

2205 双相不锈钢在熔融氯化物盐膜下的腐蚀

Corrosion of 2205 Duplex Stainless Steel under the Presence of Chloride Deposit at 450

李远士, 牛 焱, 张 轲, 吴维叟

(金属腐蚀与防护国家重点实验室, 中科院金属研究所, 沈阳 110016)

LI Yuan-shi, NIU Yan, ZHANG Ke, WU Wei-tao (State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Shenyang 110016, China)

摘要: 利用热重分析考察了表面涂有 $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ 混合盐膜的 2205 双相不锈钢在 450 °C 氧化性气氛中的耐蚀性。结果表明, 材料发生加速腐蚀, 形成厚且疏松的表面腐蚀层, 并在基体内发生晶间腐蚀及沿富 Cr 相的择优侵蚀。在该环境下, 材料中较高的 Cr 含量没有提供充分的保护性, 甚至恶化材料的耐蚀性能, 用热力学讨论其作用机理。

关键词: 双相钢; 氯化物; 加速腐蚀

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2003) 02-0031-03

Abstract: The corrosion resistant behavior of one 2205 duplex stainless steel was examined beneath $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ salt film in pure oxidizing environment at 450 °C. An accelerated corrosion is observed due to the formation of porous and non-protective corrosion products. Inter-granular corrosion and preferential attack along the chromium-rich phase induced by chlorine is also observed inside the matrix as well as the general corrosion. Cr can hardly provide any effective protection and even worsen the corrosion resistance of the alloy against such corrosive environment, and the mechanism is discussed based on thermodynamics.

Key words: duplex stainless steel; chloride; accelerated corrosion

在利用焚烧法处理工业、市政固体废弃物过程中, 水冷壁、过热器等部位的金属构件性能往往易遭受表面重金属氯化物、硫化物等低熔点灰分沉积盐的严重侵蚀而提前退化^[1-3], 并成为进一步提高焚烧垃圾-电能、热能转换效率的制约因素。但目前对材料在这些介质中的腐蚀行为的认识尚不深入, 进一步澄清其腐蚀机制甚为必要^[4]。鉴于在固态垃圾焚烧环境中, ZnCl_2 , KCl 等碱金属及重金属氯化物是沉积物中的重要组分, 本研究以 2205 双相不锈钢为实验材料, 探讨了其在该环境下的腐蚀行为。

1 实验过程

实验选用材料为 2205 双相工业不锈钢。其化学成分 (质量分数/%) 为: Fe 余量, Cr 22.20, Ni 5.80, Mn 1.56, Mo 3.05。线切割加工成 $10\text{mm} \times 15\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ 的片状试样, 实验前经 600# 砂纸预磨、丙酮清洗, 预热后均匀涂上分析纯 $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ (摩尔比为 55:45) 配制的水溶液, 然后烘干, 试样表面涂盐量最终控制在 $3 \sim 4\text{mg/cm}^2$ 。

在水平炉中进行热重分析实验, 反应室内连续通以流量为 80mL/min 的纯 O_2 。将典型腐蚀样品用环氧

树脂镶嵌, 用煤油加磨料抛光。通过扫描电镜 (SEM/EDX)、X 射线衍射 (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

合金在 $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ 盐膜下的腐蚀动力学如图 1 所示。在腐蚀初期即发生严重的加速腐蚀, 几小时后

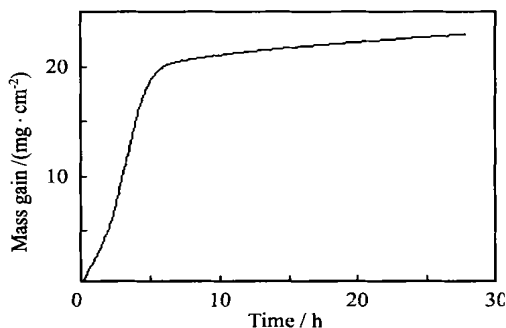


图 1 2205 在 $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ 盐膜下的腐蚀动力学
Fig.1 Corrosion kinetics of 2205 alloy beneath $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ deposit

腐蚀速率趋于减慢。XRD 分析表明, 合金的腐蚀产物主要包括 Fe_2O_3 及少量的 Cr_2O_3 , 其分布很不均匀, Cr

含量在氧化膜的内侧稍高于外侧,同时在整个氧化层中都分布着较高浓度的Zn和微量的K与Cl,而在氧化膜与基体的界面处还出现Cl的富集。除均匀腐蚀外,在合金基体内平行于合金表面方向出现局部腐蚀层,且在某些部位发生晶间腐蚀及沿富Cr相的择

优侵蚀(图2)。如与基体相比,图2中灰色沟状物中的Cr含量明显高于基体材料,并出现少量的K和Cl;而相邻的亮色区域Cr含量较低,为未被侵蚀的基体部分。以前曾研究过纯Cr在相同条件下的腐蚀^[5],也由于形成与基体粘附性极差的表面腐蚀层而出现

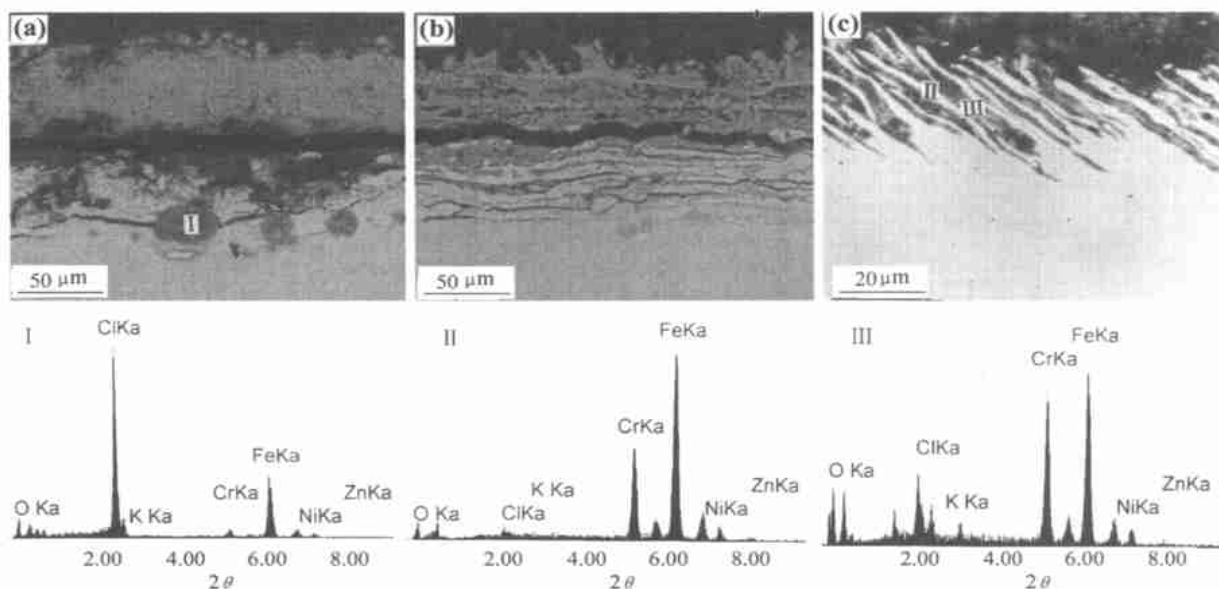


图2 2205 腐蚀后截面形貌及不同部位能谱分析结果

Fig. 2 Cross-sectional morphologies of 2205 alloy (a-c) corroded beneath ZnCl₂-KCl deposit and EDX results

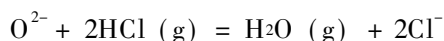
加速腐蚀。

3 讨论

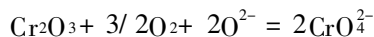
所选用的 ZnCl₂-KCl 混合盐的共晶点为 250 ,因此材料的加速腐蚀主要在熔融氯盐内进行。根据目前被广泛接受的盐熔模型,金属/合金在熔盐膜下的加速腐蚀通常是由于材料表面保护性的氧化膜在液态盐膜中的不断溶解/再析出造成,并且在本质上是一个电化学过程,对此已经有较为详尽的描述和实例证明^[6]。本研究结果中感兴趣的是材料中较高的 Cr 含量在氯化物盐膜条件下并不能提高耐蚀性,明显不同于在硫酸盐中的腐蚀。实际上,这种差异与氧化物在不同类型熔盐中的热力学稳定性密切相关^[4,6]。

由于材料在熔融盐中的耐蚀性主要取决于氧化膜在熔融盐中的溶解度以及溶解度与熔盐碱度、氧分压间的相互关系,因此在研究由硫酸盐或碳酸盐诱发的腐蚀时,习惯上根据碱金属氧化物的活度来定义熔盐的碱度。但对自身不含氧离子的氯化物熔盐来说,这种定义不再适用。考虑到垃圾焚烧处理环境中,气氛中往往出现 HCl 以及水蒸气。如果引入这两个重要参数,并把 H₂O 视为一种碱性组元, HCl 是相应的酸

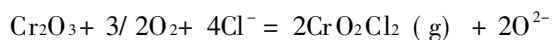
性组元,同时假定氯化物熔盐中存在着如下的酸-碱化学平衡:



根据热力学数据计算出该反应的平衡常数 K,那么氯化物熔盐的碱度就仍可以通过 $P_{\text{HCl}}^2/P_{\text{H}_2\text{O}}$ 的比值来表征,并进一步用来解释不同氧化物在氯化物熔融盐膜中的稳定性。近来 Ishitsuka 等据此测量了常见基体金属及合金化元素氧化物在 NaCl-KCl 熔盐中的溶解度^[7],发现无论在单纯氯化物还是在氯化物/硫酸盐的混合熔盐中, Cr₂O₃ 皆有着较高的溶解度,容易发生溶解:



或者 Cr₂O₃ 在“酸性”条件下的氯化物熔盐中可能发生酸性熔融反应:



由于形成的 CrO₂Cl₂ 挥发性很强,因此产生一种自持性的加速腐蚀,这也是高 Cr 合金在氯化物熔融盐膜下具有较差保护性的重要原因。此外,氯化物熔盐与金属组元或氧化物的反应将释放出 Cl₂,也能够

以“活化氧化”的方式加速材料腐蚀。热力学计算表明, Cr 能够优于 Fe, Ni 形成相应的二元氯化物, 并且前者可以在更低的氧分压条件下发生向氧化物的转变 (即更接近于氧化膜/基体界面), 这意味着合金中 Cr 含量愈高, 愈容易在氧化膜中导致较大的生长应力而破坏氧化膜的致密性^[8], 其机理见示意图 3。

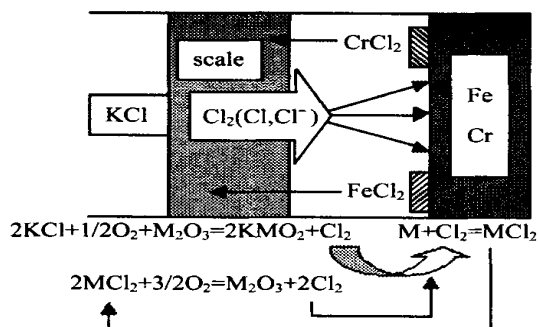


图 3 2205 在氯化物盐膜下由“活化氧化”导致的加速退化示意图

Fig. 3 Schema diagram for the accelerated degradation of 2205 induced by "active oxidation" with chloride deposit

最后, 在基体内沿富 Cr 相发生的择优腐蚀现象, 一方面取决于 Cr 和氯具有较高的反应活性, 另外也有可能是在基体表面形成新的低熔点共晶, 如 FeCl₂-KCl 所致。事实上, 由于 ZnCl₂ 挥发性较强, 造成 KCl 在盐膜中相对富集。一旦在氧化膜基体界面处有显量的 FeCl₂ 出现, 将促进该低熔点共晶盐的形成, 而液态的 KCl 很容易与基体组元继续发生反应而导致内

侵蚀^[9]。基体内局部腐蚀产物中含有的少量 K 验证了该推断的合理性。

4 结论

2205 双相不锈钢在表面存在 ZnCl₂-KCl 盐膜下发生加速腐蚀, 生成疏松、不具保护性的产物层。此外沿晶界与富 Cr 相发生择优侵蚀。在该环境下 Cr 难以提供有效的保护性。

参考文献

- [1] 李远士, 等. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12 (4): 224- 226.
- [2] P D Miller, H H Krouse, et al. Corrosion, 1972, 28: 274- 281.
- [3] 李远士, 等. 材料研究学报, 2001, 15 (3): 245- 249.
- [4] H J Grabke, R Reese, et al. Corros Sci, 1995, 37: 1023- 1043.
- [5] Y S Li, Y Niu, W T Wu. Corrosion/ 2001, paper No. 01158 (Houston, TX: NACE. Inter. 2001) .
- [6] R A Rapp. Corrosion, 1986, 42: 568- 577.
- [7] T Ishitsuka, K Nose. Mater Corros, 2000, 51: 177- 181.
- [8] 李远士, 等. 金属学报, 2000, 36 (11): 1183 - 1186.
- [9] M Spiegel, H J Grabke. Mater Corros, 1999, 50: 373.

基金项目: 国家杰出青年基金资助项目 (59725101)

收稿日期: 2001-06-25

作者简介: 李远士 (1972-), 男, 山东济宁人, 博士, 研究方向为材料制备与腐蚀及防护的基础研究。联系地址: 中国科学院金属研究所 (110016)。