

含 Cl^- 溶液中 SO_4^{2-} 对 316 不锈钢临界点蚀温度的影响*

廖家兴 蒋益明 吴玮巍 钟澄 李劲

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

宋洪伟

(宝山钢铁股份有限公司技术中心, 上海 201900)

摘要 采用外加恒电位下腐蚀电流-温度扫描方法研究了在 0.5% Cl^- 溶液中, SO_4^{2-} 浓度对 316 不锈钢点蚀行为的影响。结果表明, 随着 SO_4^{2-} 浓度的增加, 钝化电流增加, 开路电位降低。当 SO_4^{2-} 浓度低于 0.42% 时, 316 不锈钢的临界点蚀温度比不存在 SO_4^{2-} 时的临界点蚀温度低; 当 SO_4^{2-} 浓度大于 0.42% 时, 临界点蚀温度比不存在 SO_4^{2-} 时的临界点蚀温度高。从离子竞争吸附的角度进行分析, 对 SO_4^{2-} 加速与抑制点蚀两种作用规律的形成原因进行了解释。

关键词 不锈钢, 临界点蚀温度, 硫酸根离子, 氯离子, 竞争吸附

中图分类号 TG174.3

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)11-1187-04

INFLUENCE OF SO_4^{2-} IN AQUEOUS SOLUTION CONTAINING Cl^- ON THE CRITICAL PITTING CORROSION TEMPERATURE OF 316 STAINLESS STEEL

LIAO Jiaying, JIANG Yiming, WU Weiwei, ZHONG Cheng, LI Jin

Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433

SONG Hongwei

Technology Center of Bao Steel Ltd., Shanghai 201900

Correspondent: LI Jin, professor, Tel: (021)65643648, E-mail: jinlin@fudan.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50571027) and Shanghai Nano-technology Promotion Center (No.0452nm004)

Manuscript received 2006-03-22, in revised form 2006-06-05

ABSTRACT The influence of SO_4^{2-} on the pitting corrosion behavior of 316 stainless steel has been studied by measuring the relationship of corrosion current and temperature in 0.5% Cl^- solutions with different concentrations of SO_4^{2-} at constant applied potentials. The results showed that with the increase of SO_4^{2-} concentration, the passivation current increased and the open circuit potential decreased; When the concentration of SO_4^{2-} was less (more) than 0.42%, the critical pitting temperature was lower (higher) than that without SO_4^{2-} . The inhibition and acceleration effects of SO_4^{2-} on the pitting corrosion were discussed by analyzing the mechanism of the ion-competitive adsorption.

KEY WORDS stainless steel, critical pitting temperature, SO_4^{2-} , Cl^- competitive absorption

不锈钢以其良好的力学性能和耐腐蚀等特点而得到了广泛的应用。然而点蚀现象严重地影响着不锈钢材料的安全使用, 因此不锈钢的点蚀行为得到了大量研究^[1-5]。在多种离子共存的水溶液中, 不同离子在金属材料表面

经常出现竞争吸附现象, 对腐蚀的影响表现出协同效应。Sherbini 等^[6]发现阴离子抑制剂对 Zn 溶解和点蚀发生的抑制程度与离子种类和离子浓度有关; Lee 等人^[7]通过 SO_4^{2-} 与 Cl^- 的协同效应对纯 Al 点蚀电位的研究, 提出了 SO_4^{2-} 会阻碍点蚀的发生, 但会加速点蚀的发展; Pyun 等人^[8]以及 Ernst 和 Newman^[9]通过对点蚀形貌的研究, 提出 SO_4^{2-} 浓度与溶液温度都会改变 Ni 基金材料点蚀的发生过程。Anderko 等人^[10]研究了在 $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + \text{CH}_3\text{COO}^-$ 溶液中, 316, 254SMOa 不

* 国家自然科学基金项目 50571027 和上海市科委纳米专项基金项目 0452nm004 资助

收到初稿日期: 2006-03-22, 收到修改稿日期: 2006-06-05

作者简介: 廖家兴, 男, 1981 年生, 硕士生

锈钢的腐蚀行为, 并采用离子竞争吸附原理进行了分析. 至今为止 SO_4^{2-} 对钝化金属在含 Cl^- 水溶液中点蚀行为的影响, 存在 SO_4^{2-} 加速点蚀与抑制点蚀两种情况的原因尚未澄清. 如何通过合理设计实验, 鉴别 SO_4^{2-} 的两种不同作用规律并探讨其原因, 是一项有意义的工作.

目前评价不锈钢抗点蚀能力的参数主要有钝化电位 (E_b) 和临界点蚀温度. 临界点蚀温度是在一定的外加电位下, 一定的溶液环境中, 不锈钢发生点蚀的最低温度. 电化学方法测量临界点蚀温度来评价不锈钢的抗点蚀能力具有灵敏性好, 重复性好等特点, 在研究离子影响规律方面具有明显优势^[11].

本文研究了 SO_4^{2-} 浓度对 316 不锈钢在 300 mV SCE, 0.5% Cl^- 水溶液中临界点蚀温度的影响, 揭示了不同 SO_4^{2-} 浓度下, 316 不锈钢临界点蚀温度变化的规律, 在此基础上分析了不同浓度下 SO_4^{2-} 不同作用结果形成的原因.

1 实验方法

实验样品采用 316 不锈钢, 其成分 (质量分数, %) 为: Cr 16.85, Ni 14.43, C 0.024, Mn 1.15, Si 0.2, P 0.006, S 0.005, Mo 2.50. 采用分析纯 NaCl , Na_2SO_4 , 去离子水配制成不同浓度 SO_4^{2-} 的溶液. 电化学测量采用标准的三电极体系: 辅助电极采用金属 Pb 电极; 参比电极体系由饱和甘汞电极 (SCE) 和盐桥组成, 工作电极为 10 mm×10 mm 的 316 不锈钢, 非工作面用环氧树脂封装, 经 200—800 号水磨砂纸逐步打磨、用丙酮和蒸馏水清洗.

实验采用恒外加电位下腐蚀电流—温度曲线扫描方法. 具体方法为: 恒定外加电位 (300 mV SCE) 下, 扫描材料腐蚀电流随温度的变化曲线, 温度上升速率为 1 °C/min, 至腐蚀电流密度为 0.1 mA/cm² 稳定 1 min 后结束. 实验前通 30 min 高纯 N_2 除去溶液里的 O_2 .

2 实验结果

2.1 不同浓度下腐蚀电流与升温时间的关系

在 Cl^- 浓度为 0.5% (质量分数, 下同), SO_4^{2-} 浓度分别为 0, 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%, 0.6%, 0.7%, 0.8% 溶液中, 恒定外加电位 (300 mV SCE) 下, 以 1 °C/min 升温速率改变溶液的温度, 观察腐蚀电流随时间的变化, 得到图 1 所示的实验结果. 在实验过程中, 记录各实验条件下时间与温度的对应关系, 定义 $I=0.1 \text{ mA/cm}^2$ 后 1 min 的温度为该条件下材料临界点蚀温度, 即对应与图 1 中曲线黑点处的温度. 从图 1 可以看到 SO_4^{2-} 对 316 不锈钢临界点蚀温度的影响存在升高和降低两种情况.

2.2 钝化电流

图 2 为通过记录各种条件下在 35—40 °C 过程中的总的腐蚀电量除以升温时间而得到的平均钝化电流. 这是由于在实验过程中钝化电流有较大的波动, 不能仅选取一

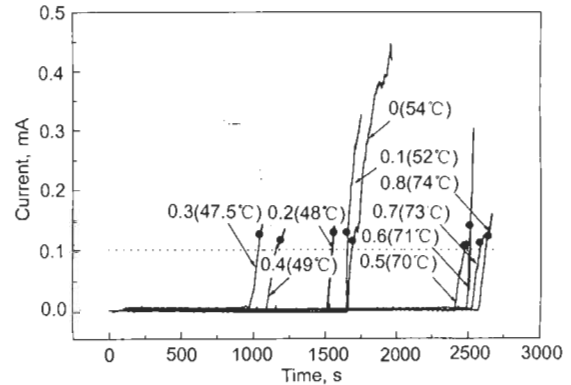


图 1 在不同 SO_4^{2-} 浓度 0.5% Cl^- 溶液中, 外加电位为 300 mV SCE 时, 316 不锈钢腐蚀电流大小与加热时间的关系

Fig.1 Curves of corrosion current value and heating time for 316 stainless steel in 0.5% Cl^- solution with different SO_4^{2-} concentrations (mass fraction, %) at an applied potential of 300 mV SCE (heating rate 1 °C/min)

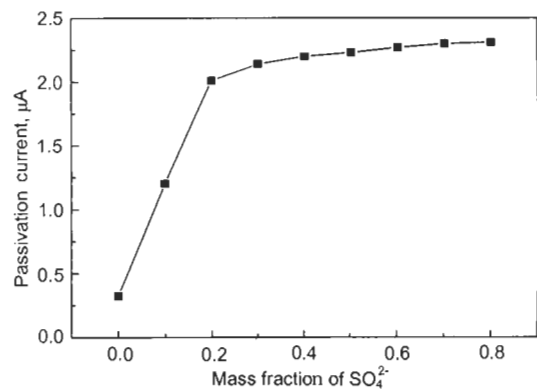


图 2 在 36 °C 的 0.5% Cl^- 溶液中, 外加电位为 300 mV SCE 时, 316 不锈钢钝化电流大小与 SO_4^{2-} 浓度的关系

Fig.2 Curve of passivation current vs SO_4^{2-} concentration in 0.5% Cl^- solution for 316 stainless steel at an applied potential of 300 mV SCE and about 36 °C

点作比较. 由于实验中温度上升速率基本相同, 故电流能比较精确地反映钝化电流 SO_4^{2-} 随浓度变化的趋势.

2.3 开路电位

图 3 为 36 °C 时 316 不锈钢在不同 SO_4^{2-} 浓度下的开路电位. 该结果是同一样品在不同 SO_4^{2-} 浓度的溶液中测得的. 图 2, 3 表明, 随着 SO_4^{2-} 浓度的增加, 316 不锈钢的钝化电流增大, 开路电位降低.

2.4 临界点蚀温度

图 4 为在 36 °C, 0.5% Cl^- 溶液中, 外加电位为 300 mV SCE 时, 316 不锈钢临界点蚀温度与浓度的关系. 从图可以看出, 316 不锈钢临界点蚀温度随着 SO_4^{2-} 浓度的变化不是单调的增加或是单调的减少. 当 SO_4^{2-} 浓

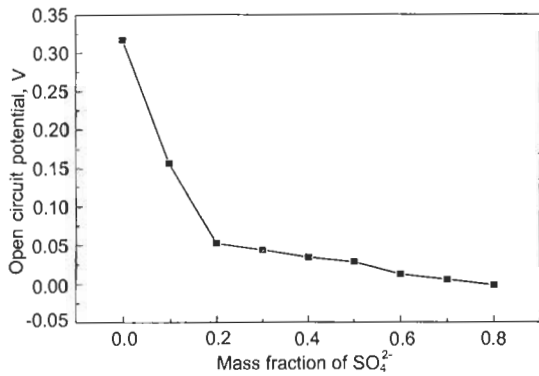


图 3 在 36 °C 的 0.5% Cl^- 溶液中, 316 不锈钢开路电位大小与 SO_4^{2-} 浓度的关系

Fig.3 Curve of open circuit potential vs SO_4^{2-} concentration in 0.5% Cl^- solution for 316 stainless steel at 36 °C

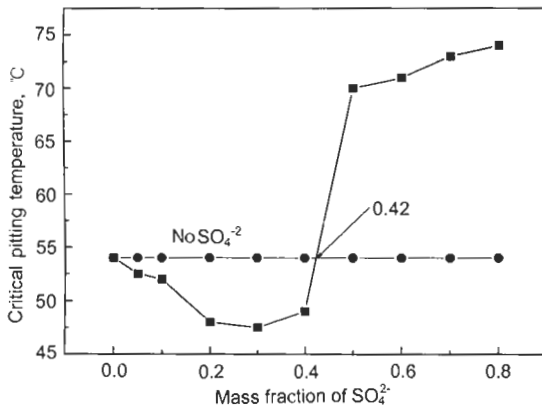


图 4 在 36 °C 的 0.5% Cl^- 溶液中, 外加电位为 300 mV SCE 时, 316 不锈钢临界点蚀温度与 SO_4^{2-} 浓度的关系

Fig.4 Curve of critical pitting temperature vs SO_4^{2-} concentration in 0.5% Cl^- solution for 316 stainless steel at an applied potential of 300 mV SCE (for comparison, a curve without SO_4^{2-} also given)

度小于 0.3% 时, 随着 SO_4^{2-} 浓度的增加, 316 不锈钢的临界点蚀温度逐渐降低; 当 SO_4^{2-} 浓度大于 0.3% 时, 随着 SO_4^{2-} 浓度的增加, 316 不锈钢的临界点蚀温度逐渐升高; 当 SO_4^{2-} 浓度小于 0.42% 时, 316 不锈钢的临界点蚀温度低于不存在 SO_4^{2-} 时的临界点蚀温度; 当 SO_4^{2-}

浓度大于 0.42% 时, 316 不锈钢的临界点蚀温度高于不存在 SO_4^{2-} 时的临界点蚀温度。

3 讨论

用离子吸附原理能很好地对上述实验结果进行解释. 在 Cl^- 与 SO_4^{2-} 共存的水溶液中, 离子浓度较高时, Cl^- 与 SO_4^{2-} 在金属材料表面发生竞争吸附 [7], 通常 SO_4^{2-} 比 Cl^- 更容易吸附在金属材料的表面 [12]. Cl^- 与 SO_4^{2-} 在金属材料表面竞争吸附过程是一个动态平衡过程, 在此过程中, 存在离子吸附与脱附现象. 当 Cl^- 与 SO_4^{2-} 吸附在不锈钢表面同一区域时, 由于它们之间的相互排斥作用, 也由于 Cl^- 较轻, 故 Cl^- 脱附前在不锈钢表面发生迁移, 此时就有可能引发 Cl^- 的局部集中. 由此提出图 5 所示的吸附模型. 当不存在 SO_4^{2-} 时, 如图 5a 所示, Cl^- 均匀吸附在不锈钢表面; 当 SO_4^{2-} 浓度较低 (0.3%) 时, 如图 5b 所示, 不锈钢表面吸附离子浓度增加, 但是 Cl^- 有效浓度降低, 同时由于 SO_4^{2-} 的竞争吸附导致瞬时 Cl^- 局部集中; 当 SO_4^{2-} 浓度较高 (0.8%) 时, 如图 5c 所示, 不锈钢表面主要吸附离子为 SO_4^{2-} , 只存在少数的 Cl^- , 不发生 Cl^- 局部集中现象。

3.1 SO_4^{2-} 浓度对 316 不锈钢开路电位和钝化电流的影响

图 2 表明 SO_4^{2-} 浓度对 316 不锈钢的钝化电流有非常明显的影响. 在 SO_4^{2-} 浓度小于 0.2% 时, 随着 SO_4^{2-} 浓度的增加钝化电流迅速增加; 当 SO_4^{2-} 浓度大于 0.2% 时, 随着 SO_4^{2-} 浓度的继续增加, 钝化电流没有明显的变化. 同时, 图 3 表明 SO_4^{2-} 浓度对 316 不锈钢的开路电位有相似的影响。

SO_4^{2-} 的引入会改变 Cl^- 在不锈钢电极表面吸附能力, 增大溶液中的离子浓度, 降低溶液中 O_2 的浓度 [12]. 由于在实验前通入 N_2 除去溶液中的 O_2 , 故 O_2 浓度的变化可以不考虑。

当 SO_4^{2-} 浓度较低时, 随着 SO_4^{2-} 浓度的增加, 不锈钢表面吸附离子浓度增加, 不锈钢的全面腐蚀速率增加, 同时开路电位降低. 但是随着 SO_4^{2-} 浓度的继续增加, 不锈钢表面吸附离子达到逐渐达到饱和. SO_4^{2-} 浓度的继续增加, 不锈钢表面吸附离子浓度变化不大, 但是溶液

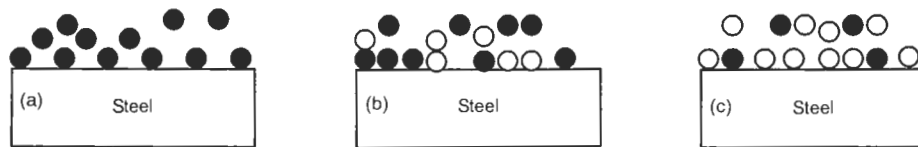


图 5 不同 SO_4^{2-} 浓度的 0.5% Cl^- 溶液中, 2 种离子在 316 不锈钢表面的吸附示意图

Fig.5 Schematics of ion adsorption on the surface of 316 stainless steel in 0.5% Cl^- solution with SO_4^{2-} concentration of 0 (a) 0.3% (b) and 0.8% (c)
(● — Cl^- , ○ — SO_4^{2-})

离子浓度增加,因此不锈钢的全局腐蚀增加,开路电位降低,但是变化速率变缓.图2,3表明,在此环境下,当 SO_4^{2-} 浓度为0.2%时,不锈钢表面吸附离子达到饱和.

3.2 浓度对316不锈钢临界点蚀温度的影响

一般认为点蚀的诱发动力学过程分为三步: Cl^- 的吸附,吸附的 Cl^- 与膜中金属阳离子形成氯化物,该氯化物快速溶解.如果存在的阴离子能够影响上述过程,就能影响点蚀的发生.

图4表明 SO_4^{2-} 对316不锈钢的点蚀发生存在加速与抑制两种作用. SO_4^{2-} 浓度低于0.42%时,316不锈钢的临界点蚀温度比不存在 SO_4^{2-} 时的低; SO_4^{2-} 浓度高于0.42%时,316不锈钢的临界点蚀温度比不存在 SO_4^{2-} 时的高.对此实验结果,认为是 SO_4^{2-} 影响了 Cl^- 在不锈钢表面的吸附,用图5吸附模型能很好的解释.

不存在 SO_4^{2-} 时, Cl^- 均匀地吸附在不锈钢表面,如图5a所示. SO_4^{2-} 浓度较低时,不锈钢表面 Cl^- 是主要吸附离子,由于 Cl^- 与 SO_4^{2-} 竞争吸附, Cl^- 在不锈钢表面出现局部集中,引起此处 Cl^- 浓度增加,如图5b所示,此时不锈钢的临界点蚀温度降低.实验结果表明, SO_4^{2-} 浓度为0.3%时, Cl^- 浓度局部增大效果最明显. SO_4^{2-} 浓度较高时,在不锈钢表面 SO_4^{2-} 是主要吸附离子, Cl^- 与 SO_4^{2-} 竞争吸附的过程中, Cl^- 虽然在不锈钢表面迁移,但是由于其浓度太低,结果在不锈钢表面不会引起 Cl^- 浓度过高的局部区域,如图5c所示.此时不锈钢的临界点蚀温度升高.图4结果亦表明,在 SO_4^{2-} 浓度从0.4%上升到0.5%期间,局部集中的 Cl^- 浓度迅速降低,而后随着浓度的继续增加, Cl^- 在不锈钢表面局部区域的浓度没有较大的变化.

此模型中 Cl^- 与 SO_4^{2-} 在不锈钢表面吸附的动力学规律有待进一步研究.

4 结论

(1)在含有 SO_4^{2-} 的0.5% Cl^- 溶液中, SO_4^{2-} 浓度对316不锈钢钝化电流密度和开路电位具有明显的影响.随着 SO_4^{2-} 浓度的增加,316不锈钢钝化电流密度增加,开路电位降低,二者具有相似的变化趋势.

(2)不同浓度 SO_4^{2-} 对316不锈钢的临界点蚀温度有不同的作用效果.当 SO_4^{2-} 浓度为0.3%时,不锈钢的临界点蚀温度降到最低;当 SO_4^{2-} 浓度低于0.42%时,不锈钢的临界点蚀温度比不存在 SO_4^{2-} 时的临界点蚀温度低;当 SO_4^{2-} 浓度高于0.42%时,不锈钢的临界点蚀温度比不存在 SO_4^{2-} 时的临界点蚀温度高.

参考文献

- [1] Garfias-Mesias L F, Sykes J M. *Corros Sci*, 1999; 41: 959
- [2] Burstein G T, Pistorius P C, Mattin S P. *Corros Sci*, 1993; 35: 57
- [3] Abd E I, Meguid E A, Mahmoud N A, Gouda V K. *Br Corros J*, 1998; 33: 42
- [4] Li M C, Zeng C L, Lin H C, Cao C N. *Acta Metall Sin*, 2002; 36: 1287
(李谋成,曾潮流,林海潮,曹楚南.金属学报,2002;36:1287)
- [5] Liu G Q, Zhu Z Y, Ke W. *Acta Metall Sin*, 2001; 37: 272
(刘国强,朱自勇,柯伟.金属学报,2001;37:272)
- [6] Sherbini E E, Rehim S S. *Corros Sci*, 2000; 42: 785
- [7] Lee W J, Pyun S I. *Electrochim Acta*, 2000; 45: 1901
- [8] Pyun S-I, Park J-J. *J Solid State Electrochem*, 2004; 8: 296
- [9] Ernst P, Newman R C. *Corros Sci*, 2002; 44: 943
- [10] Anderko A, Sridhar N, Dunn D S. *Corros Sci*, 2004; 46: 1583
- [11] Burstein G T, Moloney J J. *Electrochem Commun*, 2004; 6: 1037
- [12] Wu J W, Li X G, Du C W, Wang S, Song Y Q. *J Mater Sci Technol*, 2005; 21: 28