

304 奥氏体不锈钢在 不同浓度硝酸中的电化学行为

王祥丽, 吴继宗, 刁 垒, 白 雪

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 采用动电位极化曲线测量、开路电位测量等技术, 研究了 304 奥氏体不锈钢在不同浓度硝酸溶液中的电化学腐蚀行为, 并对 304 奥氏体不锈钢在硝酸溶液中的电化学反应历程进行了探讨。结果表明: 304 奥氏体不锈钢在硝酸溶液中具备不锈钢典型的极化曲线特征, 有多个钝化区和过钝化区; 硝酸浓度升高促进不锈钢表面钝化膜的生成, 使开路电位向正电位方向移动, 降低了硝酸溶液对不锈钢的腐蚀倾向, 同时, 随着硝酸浓度的升高, 不锈钢的点蚀电位升高, 提高了不锈钢耐点蚀能力; 在硝酸溶液中, 不锈钢的腐蚀速率同时受到酸度和硝酸根浓度的影响, 二者相互矛盾, 导致硝酸浓度对腐蚀速率的影响呈不规律性。结果表明, 在 0.5 mol/L 硝酸中, 不锈钢的腐蚀速率最高。

关键词: 304 奥氏体不锈钢; 硝酸; 电化学腐蚀

中图分类号: O646 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2014)S0-0045-05

doi: 10.7538/hhx.2014.36.S0.0045

Electrochemical Corrosion Study of 304 Austenitic Stainless Steel in Different Concentrations of Nitric Acid

WANG Xiang-li, WU Ji-zong, DIAO Lei, BAI Xue

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: The effect of varying concentrations of nitric acid on the electrochemical corrosion of 304 austenitic stainless steel has been investigated. The study was carried out using potentiodynamic cyclic polarization, open-circuit potential measurements. The reaction process of 304 austenitic stainless steel in nitric acid was under discussion. 304 austenitic stainless steel shows the same electrochemical characteristics with other stainless steel, and its polarization curve contains several passive regions and active regions. Electrochemical measurements indicate that nitric acid improves the pitting corrosion resistance capacity of 304 austenitic stainless steel by promoting the formation of passive film on the surface, and shifts the open-circuit potential to more positive values. Furthermore, nitric acid effects the corrosion rates of stainless steel in two contradictory ways. The result shows that 0.5 mol/L nitric acid has the highest corrosion rate.

Key words: 304 austenitic stainless steel; nitric acid; electrochemical corrosion

退役的核设施带有放射性污染物,需进行去污处理。针对不同材质特点,国内外研发了整合试剂和有机酸、氧化还原、无机酸等多种去污体系,并致力于开发和改善对基体金属腐蚀小、试剂用量少、废液少、对环境污染小而且时间短的去污方法。对于局部严重污染区域,如核潜艇堆舱,其污染情况多属于强固定性污染,电化学氧化还原去污对固定性污染十分有效,且只要去污对象与去污工艺相匹配,即可获得很高的去污因子。

普通的不锈钢在塑韧性、可焊性和耐蚀性等方面很难满足核工业设备的要求,在强氧化性离子作用下晶间腐蚀现象严重^[1],影响了设备的使用寿命和使用效果。而 304 奥氏体不锈钢具有较强的耐热性、耐腐蚀性,较好的冷加工成型和焊接性,因此在核能领域有广泛的应用。

为实现对不锈钢的电化学去污,需了解不锈钢在硝酸体系中的电化学腐蚀性能。商佳程等^[2]发现硝酸浓度对不锈钢腐蚀程度影响较大,其耐蚀性同时受氧化性离子的综合作用,当硝酸浓度低于 6 mol/L 时,耐蚀性随硝酸浓度升高而增强。郭金彪等^[3]研究表明,含少量硝酸的溶液在 80 ℃ 时具有强氧化性,能使 316 铁基奥氏体不锈钢形成致密的钝化膜,降低其腐蚀速率。但对 304 奥氏体不锈钢在硝酸体系中的电化学行为,所知甚少。本工作拟在硝酸浓度不高于 2.5 mol/L 时,通过电化学方法研究不同硝酸浓度中 304 奥氏体不锈钢的电化学腐蚀行为。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

硝酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。
实验所用材料为 304 奥氏体不锈钢,其化学成分列入表 1。实验介质为硝酸溶液,由二次去离子水和硝酸配制而成。

表 1 304 奥氏体不锈钢的化学成分表

Table 1 Chemical compositions

of the 304 austenitic stainless steel specimens

元素 (Elements)	w	元素 (Elements)	w
Cr	17%~19%	P	0.035%
Ni	8%~11%	S	≤0.03%
Si	≤1.0%	C	≤0.07%
Mn	≤2%	Fe	余量(Balance)

1.2 电化学测试

采用阿美特克科学仪器部提供的 PARSTA 2273 型电化学工作站进行电化学测试,研究 304 奥氏体不锈钢在硝酸溶液中的腐蚀行为。电化学测试均采用三电极体系,其中铂丝为辅助电极(CE),饱和甘汞电极(SCE)为参比电极(RE),304 奥氏体不锈钢为工作电极(WE)。实验在 10 mL 烧杯做成的简易电解池中进行。工作电极的制作方法如下:先将 304 奥氏体不锈钢加工成尺寸为 $\phi 1.6$ cm,厚 0.5 mm 的圆片,用无水乙醇擦拭除油,然后用 500 #、800 # 砂纸逐级打磨试样表面直到镜面光亮为止,去离子水冲洗后,再次用无水乙醇擦拭,暴露 1 cm² 的工作表面,干燥后备用。

采用开路电位测量方法获得在最初 120 s 内开路电位的变化,采用动电位扫描法获得极化曲线,其扫描速率为 1 mV/s,扫描电位范围为 -0.25 V~2.0 V(相对饱和甘汞电极)。自腐蚀电位(E_{corr})、自腐蚀电流(I_{corr})、腐蚀速率(v_{corr})等相关的电化学参数,由电化学仪器软件计算得出。所有动电位测量实验在开放的稳定溶液中进行,温度 20 ℃。

2 结果与讨论

2.1 动电位极化曲线

图 1 为 20 ℃ 下 304 奥氏体不锈钢在 0.5 mol/L 硝酸溶液中的动电位极化曲线。从图 1 可以看出,304 奥氏体不锈钢具有奥氏体不锈钢典型的极化曲线特征,在不同电位阶段,304 奥氏体不锈钢在硝酸溶液中存在多个钝化区和活化区,多次钝化现象的产生是由于氧化性物质如硝酸和还原性物质的综合作用,氧化性物质可促进钝化膜生

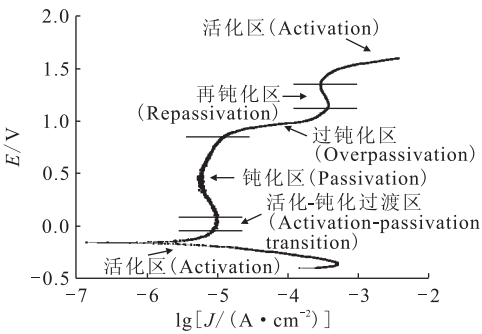


图 1 304 奥氏体不锈钢在 0.5 mol/L 硝酸浓度下的
动电位极化曲线

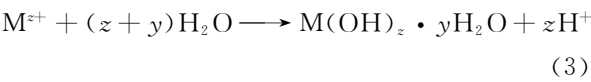
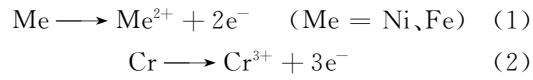
Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves
of 304 austenitic stainless steel in 0.5 mol/L nitric acid

成,还原性物质则破坏钝化膜。

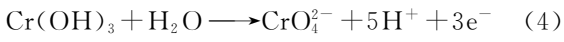
2.1.1 阳极反应

(1) 金属元素的反应过程

在电解过程中,由于氢离子的还原速率较快,控速步骤则为阳离子的氧化反应,因此影响电流的因素主要为铁、铬、镍元素的氧化反应。低电位下,阳极发生不锈钢的活性溶解,对应于金属原子的溶解,其中以 Fe 的溶解为主,Ni、Cr 可能是以协同的方式溶解^[4]。随着反应的进行,所产生的低价金属离子在电极表面富集,当达到水合金属离子的饱和浓度,水解形成金属氢氧化物,并吸附在电极表面形成钝化层,极化曲线进入钝化区,钝化区长说明钝化膜的稳定性高,耐蚀性高。上述过程可用以下反应方程表示:



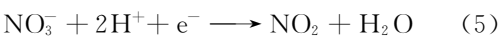
根据文献[5],在钝化膜外层,由于铁的扩散速率比铬大,铁的含量比铬大,内层则富含铬氧化物,实际反应时,钝化膜内层生成 Cr₂O₃。电位继续升高,电解过程进入过钝化区,阳极电流密度再次随电位的升高而增大,可能是由于氧化膜进一步氧化生成更高价的可溶性氧化物造成的,过钝化溶解主要是 Cr 的过钝化溶解,发生如下反应:



当电位略高于钝化区,上述反应主要是在膜表层固相内完成的,当电位进一步升高,上述反应主要在膜/溶液界面完成,CrO₄²⁻ 进入溶液中。随着阳极电位的增加,钝化区内钝化膜溶解与形成达到平衡,阴离子(实验体系中包括 NO₃⁻、OH⁻) 在钝化膜表面不断吸附,最终穿透钝化膜的薄弱区与 Fe 结合发生点蚀,腐蚀电流急剧增加^[6]。至再钝化阶段虽然重新生成钝化膜,但钝化膜外层变得疏松多孔,电极表面不平整,电压升高后,很快又发生溶解,金属溶解继续进行。

(2) 硝酸的反应过程

硝酸为氧化性酸,稀硝酸的还原产物可能是 NO、N₂O、N₂,甚至是 NH₄⁺,原理上讲,硝酸的氧化作用与 NO₂ 在体系中传递电子的催化作用有关,稀硝酸可以认为首先被还原成 NO₂,反应如下:



在该体系中,以上反应速率较慢,参与反应的硝酸量较低,NO₂ 产量不多,可能来不及逸出体

系就又进一步还原成 NO、N₂ 或 NH₄⁺ 等^[7]。采用拉曼技术测量硝酸的含量结果示于图 2。图 2 证实反应过程中硝酸的消耗很少。

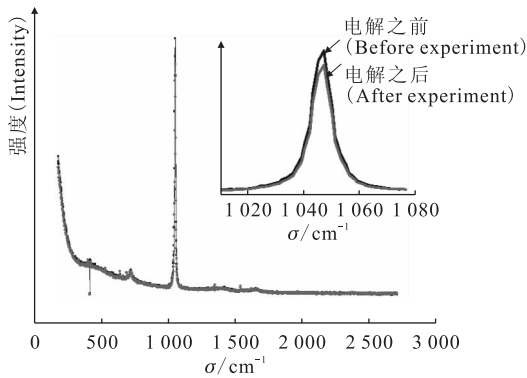
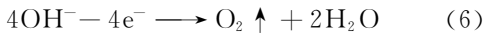


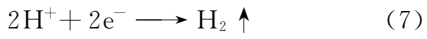
图 2 HNO₃ 拉曼图谱
Fig. 2 Raman spectra of HNO₃

(3) 其它反应过程

溶液中的 OH⁻ 有可能在阳极上放电,发生氧化反应:



2.1.2 阴极反应 溶液中的 H⁺ 聚集在阴极,发生还原反应,生成氢气:



2.2 自腐蚀电位和开路电位的变化

自腐蚀电位能够明确指示金属发生腐蚀的倾向,即腐蚀反应发生的难易程度。自腐蚀电位越低,说明发生腐蚀的倾向越大。304 奥氏体不锈钢在不同硝酸浓度下的动电位极化曲线示于图 3。

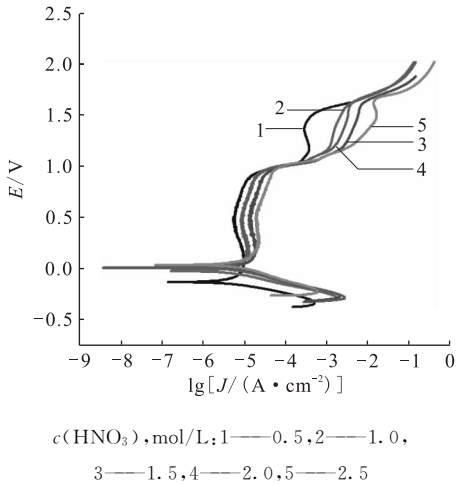


图 3 304 奥氏体不锈钢在不同硝酸浓度下的动电位极化曲线
Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of 304 austenitic stainless steel in different concentrations of nitric acid

腐蚀电化学参数列入表 2。结合图 3 与表 2 数据可以看出,在不同浓度硝酸溶液中,自腐蚀电位有明显

变化,随着硝酸浓度的升高,自腐蚀电位逐步升高,因此增加硝酸浓度能够增强不锈钢的耐腐蚀性能。

表 2 腐蚀电化学参数

Table 2 Corrosion parameters obtained from potentiodynamic polarization measurements

No.	$c(\text{HNO}_3)/$ (mol · L ⁻¹)	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}$	E_b/V	$v_{\text{corr}}/(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$
1	0.5	-0.137	13.1	0.958	0.143
2	1.0	-0.041	9.51	0.982	0.104
3	1.5	-0.011 9	11.5	0.981	0.126
4	2.0	-0.003 85	11.8	0.992	0.129
5	2.5	-0.003 97	11.2	0.998	0.122

注(Notes): $J=100\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$

开路电位(E_{open})随时间的变化示于图 4。由图 4 可知,开路电位随着硝酸浓度的升高,有明显上升趋势,浓度越高,开路电位越高,说明由于硝酸的氧化作用,304 奥氏体不锈钢表面生成钝化膜,抑制阳极反应的发生,降低了腐蚀反应发生的倾向。并且,在工作电极浸入溶液的前 2 min 内,开路电位不断升高,且在不同浓度硝酸中有不同的增长速率,硝酸浓度越大,增高的斜率越大,说明硝酸的浓度同时影响钝化膜的生成速率,两者呈正相关,浓度越高,钝化膜生成速率越快。

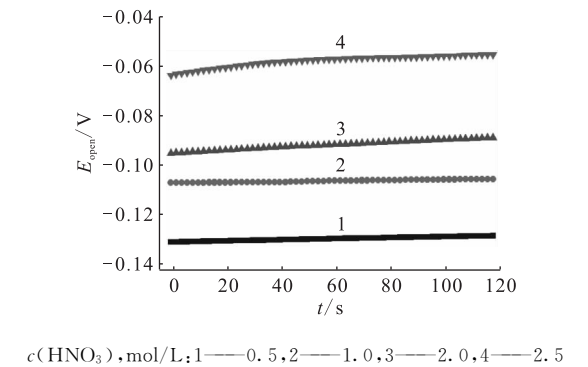


图 4 开路电位随时间的变化

Fig. 4 Variations of the open-circuit potential with time

2.3 硝酸浓度对不锈钢耐点蚀性能的影响

当电流密度达到 $100\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时,所对应的电位即不锈钢的点蚀电位 E_b 。点蚀电位越高,金属的钝态越稳定。304 奥氏体不锈钢在不同浓度硝酸中的点蚀电位结果列入表 3。由表 3 可知:三次测试的相对标准偏差最大不超过 1.2%,实

验可重复性较好;点蚀电位随硝酸浓度的升高而升高,说明硝酸浓度越低,304 奥氏体不锈钢的耐点蚀能力越差。这是由于在硝酸溶液中,由硝酸电离产生的 NO_3^- 在电极反应过程中会吸附在不锈钢表面,对表面有可能发生金属阳极反应的 Fe 活性点进行封闭,有助于提高抗点蚀性能,对碳钢的研究表明^[8], NO_3^- 还能够促使钝化膜内阴离子富集层氧化铁的增厚,这有利于 304 奥氏体不锈钢形成抑制离子迁移的保护膜,提高不锈钢的耐点蚀能力。因此随着硝酸浓度升高,不锈钢的耐点蚀能力上升。

表 3 304 奥氏体不锈钢在不同浓度硝酸中的点蚀电位

Table 3 Pitting potentials of the 304 austenitic stainless steel specimens

$c(\text{HNO}_3)/$ (mol · L ⁻¹)	$E_{1,b}/\text{V}$	$E_{2,b}/\text{V}$	$E_{3,b}/\text{V}$	$\bar{E}_b/\text{V}$	$s_r/\%$
0.5	0.961	0.949	0.964	0.958	0.82
1.0	0.990	0.973	0.982	0.982	0.87
1.5	0.982	0.985	0.977	0.981	0.41
2.0	0.998	0.992	0.985	0.992	0.65
2.5	0.996	1.01	0.987	0.998	1.2

2.4 硝酸对不锈钢腐蚀速率的影响

当腐蚀体系中仅有两对电子还原对时, Stern-Geary 提出以下方程:

$$I(E) = I_{\text{corr}} [10^{(E-E_{\text{open}})/\beta_a} - 10^{(E_{\text{open}}-E)/\beta_c}] \quad (8)$$

式中: I_{corr} 是特定电压 E 下任意一点总(净)电流, E_{open} 是体系开路电位, β_a 和 β_c 分别为阳极反应和阴极反应的 Tafel 比例常数,定义为正值。根据

该公式,利用 Electrochemistry PowerSuite 电化学工作站软件计算出 I_{corr} 值。

得知 I_{corr} 后,可以利用以下转换公式得出金属的腐蚀速率 v_{corr} :

$$v_{\text{corr}} = C \cdot EW \cdot I_{\text{corr}} / (\rho S) \quad (9)$$

式中:EW 为以 g 为单位的克当量值,304 奥氏体不锈钢计算值为 26.5 克/当量; S, cm^2 ,接触电解液的电极面积($S = 1 \text{ cm}^2$); ρ ,不锈钢密度($\rho = 7.93 \text{ g/cm}^3$); C 是与腐蚀速率使用单位有关的转换常数,如果使用单位为 mm/a , $C = 3.268 \times 10^3$ 。

硝酸浓度对腐蚀速率的影响示于图 5。由图 5 可知,在低浓度硝酸溶液中,304 奥氏体不锈钢的腐蚀速率呈现不规律性。依据文献[5],在电化学体系中,不锈钢的腐蚀速率与质子的还原速率有关,通过降低质子浓度,可以降低腐蚀速率。在所研究的硝酸体系中,随着硝酸浓度的改变,溶液中质子浓度发生改变,硝酸浓度升高,氢离子浓度升高,但与此同时由于硝酸的氧化性,当硝酸浓度升高时,不锈钢表面钝化膜的生成速率加快,又降低了溶液的腐蚀速率,因此氢离子浓度与硝酸浓度对腐蚀速率起相反的作用,在不同的硝酸浓度下,氢离子的促进作用与硝酸氧化所产生的阻碍作用两者相互竞争,共同决定对不锈钢的腐蚀速率。在 0.5 mol/L 硝酸下,硝酸的氧化作用低,不锈钢受到氧化的金属离子较少,钝化膜厚度低,腐蚀速率较高,当浓度上升时,虽然氢离子浓度升高,但钝化膜的厚度随之增大,溶液对不锈钢的腐蚀速率在

$c(\text{HNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$ 最低,随后先升后降。

3 结 论

(1) 在低浓度硝酸溶液中,304 奥氏体不锈钢的电化学行为较复杂,由于硝酸的强氧化性,具有多个钝化阶段。

(2) 304 奥氏体不锈钢在硝酸溶液中的开路电位与硝酸浓度呈正相关,并且硝酸浓度越高,钝化膜生成速率越快。

(3) 随着硝酸浓度的升高,304 奥氏体不锈钢的耐点蚀电位上升,钝化膜稳定性升高。

(4) 304 奥氏体不锈钢在低浓度硝酸中的腐蚀速率无固定规律,受各因素的共同影响。经过比较,腐蚀速率在 1.0 mol/L HNO_3 中最低,在 0.5 mol/L HNO_3 中最高。

参考文献:

- [1] 陈占清,李勇. 奥氏体不锈钢在硝酸中的腐蚀及防范[J]. 泸天化科技,2005(4):310-311.
- [2] 商佳程,王晓敏,盛钟琦. Ti35 钛合金与低碳不锈钢在硝酸溶液中的电化学腐蚀对比研究[J]. 中国核科技报告,2006(1):14-20.
- [3] 郭金彪,陈阵,王璐,等. 少量硝酸对 316L 和 Hastelloy C 合金在循环废酸中腐蚀机理的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报,2011,31(2):111-124.
- [4] 李运超,严川伟,张伟. 不锈钢电极在交变电场作用下的反应机制[C]//全国腐蚀电化学及测试方法专业委员会 2002 年学术交流会论文集. 沈阳:全国腐蚀电化学及测试方法专业委员会,2002:9-13.
- [5] Lixia W, Bin K, Na G, et al. Corrosion behavior of austenitic stainless steel as a function of methanol concentration for direct methanol fuel cell bipolar plate[J]. J Pow Sour, 2014, 253: 332-341.
- [6] 邓涛,邓博,徐菊良,等. 氮、铈添加对 304 奥氏体不锈钢电化学腐蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报,2010,30(6):421-427.
- [7] 曹锡章,宋天佑,王杏乔. 无机化学[M]. 北京:高等教育出版社,1994:666-667.
- [8] 梁成浩,郭建伟. 不锈钢在高温高浓度溴化锂溶液中电化学行为研究[J]. 大连理工大学学报,2003,43(2):152-156.

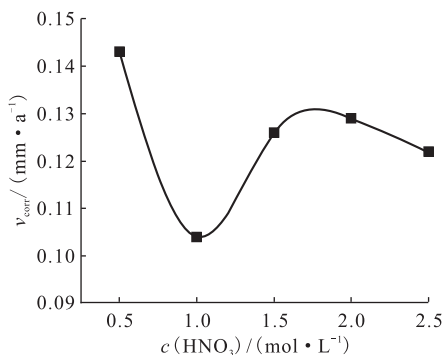


图 5 硝酸浓度对腐蚀速率的影响

Fig. 5 Effect of $c(\text{HNO}_3)$ on corrosion rate