

# 低熔点金属 Sn 与 2205 双相不锈钢的交互作用行为

赵艳, 李秀宇, 管建军, 刘峰, 梁平

(辽宁石油化工大学机械工程学院, 辽宁抚顺 113001)



管建军

**摘要:** 研究了液态 Sn 与 2205 双相不锈钢的交互作用, 评价低熔点金属 Sn 对不锈钢的污染行为。采用金相显微镜和扫描电子显微镜观察交互作用前后样品的形貌, 采用能谱分析仪线扫描和面扫描检测 Sn 污染不锈钢后样品的元素分布, 通过热力学计算分析不锈钢表面钝化膜在液态 Sn 中的稳定性, 进而揭示 Sn 与 2205 双相不锈钢的交互作用机理。结果表明, Sn 与 2205 双相不锈钢以形成 Fe-Sn 化合物的形式发生交互作用从而形成化学冶金结合。在奥氏体区存在化合物粘附, 而铁素体区未见化合物粘附, Sn 的选择性粘附与两相区的化学成分差异有关。通过热力学计算得出钝化膜主要成分  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  与 Sn 不发生化学反应, 钝化膜能够作为物理障碍阻止 Sn 污染, 不完整的钝化膜使原子之间相互扩散反应造成 Sn 污染。

**关键词:** 低熔点金属 Sn; 2205 双相不锈钢; 交互作用; 钝化膜; 热力学计算

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)04-0317-04

## Interaction Behavior Between Low Melting Point Sn and 2205 Double Stainless Steel

ZHAO Yan, LI Xiuyu, GUAN Jianjun, LIU Feng, LIANG Ping

(School of Mechanical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** Interaction between liquid Sn and 2205 double stainless steel was investigated, and the contamination behavior of low melting point metal Sn on stainless steel was evaluated. The micromorphology of the samples before and after the interaction was observed by metallurgical microscope and scanning electron microscope. The element composition of the samples after the interaction was detected by line scanning and mapping scanning using energy dispersive spectrometer. The stability of passive film in liquid Sn was analyzed by thermodynamic calculation. Then the interaction mechanism between Sn and 2205 stainless steel can be revealed. The results showed that Sn reacted with stainless steel by the formation of Fe-Sn intermetallics for metallurgical bonding. The intermetallics adherency was observed on austenite but ferrite, which was related with the difference on Cr content. The thermodynamic calculation results indicated that  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  did not react with Sn. Sn contamination had been prevented by the passive film as a physical barrier. On the surface of 2205 double stainless, Sn contamination was caused by the atomic diffusion reaction through the incomplete passive film.

**Key words:** low melting point metal Sn; 2205 double stainless steel; interaction; passive film; thermodynamic calculation

## 1 前言

低熔点金属元素主要包括 Sn, Zn, Pb, Bi 等, 其熔

点都在 430 °C 以下。低熔点金属污染是导致构件失效的污染形式之一。文献中报道了碳素钢或 600、T91 等合金钢表面粘附的低熔点金属渗入固体金属的晶界而导致钢铁材料腐蚀失效或脆性断裂<sup>[1-3]</sup>。RCC-M、ASME 等标准对核电设备在加工、运输、储存、应用等过程中接触的低熔点金属污染提出了明确的规定<sup>[4, 5]</sup>。

低熔点金属 Sn, 熔点为 232 °C, 常用作包装材料、润滑剂添加剂<sup>[6]</sup>等, 是构件加工制造中定位冲模的重要组成部分材料<sup>[7]</sup>和基本连接材料。Sn 对金属材料的污染主要形式是二者直接接触而形成金属间化合物。Predel 和 Frebel<sup>[8]</sup>通过 X 射线衍射研究了 Sn 在  $\alpha$ -Fe 中

收稿日期: 2016-11-17

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究项目(L2016008, L2017LQN026); 辽宁省博士科研启动基金(201601336); 辽宁石油化工大学国家级科研项目培育基金(2016PY-024); 辽宁石油化工大学大学生创新创业训练计划项目(2016048)

第一作者: 赵艳, 女, 1983 年生, 讲师

通讯作者: 管建军, 男, 1977 年生, 讲师, E-mail: jjguan-hj@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.04.11

的固溶度。Vanbeek 等<sup>[9]</sup>研究了纯 Sn 与 99.99% 的 Fe 在 300 ~ 600 °C 交互作用形成的化合物。Saiz 等<sup>[10]</sup>研究了 Fe-42Ni 合金与 Sn-Ag 接触后生长 FeSn 和 FeSn<sub>2</sub> 化合物的形貌。Nageswararao 等<sup>[11]</sup>报道了 Ni 和 Cr 的添加对 Sn 在  $\alpha$ -Fe 中的固溶度的影响。根据文献报道可知, 研究者们主要分析了 Sn 与碳素钢和合金钢接触后的交互作用行为, 而 Sn 与不锈钢的接触行为鲜见报道。

2205 双相不锈钢具有良好的耐腐蚀性能和机械加工性能, 广泛应用于石油化工、火电核电等装置中。2205 双相不锈钢由较均衡的铁素体相和奥氏体相组成, 而两相的化学成分存在一定的差异。铁素体相主要富含 Cr 和 Mo 元素, 奥氏体相主要富含 Ni 和 N 元素。两相不同的化学成分使所形成的钝化膜保护能力存在差异。2205 不锈钢表面生长的钝化膜对是否能防止外界物质的污染起到至关重要的作用。本文研究了低熔点金属 Sn 与 2205 双相不锈钢的交互作用, 通过二者的接触, 讨论 Sn 对铁素体相和奥氏体相的污染行为。

## 2 试样制备与试验方法

实验所用材料为 2205 双相不锈钢, 其主要化学成分 (wt%) 为: C 0.03, Cr 22.74, Ni 8.3, Mn 0.92, Si 0.63, Mo 2.87, S 0.02, P 0.025, Cu 0.025, 余 Fe。样品线切割成 20 mm × 15 mm × 1.5 mm, 金相砂纸打磨至 1000 #, 用去离子水清洗后冷风吹干。把准备好的样品放入纯度为 99.99% 的熔融 Sn 中, 温度为 250 °C, 反应时间为 240 min。

采用 Leica 金相显微镜观察不锈钢与 Sn 接触前的表面形貌。不锈钢与 Sn 反应后, 为了研究生成 Fe-Sn 化合物的横截面形貌, 试样用树脂镶嵌并打磨抛光, 用 5vol% HNO<sub>3</sub>-2vol% HCl-93vol% 酒精溶液腐蚀。为了研究化合物的表面形貌, 样品用 10vol% HNO<sub>3</sub>-90vol% 水溶液超声清洗掉 Sn 使化合物显露。用扫描电子显微镜 (SEM, JSM5600-LV, 15 kV) 观察 Fe-Sn 化合物的界面和表面形貌, 能谱分析仪 (EDX) 检测化合物的元素含量。

## 3 试验结果与分析

### 3.1 双相不锈钢显微形貌与元素成分

图 1 为 2205 双相不锈钢的显微组织照片。双相不锈钢由铁素体相  $\alpha$  和奥氏体相  $\gamma$  组成。图 1 中颜色较亮, 呈不规则条状的区域为奥氏体  $\gamma$  相, 颜色相对较暗的区域为铁素体  $\alpha$  相。图 2 为 2205 双相不锈钢铁素体区和奥氏体区线扫描分析结果。图中自上而下扫描元素分别为 Fe, Cr, Mo, Si, N。由线扫描结果可以得出铁素体区和

奥氏体区 Cr 元素含量的差异, 奥氏体区 Cr 含量相对较低, 经 EDX 检测, Cr 含量为 22.84wt%, 铁素体区 Cr 含量相对较高, Cr 含量为 26.62wt%。

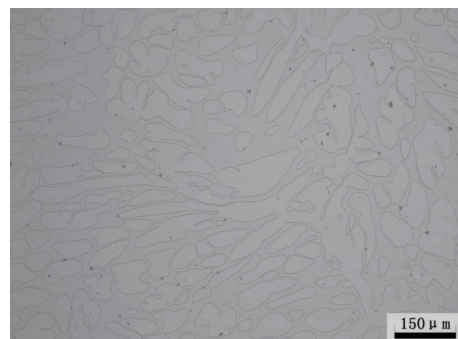


图 1 2205 双相不锈钢的显微组织

Fig. 1 Microstructure of 2205 double stainless steel

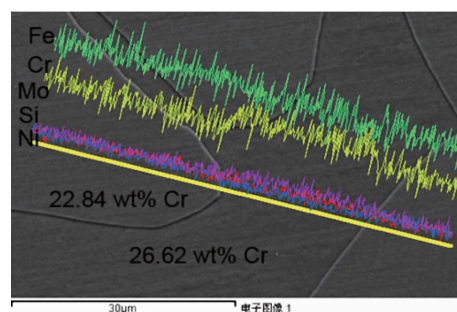


图 2 2205 双相不锈钢 EDX 线扫描分析结果

Fig. 2 EDX line scanning analysis result of 2205 double stainless steel

### 3.2 双相不锈钢与 Sn 交互作用

2205 双相不锈钢与 Sn 交互作用后界面处的截面如图 3 所示。图中上部为粘附的低熔点金属 Sn, 下部为不锈钢基体, 中间一层为金属间化合物。由图可知, 化合物层厚度约为 2 ~ 3 μm, 特别地, 在 Sn 与不锈钢之间局部区域未见化合物生长。

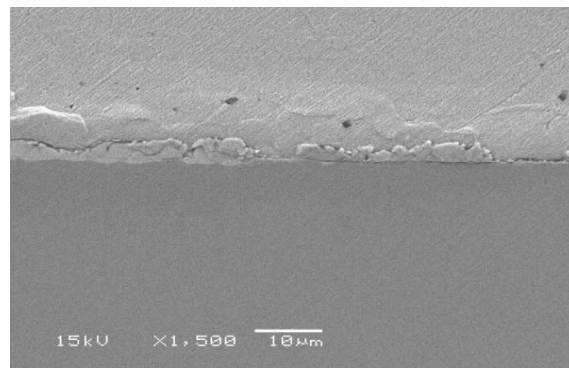


图 3 双相不锈钢与 Sn 反应后界面结构

Fig. 3 Cross section microstructure after double stainless steel reacted with Sn



图4为新鲜表面的2205双相不锈钢在250℃与液态Sn相互作用240 min后的表面显微组织。从图中可以分辨出两种不同衬度的区域,其一是不锈钢基体,形貌与铁素体 $\alpha$ 区形状相似;另一区域有化合物粘附,与奥氏体 $\gamma$ 区的晶粒形状相似。用更高的倍数观察双相不锈钢与低熔点金属Sn交互作用后的样品,并进行EDX能谱分析,如图5所示。由图5a的表面SEM显微组织照片中可以观察到明显的形貌差异,可知,双相不锈钢基体被长条状的化合物颗粒覆盖。元素面扫描的结果表明化合物中含有Sn, Fe, Cr这3种元素,EDX定量检测分析表明化合物含有70.83at% Sn、26.49at% Fe和2.68at% Cr,由此可以推断2205双相不锈钢与液态Sn反应生成(Fe, Cr) $\text{Sn}_2$ 金属间化合物,与前期的研究结果一致<sup>[12]</sup>。以上的实验结果说明液态低熔点金属Sn在2205双相不锈钢表面有选择性的

粘附, Fe-Sn化合物较容易在奥氏体 $\gamma$ 区形成,而铁素体 $\alpha$ 区则没有化合物粘附。

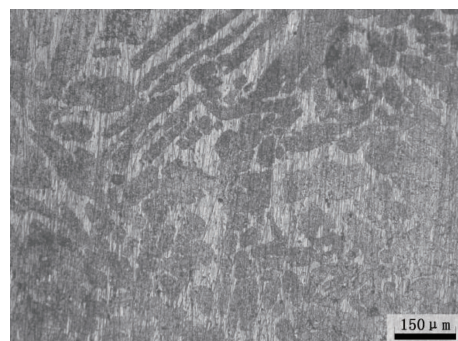


图4 双相不锈钢与Sn反应后表面显微组织

Fig. 4 Surface microstructure after double stainless steel reacted with Sn

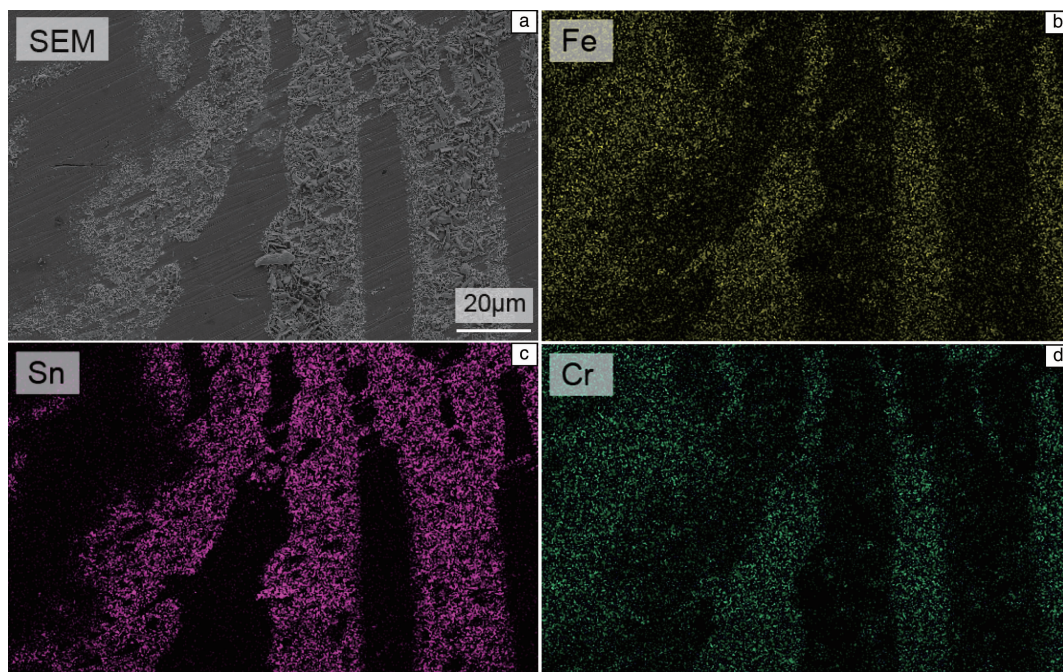
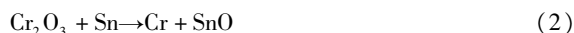


图5 双相不锈钢与Sn反应后表面高倍显微组织照片及其EDX面扫描分析结果

Fig. 5 Surface microstructure and EDX mapping analysis results after double stainless steel reacted with Sn

根据上文的研究结果可知,低熔点金属Sn不能对2205双相不锈钢铁素体区造成污染,但可以通过形成金属间化合物的形式对奥氏体区造成污染。这可能是因为两区Cr元素含量不同导致不锈钢表面生长钝化膜的完整性存在差异。因此,钝化膜对化合物生长的影响在低熔点金属与不锈钢交互作用过程中是不容忽视的。不锈钢表面生长的钝化膜主要由富Fe和富Cr的氧化物组成,其中主要起保护作用的是 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>[13, 14]</sup>。研究钝化膜与低熔点金属Sn的关系时,钝化膜 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 与液态Sn的热力学计算是评价钝化膜的化学稳定性的方法之一。若 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 与Sn发生化学反应,则反应式如公式(1)和公式(2)所示:



根据热力学数据手册查得<sup>[15]</sup>,当反应温度为600 K时,各个物质的吉布斯自由能为 $G_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -1191.52 \text{ kJ/mol}$ ,  $G_{\text{Sn}} = -35.39 \text{ kJ/mol}$ ,  $G_{\text{Cr}} = 17.12 \text{ kJ/mol}$ ,  $G_{\text{SnO}_2} = -619.43 \text{ kJ/mol}$ ,  $G_{\text{SnO}} = -325.03 \text{ kJ/mol}$ 。根据公式(1)和公式(2)的反应式计算得出两个反应的 $\Delta G$ 均大于0,所以 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 与低熔点金属Sn不发生化学反应。另外,在相图中也未见Cr-Sn-O三元相图。因此,可以合理推测,钝化膜与液态低熔点金属Sn不发生化学反应。低熔点金

属 Sn 能够与 2205 双相不锈钢交互作用形成金属间化合物,是由于不完整的钝化膜使原子之间可以相互扩散反应。钝化膜在一定程度上抑制了金属间化合物的形成和生长,钝化膜作为物理障碍,可以抑制低熔点金属原子与不锈钢基体原子的相互扩散作用。

## 4 结 论

(1) Sn 与 2205 双相不锈钢交互作用,奥氏体区 Cr 含量较低,Fe-Sn 化合物在奥氏体区形成,而铁素体区 Cr 含量较高,未见化合物粘附。Fe-Sn 化合物的选择性粘附与两相化学成分的差异有关。

(2) 通过热力学计算得出钝化膜的主要成分  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  与 Sn 不发生化学反应,钝化膜能够作为物理障碍阻止 Sn 污染,不完整的钝化膜使原子之间相互扩散反应造成 Sn 污染。

## 参考文献 References

- [1] Luo J, Cheng H K, Asl K M, et al. *Science*[J], 2011, 333 (6050): 1730–1733.
- [2] Asl K M, Luo J. *Acta Materialia*[J], 2012, 60 (1): 149–165.
- [3] Popovich V V, Dmukhovskaya I G. *Soviet Materials Science* [J], 1987, 23 (6): 535–544.
- [4] RCC-M3000. Design and Construction Rules for Mechanical Components of PWR Nuclear Island [S]. 2000.
- [5] ASME-NQA-1. 核设施质量保证要求 (Quality Assurance Requirements for Cleaning of Fluid Systems and Associated Components for Nuclear Power Plants) [S]. 2004.
- [6] Gao Xueyun (郜学云). *Dissertation for Master* (硕士论文) [D]. Zheng Zhou: Henan University, 2009.
- [7] Pei D Z, Hai Y. *Engineering Failure Analysis*[J], 1996, 3 (4): 241–247.
- [8] Predel B, Frebel M. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1973, 4 (1): 243–249.
- [9] Vanbeek A, Stolk A, Vanloo J J. *Zeitschrift fur Metallkunde* [J], 1982, 73 (7): 439–444.
- [10] Saiz E, Hwang C W, Suganuma K, et al. *Acta Materialia*[J], 2003, 51 (11): 3185–3197.
- [11] Nageswararao M, McMahon C J, Herman H. *Metallurgical Transactions*[J], 1974 (5): 1061–1069.
- [12] Zhao Yan (赵 艳), Cheng Congqian (程从前), Cao Zhiyuan (曹志远), et al. *Journal of Materials Engineering* (材料工程)[J], 2014, 3: 41–46.
- [13] Barbucci A, Cerisola G, Cabot P L. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2002, 149 (12): B534–B542.
- [14] Shih C C, Shih C M, Su Y Y, et al. *Corrosion Science*[J], 2004, 46 (2): 427–441.
- [15] Ye Dalun (叶大伦). *Practical Inorganic Thermodynamic Data Manual* (实用无机物热力学数据手册) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.

(编辑 张雨明 惠 琼)