

DOI : 10.3901/JME.2015.04.058

不同敏化温度和冷凝液成分对 430 铁素体不锈钢 电化学腐蚀行为影响*

郝文魁¹ 刘智勇¹ 黄天杰² 郭 静¹ 杜翠薇¹ 李晓刚¹

(1. 北京科技大学腐蚀与防护中心 北京 100083 ;

2. 吉林油田公司采油工艺研究院 松原 138000)

摘要 : 利用电化学测量技术, 研究不同温度敏化后的 430 铁素体钢在模拟汽车冷凝液环境中的电化学行为及汽车冷凝液成分变化对 430 铁素体不锈钢电化学行为的影响。结果表明, 850 ~ 1 150 的敏化温度范围内, 430 铁素体不锈钢随着敏化温度的升高, 晶粒度逐渐增大, 在模拟汽车冷凝液环境中, 零电流电位和电荷转移电阻逐渐降低, 耐蚀性下降; 430 铁素体不锈钢在 Cl⁻分别与 SO₄²⁻或 SO₃²⁻共存的条件下, 比在 Cl⁻与 CO₃²⁻共存环境中更容易发生腐蚀, 腐蚀速度更高; Cl⁻存在的溶液中, SO₃²⁻具有较大的加速腐蚀作用, 且随着 SO₃²⁻浓度的增加, 维钝电流升高, 腐蚀过程有逐渐加剧的趋势; Cl⁻和 SO₃²⁻共存溶液中, CO₃²⁻在一定程度上抑制了 430 铁素体不锈钢腐蚀过程的进行, 降低了腐蚀速度, SO₄²⁻加速了腐蚀过程的发生, 提高了腐蚀速度。

关键词 : 铁素体不锈钢 ; 电化学 ; 模拟腐蚀 ; 冷凝液

中图分类号 : TG174

Effects of Sensitized under Different Temperature and Composition of Condensate on Electrochemical Behavior of 430 Ferritic Stainless Steel

HAO Wenkui¹ LIU Zhiyong¹ HUANG Tianjie² GUO Jing¹ DU Cuiwei¹ LI Xiaogang¹

(1. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083;

2. Oil Production Technology Institute, Jilin Oil Field Company, Songyuan 138000)

Abstract : Electrochemical behavior of the 430 ferritic stainless steel (FSS), sensitized under different temperature, and the effect of composition of condensate on the electrochemical behavior are investigated in simulated automotive condensate environment. Results show that the 430 FSS sensitized under temperature within range of 850 to 1 150 is characterized by increasing grain size along with sensitization temperature, and both the corrosion potential and the charge transfer resistance of it decreases in the simulated solution, in solution containing Cl⁻ ion, the existence of SO₄²⁻ or SO₃²⁻ is found to be able to accelerate corrosion processes of 430 FSS other than that of CO₃²⁻. In solution with Cl⁻, SO₃²⁻ plays an important role in accelerating the occurrence of corrosion, which results in the increase of passive current density and the corrosion rate with the increase of concentration of SO₃²⁻. In addition, the solution contains both Cl⁻ and SO₃²⁻, CO₃²⁻ inhibites the corrosion process of the ferritic stainless steel to reduce the corrosion rate, while SO₄²⁻ increases the corrosion rate.

Key words : ferritic stainless steel ; electrochemical ; simulate the corrosion ; condensate

0 前言

铁素体不锈钢具有优良的性能、节镍和低廉等

特点, 已经成为汽车排气系统消声器的首选材料之一^[1-2]。但汽车排气系统消声器在工作过程中极易使带有腐蚀性介质的水凝结, 长期服役过程中冷凝水可浓缩成具有强腐蚀性的溶液, 使铁素体不锈钢尤其是焊接区域发生腐蚀问题, 严重减损部件寿命^[3-4]。

目前对铁素体不锈钢腐蚀问题的研究主要是

* 国家科技基础性工作专项(2012FY113000)、国家自然科学基金(50901041)和国家科技支撑计划(2011BAK06B01-01)资助项目。
20140307 收到初稿, 20140911 收到修改稿

铁素体本身的成分改进对耐腐蚀性能影响。JEONG等^[5-7]研究表明在高Cr元素的基础上添加一定量的Mo或稀土元素,可显著提高钝化膜的稳定性。同时,LEPINGLE等^[8-12]研究结果还表明,冷凝液中阴离子作用不同,某些对不锈钢腐蚀具有抑制作用,而某些虽然能使点蚀电位正移,却加速了点蚀的发展^[13-14]。LOPEZ等^[15]在研究不锈钢腐蚀问题的过程中,添加了NaCl、HCl以及H₂SO₄来研究贫铬区钝化膜的破裂问题,但对阴离子对铁素体不锈钢的腐蚀过程的影响,尤其在汽车排气系统的消声器环境中,尚缺乏系统研究。此外,铁素体不锈钢的敏化处理温度仍不明确,通常规定与奥氏体不锈钢的敏化温度接近,为650~700℃;但从热处理理论的角度分析,铁素体不锈钢的敏化处理温度应在925℃以上^[16]。铁素体不锈钢在650℃热处理温度下,Cr在不锈钢内扩散速度很快,碳化物周围的贫铬区会很快被Cr的扩散消除,不易形成贫铬区,因而发生晶间腐蚀的倾向很小;在950℃热处理温度下,大大提高C、N的扩散速度,使之在铁素体中的固溶度很低,因此会有高Cr的C、N化合物沿晶界析出,同时由于此温度下也容易析出σ相,从而也促进了贫铬区的形成,导致大量腐蚀问题的发生;当温度高于1000℃的热影响时,富集在晶界区的C会使该区转化为奥氏体,并在快速冷却过程中使易于腐蚀的Fe₂C₃在γ相和α相之间的界面处沉淀析出,致使腐蚀倾向加剧。上述问题导致了铁素体不锈钢在汽车排气系统冷凝液环境中腐蚀行为复杂性和高敏感性,严重影响了汽车排气系统的寿命和有效性^[16-19]。

本工作通过模拟汽车排气系统冷凝液工作环境,采用动电位极化和交流阻抗法,研究了不同温度敏化后的430铁素体钢在模拟汽车冷凝液中的电化学行为及汽车冷凝液成分变化对430铁素体不锈钢电化学行为的影响,对系统了解铁素体不锈钢在汽车排气系统消声器冷凝液环境中的腐蚀行为有参考作用。

1 试验材料及方法

试验材料为430铁素体不锈钢热轧板,其化学成分如表1所示。对430铁素体不锈钢进行敏化处理,敏化温度分别为850℃、950℃、1050℃、1150℃。保温时间统一为2h,冷却方式为空冷。把试样打磨至2000号后抛光,用10%草酸溶液以及以CuCl₂饱和的HCl-HNO₃溶液侵蚀,用Polyvar MET金相显微镜观察其显微组织。电化学试样为

1cm²正方形试样,焊接导线后用环氧树脂与乙二胺(质量比20:1)密封留出1cm²工作面,将表面用耐水砂纸逐级打磨至1500号砂纸,除油、清洗、脱水后备用。冷凝液成分对铁素体不锈钢电化学行为影响试验的材料为430铁素体不锈钢850℃保温2h后空冷的敏化处理试样。

表1 试验用430铁素体不锈钢的化学成分 %

元素	C	Cr	Mo	Si	Mn	Ni	N
质量分数	0.01	17.3	2.5	0.43	0.41	0.60	0.01

结合430铁素体不锈钢汽车排气系统的实际工作环境和冷凝液的具体成分,冷凝液成分见表2,其腐蚀环境为多腐蚀性介质的环境。根据实际环境特征,各试验采用化学分析纯的NaCl、Na₂CO₃、Na₂SO₃、Na₂SO₄试剂均配制不同浓度的试验溶液,各试验的溶液成分见表3。本试验仅考虑阴离子对材料的耐蚀性能的影响,为排除阳离子的影响因素,试验模拟液中阳离子均为Na⁺。

表2 汽车排气系统冷凝液成分 mg/L

成分	Cl ⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻
质量浓度	50	250	1250	2000	100
成分	NO ₂ ⁻	CH ₃ COO ⁻	HCHO	HCOO ⁻	NH ⁺
质量浓度	20	400	250	100	1934

表3 试验溶液成分 mg/L

试验编号	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
1	50	—	—	1250
2	50	—	250	—
3	50	2000	—	—
4	500	—	—	12500
5	500	—	2500	—
6	500	20000	—	—
7	500	—	250	—
8	500	—	2500	—
9	500	—	5000	—
10	500	—	7500	—
11	50	—	250	1250
12	50	2000	250	—
13	500	—	2500	12500
14	500	20000	2500	—

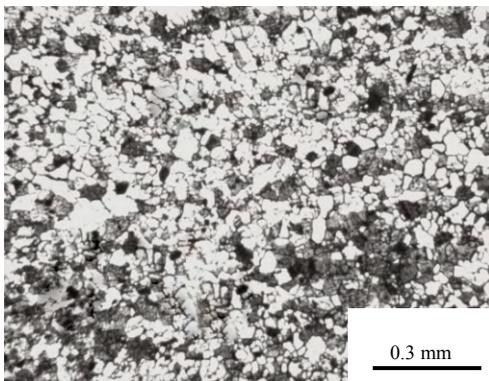
电化学试验在APR多通道电化学工作站上进行,采用三电极体系,不同热处理试样为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,Pt片为对电极^[17]。试验前电极表面除油,连接到电解池内,进行交流阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)和动电位极化曲线测试。交流阻抗谱试验从腐蚀电位开始,振幅约±10mV,频率为0.01~10000Hz,动电位极化曲线扫描速度为0.5mV/s。对测试得到的

阻抗结果采用 Zsimpview2.0 拟合软件进行拟合。

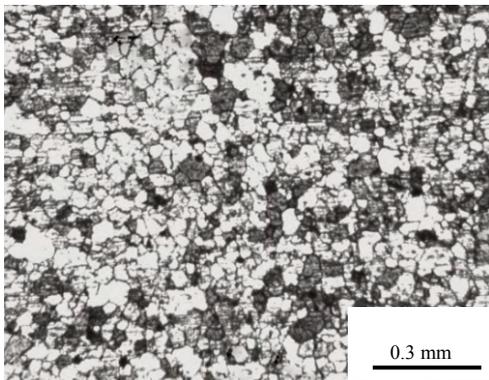
2 试验结果

2.1 敏化温度对铁素体不锈钢显微组织的影响

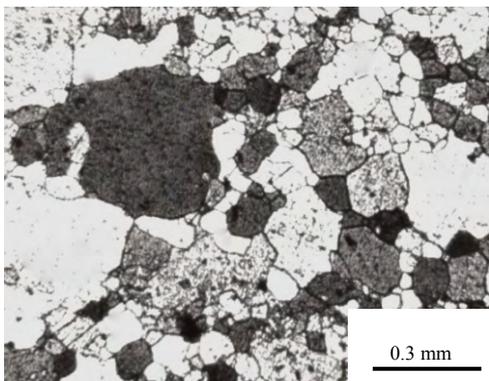
430 铁素体不锈钢分别在 850 、 950 、 1 050 、 1 150 保温 2 h 空冷后的金相组织照片如图 1 所示, 由图 1 可见, 随着敏化温度的升高, 430 铁素体不锈钢的晶粒度逐渐增大, 能观察到少量的析出物, 在 1 050 时晶粒长大非常明显, 组织结构发生变化, 晶粒在高于 1 000 时已经开始出现再结晶过程, 在 1 150 时已经发生再结晶的晶粒异常长大。各材料都未发现明显的夹杂物。



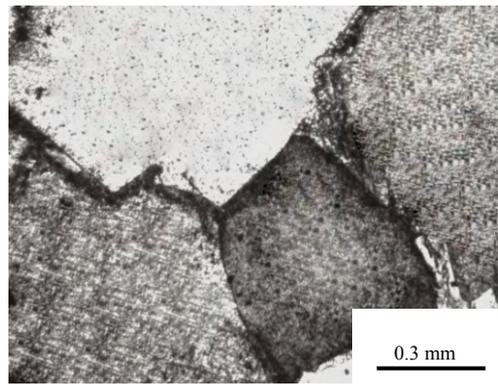
(a) 850



(b) 950



(c) 1 050



(d) 1 150

图 1 不同温度敏化后 430 铁素体不锈钢金相组织

2.2 不同温度敏化后铁素体不锈钢的电化学行为

不同温度敏化后 430 铁素体不锈钢在模拟冷凝液中的动电位极化曲线如图 2 所示, 图 3 为敏化温度与 430 铁素体不锈钢的零电流电位关系曲线。可见, 不同温度敏化后的 430 铁素体不锈钢的极化曲线趋势基本相同。当敏化温度从 850 逐渐增加到 1 150 的过程中, 铁素体不锈钢的零电流电位有逐渐负移的趋势, 从 -550 mV 负移至 -624 mV(图 3), 腐蚀电流密度有增大的趋势(图 4)。这表明, 850 ~ 1 150 温度区间下, 提高铁素体不锈钢的敏化温度, 其在模拟冷凝液中发生电化学反应的倾向和腐蚀速度有增大的趋势。

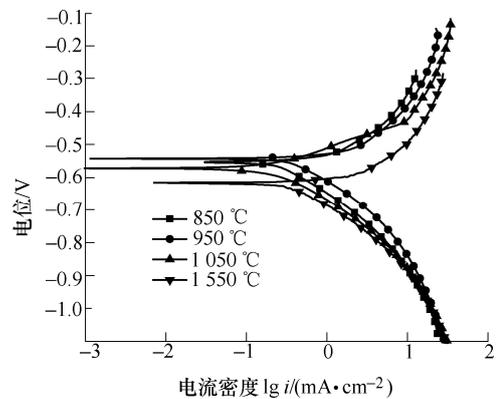


图 2 不同温度敏化后 430 铁素体不锈钢的动电位极化曲线

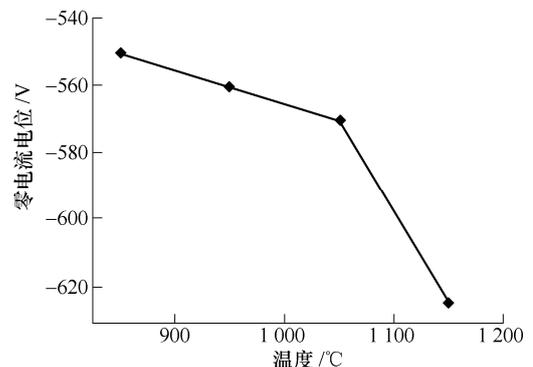


图 3 敏化温度与零电流电位关系

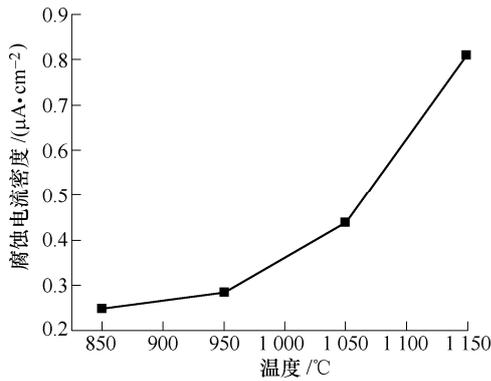


图 4 敏化温度与腐蚀电流密度关系

图 5 为不同温度敏化后 430 铁素体不锈钢在模拟冷凝液中的电化学阻抗 Nyquist 图和 Bode 图。由 Nyquist 图可以看出，不同温度敏化后，430 铁素体不锈钢的 EIS 曲线趋势基本相同，阻抗谱有两个时间常数，由高频和中频下双电层界面电容和传递电阻引起的比较大的容抗弧，以及低频段出现的与腐蚀产物膜相关的小感抗弧组成。随着敏化温度的增加，Nyquist 图表现为阻抗弧半径减小的趋势，说明其耐腐蚀性能逐渐降低。由 Bode 图可以看出，在法拉第阻抗中有感抗的情况下，相位角与频率的

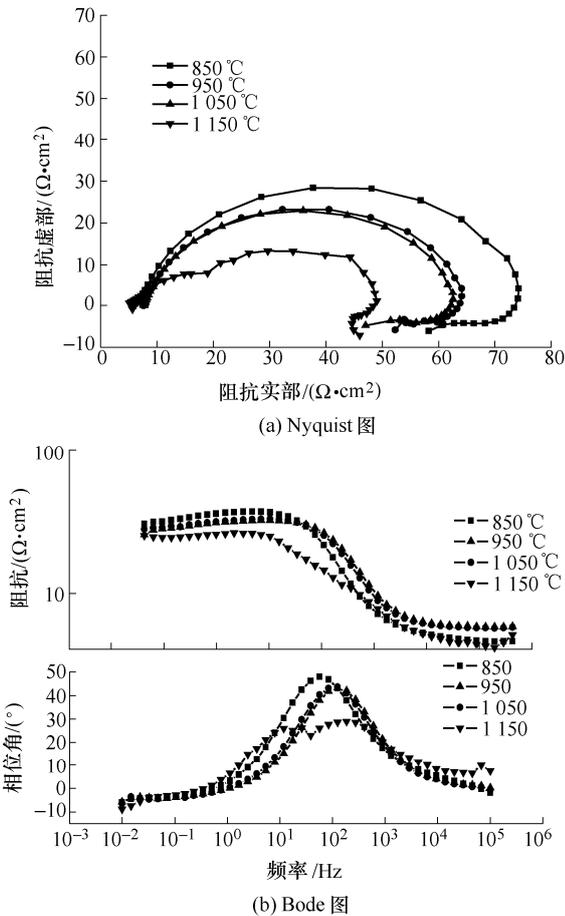


图 5 不同温度敏化后 430 铁素体不锈钢的 Nyquist 图和 Bode 图

曲线出现一个数值为负的谷值和一个数值为正的峰值，谷值出现的频率比峰值出现的频率低，在相位角对频率的曲线中，出现负的谷值是阻抗中有感抗的标志，而正的峰值是由于容抗引起的。以上现象的主要原因是温度升高时，铁素体组织晶粒发生再结晶以及再结晶晶粒的长大(图 1)，碳化析出物的析出与再溶解^[16]，导致随着敏化温度的升高，耐蚀性能变差。

EIS 的等效电路如图 6 所示， R_s 为溶液电阻， Q 为常相位角元件， R_t 为电荷转移电阻， L 为感抗， R_l 为感抗电阻。对阻抗结果进行拟合，数据如表 4 所示，所有参数的误差均在 5% 以内。由表中数据可知，随着敏化温度的提高，电荷转移电阻逐渐减小，430 铁素体不锈钢的耐腐蚀性能逐渐下降，腐蚀更容易发生，在腐蚀发生的阳极溶解过程中，430 不锈钢中的 Fe、Cr 作为阳极发生氧化反应，生成高价离子进入溶液中，导致溶液中的离子浓度增大，电导率增大，从而溶液电阻降低。

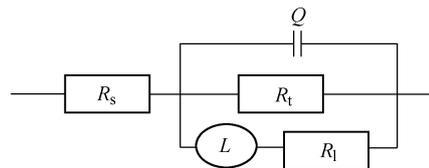


图 6 不同温度敏化后 430 铁素体不锈钢冷凝液中的等效电路图

表 4 不同温度敏化后 430 铁素体不锈钢冷凝液中的电化学参数

温度 /	溶液电阻 / ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	常相位角元 件/(F/cm^2)	感抗电阻 / ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	电荷转移电 阻/($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
850	9.034	0.000 172	66.71	243.7
950	7.808	0.000 172	57.05	231.8
1 050	7.760	0.000 143	54.93	197.7
1 150	5.111	0.002 299	67.40	176.0

2.3 冷凝液成分对铁素体不锈钢电化学行为影响

2.3.1 低浓度冷凝液成分对铁素体不锈钢电化学行为影响

除热处理工艺造成的碳化物析出以及晶粒组织结构变化对 430 铁素体不锈钢的耐蚀性能产生的影响以外，冷凝液的成分对其的影响也不可忽视。图 7 为较低浓度不同离子共存环境中的动电位极化曲线。如图 7 所示，50 mg/L Cl^- 分别与 1 250 mg/L SO_4^{2-} 、250 mg/L SO_3^{2-} 、2 000 mg/L CO_3^{2-} 共存的极化曲线存在一定的差别，零电流电位逐渐升高，发生腐蚀的趋势逐渐降低。三种条件下 430 铁素体不锈钢的阳极都有钝化现象发生，但维钝电流密度差

别较大, Cl^- 与 SO_4^{2-} 共存时维钝电流密度最大, 在此条件下 430 铁素体不锈钢腐蚀速度最快; Cl^- 分别与 SO_3^{2-} 或 CO_3^{2-} 共存时, 维钝电流密度基本相同, 但 Cl^- 与 SO_3^{2-} 共存条件下, 过钝电位较低, 相比点蚀现象更容易发生。而且从溶液的浓度来看, CO_3^{2-} 的浓度最高, 但在 Cl^- 与 CO_3^{2-} 共存条件下, 其腐蚀速度和发生点蚀的可能性最低, 说明在较低浓度时 430 铁素体不锈钢在 Cl^- 分别与 SO_4^{2-} 或 SO_3^{2-} 共存条件下, 比在 Cl^- 与 CO_3^{2-} 共存环境中腐蚀过程更容易发生, 腐蚀速度更高。

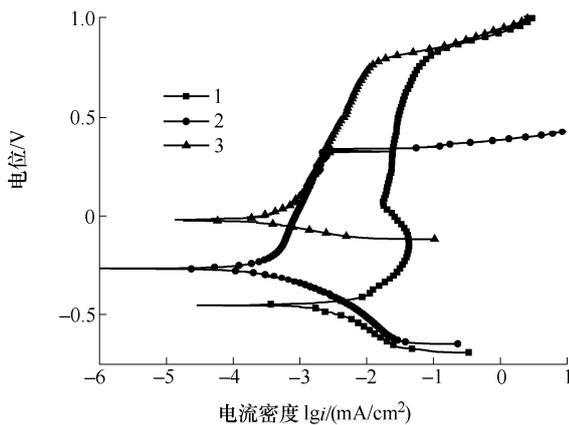


图 7 低浓度溶液中动电位极化曲线

1. 50 mg/L Cl^- +1 250 mg/L SO_4^{2-} 2. 50 mg/L Cl^- +250 mg/L SO_3^{2-}
3. 50 mg/L Cl^- +2 000 mg/L CO_3^{2-}

2.3.2 高浓度冷凝液成分对铁素体不锈钢电化行为影响

图 8 为较高浓度不同离子共存环境中的动电位极化曲线。如图 8 所示, 500 mg/L Cl^- 分别与 12 500 mg/L SO_4^{2-} 、2 500 mg/L SO_3^{2-} 、20 000 mg/L CO_3^{2-} 共存后的极化曲线存在一定的差别, Cl^- 分别与 SO_4^{2-} 或 SO_3^{2-} 共存时零电流电位基本相同, 高于 Cl^- 与 CO_3^{2-} 混合时的零电流电位, 说明 Cl^- 与 CO_3^{2-} 混合时发生腐蚀的趋势较低。三种条件下 430 铁素体不锈钢的阳极都有钝化现象发生, 但维钝电流密度存在较大差别, Cl^- 与 SO_3^{2-} 共存时维钝电流密度最大, 此条件下 430 铁素体不锈钢腐蚀速度最快, Cl^- 与 SO_4^{2-} 共存时次之, Cl^- 与 CO_3^{2-} 共存时维钝电流密度最低, 腐蚀速度最低。说明在此较高浓度时 430 铁素体不锈钢在 Cl^- 分别与 SO_4^{2-} 或 SO_3^{2-} 共存条件下, 比在 Cl^- 与 CO_3^{2-} 共存环境中腐蚀过程更容易发生, 腐蚀速度更高。与图 6 比较可以发现在本试验条件下 SO_3^{2-} 浓度的升高相对于 CO_3^{2-} 或 SO_4^{2-} 浓度的升高, 对 430 铁素体不锈钢的腐蚀过程的促进作用更明显。

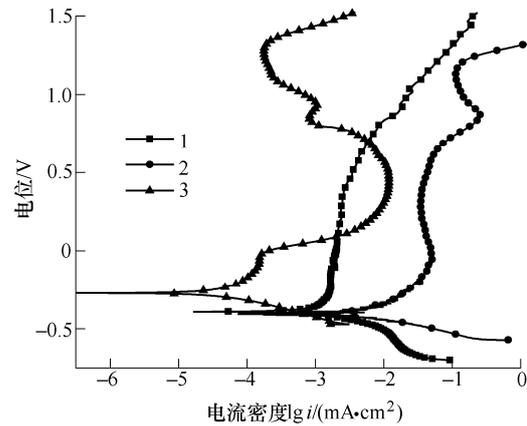


图 8 高浓度溶液中动电位极化曲线

1. 500 mg/L Cl^- +12 500 mg/L SO_4^{2-} 2. 500 mg/L Cl^- +2 500 mg/L SO_3^{2-}
3. 500 mg/L Cl^- +20 000 mg/L CO_3^{2-}

2.3.3 冷凝液中 SO_3^{2-} 浓度对铁素体不锈钢电化行为影响

图 9 为 Cl^- 和不同浓度的 SO_3^{2-} 共存的动电位极化曲线。如图 9 所示, Cl^- 和不同浓度的 SO_3^{2-} 共存极化曲线有明显的差别, 随着 SO_3^{2-} 浓度的增加, 维钝电流密度不断增大, 导致铁素体不锈钢的腐蚀速度逐渐升高, 加速了腐蚀过程的进行。说明在与 Cl^- 共存的环境中, SO_3^{2-} 浓度的升高, 加速了铁素体不锈钢的腐蚀, 尤其是在较高浓度条件下, 加速腐蚀的作用更加明显。

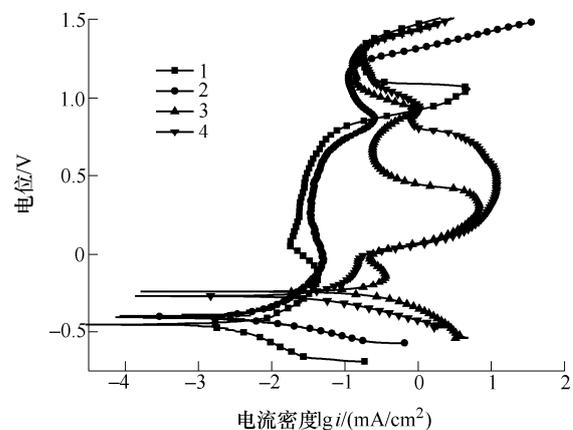


图 9 不同浓度 SO_3^{2-} 条件下的动电位极化曲线

1. 500 mg/L Cl^- +250 mg/L SO_3^{2-} 2. 500 mg/L Cl^- +2 500 mg/L SO_3^{2-}
3. 500 mg/L Cl^- +5 000 mg/L SO_3^{2-} 4. 500 mg/L Cl^- +7 500 mg/L SO_3^{2-}

2.3.4 冷凝液中 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 对铁素体不锈钢电化行为影响

图 10 为较低浓度的 Cl^- 和 SO_3^{2-} 的共存溶液, 分别与 SO_4^{2-} 或 CO_3^{2-} 组合后的动电位极化曲线。如图所示, 50 mg/L Cl^- 和 250 mg/L SO_3^{2-} 共存溶液, 分别与 1 250 mg/L SO_4^{2-} 或 2 000 mg/L CO_3^{2-} 组合后的极化曲线存在较大差异, 加入 CO_3^{2-} 后, 零电流电位明显升高, 维钝电流密度明显变小, 说明在此条件下加入 CO_3^{2-} , 腐蚀趋势减小, 腐蚀速度降低,

抑制了腐蚀过程的进行；加入 SO_4^{2-} 后零电流电位略有减小，维钝电流密度略有增大，但变化并不明显，说明在较低浓度条件下，加入 SO_4^{2-} 对铁素体不锈钢的腐蚀过程影响较小。

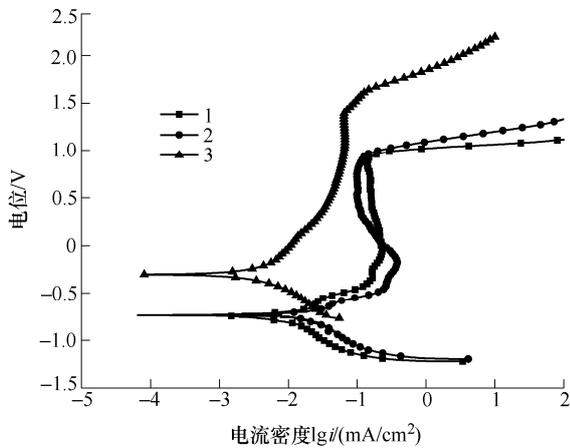


图10 混合低浓度溶液中动电位极化曲线

1. 500 mg/L Cl^- + 250 mg/L SO_3^{2-}

2. 500 mg/L Cl^- + 250 mg/L SO_3^{2-} + 1250 mg/L SO_4^{2-}

3. 500 mg/L Cl^- + 250 mg/L SO_3^{2-} + 2000 mg/L CO_3^{2-}

图11为较高浓度的 Cl^- 和 SO_3^{2-} 的共存溶液，分别与 SO_4^{2-} 或 CO_3^{2-} 组合后的动电位极化曲线。如图11所示，500 mg/L Cl^- 和 2500 mg/L SO_3^{2-} 共存溶液，分别与 12500 mg/L SO_4^{2-} 或 20000 mg/L CO_3^{2-} 组合后的极化曲线存在较大差异，但与较低浓度条件时的极化曲线规律基本相同。加入 CO_3^{2-} 后，零电流电位升高，维钝电流密度变小，说明在此条件下加入 CO_3^{2-} 后，腐蚀趋势减小，腐蚀速度降低，抑制了腐蚀过程的进行；与低浓度时略有不同的是，加入较高浓度的 SO_4^{2-} 后零电流电位明显降低，维钝电流密度明显增大，说明在此较高浓度条件下加入 SO_4^{2-} ，铁素体不锈钢发生腐蚀的趋势加大，腐蚀速度提高，加速了腐蚀过程的进行。

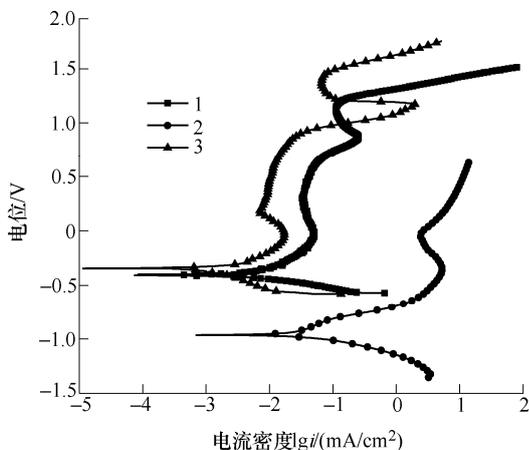


图11 混合低浓度溶液中动电位极化曲线

1. 500 mg/L Cl^- + 2500 mg/L SO_3^{2-}

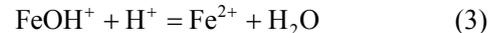
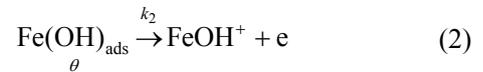
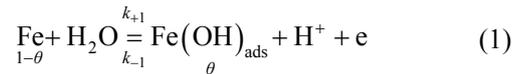
2. 500 mg/L Cl^- + 2500 mg/L SO_3^{2-} + 12500 mg/L SO_4^{2-}

3. 500 mg/L Cl^- + 2500 mg/L SO_3^{2-} + 20000 mg/L CO_3^{2-}

3 分析讨论

3.1 不同温度敏化后铁素体不锈钢的电化学行为分析

由第2.2节的研究结果可知，在850~1150的敏化温度范围内，提高铁素体不锈钢的热处理温度降低了钢在模拟冷凝液中耐蚀性能，提高其发生电化学反应的倾向，使腐蚀更加容易发生。由试验数据分析可得(表4)，经过敏化处理试样的电荷转移电阻随着敏化温度的提高而减小，其原因之一为离子在低温敏化后的不锈钢钝化膜中的扩散最难，钝化膜在此条件下较稳定^[18-19]，因此其钝化膜对试样本身具有较好的保护性，这与极化曲线出现的结果相一致(图2)。在1150℃时，试样的阻抗谱曲线表现为两个容抗弧，主要是由于此种条件下不锈钢中的Cr活性比较高，易生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ，成为主要的阳极反应^[19-20]。而低温敏化后，同时有Fe的溶解这一阳极反应。Fe的溶解按照如下的步骤进行



式中， θ 为中间产物 $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}$ 的覆盖度， k_{+1} 、 k_{-1} 、 k_2 是反应常数。上述过程中的中间产物的吸附会使阻抗谱中出现感抗弧。

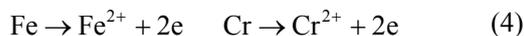
由于铁素体不锈钢表面能形成氧化膜，具有较好的耐腐蚀性能。从组织结构分析，表面规律仍然是均匀性组织可以增加抗点蚀性，但不锈钢表面的钝化膜不可避免地存在夹杂物、晶界沉淀、位错和析出物等破坏表面均匀性的缺陷，这些都是腐蚀的源头。在850~1150℃的敏化温度范围内，较低温敏化时，金相组织为不完全再结晶铁素体，晶粒尺寸较小且分布均匀，所以此条件下钢的成分均匀性较好，晶界晶粒成分差别不大，钢内形成的原电池电势较低，即腐蚀发生的驱动力较弱，腐蚀速度相对较低，进而出现了极化时阳极区的钝化和交流阻抗中在低温下的扩散控制特征^[20-21]。从金相观察中可以明显地看出(图1)，随敏化温度升高，晶粒出现二次再结晶现象，晶界尺寸变宽，金属组织变得不均匀，且随着温度上升呈加剧趋势，导致铁素体不锈钢表面的钝化膜致密性下降，对腐蚀的抑制作用减弱。并且，由于热处理温度升高晶粒不均匀度会增大，会导致晶粒内部出现成分梯度，晶粒与晶粒

之间形成高电势原电池,产生加速腐蚀的结果,反映到电化学反应上(图 2、图 5)为腐蚀电位下降和电荷转移电阻下降。

3.2 冷凝液成分对铁素体不锈钢电化学反应的影响分析

敏化后的 430 不锈钢在模拟冷凝液中的电化学反应为如下。

阳极



阴极



理论上,多种离子共存的水溶液中,不同离子在金属表面经常出现竞争吸附现象,对腐蚀的影响表现为协同效应。由于环境不同,各阴离子在相互协同作用存在加速与抑制腐蚀两种情况^[13-14]。在 Cl^- 和 SO_3^{2-} 共存的溶液中,低浓度和高浓度环境中加入 CO_3^{2-} 均出现维钝电流密度降低并伴有明显钝化的现象(图 10、11)。其原因为极化过程中 Fe 被不断加速氧化成 Fe^{2+} , 其与冷凝液中优先吸附的 CO_3^{2-} 结合生成 FeCO_3 吸附在金属表面,形成了产物薄膜,对钝化膜表面活性点起到及时修复作用,一定程度上阻止了腐蚀过程的进一步进行。

根据离子吸附原理^[22],在 Cl^- 和 SO_4^{2-} 共存的水溶液中,离子浓度较高时, Cl^- 和 SO_4^{2-} 在金属材料表面发生竞争吸附,通常 SO_4^{2-} 比 Cl^- 更加容易吸附在金属的表面。 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,存在离子吸附和脱附现象。当 Cl^- 与 SO_4^{2-} 吸附在不锈钢表面的同一区域时,由于它们之间的相互排斥作用,也由于 Cl^- 较轻, 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,而且 Cl^- 对于铁素体不锈钢而言是强腐蚀性介质,局部集中极易引起点蚀。随着 SO_4^{2-} 浓度逐渐升高,不锈钢表面吸附 SO_4^{2-} 浓度逐渐增加,但是 Cl^- 有效浓度逐渐降低,同时由于 SO_4^{2-} 的竞争吸附导致瞬时 Cl^- 局部集中,促进了腐蚀过程的进行。由此可以推知冷凝液初期 SO_4^{2-} 浓度较低,对 Cl^- 的局部集中作用并不显著,而随着工作时间的积累,冷凝液蒸发浓缩, SO_4^{2-} 浓度逐渐增大,对 Cl^- 的局部集中作用逐渐显著,会明显促进腐蚀过程的进行。

4 结论

(1) 430 铁素体不锈钢在 850~1 150 的敏化温度范围内,随敏化温度的升高,晶粒度逐渐增大,

在模拟汽车冷凝液环境中,零电流电位和电荷转移电阻逐渐降低,耐蚀性下降。

(2) 430 铁素体不锈钢在 Cl^- 分别与 SO_4^{2-} 或 SO_3^{2-} 共存条件下,比在 Cl^- 和 CO_3^{2-} 共存环境中腐蚀过程更容易发生,腐蚀速度更快。

(3) 在 Cl^- 存在的溶液中, SO_3^{2-} 对 430 铁素体不锈钢具有较大的加速腐蚀作用,且随着 SO_3^{2-} 浓度的增加,维钝电流升高,腐蚀速度增快。

(4) Cl^- 和 SO_3^{2-} 共存溶液中, CO_3^{2-} 在一定程度上抑制了 430 铁素体不锈钢腐蚀过程的进行,降低了腐蚀速度; SO_4^{2-} 加速了腐蚀过程的发生,提高了腐蚀速度。高浓度液中, SO_4^{2-} 的影响更加明显。

参 考 文 献

- [1] 陈超,尚成嘉,宋欣,等. 新型汽车排气系统用铁素体不锈钢的冷凝液腐蚀[J]. 钢铁, 2009, 44(11): 78-81. CHEN Chao, SHANG Chengjia, SONG Xin, et al. Condensate corrosion behavior of new style ferritic stainless steels used in automotive exhaust system[J]. Iron and Steel, 2009, 44(11): 78-81.
- [2] KOUZNETSOVA V G, GEERS M G. A multi-scale model of martensitic transformation plasticity[J]. Mechanics of Material, 2008, 40(8): 641-657.
- [3] LU B T, CHEN Z K, LUO J L, et al. Pitting and stress corrosion cracking behavior in welded austenitic stainless steel[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(6): 1391-1403.
- [4] UJIRO T, KITAZAWA M, TOGASHI F. Corrosion of muffler materials in automotive exhaust gas condensates[J]. Materials Performance, 1994, 33(12): 49-59.
- [5] JEONG K K, YEONG H K, SANG H U, et al. Intergranular corrosion of Ti-stabilized 11 wt% Cr ferritic stainless steel for automotive exhaust systems[J]. Corrosion Science, 2009, 51(11): 2716-2723.
- [6] JEONG K K, YEONG H K, JONG S L, et al. Effect of chromium content on intergranular corrosion and precipitation of Ti-stabilized ferritic stainless steels[J]. Corrosion Science, 2010, 52(5): 1847-1852.
- [7] DENG B, JIANG Y M, XU J L, et al. Application of the modified electrochemical potentiodynamic reactivation method to detect susceptibility to intergranular corrosion of a newly developed lean duplex stainless steel LDX2101[J]. Corrosion Science, 2010, 52(3): 969-977.
- [8] LEPINGLE V, LOUIS G, ALLUE D, et al. Steam oxidation resistance of new 12%Cr steels: Comparison with some other ferritic steels[J]. Corrosion Science,

- 2008, 50(4): 1011-1019.
- [9] KANEKO M, ISAACS H S. Effects of molybdenum on the pitting of ferritic and austenitic-stainless steels in bromide and chloride solutions[J]. Corrosion Science, 2002, 44(8): 1825-1834.
- [10] HASHIMOTO K, ASAMI K, KAWASHIMA A, et al. The role of corrosion-resistant alloying elements in passivity[J]. Corrosion Science, 2007, 49(1): 42-52.
- [11] 董方, 赵晓辉, 杨雷, 等. 铈对 00Cr12 晶间腐蚀敏感性影响研究[J]. 中国稀土学报, 2013, 31(2): 228-233. DONG Fang, ZHAO Xiaohui, YANG Lei, et al. Effect of rare-earth cerium on intergranular corrosion sensitivity of 00Cr12 ferrite stainless steel[J]. Journal of the Chinese society of rare earths, 2013, 31(2): 228-233.
- [12] JEONG K K, YEONG H K, BONG H L, et al. New findings on intergranular corrosion mechanism of stabilized stainless steels[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56: 1701-1710.
- [13] 张国强. 12Cr 铁素体不锈钢在不同溶液中的腐蚀行为[J]. 材料热处理技术, 2012, 41(12): 50-52. ZHANG Guoqiang. Corrosion characteristics of 12Cr ferritic stainless steel in different solution[J]. Material Heat Treatment, 2012, 41(12): 50-52.
- [14] YIN Z F, ZHAO W Z, TIAN W. Pitting behavior on super 13Cr stainless steel in 3.5% NaCl solution in the presence of acetic acid[J]. Solid State Electrochemical, 2009, 13: 1291-1296.
- [15] LOPEZ N, CID M, PUIGGALI M, et al. Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels[J]. Materials Science and Engineering A, 1997, 229(1-2): 123-128.
- [16] 秦丽雁, 张寿禄, 宋诗哲. 典型不锈钢晶间腐蚀敏化温度的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(1): 1-5. QIN Liyan, ZHANG Shoulu, SONG Shizhe. Sensitive temperatures for intergranular corrosion of typical stainless steels[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2006, 26(1): 1-5.
- [17] 郝文魁, 刘智勇, 杜翠薇, 等. 35CrMo 钢在酸性 H₂S 环境中的应力腐蚀行为与机理[J]. 机械工程学报, 2013, 50(4): 39-46. HAO Wenkui, LIU Zhiyong, DU Cuiwei, et al. Stress corrosion cracking behavior of 35CrMo steel in acidic hydrogen sulfide solutions[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2013, 50(4): 39-46.
- [18] 邵泽斌, 陈海涛, 郎宇平, 等. 热加工对 430 铁素体不锈钢“金粉”现象的影响[J]. 材料工程, 2013(3): 61-66. SHAO Zebin, CHEN Haitao, LANG Yuping, et al. Effect of thermal processing on the “gold dust” defect of 430 ferritic stainless steel[J]. Journal of Materials Engineering, 2013(3): 61-66.
- [19] 肖纪美. 不锈钢的金属学问题[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006. XIAO Jimei. Metallography of stainless steel[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2006.
- [20] 邵泽斌, 陈海涛, 郎宇平, 等. 430 铁素体不锈钢渐渐腐蚀敏感性评测方法及影响因素[J]. 特殊钢, 2012, 33(5): 57-60. SHAO Zebin, CHEN Haitao, LANG Yuping, et al. Evaluation method and effective factor on intergranular corrosion susceptibility of 430 ferrite stainless steel[J]. Special Steel, 2012, 33(5): 57-60.
- [21] AMADOU T, SLDHOM H, BRAHAM C. Double loop electrochemical potentiokinetic reactivation test optimization in checking of duplex stainless steel intergranular corrosion susceptibility[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004(11): 3499-3513.
- [22] FACULTY-GODEC R, PAVLOVIC M G. Synergistic effect between non-ionic surfactant and halide ions in the forms of inorganic or organic salts for the corrosion inhibition of stainless-steel X4Cr13 in sulphuric acid[J]. Corrosion Science, 2012, 58: 192-201.
-
- 作者简介: 郝文魁, 男, 1985 年出生, 博士研究生。主要研究方向为材料腐蚀与防护。
E-mail: hwk198516@163.com
杜翠薇(通信作者), 女, 1972 年出生, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为材料腐蚀与防护。
E-mail: dcw@ustb.edu.cn