥发性的氯化物(MCl),



MCl 连续向外挥发过程中又被氧化:



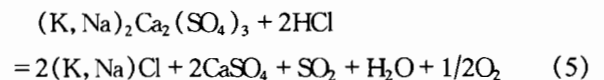
MO 在氧化膜中生长破坏了氧化膜的完整性; 而部分 Cl_2 重新返回氧化膜/金属界面, 加入腐蚀过程使反应持续较长时间, 直至氯被消耗尽. 在这过程中 Cl_2 起到了一种自催化作用.

2.2 氯化腐蚀影响因素

事实上氧化-氯化环境中腐蚀行为十分复杂,

取决于混合气中的各组分相对含量及流速、实验温度、合金的成分以及沉积盐中氯化物和硫酸盐的种类和比例. 因此高温热重分析实验中可能表现出失重特征, 或者比通常的氧化增重速率更快, 甚至失重增重交替进行. 相应的腐蚀产物既可包括凝聚相氧化物/氯化物, 也可包括挥发性物质如氯化物或氧氯化物.

2.2.1 温度和气体成分的影响 温度和气体成分对腐蚀过程的作用在于影响了氧化物和氯化物的形成顺序及其稳定性. 如纯 Fe 在 HCl 中腐蚀^[17] 时在 450°C 以下形成二价氯化铁, 腐蚀增重与时间呈抛物线关系; 在 600°C 或更高温度下没有初始增重, 试样质量随时间线性降低. 当 HCl 中加入氧后, 除形成氧化铁外, 也有利于形成低熔点和高蒸汽压的三价氯化铁, 使腐蚀加快. 在氧浓度较低条件下氧化膜不具保护性, 增加氧含量有利于形成氧化铁, 而升高温度在有利于形成氧化铁的同时也增加了氯化物的升华速率. 另外高温含氯环境中少量水蒸气的存在对合金腐蚀性影响也很复杂. 如 $18\text{Cr}-8\text{Ni}$ 不锈钢在 200°C $\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}$ (0.4%) 的腐蚀速率高出其在干燥氯气中的 200 倍, 温度高于 300°C 时, 由于表面形成氧化膜, 不锈钢的腐蚀速率反而下降^[18]. 气相中出现 SO_2 时由于抑制形成 $(\text{K}, \text{Na})\text{Cl}$ (易形成低熔点共晶混合物), 稳定了沉积物中的硫酸盐, 可一定程度地阻止材料发生如下所示的腐蚀反应^[19].



2.2.2 合金成分的影响 碳钢和低合金钢的氯化腐蚀速率往往很高. 很多研究者报导了含 Al 镍基合金在氯化环境中具有较好的耐蚀性, 是潜在的具有良好抗氯化性的材料^[20]. 该类合金有时会发生 Al_2O_3 保护膜的破裂, 但从热力学上考虑应该起因于机械损伤而非由 Cl_2 引起的化学侵蚀过程. 形成 Cr_2O_3 型的合金经常遭到严重的氯化侵蚀^[21], 氧化膜的损伤可能来源于形成了挥发性的 CrO_2Cl_2 , 但仍需进一步证实.

2.2.3 沉积盐的影响 实际工况条件下的结构材料表面往往粘附着碱金属(Na, K 等)、碱土金属(Ca 等)、重金属(Pb, Zn 等)的氯化物和硫酸盐, 其自身熔点较低或者相互间可以形成低熔点的共晶混合物, 并能与氧化膜反应形成铁酸盐和 Cl_2 . 此外碱性氯化物与硫酸盐的混合物中出现 $\text{CuO}, \text{PbO}, \text{ZnO}$ 等氧化物时由于降低了沉积盐的熔点也能加剧腐

蚀^[22].

3 氯化腐蚀机理

氯化反应过程中,关键步骤在于氯如何从氧化膜表面向氧化膜/金属界面快速扩散以及挥发性氯化物如何由该界面向外扩散.曾经认为 Cl 可以通过氧化物界面进行扩散,或在氧化膜中氯离子代替氧离子而以晶格扩散形式到达氧化膜/金属界面,但由于通入 HCl 或在氧化膜上沉积氯化物后活化氧化立即开始,没有孕育期,因此 Cl 传输到界面不应主要由缓慢的固态扩散和晶界扩散所为.即使以气体分子 Cl₂ 的形式通过氧化膜上的缝隙、微裂纹等缺陷直接渗透的方式也不能解释氧化速率的突变现象,因为氧化膜中出现的宏观缺陷可以为这个过程提供快速扩散的路径,但也同时允许 O₂ 向内扩散,导致重新形成氧化膜.某种程度上 Cl₂ 本身应该对形成快速扩散的通道有影响,然而氯的这种影响由于氧化膜很快疏松和散落而未能被清楚验证.事实上在金属氯化研究中应综合考虑氧化膜结构、缺陷结构、杂质掺杂影响、反应体系的互扩散系数、Cl 在金属中的溶解度和扩散系数及其他动力学因素.对此研究者提出了许多机理,但没有一种可以完整地解释氧化速率突变现象,对其机理还没有形成统一的认识.目前对于氯的腐蚀机理人们倾向于以下观点.

3.1 挥发性氯化物对氧化膜带来的机械性损伤

氯化腐蚀的典型特征是快速的线性腐蚀速率,腐蚀表面呈现鼓泡,腐蚀形貌表现疏松多孔,附着性降低.在这些方面来说类似于热腐蚀,但差异在于热腐蚀发生在熔融盐中,而氯以气相出现时也能加速氧化.类似的影响在氯以 NaCl^[23] 蒸汽出现时也观察到.由于反应形成的氯化物或氧氯化物具有较高的蒸汽压,如果氧化膜有充足的孔洞和裂纹,气相可以很快通过氧化膜上的宏观通道逸出,腐蚀继续进行而不损害氧化膜.但当产物不能充分通过氧化膜时,在接近氧化膜表面被氧化而在氧化膜内部产生应力,最终导致氧化膜更严重的开裂或鼓泡.此外由于热膨胀系数不匹配造成金属/氧化膜界面的氧化物受压应力而金属受拉应力,降低了氧化膜与金属界面处的附着强度,容易发生脱落现象.在其他体系中鼓泡现象被认为是由于出现 HCl 而在冷却过程中溶解入金属中的 H₂ 逸出所致.

3.2 氯对氧化膜的掺杂作用

氯影响金属腐蚀速率的另外方式可能是以固溶形式溶解入氧化膜中,改变了氧化膜的缺陷结构,

增加了迁移最快物质的扩散系数.已证明这种作用影响了硅的氧化^[24],并被用来解释 NaCl 蒸汽对 Ni-Cr-Al 合金氧化速率的影响^[25].以氧化钴的氯化为例,如果氯在氧化钴中的溶解度较大,在阴离子晶格部位单电荷的氯离子将代替双电荷的氧离子.出于电荷平衡的考虑需要产生阳离子空位,即氧化物中的阳离子扩散系数随 P_{Cl_2}/P_{O_2} 增加而增加,因此出现氯时氧化速率较高.曾试图在控制氧压氯压条件下测量氧化膜的导电率以验证氯是否对氧化膜缺陷结构有显著影响,不过其测量比较困难,精确度也不高^[25].无论如何氯总要以某种未知方式改变了原来在氧化膜中缓慢的固态扩散的速率控制步骤,通过某种短程扩散使含 Cl 物质快速到达金属/氧化膜界面.

3.3 气相传输过程

许多氯化腐蚀实验后在靠近试样的炉壁冷端部位经常发现氯化物凝聚相,表明合金中可以形成挥发性物质并通过氧化膜向外逸出,由此提出另一种机理^[25].氯对氧化膜的侵蚀可能最初在靠近晶界处形成点蚀坑,氯优先通过这些坑向内渗透,与金属反应后形成挥发性的氯化物,并贯穿氧化膜建立了氧压和氯分压的梯度.在氧压较高处氯化物被氧化而连续沉积,呈现多孔和细晶结构,不同于在纯氧化中氧化形成的常见柱状晶结构.如果这种机理成立,氯对氧化过程的影响主要在于通过产生挥发性的氯化物,建立了阳离子从金属中向外迁移的浓度梯度,提供了金属从氧势较低的氧化膜/金属界面向氧势较高的气相/氧化膜界面传输的快捷途径.这种离子的向外迁移由逆向流动的空位集结而成的孔洞所平衡.因此氧化膜/金属界面残留的氯化物和聚集的空位协同作用,降低了氧化膜/金属界面的有效接触面积而显著降低了保护性氧化膜的附着性.不锈钢暴露于碘蒸汽中^[26]、镍铬钛合金与溴反应时^[27]均可观察到这种现象.

4 结束语

由于 Cl₂ 本身具有的毒性、腐蚀性以及氯化物挥发性强而熔点低的特点,加上实际影响氯化腐蚀的因素种类繁多且相互之间可发生复杂的交互作用,很难得到适用于所有条件下的合理解释,有时甚至可能得到相互矛盾的结果,远不如氧化研究得那样全面彻底.今后随着合金在含氯高温环境中的大量应用,某种程度上材料的氯化腐蚀问题将成为一些新兴工业发展的制约因素.加强氯化腐蚀机理的基础研究,积累全面的氯化腐蚀数据,并使实验

室研究条件尽可能地接近结构材料现场服役的工况环境,将有助于为对目前运行的材料进行失效分析和可靠性寿命评估预测提供直接依据,在设计和发展新型耐氯和氯化物腐蚀的材料和防护涂层方面也有着重要的应用背景。

参考文献

- [1] Daniel P L, Rapp R A. in *Advances in Corrosion Science and Technology*, Eds by Fontana M G and Staehle RW. New York, Plenum Press, 1976, 5:55
- [2] Yoshinao Ihara, Hideli Ohgame, Kazutaka Sakiyama, et al. *Corros. Sci.*, 1981,21: 805
- [3] Yoshinao Ihara, Hideli Ohgame, Kazutaka Sakiyama, et al. *Corros. Sci.*, 1982, 22: 901
- [4] Yoshinao Ihara, Hideli Ohgame, Kazutaka Sakiyama, et al. *Corros. Sci.*, 1983, 23: 167
- [5] Downey B J, Bermel J C, Zimmer P J. *Corrosion*, 1969, 25:502
- [6] Stott F H, Prescott R, Elliott P, et al. *High Temp Tech.*, 1988, 6:115
- [7] Elliott P, Marsh G. *Corros. Sci.*, 1984, 24:397
- [8] Oh J M, McNallan M J, Lai G Y. *Met Tran.*, 1986, 17A: 1087
- [9] Prescott R, Stott F H, Elliott P. *Oxid. Met.*, 1989, 31: 145
- [10] Elliott P, Ansari A A, Prescott R, et al. *Corrosion*, 1988, 44: 544
- [11] Cu H, Datta P K, Strafford K N. *Oxid. Met.*, 1995, 43: 491
- [12] James P J, Pinder L W. *CORROSION/97*, NACE International, Houston, TX 1997, 133
- [13] Nakagawa K, Isozaki T. *CORROSION/94*, NACE International, Houston, TX 1994, 177
- [14] Jacobson N S. *Oxid. Met.*, 1986, 26: 157
- [15] Spiegel M, Schroer C, Grabke H J. *Materials science forum.*, 1997, 251/254: 527
- [16] Nakagawa K, Matsunaga Y. *Materials science forum.*, 1997, 251/254: 535
- [17] Morimoto T, Onay B. *Materials at high temperatures.*, 1997, 14: 119
- [18] Grabke H J, Reese E and Siegel M. *Corros. Sci.*, 1995, 37: 1023
- [19] Saunders S R J, Gohil D D. *Materials science forum.*, 1997, 251/254: 583
- [20] Reinhold K and Haufler K. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 124: 875
- [21] Kiyokazu, Aakagawa N, Yasuo Matunaga. *Materials at high temperatures.*, 1997, 14: 245
- [22] Hossain M K, Saunders S R J. *Oxid. Met.*, 1978, 12: 1
- [23] Singh B R, Balk P. *J. Electrochem. Soc.*, 1978, 125: 453
- [24] McNallan, Liang M J, Kim W W S H, et al. *High Temperature Corrosion (e. d Rapp R A)*, NACE, 1983, 316
- [25] Lobb R C. *Oxid. Met.*, 1981, 15:1247
- [26] Elliott P. *Corros. Sci.*, 1972, 12: 291