

DOI: 10.7652/xjtuxb201303013

# 稀土钇对 09CrCuSb 合金耐硫酸腐蚀性能的影响

王欣欣, 高义民, 李匡, 李烨飞, 冯剑波

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 710049, 西安)

**摘要:** 利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪和电化学测试系统, 研究了添加稀土元素钇对 09CrCuSb 合金(称为 ND 钢)耐硫酸露点腐蚀能力的影响, 结果表明: 在 110℃、质量分数为 85% 的硫酸溶液中腐蚀 72 h 后, 加钇合金的单位面积腐蚀质量损失低于未加钇合金在相同条件下的腐蚀质量损失, 表明添加钇元素可提高合金的耐腐蚀能力。对腐蚀产物进行分析后发现, 加钇合金的表层腐蚀产物结构细小、均匀、致密。此外, 在合金中添加钇提高了腐蚀产物/合金基体的界面结合强度。电化学测试结果显示, 添加钇有利于减小合金的自腐蚀电流, 提高极化电阻, 从而增加电化学反应的阻力, 促使合金腐蚀更快进入钝化区并且保持更小的维钝电流密度。

**关键词:** 稀土元素; 钇; 硫酸露点腐蚀; 09CrCuSb 合金; 电化学

**中图分类号:** TB37 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2013)03-0069-06

## Effects of Yttrium on Corrosion Behavior of 09CrCuSb Alloy in High Concentration Sulfuric Acid

WANG Xinxin, GAO Yimin, LI Kuang, LI Yefei, FENG Jianbo

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** SEM and XRD analyses and electrochemistry tests were conducted to investigate the effect of rare earth yttrium on the corrosion behavior of 09CrCuSb alloy. The mass loss of the sample with yttrium addition in 85% sulfuric acid solution at 110℃ after 72 hours was much lower than that of the sample without yttrium addition at the same condition. The results indicate that yttrium improves the corrosion resistance of 09CrCuSb alloy effectively. Investigating the structure of the corrosion scale, it is found that yttrium addition facilitates formation of a fine, uniform and compact corrosion layer. Moreover, yttrium addition strengthens the contact between corrosion layer and matrix to improve the scale adherence intensity. As a result, the self-corrosion current is reduced, and the polarization resistance is heightened to enhance the resistance against electrochemical reaction, thus the alloy rapidly tends to passivation with lower passive current density.

**Keywords:** rare earth; yttrium; sulfuric dew point corrosion; 09CrCuSb alloy; electrochemistry

在电力、冶金、石化等众多制约国民经济发展的关键工业领域, 以燃煤或重油作为主要工业燃料的烟气处理系统, 如省煤器、锅炉低温部位的热交换器、空气预热器、烟道、烟囱以及脱硫装置等<sup>[1-3]</sup>, 普

遍存在燃料中含硫量偏高、含硫烟气在硫酸露点温度之下形成高浓度硫酸而造成设备腐蚀的问题, 这种现象称为“硫酸露点腐蚀”<sup>[4]</sup>。

目前, 在开发耐硫酸露点腐蚀钢方面, 主要是通

过合金化提高钢材的耐硫酸露点腐蚀性能。国内外的学者在这一方面做了大量的研究工作,开发出了多个系列的耐硫酸露点腐蚀钢,例如我国的 09CrCuSb 合金(简称 ND 钢)<sup>[5]</sup>,国外的 COR TEN、NAC-2B、NAC-2C 合金等,通过实现合金元素的合理配比,能够使钢材在腐蚀过程中生成富含 Cu、Sb、Cr 和 Ti 等元素的致密腐蚀层,且使金属腐蚀电位向钝化区移动并保持相对较低的维钝电流密度,从而使耐硫酸露点腐蚀钢的耐蚀性得到保障<sup>[4,6]</sup>。然而,这些手段往往需要大量昂贵的合金元素。利用稀土元素进行合金化可以提高钢材的耐硫酸露点腐蚀性能。稀土元素具有脱氧脱硫、减少夹杂等作用,大量实例<sup>[7-15]</sup>证明,稀土合金化在耐腐蚀方面作用突出。我国具有稀土资源优势,利用稀土元素合金化开发稀土耐硫酸露点腐蚀钢符合我国的基本国情。

大量研究认为,稀土作为微量元素加入合金中可以细化组织,有效提高合金的腐蚀抗力<sup>[7]</sup>。稀土元素的存在可以减少杂质(S、P 等)的偏聚<sup>[8]</sup>,稀土元素可与合金中的硫、氧反应生成高熔点的稀土化合物,减少硫、氧夹杂物的危害<sup>[9]</sup>,从而提高合金的抗腐蚀能力<sup>[10]</sup>。

稀土元素具有较大的原子半径(0.117~0.137 nm),有利于  $\delta$  相和  $\chi$  相的形成,减少脆性第二相在晶界的析出,从而提高双相不锈钢的耐腐蚀能力<sup>[11]</sup>。稀土元素的加入可以促进连续、致密锈层的形成<sup>[12]</sup>,增强锈层与基体的附着力<sup>[13]</sup>,从而提高合金的耐大气腐蚀能力。由于稀土元素偏聚在界面处,可以阻碍空位在界面处的聚集和长大,从而提高锈层的结合强度<sup>[14]</sup>,促进腐蚀产物钉扎入基体<sup>[15]</sup>。

虽然目前尚无一个完善的理论模型来解释稀土元素的作用机理,但是大量研究证实,稀土可以有效提高合金的腐蚀抗力。然而,这些研究多集中于低浓度硫酸对合金耐蚀性的影响,与实际工况中的凝结硫酸浓度<sup>[4]</sup>差别较大,不能很好地反映合金在实际工况中的耐蚀性能。因此,本文通过向 ND 钢中添加稀土元素钇(加钇合金简称 ND+Y 钢),研究合金在高浓度硫酸中的抗腐蚀性能,并通过 SEM、XRD、电化学等分析测试手段探讨稀土元素对合金腐蚀抗力的作用机理。

1 试验方法

腐蚀试验用的 2 种成分 09CrCuSb 合金试样的化学成分如表 1 所示,试样的 S、P 元素质量分数控

制在 0.035% 以内。热处理工艺为 900℃ 正火,保温 50 min。试样尺寸为 20 mm×10 mm×3 mm,试样表面经 SiC 砂纸研磨至 1400 目后抛光,随后在超声波清洗器中分别用无水乙醇和丙酮清洗 10 min。

表 1 腐蚀试验用合金的化学成分

| 合金     | 质量分数/% |    |     |     |     |     |        |        |      |    |
|--------|--------|----|-----|-----|-----|-----|--------|--------|------|----|
|        | C      | Cr | Cu  | Sb  | Mn  | Si  | P      | S      | Y    | Fe |
| ND 钢   | 0.1    | 1  | 0.4 | 0.1 | 0.5 | 0.3 | ≤0.035 | ≤0.035 | —    | 平衡 |
| ND+Y 钢 | 0.1    | 1  | 0.4 | 0.1 | 0.5 | 0.3 | ≤0.035 | ≤0.035 | 0.15 | 平衡 |

根据前人的研究结果,露点腐蚀在露点温度以下 30℃ 左右最为严重,而烟气的硫酸露点温度一般在 130~140℃,所以本试验确定的试验温度为 110℃。腐蚀介质采用质量分数为 85% 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,腐蚀试验总时间为 72 h,取样周期为 12 h,采用油浴加热。试验装置如图 1 所示。

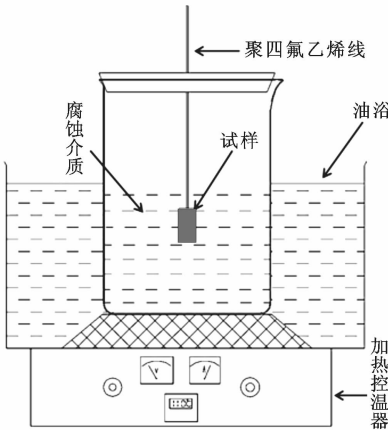


图 1 腐蚀试验装置示意图

腐蚀前,对试样进行干燥处理,然后使用精度为 0.01 mg 的天平称量;用游标卡尺测量试样的长度、宽度和厚度,计算试验面积。腐蚀后,用除锈剂清洗腐蚀产物,除锈剂的配方为 500 mL 盐酸+500 mL 去离子水+10 g 六次甲基四胺<sup>[16]</sup>,除去锈层后的试样经过无水乙醇再次清洗,干燥后称量,并计算出各个试样的腐蚀速率。每个试样选取 3 个平行样,取其平均值作为最终结果。

采用 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪、JEOL JSM-6360LV 型扫描电镜及能谱仪对合金进行物相、组织分析;采用 PGSTAT128N 电化学工作站对试样进行极化曲线测试,试验装置采用三电极体系(见图 2),辅助电极为石墨电极,参比电极为亚汞电极,工作电极池与参比电极池用鲁金毛细管连接,鲁金毛细管内部灌有饱和硫酸钾溶液。极化曲线的电

压扫描范围为  $-1.2 \sim -1.0$  V,扫描速度取  $5 \text{ mV/s}$ ,采用控制电位的连续扫描法。

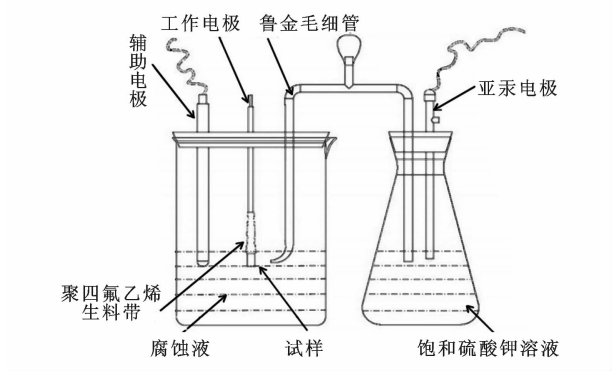


图 2 电化学试验装置示意图

## 2 试验结果分析与讨论

图 3 为表 1 所列 2 种成分合金的热处理态金相组织照片,从中可以看出:2 种合金均由铁素体和珠光体组成;添加稀土元素后,合金的晶粒有球化的趋势,由树枝晶转变为等轴晶,珠光体的数量减少,这是由于稀土元素具有较大的原子半径,固溶在铁素体基体中后引起较大的晶格畸变,提高了铁素体的溶碳能力,从而改变了铁素体和珠光体的比例。可见,添加钇起到了改善组织形态、均匀组织的作用。

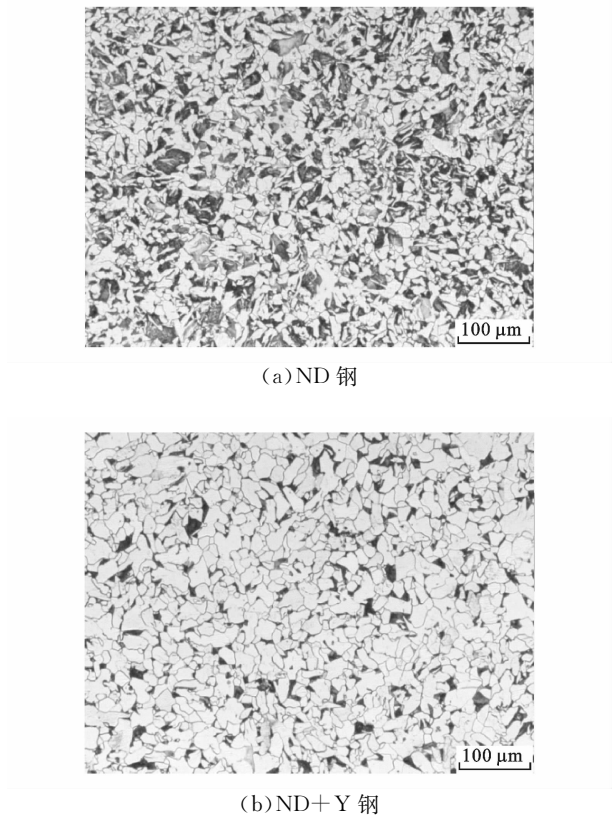
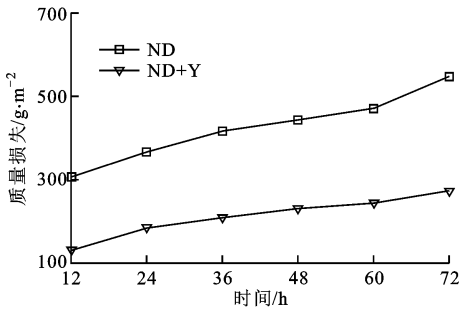
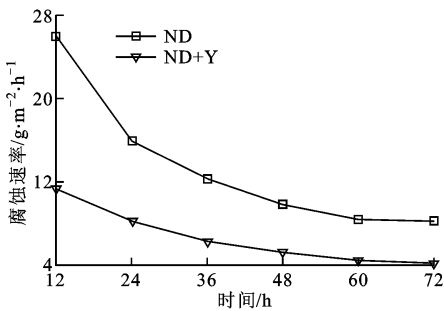


图 3 2 种合金的热处理态组织

2 种成分的合金在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中腐蚀 72 h 后的质量损失曲线如图 4a 所示。由图可以看出,对于 ND 钢,腐蚀质量损失随时间延长增长较快,而 ND+Y 钢的质量损失较 ND 钢明显减少。图 4b 为腐蚀速率与腐蚀时间的关系曲线,可见添加钇之后,合金的腐蚀速率明显降低。在 12 h 时 2 种合金的腐蚀速率相差最大,原因是:在腐蚀初期,试样表面有大量气泡产生,即合金和硫酸发生了剧烈反应,生成大量氢气;同时,生成的腐蚀产物覆盖在试样表面,当完整致密的腐蚀产物膜生成后,即观察不到气泡逸出,表明合金的腐蚀进入稳定阶段。所以,ND 钢在最初 12 h 的平均腐蚀速率最高。ND+Y 钢在最初 12 h 的腐蚀速率远低于 ND 钢,说明钇的存在在一定程度上减轻了合金的腐蚀。此后,ND+Y 钢的腐蚀速率仍一直低于 ND 钢,说明钇改善了腐蚀产物膜对基体的保护能力,有效地减轻了合金的进一步腐蚀。



(a) 质量损失曲线



(b) 腐蚀速率曲线

图 4 2 种成分合金在腐蚀试验中的质量损失和腐蚀速率曲线

图 5 是 2 种成分合金在  $110\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $85\% \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中腐蚀 72 h 后的表面形貌。对比图 5a 和图 5b 可以看出:ND 钢表面的腐蚀产物疏松,有很多大的腐蚀坑出现,表面十分粗糙;添加钇之后,合金的腐蚀产物更为细小致密,且较为平整,合金表面细小致密的腐蚀产物能够有效阻挡腐蚀介质的扩散,减缓

腐蚀介质与新鲜金属表面的接触,从而有效地减轻腐蚀介质对金属基体的腐蚀,同时,由于腐蚀介质的扩散相对缓慢,因而进一步腐蚀以及腐蚀产物的生长也较为缓慢,有利于细小致密的腐蚀产物的生成。因为 ND 钢表面疏松多孔的腐蚀层对浓硫酸扩散的阻挡作用相对较弱,所以浓硫酸对基体的腐蚀相对较为严重,腐蚀产物的生长也相对较快,这与质量损失试验得到的结果相吻合。

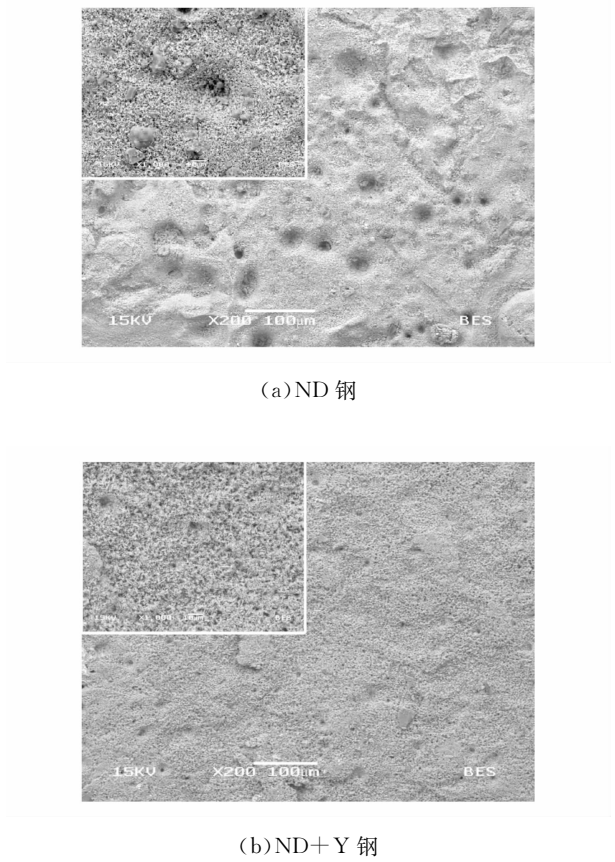


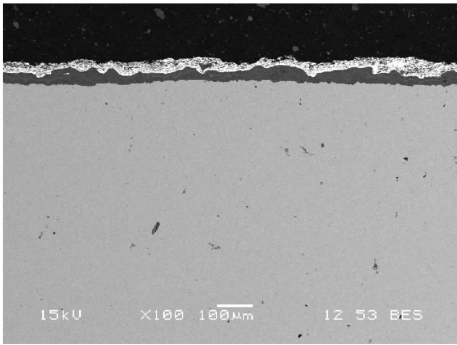
图 5 腐蚀试验后试样表面的 SEM 形貌

表 2 为图 5 中 2 种合金表面腐蚀产物的能谱分析结果,可见主要元素为 Fe、S 和 O,表明 2 种成分合金腐蚀产物的成分差别不大。

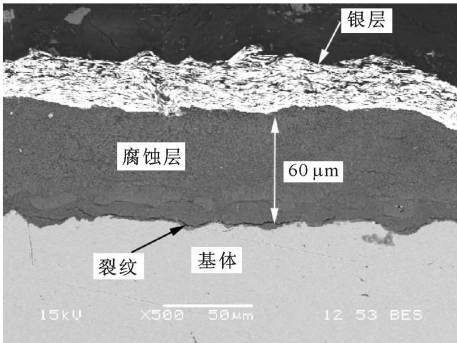
表 2 合金表面腐蚀产物的能谱分析

| 合金     | 原子分数 / % |       |       |        |
|--------|----------|-------|-------|--------|
|        | Fe       | S     | O     | 总计     |
| ND 钢   | 20.46    | 26.71 | 52.83 | 100.00 |
| ND+Y 钢 | 21.07    | 20.14 | 58.79 | 100.00 |

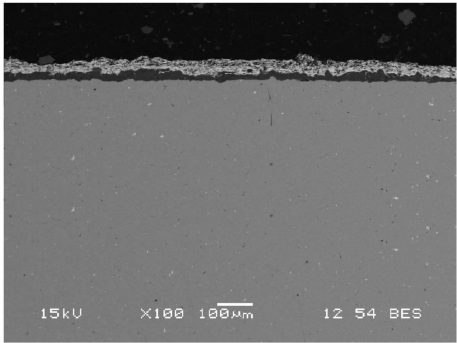
图 6 是 2 种成分合金在腐蚀试验后的腐蚀产物截面形貌图。对比图 6b 和图 6d 可以发现,ND 钢的腐蚀层较厚,约为 60 μm,且在基体和腐蚀产物结合处发现贯穿裂纹(见图 6b),而 ND+Y 钢的腐蚀



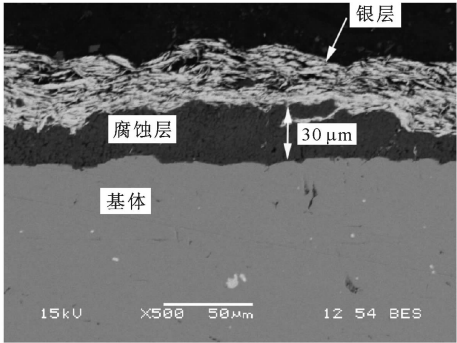
(a)ND 钢,低倍



(b)ND 钢,高倍



(c)ND+Y 钢,低倍



(d)ND+Y 钢,高倍

图 6 腐蚀层直切面的 BES 分析

层厚度明显减小(约为 30 μm),腐蚀层与基体结合

良好,基体与腐蚀产物结合处未发现裂纹。

ND 钢表面的腐蚀产物与基体结合较弱,裂纹在结合面萌生、扩展;腐蚀介质扩散穿过腐蚀产物膜,并沿裂纹处扩散,很容易与合金基体接触,使腐蚀进一步发生。钇的添加促进了腐蚀层与基体的结合,使腐蚀层更加稳定,对基体的保护更好,从而提高了合金的耐蚀性能。

图 7 是 2 种成分合金在腐蚀试验结束时腐蚀产物的 XRD 分析结果,可见 2 种成分合金的腐蚀产物均为  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,厚度均大于  $20\text{ }\mu\text{m}$ 。由于 XRD 检测深度的限制,在 XRD 检测结果中只有腐蚀产物的衍射峰存在,并未检测到基体的衍射峰,因而本试验中无法利用 XRD 的测试结果对腐蚀层的厚度进行表征。

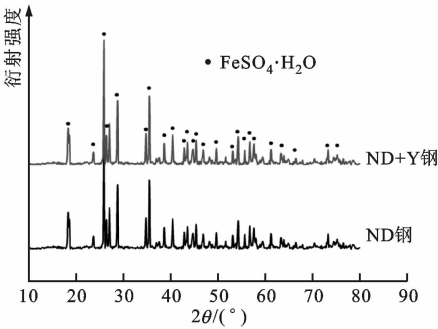


图 7 2 种成分合金腐蚀产物的 XRD 检测结果

图 8 和图 9 分别为 2 种成分合金的未腐蚀试样和腐蚀 72 h 后的带锈试样在 85%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的极化曲线。可以看出,在极化曲线的阳极部分,随着电压的增加,电流先升后降,均显示出不同程度的钝化,并且在进入钝化区不久之后,极化曲线均出现突起,腐蚀电流增大,随后很快降低,又恢复到突起之前的较低水平,发生二次钝化。究其原因,是随着外加电位的不断升高,试样经过活化区后开始形成钝化膜,发生活化—钝化转变,但在进入钝化区的初始阶段,钝化膜并不稳定,随着外加电位的增高,腐蚀产物可能被击穿,导致钝化膜发生破裂,电流增大;随着反应进行,腐蚀产物膜逐渐趋于稳定,电阻增大,腐蚀电流减小。

未腐蚀试样和腐蚀后试样的极化曲线的相对位置并无明显变化,但是 ND+Y 钢的腐蚀后试样进入钝化区更快,维钝电流密度更小(见表 3),耐腐蚀性能更优。

结合图 8、图 9 可以看出:2 种合金的未腐蚀试样的自腐蚀电位差别不大,但自腐蚀电流差别较大;ND+Y 钢试样的自腐蚀电流明显减小,这一结论与

腐蚀质量损失试验结果相一致,从电化学的角度证明了稀土元素钇在提高钢的耐硫酸露点腐蚀性能方面的作用;腐蚀后合金试样的自腐蚀电位高于未腐蚀试样,自腐蚀电流密度明显低于未腐蚀试样。腐蚀电位正移,腐蚀倾向减小,说明腐蚀层可以减缓腐蚀介质对合金的腐蚀,添加钇之后,腐蚀层更为致密且与基体的结合强度更高,对基体的保护作用更好。

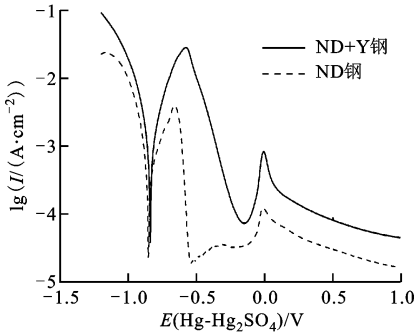


图 8 未腐蚀试样的极化曲线

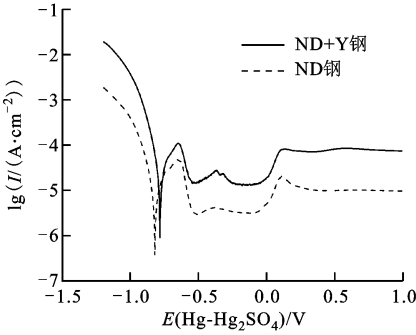


图 9 腐蚀试验后带锈试样的极化曲线

表 3 2 种合金的维钝电流密度

| 状态  | 合金     | 维钝电流密度/ $10^{-6}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ |
|-----|--------|-----------------------------------------------|
| 未腐蚀 | ND 钢   | 73.4                                          |
|     | ND+Y 钢 | 60.2                                          |
| 腐蚀后 | ND 钢   | 17.5                                          |
|     | ND+Y 钢 | 3.56                                          |

注:维钝电流密度为钝化区各点电流密度的平均值。

3 结 论

(1)腐蚀质量损失试验表明:在本文的试验条件下,添加稀土元素钇可使 09CrCuSb 合金的腐蚀质量损失减小,腐蚀速率明显降低,且随着腐蚀时间的推进,腐蚀速率趋缓并保持在较低水平。

(2)添加钇之后,合金表面的腐蚀产物更为均匀致密,提高了腐蚀层与基体的结合强度,形成了对基

体的良好保护,增强了合金的腐蚀抗力。

(3) 钇可以明显降低合金的自腐蚀电流,提高极化电阻,从而可增加电化学反应阻力。钇还可以促使合金腐蚀更快进入钝化区,并且保持更小的维钝电流密度,提高锈层对合金基体的保护,从而提高合金的耐硫酸露点腐蚀性能。

## 参考文献:

- [1] 张武, 马玉平, 刘永刚, 等. 耐硫酸露点腐蚀用钢的研究与应用综述 [J]. 安徽冶金, 2009(3): 25-27, 32. ZHANG Wu, MA Yuping, LIU Yonggang, et al. Sulfuric-acid dew point corrosion-resistant steel [J]. Anhui Metallurgy, 2009(3): 25-27, 32.
- [2] 徐军, 张伟胜. 耐硫酸露点腐蚀用 NS1 钢的开发和应用 [J]. 特殊钢, 1998, 19(6): 40-43. XU Jun, ZHANG Weisheng. Development and application of steel NS1 series for anti-sulphuric-acid [J]. Special Steel, 1998, 19(6): 40-43.
- [3] 郑文龙, 王荣光, 闵国全. 耐露点腐蚀 ND 钢在推广应用中的问题 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 1998, 15(1): 42-45. ZHENG Wenlong, WANG Rongguang, MIN Guoquan. Application of ND steel resisting dew-point corrosion of sulfuric acid [J]. Petrochemical Corrosion and Protection, 1998, 15(1): 42-45.
- [4] 小若正伦. 金属的腐蚀破坏与防锈技术 [M]. 袁宝林, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1988: 118.
- [5] 郑文龙, 王荣光, 闵国全. 耐硫酸露点用 ND 钢应用性的研究 [J]. 腐蚀与防护, 2004, 18(2): 23-25. ZHENG Wenlong, WANG Rongguang, MIN Guoquan. Applicability of ND steel for resistance to sulfur dewpoint corrosion [J]. Corrosion & Protection, 2004, 18(2): 23-25.
- [6] CHANG Yaonan. Sulphur dew-point corrosion resistant mechanism of austenitic stainless steels [J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 1986, 33(8): 4-6.
- [7] NEUSTROYEV V S, SHAMARDIN V K, POVSTYANKO A V, et al. Effect of microalloying with boron and rare-earth metals on swelling and mechanical properties of Fe-16Cr-15Ni steels [C]// Proceedings of 15th International Symposium on the Effects of Radiation on Materials. Philadelphia, PA, USA: ASTM, 1992: 1122-1134.
- [8] LEES D G. On the reasons for the effects of dispersions of stable oxides and additions of reactive elements on the adhesion and growth-mechanisms of chromia and alumina scales; the "sulfur effect" [J]. Oxidation of Metals, 1987, 27: 75-81.
- [9] 于宁, 孙振岩, 戢景文, 等. 稀土、铌对重轨钢铸、轧态组织与性能的影响 [J]. 中国稀土学报, 2005, 23(5): 621-626. YU Ning, SUN Zhenyan, JI Jingwen, et al. Effect of rare earths and niobium on casting and hot-rolling structure and properties of heavy rail steels [J]. Journal of The Chinese Rare Earth Society, 2005, 23(5): 621-626.
- [10] 赵莉萍, 王锦飞, 麻永林, 等. 稀土元素 Y 对 0Cr13 不锈钢组织及腐蚀性能的影响 [J]. 钢铁, 2010, 45(4): 65-67. ZHAO Liping, WANG Jinfei, MA Yonglin, et al. Effect of rare earth Y on microstructure and corrosion property of 0Cr13 stainless steel [J]. Iron & Steel, 2010, 45(4): 65-67.
- [11] PARK Y S, KIM S T, LEE I S, et al. Effects of rare earth metals addition and aging treatment on the corrosion resistance and mechanical properties of super duplex stainless steels [J]. Metals and Materials International, 2002, 8(3): 309-318.
- [12] 林勤, 陈邦文, 郭峰, 等. 稀土改善 09CuPTiRE 耐候钢耐蚀性的作用机理 [J]. 稀土, 2003, 24(5): 26-28. LIN Qin, CHEN Bangwen, GUO Feng, et al. Mechanism of atmospheric corrosion resistance of RE in weathering steel [J]. Chinese Rare Earth, 2003, 24(5): 26-28.
- [13] 蔡国君, 董方. 稀土 Ce 对 1Cr18Mn8Ni5N 不锈钢耐均匀腐蚀性能影响 [J]. 中国冶金, 2010, 20(7): 8-12. CAI Guojun, DONG Fang. Effect of Ce on uniform corrosion properties of 1Cr18Mn8Ni5N stainless steel [J]. China Metallurgy, 2010, 20(7): 8-12.
- [14] HUNTZ A M. Influence of active element on the oxidation mechanism of M-Cr-Al alloys [J]. Mater Sci Eng, 1987, 87: 251-260.
- [15] ALLAM I M, WHITTLE D P, STRINGER J. The oxidation behavior of CoCrAl systems containing active element additions [J]. Oxidation of Metals, 1978, 12: 35-66.
- [16] 白玉光, 田妮, 刘春明, 等. 09CuPTiRE 钢耐候性能及腐蚀过程研究 [J]. 材料与冶金学报, 2003, 2(1): 63-67. BAI Yuguang, TIAN Ni, LIU Chunming, et al. Study on the weather resistance and corrosion process of 09CuPTiRE steel [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2003, 2(1): 63-67.

(编辑 葛赵青)