

铁素体不锈钢在盐酸溶液中的腐蚀过程

解琼, 史培阳, 姜茂发

(东北大学 多金属共生矿生态冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 利用电化学工作站, 结合微观腐蚀形貌分析, 研究了铁素体不锈钢在盐酸溶液中的腐蚀过程. 结果表明: 铁素体不锈钢在盐酸溶液中的腐蚀过程分为3个阶段: 表面钝化膜的穿透、腐蚀产物膜的增厚以及阴阳极反应平衡. 不锈钢在表面钝化膜的穿透和腐蚀产物膜的增厚阶段仅发生均匀腐蚀, 而在反应平衡阶段不锈钢表面出现大量的晶间腐蚀和少量的点蚀. 当盐酸质量分数大于10%时, 铁素体不锈钢在盐酸溶液中的极化曲线钝化区完全消失, 其腐蚀过程主要受阳极控制. 随着盐酸质量分数的增大, 溶液电阻 R_s 和电极反应的电荷转移电阻 R_t 均逐渐减小, 同时腐蚀电极表面双电层结构中的充放电能力不发生改变.

关 键 词: 铁素体不锈钢; 盐酸酸洗; 电化学腐蚀; 极化曲线; 阻抗图谱

中图分类号: TG 174.3

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)01-0038-05

Corrosion Process of Ferritic Stainless Steel in Hydrochloric Acid Solution

XIE Qiong, SHI Pei-yang, JIANG Mao-fa

(Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Ores, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: XIE Qiong, E-mail: xieqiong_007_student@sina.com)

Abstract: The corrosion process of ferritic stainless steel in hydrochloric acid solution was researched by electrochemical workstation and microstructure analysis. The results showed that the corrosion process of ferritic stainless steel in hydrochloric acid solution includes three periods: penetrating of ions into the passive film, thickening of corrosion production film and equilibrium of polarizing reactions. Uniform corrosion is the only way found in the periods of penetrating the passive film and thickening of corrosion production film, while abundant intercrystalline corrosion and a few pitting corrosions appear in the period of equilibrium of polarizing reactions. When the hydrochloric acid is above 10%, the corrosion process is completely controlled by the anodic reactions and the passive zone totally disappeared. Both the solution resistance R_s and the charge-transfer resistance R_t decrease with the increase of the concentration of hydrochloric acid, meanwhile the capacities of charging and discharging of the electric double layer in the surface of the stainless steel anode do not change obviously.

Key words: ferritic stainless steel; hydrochloric acid pickling; electrochemical corrosion; polarization curve; EIS (electrochemical impedance spectroscopy)

近年来,铁素体不锈钢因具有良好的使用性能和明显的价格优势,在我国得到迅猛发展^[1]. 铁素体不锈钢在轧制及热处理过程中,表面会形成致密的氧化层和贫铬层^[2],氧化层和贫铬层的快速完全去除,对于改善不锈钢产品的表面质量和耐蚀性均具有重要意义.

目前,不锈钢表面氧化层主要通过 $\text{HNO}_3 +$

HF 混酸酸洗工艺去除,该工艺具有清洗速度较快、效率较高,板面可形成稳定的钝化膜,工艺成熟稳定且易于控制等特点.但是,该工艺对不锈钢表面贫铬层的去除能力较弱^[3-5],同时,还存在着严重的 NO_x 污染问题^[6]. 基于以上原因,亟待研究开发一种新的不锈钢酸洗工艺,以解决不锈钢混酸酸洗工艺面临的上述问题.

盐酸酸洗工艺具有酸洗速度快、流程短和无污染等优点,已广泛应用于普通的碳钢生产^[7-8]. 由于 Cl^- 易造成不锈钢点蚀,使盐酸酸洗工艺在不锈钢生产中的应用受到极大限制^[9]. 本文的研究目标为充分发挥盐酸酸洗工艺的优势,并有效控制 Cl^- 的点蚀发生,将盐酸酸洗工艺应用于铁素体不锈钢的工业生产.

关于铁素体不锈钢盐酸酸洗工艺的研究工作极少. 本文通过模拟酸洗实验,利用扫描电镜 (SEM)、极化曲线、阻抗图谱等方法,系统研究铁素体不锈钢在盐酸溶液中的腐蚀过程,该研究工作对于铁素体不锈钢盐酸酸洗工艺的设计开发具有理论指导意义.

1 实验方法

1.1 原料条件

热轧不锈钢板 (430 型,厚度约为 3 mm) 由国内某钢铁公司提供. 该不锈钢的化学成分 (质量分数,%) 为 $\text{C} \leq 0.12$, $\text{Si} \leq 0.75$, $\text{Mn} \leq 1.00$, $\text{P} \leq 0.040$, $\text{S} \leq 0.030$, $\text{Cr} 16.00 \sim 18.00$.

经热轧后的铁素体不锈钢首先经过线切割加工成为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的试样. 腐蚀试样采用环氧树脂封装,电化学测试试样先焊接导线后封装,而后依次经过 80#, 220#, 600#, 1 000# 和 2 000# SiC 砂纸打磨、抛光、经无水乙醇超声清洗,并烘干后保存.

实验用盐酸溶液采用去离子水和分析纯盐酸配制而成.

1.2 腐蚀实验

铁素体不锈钢的腐蚀实验在恒温水浴锅内进行,如图 1 所示.

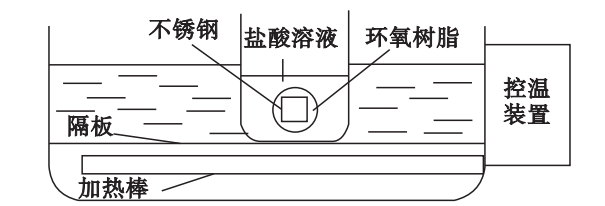


图 1 腐蚀实验装置图
Fig. 1 Apparatus of corrosion experiment

实验时将有效工作面积为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的不锈钢试样置于盐酸溶液中,开始计时. 达到预定时间后将试样取出,自来水冲洗,并用软刷小心地将不锈钢表面的腐蚀产物去除,避免对腐蚀后的不锈钢表面造成任何的损坏,最后用去离子水冲洗并烘干.

1.3 表征与测试

腐蚀浸泡实验结束后,对不同盐酸浓度和浸泡时间铁素体不锈钢表面腐蚀效果进行分析,利用扫描电子显微镜 (SEM) 对试样表面形貌进行观察,并利用 X 射线能谱 (EDX) 分析对腐蚀产生原因进行判断.

不锈钢的极化曲线和交流阻抗图谱测试均在一预先设定的三电极电解池体系中进行. 腐蚀电位测试在双电极体系中进行,由不锈钢工作电极和 Ag/AgCl 参比电极组成. 电化学测试均通过瑞士万通公司的 Autolab 电化学工作站进行. 极化曲线测试时,首先由系统寻找开路电位,然后在此电位 -0.5 V 至 $+1\text{ V}$ 范围内进行电位扫描,获得电位和电流密度关系,即极化曲线图. 交流阻抗图谱测试待开路电位稳定后,在振幅为 5 mV 正弦波,频率范围为 $10^{-2} \sim 10^6\text{ Hz}$ 条件下测试. 扫描结束后应用电化学工作站自带的 NOVA 分析软件对阻抗图谱进行等效电路拟合以及相应参数的分析.

不锈钢的腐蚀电位的测试从电极浸没至电解液中开始计时,并实时记录电位随时间的变化. 本文中电位的表征均相对于饱和甘汞电极 (SCE).

2 实验结果与讨论

2.1 腐蚀电位随时间的变化

图 2 为铁素体不锈钢在不同浓度盐酸条件下的腐蚀电位随时间变化曲线. 由图可见,在盐酸质量分数为 1% 条件下,腐蚀电位在 67 s 时下降到最低,其值为 -540 mV ,随着时间延长至 153 s 时,腐蚀电位开始缓慢上升,当时间达到 400 s 后,腐蚀电位升至 -530 mV ,仍呈现缓慢增大趋势.

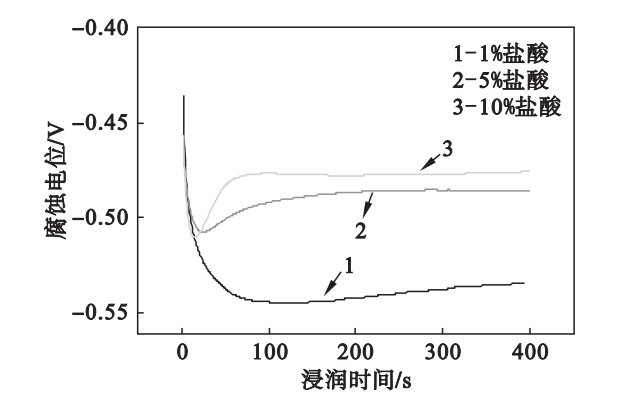


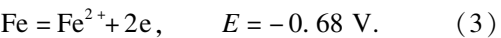
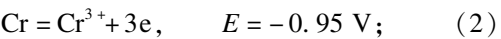
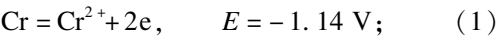
图 2 不同浓度盐酸溶液中腐蚀电位随时间变化曲线
Fig. 2 Corrosion potentials vs. immersion time of ferritic stainless steel in HCl electrolytes at different concentration

在盐酸质量分数为 5% 条件下,腐蚀电位在

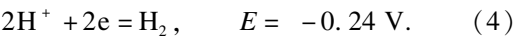
16 s 时下降到最低值 -505 mV , 当 127 s 时腐蚀电位上升至 -487 mV , 然后随着时间的延长, 腐蚀电位稳定在 -486 mV 左右.

当盐酸质量分数进一步提高至 10% 时, 不锈钢腐蚀电位的变化趋势与 5% 盐酸溶液中相似, 先下降后上升, 最后保持稳定; 且盐酸浓度越高, 腐蚀电位下降到最低值和上升到较高值所需时间越短, 最后稳定时的腐蚀电位也越高.

不锈钢试样在盐酸溶液中可能发生的阳极反应及其对应的标准电位为



可能发生的阴极反应及其对应的标准电位为



随着盐酸质量分数升高, 阴极析氢反应的速度加快, 电流密度增大, 故腐蚀电位向析氢平衡电位靠近, 呈现正移趋势.

腐蚀电位随时间的降低过程是电解质溶液穿过不锈钢表面钝化膜向不锈钢基体扩散的过程. 由于溶液中 Cl^- 具有很强的穿透能力, 随着盐酸质量分数的提高, 腐蚀电位下降到最低值所需时间越短.

随着不锈钢阳极溶解反应的进行, 金属阳离子的扩散速度小于电子的迁移速度, 使不锈钢表

面溶出的金属阳离子在不锈钢表面富集, 形成产物膜, 金属阳离子的扩散成为限制性环节, 并在膜内外形成浓差电池, 所以在这种浓差极化的作用下, 造成了铁素体不锈钢在盐酸溶液中的腐蚀电位呈上升趋势.

随着析氢反应的进行, 产物膜发展到一定厚度, 电子的迁移速度受到限制, 同时溶液中 H^+ 不断消耗, 阴极得电子的能力逐渐降低, 此时阳极金属离子的扩散速度和阴极得电子的速度基本保持一致, 最终导致铁素体不锈钢在盐酸溶液中的腐蚀电位保持稳定.

2.2 表面微观形貌分析

根据图 2 腐蚀电位随时间变化曲线, 铁素体不锈钢在盐酸溶液中的腐蚀过程可分为 3 个阶段, 即: 腐蚀电位快速下降阶段、上升阶段和持平阶段, 分别对应不锈钢表面钝化膜的穿透、腐蚀产物膜的增厚和阴阳极反应平衡阶段, 在这 3 个阶段中铁素体不锈钢的腐蚀特性各不相同.

图 3 为不锈钢试样在腐蚀电位最低阶段的 SEM 图片. 由图 3 所示, 该过程不锈钢表面几乎不发生局部腐蚀, 只出现了数量极少的点蚀孔.

图 4 为不锈钢试样在腐蚀电位上升阶段的 SEM 图. 由图 4 可知, 该过程中不锈钢仅发生均匀腐蚀, 几乎没有点蚀、晶间腐蚀等局部腐蚀.

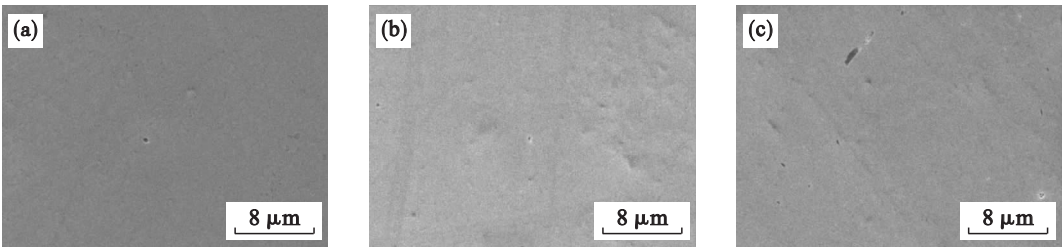


图 3 铁素体不锈钢在腐蚀电位最低值的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of ferritic stainless steel immersed in HCl electrolytes at the end of the potential descending period (a)—1% HCl, 153 s; (b)—5% HCl, 16 s; (c)—10% HCl, 13 s.

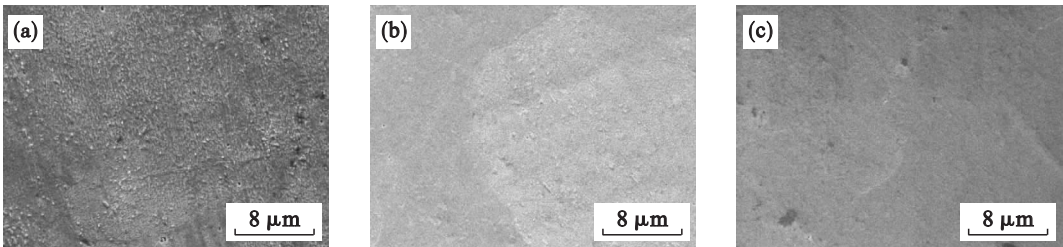


图 4 铁素体不锈钢在腐蚀电位上升阶段的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of ferritic stainless steel immersed in HCl electrolytes with different concentration at potential rising period

(a)—1% HCl, 400 s; (b)—5% HCl, 127 s; (c)—10% HCl, 67 s.

图 5 为不锈钢试样在腐蚀电位持平阶段的 SEM 图片. 由图 5 可知, 该过程中不锈钢在发生

均匀腐蚀的同时,出现大量的晶间腐蚀和少量的点蚀;并且随着盐酸质量分数的增加,晶间腐蚀的程度明显加深.

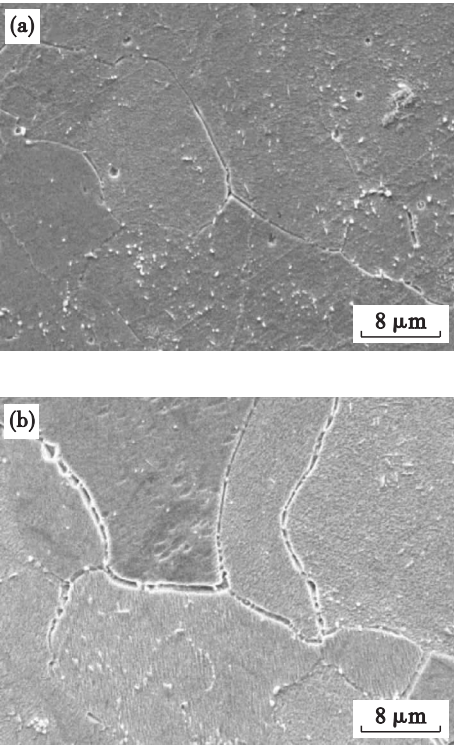


图 5 铁素体不锈钢在腐蚀电位持平阶段的 SEM 图
Fig. 5 SEM images of ferritic stainless steel immersed in HCl electrolytes with different concentration at the state of steady potential period
(a)—5% HCl,400 s; (b)—10% HCl,400 s.

2.3 极化曲线分析

图 6 为铁素体不锈钢在盐酸溶液中的极化曲线. 由图可见,随着盐酸质量分数的升高,阴极电流密度和阳极电流密度逐渐增大. 说明盐酸质量分数的提高,加快了铁素体不锈钢的腐蚀速度. 此外,在不同盐酸质量分数条件下,阴极极化曲线的形状基本相似,说明阴极反应均是析氢反应,没有

发生转变. 但随着盐酸质量分数的升高,阳极极化曲线的形状发生了较大的变化,说明铁素体不锈钢阳极在盐酸溶液中的腐蚀状态发生了转变.

当盐酸质量分数为 1% 时,极化曲线上存在一明显的钝化区,电位范围为 $-194 \sim -114 \text{ mV}$,电流密度达到最低值,说明铁素体不锈钢在 1% 盐酸溶液中存在钝化的可能,但维钝电流的电位范围较小,说明这一钝化并不稳定.

当盐酸质量分数为 5% 时,极化曲线上仅有一个微弱的电流密度减小趋势;当盐酸质量分数进一步提高到 10% 时,减小趋势完全消失. 说明随着溶液中的 Cl^- 浓度增大,在铁素体不锈钢表面已无法实现钝化.

利用塔菲尔外延法,得到铁素体不锈钢在盐酸溶液中的腐蚀极化动力学参数,盐酸质量分数由 1% 增加到 10% ,自腐蚀电位由 -0.538 V 变化至 -0.476 V ,呈稳定的上升趋势,自腐蚀电流密度由 $0.66 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提高至 $2.54 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 说明随着盐酸质量分数的增大,不锈钢在盐酸溶液中的腐蚀速度加快.

在此盐酸溶液体系下,阳极 Tafel 斜率大于阴极 Tafel 斜率,说明不锈钢表面的电极反应主要受阳极控制^[10]. 随着盐酸质量分数的增加,阴极 Tafel 斜率和阳极 Tafel 斜率比值减小,说明电极表面的电化学反应受阳极控制程度减小. 随着盐酸质量分数增加,自腐蚀电流密度增大,而极化电阻随之降低,这说明随着溶液中 H^+ 和 Cl^- 浓度的增加,溶液的去极化作用在不断地增强,不锈钢的腐蚀速度不断加快.

2.4 阻抗图谱分析

图 7 为铁素体不锈钢在盐酸溶液中的阻抗图谱. 从图 7a 中可以看出,在不同质量分数盐酸中铁素体不锈钢的阻抗图谱在高频段均为一容抗弧,在低频段容抗弧出现明显的收缩现象,与之相对应的 Bode 图中可以看出,在低频处的相位角都大于零,所以在低频处出现的收缩不是通常意义的感抗弧,是容抗弧在一定程度上具有电感性质的收缩. 由于电极表面进行着直接的酸性溶解,高频的容抗弧象征着由电极表面与溶液间双电层的充放电弛豫过程引起的,低频处容抗弧的收缩可能是由电极表面吸附氢的弛豫过程所引起的. 随着盐酸质量分数的增加,容抗弧半径均减小,离子迁移速率加快,从而与电极表面接触的机率加大,造成反应速率增加.

借助 AutoLab 电化学工作站的 NOVA 软件对上述 Nyquist 图进行拟合,得到相应的等效电

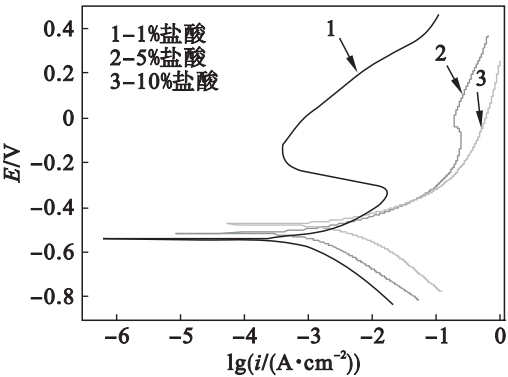


图 6 铁素体不锈钢在不同质量分数盐酸溶液中的极化曲线
Fig. 6 Polarization curves of ferritic stainless steel in HCl electrolytes at different concentration

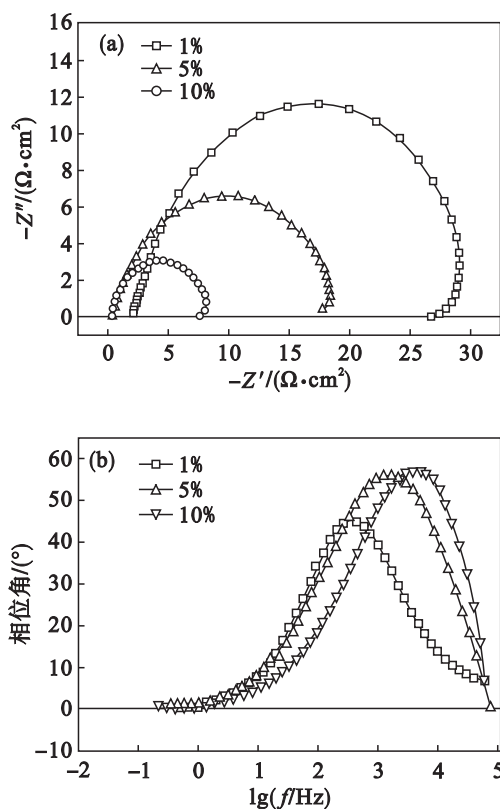


图 7 铁素体不锈钢在不同浓度盐酸溶液中的阻抗图谱
Fig. 7 EIS of ferritic stainless steel in electrolytes containing various hydrochloric acid concentrations

(a)—Nyquist 图; (b)—Bode 图.

路与电化学参数. 随着溶液中盐酸质量分数的增加, 体系反应的电荷转移电阻 R_t 值和溶液电阻 R_s 逐渐降低, 这说明随着盐酸质量分数的增加, 溶液中的离子传输能力更强, 增加了溶液的电导率, 溶液电阻减小; 同时由于 Cl^- 的作用, 对不锈钢的穿透能力更强, 电极表面的阳极腐蚀更容易发生, 电荷转移电阻减小. 同时用于表征腐蚀反应界面的电容 C 发生偏离时的物理量, 长相位角元件 CPE 值较稳定, 即在铁素体不锈钢和单一盐酸体系中, 界面形成的双电层结构中的充放电能力未发生改变, 腐蚀受阳极极化控制.

3 结 论

1) 铁素体不锈钢在盐酸溶液中的腐蚀过程分为 3 个阶段: 表面钝化膜的穿透、腐蚀产物膜的增厚以及阴阳极反应平衡阶段. 不锈钢在表面钝化膜的穿透和腐蚀产物膜的增厚阶段仅发生均匀腐蚀, 而在反应平衡阶段不锈钢表面出现大量的晶间腐蚀和少量的点蚀.

2) 当盐酸质量分数大于 10% 时, 铁素体不锈钢在盐酸溶液中的钝化区完全消失, 其腐蚀过

程主要受阳极控制. 随着盐酸质量分数的增大, 溶液电阻 R_s 和电极反应的电荷转移电阻 R_t 均逐渐减小, 同时腐蚀电极表面双电层结构中的充放电能力不发生改变.

参考文献:

- [1] 魏欣, 董俊华, 佟健, 等. 温度对 Cr26Mol 超纯高铬铁素体不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中耐点蚀性能的影响[J]. 金属学报, 2012, 48(4): 502–507.
(Wei Xin, Dong Jun-hua, Tong Jian, et al. Influence of temperature on pitting corrosion resistance of Cr26Mol ultra pure high chromium ferrite stainless steel in 3.5% NaCl solution[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2012, 48(4): 502–507.)
- [2] Donik C, Kocijan A, Mandrino D. Initial oxidation of duplex stainless steel[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(15): 7056–7061.
- [3] 窦坦明, 金晓宏. 不锈钢带材退火酸洗技术及应用[J]. 冶金丛刊, 2006, 164(4): 18–20.
(Dou Tan-ming, Jin Xiao-hong. Technology & application for stainless strip annealing & pickling [J]. *Metallurgical Collections*, 2006, 164(4): 18–20.)
- [4] Viguie B. Solution for pickling stainless steel, useful particularly for aircraft components, comprises nitric acid and ammonium bifluoride: France, FR2883575 – A1 [P]. 2006–09–29.
- [5] 肖鑫, 钟萍. 不锈钢常温快速酸洗工艺[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(1): 55–66.
(Xiao Xin, Zhong Ping. Rapid pickling for stainless steel at room temperature [J]. *Electroplating & Finishing*, 2005, 24(1): 55–66.)
- [6] Ponto L, Datta M, Landolt D. Electropolishing of iron-chromium alloys in phosphoric acid-sulphuric acid electrolytes[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1987, 30: 265–276.
- [7] Ashassi-Sorkhabi H, Seifzadeh D, Hosseini M G. EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1 M HCl solution[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(12): 3363–3370.
- [8] Shukla S K, Quraishi M A. Cefotaxime sodium; a new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(5): 1007–1011.
- [9] 余存焯. PTA 装置不锈钢点腐蚀综述[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2009, 26(6): 1–7.
(Yu Cun-ye. A review of pitting corrosion in PTA stainless steel apparatus [J]. *Corrosion & Protection in Petrochemical Industry*, 2009, 26(6): 1–7.)
- [10] 贾志军, 张新, 杜翠薇. CO_2 饱和的 0.5 mol/L NaCl 溶液中温度对 3Cr 低合金钢腐蚀行为的影响[J]. 材料保护, 2012, 45(3): 24–26.
(Jia Zhi-jun, Zhang Xin, Du Cui-wei. The influence of temperature to corrosion behavior of 3Cr low alloy steel in 0.5 mol/L NaCl solution with saturated CO_2 [J]. *Materials Protection*, 2012, 45(3): 24–26.)