

304 奥氏体不锈钢在硝酸溶液体系中的 电化学腐蚀行为

王祥丽, 吴继宗, 谈树苹, 朱海巧

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:采用极化曲线测量法对 304 不锈钢在硝酸溶液体系中的电化学耐蚀性能进行了测试, 分别研究了在硝酸溶液中添加硝酸盐、草酸、乙酸、柠檬酸等成分对 304 不锈钢电化学腐蚀行为的影响。结果表明, 在硝酸溶液中, 硝酸盐的加入能够抑制不锈钢的电化学腐蚀, 而草酸能够显著增强溶液对不锈钢的电化学腐蚀能力, 在硝酸和草酸溶液体系中加入 1 g/L 柠檬酸后, 自腐蚀电流由 $6.02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 上升到 $22.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 对电流腐蚀有较明显的促进作用。

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(2017)03-0223-04

doi:10.7538/hhx.2017.39.03.0223

Electrochemical Corrosion of 304 Austenitic Stainless Steel in Nitric Acid Solutions

WANG Xiang-li, WU Ji-zong, TAN Shu-ping, ZHU Hai-qiao

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

Abstract: The effect of nitric acid solutions with different kinds of chemical constituents on the electrochemical corrosion of 304 austenitic stainless steel was investigated. The study was carried out using potentiodynamic cyclic polarization measurements. Electrochemical measurements indicate that nitrate in nitric acid solution impairs the electrochemical corrosion of 304 austenitic stainless steel, while oxalic acid substantially promotes the electrochemical corrosion of 304 stainless steel. The results also show that after adding 1 g/L citric acid, the corrosion current increases from $6.02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ to $22.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, indicating an apparent promotion of electrochemical corrosion.

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

奥氏体不锈钢^[1]是在铬质量分数为 18% 的铁素体型不锈钢中加入 Ni、Mn、N 等奥氏体形成元素而获得的系列钢种。核电站常用的有 18-8 型(TP304)、18-12 型(TP347、TP316)等。奥氏

体不锈钢之所以在核能领域中应用较广, 是因为其具有优良的高温热强性能, 以及比铁素体、珠光体钢更好的抗高温氧化性能, 同时还有优良的耐腐蚀性能。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,是在核工业领域应用最广的一种不锈钢。

由于核工业设施的大量组件采用 304 奥氏体不锈钢制造^[2],在后处理萃取过程^[3],设备组件需要接触硝酸、草酸等化学试剂,而在核电站回路清洗去污过程中^[4],草酸、柠檬酸为常用化学试剂。为了解硝酸体系溶液对奥氏体不锈钢的电化学腐蚀作用,研究 304 奥氏体不锈钢在硝酸体系中的电化学腐蚀性能至关重要。

电化学技术可根据材料在核电环境中腐蚀的电化学本质,对材料的腐蚀行为进行表征。利用极化曲线法测定不锈钢的耐蚀性能具有快速、直观的优点。对一定的电极反应,在一定的极化电流密度下会产生一定数值的过电位,在发生电极反应时,过电位的大小与流经电极的电流密度有关,过电位与电流密度的关系曲线称为极化曲线。通过极化曲线,可以得到材料的自腐蚀电位、自腐蚀电流密度等参数,自腐蚀电位越高,自腐蚀电流密度越小,说明材料的耐蚀性越好,反之说明其电化学耐蚀性弱^[5]。研究表明^[6],随着硝酸浓度的升高,由于硝酸的氧化作用,304 不锈钢表面生成钝化膜,降低了腐蚀反应发生的倾向。本工作拟在硝酸浓度低于 2 mol/L 时,通过电化学方法研究在硝酸溶液中加入硝酸盐、草酸、乙酸、柠檬酸等对 304 奥氏体不锈钢的电化学腐蚀行为的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

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。硝酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硝酸钠、硝酸镁、乙酸、草酸、草酸铵、草酸钠、柠檬酸,均为分析纯,北京化工厂。

PARSTA2273 型电化学工作站,阿美特克科学仪器部提供。

表 1 304 不锈钢的化学成分
Table 1 Chemical compositions
of 304 stainless steel specimens

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

1.2 电化学测试

采用电化学工作站进行电化学测试。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 25 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 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,扫描电位为 -0.25~2.0 V(相对饱和甘汞电极)。自腐蚀电位 E_{corr} 、自腐蚀电流 I_{corr} 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 硝酸盐对 304 不锈钢电化学腐蚀行为的影响

硝酸盐对 304 不锈钢硝酸溶液动电位极化曲线的影响示于图 1。极化曲线电化学参数列入表 2。结合图 1 及表 2 中的数据可以看出:在 0.5 mol/L HNO₃ 中加入硝酸钠后,304 不锈钢的自腐蚀电位明显上升,从 -137 mV 增加到

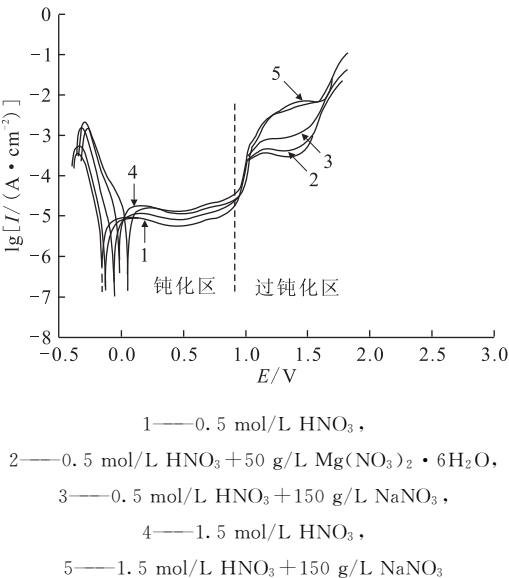


图 1 硝酸盐对 304 不锈钢
硝酸溶液动电位极化曲线的影响

Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves
of 304 stainless steel in nitric acid solutions with nitrate

-58.4 mV,自腐蚀电流明显下降,由 13.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 5.35 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,与此同时,孔蚀电位(E_b)上升,由 0.958 V 增加到 0.981 V;在 1.5 mol/L HNO_3 中加入硝酸钠有同样现象,自腐蚀电位和孔蚀电位升高,而自腐蚀电流下降,这说明不锈钢的耐腐蚀性上升;在 0.5 mol/L HNO_3 中加入低浓度硝酸镁后,对自腐蚀电位的影响不大,但孔蚀电位提高;加入 150 g/L NaNO_3 后,在 0.5 mol/L 和 1.5 mol/L 的硝酸体系中,自腐蚀电位都向正方向移动,阳极反应受到明显抑制,但能够看出,硝酸浓度仍然决定自腐蚀电位的高低顺序,即 1.5 mol/L HNO_3 的自腐蚀电位仍然较高,因此 304 不锈钢在含硝酸的盐溶液中,自腐蚀电位主要由氧化性酸硝酸的浓度决定,而硝酸盐则显著提高 304 不锈钢的自腐蚀电位。硝酸盐加入后,不锈钢的自腐蚀电位升高,耐孔蚀性能增强,因此有利于提高不锈钢的电化学耐腐蚀性能。

表 2 图 1 的极化曲线电化学参数

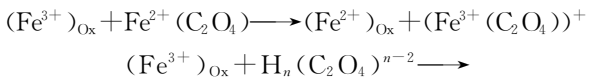
Table 2 Electrochemical parameters of potentiodynamic polarization curves for Fig. 1

曲线	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_b/V
1	-137	13.1	0.958
2	-128	6.01	0.991
3	-58.4	5.35	0.981
4	-11.9	11.5	0.981
5	53.9	9.03	1.01

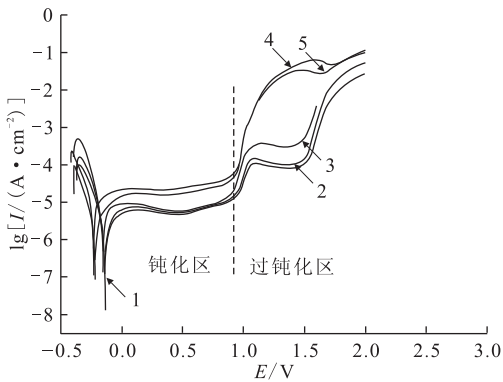
注:1) 以饱和甘汞电极为参比电极(下同)

2.2 草酸和乙酸对 304 不锈钢电化学腐蚀行为的影响

草酸是一种良好的配位体,能够有效促进溶液中亚铁离子与三价铁离子氧化物($\text{Fe}^{3+})_{\text{ox}}$)中含氧基团的转移,从而使下列反应优先进行^[7]:



由于草酸与 Fe、Cr 等金属离子具有较强的络合能力,而乙酸能够用于电解抛光,对这两种成分进行极化曲线研究。草酸和乙酸对 304 不锈钢硝酸溶液动电位极化曲线的影响示于图 2。极化曲线电化学参数列入表 3。由图 2 及表 3 的结果可知,加入草酸后,不锈钢在溶液中的自腐蚀电位向负方向移动,到达过钝化区后,电流密度快速增长,极大地促进了腐蚀速率,随后出现短暂的再钝化区,再钝化区仍具有很高的电流密度。推测再钝化区电流密度高,将促进不锈钢的快速腐蚀,而再钝化区的长短,则决定不锈钢腐蚀的稳定性和均匀性。实验结果显示,一定量乙酸的加入降低了过钝化区电流的增长,对不锈钢的电化学腐蚀行为无明显影响。



1——0.5 mol/L HNO_3 + 18% (体积分数,下同) CH_3COOH ,
2——0.5 mol/L HNO_3 + 9% CH_3COOH ,
3——0.5 mol/L HNO_3 ,
4——0.5 mol/L HNO_3 + 5 g/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,
5——0.5 mol/L HNO_3 + 10 g/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

图 2 草酸和乙酸对 304 不锈钢硝酸溶液动电位极化曲线的影响

Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves of 304 stainless steel in nitric acid solutions with oxalic acid or acetic acid

表 3 图 2 的极化曲线电化学参数

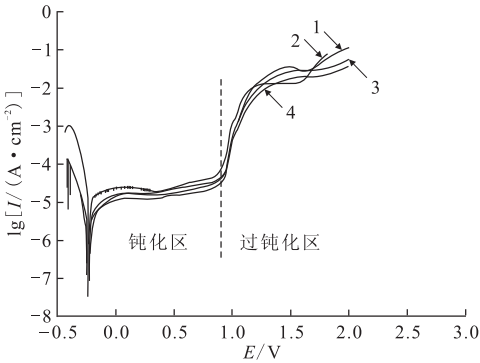
Table 3 Electrochemical parameters of potentiodynamic polarization curves for Fig. 2

溶液类型	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_b/V
0.5 mol/L HNO_3	-137	13.1	0.958
0.5 mol/L HNO_3 + 9% CH_3COOH	-134	5.59	1.03
0.5 mol/L HNO_3 + 18% CH_3COOH	-137	5.27	1.06
0.5 mol/L HNO_3 + 5 g/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-217	6.02	0.963
0.5 mol/L HNO_3 + 10 g/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-230	4.80	0.957

2.3 柠檬酸及草酸盐对 304 不锈钢电化学腐蚀行为的影响

柠檬酸和草酸盐对 304 不锈钢硝酸溶液动电位极化曲线的影响示于图 3。极化曲线电化学参数列入表 4。柠檬酸对铁离子有较强的络合能力,由图 3 和表 4 可知,在硝酸和草酸体系中加入柠檬酸后,自腐蚀电位向负方向移动,阳极反应增强,对不锈钢的腐蚀倾向增大,且数据显示,加入 1 g/L 柠檬酸后,自腐蚀电流由 6.02 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 上升到 22.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,对电流腐蚀有较明显的促进作用,因此柠檬酸能够明显促进不锈钢的电化学腐蚀,降低其耐腐蚀性能。

由加入草酸盐后的极化曲线电化学参数可知,草酸铵能够提高自腐蚀电流并降低孔蚀电位,在一定程度上降低了不锈钢的耐腐蚀性,而草酸钠的加入降低了自腐蚀电位,提高了孔蚀电位,因此对不锈钢的电化学耐腐蚀性无明显影响。



1——空白溶液(0.5 mol/L HNO₃+5 g/L H₂C₂O₄),
2——空白溶液+1 g/L H₃Cit,
3——空白溶液+10 g/L (NH₄)₂C₂O₄,
4——空白溶液+5 g/L Na₂C₂O₄

图 3 柠檬酸和草酸盐对 304 不锈钢硝酸溶液动电位极化曲线的影响

Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of 304 stainless steel in nitric acid solutions with oxalic acid or acetic acid

表 4 图 3 的极化曲线电化学参数

Table 4 Electrochemical parameters of potentiodynamic polarization curves for Fig. 3

溶液类型	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_b/V
0.5 mol/L HNO ₃ +5 g/L H ₂ C ₂ O ₄	-217	6.02	0.963
0.5 mol/L HNO ₃ +5 g/L H ₂ C ₂ O ₄ +1 g/L H ₃ Cit	-222	22.8	0.926
0.5 mol/L HNO ₃ +5 g/L H ₂ C ₂ O ₄ +10 g/L (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	-229	13.9	0.958
0.5 mol/L HNO ₃ +5 g/L H ₂ C ₂ O ₄ +5 g/L Na ₂ C ₂ O ₄	-245	9.19	0.965

3 结 论

(1) 在硝酸体系中,硝酸盐的加入能够抑制不锈钢的腐蚀。加入硝酸钠及硝酸镁后,自腐蚀电位和点蚀电位升高,而自腐蚀电流下降,这说明硝酸钠不会促进不锈钢在硝酸体系中的电化学腐蚀,反而使不锈钢的耐腐蚀性上升。试验同时得出,304 不锈钢在含硝酸的盐溶液中,自腐蚀电位主要由氧化性酸硝酸的浓度决定,而硝酸盐则显著提高 304 不锈钢的自腐蚀电位。

(2) 草酸能够显著增强硝酸溶液对不锈钢的腐蚀能力,加入草酸后,不锈钢在溶液中的自腐蚀电位向负方向移动,到达过钝化区后,电流密度快速增长,极大地促进了腐蚀能力。

(3) 在不同种类的添加剂中,柠檬酸和草酸铵能够促进硝酸体系溶液对不锈钢的腐蚀作用。在硝酸和草酸溶液中加入柠檬酸后,自腐蚀电位向负方向移动,阳极反应增强,对不锈钢的腐蚀倾向增大,且数据显示,加入 1 g/L 柠檬酸后,自腐

蚀电流由 6.02 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 上升到 22.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,对电流腐蚀有较明显的促进作用。

参考文献:

[1] 王恒. 核电站建造过程中奥氏体不锈钢的焊接质量问题及对策[J]. 电焊接,2011,41(10):83-87.
[2] 张进学,刘浩,张传滨. 核电用 304 不锈钢静态再结晶模型的建立[J]. 铸造设备与工艺,2011,2:13-16.
[3] 陈靖. 后处理萃取操作中界面污物问题[C]// 全国核化学化工学术交流会. 乌鲁木齐:中国核学会核化工分会,2002:143-154.
[4] 龚敏,林修洲,张豫,等. 在役核电站换热回路清洗除垢技术研究[C]// 第六届全国腐蚀大会. 银川,2011:481-485.
[5] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
[6] 王祥丽,吴继宗,刁垒,等. 304 不锈钢在不同浓度硝酸中的电化学行为[J]. 核化学与放射化学,2014,36(suppl.):45-49.
[7] 黄秋龙. 核电站的去污[J]. 化学清洗,1997,13(3):33-38.