

不锈钢在聚甲醛装置模拟介质中的腐蚀行为

郭强¹, 杨艳芹²

(1. 中国石油大学, 北京 102249; 2. 中国航天第四研究院 8607 厂, 湖北 孝感 432100)

摘要: 目的 筛选更为先进的聚甲醛装置升级改造用钢, 研究 316L, 904L 和 2507 不锈钢在聚甲醛装置模拟介质中的腐蚀行为。方法 在模拟介质中对这三种不锈钢进行全浸试验, 利用动电位极化技术测定它们的点蚀电位, 并观察、分析腐蚀形貌和腐蚀产物。结果 模拟介质中, 316L 不锈钢发生点蚀和成分选择性腐蚀, 腐蚀产物主要为 Fe-Cr 铁素体相和 Fe₂O₃ 赤铁矿相。结论 904L 不锈钢的腐蚀速率和点蚀敏感性均明显优于 316L 不锈钢, 选用 904L 不锈钢将有助于提升聚甲醛装置的耐腐蚀性能。

关键词: 聚甲醛装置; 不锈钢; 腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2014.04.019

中图分类号: TG172.9 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2014)04-0098-04

Corrosion Behaviors of Stainless Steels in Simulated Poly Formaldehyde Unit Solution

GUO Qiang¹, YANG Yan-qin²

(1. China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. The 8607st Factory of the Fourth Academy of CASC, Xiaogan 432100, China)

ABSTRACT: Objective Corrosion behaviors of 316L, 904L and 2507 stainless steels were studied in the simulated poly formaldehyde unit solution, in order to select a more advanced steel for the upgrade of poly formaldehyde unit. **Methods** Immersion tests were performed for the three types of steel in the simulated solution, pitting potential was measured using the potentiodynamic polarization technique, and the morphology and the phase of the corrosion layer were observed and analyzed. **Results** Pitting corrosion and selective phase corrosion of 316L stainless steel occurred in the simulated solution, and the corrosion products were mainly Fe-Cr ferritic phase and Fe₂O₃ hematite phase. **Conclusion** The results showed that owing to the lower corrosion rate and sensitization on pitting corrosion than 316L stainless steel, 904L stainless steel is expected to improve the corrosion resistance of the poly formaldehyde unit.

KEY WORDS: poly formaldehyde unit; stainless steel; corrosion

收稿日期: 2014-05-04; 修订日期: 2014-05-26

Received: 2014-05-04; Revised: 2014-05-26

作者简介: 郭强(1972—), 男, 山东人, 在读博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为金属材料的腐蚀与防护。

Biography: GUO Qiang(1972—), Male, from Shandong, Ph. D. candidate, Professor-level senior engineer, Research focus: corrosion and protection of metal materials.

316L 不锈钢属低碳奥氏体不锈钢^[1-4], 晶间腐蚀敏感性低, 且焊接后无刀口腐蚀倾向, 是我国聚甲醛装置用主要结构材料。经历十余年生产运行后发现, 由 316L 不锈钢制造的换热器、冷凝器、三聚提浓塔等设备在高温、高压, 及甲酸、三聚甲醛等介质的作用下, 多处发生腐蚀, 部分管板出现腐蚀穿孔, 不仅影响了生产效益, 而且给聚甲醛装置的运行安全带来了极大的风险隐患。因此, 筛选更为先进的耐蚀钢, 替代 316L 不锈钢, 已经成为提升我国聚甲醛装置运行安全和效益的重要举措。

从腐蚀防护设计选材上看, 904L 和 2507 不锈钢有望成为聚甲醛装置的升级改造用钢。904L 不锈钢是一种具有完全奥氏体组织的低碳高合金奥氏体不锈钢^[5-8], 专为苛刻的腐蚀环境设计, 在非氧化性酸中具有优异的耐蚀性, 且对点蚀、晶间腐蚀、缝隙腐蚀和应力腐蚀均有着较高的抗性。2507 不锈钢是一种铁素体-奥氏体双相不锈钢^[9-11], 不仅综合了铁素体钢和奥氏体钢的优点, 而且较高的铬、钼含量使其对甲酸等有机酸具有较强的整体抗力。为此, 文中在模拟的聚甲醛装置服役工况下对 316L, 904L 和 2507 等 3 种不锈钢进行全浸试验, 对全浸试样进行腐蚀形貌观察和腐蚀产物分析, 测定腐蚀速率, 并利用动电位极化技术测定三种不锈钢在聚甲醛装置模拟液中的点蚀电位。从腐蚀速率和点蚀敏感性方面讨论了 904L 和 2507 不锈钢替代 316L 不锈钢用于聚甲醛装置的可行性。

1 试验方法

试验材料选用聚甲醛装置厂家提供的 316L, 904L 和 2507 不锈钢。全浸试验参照 GB 10124—88 使用 FCZ 磁力驱动高压釜进行。试验溶液为 0.5% (以质量分数计) 甲酸+0.5% 甲缩醛+0.5% 三聚甲醛水溶液, 以模拟聚甲醛装置介质, 温度为 135 ℃, 压力为 0.25 MPa, 试验时间为 720 h。全浸试验后, 取部分试样, 去除表面残留溶液, 保留完整锈层, 使用 ZEISS Supra 55vp 型扫描电子显微镜观察试样的微观腐蚀形貌, 并使用 Philips APD 10 型 X 射线衍射仪进行腐蚀产物分析。其他试样先经流水中软毛刷轻微清洗, 再用温度为 60 ℃、体积分数为 10% 的硝酸($\rho = 1.42 \text{ g/mL}$) 去离子水溶液化学清洗 20

min, 去除腐蚀产物^[12], 然后经清洗、干燥、分析天平称量后, 按公式(1) 计算全浸腐蚀速率。

$$R = \frac{8.76 \times 10^7 \times (M - M_1 - M_2)}{StD} \quad (1)$$

式中: R 为腐蚀速率, mm/a; M 为全浸前的试样质量, g; M_1 为全浸后的试样质量, g; M_2 为同种材料、同样尺寸的空白试样在化学清洗液中的质量损失, g; S 为试样总面积, cm^2 ; t 为试验时间, h; D 为试样的密度, kg/m^3 。

点蚀电位的测定在与全浸试验相同的试验溶液中进行, 试验温度为 92 ℃。首先, 按照 GB/T 17899—1999 制备三种不锈钢试样, 并进行打磨、去油等前处理, 然后, 使用 CHI660B 型电化学工作站, 以试样待测表面为研究电极、铂电极为辅助电极、饱和甘汞电极为参比电极, 并配以盐桥, 测试三种不锈钢试样的腐蚀电位和阳极极化曲线。测试前向试验溶液通入纯氮(纯度 $\geq 99.99\%$) 预除氧 0.5 h, 并于测试中持续通入氮气。试样全浸于试验溶液 50 min 后, 利用开路电位法在 10 min 内测定其腐蚀电位, 从腐蚀电位开始以 20 mV/min 的电位扫描速率进行阳极极化, 直到阳极电流密度达到 $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 为止。最后, 取阳极极化曲线上对应电流密度 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电位中最正的电位值为点蚀电位^[13]。

2 结果与讨论

2.1 全浸试验

用 0.5% 甲酸+0.5% 甲缩醛+0.5% 三聚甲醛水溶液 720 h 全浸试验后, 316L, 904L 和 2507 不锈钢的腐蚀速率分别为 0.018, 0.001, 0.002 mm/a, 三种不锈钢试样的部分表面均出现棕红色腐蚀产物。

316L, 904L 和 2507 不锈钢全浸试验后的表面扫描电镜(SEM) 照片如图 1 所示, 图 1a 中, 316L 不锈钢试样表面发生明显的点腐蚀, 蚀孔较深, 部分敏感区域大量点腐蚀已经连接成片, 并为腐蚀产物所覆盖。图 1b 中, 904L 不锈钢试样表面未呈现严重的腐蚀形貌, 试样在制备过程中留下的划痕仍依稀可见, 仅出现了稀疏的斑状腐蚀坑, 蚀坑半径较大, 蚀坑及其周围无明显的腐蚀产物附着。图 1c 中, 2507 不锈钢试样表面杂乱分布着若干斑状腐蚀坑, 蚀坑半径较大, 深度较浅, 未连接成片, 蚀坑及其周

围无明显的腐蚀产物附着。

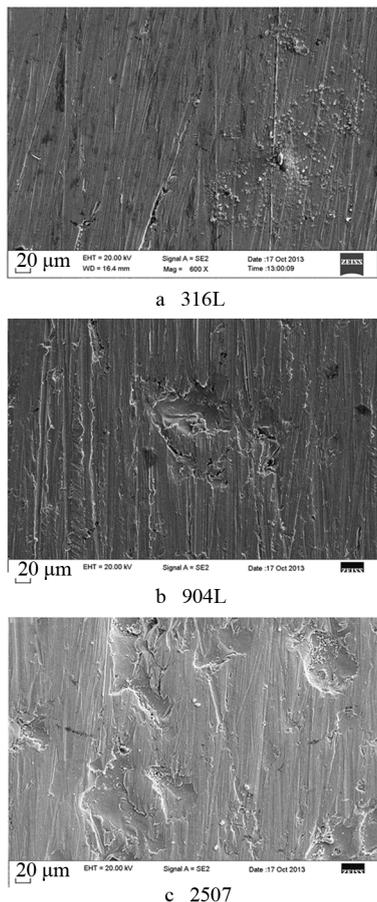


图1 三种不锈钢全浸试验后表面扫描电镜照片

Fig.1 SEM images of three stainless steels after immersion tests

为分析全浸试验后腐蚀产物的物相组成,在全浸试验前后分别对 316L,904L 和 2507 不锈钢试样进行了 X 射线衍射(XRD)分析,XRD 谱图如图 2 所示。图 2a 中,全浸试验前,316L 不锈钢的组织为 Fe-Ni 奥氏体相 (fcc);全浸试验后,316L 不锈钢的 XRD 谱除 Fe-Ni 奥氏体相的衍射峰外,还出现了 Fe-Cr 铁素体相 (bcc) 和 Fe₂O₃ 赤铁矿相的衍射峰,说明全浸试验后 316L 不锈钢的腐蚀产物主要为 Fe-Cr 铁素体相和 Fe₂O₃ 赤铁矿相。图 2b 中,全浸试验前,904L 不锈钢的组织同样为 Fe-Ni 奥氏体相 (fcc);全浸试验后,904L 不锈钢的 XRD 谱与全浸试验前的较为相似,除 Fe-Ni 奥氏体相外,仅出现了微弱的 Fe₂O₃ 赤铁矿相的衍射峰,说明全浸试验后 904L 不锈钢的腐蚀产物主要为 Fe₂O₃ 赤铁矿相,而且量非常少。图 2c 中,全浸试验前,2507 不锈钢的

组织为 Fe-Ni 奥氏体相 (fcc) 和 Fe-Cr 铁素体相 (bcc);全浸试验后,2507 不锈钢的 XRD 谱除 Fe-Ni 奥氏体相和 Fe-Cr 铁素体的衍射峰外,还出现了 Fe₂O₃ 赤铁矿相的衍射峰,说明全浸试验后 2507 不锈钢的腐蚀产物主要为 Fe₂O₃ 赤铁矿相。全浸试验前后 316L,904L 和 2507 不锈钢各物相的体积分数见表 1。

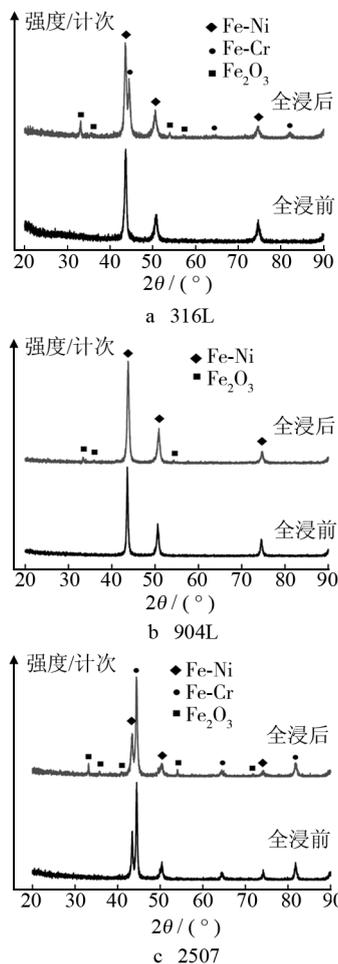


图2 三种不锈钢全浸试验前后 X 射线衍射谱

Fig.2 XRD patterns of three stainless steels before and after immersion tests

表 1 三种不锈钢全浸试验前后物相的体积分数

Table 1 Volume fractions of the phases for three stainless steels before and after immersion tests

不锈 钢	Fe-Ni		Fe-Cr		Fe ₂ O ₃	
	全浸前	全浸后	全浸前	全浸后	全浸前	全浸后
316L	100	69.1	0	26.4	0	4.5
904L	100	97.6	0	0	0	2.4
2507	38.8	37.0	61.2	56.2	0	6.8

%

2.2 点蚀电位

在试验溶液中,316L,904L 和 2507 不锈钢的阳极极化曲线如图 3 所示。可见,三种不锈钢的阳极极化曲线均开始于钝化区,随着极化的进行,曲线都开始偏离原本基本水平的钝化区部分,表现为阳极电流密度的急剧增大,即点蚀成核并开始生长^[14-15]。取阳极极化曲线上对应电流密度 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的最正电位值为点蚀电位,316L,904L 和 2507 不锈钢的点蚀电位分别为 0.538,0.788,0.807 V(相对于饱和甘汞电极,下同)。

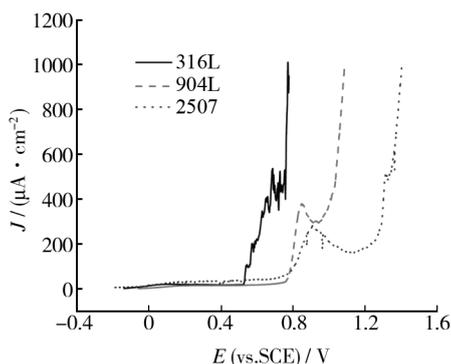


图 3 三种不锈钢的阳极极化曲线

Fig. 3 Anodic polarization curves of three stainless steels

2.3 讨论

由腐蚀形貌和腐蚀产物分析结果可见,全浸试验后,316L 不锈钢出现点腐蚀,腐蚀产物主要为 Fe-Cr 铁素体相和 Fe_2O_3 赤铁矿相。全浸试验前 316L 不锈钢完全为 Fe-Ni 奥氏体相,而全浸试验后部分 Fe-Ni 奥氏体相转变成体积分数为 26.4% 的 Fe-Cr 铁素体相,这说明腐蚀还与 316L 不锈钢中 Ni 在试验溶液中的优先溶解有关。由此判断,除点腐蚀外,316L 不锈钢在试验溶液中还发生了成分选择性腐蚀。全浸试验后,904L 和 2507 不锈钢亦出现了点腐蚀,但腐蚀程度不及 316L 不锈钢显著,腐蚀产物主要为 Fe_2O_3 赤铁矿相,XRD 分析中未发现 Ni 优先溶解,部分 Fe-Ni 奥氏体相转变成 Fe-Cr 铁素体相的试验证据。

在试验溶液中,316L 不锈钢的腐蚀速率最高,分别为 904L 和 2507 不锈钢腐蚀速率的 18 倍和 9 倍。腐蚀速率的差异,除与 316L 不锈钢中 Ni 的优先溶解有关外,还与三种不锈钢在试验溶液中的点

蚀敏感性有关。点蚀电位,即钝化膜开始发生局部击穿(破裂)的电位,是表征不锈钢点蚀敏感性的重要特征之一,低于此电位不会发生点蚀,高于此电位则发生点蚀^[14-15]。316L 不锈钢的点蚀电位明显低于 904L 和 2507 不锈钢,说明 316L 不锈钢在此试验溶液中最易发生点腐蚀。

3 结论

1) 在试验溶液中,316L 不锈钢的腐蚀主要表现为点腐蚀和成分选择性腐蚀,Ni 发生优先溶解,部分 Fe-Ni 奥氏体相转变生成 Fe-Cr 铁素体相,腐蚀产物主要为 Fe-Cr 铁素体相和 Fe_2O_3 赤铁矿相。

2) 在试验溶液中,904L 和 2507 不锈钢也出现了轻微的点腐蚀,腐蚀产物主要为 Fe_2O_3 赤铁矿相。

3) 在聚甲醛装置模拟介质中,904L 不锈钢的腐蚀速率和点蚀敏感性均明显优于 316L 不锈钢,选用 904L 不锈钢将有助于提升聚甲醛装置的耐腐蚀性能。

参考文献:

- [1] LI Shu-xin, HE Yan-ni, YU Shu-rong, et al. Evaluation of the Effect of Grain Size on Chromium Carbide Precipitation and Intergranular Corrosion of 316L Stainless Steel [J]. Corrosion Science, 2013, 66: 211—216.
- [2] HINDS G, WICKSTRÖM L, MINGARD K, et al. Impact of Surface Condition on Sulphide Stress Corrosion Cracking of 316L Stainless Steel [J]. Corrosion Science, 2013, 71: 43—52.
- [3] 丁国清, 杨海洋, 杨万国, 等. 两种不锈钢在冷却塔冷凝酸液中的耐蚀性能 [J]. 装备环境工程, 2014, 11(1): 13—17.
DING Guo-qing, YANG Hai-yang, YANG Wan-guo, et al. Corrosion Resistance Analysis of Two Stainless Steels Exposed in Cooling Tower Condensed Acid [J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(1): 13—17.
- [4] 吴恒, 侯晓薇, 李超, 等. 316L 不锈钢在淡化海水中的耐腐蚀性能研究 [J]. 装备环境工程, 2013, 10(6): 14—18.
WU Heng, HOU Xiao-wei, LI Chao, et al. Corrosion Behavior of 316 Stainless Steel in Desalinate Seawater [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6): 14—18.

[J]. 装备环境工程, 2005, 2(5): 10—13.

WANG De-yan, ZHANG Jian-guo. Development of Environmental Test and Reliability Test Techniques [J]. Equipment Environmental Engineering, 2005, 2(5): 10—13.

[15] 邓林, 邓明, 张成伟, 等. 有源相控阵可靠性分析及设

计[J]. 装备环境工程, 2012, 9(2): 21—24.

DENG Lin, DENG Ming, ZHANG Cheng-wei, et al. Reliable Analysis and Design for Active Phased Array [J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(2): 21—24.

(上接第 101 页)

[5] NAGE D D, RAJA V S. Effect of Nitrogen Addition on the Stress Corrosion Cracking Behavior of 904L Stainless Steel Welds in 288 °C Deaerated Water [J]. Corrosion Science, 2006, 48: 2317—2331.

[6] MOAYED M H, NEWMAN R C. Deterioration in Critical Pitting Temperature of 904L Stainless Steel by Addition of Sulfate Ions [J]. Corrosion Science, 2006, 48: 3513—3530.

[7] 曾洪涛, 向嵩, 刘松林, 等. 904L 不锈钢在氢氟酸和浓硫酸混合液中的腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(3): 182—187.

ZENG Hong-tao, XIANG Song, LIU Song-lin, et al. Corrosion Behaviors of 904L Austenite Stainless Steel in Concentrated Sulfuric Acid Containing Hydrofluoric Acid [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2013, 33(3): 182—187.

[8] BELLAOUCHOU A, KABKAB B, GUENBOUR A, et al. Corrosion Inhibition under Heat Transfer of 904L Stainless Steel in Phosphoric Acid by Benzotriazole [J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 41: 121—127.

[9] GUO L Q, BAI Y, XU B Z, et al. Effect of Hydrogen on Pitting Susceptibility of 2507 Duplex Stainless Steel [J]. Corrosion Science, 2013, 70: 140—144.

[10] SATHIRACHINDA N, PETTERSSON R, WESSMAN S, et al. Scanning Kelvin Probe Force Microscopy Study of Chromium Nitrides in 2507 Super Duplex Stainless Steel—Implications and Limitations [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56: 1792—1798.

[11] 王文英, 周勇, 熊金平. 不锈钢在己内酰胺溶液中腐蚀行为的研究 [J]. 电镀与精饰, 2013, 35(12): 39—43.

WANG Wen-ying, ZHOU Yong, XIONG Jin-ping. Corrosion Behaviors of Stainless Steels in Caprolactam Solution by Electrochemical Methods [J]. Plating and Finishing, 2013, 35(12): 39—43.

[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] GB/T 17899—1999, 不锈钢点蚀电位测量方法 [S]. GB/T 17899—1999, Method of Pitting Potential Measurement for Stainless Steel [S].

[14] WINSTON R R. Uhlig's Corrosion Handbook [M]. Third Edition. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2011.

[15] RICHARDSON T J A. Shreir's Corrosion [M]. Fourth Edition. Amsterdam: Elsevier Science, 2010.

(上接第 119 页)

[13] 装备运用与试验教研室. 坦克驾驶训练 [M]. 北京: 装甲兵工程学院, 2013.

Equipment Application and Trial Staff Room. Tank Driving Training [M]. Beijing: Academy of Armored Force Engineering, 2013.

[14] 张均享. 高机动性运载车辆动力系统 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2000.

ZHANG Jun-xiang. High Mobility Launch Vehicle Dynamic System [M]. Beijing: China Science and Technology

Publishing House, 2000.

[15] 董翔英, 谢鑫鹏, 于战果, 等. 柴油发动机寿命实时预测系统的设计与实现 [J]. 中国工程机械学报, 2008(4): 479—483.

DONG Xiang-ying, XIE Xin-peng, YU Zhan-guo, et al. Design and Implementation on Real-time Life-cycle Prediction System for Diesel Engines [J]. Chinese Journal of Construction Machinery, 2008(4): 479—483.