

# 纯 Fe 在含 KCl 蒸汽的 O<sub>2</sub> 气氛中的高温腐蚀行为

马海涛, 郭贵芬, 赵 杰, 王 来

大连理工大学材料工程系, 大连 116024

**摘要:**研究了纯 Fe 在含有 KCl 蒸汽的 O<sub>2</sub> 中于 650℃ ~ 850℃ 的腐蚀行为, 结果表明, 纯 Fe 在试验条件下发生了加速腐蚀, 并且随温度的提高和 KCl 蒸气浓度的增大, 腐蚀速率均增高. 微量的 KCl 蒸气起加速腐蚀作用, 主要是通过与试样表面的氧化膜反应生成 Cl<sub>2</sub>, 而 Cl<sub>2</sub> 能渗透到基体界面处与基体生成挥发性的 Fe 的氯化物实现的.

**关键词:** Fe; KCl; 高温氧化; 腐蚀

**中图分类号:** TG172.82    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1002-6495(2005)01-0020-04

## HIGH TEMPERATURE CORROSION BEHAVIOR OF PURE IRON IN ATMOSPHERE O<sub>2</sub> CONTAINING SMALL AMOUNT OF KCl VAPOR

MA Hai-tao, GUO Gui-fen, ZHAO Jie, WANG Lai

Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024

**ABSTRACT:** The corrosion behavior of pure iron was examined at 650℃ ~ 850℃ in O<sub>2</sub> environment contaminated by small amount of KCl vapor using thermogravimetric test. The results indicated that the corrosion rate of Fe was accelerated seriously with increasing temperature or increasing KCl content in the gas mixture, a loose corrosive product was formed. The reason of accelerated corrosion was mainly owed to an "active oxidation" process in which Cl<sub>2</sub> was produced due to the reaction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale with KCl vapor.

**KEY WORDS:** Fe; KCl; high temperature oxidation; corrosion

近年来,合金在含氯高温环境中的应用日益广泛. 工业上的二氯乙烯的裂解, 炼铝工艺中的废热回收, 工业和城市生活垃圾的焚烧, 煤的燃烧、气化及海水的热分解等环境, 都会发生高温氯腐蚀. 高温氯腐蚀的问题也日益突出<sup>[1]</sup>. 但由于 Cl<sub>2</sub> 的毒性、腐蚀性及其氯化物挥发性强, 熔点低, 加上实际影响因素种类很多且彼此之间可发生复杂的交互作用, 目前为止, 还没有一个大家普遍接受的氯化腐蚀模型. 实验室中的结果大都是模拟某一环境中的氯化腐蚀, 如单一的 Cl<sub>2</sub>, HCl 或他们与 O<sub>2</sub> 共同作用及 NaCl 参与的热腐蚀 (NaCl、NaCl + NaSO<sub>4</sub>, NaCl + H<sub>2</sub>O 等)<sup>[2~5]</sup>. 因此, 氯化腐蚀的数据相当缺乏.

Fe 合金是使用最为广泛的金属材料, 其腐蚀行为的研究更为重要. 本文选择纯 Fe 为研究对象, 探讨其在 KCl 蒸气存在条件下的高温氧化问题. 因为 KCl 是垃圾焚烧中常见的氯盐, 类似的气氛环境是垃圾焚烧器件经常接触的, 本试验以此探讨在类似垃圾气氛焚烧中 Fe 的腐蚀行为.

## 1 实验方法

试验材料为铸造高纯铁. 其化学成分为 (mass, %): 0.021 C, 0.019 SiO, 0.035 Mn, 0.002 S, 0.0008 P, 余量 Fe. 将试样切成 10 mm × 10 mm × 1.5 mm 片状试样, 砂纸磨至 800#, 用丙酮和超声波清洗后, 置于干燥皿中备用. 腐蚀试验在纯 O<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> + KCl 蒸汽中进行. 图 1 是该试验设备的示意图. I 区和 II 区为独立控温的电炉, 石英玻璃管的内径为 45 mm. 试样和 KCl 放置如图示. 从放 KCl 一侧通入纯 O<sub>2</sub>, 流速为 60 ml/min. 在确定的温度下, 假设 KCl 与 O<sub>2</sub> 在 I 区内达到完全平衡, 由热力学可以计算出 KCl 的蒸汽压, 并进

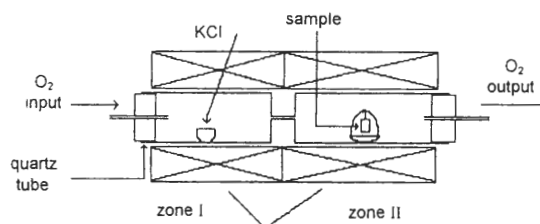


Fig. 1 Schematic representation of experimental apparatus

收稿日期: 2004-11-20

作者简介: 马海涛(1971-), 男, 博士, 主要从事高温腐蚀研究及失效分析.

Tel: 0411-82920259 E-mail: htma@dlut.edu.cn

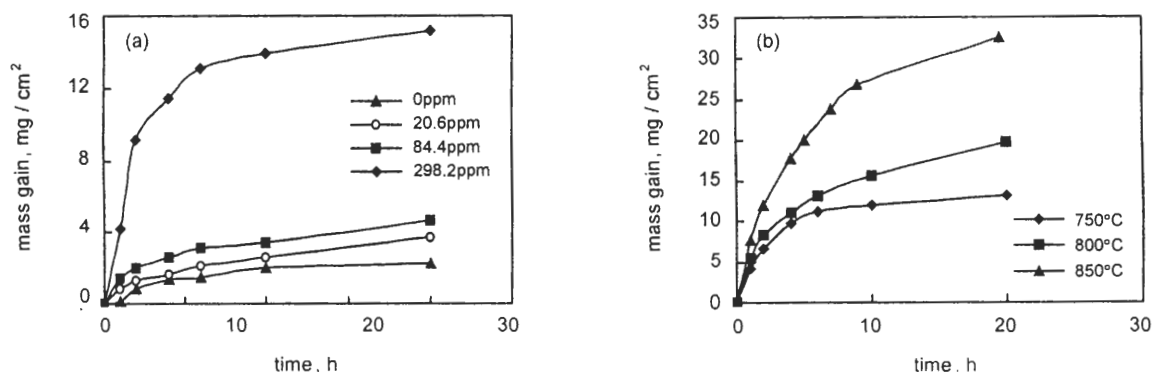


Fig.2 Corrosion kinetics of pure iron in O<sub>2</sub> gas containing a trace of KCl vapor at 750°C :  
(a)effect of KCl contents on corrosion rate at 750°C . (b)effect of temperature on corrosion rate in O<sub>2</sub> containing  $298.2 \times 10^{-6}$  KCl vapor

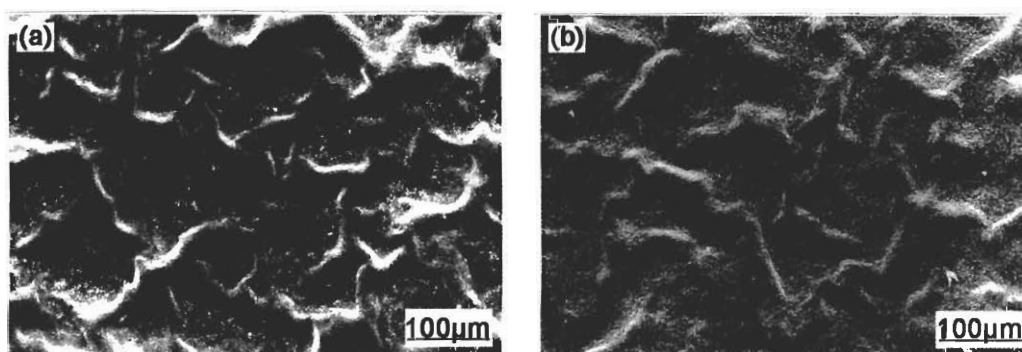


Fig.3 Surface morphologies of pure Fe corroded at 750°C for 20 h with different KCl contents(a) $84.4 \times 10^{-6}$ . (b) $298.2 \times 10^{-6}$ .

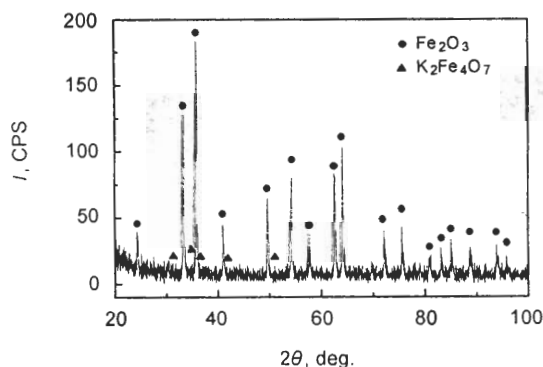


Fig.4 Surface XRD spectrum of pure Fe corroded for 20 h with  $298.2 \times 10^{-6}$  KCl at 800°C

一步计算出 KCl 在整个气氛中的浓度<sup>[5]</sup>.

选取的 KCl 浓度分别为  $20.6 \times 10^{-6}$ ,  $84.4 \times 10^{-6}$ ,  $298.2 \times 10^{-6}$ , 对应的 I 区加热温度分别为 650°C, 700°C, 750°C. 试样的加热温度为 750°C, 800°C, 850°C. 始终保持 I 区和 II 区之间有一个温度梯度, 以保证从 I 区输送到 II 区的气氛不变. 试样放置在预先烧至恒重的石英坩埚内, 间隔一段时间取出冷却, 连同坩埚一起称量后放回继续试验. 腐蚀试验后

的样品经 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜/能谱 (SEM/EDX) 等对其表面形貌和树脂镶嵌的截面形貌进行分析.

## 2 实验结果

### 2.1 腐蚀动力学

图 2(a) 为纯 Fe 于 750°C 在不同 KCl 蒸汽浓度的 O<sub>2</sub> 中的腐蚀动力学, 从中可以看出, 随着 O<sub>2</sub> 中 KCl 蒸汽含量的增加, Fe 的腐蚀明显加快. 图 2(b) 为 KCl 含量保持在  $298.2 \times 10^{-6}$  时, Fe 在不同温度的腐蚀动力学曲线. 可见, 在 KCl 蒸汽浓度保持不变时, 随温度的提高, Fe 的腐蚀显著加快.

### 2.2 腐蚀产物

纯 Fe 在本试验条件下的腐蚀很严重, 在 750°C 下含  $298.2 \times 10^{-6}$  KCl 蒸汽的氧气中, 试验 1 小时后, 试样即出现氧化皮的剥落现象. 图 3 为纯 Fe 在 750°C 于不同 KCl 体积浓度腐蚀 20 小时后的表面形貌. 从图中可以看出纯 Fe 腐蚀后形成了隆起的表面腐蚀层, 且腐蚀层较疏松, 大块区域已经开裂隆起. 能谱显示氧化膜的表面有 K 元素的存在, 经 X 射线衍射分析, 其表面产物主要为  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和少量的 K<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 如图 4. 图 5 为纯 Fe 在 800°C 含  $298.2 \times 10^{-6}$  KCl 蒸汽的氧气中腐蚀 20 小时后氧化膜外表面与内表面以及剥去了氧化膜后的基体表面的显微形貌. 从图中可以看出, 试

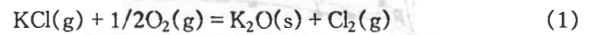
样的外表面的氧化膜比较致密,但上面分布着很多的小孔,这样的氧化膜是没有保护性的.相对而言,内表面膜较疏松,并有一些针状的产物,如图 5(b).经能谱分析知这些针状产物有很高的氯含量,这说明在氧化膜/金属基体处有氯的富集.剥去了氧化膜的基体表面形貌呈“粉状”且很不平整,说明氧化膜与基体的结合性差并且基体受腐蚀的程度不均匀.这从试样的截面形貌也可以看出.图 6 为不同温度下纯 Fe 在含有  $298.2 \times 10^{-6}$  KCl 的气氛中腐蚀 20 小时的截面形貌.从中可以看出,试样生成了很厚的氧化膜,氧化膜分层严重且与基体严重分离.

### 3 讨论

Takemura<sup>[6]</sup>证明,在 Cl-O<sub>2</sub> 的环境中,Fe 基合金上沉积 KCl 盐膜,如果材料表面能生成大量的 FeCl<sub>2</sub>,则 FeCl<sub>2</sub> 可能与 KCl 结合生成低熔点的 KCl-FeCl<sub>2</sub> 共晶产物 ( $T_m = 355^\circ\text{C}$ ).此时,由于材料表面的保护性的氧化膜被溶解而产生加速腐蚀.类似的加速腐蚀结果也发生在 Cr 表面沉积 NaCl 盐膜的研究中.这是由于生成了 NaCl-Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 这种低熔点共晶产物所致<sup>[7]</sup>.而本试验条件与前述的条件完全不同.因为首先本试验的 KCl 量相对很少,同时也不具备大量生成 FeCl<sub>2</sub> 的条件. Abels 等<sup>[8,9]</sup>证明在 HCl 存在的条件下,

起腐蚀作用的介质是 HCl 与 O<sub>2</sub> 反应产生的 Cl<sub>2</sub>. 本试验中的 KCl 在腐蚀中起的作用也是借助于 Cl<sub>2</sub> 实现的. 又因为金属与合金在高温含氯气氛中的加速腐蚀行为可以用“活化氧化”理论解释<sup>[10]</sup>. 活化氧化的必要条件之一就是气氛中必须含有一定量的 Cl<sub>2</sub>, 保证一定的氯气分压来与基体金属反应产生金属氯化物. 如此,寻找本试验中的 Cl<sub>2</sub> 来源就尤为重要了.

首先,在炉 I 中,可能发生的反应是:



如果这一反应发生的话,那么从炉 I 通入炉 II 的气氛就应为 O<sub>2</sub> + KCl(g) + Cl<sub>2</sub>. 如果氯气分压足够的话,就可以解释 Fe 在本试验条件下的加速腐蚀了. 但是反应(1)的标准 Gibbs 能改变为正值,见表 1<sup>[11]</sup>. 假设在炉 I 中反应(1)达到完全平衡,反应(1)的产物 K<sub>2</sub>O 的活度为 1,那么可以根据热力学数据计算出不同温度下炉 I 中的各气氛的分压(表 2). 可见相对于 O<sub>2</sub> 和 KCl 蒸气,Cl<sub>2</sub> 的分压是非常低的. 由 Fe-Cl-O 系统的相平衡图,见图 7,知在该氯气分压的条件下 Fe 是稳定的. 因此只能考虑炉 II 中可能发生的反应. 由于反应初期, Cr 试样的表面会迅速生成一层 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜,见反应(2). 所以,炉 I 传送过来的 O<sub>2</sub> 和 KCl 蒸气的混合气体就直接与试样表面的氧化膜接触. 对于反应(3)来说,由于其反应的

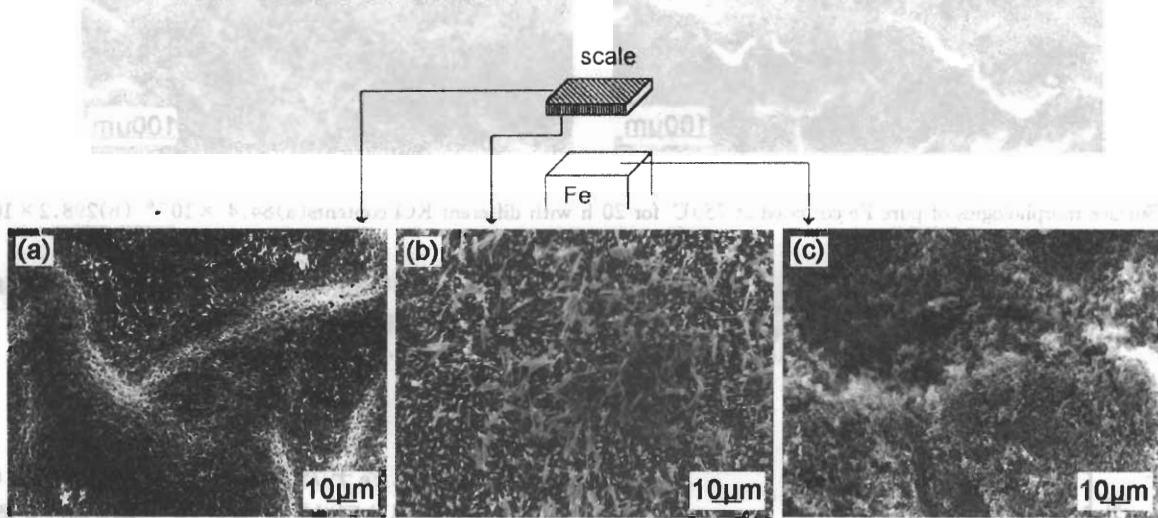


Fig. 5 Micrographs of (a) top surface and (b) bottom surface of a scale formed on Fe after corrosion for 20h at 800°C in O<sub>2</sub> containing  $298.2 \times 10^{-6}$  KCl vapor, and (c) surface of Fe substrate after removal of the scale.

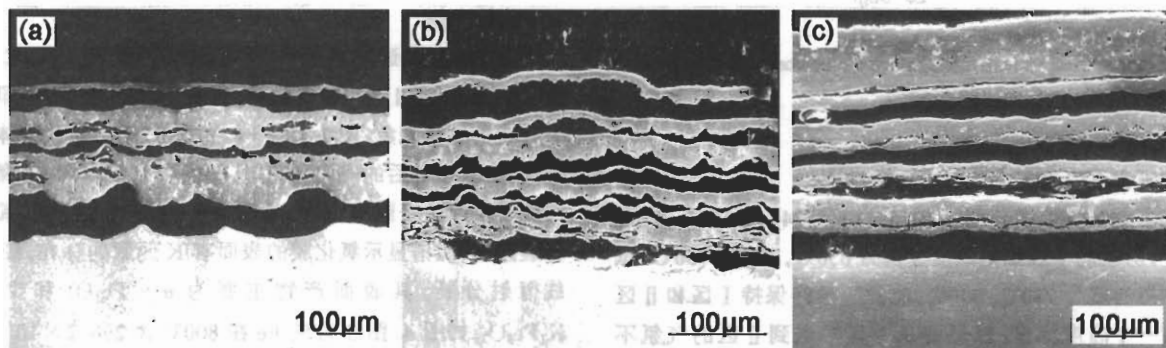


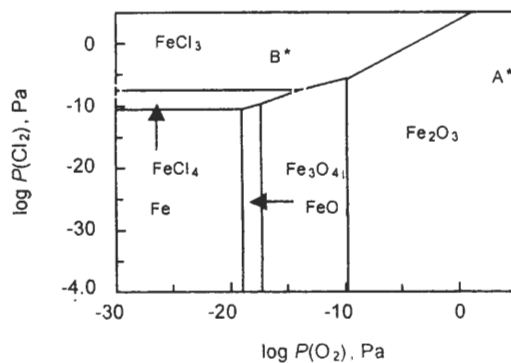
Fig. 6 Cross-sectional morphologies of pure Fe corroded for 20 h in O<sub>2</sub> with  $298.2 \times 10^{-6}$  KCl. (a) 750°C; (b) 800°C; (c) 850°C

**Table 1** Equilibrium reactions presumed in the present study, and the corresponding standard Gibbs energy changes ( $\Delta G_{1073}^0$ ) at 1073 K

equation No.	equilibrium equation	$\Delta G_{1073}^0$ kJ/mol
(1)	$\text{KCl}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{K}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	437.21
(2)	$2\text{Fe} + 3/2\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$	-545.6
(3)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{KCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{K}_2\text{O}$	1130.1
(4)	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{KCl}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2 = \text{K}_2\text{Fe}_4\text{O}_7 + \text{Cl}_2$	-
(5)	$\text{Fe} + 3/2\text{Cl}_2 = \text{FeCl}_3$	-231.5
(6)	$2\text{FeCl}_3 + 3/2\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2$	-82.6

**Table 2** Calculated partial pressures of species in the experimental atmosphere in zone I. (Pa)

concentration	$20.6 \times 10^{-6}$	$84.4 \times 10^{-6}$	$298.2 \times 10^{-6}$
O <sub>2</sub>	101323	101316	101294
KCl	2.0	8.5	30.2
Cl <sub>2</sub>	$3.99 \times 10^{-16}$	$2.99 \times 10^{-14}$	$1.49 \times 10^{-12}$



**Fig. 7** Thermodynamic stability diagrams of system Fe - Cl - O at 800°C.

Gibbs 能为正值, 所以不能发生反应. 而反应(4)虽然由于热力学数据的缺乏, 不能计算出其反应 Gibbs 能的变化, 但在试验后的试样表面检测出了  $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{O}_7$ , 故可以认为本试验的  $\text{Cl}_2$  来源于此. 因此, 本试验条件下 Fe 的加速腐蚀就可以用“活化氧化”机制解释了.

在试验的初始阶段, Fe 表面迅速生成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  氧化膜. 当炉 I 中传送过来的 KCl 蒸汽和  $\text{O}_2$  到达试样时, 首先接触的是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 这时, 反应(4)发生并产生了  $\text{Cl}_2$ , 部分  $\text{Cl}_2$  由于其渗透性强而会向氧化膜/基体界面处渗透, 并在此聚集. 初始时, 由于  $\text{Cl}_2$  的量很小, 从 Fe - O - Cl 状态图(图 6)可以看出基体周围的微氛围还处于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  稳定生成环境,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  膜逐渐增厚. 随着  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的增厚, 氧化膜内的氧分压逐渐降低, 而氯分压会因在界面处的聚集而逐渐增高, 这样的结果会使得基体界面处局部的微环境达到  $\text{FeCl}_3$  稳定生成的气氛条件, 即达到图 7 中 B\* 处. 当生成的  $\text{FeCl}_3$  积累到一定量时, 因为其蒸汽压较高, 会以气态形式向外扩散, 在较高氧势下又被氧化, 即发生反应(7), (8). 释放出的部分  $\text{Cl}_2$  将重新渗透到基体界面继续参加反应. 在此过程中, 挥发性氯化物的形成

和积累会在基体界面处造成很大的应力, 同时由于气态氯化物向氧化物的转变也会造成应力, 这二者的结果都破坏了氧化膜与基体的粘附性以及氧化膜本身的致密性, 使氧化膜与基体分离甚至贯穿整个氧化膜, 如图 3、6 挥发性物质  $\text{FeCl}_3$  有机会向外逃逸, 而外部的氧气也更易通过氧化膜到达基体界面. 这时基体界面处微环境达到稳定生成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的范围时, 第一层氧化膜下面又将生成新的氧化膜. 前述的所谓“活化氧化”过程又一次进行下去. 如此循环下去, 就形成了图 6 所示的截面图. 活化氧化会在基体界面处造成很大的组织应力, 导致氧化膜与基体的分离, 甚至氧化膜的贯穿破裂. 表现在表面形貌上就是氧化膜的隆起和破裂, 如图 3、6. 这样的氧化膜几乎没有保护性. 表现在动力学曲线上是快速增重(图 2). 较高的温度下, 反应(5)的速度会显著加快, 产生大量的  $\text{FeCl}_3$ , 使得氧化膜/基体界面处的  $P_{\text{FeCl}_3}$  分压明显增加, 达到一定程度时, 就可能使氧化膜鼓泡甚至与基体分离.

## 4 结论

1. Fe 在 750°C ~ 850°C 含有微量 KCl 蒸汽的氧气中的腐蚀速率大大高于同条件下纯氧气中的腐蚀速率. 并且随着温度的提高和 KCl 蒸汽浓度的增大, Fe 的腐蚀速率均增高.

2. 气氛中含微量的 KCl 蒸汽起的加速腐蚀作用, 主要是通过试样表面的氧化膜反应生成  $\text{Cl}_2$ , 而  $\text{Cl}_2$  能够渗透到基体界面处生成挥发性的 Fe 的氯化物实现的.

## 参考文献:

- [1] 李远士, 牛焱, 吴维炎. 金属材料的高温氯化腐蚀[J], 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(1): P41.
- [2] Y Sato, D J Young. High - temperature corrosion of iron at 900°C in atmospheres containing HCl and H<sub>2</sub>O[J]. Oxid. Metals, 2001, 55(3/4): 243.
- [3] Yonghua Shu, Fuhui Wang, Weitao Wu. Synergistic effect of NaCl and water vapor on the corrosion of 1Cr - 11Ni - 2W - 2Mo - V steel at 500 - 700 °C [J]. Oxid. Metals, 1999, 51(1): 463.
- [4] M Hara, H Okumura, Y Kitagawa, Y Sato, Y Shinata. Effect of pre - oxidation on hot corrosion of Ni - Cr - Al alloy in molten Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - NaCl [J]. J. Japan Inst. Metals, 1995, 59(12): 1259.
- [5] Y Sato, M Hara, Y Shinata. Effect of a small amount of hydrogen chloride on high temperature oxidation of pure iron [J]. J. Japan Inst. Metals, 1994, 58(6): 654.
- [6] Takemura M, McNallan M J. Environmental effects on molten chlorides accelerated corrosion in waste incineration systems [A]. CORROSION/95, paper No. 568, (Houston, TX: NACE International, 1995)
- [7] Y. Shinata, Y Nishi. NaCl - induced accelerated oxidation of chromium [J]. Oxid. Metals, 1986, 26(3 - 4): 201.
- [8] Abels J, Strehblow H. A surface analytical approach to the high temperature chlorination behaviour of Inconel 600 at 700°C [J]. Corrosion Science, 1997, 39(1): 115.
- [9] Chang Y N, Wei F I. High - temperature chlorine corrosion of metals and alloys [J]. J. Material Sci., 1991, 26: 3693.
- [10] Y Y Lee, M J McNallan. Ignition of nickel in environments containing oxygen and chlorine [J]. Metallurgical Transactions A, 1987, 18A: 1099.
- [11] O Kubaschewski, C B Alock. Metallurgical Thermochemistry [M], 5<sup>th</sup> Edition, Pergamon Press, 1979. 376.