

NaCl 在高温腐蚀中的作用

徐建平 熊季远

(北京航空材料研究所)

本文报道NaCl在高温下(900°C)对耐热合金涡轮部件的腐蚀作用,并初步探讨其腐蚀机理。

一、试验过程

将盐溶液均匀喷涂在预热至80°C左右的试片上,试片尺寸为15或30×10×1.5mm,控制盐量为1mg/cm²左右,然后将试样装进氧化铝坩埚,送入900°C箱式炉中进行高温腐蚀试验。试验中定期取出试样监测重量变化并记录外观。本文中注明重量法者为每周期都先用毛刷刷洗试样表面后再称重,然后重新喷盐入炉继续试验。增重法(文中不注明)在试验过程中不刷洗试样,也不再喷盐。试验所用的几种镍基合金成份见表1。试验的耐蚀涂层有单铝和铝硅涂层,其中铝硅-2和-3比-1涂层的外层硅浓度高2—4wt%,铝浓度低4—6wt%。

二、试验结果

1. NaCl对合金和涂层的腐蚀

如图1所示,在900°C下NaCl对合金的腐蚀速度大大高于Na₂SO₄,其特点是在试验初

期几小时内便使合金表面氧化膜层遭到严重破坏,呈鳞片状龟裂剥落,它的增重-时间曲线没有明显的热腐蚀孕育期。而涂Na₂SO₄的试样在25小时内破坏轻微,仅当局部地区形成了灾难性的腐蚀疤后,才出现疤的破裂和脱落,所以Na₂SO₄腐蚀的增重曲线一般都有25小时以上的孕育期。Na₂SO₄+NaCl(1:1)混合盐的特点类似于Na₂SO₄,其腐蚀速度也与Na₂SO₄相当。一般来说,Na₂SO₄腐蚀具有局部腐蚀特点,而NaCl则趋向于均匀地大面积地使氧化膜层龟裂剥落。另外,在不同介质作用下,三种镍基合金的破坏程度的顺序是相同的,增重值都是K₃>GH₃₇>K₁,也即Cr含量高,Mo含量低的合金耐蚀性较好。NaCl对合金成份并未表现出较Na₂SO₄有明显不同的特性。这说明NaCl的热腐蚀作用同Na₂SO₄一样,本质上都是对保护性金属氧化膜有破坏作用。对100小时腐蚀试验后的合金试样的金相检查也表明,NaCl的腐蚀特征与Na₂Cl₄类似,外面为厚而疏松的氧化膜层,在外层之下存在内氧化区。所不同的是,NaCl造成的内氧化和晶间腐蚀倾向更严重一些(见图2和图3)。在金相试样中未发现某种金属氯化物

表1 试验用镍基合金的主要成份(wt%)
Tab. 1 Compositions of experimental nickel superalloys

合金	C	Cr	Al	W	Mo	Co	Ti	Fe	Si	Mn	Ni
K ₃	0.11—0.18	10—12	5.3—5.9	4.8—5.5	3.8—4.5	4.5—6.0	2.3—2.9	≤2.0	≤0.5	≤0.5	余量
GH ₃₇	≤0.1	13—16	1.7—2.3	4.8—5.5	3.8—4.5	4.5—6.0	1.8—2.3	≤0.5	≤0.6	≤0.5	余量
K ₁	≤0.1	14—17	4.5—5.5	7.0—10.0	—	—	1.4—2.0	—	≤0.5	≤0.5	余量

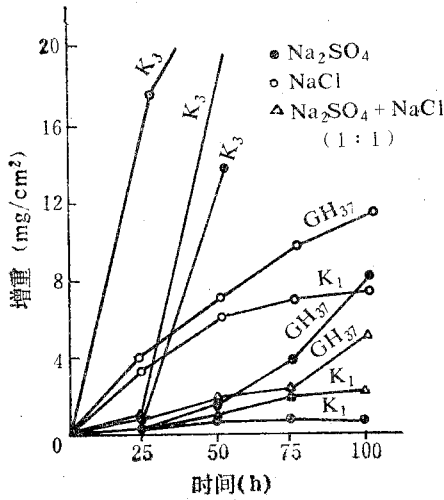


图1 几种合金的涂盐腐蚀试验结果
Fig.1 Experimental result of salt-coated hot corrosion of alloys



Na₂SO₄ NaCl

图2 K₃合金900°C/100h腐蚀试验后的金相照片(500×)

Fig.2 Metallographs of K₃ alloy after 900°C/100h corrosion experiment (500×)

相。

在上述几种腐蚀介质中，铝硅涂层试样腐蚀的情况与合金试样相似，同样是NaCl的腐蚀速度最大，混合盐与Na₂SO₄接近(见图4)。另外，在NaCl或者NaCl+Na₂SO₄涂盐腐蚀试验条件下，铝硅涂层的耐蚀性显得不如单铝涂层(这与模拟硫化腐蚀的燃气腐蚀装置的试验结果相反)，前者的氧化膜较快地呈鳞片状逐层剥落，重量法曲线在几十小时内变为负值；而后的氧化膜破坏则较轻微，重量法



Na₂SO₄ NaCl

图3 GH₃₇合金900°C/100h腐蚀试验后的金相照片(500×)

Fig.3 Metallographs of GH₃₇ alloy after 900°C/100h corrosion experiment (500×)

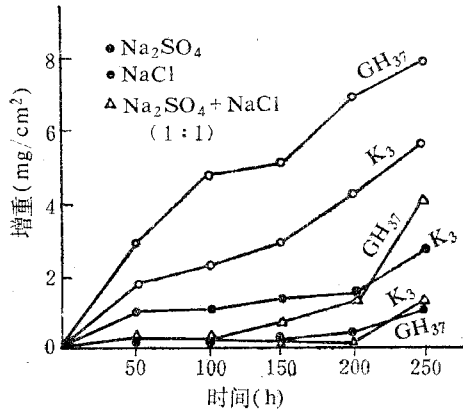


图4 铝硅涂层盐腐蚀试验结果
Fig.4 Result of salt-coated corrosion experiment of Al-Si coating

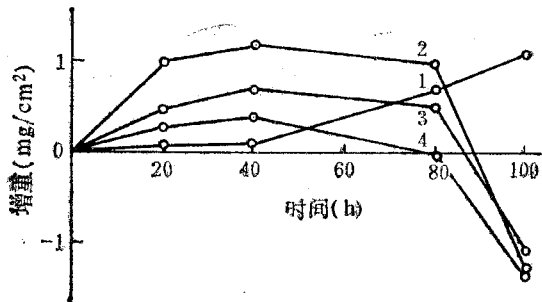
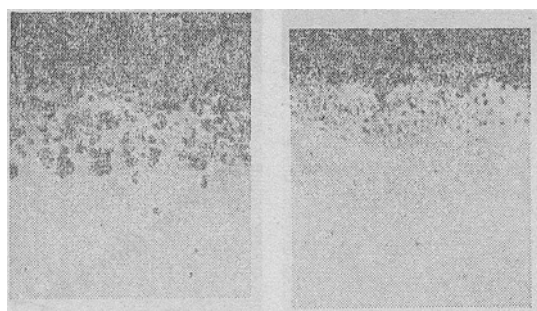


图5 NaCl对涂层的腐蚀试验结果
Fig.5 Result of hot corrosion experiment of NaCl to coatings

1. 单铝；2. 铝硅-1；3. 铝硅-2, 920°C/2h；4. 铝硅-2, 920°C/2h+1020°C/2h；重量法。



Al-Si coating Al coating

图6 NaCl对涂层腐蚀的金相照片(500×)

Fig. 6 Metallographs of coatings by NaCl corrosion (500×)

曲线在100小时内始终为正值(见图5)。金相检查发现,在NaCl腐蚀作用下铝硅涂层的内氧化比单铝涂层严重(见图6)。

用扫描电镜作能谱分析(EDXA),在NaCl腐蚀100小时后的K₃和铝硅涂层(基体为K₃)试样截面的破坏区(包括疏松外氧化层和内氧化区)未发现Cl(见表2)。在同样区域再用电子探针测定成份分布(结果见图7),表明K₃合金试样腐蚀表层中主要是Cr, Ti和少量Al富集,铝硅涂层(基体为K₃)表层主要是Al, Ti和Cr富集,而Si并未明显地在表层富集;在合金和涂层试样中都没有Cl的分布(照片中均匀稀疏的白点为本底),从而进一步证实,在腐蚀区域内确实不存在NaCl腐蚀的反应产物,即某种形式的氯化物;此外,由成份分布照片还可看出,在K₃合金表面的Ni, Cr和Ti富集层下有一明显的相应元素的贫乏区。

表2 NaCl腐蚀试样能谱分析结果
Tab.2 EDXA result of samples of NaCl corrosion

试样	成份(wt%)								
	Al	Si	Ni	Cr	Co	Mo	W	Cl	S
K ₃ '	9.4	—	80.5	4.4	2.1	0.1	3.0	0.03	0.4
K ₃ +铝 硅涂层	34.5	18.0	36.3	8.8	—	0.4	—	0.3	1.7

2. 几种氯化物腐蚀作用的比较

由图8和图9的涂盐腐蚀试验结果可以看到, CaCl₂和MgCl₂在高温下也有一定的腐蚀

作用。尤其是CaCl₂,其腐蚀特征与NaCl很相似,在试验初期,即促使氧化皮呈鳞片状剥落时,它的增重曲线也没有明显的热腐蚀孕育期。从K₃合金的腐蚀情况来看,氯化物的热腐蚀作用大小是与其金属离子的碱性强弱相一致的,即NaCl > CaCl₂ > MgCl₂。此外,由图8的增重-时间曲线可以看出,1mg/cm²的NaCl与合金作用100小时后仍具有一定腐蚀能力,而同量的CaCl₂和MgCl₂于50小时后便完全丧失了腐蚀作用。

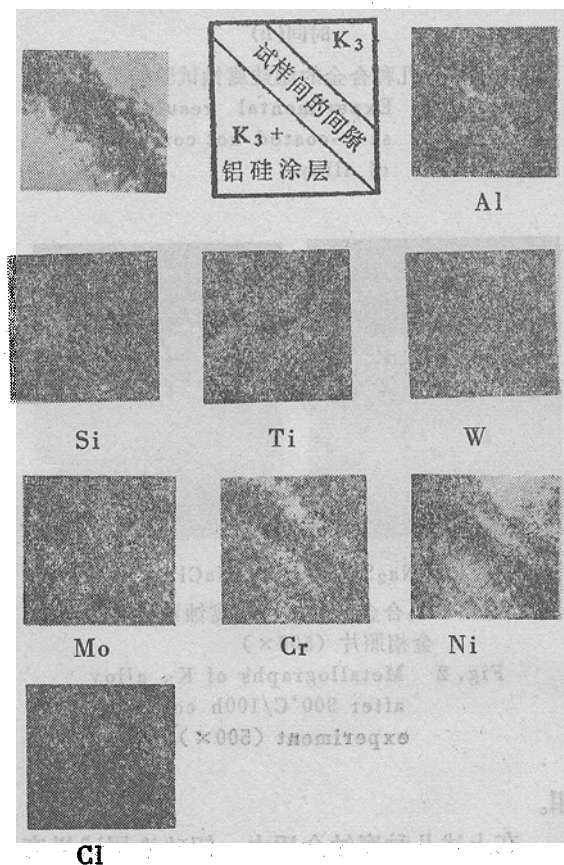


图7 NaCl涂盐腐蚀试样成份分布(电子探针分析结果)

Fig. 7 Compositional distribution of NaCl corrosion sample (result of electron probe analysis)

四、讨论

1. NaCl的熔点为801℃,在900℃下NaCl

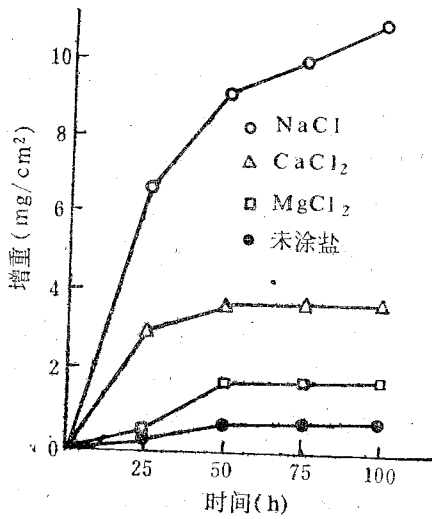


图8 几种氯化物对K₃的腐蚀试验结果
Fig. 8 Result of corrosion experiment of chlorides to K₃

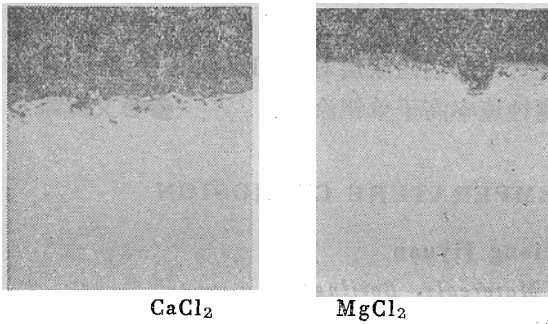


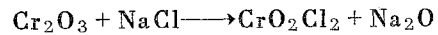
图9 氯化物对K₃腐蚀100小时的金相照片 (500×)

Fig. 9 Metallographs of K₃ after chlorides corrosion 100h (500×)

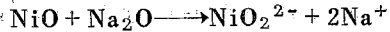
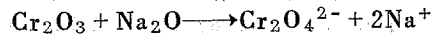
取决于合金中保护性氧化膜形成元素的含量。从试验的三种合金来看，Cr含量高、Mo含量低的合金抗NaCl腐蚀能力越强，说明Cr₂O₃膜层对NaCl腐蚀具有抵抗作用，这与一般Na₂SO₄腐蚀（硫化腐蚀）规律是相同的。从单铝涂层（表面为Al₂O₃保护膜层）比铝硅涂层（表面膜层由Al, Ti, Si, Cr的氧化物组成）更耐NaCl腐蚀这一结果来看，可能Al₂O₃膜层对NaCl腐蚀的保护作用更有效。但是，涂层或合金中的含Al量必须足够高，才能够生成保护性良好的氧化膜。像K₃合金只含5%Al，而且含Cr量也较低，所以其耐蚀性很差。

2. 试验结果证明，氯化物的高温腐蚀作用大小与其金属阳离子的碱性强弱相一致，又从NaCl趋向均匀腐蚀与碱性熔融热腐蚀特征更接近等几方面来看，NaCl腐蚀过程中Na⁺的碱性熔融起着主导作用。但是，NaCl的腐蚀作用比Na₂SO₄强烈，并且没有热腐蚀孕育期，说明Cl的特殊作用确实存在。曾有人证实I和Br的蒸气在高温下使Nimonic75合金加速氧化皮剥落并产生内氧化和腐蚀孔洞，这个结果与NaCl腐蚀情况很相似，也说明卤素元素在高温下具有特征很典型的腐蚀作用。但是为什么在NaCl腐蚀的样品中没有发现含Cl的腐蚀产物，符合道理的解释只能是Cl与金属氧化膜作用生成了高蒸气压的氯化物逸出了。

3. 合金在NaCl熔盐下的腐蚀过程可作如下描述。首先，NaCl将与合金表面的保护性氧化膜作用，生成具有高蒸气压的氯化物，例如



CrO₂Cl₂, CrCl₂, TiCl₄和AlCl₃等等金属氯化物都具有较高蒸气压，它们在高温下蒸发逸出，从而破坏了氧化膜结构的连续性，使其开裂并成片状剥落。上述过程不仅使合金的保护性元素损失，并使熔盐/金属界面上Na₂O浓度相对增高，形成自内向外的O²⁻浓度梯度。这时，Na₂O同金属氧化物作用，将其熔解成高氧的阴离子，如



还有AlO₂⁻和TiO₃²⁻等等，这些阴离子自发地从盐/金属界面向O²⁻活度较低的空气/盐界面迁移，并在表面分解为Cr₂O₃, NiO, TiO₂和Al₂O₃等沉淀，形成疏松的外氧化层，从而造成Cr, Ti, Ni, Al等在外氧化层富集并且相应地在该层之下贫化。这个过程便是所谓“碱性熔融”过程。另一方面，当盐/金属界面处O²⁻活度足够高时，O²⁻便通过被破坏的氧化膜向合金内部扩散造成内氧化。

由上所述，NaCl腐蚀过程是Cl⁻快速破坏

对合金的破坏与 Na_2SO_4 一样属于熔盐腐蚀。在 NaCl 熔盐作用下,合金腐蚀速率的大小,氧化膜(这种作用与常温腐蚀中 Cl^- 破坏钝化膜的作用类似)和 Na_2O 碱性熔融二者的结合,为何 NaCl 腐蚀速率高并且没有热腐蚀孕育期。可以由此得到解释。另外, Na_2SO_4 腐蚀过程是依靠 S 向合金内扩散来形成 O^{2-} 浓度梯度的,而 NaCl 腐蚀中 O^{2-} 浓度梯度的形成则靠热化学反应和氯化物的蒸发逸出,这个过程自然比 S 的固相扩散过程快得多,这也是 NaCl 腐蚀速率较 Na_2SO_4 高的原因。

4. 铝硅涂层具有优越的抗硫化腐蚀能力,业已经试验和应用证明。但其对 NaCl 腐蚀的抵抗力较差,原因可能是铝硅涂层中含较多的 Ti , Cr 和 Si ,它们与 NaCl 作用生成高蒸气压氯化物逸出,破坏了氧化膜结构的完整连续性,使其成片状剥落,由于铝硅涂层对 NaCl 腐蚀的敏感性,在有 NaCl 污染的环境中应用应该慎重。

五、结 论

1. 在高温(900°C)下, NaCl 具有比 Na_2SO_4 更为强烈的腐蚀作用,它加速氧化皮破裂和脱落,增重-时间曲线上不存在明显的热腐蚀孕育期。 Cl 在热腐蚀过程中不向合金内部扩散,在腐蚀破坏区域没有发现 Cl 的反应产物。

2. 合金表面 Cr_2O_3 膜层对 NaCl 腐蚀具有良好的保护作用, Cr 含量高、 Mo 含量低的合金,不但耐 Na_2SO_4 腐蚀,对 NaCl 腐蚀也有较好的抗蚀性。

3. 氯化物的热腐蚀作用大小与其金属阳离子的碱性强弱相一致,即腐蚀作用 $\text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2$ 。

4. NaCl 对涂层的破坏作用也较 Na_2SO_4 强烈。在涂盐腐蚀试验条件下,抗硫化腐蚀性能优异的铝硅涂层对 NaCl 腐蚀更为敏感,其腐蚀速率高于单铝涂层。(参考文献略)

THE ROLE OF NaCl IN HIGH TEMPERATURE CORROSION

Xu Jianping and Xiong Jiyuan

(*Institute of Aeronautical Materials, Beijing*)

Abstract

The effects of NaCl on high temperature corrosion was studied by using the salt-coated test method. The results showed that the corrosion rate of Nickel-base superalloys and aluminide coatings by NaCl at 900°C is higher than that by Na_2SO_4 . NaCl made the oxide film scale off rapidly, and the internal oxidation in alloys was very tensive. At the initial stage the corrosion rate of NaCl was so high that there was no hot corrosion incubation period observed on the weight gain-time curves. No chlorine was found in the oxide scale and near the scale-alloy interface, indicating that the chlorine did not diffuse into alloy as sulfur does in hot corrosion reaction. The chlorides of Ca and Mg are also corrosive in varying degrees according to the alkalinity of their cations.