

四氯化碳对 1J116 材料的 腐蚀行为及机理探讨

张万欣, 迟 淳, 张 勇

(西安航天发动机厂, 陕西 西安 710100)

摘 要: 以发生锈蚀的 1J116 材料产品为分析对象, 应用能谱分析、模拟试验等方法, 研究了锈蚀产生的原因、腐蚀介质的作用模式和腐蚀机理。实验表明, 锈蚀形式主要表现为缝隙腐蚀, 氯离子是引起锈蚀的重要条件, 而产品清洗后系统中残留的四氯化碳、水和乙醇的混合溶液是氯离子的主要来源。

关键词: 腐蚀; 氯离子; 四氯化碳

中图分类号: TB31

文献标识码: B

文章编号: (2007) 04-0041-06

Investigation on corrosion behavior and mechanism of carbon tetrachloride to 1J116 alloy

Zhang Wanxin, Chi Chun, Zhang Yong

(Xi'an Space Engine Factory, Xi'an 710100, China)

Abstract: The corrosion reasons of 1J116 alloy product were studied in detail. The corrosion failure modes and the corrosion mechanism were thoroughly investigated and analyzed with energy spectral analysis and analogue tests. The experimental results indicate that Cl^- is the most important factor which can easily cause corrosion, and the mixed solution of CCl_4 , H_2O and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ remained in the washing system is the main source of Cl^- .

Key words: corrosion; chlorine ion; carbon tetrachloride

收稿日期: 2007-01-30; 修回日期: 2007-02-10。

作者简介: 张万欣 (1969—), 女, 高级工程师, 研究领域为金属腐蚀、防护及金相分析。

1 引言

许多金属制品由于特殊的使用要求和环境，需要保持非常高的洁净程度，在生产、装配过程中经常使用多种溶剂对其进行反复清洗。在人们的认识里，用于清洗的有机溶剂，对金属尤其是不锈钢材料一般是不会造成腐蚀的。但在实际生产中，由于使用有机溶剂而导致金属产品锈蚀事件时有发生，给生产带来了相当麻烦和损失。我厂生产的某型号动力装置交付后，在用户方做电性能检查时发现一个 1J116 材料的电磁阀信号异常。返厂分解后发现该电磁阀内腔严重锈蚀，阀芯无法动作，以致整套装置返修。为此，我们以发生锈蚀的电磁阀为研究对象，分析了锈蚀产生的原因，并重点进行了残留清洗溶剂对电磁阀的腐蚀行为及腐蚀机理的探索和分析。

2 电磁阀锈蚀原因分析

2.1 锈蚀产物形貌及成份分析

1J116 是一种铁铬软磁合金，属于铁素体型不锈钢类，磁性能及耐蚀性良好，其化学成份见表 1。

表 1 1J116 材料化学成份
Tab.1 Composition of 1J116 alloy

| 元素 | C | Si | Mn | P | S | Cr | Fe |
|----------|-------|------|------|-------|-------|---------------|----|
| 含量/ % | ≤0.03 | ≤0.2 | ≤0.6 | ≤0.02 | ≤0.02 | 15.5~ 16.5 | 余量 |

观察发现，在锈蚀件内腔表面布满流痕状红褐色锈斑；而结构上存在缝隙的部位，所发生的锈蚀最严重，表面还存在因锈蚀而产生的晶粒脱落现象。锈斑的 SEM 形貌见图 1。

对锈斑进行 X 射线能谱分析，发现锈斑中存在氧、铁、铬元素，另有高达 3.09% 的氯元素，其成份见图 2。而对于不锈钢类材料来讲，氯离子的存在是造成其腐蚀失效的重要条件之一。



图 1 锈蚀件表面锈斑形貌
Fig.1 Rusty spot on rusting part surface

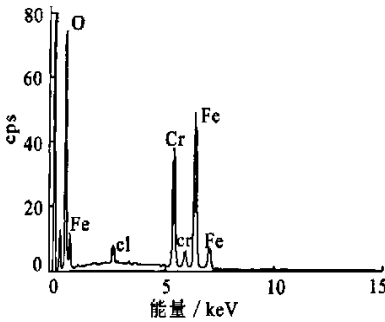


图 2 锈蚀件表面锈蚀产物成份谱线
Fig.2 Composition spectral line of rusting part surface

2.2 模拟试验

为找到锈蚀件锈蚀产生的原因和机理，我们采用了与锈蚀件同批生产、同批装配及试验的三台电磁阀，进行了模拟再现试验。

2.2.1 自来水和无水乙醇的影响

由于电磁阀在装配、试验时接触到无水乙醇和自来水两种介质，我们首先将这两种介质的残留液对电磁阀的影响分别进行了模拟。

模拟试验采用温湿度标箱进行，试验条件为：温度 40℃±2℃，相对湿度(80±3)%。

试验进行了 42 小时后发现，存在乙醇残留液的试验件内腔表面发生轻微锈蚀，存在自来水残留液的试验件表面仅产生 2 个小锈点。经分析，两试验件的锈蚀产物中只含有氧、铁、铬元素，均不含氯元素，成份见图 4、6，其 SEM 形貌分别见图 3、5。

可见, 电磁阀的锈蚀原因与这两种介质无直接关系。

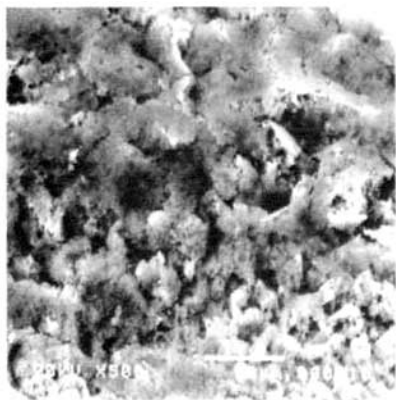


图 3 自来水试验件锈蚀产物形貌
Fig.3 Rusting appearance of tap water specimen

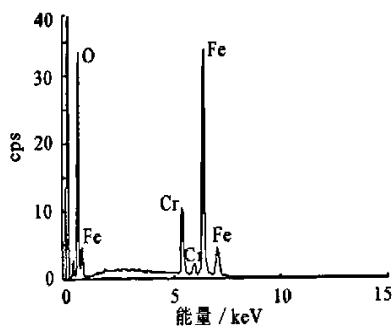


图 4 自来水试验件锈蚀产物成份谱线
Fig.4 Rusting composition spectral line of tap water specimen

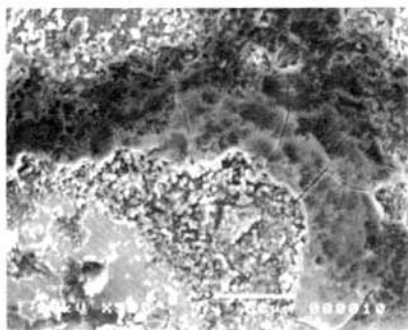


图 5 无水乙醇试验件锈蚀产物形貌
Fig.5 Rusting appearance of pure alcohol specimen

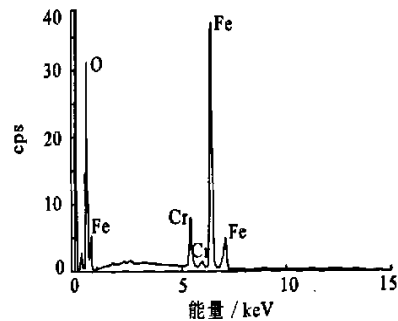


图 6 无水乙醇试验件锈蚀产物成份谱线
Fig.6 Rusting composition spectral line of pure alcohol specimen

2.2.2 残留清洗液的影响

考虑到与锈蚀件相连接的传感器在生产单位检定后, 依次采用自来水、四氯化碳和无水乙醇清洗, 残留物有可能进入电磁阀中成为氯的来源。因此, 我们模拟传感器的清洗程序对试验件进行清洗, 然后进行试验, 试验条件同 2.2.1。试验进行 22 小时后, 检查发现, 在所有接触到清洗剂的内腔表面均长满深褐色锈斑。锈斑的 SEM 形貌见图 7, 成份见图 8。



图 7 四氯化碳模拟件锈蚀产物形貌
Fig.7 Rusting appearance of carbon tetrachloride analog specimen

从模拟试验的结果看, 自来水和无水乙醇试验件的锈蚀产物中均不含氯元素, 而只有四氯化碳、自来水和无水乙醇混合液试验件的锈蚀产物中含有大量的氯 (高达 2.96%), 而且氯含量与产品锈蚀产物中的氯含量相当, 锈蚀产物微观形貌相似, 这说明造成两者锈蚀的原因是类似的。因此, 残留的混合液是氯的来源, 也正是这种混合

液中含有的氯离子造成了电磁阀的锈蚀。

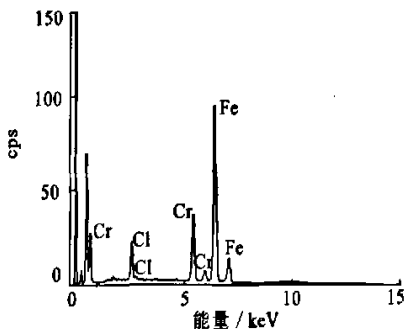


图 8 四氯化碳模拟件锈蚀产物成份谱线

Fig.8 Tetrachloride analogue test specimen

3 氯离子生成机理研究

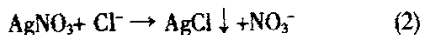
四氯化碳属卤代烃类有机溶剂, 采用甲烷 (CH_4) 与氯气 (Cl_2) 经氯代反应合成, 具有不燃性, 易挥发, 对油性污垢溶解力大, 脱脂力比石油溶剂强 10 倍左右^[4], 因此广泛应用于忌油产品零件的脱脂清洗。

产品清洗用的分析纯级四氯化碳纯度高达 99.5%, 理论上纯净的四氯化碳本身不会腐蚀黑色金属。但是, 在合成四氯化碳的实际生产中, 产品中常会残留有一定量的游离氯 (Cl_2 的质量不超过 0.0001%, H_2O 不大于 0.02%), 氯溶于水后极易与水分子发生反应, 产生氯离子, 其反应离子方程式为:



即使是金属表面由于潮气吸附而形成的肉眼不可见的 10~100 个分子层厚的水膜, 或者是无水乙醇中含有的微量水 ($\leq 0.3\%$), 也能使 Cl_2 与水分子发生反应。这是氯离子的一个来源, 但是, 仅这微量的氯离子不可能使电磁阀发生如此严重的锈蚀, 必有其他的来源。

在经典的化学定性分析方法中, 用于判断溶液中是否存在氯离子的方法是: 在要鉴定的溶液中滴加一定浓度的硝酸银溶液, 如果溶液中含有氯离子, 则会发生如下反应:



生成的 AgCl 白色沉淀会使溶液变混浊; 如果溶

液不含氯离子, 则溶液无变化, 保持原有的透明清亮。这样, 通过溶液是否出现混浊, 即可确定溶液中是否存在氯离子。

依据上述原理, 我们利用二次蒸馏水、分析纯级的四氯化碳和无水乙醇进行了以下四个试验, 以分析氯离子的来源。

试验一: 在分析纯级的四氯化碳中滴加硝酸银溶液, 充分搅拌后, 静止片刻。因四氯化碳属于非极性有机溶剂, 在水分子与四氯化碳之间只有很弱的吸引力。而极性强的水分子之间由很强的偶极氢键结合着, 要拆开较强的氢键而代之以较弱的四氯化碳与水分子间的引力, 非常困难, 因此, 四氯化碳难溶于水, 且比重比水大, 滴加的硝酸银溶液以液滴形式漂浮在四氯化碳上。对着亮光观察, 硝酸银液滴透明清亮, 说明纯四氯化碳中没有游离氯离子。

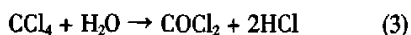
试验二: 50ml 四氯化碳+50ml 无水乙醇充分搅拌, 因两者均属有机溶剂, 极性相同, 所以两者能完全溶为一体。滴加硝酸银溶液并充分搅拌, 由于水可与无水乙醇无限互溶, 故硝酸银溶液先与无水乙醇互溶, 进而与混合溶液互溶; 静止片刻后, 混合溶液出现白色混浊现象。说明在此过程中四氯化碳与无水乙醇发生了反应, 从而产生了氯离子, 氯离子与硝酸银发生反应, 生成白色沉淀。

试验三: 在 50ml 蒸馏水中滴加硝酸银溶液并充分搅拌, 蒸馏水无变化。说明在蒸馏水中不含有氯离子或含量极其微小, 不足以使溶液产生浑浊。

试验四: 50ml 四氯化碳+50ml 蒸馏水充分搅拌后, 静止片刻, 溶液分层, 上层为水, 下层为四氯化碳。在上层水溶液中滴加硝酸银溶液, 水溶液中出现白色沉淀。说明在此过程中也有一定量的氯离子产生。

上述试验说明, 分析纯级的四氯化碳中不存在氯离子, 其中残留的游离氯以分子形式 —Cl_2 存在。但当其与一定量的无水乙醇或水混合后, 则会生成氯离子。从滴加硝酸银溶液能使混合溶液变混浊来看, 混合溶液中的氯离子有一定的浓度。

四氯化碳属于化学不稳定物质,当其与水混合后会发生如下反应,生成光气(COCl_2)和盐酸:



盐酸继续与乙醇反应,生成氯乙烷($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$)和水:



生成的光气则可与乙醇发生反应,生成氯乙烷、二氧化碳和盐酸:



由上述各反应生成的盐酸成为系统中氯离子的主要来源。因此,可以说,没有一定量的水 and 无水乙醇的存在,分析纯级的四氯化碳是会产生游离氯离子的。

4 四氯化碳对电磁阀的腐蚀作用模式分析

四氯化碳清洗是利用油污等有机物易溶于有机溶剂的特点,从而使其从金属表面溶解去除。对于单纯的四氯化碳来说,当其用于清洗裸露的金属表面时,由于其超强的脱脂力和高挥发性,四氯化碳分子可携带着被溶解的油污分子很快脱离金属表面,其中的游离氯也随之被带走,这时,四氯化碳不会对金属产生腐蚀。而当被清洗的产品存在缝隙结构时,则四氯化碳容易在缝隙部位滞留,其挥发速度大大减缓。这时,如果有一定的含水介质(如本案例中的水、乙醇等)进入该部位,则四氯化碳中的游离氯(Cl_2)溶于水形成氯离子,同时四氯化碳与乙醇和水发生反应,生成盐酸,从而为腐蚀的发生提供了敏感介质—含氯离子溶液。

在含氯离子溶液中,几乎所有的金属都可能发生腐蚀行为(点腐蚀、应力腐蚀、缝隙腐蚀等),但依赖钝化膜而耐蚀的金属,如不锈钢等,最容易产生缝隙腐蚀^[2]。与点腐蚀相比,对同一种合金而言,缝隙腐蚀更容易发生,是一种更为普遍的局部腐蚀^[3],而具有自钝化特性的1J116材料,其缝隙腐蚀的敏感性更高。

对发生锈蚀的电磁阀仔细观察后不难发现,电磁阀中结构上存在狭小缝隙的部位,所发生的

腐蚀最严重,堆满红褐色产物,且有明显的区域性。将各部位的腐蚀产物清除后,缝隙部位的金属表面布满麻点状浅腐蚀坑,而其他部位表面均未观察到腐蚀现象,基体金属也未发生损失。

可以说,电磁阀内腔的锈蚀产物均来源于缝隙结构部位。同时,上述现象也说明,在相同环境因素作用下,当零件存在缝隙结构并有四氯化碳、水和乙醇等混合溶液存在时,1J116材料更容易发生缝隙腐蚀。因此,避免采用四氯化碳清洗存在缝隙结构的零件,是预防其产生缝隙腐蚀的有效途径。当需要同时采用四氯化碳和其它含水溶剂清洗金属零件时,应使每种溶剂充分挥发干燥后,再进行下一道清洗,尤其是零件存在缝隙结构时,更应加强清洗过程控制,以避免产生腐蚀介质。

5 1J116材料缝隙腐蚀机理分析

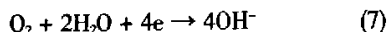
从产生缝隙腐蚀的条件考虑,并不是所有的缝隙都会发生缝隙腐蚀。缝隙的宽度应足以允许溶液进入缝隙内,但缝隙的宽度又必须足够窄小以保证缝隙内的溶液处于滞留状态,并使缝隙内外溶液之间的物质迁移发生困难。也就是说,一定宽度的缝隙才能引起缝隙腐蚀,这个宽度一般在0.025~0.10mm之间^[2]。

由于电磁阀内腔正好存在这样特殊的缝隙结构,使缝内的介质处于滞留状态,阴极反应物(溶解氧)可很容易地通过对流(自然对流和强制对流)以及扩散抵达缝隙外的金属表面,但要抵达缝隙内部的静滞溶液层却困难得多。因阴极反应物仅能通过缝隙的窄口进行扩散,这就导致了缝隙内外氧的浓度差别,从而形成氧浓差电池。同时,缝内的腐蚀产物又难以扩散出去,于是造成缝内介质随着腐蚀的不断进行,在组成、浓度、pH值等方面和整体介质产生很大的差异,这种差异形成各种局部宏观腐蚀电池,导致缝内金属表面加速腐蚀,缝外金属腐蚀较慢。

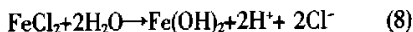
在腐蚀过程中,缝内金属发生强烈的阳极溶解:



缝外大面积金属表面上发生氧化还原反应:



金属溶解的 Fe^{2+} 在缝内积累, 吸引缝外溶液中氯离子大量迁移进缝内以保持电荷平衡, 造成氯离子在缝隙内富集。缝隙内, 由于 Fe^{2+} 的浓缩和氯离子的富集, 生成金属氯化物。随着金属氯化物的水解:



产生没有保护性的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 膜和氢离子, 使缝内溶液酸化。这种酸性和高浓度氯离子加速了金属阳极溶解, 从而又吸引更多的氯离子迁入, 氯化物的浓度又增加, 氯化物的水解又使介质酸化。如此循环往复, 形成一个自催化酸化过程, 使缝内钝化膜永久破坏, 金属加速溶解。

6 结论

(1) 在四氯化碳、水、乙醇混合溶液存在的条件下, 1J116 材料电磁阀锈蚀的主要形式表现

为缝隙腐蚀, 引起腐蚀的主要介质为含有氯离子的残留清洗液。

(2) 氯离子的产生机理为残留的清洗液(四氯化碳、水、乙醇)混合后发生反应, 生成了一定量的氯离子和氢离子, 从而对金属造成腐蚀。

(3) 纯四氯化碳不会对金属造成腐蚀。实际清洗中如还需采用其他溶剂时, 应使每种溶剂充分干燥后, 再进行下一道清洗, 以避免四氯化碳与其他溶剂形成混合溶液, 产生腐蚀介质。

参考文献:

- [1] 魏竹波, 周继维, 姚瑶. 金属清洗技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 201.
- [2] 桂立丰, 吴民达. 机械工程材料测试手册腐蚀与摩擦学卷[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2002.
- [3] 梁成浩. 金属腐蚀与防护 [M]. 大连: 大连理工大学, 1992.
- [4] 马丽珍. 阀门台座加工工艺 [J]. 火箭推进, 2005, 31(3): 42-45.

(编辑: 王建喜)

(上接第 27 页)

4 结论

利用 Fluent 软件对某型固体火箭冲压发动机补燃室内的燃烧过程进行了数值模拟研究, 得到了补燃室内的流场结构, 分析了补燃室燃烧效率的变化和发动机性能, 最后研究了空燃比变化对燃烧效率的影响, 得出以下结论:

(1) 补燃室内的流场极为复杂, 存在三个回流区和一个漩涡区。

(2) 补燃室内压力分布较为均衡, 温度分布极不均匀, 燃烧过程受燃气和空气掺混控制, 发动机室壁受热严重。

(3) 在适当范围内增加空燃比能大大提高补

燃室的燃烧效率。

参考文献:

- [1] 方丁酉, 张为华, 杨涛. 固体火箭发动机内弹道学[M]. 长沙: 国防科学技术大学出版社, 1997.
- [2] 马智博. 固体火箭冲压发动机补燃室流场数值计算方法研究 [D]. 北京: 北京航空航天大学博士学位论文, 1998.
- [3] 周力行. 湍流两相流动与燃烧的数值模拟 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1991.
- [4] 周力行、陈文芳, 译. 湍流气粒两相流动和燃烧的理论及数值模拟 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [5] Vanka S P, Craig R R, Stull F D. Mixing, Chemical Reaction and Flowfield Development in Ducted Rockets [R]. AIAA85-1271.

(编辑: 王建喜)