

## 表面失效及防护

铝酸钠溶液中  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  对 16Mn 钢的腐蚀行为影响杨夏琼<sup>1,2</sup>, 陈朝轶<sup>1,2</sup>, 李军旗<sup>1,2</sup>, 权变利<sup>1,2</sup>, 刘利<sup>1,2</sup>, 卢小玉<sup>1,2</sup>

(1. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025;

2. 贵州省冶金工程与过程节能重点实验室, 贵阳 550025)

**摘要:** 目的 研究 16Mn 钢在不同  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度的  $\text{NaAlO}_2$  溶液中的腐蚀行为。方法 通过盐雾腐蚀、失重法、电化学腐蚀实验以及 SEM、EDS 等分析手段研究 16Mn 钢的腐蚀行为。结果  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度由 3 g/L 增加至 7 g/L 时, 腐蚀速率从  $0.4990 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  增大至  $0.5180 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ , 最大点蚀深度从  $3.6 \mu\text{m}$  增至  $4.5 \mu\text{m}$ , 腐蚀电流密度由  $0.648 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  增至  $5.186 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 容抗弧半径逐渐减小。EDS 分析可知, 腐蚀产物主要由 O、Al、S、Fe 四种元素组成, 其中 Al、O 元素含量较多, 且随着  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度的增加先升高后降低。结论 铝酸钠溶液中  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的存在会促进 16Mn 钢的腐蚀,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度变化对 16Mn 钢的腐蚀行为有显著影响, 试样的腐蚀速率总体上随  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度的增加呈上升趋势。当  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度为 3 g/L 时, 试样表面会生成  $\text{Al}(\text{OH})_3$  膜, 对基体有一定的保护作用, 腐蚀速率上升较缓慢; 当  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度升至 4 g/L 后, 氧化膜被  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  穿透, 腐蚀速率上升较快; 但是当  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度上升到 5 g/L 后, 腐蚀速率增长较慢并趋于平缓。

**关键词:** 硫代硫酸根; 16Mn 钢; 极化曲线; 铝酸钠溶液; 盐雾腐蚀

**中图分类号:** TG172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)06-0173-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.06.026

## Effect of Sodium Thiosulfate on Corrosion Behavior of 16Mn Steel in Sodium Aluminate Solution

YANG Xia-qiong<sup>1,2</sup>, CHEN Chao-yi<sup>1,2</sup>, LI Jun-qi<sup>1,2</sup>, QUAN Bian-li<sup>1,2</sup>, LIU Li<sup>1,2</sup>, LU Xiao-yu<sup>1,2</sup>

(1. School of Material and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Province Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Process Energy Saving, Guiyang 550025, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To investigate the corrosion behavior of 16Mn steel in sodium aluminate solution with different

收稿日期: 2016-01-03; 修订日期: 2016-05-22

**Received:** 2016-01-03; **Revised:** 2016-05-22

**基金项目:** 国家自然科学基金(51574095, 51264006, 51474079, 51464008); 贵州省教育厅项目(黔教合重大专项字(2012)0002); 贵州省校企合作项目(LH[2014]7609); 贵州大学研究生创新基金(研理工 2016019); 贵大 SRT 字(2015)147 号

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China(51574095, 51264006, 51474079, 51464008), Education Department of Guizhou(Major Project of Guizhou Education Department (2012) 0002), Cooperation Project of University and Guizhou Province (LH[2014]7609), Innovation Fund for Graduate of Guizhou University(Polytechnic for Graduate 2016019), and Student Research Training of Guizhou University (2015) 147

**作者简介:** 杨夏琼(1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事金属电化学腐蚀研究。

**Biography:** YANG Xia-qiong (1990—), Male, Master graduate student, Research focus: electrochemical corrosion of metal.

**通讯作者:** 陈朝轶(1977—), 男, 博士, 副教授, 主要从事金属材料及电化学腐蚀研究。

**Corresponding author:** CHEN Chao-yi (1977—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: metal materials and electrochemical corrosion.

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  concentrations. **Methods** The corrosion behavior of 16Mn steel was studied by salt spray corrosion, weight loss method, electrochemical corrosion test and analyzed by SEM, EDS. **Results** Corrosion rate was raised from  $0.4990 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  to  $0.5180 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  and the maximum pitting depth rose from  $3.6 \mu\text{m}$  to  $4.5 \mu\text{m}$ , when the concentration of  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  increased from  $3 \text{ g/L}$  to  $7 \text{ g/L}$ , while the corrosion current density rose from  $0.648 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  to  $5.186 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  and the radius of capacitive arc decreased gradually. According to EDS analysis, corrosion products were composed of four elements (O, Al, S, Fe), the contents of Al, O were higher than those of the other elements and decreased after increased first with increase of  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  concentration. **Conclusion** Existence of thiosulfate accelerated corrosion of 16Mn steel in sodium aluminate solution. Corrosion behavior of 16Mn steel was notably affected by the changing concentration of  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Corrosion rate showed a trend of escalation with the increase of  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  concentration. Corrosion rate increased slowly in  $3 \text{ g/L}$   $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  for matrix protected by  $\text{Al}(\text{OH})_3$  coatings on the surface of sample. The oxidation coating was penetrated by  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  after the  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  concentration increased to  $4 \text{ g/L}$ , and the corrosion rate increased relatively fast. However, the corrosion rate increased slowly and tended to be stable after the concentration of  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  increased to  $5 \text{ g/L}$ .

**KEY WORDS:** thiosulfate; 16Mn steel; polarization curve; sodium aluminate solution; salt spray corrosion

随着我国高品位铝土矿资源的日渐短缺, 将高硫铝土矿应用于氧化铝生产的需求越来越迫切<sup>[1-3]</sup>。高硫铝土矿在拜耳溶出过程中, 硫主要以  $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  和少量  $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的形态转入铝酸钠溶液, 导致设备材质严重腐蚀。目前国内外已有大量关于硫对金属腐蚀的研究, 但主要集中在石油化工和纸浆及造纸工业领域<sup>[4-6]</sup>, 且主要是关于  $\text{S}^{2-}$  对金属的腐蚀。有学者研究了纯 NaOH 溶液中  $\text{S}^{2-}$  对钢的腐蚀<sup>[7-9]</sup>, 腐蚀速率随  $\text{S}^{2-}$  含量的提高而迅速增加, 但纯 NaOH 溶液中  $\text{S}^{2-}$  的腐蚀性研究并不一定适用于实际生产的铝酸钠溶液环境。陈文汨等<sup>[10-13]</sup>研究了铝酸钠溶液中  $\text{S}^{2-}$  对低碳钢及低合金钢的腐蚀性, 认为  $\text{S}^{2-}$  在铝酸钠溶液中会通过抑制钝化膜的形成而促进钢材的腐蚀, 其腐蚀机理与金属材料的活性溶解类似, 而并未对铝酸钠溶液中硫代硫酸根的腐蚀行为和机理进行深入研究。有部分学者的研究是关于  $\text{SO}_2$  及  $\text{SO}_4^{2-}$  对金属的腐蚀, 而关于  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  以及  $\text{SO}_3^{2-}$  的研究报道极少。之前有学者<sup>[14-15]</sup>研究了硫代硫酸盐对低碳钢的腐蚀行为, 结果表明  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  会加速低碳钢的腐蚀, 而其加速腐蚀行为并不能用之前文献所报道的  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  与  $\text{Na}_2\text{S}$  反应生成多硫化钠进而加速腐蚀的机理所解释, 故硫代硫酸根的加速腐蚀行为和机理还有待进一步研究。

我国氧化铝生产设备材质主要为低碳钢及低合金钢, 生产过程中硫对设备的腐蚀是限制高硫铝土矿应用的主要因素, 因此研究铝酸钠溶液中  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  对钢材的腐蚀行为, 并进一步探索其腐蚀机理对采取有效的防腐措施具有重要意义。本文借助 SEM、EDS 和 EIS 等分析手段, 研究了 16Mn 钢在

含  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的铝酸钠溶液中的腐蚀行为及其机理。

## 1 实验方法

### 1.1 实验材料与溶液

实验材料为氧化铝生产设备用 16Mn 低合金钢, 其化学成分 (以质量分数计) 为: C 0.210%, Si 0.290%, Mn 1.645%, P 0.056%, S 0.017%, Cr 0.041%, Fe 余量。实验用铝酸钠溶液是通过将工业级 NaOH 和工业级  $\text{Al}(\text{OH})_3$  溶解于蒸馏水获得, 然后将分析纯  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶解于配制的  $\text{NaAlO}_2$  溶液, 获得含  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的铝酸钠溶液。

### 1.2 盐雾腐蚀实验

将 16Mn 钢材切割成尺寸为  $20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  的试样, 用 180、240、360、600、800 目砂纸逐级打磨试样使其表面光滑平整, 酒精脱脂, 蒸馏水冲洗, 冷风吹干后放入干燥皿内待用, 实验前取出试样, 用游标卡尺测量其尺寸并计算出表面积, 用电子天平称质量, 精确到小数点后四位。将试样放置于 YWX/Q-250(B) 盐雾腐蚀箱中进行腐蚀失重实验。该实验模拟的是氧化铝生产中的晶种分解环节, 故实验温度设定为  $50^\circ\text{C}$ , 采用试样挂片、连续喷雾的方式分 6 组进行。腐蚀溶液是  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度分别为 0、3、4、5、6、7 g/L 的铝酸钠溶液, 铝酸钠的质量浓度为 115 g/L, 其中含有 90 g/L 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 腐蚀时间均为 120 h。

实验结束后, 按 GB/T 1645—1996 标准对腐蚀

试样进行清洗<sup>[16]</sup>, 清除完腐蚀产物后用无水乙醇清洗, 吹干后称量。最后计算出其腐蚀速率, 计算公式为:

$$v = (m_0 - m_1) / (At)$$

式中:  $m_0$ 、 $m_1$  分别为腐蚀前、后试样质量;  $A$  为试样表面积;  $t$  为腐蚀时间。

### 1.3 电化学腐蚀实验

采用 VSP 多通道电化学工作站进行电化学腐蚀实验, 实验温度控制为 50 °C。采用传统的三电极体系, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 所测试样为工作电极<sup>[17-19]</sup>。工作电极由切割好的 16Mn 试样制备而成, 形状为柱形, 工作面积为 2 cm<sup>2</sup>, 非工作部分用环氧树脂进行密封。首先对不同实验条件下的工作电极进行动电位极化曲线扫描, 扫描速度 2 mV/s, 扫描电位范围是 -1.2~-0.2 V。然后对不同实验条件下的工作电极进行电化学阻抗谱测试, 正弦波激励信号幅值为 5 mV, 频率范围为 10 mHz ~ 10 kHz。研究中所有电极电位均为相对于饱和甘汞电极的电位。

### 1.4 最大点蚀深度分析实验

16Mn 钢试样表面腐蚀过程以诱发点蚀为主, 然后逐渐发展为局部腐蚀和均匀腐蚀。因此, 测量最大点蚀深度可以评价其抗腐蚀性能。测量方法为断面金相法, 即在金相显微镜下找出腐蚀试样表面最大点蚀坑, 沿点蚀纵深发展方向机械切割至最大点蚀坑附近, 采用 600<sup>#</sup>砂纸打磨, 抛光, 在 OLYMPUS BX41M 光学显微镜下观测并测量点蚀深度, 然后通过调节显微镜焦距, 根据基体表面与深坑面的高度差获得点蚀深度。在该过程中, 可以观察到点蚀坑的形状及发展趋势。

## 2 结果与讨论

### 2.1 宏观形貌分析

图 1 为试样在不同  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度的铝酸钠溶液中腐蚀 5 d 后的宏观形貌。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度为 0 g/L 时, 试样表面无规律地分布了较多的微小腐蚀区域, 而试样大部分面积仍保持着腐蚀前的形貌, 腐蚀程度较轻。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度为 4 g/L 时, 试样表面局部

位置有白色物质生成, 其他区域腐蚀现象不明显。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度为 5 g/L 时, 试样表面仍然有一层白色腐蚀产物生成, 但有部分腐蚀产物呈黄色。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度为 6 g/L 时, 试样表面仍有部分白色腐蚀产物, 而且局部位置出现了黑色的腐蚀产物, 腐蚀较严重。

通过对比可以发现, 试样在含  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的铝酸钠溶液中比在不含  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的铝酸钠溶液中腐蚀更严重, 且随着  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度的增加, 试样的腐蚀程度逐渐加深, 铝酸钠溶液中  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  具有促进腐蚀的作用。通过宏观形貌并不能看出腐蚀速率随  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度的增加有何变化, 也不能明确腐蚀产物的成分, 还需做进一步分析。

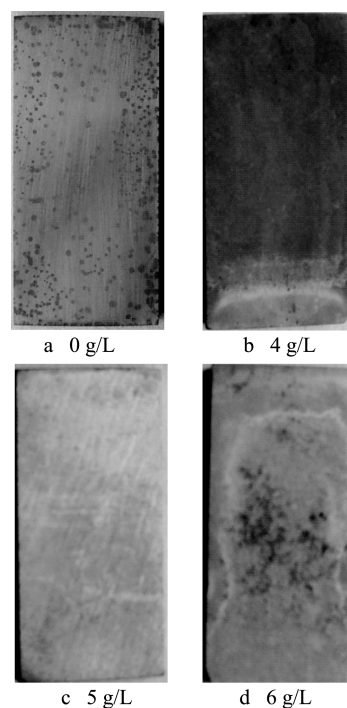


图 1 不同  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度下 16Mn 钢的宏观形貌  
Fig.1 Macroscopic morphology of 16Mn steel at different  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  concentrations

### 2.2 微观形貌及能谱分析

16Mn 试样在不同  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度下的铝酸钠溶液中腐蚀 5 d 后的微观形貌如图 2 所示。在  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度为 0 g/L 下腐蚀 5 d 后, 试样表面出现了局部腐蚀, 腐蚀现象不明显。在  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度为 4 g/L 与 5 g/L 下腐蚀 5 d 后, 试样腐蚀现象十分明显, 当  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度为 4 g/L 时, 试样表面散布着白色的腐蚀产物, 没有较深的腐蚀坑出现;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度为 5 g/L 时, 试样表面腐蚀产物较密集, 局

部位置出现了较深的腐蚀坑； $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度为 6 g/L 时，试样表面覆盖一层致密的腐蚀产物膜，且腐蚀坑的数量、大小及深度均相对于  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度为 5 g/L 时有所增高。通过对比可以发现，在不

含  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的铝酸钠溶液中，试样的腐蚀程度比在含  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的溶液中轻，而且在含有  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的铝酸钠溶液中， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的浓度越高，试样的腐蚀越严重，与宏观形貌分析得出的结果一致。

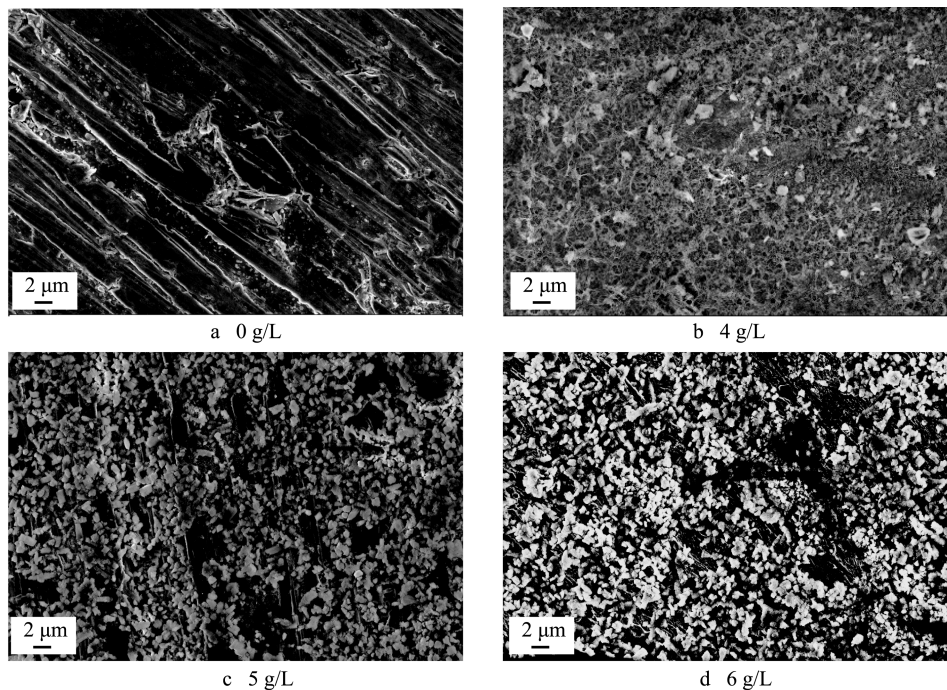


图 2 不同  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度下 16Mn 钢的 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphology of 16Mn steel at different  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  concentrations

为了进一步明确腐蚀产物的成分及元素组成，对图 2 中各图对应的腐蚀产物进行了能谱分析，分析结果如表 1 所示。从表 1 的 EDS 分析结果可以看出，腐蚀产物主要由 O、Al、S、Fe 四种元素组成，其中 Al、O 元素含量较多且随着  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度的增加先升高后降低。腐蚀产物主要为 Al 与 O 的化合物，是由于发生了反应 (1) 生成了  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，生成的腐蚀产物膜为钝化膜，阻碍了腐蚀的进行，对试样有保护作用，因此在不含  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的铝酸钠溶液中试样的腐蚀程度较轻。当铝酸钠溶液中含有  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 时，存在 Al 的氧化与硫铁化合的竞争关系， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度为 4 g/L 时，Al 的氧化起主导作用，腐蚀不严重。当  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度为 5 g/L 和 6 g/L

时，式 (2) 起主导作用，反应生成了  $\text{FeOOH}$ ，随着  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度的增大，其穿透力更强， $\text{FeOOH}$  会与  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 进一步反应生成  $\text{FeS}$ ，因此腐蚀产物中硫含量有所升高。同时，生成的  $\text{FeS}$  不稳定，易从表面脱落，裸露出的基体继续通过反应 (1) 进行腐蚀，导致腐蚀产物中 Al、O、S 的含量都较高。

腐蚀所涉及的主要反应有：

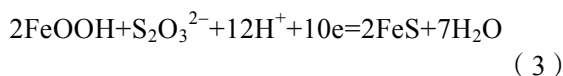
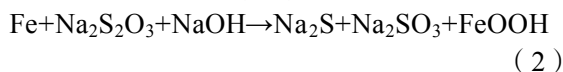
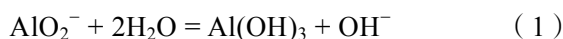


表 1 16Mn 钢在不同  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度下腐蚀产物 EDS 分析结果 (质量分数)

Tab.1 EDS of 16Mn in different  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  concentration

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度/(g · L <sup>-1</sup> )	C	O	Na	Al	Si	S	Cr	Mn	Fe
0	0.23	17.7	0.13	12.7	0.8	—	0.24	0.6	67.6
4	0.26	29.24	0.21	17.91	0.45	0.29	—	—	51.64
5	0.16	32.37	0.26	27.20	—	0.34	0.13	0.63	38.91
6	0.29	27.46	0.33	22.09	0.36	0.39	—	1.73	47.35

2.3 腐蚀失重分析

表 2 所示为 16Mn 钢在不同  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度的铝酸钠溶液中腐蚀 5 d 后的腐蚀失重及腐蚀速率数据。从表 2 可以看出,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度从 3 g/L 增至 7 g/L 的过程中, 试样的腐蚀失重及腐蚀速率整体上均保持上升趋势。当  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度从 3 g/L 增至 4 g/L 时, 腐蚀速率由  $0.4990 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  增加到  $0.5023 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ , 由于试样表面的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  膜具有保护作用, 腐蚀速率增长较为缓慢; 当  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度为 5 g/L 时, 腐蚀速率增长较快, 为  $0.5121 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ; 当  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度为 6 g/L 和 7 g/L 时, 腐蚀速率的增长又趋于缓慢, 分别为  $0.5155 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  和  $0.5180 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

表 2 16Mn 钢在不同  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度的  $\text{NaAlO}_2$  溶液中的腐蚀失重和腐蚀速率

Tab.2 Weight loss and corrosion rate of 16Mn steel in sodium aluminate solution with different $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ concentrations		
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	腐蚀失重/ $(\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$	腐蚀速率/ $(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$
3	2.4950	0.4990
4	2.5115	0.5023
5	2.5605	0.5121
6	2.5774	0.5155
7	2.5902	0.5180

2.4 最大点蚀深度分析

图 3 所示为 16Mn 钢在不同  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度的铝酸钠溶液中的最大点蚀深度变化。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度为 3 g/L 时, 试样最大点蚀深度为  $3.6 \mu\text{m}$ ;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度为 4 g/L 与 5 g/L 时, 试样表面生成白色的致密氧化物薄膜, 腐蚀现象较明显, 最大点蚀深度分

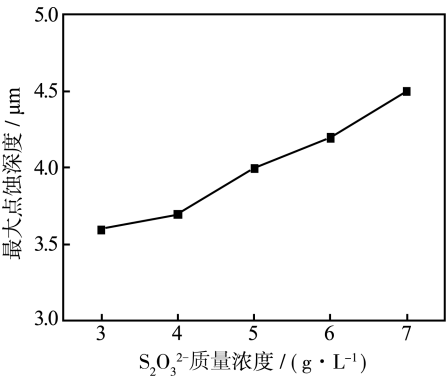


图 3 不同  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度下 16Mn 钢的最大点蚀深度变化  
Fig.3 Maximum pitting depth of 16 Mn steel at different  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  concentrations

别为 3.7、4.0  $\mu\text{m}$ ;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度为 6 g/L 时, 试样表面腐蚀加剧, 点蚀密度增大并发展为局部腐蚀, 最大点蚀深度为 4.2  $\mu\text{m}$ ;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度为 7 g/L 时, 试样的点蚀坑进一步扩展并呈现为均匀腐蚀, 此时最大点蚀深度为 4.5  $\mu\text{m}$ 。由此可见, 随着铝酸钠溶液中  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度的增加, 试样的点蚀深度逐步增大, 这与试样的腐蚀失重实验结果一致。

2.5 极化曲线和电化学阻抗谱分析

图 4a 显示了不同  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度的铝酸钠溶液中 16Mn 钢的极化曲线变化规律,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度为 3、4、5、6、7 g/L 时, 腐蚀电流密度分别为 0.648、0.785、1.398、1.556、5.186  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 可知试样的腐蚀电流密度随  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度的增大而逐渐增大, 腐蚀速率加快。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度小于 5 g/L 时, 由于  $\text{Al}(\text{OH})_3$  膜的生成, 腐蚀电流密度较小且增长缓慢。随着  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度的升高, 腐蚀电流密度随之增加,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度达到 6 g/L 时, 腐蚀电流密度达到  $1.556 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度升高至 7 g/L 时, 由于  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度较高, 在基体表面吸附较快, 竞争力

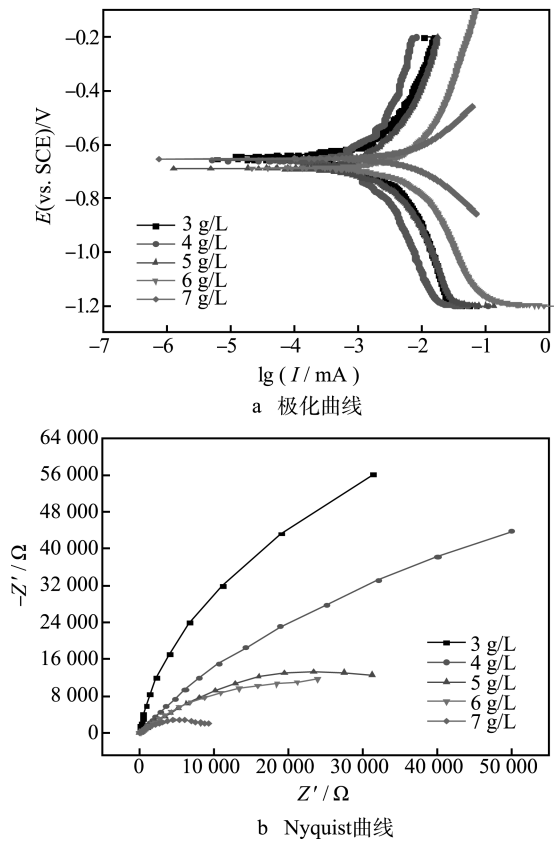


图 4 不同  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度下 16Mn 钢的极化曲线和 Nyquist 曲线  
Fig.4 Polarization curves and Nyquist curves of 16Mn steel at different  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  concentrations: a) polarization curves, b) Nyquist curves

强,加剧了试样的腐蚀,腐蚀电流密度达到  $5.186 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,试样点蚀密度增大并呈现为均匀腐蚀。图 4b 为 16Mn 钢的交流阻抗图谱(EIS),当  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度为  $3 \text{ g/L}$  时阻抗值最大,随着  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度的不断升高,阻抗值不断减小, Nyquist 曲线中的容抗弧半径逐渐变小,表明  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度的增加破坏了试样表面的产物膜,使试样的腐蚀逐渐加剧,这与极化曲线的结果一致。

图 5 为利用 ZSimpWin 软件进行电化学阻抗数据拟合得到的等效电路图。 $R_1$  为介质电阻; $Q_1$ 、 $Q_2$  均为常相位元件,分别表示腐蚀产物沉积层电阻与双电层电容; $R_2$  与  $R_3$  分别表示腐蚀产物膜的电阻和电荷转移电阻, $R_3$  即  $R_{ct}$ 。拟合结果见表 3。图 6 所示为电荷转移电阻  $R_{ct}$  随不同  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度的变化情况。当  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度在  $3\sim 4 \text{ g/L}$  之间时,

$R_{ct}$  没有明显变小,试样表面生成的氧化膜对试样有很好的保护作用;当  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度增加至  $5 \text{ g/L}$  时, $R_{ct}$  值相对于  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度为  $3 \text{ g/L}$  以及  $4 \text{ g/L}$  时出现了明显的下降,表明试样表面的氧化膜保护作用减弱,开始发生点蚀,体系的腐蚀由腐蚀坑内外的电荷转移步骤控制; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度大于  $5 \text{ g/L}$  时, $R_{ct}$  值的变化开始趋于平缓。

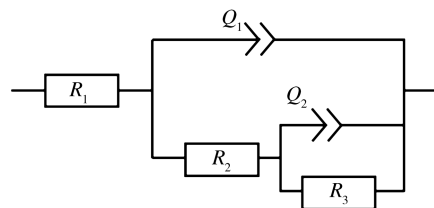


图 5 不同  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度下 16Mn 钢的 Nyquist 曲线等效电路图  
Fig.5 Equivalent-circuit diagram for Nyquist curves of 16Mn steel at different  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  concentration

表 3 不同  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度下的电化学阻抗谱拟合结果

Tab.3 Fitting results of electrochemical impedance spectra measured at different concentrations of  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度 $/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$R_1$ $/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_1$ $/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$a_1$	$R_2$ $/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_3$ $/(\times 10^{-6} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$a_3$	$R_3$ $/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$
3	0.7258	$45.72 \times 10^{-5}$	0.6492	2.0859	36.65	0.3998	190.53
4	0.5107	$33.85 \times 10^{-6}$	0.6393	2.0638	1.131	0.4608	172.476
5	0.0309	$26.41 \times 10^{-6}$	0.6678	3.0792	55.94	0.5569	53.844
6	0.0158	$0.1102 \times 10^{-3}$	0.5331	5.296	24.3	0.1662	38.392
7	0.0206	$0.1465 \times 10^{-3}$	0.5811	11.073	6.13	0.6608	8.717

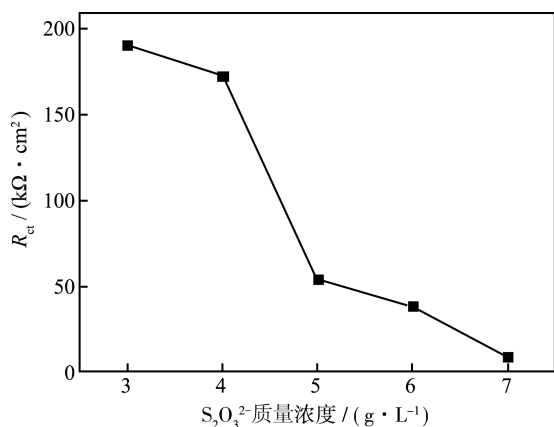


图 6 16Mn 钢工作电极电荷转移电阻  $R_{ct}$  随  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度的变化  
Fig.6 Charge transfer resistance of 16Mn steel at different  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  concentrations

### 3 结论

1) 通过宏观及微观形貌分析并结合腐蚀失重和最大点蚀深度的变化可知,16Mn 钢在含  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的铝酸钠溶液中比在不含  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的溶液中腐蚀更严重,且  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度越高,试样表面的腐蚀情况越

严重。

2) 极化曲线分析和电化学阻抗谱分析发现在铝酸钠溶液中,随着  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度从  $3 \text{ g/L}$  上升至  $7 \text{ g/L}$ ,16Mn 钢的腐蚀电流密度从  $0.648 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  升至  $5.186 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,同时其阻抗值逐渐减小,表明试样的腐蚀程度会随着  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  浓度的升高而加剧。

3) 通过 EDS 分析可以发现, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度为  $3 \text{ g/L}$  和  $4 \text{ g/L}$  的铝酸钠溶液中,试样表面会生成  $\text{Al}(\text{OH})_3$  腐蚀产物膜,抑制了腐蚀的进行,腐蚀速率增长缓慢。当  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度升高到  $5 \text{ g/L}$  时,腐蚀产物膜被  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  穿透,腐蚀速率增长较快,腐蚀程度会进一步加深。但是当  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  质量浓度增加到  $5 \text{ g/L}$  之后,腐蚀速率增长较慢且趋于平缓。

### 参考文献

- [1] 毕诗文,于海燕.氧化铝生产工艺[M].北京:化学工业出版社,2006:96—107.  
BI Shi-wen, YU Hai-yan. Alumina Production Process[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:96—107.

- [2] 贾永真,王家伟,李军旗,等. 硫含量对铝酸钠种分母液盐蒸发结晶析出的影响[J]. 过程工程学报, 2013, 13(5): 801—806.  
JIA Yong-zhen, WANG Jia-wei, LI Jun-qi, et al. Effect of Sulfur Content on Evaporation Crystallization Precipitation of Salts in Sodium Aluminate Seeded Precipitation Mother Solution[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2013, 13(5): 801—806.
- [3] 吕国志. 利用高硫铝土矿生产氧化铝的基础研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.  
LYU Guo-zhi. Basic Research on Alumina Production by Using High-Sulfur Bauxite[D]. Shenyang: Northeastern University, 2010.
- [4] 杨夏琼, 陈朝轶, 李军旗, 等. 硫对钢材碱性腐蚀的研究综述[J]. 表面技术, 2015, 44(9): 180—182.  
YANG Xia-qiong, CHEN Chao-yi, LI Jun-qi, et al. Review on Sulfur Corrosion of Steel in Alkaline Environment[J]. Surface Technology, 2015, 44(9): 180—182.
- [5] 胡洋, 李晓刚, 李明, 等. 16Mn(HIC)钢在 D405 设备环境下的腐蚀行为研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2006, 23(1): 13—15.  
HU Yang, LI Xiao-gang, LI Ming, et al. Corrosion Behavior of 16Mn (HIC) Steel in Equipment (D405) Service Environment[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2006, 23(1): 13—15.
- [6] 吴考民, 王可中, 石鑫, 等. 含硫原油对输油管道的腐蚀性[J]. 油气储运, 2010(8): 616—618.  
WU Kao-min, WANG Ke-zhong, SHI Xin, et al. Corrosivity of Sour Crude on Oil Pipelines[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2010(8): 616—618.
- [7] ABDELHALEEM S M, ABDELAAL E E. Electrochemical Behaviour of Iron in Alkaline Sulphide Solutions[J]. Corrosion Engineering Science and Technology, 2008, 43(2): 173—178.
- [8] BETOVA I, BOJINOV M, HYÖKYVIRTA O, et al. Interaction of Metallic Materials with Simulated Kraft Digester White Liquor towards the Electrochemical Detection of Sulphide[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011, 654(1): 52—59.
- [9] CHASSE K R, SINGH P M. Corrosion Study of Super Ferritic Stainless Steel UNS S44660 (26Cr-3Ni-3Mo) and Several Other Stainless Steel Grades (UNS S31603, S32101, and S32205) in Caustic Solution Containing Sodium Sulfide[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, 44(11): 5039—5053.
- [10] 谢巧玲, 陈文汨, 杨权平. 4 种钢在含硫拜耳液中的腐蚀行为[J]. 中南大学学报, 2014, 45(8): 2559—2565.  
XIE Qiao-ling, CHEN Wen-mi, YANG Quan-ping. Corrosion Behavior of Four Kinds of Steels in Sulfide-containing Bayer Liquor[J]. Journal of Central South University, 2014, 45(8): 2559—2565.
- [11] 谢巧玲, 陈文汨. 铝酸钠溶液中  $\text{S}^{2-}$  对低合金钢腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(12): 3462—3469.  
XIE Qiao-ling, CHEN Wen-mi. Effect of  $\text{S}^{2-}$  on Corrosion Behavior of Low Alloy Steel in Sodium Aluminate Solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(12): 3462—3469.
- [12] XIE Q L, CHEN W M. Corrosion Behavior of 16Mn Low Alloy Steel in Sulfide-containing Bayer Solutions[J]. Corrosion Science, 2014(86): 252—260.
- [13] XIE Q L, CHEN W M, YANG Q. Influence of Sulfur Anions on Corrosion of 16Mn Low-alloy Steel in Sulfide-containing Bayer Solutions[J]. Corrosion, 2014, 70(8): 842—849.
- [14] LEE P, RONALD A Y. Thiosulfate Effect on Corrosion in Kraft White Liquor[N]. IPC Technical Paper Series, 1986-10(205).
- [15] 张湘黔, 陈朝轶, 李军旗.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  对 16Mn 钢材在碱性溶液中的腐蚀影响研究[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 122—125.  
ZHANG Xiang-qian, CHEN Chao-yi, LI Jun-qi. Effect of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  on the Corrosion Behavior of 16Mn Steel in Alkaline Solution[J]. Surface Technology, 2015, 44(3): 122—125.
- [16] 陈朝轶, 李玲, 王家伟, 等. 3003 铝合金盐雾加速腐蚀行为[J]. 轻金属, 2014, 24(2): 54—58.  
CHEN Chao-yi, LI Ling, WANG Jia-wei, et al. Accelerated Corrosion Behavior of 3003 Aluminum Alloy in Salt Water Spray[J]. Light Metals, 2014, 24(2): 54—58.
- [17] 徐秀清, 魏丹, 俞莹滢, 等.  $\text{Cl}^-$  浓度对含盐污水中 10<sup>#</sup> 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, et al. Influence of  $\text{Cl}^-$  Concentration on the Corrosion Behavior of 10<sup>#</sup> Carbon Steel in Saline Wastewater[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 59—61.
- [18] 孙彦伟, 陈吉, 朴楠, 等. 离子渗氮对 X80 管线钢在碱性土壤模拟溶液中腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(2): 93—98.  
SUN Yan-wei, CHEN Ji, PIAO Nan, et al. The Effect of Plasma Nitriding on the Corrosion Resistance of X80 Pipeline Steel in Alkaline Soil Simulation Solution[J]. Surface Technology, 2015, 44(2): 93—98.
- [19] 杨小奎, 张涛, 张世艳, 等. 环氧富锌涂层对 AZ91D 镁合金的腐蚀防护能力研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(1): 18—22.  
YANG Xiao-kui, ZHANG Tao, ZHANG Shi-yan, et al. Research on the Corrosion Protection Properties of Zn-rich Epoxy Coating Provided for AZ91D Magnesium Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(1): 18—22.