

2005-11-28

## The High Temperature Corrosion of 2205 Duplex Stainless Steel with NaCl Deposit

Fu-fu PENG

Chaur-jeng WANG

Yu-chang LIN

---

### Recommended Citation

Fu-fu PENG, Chaur-jeng WANG, Yu-chang LIN. The High Temperature Corrosion of 2205 Duplex Stainless Steel with NaCl Deposit[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(4): 369-376.

DOI: 10.61558/2993-074X.1670

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss4/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 2205 双相不锈钢沉积氯化钠之高温腐蚀

彭富福, 王朝正\*, 林裕章

(台湾科技大学机械工程研究所, 台北 台湾)

**摘要:** 本文研究表面沉积  $2 \text{ mg/cm}^2$  氯化钠的 2205 双相不锈钢 (2205 DSS) 在  $500 \text{ ppm NaCl}_{(g)}$  流动气氛加热炉内  $550 \sim 850$  下之高温腐蚀。结果显示, 2205 DSS 之高温腐蚀动力学遵守阿伦尼乌斯定律, 腐蚀反应速率随温度的上升而加速。高温腐蚀后生成的腐蚀皮膜结构由外而内依次为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  及  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , 不同温度下腐蚀生成的皮膜结构并无明显相异, 唯  $850$  之试片于氧化皮膜脱落后, 从其表层较容易检测到  $\text{SO}_2$  及  $\text{NO}$ 。在双相结构腐蚀顺序实验中, 对表面沉积  $2 \text{ mg/cm}^2$  氯化钠的试片, 其腐蚀顺序与  $\alpha$ 、 $\beta$  相无关, 为全面性的腐蚀。但于  $500 \text{ ppm NaCl}_{(g)}$  的流动气氛下, 虽无法分辨  $\alpha$ 、 $\beta$  相的腐蚀顺序, 但可发现  $\beta$  相较  $\alpha$  相有较快速腐蚀的现象。

**关键词:** 双相不锈钢; 2205; 高温腐蚀

**中图分类号:** TG 172

**文献标识码:** A

工业上使用之核子反应炉 (reactor vessel)、各式锅炉、热交换器、盐分蒸发管及蒸馏去硫等设备, 其操作温度皆高于常温。在高温环境下常因氯化物的存在与环境中的其它沉积物形成低熔点共晶物, 若设备的操作温度超过此共晶熔点时, 其材料即因热腐蚀 (hot corrosion) 行为而加速合金的腐蚀<sup>[1-3]</sup>。

高温使用合金以耐高温、高强度及耐高温腐蚀性为重。目前, 最被广泛使用的高温合金首推铁、镍、铬系合金, 但随着双相不锈钢的成熟发展与价格的大幅降低, 已有愈来愈多的工业设备使用双相不锈钢作材料。铁-铬合金及铁-镍-铬系合金在氯化钠环境中的热腐蚀行为研究已有大量的文献探讨, 其结果亦显示肥粒铁系不锈钢在氯化钠诱发下有严重的高温热腐蚀现象, 并随镍含量的提高而加剧沿晶腐蚀 (intergranular corrosion)<sup>[4]</sup>。沃斯田体系不锈钢于氯化钠诱发热腐蚀的研究指出<sup>[5,6]</sup>, 合金镍含量的提高有利于降低腐蚀损失; 然而也有文献指出<sup>[7,8]</sup>, 镍含量的增加, 会出现严重的沿晶腐蚀和内侵蚀孔洞 (internal attacked pore), 这在氯化钠沉积盐的腐蚀环境中反有不利之影响。双相不锈钢晶粒内含有肥粒铁相及沃斯田体相, 主要组成均为铁、镍、铬, 具有肥粒铁相的高强度、抗应力腐蚀能

力以及沃斯田铁相的高韧性、一般耐腐蚀性和可焊接性等优点, 已在近年来广泛应用于工业设备。研究双相不锈钢沉积氯化钠的高温腐蚀行为, 已成为工业上选材参考当务之急。

## 1 实验方法

以 2205 双相不锈钢冷轧板材作实验材料, 经分光仪鉴定其化学成分如表 1 所示。根据高温腐蚀之来源, 将腐蚀方式区分为沉积型及气氛型两种。

表 1 2205 DSS 之化学成分

Tab 1 Chemical composition of the 2205 DSS (% , by mass)

Element	Cr	Ni	C	Si	Mn	Mo	Fe
	22.40	5.53	0.02	0.39	2.19	2.83	Bal

### 1.1 沉积 $2 \text{ mg/cm}^2$ 氯化钠之高温腐蚀

将实验用之冷轧板材切割成  $15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ , 经磨床制作至平行精度在  $0.005 \text{ mm}$  ( $5 \mu\text{m}$ ) 范围内。之后用精度  $0.001 \text{ mm}$  之分厘卡, 选取 5 点量测试片外形厚度, 求其平均值视为试片原始厚度。

将试片置于加热台 (hot plate), 保持  $180$ , 并

使用空气喷枪直接将氯化钠之饱和水溶液喷覆于试片表面,直至沉积量达到所需喷覆量之半,然后要按上述方法将试片另一面喷覆氯化钠,直至披覆量达  $2 \text{ mg/cm}^2$ .

沉积型高温腐蚀试验乃是将沉积  $2 \text{ mg/cm}^2$  氯化钠之试片置于静态空气管炉中,并分别在  $550$ 、 $700$  及  $850$  下作高温腐蚀试验,实验时以保温砖作试片承座,经腐蚀  $1$ 、 $4$ 、 $9$ 、 $16$  和  $25 \text{ h}$  后,分别作外观色泽、热重分析、X光衍射相鉴定、腐蚀形态观察、腐蚀深度量测及定量和定性分析.

### 1.2 双相腐蚀顺序观察实验作业

用研磨机将冷轧板材研磨至  $1 \text{ mm}$  厚度,再切割成  $15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ,由于需观察试片晶粒结构的腐蚀状况,每一试片先用  $100 \sim 2000\#$  的碳化硅砂纸加水研磨,之后再经  $1\mu\text{m}$  之氧化铝粉光,并利用 Murukami 浸蚀液 ( $30 \text{ g KOH} + 30 \text{ g K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 100 \text{ mL H}_2\text{O}$ ) 于  $90 \sim 95$  下化学浸蚀,时间约  $1.5 \sim 2.5 \text{ min}$  效果最佳. 之后用维克式硬度机在试片表面打出印记以便腐蚀后清楚观察双相组织的变化. 将以上处理的和已经沉积  $2 \text{ mg/cm}^2$  氯化钠的试片分别置入  $500 \text{ ppm NaCl}_{(g)}$  的流动气氛加热炉内 (见图 1),在  $550$  或  $850$  下依次完成  $10 \text{ s}$ 、 $30 \text{ s}$ 、 $1 \text{ min}$ 、 $2 \text{ min}$ 、 $4 \text{ min}$  的短时间高温腐蚀作业. 为比较盐类浓度多寡对双相组织腐蚀顺序的影响,将另一组沉积  $2 \text{ mg/cm}^2$  氯化钠的试片置于的流动空气气氛加热炉内进行短时间的高温腐蚀作业. 取出后之试片分别作双相结构观察及 EDX 分析.

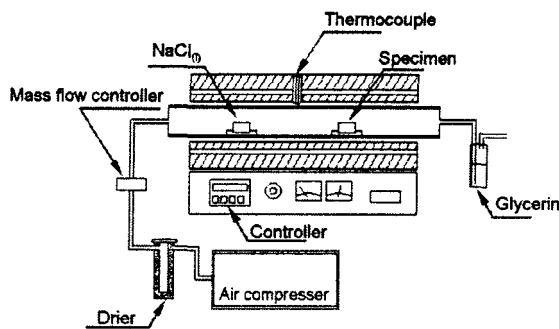


图 1 气氛加热炉

Fig 1 The schematic representation of furnace apparatus for Air -  $\text{NaCl}_{(g)}$  test

## 2 实验结果

### 2.1 腐蚀动力学

图 2 示出沉积  $2 \text{ mg/cm}^2 \text{ NaCl}$  的 2205 合金试片于静滞空气中,在不同温度经不同的时间热腐蚀后之合金的热质量曲线. 如图,在  $550 \sim 850$  的温度范围内,试片的质量增加量随时间的延长而增加,且温度升高,曲线斜率明显增大. 其于初始反应之前  $4 \text{ h}$  内质量增加较快,之后质量增加符合 抛物线率规律,即质量增加量  $\sim t^{1/2}$  近似成直线关系.

如以 ASTM-G54<sup>[9]</sup> 的方法评估高温腐蚀后的金属损失量则如图 3 所示,在 3 种不同温度下,其于  $4 \text{ h}$  之后,金属损失随时间的  $1/2$  次方变化亦近似成直线,符合 抛物线率.

据图 2,以 2205 DSS 之高温腐蚀反应速率常数对温度倒数 ( $1/T$ ) 作图 (图略),再以线性回归法计算各反应阶段的活化能,结果如表 2 所列. 显示温度愈高,  $K_p$  值愈大,  $0 \sim 4 \text{ h}$  的活化能为  $151.94 \text{ kJ/mol}$ ,  $4 \sim 25 \text{ h}$  的活化能为  $191.12 \text{ kJ/mol}$ ,两阶段的活化能不同应是其腐蚀机制不一样所致.

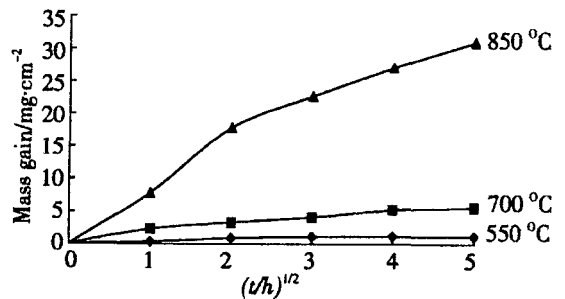


图 2 2055 DSS 之热质量曲线

Fig 2 Mass gain kinetics of the 2005 DSS alloy

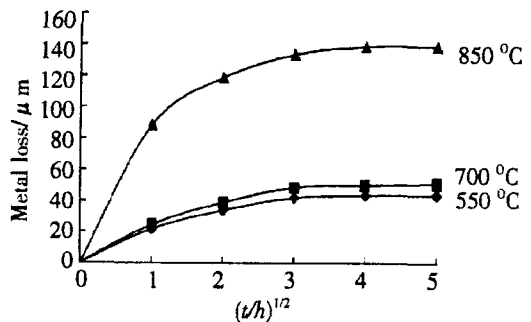


图 3 2055 DSS 试片金属损失量随时间的平方根之变化

Fig 3 Corrosion attack (metal loss) kinetics of the 2005 DSS alloy

## 2.2 截面金相

图 4 示出沉积了  $2 \text{ mg/cm}^2$  NaCl 的 2205DSS 试片于 3 种温度下经 25 h 高温腐蚀后截面金相照片. 不难看出, 在 550 °C 下腐蚀的, 其表层形成片状的腐蚀皮膜, 且与基材不密合. 该腐蚀皮膜呈现松散的组织结构, 无孔洞或内侵蚀层透入. 在 700 °C 下腐蚀的, 则于基材外侧形成片状且松散的腐蚀皮膜, 且其剥离出来的皮膜形状较 550 °C 的大, 也没有孔洞或内侵蚀层透入基材. 但在 850 °C 下形成的腐蚀皮膜却很完整且可全面从基材表面剥离, 基材与氧化皮膜间界面呈现较平整的腐蚀形态, 基材部分皆无孔洞或内侵蚀层出现.

## 2.3 腐蚀皮膜分析

XRD 分析表明, 对沉积  $2 \text{ mg/cm}^2$  NaCl 的 2205 DSS 试片于 3 个不同温度经 25 h 高温腐蚀后, 其腐蚀皮膜之最外层成分结构均为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 但对 700 °C 及 850 °C 下腐蚀的试片, 发现其腐蚀皮膜内层均含  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 而且, 后者的腐蚀皮膜 (850 °C) 还同时含有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 、NiO 和白硅石型 (cristobalite) 的  $\text{SiO}_2$  (见表 2).

图 5 为 2205 DSS 于 850 °C 下经 25 h 腐蚀后的腐蚀皮膜 SEI 形态照片与 EDX 分析结果. 显示该氧化物呈现松散多孔之结瘤状 (nodule) 颗粒结构, 其成分主要由氧化铁所组成. 剥落的腐蚀皮膜, 其内层氧化物为松散多孔之颗粒状结构, 主要也是由氧化铁组成, 而从剥落腐蚀皮膜内层又可检测到氧化铬及硅化物之存在.

## 2.4 短时间腐蚀实验

图 6、图 7 分别给出 2205 DSS 试片于 500 ppm<sub>g</sub> NaCl 流动气氛炉中, 在 550 °C 及 850 °C 下经 1 min 高温腐蚀 (实验作业见 1.2 节) 后, 其双相结构腐蚀状况的变化, 并与未腐蚀前的相比较. 据图 5,

表 2 2005 DSS 试片于不同温度经 25h 高温腐蚀腐蚀产物之 XRD 分析

Tab 2 Corrosion products of the 2005 DSS alloy detected by XRD after 25 h

位置	550	700	850
Outer side of external scale (atmosphere side)	NaCl	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
		$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
		$\text{Cr}_2\text{O}_3$	
Inner side of external scale (substrate side)	NaCl	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
			$\text{FeCr}_2\text{O}_4$
Specimen surface (removed external scale)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
	$\text{SiO}_2$		$\text{SiO}_2$
			NiO
Specimen surface after light grinding (substrate)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
			$\text{SiO}_2$
			NiO

对未腐蚀前的基材, 其金相照片 (a) 较浅色的晶粒为相, 较深色者为相, 菱形记号乃便于分辨腐蚀前后之晶粒位置. 而在 550 °C 腐蚀温度下, 则相晶粒由腐蚀前的较浅色转变成较深色. 相反的, 相晶粒却由原来的较深色的转变成成为白色, 至 1 min 时, 相又变成浅蓝色的 (氯化现象), 而相则因氧化成为的亮红色. 又如图 6, 在 850 °C 腐蚀温度下, 其相晶粒由腐蚀前的深色变成亮红色且带有浅蓝色的斑点, 相晶粒由腐蚀前较浅色的转变成成为整片浅蓝色, 至 1 min 时, 相在整片浅蓝色上出现白色斑点, 相则在浅色底上出现浅蓝色的斑点. 图 7 为该合金试片经上述实验条件试验后的表面 SEI 形态照片. 图中较深色部分为相, 较浅色的是相, 显示腐蚀生成物从晶界处开始生成, 并逐渐往相成长的现象.

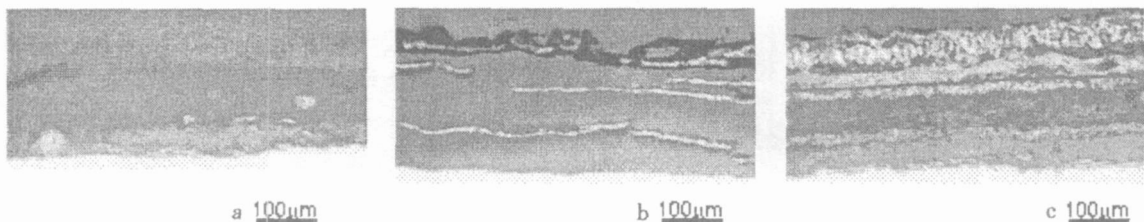


图 4 2005 DSS 试片于 550 °C (a)、700 °C (b) 和 850 °C (c) 下经 25 h 腐蚀之截面金相

Fig 4 Optical cross-sectional micrograph of the 2005 DSS alloy corroded for 25 h at 550 °C (a), 700 °C (b), 850 °C (c)

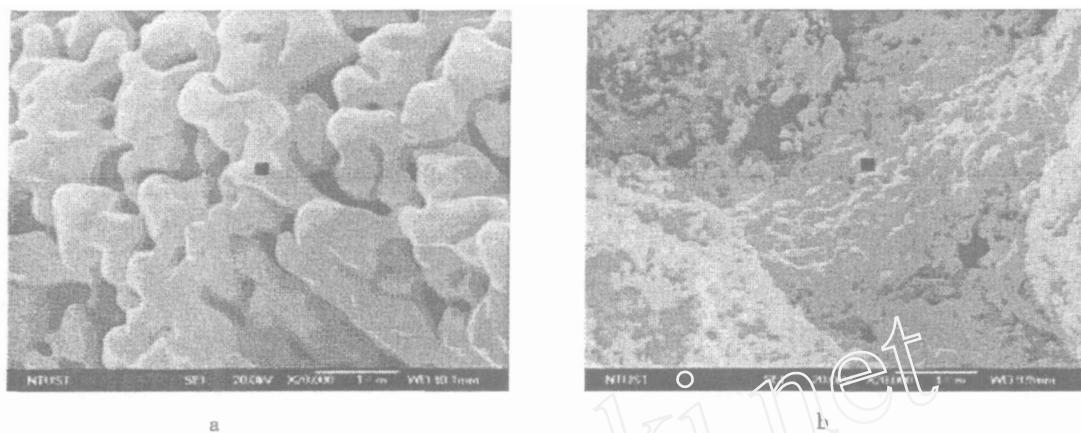


图 5 2205 DSS试片于 850 经 25 h之表面生成物 SE形态与成分分析 EDX(%) a)皮膜外层, 注记点之成分量测值为 42. 64Fe-57. 36O, b)皮膜内层, 注记点之成分量测值为 12. 91Fe-57. 70O-16. 87Cr-9. 08Si-3. 44Ni

Fig 5 SEImicrograph of scale on alloy corroded at 850 for 25 h and the composition of marked area detected by EDX (% , by mass) on (a) outer side of external scale, 42. 64Fe-57. 36O; (b) inner side of external scale, 12. 91Fe-57. 70O-16. 87Cr-9. 08Si-3. 44Ni

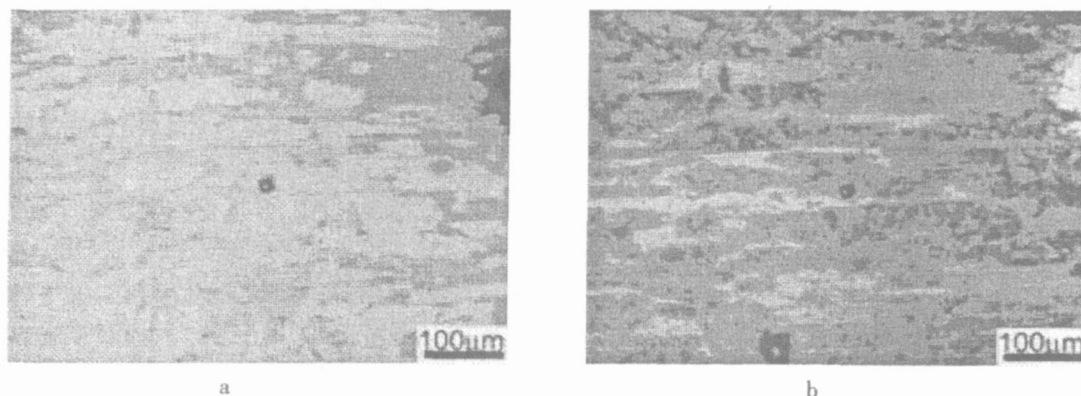


图 6 2055 DSS试片于 550 经 500Vppm NaCl<sub>(g)</sub>高温腐蚀 1min之表面双相结构观察

Fig 6 Optical micrograph of the 2055 DSS alloy surface show dual phasestructure (a) and oxidized at 550 in Air NaCl<sub>(g)</sub> atmosphere for 1 min (b)

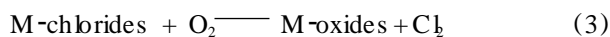
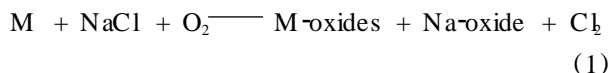
图 8为该合金试片沉积 2 mg/cm<sup>2</sup>氯化钠置于 850 的高温空气气氛炉中经 1 min腐蚀后表面形态. 如图可见, 试片表面由晶界处生长出规则性的生成物 (a)且呈现树状结构, (b)经 EDX分析, 其成分为氧化铁、氧化铬及氧化镍.

### 3 讨论

#### 3.1 2205 DSS沉积氯化钠之高温腐蚀反应机制

根据图 2热重曲线及图 3中高温腐蚀经 4 h之后的金属损失随  $t^{1/2}$ 变化近似成直线关系, 当可推论, 对 2205 DSS, 其高温腐蚀全过程乃存在腐蚀机制不同的两个阶段<sup>[10]</sup>, 第 1阶段为初期反应 (即

反应前 4 h), 此系合并熔盐加速作用之热腐蚀; 第 2阶段为熔盐挥发后以金属离子扩散方式为主导的高温氧化腐蚀. 相应的历程可描述如下:



式中 M代表金属元素如铁、铬、镍等。

如上, 反应初期 (前 4 h), 先以氯氧化为起始反应 (如式 1), 生成的氯气再与金属基材反应成金属氯化物 (如式 2). 由于金属氯化物之挥发性极强, 当其向外挥发时, 将再与外界气氛反应形成金

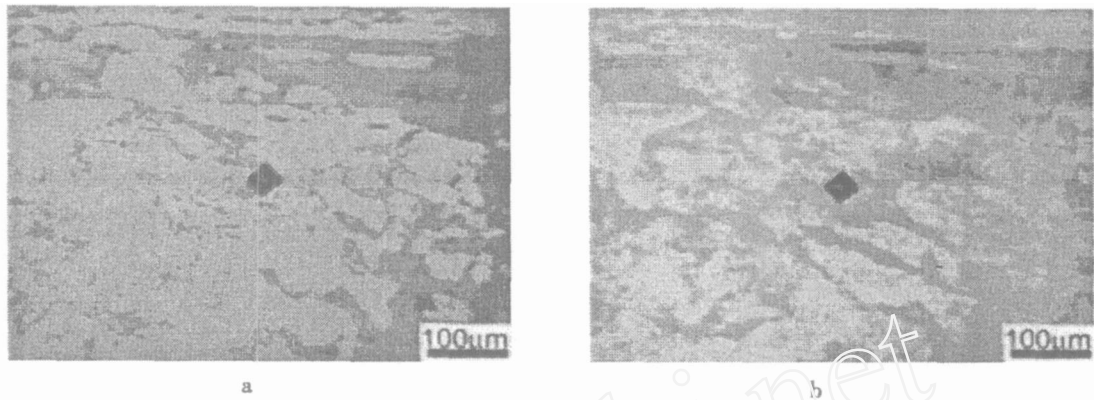


图 7 2055DSS 试片于 850 经 500 ppm NaCl<sub>(g)</sub> 高温腐蚀 1min 之表面双相结构

Fig 7 Optical micrograph of the 2055 DSS alloy surface show dual phase structure (a) and oxidized at 850 in Air-NaCl<sub>(g)</sub> atmosphere for 1 min (b)

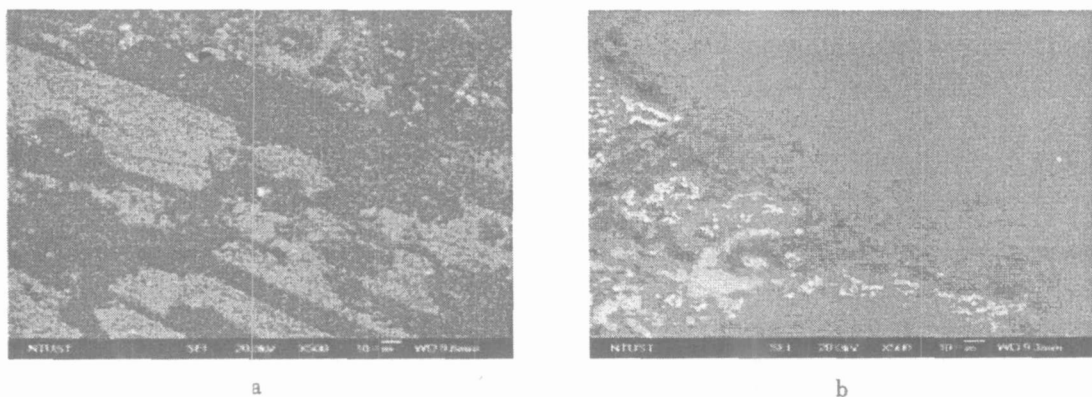


图 8 2055DSS 试片经 500 ppm NaCl<sub>(g)</sub> 高温腐蚀 1min 之表面 SE 照片 a) 550 , b) 850

Fig 8 SEI micrograph of the 2055 DSS alloy surface (dual phase) oxidized in NaCl<sub>(g)</sub>-containing atmosphere for 1 min a) 550 , b) 850

属氧化物 (如式 3), 且反应后期当氧化物累积成足够之厚度并致密, Cl<sub>2</sub> 将被局限在氧化层与基材间, 此时 Cl<sub>2</sub> 再朝浓度梯度较低之基材侧侵蚀, 持续地发生氯化及再氧化反应, 直至氧被消耗到无法反应为止。

表 3 2055 DSS 合金热重曲线之反应速率与活化能

Tab 3 Parabolic rate constant (K<sub>p</sub>) and appearance activation energy of the 2055 DSS alby weight gain

Temperature /	Stage 1		Stage 2	
	K <sub>p1</sub>	lg(K <sub>p1</sub> )	K <sub>p2</sub>	lg(K <sub>p2</sub> )
550	5.33 × 10 <sup>-5</sup>	- 9.84	2.89 × 10 <sup>-6</sup>	- 12.75
700	7.34 × 10 <sup>-4</sup>	- 7.22	1.79 × 10 <sup>-4</sup>	- 8.63
850	2.19 × 10 <sup>-2</sup>	- 3.82	5.34 × 10 <sup>-3</sup>	- 5.23
Activation energy	151.94 kJ/mol		191.12 kJ/mol	

表 3 给出, 以上两阶段的反应速率不同, 其前 4 h 的 K<sub>p</sub> 值约较前 4 h 之后的大 1 个数量级。

### 3.2 腐蚀皮膜组成及形态

诚如前面 (2.3 节) 所述, 2205 DSS 于 3 个不同温度下腐蚀的氧化皮膜结构由外而内分别为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 而 700 及 850 的腐蚀产物于靠近基材侧还有 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石相生成。由于 2205 DSS 的铬含量为 22.4 % (by mass, 下同), 远高于 Wood<sup>[11]</sup> 提出的 2.5 %, 所以在这 3 个腐蚀温度都没有 FeO 的生成。原因是当腐蚀皮膜由外向内逐渐降低氧分压时, 其氧化物稳定存在的方式依序为氧平衡解离压最高的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 之后为 NiO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 最后才是氧平衡解离压最低的 SiO<sub>2</sub>。由于腐蚀之初期是先形成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层, 而 NiO 之氧平衡解离压又大于 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 所以必须当腐蚀皮膜发生

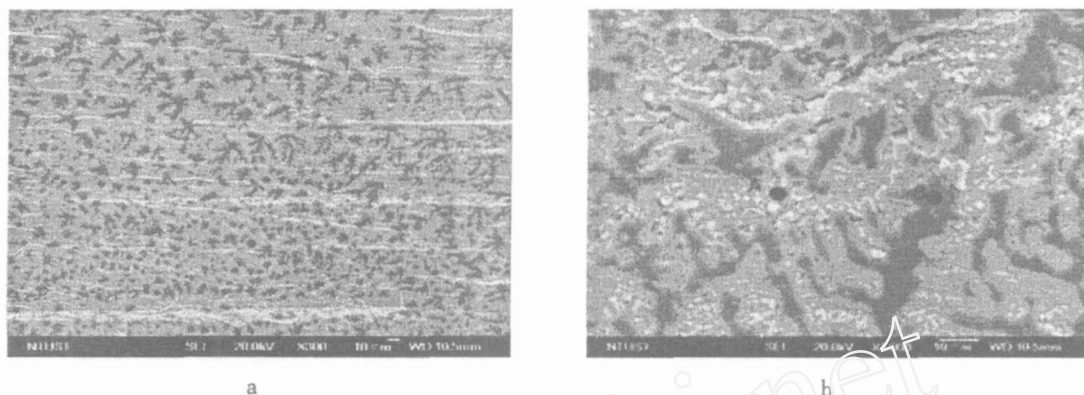


图 9 沉积  $2 \text{ mg/cm}^2$  NaCl 在 2055 DSS 试片于  $850^\circ\text{C}$  下经 1 min 高温腐蚀表面 SE 照片及 EDX 分析 (%)  
a) 表面形态, b) a 图之放大, A 点成分: 50.70Fe-30.34O-14.34Cr-4.61Ni, B 点成分: 20.37Fe-10.04Cr-47.83Na-21.76Cl

Fig 9 SEI micrograph of scale on the 2055 DSS alloy corroded with  $2 \text{ mg/cm}^2$  NaCl coating at  $850^\circ\text{C}$  for 1 min in (a), (b) magnification of (a) and the composition detected by EDX (% , by mass) on position A: 50.70Fe-30.34O-14.34Cr-4.61Ni and B: 20.37Fe-10.04Cr-47.83Na-21.76Cl

破裂,皮膜内侧氧分压大于  $\text{NiO}$  之氧平衡解离压时,或因铬被选择性地氧化流失后,才得以生长出  $\text{NiO}$ 。实验表明,仅对  $850^\circ\text{C}$  腐蚀的皮膜才能于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层内侧检测出  $\text{NiO}$ 。至于  $\text{SiO}_2$ , 则因它的氧平衡解离压低于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 且不为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的所隔绝,故  $\text{SiO}_2$  可能在试片表面氧化皮膜  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层底下被 XRD 检测出。

### 3.3 短时间腐蚀状况探讨

按图 6,对 2205 DSS 于  $500 \text{ ppm}_{(\text{g})}$  NaCl 流动气氛炉中之  $550^\circ\text{C}$  短时间双相腐蚀,其  $\alpha$  相与  $\beta$  相皆出现了表面颜色的变化。虽然由颜色变化的趋势可看出  $\alpha$  相的腐蚀速率较  $\beta$  相为快,但并不能代表  $\alpha$  相有优先腐蚀现象。因为在金相图中颜色的深浅只代表生成物厚度多寡,无法判断何相优先腐蚀。又从图 9a 的试片表面 SE 形态,当可验证腐蚀产物从晶界开始生成,并往较浅色的  $\alpha$  相发展,而较深色的  $\beta$  相并未发现此现象,表明  $\alpha$  相的腐蚀速率确比  $\beta$  相的快。图 7 于  $850^\circ\text{C}$  下腐蚀之试片表面颜色变化及图 9b 的试片表面 SEI 形态均与  $550^\circ\text{C}$  的状况相似。可见此温度下的腐蚀顺序与速率应与  $550^\circ\text{C}$  时相同。然而,经过长时间的腐蚀后, $\alpha$  相与  $\beta$  相的腐蚀速率并没有明显的不同,这可由图 4 基材的截面金相形态获得验证。

对沉积  $2 \text{ mg/cm}^2$  NaCl 之试片经短时间腐蚀 (1 min),从图 9 可明显看到由晶界处长出星状散布的生成物。在此情况下,虽无法判断是何相优先

腐蚀,但仍可推测氯化钠含量的多寡应是影响腐蚀速率的主要因素,只有在环境中 NaCl 量很少,即腐蚀驱动力 (driving force) 较小时候才能发现其双相腐蚀速率的不同。

综上所述: 1) 就结构的观点而言,  $\alpha$  相为 BCC 结构,  $\beta$  相为 FCC 结构。虽然氧在 BCC 结构中的扩散速率较快,但其原子间隙较小,不易容纳氧原子,而 FCC 结构因有较大的空隙,捕获氧的能力较强,故  $\alpha$  相腐蚀速率较快。

2) 可据  $K_p$  值的大小来比较不同元素间的氧化速率,铁、镍、铬于  $1000^\circ\text{C}$  时的  $K_p$  值分别为  $4.8 \times 10^{-7}$ 、 $2.9 \times 10^{-10}$  及  $1 \times 10^{-11} \text{ g}^2/\text{cm}^4/\text{s}$  [12]。由于铁在双相中的含量相近,故可视为其对双相之腐蚀影响相同。镍的  $K_p$  值较铬约大 1 个数量级 (order),且镍比铁、铬有较高的溶氧量和较高的氧扩散系数,因此增加镍含量有助于氧化物形成。故含镍量高的  $\alpha$  相较易形成氧化物或氯化物,而成为优先腐蚀之对象。由此亦可推论  $\alpha$  相的腐蚀速率应会较  $\beta$  相为快。

3) 据表 1,对 2205 DSS 的  $\alpha$ 、 $\beta$  相,其各元素成分含量差别都在 5% 以内,且两相之 Cr 元素含量均在 20% 以上,唯有在腐蚀驱动力很小的时候,才能表现出由于元素成分含量差异性所造成之影响。即如图 9,对沉积  $2 \text{ mg/cm}^2$  NaCl 的 1 min 短时间腐蚀,并无法观察到双相的腐蚀速率之不同,但试片是在  $500 \text{ ppm}_{(\text{g})}$  NaCl 空气气氛炉中作高温腐蚀试

验,故可区分出双相腐蚀速率之不同(见图 6、图 7 之金相照片变化)。

## 4 结 论

1) 2205 DSS 于 550 至 850 的高温腐蚀环境下其腐蚀速率随温度之上升而增加,腐蚀动力学遵守阿伦尼乌斯定律且金属离子扩散为腐蚀反应的控制步骤。

2) 沉积氯化钠的 2205 DSS,其高温腐蚀机制可分为两阶段:一为初期反应,包括沉积盐熔融后完全覆盖金属表面之氯化反应;二是熔盐挥发后氯化/再氧化为主导之腐蚀机制。温度愈高,热腐蚀现象愈严重。

3) 3 个不同温度下的腐蚀产物由外而内分别为  $Fe_2O_3$  /  $Fe_3O_4$  /  $FeO$  的氧化皮膜结构,在 700 及 850 的腐蚀产物于靠近基材侧另有  $FeC_2O_4$  尖晶石相的生成,合金元素硅于合金表面氧化形成  $SiO_2$ ,在腐蚀皮膜破裂后或氧扩散进入腐蚀皮膜内时,镍于合金表面氧化形成  $NiO$ 。

4) 2205 DSS 于高温腐蚀环境下,没有沿晶腐蚀或内侵蚀现象发生。

5) 不论是沉积了  $2 \text{ mg/cm}^2$  NaCl 的或者在 500 ppm NaCl 的流动气氛下,皆无法分辨  $\alpha$ 、 $\beta$  相的腐蚀顺序。氯化钠含量的多寡才是影响腐蚀速率的主要因素,只有在环境中 NaCl 量够少时才能于短时间腐蚀发现  $\alpha$  相会比  $\beta$  相快速腐蚀的现象。

致谢:本研究感谢国科会补助经费 (NSC-92-2216-E-011-026) 使本研究得以顺利完成,特此致谢。

## 参考文献 (References):

[1] Daniel P L, Bama J L, Blue J D. Furnace - wall corrosion in refuse - fired boilers[A]. Proceedings National

Waste Processing Conference[C]. 1986, 221 ~ 228

- [2] Metals Handbook, 9th Ed Vol 13 - "Corrosion" M. Ohio, USA: ASM International, (1987) p. 891.
- [3] Birks N, Meier G H. Introduction to High Temperature Oxidation of Metals M. USA: Edward Arnold Pub Ltd, 1983. 146
- [4] Lin J S. Hot corrosion of Fe - Ni - Cr alloys caused by NaCl deposits[D]. Taiwan: Taiwan University of Science and Technology, 1996
- [5] Shinata Y, Takahashi F, Hashiura K. NaCl - induced hot corrosion of stainless steels[J]. Mater Sci Eng, 1986, 87: 399 ~ 405.
- [6] Hiramatsu N, Uematsu Y, Tanaka T, et al Effects of alloying elements on NaCl - induced hot corrosion of stainless steels[J]. Mater Sci Eng, 1989, A120: 319 ~ 328
- [7] Wang C J, Lee J W, Kao C H. Corrosion Prevention for Industrial Safety and Environmental Control, Vol 1 [A]. Ed by Chan S L I, Tsai W T [M]. Kaohsiung Corrosion Engineering Association of the R. O. C., 1995. 141 ~ 146
- [8] Lai G Y. High temperature corrosion of engineering alloys[J]. ASM, 1990: 175.
- [9] Standard Practice for Sample Static Oxidation Testing [S]. ASTM G54 - 81.
- [10] Wang C J, Chang Y C, Su Y H. The hot corrosion of Fe - Mn - Al - C alloy with NaCl -  $Na_2SO_4$  mixtures coating at 750 (C)[J]. Oxidation of Metals, 2003, 59: 115 ~ 133.
- [11] Wood G C, Wright I G, Hodgkiess T, et al Comparison of the oxidation of Fe - Cr, Ni - Cr and Co - Cr alloys in oxygen and water vapor[J]. Werkstoffe Korrosion, 1970, 21: 900
- [12] Huang C L. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metallic Materials (in Chinese) [M]. Tainan: Fu - Han Pub Ltd, 1988. 50 ~ 63.



## The High Temperature Corrosion of 2205 Duplex Stainless Steel with NaCl Deposit

PENG Fu-fu, WANG Chaur-jeng<sup>\*</sup>, L N Yu-chang

(Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan, China)

**Abstract:** The objective of this study was to figure out the hot corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel (2205 DSS) within the temperature ranges from 550 to 850 in the static air condition with 2 mg/cm<sup>2</sup> NaCl deposit, and in the air atmosphere condition with a constant flow rate of 500 vppm NaCl<sub>(g)</sub>, respectively. Experimental results show that the hot corrosion kinetics met the parabolic rate law and the corrosion rate increased constantly with increasing temperature. The scales formed included Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from outer layer to inner layer. The sequence of formation is independent of the environment temperature, but the SiO<sub>2</sub> and NiO can be found in the substrate of 850 specimen. The corrosion sequence in two phase structure of 2205 DSS was not influenced by and phases in the 2 mg/cm<sup>2</sup> NaCl deposit due to complete corrosion and in the air atmospheres condition with a constant flow rate of 500 vppm NaCl<sub>(g)</sub>. In the case of constant flow rate of 500 vppm NaCl<sub>(g)</sub>, the corrosion rate in the phase was greater than that in the phase, although the corrosion sequence was not known.

**Key words:** Duplex stainless steel, 2205DSS, High-temperature corrosion