

两种不锈钢在冷却塔冷凝酸液中的耐蚀性能

丁国清, 杨海洋, 杨万国, 张波, 曲政

(青岛钢研纳克检测防护技术有限公司, 山东 青岛 266071)

摘要: 目的 分析304不锈钢和316L不锈钢在电厂冷却塔内海水及烟气形成的模拟冷凝酸液环境中的耐蚀性能。方法 利用浸泡试验和电化学试验方法测试两种不锈钢在模拟冷凝酸液中的腐蚀形貌、腐蚀率和极化曲线。结果 304不锈钢在模拟冷凝酸液中的耐蚀性能较差,其腐蚀率及钝态稳定性受冷凝酸液pH值的影响较大;316L不锈钢在模拟冷凝酸液中的耐蚀性能较好,其腐蚀率及钝态稳定性受冷凝酸液pH值的影响较小。结论 316L不锈钢在冷却塔冷凝酸液中的耐蚀性能明显优于304不锈钢。

关键词: 不锈钢; 冷却塔; 冷凝酸液; 耐蚀性能

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2014.01.003

中图分类号: TG172.6 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2014)01-0013-05

Corrosion Resistance Analysis of Two Stainless Steels Exposed in Cooling Tower Condensed Acid

DING Guo-qing, YANG Hai-yang, YANG Wan-guo, ZHANG Bo, QU Zheng

(Qingdao NCS Testing & Corrosion Protection Technology Co., Ltd, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the corrosion resistance of 304 and 316L stainless steel which were exposed in cooling tower condensed acid produced in electric power plant. **Methods** The corrosion rate and polarization curves of 304 and 316L stainless exposed in cooling tower condensed acid were measured. **Results** Totally 304 stainless steel exhibited poor corrosion resistance. The pH of condensed acid had a great influence on the corrosion rate and passive performance of 304 stainless steel. 316L stainless steel exhibited good corrosion resistance. The pH of condensed acid had less influence on the corrosion rate and passive performance of 316L stainless steel. **Conclusion** The corrosion resistance of 316L stainless steel exposed in cooling tower condensed acid was much better than that of 304 stainless steel under the same conditions.

KEY WORDS: stainless steel; cooling tower; condensed acid; corrosion resistance

收稿日期: 2013-09-05; 修订日期: 2013-10-09

Received: 2013-09-05; Revised: 2013-10-09

作者简介: 丁国清(1981-),男,山东青岛人,硕士研究生,工程师,主要研究方向为材料的腐蚀与防护。

Biography: DING Guo-qing(1981-),Male, from Qingdao,Shandong, Master, Engineer, Research focus:corrosion and protection of materials.

烟塔合一海水冷却塔采用“海水循环冷却”和“冷却塔排烟”两种技术的组合^[1-2],通过海水冷却塔排放湿法净烟气。因此,冷却塔内部的结构极易受到海水Cl⁻的侵蚀,另外,烟气中的SO₂,SO₃等腐蚀介质与水蒸气结合后,生成具有酸性的液滴,也将会对冷却塔内部的结构造成严重腐蚀。

304及316L不锈钢是海水冷却塔常用的金属材料^[3],关于它们在海水冷却塔环境中(如海水、浓缩海水介质或盐雾环境)的耐蚀性已有大量报道^[4-7]。研究表明,316L不锈钢的耐蚀性能要优于304不锈钢,但从腐蚀速率结果看,二者耐蚀性能差别并不大,在考虑经济性的情况下,厂家可能更倾向选择304不锈钢。烟塔合一海水冷却塔的烟气和海水环境可形成冷凝酸液,因酸液中含有大量氢离子、氯离子和硫酸根离子,可能对不锈钢产生较强腐蚀破坏,

两种不锈钢的耐蚀性差异也可能发生明显变化。

浸泡试验和电化学方法是评价不锈钢材料耐蚀性能的常用方法^[8]。文中通过对304和316L不锈钢试样在模拟酸液中进行浸泡试验,测定(观察)试验后的外观形貌、质量变化和腐蚀率,并利用电化学方法测试了它们在模拟酸液中的极化曲线。分析两种不锈钢在烟塔合一海水冷却塔内海水及烟气形成的冷凝酸环境中的耐腐蚀性能。

1 试验

1.1 试样及制作

试验材料:304不锈钢、316L不锈钢。材料成分(以质量分数计)见表1。

表1 试验不锈钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of tested stainless steels

材料	C	Si	Cr	Mn	Ni	Mo	Cu	S	P	Fe
304	0.050	0.001	17.08	1.38	8.010			0.001	0.020	余量
316L	0.019	0.35	17.07	1.68	11.95	2.04	1.14	0.07		余量

试样尺寸:浸泡试样的尺寸为150 mm × 75 mm,电化学试验试样的尺寸为10 mm × 10 mm。

试样加工:按尺寸要求对试样进行切割,为避免热影响,采用线切割的方式。完成后,对裸钢试样的表面进行打磨,粗糙度为3.2 μm。对需要进行浸泡试验的试样进行去油、称重并测量尺寸。采用镶嵌法制作电化学试样,即先在试样的背面焊上一根导线,然后把试样放在塑料管中,浇注环氧树脂,等待24 h树脂固化后,磨去端面,使试样的表面暴露于外。

1.2 试验内容

1) 模拟冷凝酸液的制备。由于烟塔合一海水冷却塔中存在大量海水,容易形成盐雾飘滴,所以在形成的模拟冷凝酸液中除了含有大量的H⁺和SO₄²⁻外,还含有Cl⁻。因此,该试验模拟冷凝酸液制备方法是利用硫酸将海水pH调成1和2,同时,试验溶液还选取了天然海水(取自青岛小麦岛)以进行对比。

2) 浸泡试验。将试样竖直悬挂在分别盛有天

然海水、模拟冷凝酸液的试验箱内,试验温度为20 ℃。试验周期结束后,取出试样,拍摄腐蚀形貌照片,参考GB/T 16545-1996去除腐蚀产物后称重^[9],计算腐蚀率,方法见文献[10]。

3) 极化曲线测试。将制作好的电极用耐水砂纸逐级水磨至1000目,样品经丙酮擦洗,酒精脱水后,用吹风机快速吹干,待用。将电极浸泡在试验溶液(同浸泡试验)中10 min后,进行极化曲线测试,试验温度为20 ℃,测试仪器为2273综合电化学测试系统。试验采用三电极测试系统,参比电极为饱和KCl甘汞电极,辅助电极为铂片。扫描范围为-300 ~ 1000 mV,扫速为0.333 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀形貌

两种不锈钢在模拟冷凝酸液中浸泡不同时间的

腐蚀形貌表明:304不锈钢在pH为1的模拟冷凝酸液浸泡30天后的外观形貌发生了显著变化,由原来的具有金属光泽的银白色变为黑绿色,如图1所示。去除腐蚀产物后的试样表面十分粗糙,发生了全面腐蚀。在其他试验条件下,304不锈钢的形貌外观均未发生明显变化。316L不锈钢在各试验条件下的表面形貌均未发生明显变化。

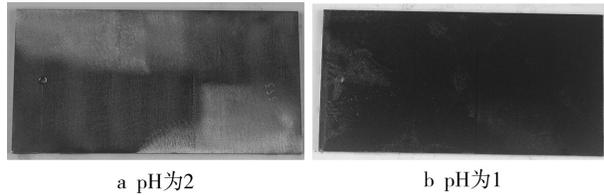


图1 304不锈钢在模拟冷凝酸液中的腐蚀形貌

Fig.1 Corrosion morphology of 304 stainless steels in condensed acid

2.2 腐蚀速率

两种不锈钢在天然海水、pH为1和2的模拟冷凝酸液浸泡10、30及60 d的腐蚀速率见表2。

结果表明,304不锈钢在各试验溶液中浸泡10 d后,腐蚀速率较小且相差不大;浸泡30 d后,304不锈

钢在pH为1的模拟冷凝酸液中的腐蚀速率明显增大,为0.925 mm/a;浸泡60 d后的腐蚀率为0.365 mm/a,腐蚀率仍然很高,甚至高于碳钢在天然海水、pH为2的模拟冷凝酸液中的腐蚀速率。这说明304不锈钢在pH为1的模拟冷凝酸液中的腐蚀特征与非钝性金属材料相同,发生了全面腐蚀,腐蚀程度较重。该结果与文献报道的在稀硫酸中,某些含铬不锈钢的腐蚀速度高于碳钢相吻合^[11]。此外,研究表明^[12],在酸性介质中,Cl⁻的存在明显加速了不锈钢的腐蚀,与在不含Cl⁻的介质中相比,含Cl⁻介质中的腐蚀速率分别为不含Cl⁻介质中的14 284和7 915倍。这也说明了为什么在pH为1的模拟冷凝酸液中,304不锈钢的腐蚀如此严重。

316L不锈钢在天然海水及pH为2的模拟冷凝酸液中10 d的腐蚀速率为0.0065 mm/a,与304不锈钢相差不大,至浸泡30 d后,腐蚀速率基本保持在0.0013 mm/a。316L不锈钢在pH为1的模拟冷凝酸液中的腐蚀速率略大于其在天然海水及pH为2的模拟冷凝酸液中的腐蚀速率,但远小于304不锈钢在pH为1的模拟冷凝酸液中的腐蚀速率,低于其2个数量级。这说明316L不锈钢在酸性较强的模拟冷凝酸液中依然保持钝性,没有发生全面腐蚀。

表2 304和316L不锈钢在模拟冷凝酸液中的腐蚀速率

Table 2 Corrosion rate of 304 and 316L stainless steels in condensed acid

材料	试验时间/d	腐蚀速率/(mm.a ⁻¹)		
		天然海水	pH为2冷凝酸液	pH为1冷凝酸液
304不锈钢	10	0.0078	0.0071	0.0072
	30	0.0022	0.0029	0.925
	60	0.0010	0.0013	0.365
316L不锈钢	10	0.0065	0.0065	0.0071
	30	0.0013	0.0013	0.0040
	60	0.0014	0.0014	0.0036

2.3 极化曲线

2.3.1 304不锈钢

304不锈钢在天然海水、pH为1和2的模拟冷凝酸液中的极化曲线如图2所示。结果表明,304不锈钢在3种试验溶液中的极化曲线形状各不相同,但在

3种海水中的自腐蚀电位相差不大(-500~-400 mV)。

在天然海水中,从自腐蚀电位扫描至-100 mV时,304不锈钢的阳极电流随着电位的增加而缓慢增加,说明其在该电位区间内,虽然表面形成了钝化膜,但不够致密。随着极化电位继续正向扫描,阳极电流迅速增加,说明钝化膜遭到破坏,发生局部腐

蚀。由此可以推断304不锈钢在天然海水中的钝化区间大小为300 mV,点蚀电位为-100 mV,其钝化区间和点蚀电位均明显小于316L不锈钢。

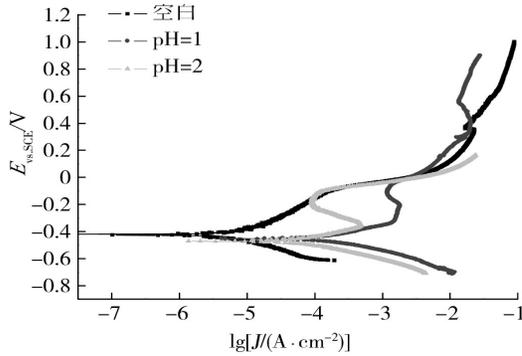


图2 304不锈钢在模拟冷凝酸液中的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of 304 stainless steel in condensed acid

在pH为2的模拟冷凝酸液中,从自腐蚀电位扫描至-400 mV时,304不锈钢呈活化溶解状态,阳极电流随着极化电位的增加而迅速增加;当继续正向扫描至-200 mV时,阳极电流随着极化电位的增加而减小,说明在该区间内,304不锈钢由于阳极极化而生成钝化膜;从-200 mV正向扫描至-100 mV时,极化电流随着极化电位的增加而基本不变,生成的钝化膜有效地阻止其腐蚀;当电位大于-100 mV时,阳极电流迅速增加,钝化膜遭到破坏,发生局部腐蚀。上述分析表明,304不锈钢在pH为2的模拟冷凝酸液中可能发生较严重腐蚀,但若对其进行阳极极化,其表面就可以形成钝化膜^[13],从而提高其耐蚀能力。

在pH为1的模拟冷凝酸液中,从自腐蚀电位扫描至-400 mV时,304不锈钢呈活化溶解状态,阳极电流随着极化电位的增加而迅速增加;当继续正向扫描至-100 mV时,阳极电流随着极化电位的增加而不变或小幅减小,说明在该区间内,304不锈钢并没有发生阳极极化而生成有效的钝化膜;当继续正向扫描时,极化电流随着极化电位的增加而继续增大,发生活化溶解。上述分析表明,304不锈钢在酸性较强的海水中难以形成钝化膜,阳极发生活化溶解,从而导致其全面腐蚀的发生,该结果吻合文中2.1的试验结果。

2.3.2 316L 不锈钢

316L不锈钢在天然海水、pH为1和2模拟冷凝酸液中的极化曲线如图3所示。结果表明,316L不

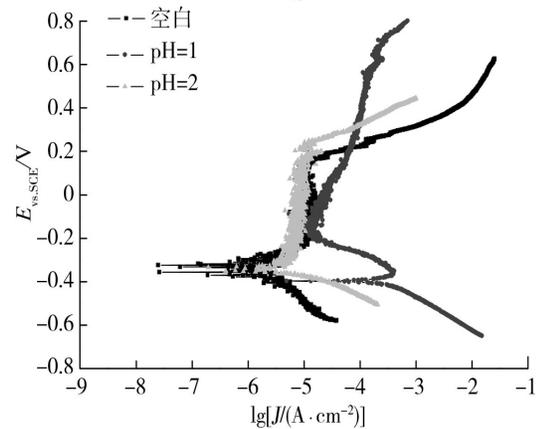


图3 316L不锈钢在模拟冷凝酸液中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of 316L stainless steel in condensed acid

锈钢在pH为2的模拟冷凝酸液和天然海水中的自腐蚀电位相差不大,约为-300 mV,阳极极化曲线形状基本一致。当从自腐蚀电位扫描至0.2 V时,316L不锈钢呈钝化状态,阳极电流随着极化电位的增加基本不变,钝化区间大小为500 mV。在该钝化区间内,316L不锈钢在天然海水和pH为2冷凝酸液中能够形成致密钝化膜,可有效阻止海水中Cl⁻,H⁺的侵入,具有良好的耐海水腐蚀能力。当极化电位大于0.2 V时,阳极电流随着极化电位的增加而迅速增大,说明316L不锈钢的钝化膜遭到破坏,发生局部腐蚀。由此可推断,316L不锈钢在天然海水和pH为2的模拟冷凝酸液中的点蚀电位约为0.2 V。

与pH为2的模拟冷凝酸液中相比,316L不锈钢在pH为1的模拟冷凝酸液中的阳极极化曲线发生明显变化,自腐蚀电位负向移动了约100 mV,即自腐蚀电位为-400 mV;当从自腐蚀电位扫描至-350 mV时,316L不锈钢呈活化溶解状态,阳极电流随着极化电位的增加而迅速增加;当继续正向扫描至-200 mV时,阳极电流随着极化电位的增加而减小,说明在该区间内,316L不锈钢由于阳极极化而生成钝化膜;从-200 mV继续正向扫描时,阳极电流随着极化电位的增加而缓慢增加,生成的钝化膜有效地阻止其腐蚀。上述分析表明,316L不锈钢在pH为1的模拟冷凝酸液中可能发生较严重腐蚀,但若对其进行阳极极化,其表面就可以形成钝化膜,耐蚀能力随之提高。

相较304不锈钢,316L不锈钢在天然海水和模

拟冷凝酸液中之所以能形成致密钝化膜而具有良好的耐蚀能力,原因是316L不锈钢中Cr含量虽然与304相差不大,但其Ni含量高于304不锈钢,同时添加了少量的Mo元素^[14]。Ni是奥氏体不锈钢的主要合金元素,其主要作用是形成并稳定奥氏体。随着Ni含量的提高,不锈钢的热力学稳定性增加。此外Mo能提高不锈钢的钝化能力^[15],扩大其钝化介质范围,如热硫酸、稀盐酸、磷酸等。Mo元素的添加可以使不锈钢产生含Mo钝化膜,该钝化膜在许多强腐蚀介质中具有很高的致密性和稳定性,能阻止Cl⁻的浸入和H⁺的溶解破坏。

3 结论

1) 304不锈钢在冷却塔模拟冷凝酸液环境中,腐蚀速率随着pH值的减小而增大,当pH值达到1时,304不锈钢钝化膜破坏严重,发生全面腐蚀,腐蚀速率大。极化曲线结果表明,304不锈钢在模拟冷凝酸液中的阳极行为过程为活化—钝化—再活化,钝态稳定性随着pH值减小而变差。

2) 316L不锈钢在海水冷却塔模拟冷凝酸液环境中的耐蚀性能优于304不锈钢,模拟冷凝酸液的pH值对316L不锈钢腐蚀速率的影响较小。当冷凝酸液的pH值达到1时,316L不锈钢钝化膜没有发生明显的腐蚀破坏,腐蚀速率较小。极化曲线的结果表明,当冷凝酸液pH值大于2时,316L不锈钢阳极的行为过程为钝化—活化;当冷凝酸液pH值小于1时,其阳极行为过程为活化—钝化—再活化,钝态稳定性变差。

参考文献:

- [1] 汤蕴琳. 火电厂“烟塔合一”技术应用[J]. 电力建设, 2005(2):11—12.
TANG Yun-lin. Application of Technology for “Combining Stack and Cooling Tower into One in Coal-fired Power Plants”[J]. Electric Power Construction, 2005(2):11—12.
- [2] 姚友成, 侯宪安. 烟塔合一的冷却塔腐蚀与防护[J]. 电力勘测设计, 2006(5):21—24.
YAO You-cheng, HOU Xian-an. Corrosion and Protection of NDCT with Flue Gas Discharge[J]. Electric Power Survey&Design, 2006(5):21—24.
- [3] 同刚, 姚友成, 王普育, 等. 海水冷却塔结构防腐蚀研

究[J]. 电力勘测设计, 2009(6):44—49.

TONG Gang, YAO You-cheng, WANG Pu-yu, et al. Research on Structural Anticorrosion of Seawater Cooling Tower[J]. Electric Power Survey&Design, 2009(6):44—49.

- [4] 邓永生, 黄桂桥. 海水环境中铸造不锈钢的腐蚀行为[J]. 装备环境工程, 2005, 2(2):78—82.
DENG Yong-sheng, HUANG Gui-qiao. Corrosion Behavior of Cast Stainless Steels in Seawater[J]. Equipment Environmental Engineering, 2005, 2(2):78—82.
- [5] 齐达, 李晶, 董力, 等. 200系列不锈钢耐蚀性能研究[J]. 钢铁钒钛, 2010, 31(2):72—76.
QI Da, LI Jing, DONG Li, et al. Study on Corrosion Resistance of 200 Series Stainless Steel[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2010, 31(2):72—76.
- [6] 王伟伟, 郭为民, 张慧霞. 不锈钢深海腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(5):84—88.
WANG Wei-wei, GUO Wei-min, ZHANG Hui-xia. Research on the Corrosion of Stainless Steel in Deep Ocean[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(5):84—88.
- [7] 李劲, 邓博, 蒋益明. 不锈钢腐蚀评价技术研究及其应用[J]. 腐蚀与防护, 2009(9):11—19.
LI Jin, DENG Bo, JIANG Yi-ming. Investigation and Applications of Corrosion Evaluating Technologies for Stainless Steels[J]. Corrosion&Protection, 2009(9):11—19.
- [8] 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].
- [9] 丁国清, 张波. 几种典型钢在西部大气环境中的腐蚀行为及预测研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(1):73—78.
DING Guo-qing, ZHANG Bo. Atmospheric Corrosion of Several Typical Steels in Western Area of China[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2011, 23(1):73—78.
- [10] 聂立军, 谭澄宇. A3钢在硫酸溶液中的电化学腐蚀行为特征[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(10):439—442.
NIE Li-jun, TAN Cheng-yu. Corrosion Behaviour of A3 Steel in Sulfuric Acid Solutions[J]. Corrosion&Protection, 2005, 26(10):439—442.
- [11] 朱龙英. 不锈钢材料在酸溶液中耐蚀性的研究[J]. 钢铁研究, 2003(2):45—48.

(下转第38页)

- [3] 刘治国, 穆志韬, 邹岚. 军用飞机结构局部环境谱编制方法研究[J]. 装备环境工程, 2009, 6(3):42—45.
LIU Zhi-guo, MU Zhi-tao, ZOU Lan. Research on Establishment Method of Local Environmental Spectrum for Navy Aircraft Structure [J]. Equipment Environmental Engineering, 2009, 6(3):42—45.
- [4] 陈群志, 刘桂良, 崔常京, 等. 军用飞机结构局部环境谱编制的工程方法[J]. 装备环境工程, 2006, 3(2):53—56.
CHEN Qun-zhi, LIU Gui-liang, CUI Chang-jing, et al. Engineering Method on Establishment of Local Environmental Spectrum for Military Aircraft Structure [J]. Equipment Environmental Engineering, 2006, 3(2):53—56.
- [5] 蒋祖国. 飞机载荷-环境谱的编制[J]. 航空学报, 1994, 15(1):76—81.
JIANG Zu-guo. The Compilation of Aircraft Load-environment Spectra [J]. Acta Aeronautica Et Astronautica Sinica, 1994, 15(1):76—81.
- [6] 陈跃良, 郁大照. 飞机载荷/环境谱编制研究及应用[J]. 海军航空工程学院学报, 2007, 22(1):114—118.
CHEN Yue-liang, YU Da-zhao. Research and Application of Compilation of Load/Environment Spectrum for Aircraft [J]. Journal of Naval Aeronautical Engineering Institute, 2007, 22(1):114—118.
- [7] 杨晓华, 金平, 陈跃良. 飞机空中使用环境谱的编制[J]. 航空学报, 2008, 29(1):85—90.
YANG Xiao-hua, JIN Ping, CHEN Yue-liang. Making out Aerial Environment Spectrum of Aircraft [J]. Acta Aeronautica Et Astronautica Sinica, 2008, 29(1):85—90.
- [8] 蒋祖国. 编制飞机使用环境谱的任务-环境分析法[J]. 航空学报, 1994, 15(1):70—75.
JIANG Zu-guo. The Profile-environment Analysis Method for Compiling Aircraft Operational Environment Spectra [J]. Acta Aeronautica Et Astronautica Sinica, 1994, 15(1):70—75.
- [9] 刘文琰, 蒋冬滨. 飞机结构关键危险部位加速腐蚀试验环境谱研究[J]. 航空学报, 1998, 19(4):434—438.
LIU Wen-ting, JIANG Dong-bin. Study on Accelerated Corrosion Test Environment Spectrum for Critical Area [J]. Acta Aeronautica Et Astronautica Sinica, 1998, 19(4):434—438.
- [10] 刘文琰, 李玉梅, 陈群志, 等. 飞机结构腐蚀部位涂层加速试验环境谱研究[J]. 北京航空航天大学学报, 2002, 28(1):109—112.
LIU Wen-ting, LI Yu-mei, CHEN Qun-zhi, et al. Accelerated Corrosion Environmental Spectrums for Testing Surface Coatings of Critical Areas of Flight Aircraft Structures [J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2002, 28(1):109—112.
- [11] 周希沅. 飞机结构的当量环境谱与加速试验谱[J]. 航空学报, 1996, 17(5):613—616.
ZHOU Xi-yuan. Equity Environmental Spectrum and Speed Test Spectrum for Aircraft Structure [J]. Acta Aeronautica Et Astronautica Sinica, 1996, 17(5):613—616.
- [12] GJB 150A, 军用装备实验室环境试验方法[S].
GJB 150A, Laboratory Environmental Test Method of Military Equipment [S].

(上接第17页)

- ZHU Long-ying. Study on Corrosion Resistance of Stainless Steels in Acid Solution [J]. Research on Iron&Steel, 2003(2):45—48.
- [12] 夏浩, 周栋, 丁毅, 等. 304不锈钢环保型酸洗钝化工艺及其性能研究[J]. 表面技术, 2009, 38(4):54—56.
XIA Hao, ZHOU Dong, DING Yi, et al. Study on the Pickling and Passivation of Environmental Protection and the Performance of 304 Stainless Steel [J]. Surface Technology, 2009, 38(4):54—56.
- [13] 马李洋, 丁毅, 马立群, 等. 316L不锈钢柠檬酸钝化工艺及其耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2007, 36(2):45—47.
MA Li-yang, DING Yi, MA Li-qun, et al. Study on the Citric Acid Passivation and the Pitting Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel [J]. Surface Technology, 2007, 36(2):45—47.
- [14] 杨景祥, 林晓娉, 姜晓霞, 等. 合金元素对铸造奥氏体不锈钢组织及耐蚀性能的影响[J]. 沈阳工业大学学报, 1992(1):20—29.
YANG Jing-xiang, LIN Xiao-ping, JIANG Xiao-xia, et al. Influence of Alloying Elements on the Microstructure and Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steels [J]. Journal of Shenyang Polytechnic University, 1992(1):20—29.