

Na₂S₂O₃ 对 16Mn 钢材在碱性溶液中的腐蚀影响研究

张湘黔, 陈朝轶, 李军旗

(贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025)

摘要: **目的** 研究 16Mn 钢在 4 g/L Na₂S₂O₃ 的碱性溶液中的腐蚀行为和腐蚀机理。**方法** 对 16Mn 钢的腐蚀形貌进行深入观察,对腐蚀产物的成分进行 EDS 分析,通过质量损失法和动力学方法分析腐蚀速率的变化,确定腐蚀机理。**结果** 腐蚀形貌随腐蚀时间的推移由最初的点蚀发展为均匀腐蚀,腐蚀所生成的产物主要由 O,S,Na,Fe 元素组成。**结论** 腐蚀产物主要是非晶态和晶态的羟基氧化铁和赤铁矿,随着腐蚀时间的延长,腐蚀越发严重,腐蚀速率逐渐下降。

关键词: 16Mn 钢; 盐雾试验; 点蚀; 均匀腐蚀

中图分类号: TG172.6⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)03-0122-04

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.03.021

Effect of Na₂S₂O₃ on the Corrosion Behavior of 16Mn Steel in Alkaline Solution

ZHANG Xiang-qian, CHEN Chao-yi, LI Jun-qi

(School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the corrosion behavior and corrosion mechanism of 16Mn steel in alkaline solution containing 4 g/L Na₂S₂O₃. **Methods** The corrosion morphology of 16Mn steel was observed, the components of the corrosion products were analyzed by EDS, and the variation in corrosion rate was analyzed using the mass loss method and dynamic method to determine the corrosion mechanism. **Results** With the increase of corrosion time, the corrosion morphology evolved from the initial pitting corrosion to uniform corrosion, and the corrosion products mainly consisted of O, S, Na, Fe elements. **Conclusion** The corrosion products were mainly amorphous and crystalline FeOOH and Fe₃O₄. With the extension of corrosion time, the corrosion became more and more serious, and the corrosion rate gradually decreased.

KEY WORDS: 16Mn steel; salt spray test; pitting corrosion; uniform corrosion

河南、贵州、重庆等地存在大量含硫较高的铝土矿,用拜耳法处理这类矿石时,铝土矿的硫进入铝酸钠溶液,在铝酸钠溶液中不断积累对生产造成危害,

当铝土矿中硫的质量分数超过 0.7% 时便能导致氧化铝品位下降,氧化铝生产工序的钢制设备因剧烈腐蚀而损坏^[1-5]。为了避免硫带来的危害采用低温高

收稿日期: 2015-01-08; 修订日期: 2015-01-31

Received: 2015-01-08; Revised: 2015-01-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(51264006),贵阳市科技局项目([2012205]6-4)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51264006) and Science &Technology Bureau of Guiyang ([2012205]6-4)

作者简介: 张湘黔(1990—),男,贵阳人,硕士研究生,主要从事金属腐蚀研究。

Biography: ZHANG Xiang-qian(1990—), Male, from Guiyang, Master graduate student, Research focus: metal corrosion.

通讯作者: 陈朝轶(1977—),男,铜仁人,博士,副教授,主要从事金属材料研究。

Corresponding author: CHEN Chao-yi(1977—), Male, from Tongren, Ph. D., Associate Professor, Research focus: metal materials.

碱的方法进行溶出,使硫的溶出率降低并保证铝的溶出率,但该方法仍然会有少量的硫进入溶液,其以 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等多种形态存在于母液中,其中 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 为活性硫,二者对设备的腐蚀较严重。氧化铝生产溶出设备主要以 20Cr、16Mn 钢材为主,16Mn 相较于 20Cr 钢材而言经济实惠且能满足生产需要;目前国内外对钢材的腐蚀行为研究多在中性、酸性介质下进行,而硫腐蚀研究也多针对石油化工业^[6-11],因此,通过盐雾腐蚀模拟实际情况研究氧化铝生产设备用钢 16Mn 在碱性条件下的腐蚀程度及机理具有重要意义。

1 盐雾腐蚀实验

实验材料为 16Mn 钢材,通过 Q4-130 TASMAN 全谱直读火花光谱仪测得 16Mn 钢的化学成分(以质量分数计)如下:C 0.213% ,Si 0.290% ,Mn 1.645% ,P 0.056% ,S 0.017% ,Cr 0.041% ,Fe 余量。

试样规格为 20 mm×10 mm×2 mm,打磨至 600 目,盐雾腐蚀实验在 YWX/Q-150(B) 型盐雾腐蚀箱中进行,采用试样挂片、在 50 ℃ 下用 4 g/L Na₂S₂O₃ 的碱性溶液连续喷雾的方式进行,取样时间定为 24, 72,120,168 ,216 h,取样后去除试样表面的腐蚀产物,用分析天平对腐蚀前后的试样进行称量,测量试样的表面积,计算腐蚀质量损失。

2 结果与讨论

2.1 宏观形貌分析

图 1 所示,腐蚀 24 h 后,试样表面较粗糙有零星的腐蚀纹路,腐蚀产物呈黄色;腐蚀 72 h 后,试样表面腐蚀增强,中间出现较明显的腐蚀斑;腐蚀 120 h 后,整块试样的表面分布着许多颜色较深的腐蚀斑点,腐蚀较严重;腐蚀 168 h 后,随着腐蚀点的增加及扩展,表面的腐蚀呈现一块一块的腐蚀面,试样边缘腐蚀产物颜色加深,有堆积现象;腐蚀 216 h 后,试样中间呈现集中的点蚀状态。

2.2 微观形貌分析

对腐蚀试样表面进行 SEM 分析,研究不同取样时间下试样的微观形貌变化,并对试样元素分布进行 EDS 标定。实验所用扫描电镜型号为 KYKY-2800B,所用的加速电压为 20 kV,扫描电镜图均为放大 2000

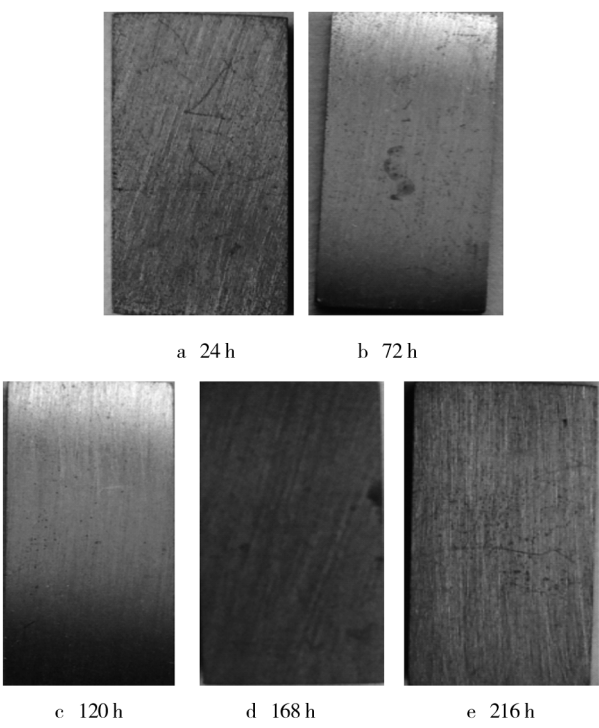
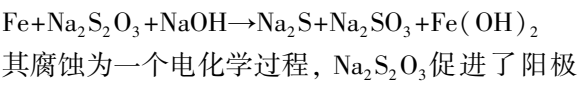


图 1 不同腐蚀时间下的试样宏观形貌对比
Fig. 1 Macroscopic morphology of samples after different corrosion time

倍下观察所得。

图 2 显示,腐蚀 24 h 后,试样表面已产生了轻微腐蚀,由于试样表面存在划痕,腐蚀现象正从划痕处滋生,出现较明显的腐蚀纹路。腐蚀 120 h 后,试样表面腐蚀现象明显,表面堆积了较多的腐蚀产物,整个试样表面都能观察到块状的腐蚀面。腐蚀 216 h 后,试样表面的腐蚀产物显著增多,腐蚀坑变得大而深,试样表面上大面积覆盖着腐蚀产物,凹凸不平,随着腐蚀产物数量的不断增加,覆盖在表面的腐蚀产物产生内应力,致使腐蚀产物出现龟裂现象。

表 1 为 16Mn 钢不同腐蚀时间下腐蚀区域 EDS 分析结果。腐蚀所形成的物质主要由 O、S、Na、Fe 元素组成,然而 16Mn 钢中并不含 O、Na 和 S 元素,说明 O、Na 和 S 元素参与到钢材的腐蚀过程中,并最终成为腐蚀产物的组成元素。随腐蚀时间的延长,腐蚀产物中 O 含量的增加导致生成 Fe 的含氧化合物。随腐蚀时间的延长,伴随着腐蚀产物中 S 含量的增高,硫离子加速了钢材的腐蚀。随钢材中 Fe 含量的变化,Na、Mn 的相对含量也发生了变化。设备被腐蚀是由于硫代硫酸钠的氧化作用所造成的,其反应为:



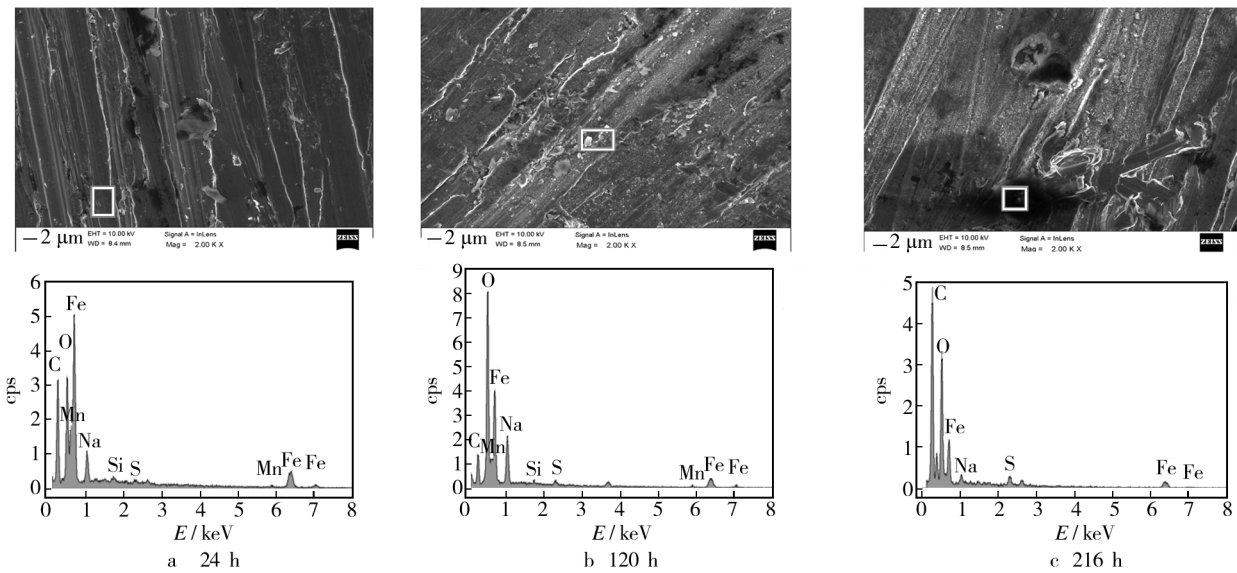


图 2 不同取样时间的试样微观形貌及 EDS 分析

Fig.2 SEM images and EDS microstructure of samples after different corrosion time

表 1 16Mn 钢材不同腐蚀时间下腐蚀区域 EDS 分析 (以质量分数计)

Tab.1 EDS analysis results of 16Mn steel corroded areas after different corrosion time %

Time	O	Na	Si	Fe	Mn	S
24 h	13.77	6.59	0.72	75.84	2.17	0.91
120 h	30.11	11.75	0.25	53.21	3.53	1.14
216 h	44.37	1.11	—	27.34	—	1.95

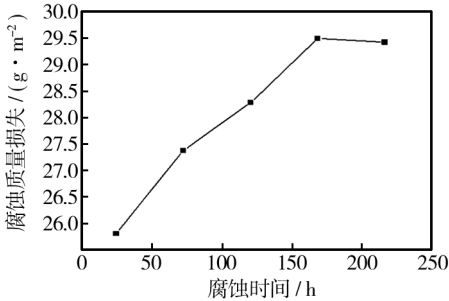


图 3 16Mn 不同取样时间的腐蚀质量变化

Fig.3 Corrosion weight loss of 16Mn steel after different corrosion time

Fe 的氧化,在阳极区发生氧化反应: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, 阳极区释放电子流向阴极区,同时生成的 Fe^{2+} 向四周扩散,生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 一部分再被氧化为磁铁矿,其反应为 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+$ 。 腐蚀产物主要是非晶态和晶态的羟基氧化铁和赤铁矿^[12-14]。 由于腐蚀产物覆盖,阻碍了 Na_2S 与 Fe^{2+} 的进一步反应,但随着腐蚀时间的延长,仍然会有部分硫化亚铁产生。

2.3 腐蚀质量损失分析

16Mn 钢不同取样时间的试样腐蚀质量变化如图 3 所示。 由图 3 可知,随着腐蚀时间的延长,质量损失的数值逐渐增大,腐蚀速率逐渐减小,最终趋近于某一恒定值。 腐蚀初期,试样表面的氧化膜起保护作用,降低了腐蚀速率,减缓了腐蚀,随腐蚀时间的延长,试样表面的氧化膜逐渐消失,铁基体裸露在腐蚀介质中,环境中的氧和硫离子迅速在基体表面上吸附

溶解,加快了腐蚀。 但随着腐蚀时间的延长,试样表面硫离子的增多,氧含量有所下降,降低了腐蚀速率。

2.4 16Mn 腐蚀质量损失动力学分析

目前,在腐蚀预测中应用较多的是静态回归分析法。 根据累积的腐蚀数据与分析结果,低合金钢和碳钢的腐蚀动力学方程^[15]为:

$$D = At^n$$

式中: D 为腐蚀深度, μm ; t 为暴露时间,年; A 为腐蚀严重程度,值越大腐蚀越严重,为常数; n 为腐蚀的发展趋势, $n > 1$ 代表腐蚀速率是逐渐升高的, $n = 1$ 代表腐蚀速率与时间呈线性关系, $n < 1$ 代表腐蚀速率逐渐减小。

该腐蚀动力学方程反映了试样腐蚀质量损失与腐蚀时间呈幂函数关系,具有较高的相关性。 对图 3

中数据采用幂函数进行拟合得出腐蚀动力学曲线,曲线如图4所示,动力学方程为 $D=21.02t^{0.0556}$ 。

实验中,16Mn试样在试验初期的腐蚀速率较高,随着腐蚀时间的延长,腐蚀产物在点蚀坑附近堆积,并不断覆盖试样表面未腐蚀区域,使得试样均匀腐蚀速率逐渐减小。

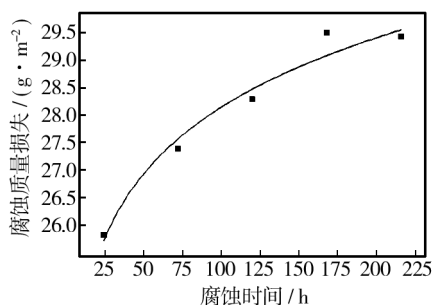


图4 16Mn钢腐蚀质量损失-时间动力学曲线

Fig. 4 Kinetic curves of corrosion weight loss of 16Mn steel

3 结论

1) 随着加速腐蚀时间由24 h推移至216 h,从宏观形貌观察可知试样的腐蚀逐渐严重,由最初的点蚀扩散成均匀腐蚀。

2) 微观形貌观察可得试样表面的腐蚀产物主要由O、S、Na、Fe元素组成,腐蚀产物主要是非晶态和晶态的羟基氧化铁和赤铁矿,随加速腐蚀时间的延长,腐蚀越发明显,由最初的少量点蚀坑发展成凹凸不平的大面积龟裂腐蚀。

3) 腐蚀质量损失分析可知随着腐蚀时间的不断延长,腐蚀逐渐严重,但腐蚀速率在腐蚀初期较高,随后逐渐减小趋于稳定。

参考文献

[1] 吕永新. 冶金行业设备的腐蚀与防护概况[J]. 科技信息, 2010, 15: 110.
 LYU Yong-xin. General Situation of Metallurgical Equipment's Corrosion and Protection[J]. Science & Technology Information, 2010, 15: 110.

[2] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
 CAO Chu-nan. Environmental Corrosion of Material in China[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.

[3] 杨景红, 刘清友, 王向东. 耐候钢及其腐蚀产物的研究概况[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(6): 367—372.
 YANG Jing-hong, LIU Qing-you, WANG Xiang-dong. The Progress of Investigation on Weathering Steel and Its Rust

Layer[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2007, 27(6): 367—372.

[4] 毕诗文. 氧化铝生产工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
 Bi Shi-wen. Alumina Production Process [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.

[5] 张吉晨. 氧化铝生产设备应力腐蚀的防治[J]. 全面腐蚀控制, 2002, 16(4): 19—21.
 ZHANG Ji-chen. Preventive Treatment Stress Corrosion to Alumina Producing Equipment[J]. Total Corrosion Control, 2002, 16(4): 19—21.

[6] 于凤昌. 原油中不同硫化物的腐蚀研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2011, 28(2): 4—6.
 YU Feng-chang. Research on Corrosion of Different Chlorides in Crude Oil[J]. Corrosion and Protection in Petrochemical Industry, 2011, 28(2): 4—6.

[7] 高阳, 王天稳, 王曦明. 钢材在碱性条件下腐蚀性能的实验研究[J]. 钢结构, 2011, 26(3): 68—71.
 GAO Yang, WANG Tian-wen, WANG Xi-ming. Study on Corrosive Performance of Steel Under Alkaline Environment [J]. Steel Construction, 2011, 26(3): 68—71.

[8] 王兵, 李长俊, 廖柯熹. 含硫气田设备及管道的腐蚀与防腐[J]. 油气田环境保护, 2007(4): 40—43.
 WANG Bing, LI Chang-jun, LIAO Ke-xi. Corrosion and Corrosion Protection of Equipments and Pipelines for Sour Gas Field[J]. Environment Protection of Oil and Gas Field, 2007(4): 40—43.

[9] 郭军科, 于金山, 彭翔. 加速腐蚀实验研究碳钢的大气腐蚀行为[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 68—73.
 GUO Jun-ke, YU Jin-shan, PENG Xiang. Study on the Atmospheric Corrosion Behavior of Carbon Steel Using Accelerated Corrosion Test [J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 68—73.

[10] 谢建丽, 金凯峰, 蒋晓斌. 带锈碳钢在稀NaCl溶液中的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2014, 43(2): 55—59.
 XIE Jian-li, JIN Kai-feng, JIANG Xiao-bin. Corrosion Behavior of Rusted Carbon Steel in Diluted NaCl Solution[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 55—59.

[11] 徐秀清, 魏丹, 俞莹莹. Cl⁻浓度对含盐污水中10[#]碳钢腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 59—61.
 XU Xiu-qing, WEI Dan, YU Ying-ying. Influence of Cl⁻ Concentration on the Corrosion Behavior of 10[#] Carbon Steel in Saline Wastewater [J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 59—61.

[12] YAMASHITA M. In Situ Observation of Initial Rust Formation Process on Carbon Steel Under NaO and NaCl Solution Films with Wet/Dry Cycles Using Synchrotron Radiation X-rays[J]. Corrosion Science, 2005, 47: 2492—2498.

- ence and Protection Technology, 2001, 13(4): 226—229.
- [2] JONES D A. Principles and Prevention of Corrosion[M]. Upper Saddle River: Prentice Hall Press, 1996.
- [3] MACDONALD D D. Transient Techniques in Electrochemistry[M]. New York: Plenum Press, 1977.
- [4] 胡士信. 阴极保护工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- HU Shi-xin. Cathodic Protection Engineering Handbook [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [5] SHIRO W A, ATSUSHI K. Mixed Layer Depth Front and Subduction of Low Potential Vorticity Water in an Idealized Ocean GCM [J]. Journal of Oceanography, 2007, 63(2): 125—134.
- [6] FABRIKANT V I. Resultant Forces and Moments in Mixed-mixed Problems of the Theory of Elasticity [J]. Zeitschrift Fur Angewandte Mathematik und Physik, 1999, 50(2): 948—971.
- [7] NACE. Standard Recommended Practice RP0186—1994[C]// Application of Cathodic Protection for External Surfaces of Steel Well Casings, 1994, RP0619: 7—65.
- [8] DONIGUIAN T M. Americans Gas Operating Section Proceedings [J]. National Geographic of Arlington, 1982, 44(1): 22—33.
- [9] 杨赫, 刘彦礼. 近年我国油气管道防腐技术的应用[J]. 化学工程师, 2008(2): 28—31.
- YANG He, LIU Yan-li. Applications of Corrosion Prevention Techniques on Pipeline of Oil and Natural Gas in China in Recent Years [J]. Chemical Engineer, 2008(2): 28—31.
- [10] 邱于兵, 王昊, 郭稚孤. 油井套管方波脉冲电流阴极保护模拟研究[J]. 油气田地面工程, 2000, 19(6): 35—37.
- QIU Yu-bing, WANG Hao, GUO Zhi-hu. Well Casing Simulation of Square Wave Pulsed Current on Cathodic Protection [J]. Oil Gas Field Surface Engineering, 2000, 19(6): 35—37.
- [11] 陶嘉楠, 黄新敬, 陈世利, 等. 利用集磁环检测管道阴极保护电流方法研究[J]. 传感技术学报, 2013, 26(10): 1374—1378.
- TAO Jia-nan, HUANG Xin-jing, CHEN Shi-li, et al. Research on the Method of Measuring Cathodic Protection Current in Pipelines Using Magnetic Collecting Ring [J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2013, 26(10): 1374—1378.
- [12] 薛光, 黄明军. 管道工程智能测试桩和阴极保护监测系统[J]. 油气田地面工程, 2011, 30(6): 63—65.
- XUE Guang, HUANG Ming-jun. Pipeline Engineering of Intelligent Test Pile and the Cathodic Protection Monitoring System [J]. Oil Gas Field Surface Engineering, 2011, 30(6): 63—65.
- [13] 袁森, 周好斌. 一种油井套管阴极保护专用脉冲电源系统的研制[J]. 电源技术应用, 2014, 13(4): 29—30.
- YUAN Sen, ZHOU Hao-bin. The Design of a Pulse Power Supply System for Oil Well Casing Cathodic Protection [J]. Power Supply Technologies and Applications, 2014, 13(4): 29—30.
- [14] 王峰. 强制电流阴极保护及智能监测系统[J]. 油气田地面工程, 2008, 27(7): 68—70.
- WANG Feng. Impressed Current Cathodic Protection and Intelligent Monitoring System [J]. Oil Gas Field Surface Engineering, 2008, 27(7): 68—70.
- [15] 夏泽中, 刘婷. 阴极保护电源远程监控系统设计与实现[J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(1): 4—8.
- XIA Ze-zhong, LIU Ting. Design and Rization of Remote Monitoring of Cathodic Power Supply System [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2012, 34(1): 4—8.

(上接第125页)

- [13] CHEN Y Y. Corrosion Resistance and Mechanical Properties of Low-alloy Steels Under Atmospheric Conditions [J]. Corrosion Science, 2005, 47: 1001—1021.
- [14] TOSHIKI O. Enhancement of Electric Conductivity of the Rust Layer by Adsorption of Water [J]. Corrosion Science, 2005, 47: 2571—2577.
- [15] 李牧铮, 张军, 祁凤玉. 环境因子与大气腐蚀关系数学模型和大气腐蚀预测[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1993, 12(1): 10—13.
- LI Mu-zheng, ZHANG Jun, QI Feng-yu. Mathematical Models for Dependence of Atmospheric Corrosion on Environment Factors and Prediction of Atmospheric Corrosion [J]. Journal of Chinese society of Corrosion and Protection, 1993, 12(1): 10—13.