

哈氏合金 C276 在溴胶混合液中的耐蚀性

王秀民¹, 张艳茹², 郝义磊¹, 程孟¹

(1. 中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580; 2. 华北油田公司储气库管理处, 河北 廊坊 065007)

摘要: **目的** 研究哈氏合金 C-276 在溴胶溶液中的耐蚀性能, 分析哈氏合金 C-276 在溴胶溶液中的腐蚀及失效机理。**方法** 采用挂片试验方法, 模拟溴化丁基橡胶生产过程中溴胶混合釜的腐蚀环境, 研究温度、液溴含量、水含量、转速等环境因素影响哈氏合金 C-276 的腐蚀规律, 利用 SEM、XRD 等现代分析技术, 对腐蚀产物形貌、成分进行分析。**结果** 哈氏合金 C-276 在含溴腐蚀溶液中的主要腐蚀产物为 NiBr_2 、 FeBr_2 、 MoBr_2 、 CrBr_3 等, 腐蚀速率随温度、水含量、液溴含量以及转速的增加而增大。温度、水、液溴以及转速等因素均对腐蚀的发生起到了重要作用, 腐蚀类型以全面腐蚀为主, 伴随晶间腐蚀。**结论** 溴胶混合液腐蚀环境下, 哈氏合金 C-276 发生了严重的电化学腐蚀, 提高温度、液溴含量、水含量、转速均会明显增加哈氏合金 C-276 的腐蚀速率。哈氏合金 C-276 不能作为溴化丁基橡胶生产设备中溴胶混合器的主材质。

关键词: C-276 合金; 液溴; 耐蚀性; 腐蚀形貌; 腐蚀速率; 腐蚀规律

中图分类号: TG172.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)09-0223-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.035

Corrosion-resisting Behavior of the Hastelloy C-276 Alloy in the Bromine Glue Mixture

WANG Xiu-min¹, ZHANG Yan-ru², HAO Yi-lei¹, CHENG Meng¹

(1. China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. Gas Storage Administrative Office of Huabei Oilfield Company, Langfang 065007, China)

ABSTRACT: To study the corrosion resistance, analyze the corrosion mechanism and failure mechanism of Hastelloy C-276 alloy in brominated butyl rubber solution. Weight-loss method was performed and the corrosion environment of Br-rubber mixer in brominated butyl rubber production process was simulated to research the effects of temperature, liquid bromine content, water content and rotating speed, etc. on the corrosion of Hastelloy C-276 alloy. Then Scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques were respectively applied to characterize the corrosion morphology and corrosion products. Obtained results reveal that NiBr_2 , FeBr_2 , MoBr_2 , CrBr_3 , etc. were main corrosion products of Hastelloy C-276 alloy in the bromine-containing corrosion solution. The corrosion rate of Hastelloy C-276 alloy increased with temperature, water content, liquid bromine content and the rotating speed increase, which play important roles in Hastelloy C-276 alloy corrosion. The corrosion mainly occurs in the form of general corrosion accompanied with intergranular corrosion. It is concluded that severe electrochemical corrosion of Hastelloy C-276 alloy happens in brominated butyl rubber environment and the increase of temperature, liquid bromine content, water content and rotating speed can obviously enhance the corrosion rate of Hastelloy C-276 alloy. Thus, Hastelloy C-276 alloy can not serve as the main material of Br-rubber mixer in the production of brominated butyl rubber.

收稿日期: 2017-03-15; 修订日期: 2017-04-26

Received: 2017-03-15; Revised: 2017-04-26

作者简介: 王秀民(1976—), 男, 实验师, 主要研究方向为金属材料腐蚀防护。

Biography: WANG Xiu-min (1976—), Male, Experimentalist, Research focus: corrosion protection of metallic materials.

KEY WORDS: C-276 alloy; bromine; corrosin-resisting behavior; corrosion morphology; corrosion rate; corrosion law

溴化丁基橡胶在气密性、耐老化性等方面性能优异,是轮胎、医药用品等领域的最佳原材料^[1-2]。在美国、德国等少数几个国家封锁生产技术半个世纪之后,中国于2010年10月在燕山石化首次实现溴化丁基橡胶生产的国产化^[3]。然而,在生产过程中设备出现了严重的腐蚀现象,不仅降低了产品品质,还存在巨大的安全隐患^[4]。因此,研究溴胶混合液对金属材质的腐蚀规律及腐蚀机理具有重要意义。

目前,国内已有部分学者开展了溴腐蚀研究。张增池等^[5]研究了工业溴含水浓度与碳钢腐蚀速率的关系,研究表明,液溴中水含量与碳钢的腐蚀速率关系密切。刘国强等^[6]采用浸泡、电化学试验的方法,研究了不同金属材质在含Br⁻酸溶液中的腐蚀规律,研究结果表明,哈氏合金C-276在含Br⁻的介质环境中具有较强的耐点蚀性能^[7-8]。哈氏合金C-276耐蚀性能优异,被广泛应用在石油化工、环境工程、试验设备等多个领域^[9-11]。本文采用挂片试验法,在室内模拟溴胶混合器内部的腐蚀介质环境,研究了温度、液溴含量、水含量、转速等环境因素对哈氏合金C-276的腐蚀规律。

1 试验

1.1 仪器及材料

试验仪器:自主搭建的聚四氟乙烯衬里动态反应釜,装置如图1所示;CP225D电子微量分析天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;尼康D5100单反照相机,尼康映像仪器销售(中国)有限公司;游标卡尺,上海恒量量具有限公司;S-4800扫描电子

显微镜,日本日立公司;X'Pert PPO MPD X射线衍射仪,荷兰帕纳科公司。

试验材料:哈氏合金C-276试样,尺寸为72.4 mm×11.5 mm×2 mm,化学成分见表1;溴胶混合釜腐蚀模拟液,成分组成见表2;丙酮、无水乙醇、六次甲基四胺、盐酸,均为分析纯;砂纸(240[#]、600[#]、800[#]、1000[#])。

表 1 哈氏合金 C-276 试样的化学成分
Tab.1 Chemical composition of hastelloy C-276 alloy

wt%								
Ni	Cr	Mo	Fe	W	Cu	Co	Si	C
57	15.5	14	6	3.9	2.31	1.20	0.08	0.01

表 2 溴胶混合釜模拟液参数
Tab.2 Parameters of simulated liquid in Br-rubber mixer

化学组成		温度/ ℃	转速 /(r·min ⁻¹)	N ₂ 压力 /MPa
正己 烷/mL	φ(Br ₂)/% φ(H ₂ O)/%			
1000	1.3 6	40	200	0.2

1.2 失重试验

试验前将哈氏合金C-276试片的表面用240[#]、600[#]、800[#]、1000[#]水砂纸依次打磨,用去离子水冲洗试样表面,然后分别在丙酮和无水乙醇中用脱脂棉擦拭试样,对其进行除油脱水,冷风吹干后,用电子天平称取质量,用游标卡尺测量尺寸,编号后放入真空干燥器中待用。

利用自主搭建的聚四氟乙烯衬里动态反应釜,依据某公司溴胶混合釜内部的腐蚀溶液成分及温度、转速、压力参数(见表2),对哈氏合金C-276试片进行10 h的挂片失重试验。为了研究溴胶混合液中Br₂浓度、H₂O浓度、体系温度及溴胶混合釜转速对哈氏合金C-276试片腐蚀规律的影响,分别开展了Br₂ 1%、1.3%、1.6%、1.9%、2.2%, H₂O 2%、4%、6%、8%,温度为20、30、40、50、60℃,转速为50、100、150、200、280 r/min的对照试验。试片取出后,用单反相机拍照记录其宏观腐蚀形貌,随后用配制的酸洗液^[12]清洗腐蚀产物,吹干后用电子天平再次称取质量,计算试片的腐蚀速率。

2 结果及分析

2.1 腐蚀速率分析

图2—5分别为溴胶混合液中Br₂浓度、H₂O浓度、温度和转速对哈氏合金C-276腐蚀速率的影响规

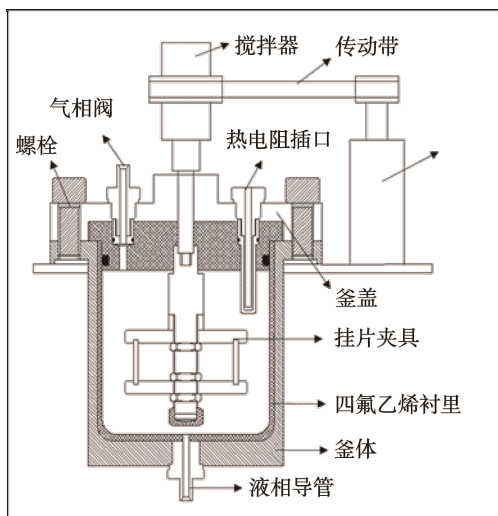


图 1 自主搭建的聚四氟乙烯衬里动态反应釜
Fig.1 A self built tetrafluoroethylene lining dynamic reactor

律。可知哈氏合金 C-276 的腐蚀速率与各腐蚀因素的关系密切, 且图 2—5 中 4 条曲线的腐蚀速率均大于石油行业腐蚀速率 (0.076 mm/a) 的控制标准^[13], 表明在该环境中, 哈氏合金 C-276 受到了严重的腐蚀。

从图 2 可知, 液溴含量为 1.0%~2.2% (体积分数, 全文同) 时, 哈氏合金 C-276 的腐蚀速率在 17.59~23.33 mm/a 之间变化, 腐蚀速率均较大; 液溴含量为 1.0%~1.6% 时, 哈氏合金 C-276 的腐蚀速率随液溴浓度的增加而明显增大; 液溴含量为 1.6%~2.2% 时, 腐蚀速率随液溴浓度的增加趋缓。

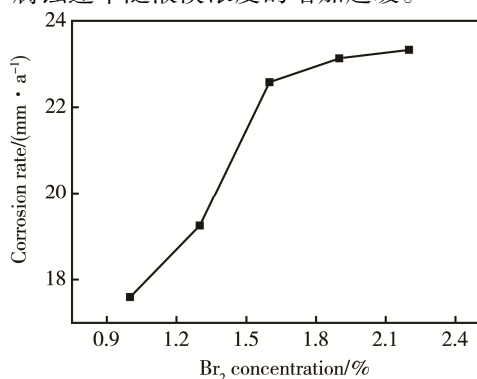


图 2 腐蚀速率随 Br₂ 浓度变化曲线

Fig.2 Curve of corrosion rate as a function of Br₂

从图 3 可知, H₂O 含量为 2%~8% 时, 哈氏合金 C-276 的腐蚀速率在 7.95~19.25 mm/a 之间变化, 腐蚀速率变化范围较大; H₂O 含量为 2%~6% 时, 哈氏合金 C-276 的腐蚀速率随 H₂O 浓度的增加而增大; H₂O 含量为 6%~8% 时, 哈氏合金 C-276 的腐蚀速率基本不变化。

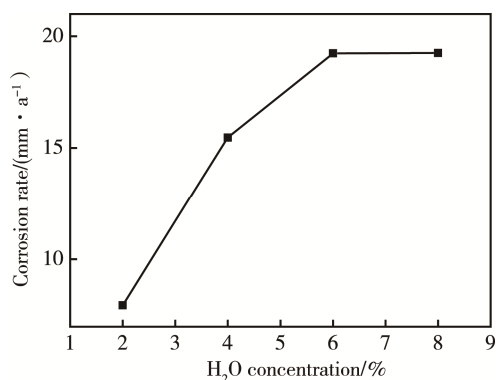


图 3 腐蚀速率随 H₂O 浓度变化曲线

Fig.3 Curve of corrosion rate as a function of H₂O

从图 4 可知, 温度为 20~60 °C 时, 哈氏合金 C-276 的腐蚀速率在 9.20~26.57 mm/a 之间变化, 腐蚀速率先随温度的升高急剧增大, 后趋于稳定。如图 5 所示, 转速为 50~280 r/min 时, 哈氏合金 C-276 的腐蚀速率在 7.64~20.70 mm/a 之间变化, 腐蚀速率随转速的增加而增大。

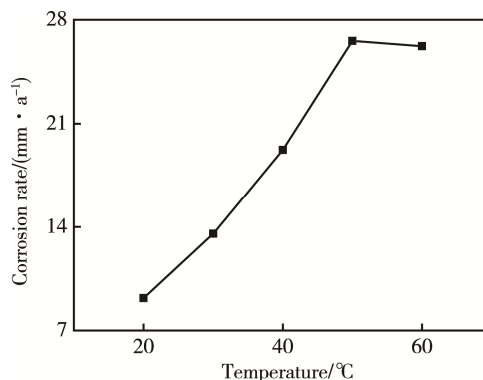


图 4 腐蚀速率随温度变化曲线

Fig.4 Curve of corrosion rate as a function of temperature

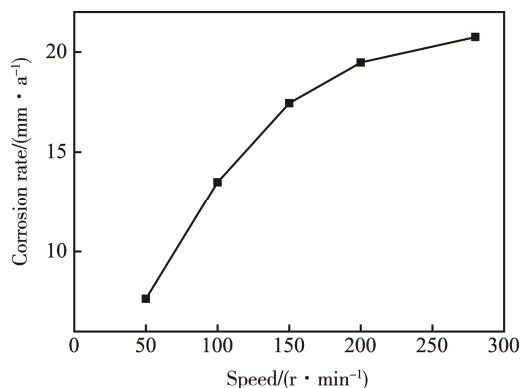


图 5 腐蚀速率随转速变化曲线

Fig.5 Curve of corrosion rate as a function of rotational speed

2.2 腐蚀形貌分析

挂片试验结束后, 正己烷位于反应釜上部, 溶有腐蚀产物的微量水位于反应釜底部, 正己烷与水分层明显。正己烷溶液无色透明, 表明液溴已经完全消耗。图 6—9 为试验前后及清洗前后分别记录的哈氏合金 C-276 试片的宏观和微观形貌。腐蚀严重的试片清洗前的形貌非常相似, 如图 6b 所示, 试片表面附着一层黑色泥状腐蚀产物, 该腐蚀产物溶于水, 但不溶于正己烷溶液, 烘干后的腐蚀产物在空气中极易潮解。用酸洗液除去试片表面腐蚀产物后, 用数码相机和扫描电子显微镜记录试片表面微观腐蚀形貌, 如图 7—8 所示。对比图 6a 和图 7, 试验前光亮的试片表面已失去金属光泽, 裸露的新表面虽粗糙度较大, 但合金厚度相对均匀, 表明试片发生了严重的均匀减薄现象。

哈氏合金 C-276 是奥氏体不锈钢, 图 9 为哈氏合金 C-276 截面的金相腐蚀形貌, 图 10 为哈氏合金 C-276 截面电子探针 (EPMA) 背散射图像。从图 9—10 可以看出, 腐蚀沿金属晶界向哈氏合金内部发展, 试片伴有晶间腐蚀发生。晶间腐蚀是奥氏体不锈钢常见的局部腐蚀类型, 能降低金属材料的强度, 给生产带来极大的危害^[14]。综上所述, 耐蚀性较好的哈氏合金 C-276 在溴胶混合液中发生了严重的腐蚀, 腐蚀类型

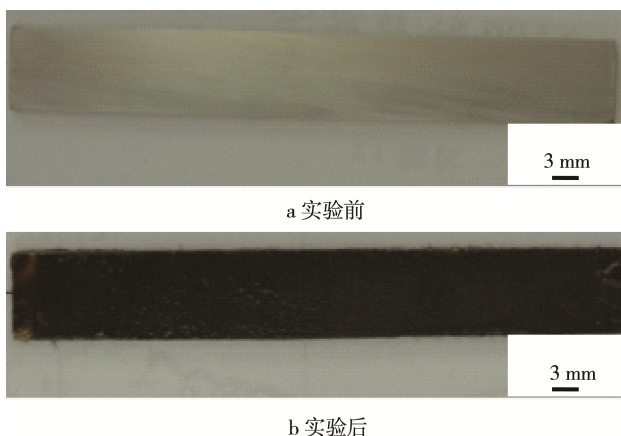


图 6 试验前后哈氏合金 C-276 试片的宏观形貌
Fig.6 Macroscopic morphology of hastelloy C-276 alloy specimens before and after experiment

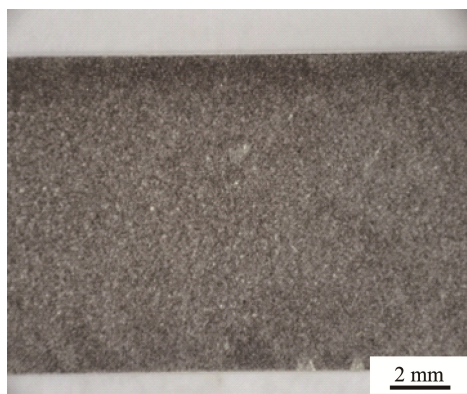


图 7 清洗后哈氏合金 C-276 试片的腐蚀形貌
Fig.7 Corrosion morphology of hastelloy C-276 alloy specimens after cleaning

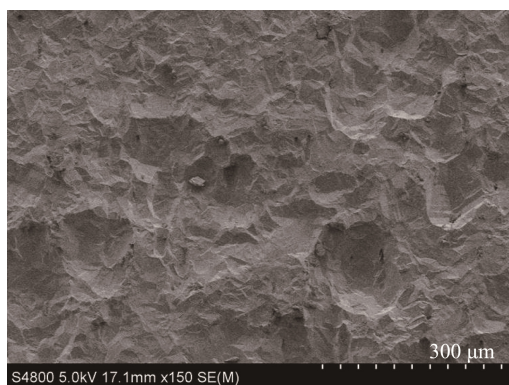


图 8 试验后哈氏合金 C-276 试片的 SEM 图
Fig.8 SEM morphology of corrosion specimens after experiment

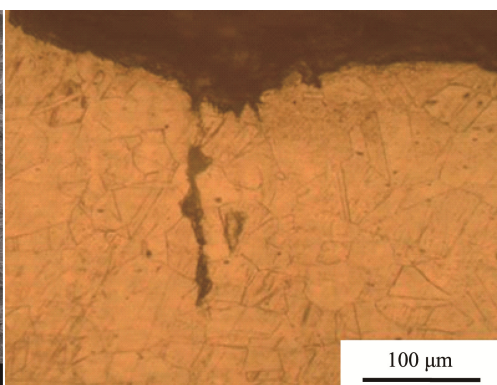


图 9 哈氏合金 C-276 截面的金相腐蚀形貌
Fig.9 Metallographic corrosion morphology of cross section

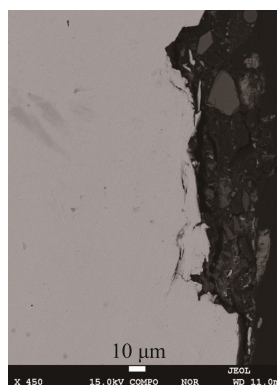


图 10 哈氏合金 C-276 截面电子探针 (EPMA) 背散射图像
Fig.10 Electron probe (EPMA) back scattering image of hastelloy C-276

以全面腐蚀为主，同时伴有晶间腐蚀发生。

2.3 腐蚀产物分析

哈氏合金 C-276 在溴胶混合液中的腐蚀产物呈泥膏状，用干燥箱烘干后的腐蚀产物在空气中易发生潮解。对腐蚀产物进行 XRD 分析，得到 XRD 图谱如图 11 所示。分析图 11 可知，腐蚀产物组分复杂，腐蚀产物中含有 NiBr_2 、 FeBr_2 、 MoBr_2 、 CrBr_3 等组分。溴是一种化学性质非常活泼的卤族元素，具有极强的氧化性和腐蚀性，常温下，几乎能与所有元素起化学反应，生成相应的化合物^[15-18]。但是干燥的溴（即干溴）与湿溴的性质有很大差异，干溴几乎不与金属起反应，因为在金属表面生成的溴化物不溶于溴，隔绝了溴与金属的接触，起到了保护膜的作用。干溴在 450 °C 以下不与金属 Mo 发生反应，但湿溴在空气中能与 Mo 发生化学反应^[19]。干溴可以用哈氏合金 B、

哈氏合金 C、镍以及蒙乃尔合金等金属制作的容器储存，而含水的溴只能用玻璃、搪瓷、聚四氟乙烯衬里等材质的容器存储^[20]。当含溴介质中添加水后，少量溴与水发生反应，反应产物为次溴酸和氢溴酸，次溴酸是氧化性弱酸，氢溴酸具有强酸性，能够腐蚀铂、金和钽等以外的金属，金属在氢溴酸、次溴酸溶液中发生的腐蚀属于电化学腐蚀。

由试验数据可知，反应釜内存在液溴和水时，反应生成的氢溴酸体积分数小于 1%，哈氏合金 C-276 在此种浓度氢溴酸溶液中的腐蚀速率仅为 0.01 mm/a^[21]，表明次溴酸和氢溴酸引起的电化学腐蚀并非哈氏合金 C-276 发生严重腐蚀的原因。哈氏合金 C-276 之所以受到严重腐蚀，根本原因在于溴与合金中的主要成分 Ni、Cr、Mo、Fe 等金属元素形成了腐蚀电池，生成的金属溴化物溶于水，导致合金表面的溴化物保护膜不断溶解，腐蚀反应持续进行，造成哈

氏合金在溴胶混合液中发生了严重的电化学腐蚀。试验中含水量越多, 溴化物保护膜溶解得越快, 腐蚀速率越大; 试验中搅拌速率越大, 溴化物被水冲刷得越多, 溴化物保护膜越薄, 腐蚀速率越大。

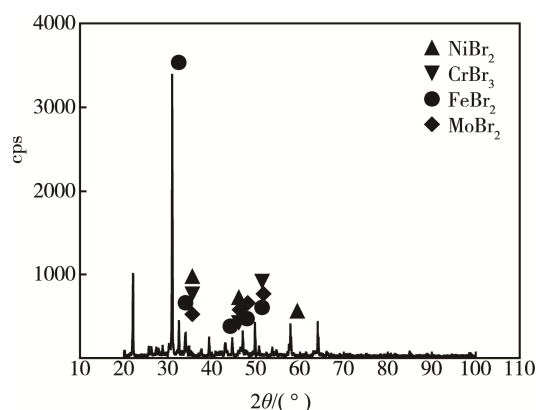


图 11 哈氏合金 C-276 在溴胶混合液中腐蚀产物的 XRD 谱图

Fig.11 Corrosion products XRD spectra of hastelloy C-276 alloy in brominated butyl rubber

3 结论

1) 在溴胶混合液中, 哈氏合金 C-276 的腐蚀速率随温度、水含量、溴含量、搅拌速度的增加而增大, 4 个因素对腐蚀速率的影响均较大。哈氏合金 C-276 的平均腐蚀速率大于石油行业腐蚀速率 (0.076 mm/a) 的控制标准。

2) 哈氏合金 C-276 在溴胶混合液中的腐蚀以全面的电化学腐蚀为主, 伴随晶间腐蚀倾向, 腐蚀的形式主要是均匀腐蚀, 伴随金属结构强度下降以及腐蚀穿孔。哈氏合金 C-276 不能作为溴化丁基橡胶生产设备中溴胶混合器的主材质。

参考文献:

- [1] 崔小明. 溴化丁基橡胶的加工应用研究进展[J]. 世界橡胶工业, 2010, 37(6): 30-38.
CUI Xiao-ming. Research Progress of Brominated Butyl Rubber Machining and Applying[J]. World Rubber Industry, 2010, 37(6): 30-38.
- [2] 高云芝, 田恒水, 张新军, 等. 溴化丁基橡胶的应用研究及市场分析[J]. 橡胶科技, 2007, 5(2): 6-9.
GAO Yun-zhi, TIAN Heng-shui, ZHANG Xin-jun, et al. Applied Research and Market Analysis of Brominated Butyl Rubber[J]. Rubber Science and Technology, 2007, 5(2): 6-9.
- [3] 单保涛. 溴化丁基橡胶的合成与结构性能表征[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
SHAN Bao-tao. Synthesis, Structure and Properties Characterization of Brominated Butyl Rubber[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [4] 杨晓波. 溴化丁基橡胶装置的腐蚀及防腐蚀措施[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2013, 30(3): 30-32.
YANG Xiao-bo. Corrosion in Brominated Butyl Rubber Unit and Anti-corrosion Measures[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2013, 30(3): 30-32.
- [5] 张增池, 赵仁兴. 工业溴含水量与金属腐蚀速率的关系[J]. 盐业与化工, 1999(5): 20-22.
ZHANG Zeng-chi, ZHAO Ren-xing. The Relations between Water Content in Industrial Bromine and Corrosion Rate of Metal[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 1999(5): 20-22.
- [6] 刘国强, 朱自勇, 柯伟. 不锈钢和镍基合金在含溴醋酸中的腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(5): 296-299.
LIU Guo-qiang, ZHU Zi-yong, KE Wei. Corrosion Behavior of Stainless Steels and Nickel Based Alloys in Acetic Acid Solution[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2000, 12(5): 296-299.
- [7] 郝丽敏, 李宁, 黎德育. 哈氏 C-276 合金与 16MnR 钢在盐酸中的电偶腐蚀行为[J]. 材料保护, 2011, 44(1): 49-51.
HAO Li-min, LI Ning, LI De-yu. Galvanic Corrosion of Hastelloy C-276 Alloy and 16MnR Steel in Hydrochloric Acid [J]. Materials Protection, 2011, 44(1): 49-51.
- [8] 马力, 闫永贵, 李小亚. Cl⁻浓度对 CrCoMo 不锈钢耐蚀性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(3): 172-174.
MA Li, YAN Yong-gui, LI Xiao-ya. Effect of Cl⁻ Concentration on Corrosion Resistance of CrCoMo Stainless Steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005, 17(3): 172-174.
- [9] HAMID A, HADHRAMI L M, MOHAMMED A I, et al. Failure Analysis of an Impeller Blade[J]. Materials and Corrosion, 2015, 66(3): 286-295.
- [10] MOGI G, SATO K, KANO M. Production of Silver for Use as a Global-scale Superconducting Power Cable Material[J]. International Journal of Mining, Reclamation and Environment, 2015, 29(2): 156-168.
- [11] 孙建波, 靳亚鹏, 孙冲, 等. H₂S-CO₂ 环境下低铬钢的硫化物应力腐蚀开裂行为[J]. 表面技术, 2016, 45(2): 1-7.
SUN Jian-bo, JIN Ya-peng, SUN Chong, et al. Sulfide Stress Corrosion Cracking Behavior of Low-Cr Steel in H₂S-CO₂ Environment[J]. Surface Technology, 2016, 45(2): 1-7.
- [12] GB/T 16545—1996, 金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除[S].

- GB/T 16545—1996, Corrosion of Metals and Alloys—Removal of Corrosion Products from Corrosion Test Specimens[S].
- [13] SY/T 5329—1994, 碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法[S].
SY/T 5329—1994, Water Quality Standard and Practice for Analysis of Oilfield Injecting Waters in Clastic Reservoirs[S].
- [14] LI H, JIANG Z, ZHANG Z, et al. Intergranular Corrosion Behavior of High Nitrogen Austenitic Stainless Steel [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2009, 16(6): 654-660.
- [15] Tanno K, ITOH M, TAKAHASHI T, et al. The Corrosion of Carbon Steel in Lithium Bromide Solution at Moderate Temperatures[J]. Corrosion Science, 1993, 34(9): 1441-1451.
- [16] MEGUID A E. Pitting Corrosion Behavior of Type 904L Stainless Steel in Sodium Bromide Solutions[J]. Corrosion, 1997, 53(8): 623-630.
- [17] GOTO T, GUO C Y, TAKEYA H, et al. Coating of Titanium Carbide Films on Stainless Steel by Chemical Vapour Deposition and Their Corrosion Behaviour in a $\text{Br}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ Atmosphere[J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(1): 233-239.
- [18] SASAKI M, HIRAI T. Corrosion Resistance of Ceramic-coated Stainless Steel in a $\text{Br}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ Atmosphere[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1995, 15(4): 329-335.
- [19] 武洲, 孙院军. 神奇的金属——钼[J]. 中国钼业, 2010, 34(2): 1-6.
WU Zhou, SUN Yuan-jun. Amazing Metal—Mo [J]. China Molybdenum Industry, 2010, 34(2): 1-6.
- [20] 苏长流, 李振明, 阮继锋, 等. 溴素储存设施的安全技术规范研究[J]. 安全, 2013(8): 30-33.
LIU Chang-su, LI Zhen-ming, RUAN Ji-feng, et al. Safety Technology Specification Study of Bromine Storage Facility [J]. Safety, 2013(8): 30-33.
- [21] 杜建平. 溴化丁基橡胶混合器防腐技术腐蚀技术研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2014.
DU Jian-ping. Research on Anti-corrosion Technology of Brominated Butyl Rubber Mixer[D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2014.