

含硫代硫酸根铝酸钠溶液中时间 对 Q345 钢腐蚀的影响

付慧^{1,2}, 陈朝轶^{1,2}, 李军旗^{1,2}, 兰苑培^{1,2}, 张湘黔^{1,2}, 苑京久^{1,2}

(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 在含 4 g/L $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的铝酸钠溶液中, 研究腐蚀时间对 Q345 钢腐蚀行为的影响, 探索腐蚀规律, 明确腐蚀机理。方法 采用盐雾腐蚀和电化学腐蚀实验, 通过腐蚀失重法、极化曲线、阻抗谱、SEM、EDS 等手段, 研究 Q345 钢的腐蚀行为。结果 当腐蚀时间从 3 d 延长至 7 d 时, 腐蚀失重从 2.4505 g/m² 增大至 2.6420 g/m², 点蚀深度从 3.3 μm 升高至 4.6 μm , 超过 7 d 以后, 趋于稳定。腐蚀速率方程为 $V = 2.426t^{-0.975}$, 1~3 d 范围内, 腐蚀速率急剧下降。初期腐蚀电流密度较大, 由 3 d 增至 5 d 时, 腐蚀电流密度由 6.538 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 迅速降低至 0.785 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 之后逐渐降低至 0.308 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (9 d), 容抗半径和电荷转移电阻 R_{ct} 均随腐蚀时间的增加而增加。腐蚀时间延长, 产物中 O、Al、S 等元素的含量增加, Fe 元素含量降低。结论 腐蚀初期, OH^- 优先吸附, 生成较致密的 Fe_3O_4 与 FeOOH ; 腐蚀中期, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与基体反应形成粘附力弱的 FeS , 使得 Fe_3O_4 结构不稳定而脱落, 产物结构疏松; 腐蚀后期, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 转变为 Al_2O_3 , AlO_2^- 与 Fe_3O_4 形成尖晶石 FeAl_2O_4 , 结构较为致密, 覆盖基体表面, 阻碍了腐蚀介质与基体的接触, 腐蚀速率降低。

关键词: 盐雾腐蚀; 电化学腐蚀; 腐蚀时间; 硫代硫酸钠; Q345 钢

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)11-0166-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.11.024

Effect of Time on the Corrosion of Q345 Steel in Thiosulfate Sodium Aluminate Solution

FU Hui^{1,2}, CHEN Chao-yi^{1,2}, LI Jun-qi^{1,2}, LAN Yuan-pei^{1,2}, ZHANG Xiang-qian^{1,2}, YUAN Jing-jiu^{1,2}

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

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

ABSTRACT: The work aims to study the effect of corrosion time on the corrosion behavior of Q345 steel in a 4 g/L $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ based solution of sodium aluminate, to explore the law of corrosion and to clarify the corrosion mechanism. Salt corrosion and

收稿日期: 2018-07-30; 修订日期: 2018-09-19

Received: 2018-07-30; Revised: 2018-09-19

基金项目: 国家自然科学基金(51574095, 51474079, 51774102); 贵州省教育厅项目(黔教合 KY(2015)334); 黔科合平台人才([2017]5626, [2017]5788)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51574095, 51474079, 51774102), Education Department of Guizhou (Project of Guizhou Education Department (2015)334), Guizhou Province Science Direction Contract Platform Talent([2017] 5626 and [2017]5788)

作者简介: 付慧(1991—), 女, 博士研究生, 主要从事金属腐蚀研究。

Biography: FU Hui (1991—), Female, Ph. D. student, Research focus: corrosion behavior of metals.

通讯作者: 陈朝轶(1977—), 男, 博士, 教授, 主要从事资源利用及材料腐蚀研究。邮箱: ccy197715@126.com

Corresponding author: CHEN Chao-yi (1977—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: resource utilization and material corrosion study. E-mail: ccy197715@126.com

electrochemical corrosion methods were used to explore the corrosion behavior of Q345 steel by corrosion weight loss, polarization curves, impedance spectroscopy, SEM and EDS. When the corrosion time was extended from 3 d to 7 d, the corrosion weight loss increased from 2.4505 g/m² to 2.6420 g/m² and the pitting depth increased from 3.3 μm to 4.6 μm. After 7 d, the corrosion weight loss and pitting depth tended to be stable. Corrosion rate equation was $V=2.426t^{-0.975}$ and corrosion rate drastically decreased from 1 to 3 d. Initial corrosion current density was relatively large and corrosion current density rapidly decreased from 6.538 μA/cm² to 0.785 μA/cm² from 3 d to 5 d and then gradually decreased to 0.308 μA/cm² on 9 d. Both the radius of capacitive reactance and the charge transfer resistance R_{ct} increased with the increase of corrosion time. If the corrosion time prolonged, the content of O, Al, S and other elements in the product increased, and the content of Fe decreased. At the initial stage of corrosion, OH⁻ preferentially is adsorbed to form denser Fe₃O₄ and FeOOH. At the middle stage of corrosion, S₂O₃²⁻ reacted with the matrix to form FeS with weaker adhesion. Thus, the structure of Fe₃O₄ becomes unstable and falls off and the structure of the product is loose. At the late stage of corrosion, Al(OH)₃ is transformed into Al₂O₃, and AlO₂⁻ and Fe₃O₄ to form spinel FeAl₂O₄. The denser structure covers the surface of the substrate, hinders the contact between the corrosive medium and the substrate and reduces the corrosion rate.

KEY WORDS: salt spray corrosion; electrochemical corrosion; corrosion time; sodium thiosulfate; Q345 steel

高品位高硫铝土矿适于拜耳法生产氧化铝, 高压溶出过程中, 硫主要以 S²⁻、S₂O₃²⁻ 及少量 SO₃²⁻、SO₄²⁻ 的形态^[1]转入铝酸钠溶液, 对设备材质 (Q345 钢、Q235 钢) 造成较为严重的腐蚀危害, 一定程度上限制了高硫铝土矿的工业应用。近年来, 关于硫对金属的碱性腐蚀研究主要集中在造纸工业领域^[2], 并取得了杰出的成果。Hazlewood 等^[3-4]研究表明, 在氢氧化钠溶液中, 随着 Na₂S 质量浓度从 37.5 g/L 增加到 75 g/L, A516-Gr70 碳钢的腐蚀速率增加。文献[5—7]表明, 因 S²⁻和 NaOH 均可抑制保护性钝化膜的形成, 故对金属的腐蚀具有加速作用。此外, Kevin 等人^[8]发现在含有硫化钠的苛性碱溶液中形成的腐蚀产物膜, 由于硫化物的吸附而产生缺陷, 从而使钝化膜不稳定, 形成不溶性金属硫化物。此外, 针对在铝酸钠溶液的条件下, 陈文汨等^[9-12]研究了 S²⁻对低碳钢及低合金钢的腐蚀行为, 得出增加 S²⁻浓度会抑制表面形成钝化膜而促进钢材腐蚀的结论。

然而, 国内外关于 S₂O₃²⁻对钢材的碱性腐蚀行为研究较少。课题组的前期研究^[13]表明, 铝酸钠溶液中, 当 S₂O₃²⁻质量浓度升至 4 g/L 后, Q345 钢的腐蚀速率明显提高, 但尚未对在含硫代硫酸根的铝酸钠溶液中, 不同腐蚀时间下, Q345 钢表面腐蚀产物的形成机理进行研究。因此, 本文在含 4 g/L S₂O₃²⁻的铝酸钠溶液中, 利用盐雾腐蚀与电化学腐蚀方法, 重点考察腐蚀时间对 Q345 钢腐蚀规律的影响, 并结合 Factsage 热力学计算软件, 分析腐蚀机理。

1 实验

1.1 材料

Q345 钢的化学成分如表 1 所示, 金相组织如图 1 所示, 铁素体与珠光体沿轧制变形方向交替呈带状

分布。利用 NaOH (工业级)、Al(OH)₃ (工业级) 和 Na₂S₂O₃·5H₂O (分析纯) 配制成 S₂O₃²⁻质量浓度为 4 g/L 的铝酸钠溶液, 其中苛碱的质量浓度为 115 g/L, Al₂O₃ 的质量浓度为 90 g/L。

表 1 Q345 钢的化学成分
Tab.1 Chemical composition of Q345 Steel

wt. %						
C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
0.210	0.290	1.645	0.056	0.017	0.041	Bal.

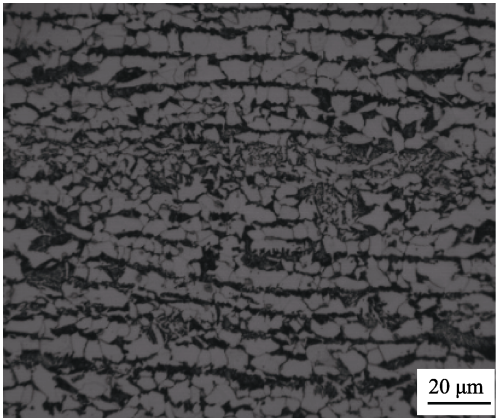


图 1 Q345 钢的微观组织
Fig.1 Microstructure of Q345 steel

1.2 方法

将 Q345 钢切割成尺寸为 20 mm×10 mm×2 mm 的试样, 用 180、240、360、600、800、1000 目砂纸逐级打磨并抛光, 酒精脱脂后用蒸馏水冲洗, 冷风吹干。用游标卡尺测量其尺寸并计算表面积, 用电子天平称量, 精确到小数点后四位。将三个平行试样放置于 YWX/Q-250(B)盐雾腐蚀箱中进行腐蚀失重实验, 实验温度设定为 50 ℃, 采用试样挂片、连续喷雾的

方式进行, 腐蚀时间分别为 1、3、5、7、9 d。实验结束后, 按 GB/T 1645—1996, 用 500 mL HCl+500 mL 去离子水+10 g 六次甲基四胺的溶液对试样进行清洗^[14], 吹干后称量。按公式 (1) 计算腐蚀速率, 取平均值。

$$V = \frac{(m_0 - m_1)}{At} \quad (1)$$

式中: m_0 为腐蚀前试样质量 (g); m_1 为腐蚀后去除腐蚀产物的试样质量 (g); A 为试样表面积 (m^2); t 为腐蚀时间 (d)。

电化学腐蚀实验在法国 BioLogic VSP 多通道电化学工作站上进行, 实验温度为 50°C , 采用传统三电极体系, 工作电极为 Q345 钢, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 如图 2 所示。工作电极用环氧树脂密封, 保持工作面积为 2 cm^2 , 动电位极化曲线扫描速度为 0.5 mV/s , 扫描电位范围为 $-1.2\sim 0.2\text{ V}$, 阻抗谱测试频率范围为 $10\text{ mHz}\sim 10\text{ kHz}$, 以电化学工作站自带拟合软件进行拟合。

利用 Leica DMI5000M 金相显微镜观察腐蚀试样表面点蚀坑的形貌并测量点蚀深度。通过金相显微镜寻找 Q345 钢试样表面的最大点蚀坑, 而后调节显微镜焦距, 由基体表面与深坑面的高度差获得点蚀深度。

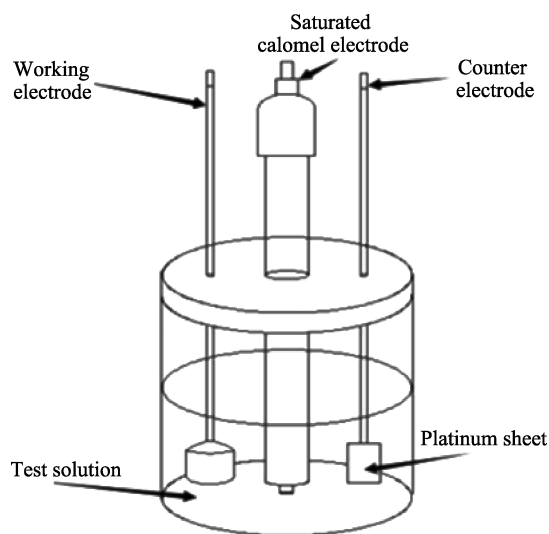


图2 传统三电极体系
Fig.2 Traditional three-electrode system

2 结果与讨论

2.1 腐蚀失重和腐蚀速率

图3为腐蚀失重和腐蚀速率随时间的变化规律。由图3可知, 腐蚀失重总体呈上升趋势。腐蚀 1~7 d, 失重由 2.43 g/m^2 增至 2.64 g/m^2 , 明显上升, 当腐蚀时间达到 7 d 以后, 失重趋于稳定。初期腐蚀速率较大, 1~3 d 时腐蚀速率急剧下降, 5 d 后, 腐蚀速率较

小, 降低趋势不明显。这是由于随着腐蚀的进行, 腐蚀产物覆盖试样表面并不断积累, 对基体起到一定的保护作用^[15]。

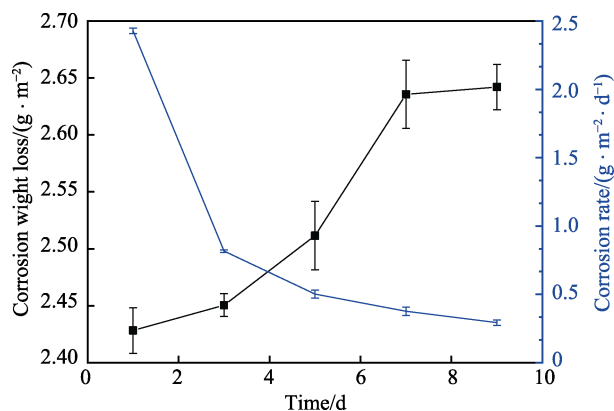


图3 不同腐蚀时间下 Q345 钢的
腐蚀失重和腐蚀速率变化

Fig.3 Change of corrosion weight loss and corrosion rate of Q345 steel for different corrosion time

腐蚀速率与时间的关系曲线符合幂函数模型 $V=At^n$ ^[16], 其中: V 为腐蚀速率 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$); t 为腐蚀时间 (d); A 为腐蚀程度系数, A 值越大则腐蚀越严重; n 代表腐蚀趋势, $n>0$ 时表明腐蚀速率随时间增加, $n=0$ 时代表初始单位时间内的腐蚀速率, $n<0$ 时表明腐蚀速率减小。根据腐蚀速率数据拟合获得腐蚀动力学方程为 $V=2.426t^{-0.975}$, 相关系数 R^2 为 0.999 81, 拟合度较好, 动力学拟合曲线如图4所示, 腐蚀速率随时间的延长而减小。

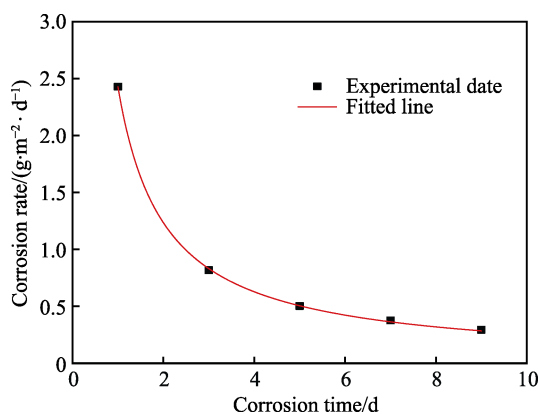


图4 Q345 钢腐蚀速率与腐蚀时间关系拟合图
Fig.4 Fitting chart between corrosion rate and corrosion time of Q345 steel

2.2 最大点蚀深度

图5显示了点蚀深度随腐蚀时间的变化情况, 与腐蚀失重规律大致相同。初期和后期点蚀深度增加缓慢, 当腐蚀时间从 3 d 延长至 7 d 时, 点蚀深度增加迅速, 从 $3.3\text{ }\mu\text{m}$ 增大至 $4.6\text{ }\mu\text{m}$, 当腐蚀延长至 9 d 时, 点蚀深度为 $4.8\text{ }\mu\text{m}$, 变化不明显。点蚀深度随时

间的变化满足 Sigmoidal (Boltzman) 曲线^[17], 关系式为:

$$h = \frac{h_0 - h_{\max}}{1 + e^{(t-t_0)/h_t}} + h_{\max} \tag{2}$$

式中: h 为不同腐蚀时间下的最大点蚀深度; h_0 与 h_{\max} 分别对应试样最初与最终的点蚀深度; t_0 为最大点蚀深度中位数所对应的时间值; h_t 为常数。图 5 中点蚀深度经拟合后得到函数方程, 如式 (3) 所示, $R^2=0.997$ 。由所得方程可知, 随着腐蚀时间的增加, 试样的最大点蚀坑深度增加缓慢, Q345 钢的腐蚀行为得以减缓。。

$$h = \frac{-1.60}{1 + e^{(t-5.64)/0.77}} + 4.82 \tag{3}$$

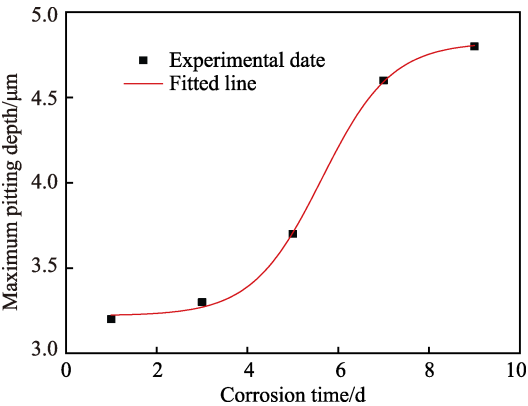


图 5 不同腐蚀时间下 Q345 钢的最大点蚀深度变化
Fig.5 Change of maximum pitting depth of Q345 steel for different corrosion time

2.3 极化曲线

不同腐蚀时间下 Q345 钢的极化曲线如图 6 所示, 在-1.2~0.2 V 区域, 腐蚀电流密度随腐蚀时间的延长而逐渐降低, 由法拉第第二定律可知, 腐蚀电流密度与腐蚀速率之间存在正比关系。Tafel 拟合后的腐蚀电流密度变化情况见表 2, J_{corr} 随腐蚀时间的增加而逐渐降低, 腐蚀初期 J_{corr} 较大, 当腐蚀时间由

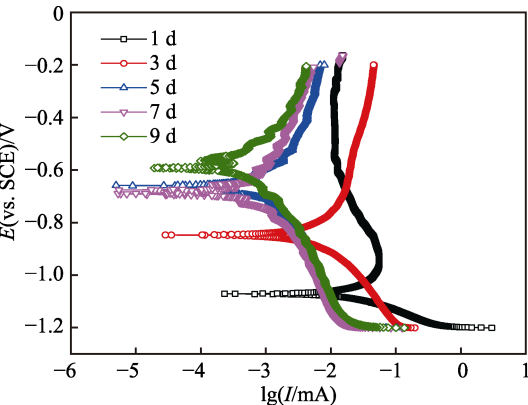


图 6 不同腐蚀时间下 Q345 钢的极化曲线
Fig.6 Polarization curves of Q345 steel for different corrosion time

3 d 延长至 5 d 时, J_{corr} 由 6.538 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 迅速降低至 0.785 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 之后降低变缓。腐蚀初期, 由于 Q345 钢完全暴露于腐蚀介质中, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 OH^- 产生竞争吸附腐蚀, 腐蚀现象明显。随着腐蚀时间的延长, 腐蚀产物不断积聚覆盖在试样表面, 对基体起到保护作用^[18], 一定程度上限制了 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 OH^- 的侵蚀, 腐蚀 9 d 时, J_{corr} 降至 0.308 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 变化规律与腐蚀速率一致。

表 2 NaAlO₂ 溶液中不同腐蚀时间下 Q345 钢的极化曲线拟合数据表

Tab.2 Polarization curve fitting data in NaAlO₂ solution for Q345 steel under different corrosion time

Corrosion times/d	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$\beta_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\beta_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$
1	6.692	-1065.571	46.0	31.1
3	6.538	-849.769	250.8	413.5
5	0.785	-685.926	226.6	347.6
7	0.493	-690.950	198.1	358.2
9	0.308	-549.752	256.5	151.4

2.4 交流阻抗谱

图 7 为 Q345 钢的交流阻抗图谱 (EIS), 容抗弧半径随时间的延长而逐渐增加, 与腐蚀电流密度的变化规律相似。腐蚀 1 d 时, 容抗弧半径最小 (图 7b), 腐蚀最严重; 腐蚀时间超过 3 d 后, 容抗弧半径迅速增加, 9 d 时容抗弧半径达到最大。图 8a 为腐蚀 3、5、7、9 d 时的阻抗谱等效电路图, 图 8b 为腐蚀 1 d 的阻抗谱等效电路图, R_1 为介质电阻, R_2 与 R_3 (R_{ct}) 分别表示腐蚀产物膜的电阻和电荷转移电阻, Q_1 表示腐蚀产物沉积层电容, Q_2 表示双电层电容, W_3 代表半无限扩散阻抗。图 9 为电荷转移电阻值随时间的变化关系, 可见电荷转移电阻值随腐蚀时间的延长而逐渐呈上升趋势。腐蚀初期, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 OH^- 直接与 Q345 钢反应, 电荷转移迅速, 腐蚀严重; 腐蚀后期, 电极表面保护膜逐渐生成, 对腐蚀起阻碍作用, R_{ct} 迅速增高, 腐蚀电流与腐蚀速率逐渐下降^[19], 腐蚀在一定程度上被抑制。

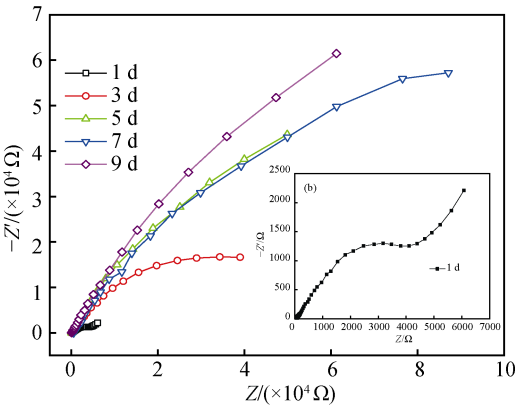


图 7 Q345 钢在不同腐蚀时间下的 Nyquist 曲线
Fig.7 Nyquist curves of Q345 steels for different corrosion time

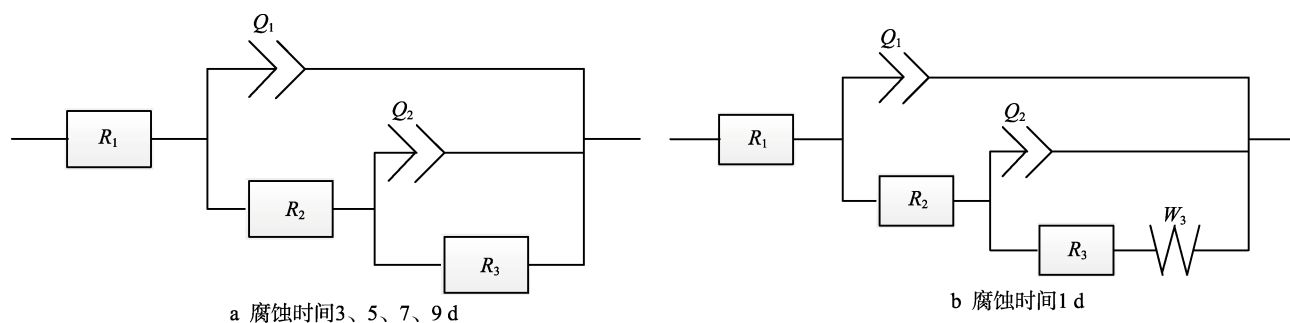


图8 Q345钢在不同腐蚀时间下的Nyquist曲线等效电路图

Fig.8 Equivalent circuit diagram of Nyquist curve for Q345 steel under different corrosion time: (a) 3, 5, 7, 9 d; (b) 1 d

2.5 腐蚀产物形貌及元素分布

图10为利用KYKY-2800B型扫描电子显微镜检测Q345钢腐蚀不同时间后的微观形貌及能谱图,可知试样表面腐蚀程度随时间的延长而加深。腐蚀1 d时,表面发生局部腐蚀,腐蚀速率大,腐蚀产物呈白色,以 OH^- 和基体反应生成铁氧化物为主,结构致密,由Fe、O、Mn和少量Al、S等元素组成(图10a)。腐蚀5 d时,腐蚀产物覆盖基体,呈颗粒状,结构疏松,主要元素为Fe、O、Al等(图10b)。分析认为,由于 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与铁氧化物和基体反应分别生成溶解性的羟基硫代铁酸钠($\text{Na}_2[\text{FeS}_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)^[20]和粘附力弱的FeS,使得表面的 Fe_3O_4 结构不稳定,易于溶解和脱落^[10],延迟了钝化的发生,降低了对基体的保护作用,腐蚀速率较初期有所降低,但腐蚀失重较大。当腐蚀达到9 d时,白色腐蚀产物完全覆盖基体,少量脱落,腐蚀产物中O、Al、Na等元素含量大幅增加,而Fe含量大幅降低(图10c),产物主要由铝氧

化物和铁铝尖晶石构成,其中一部分钠离子占据铁铝尖晶石中四面体和八面体的位置,结构较为致密,堆积于试样表面,阻碍了 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与基体接触,一定程度上减缓了腐蚀的进行,使得腐蚀速率有所降低。

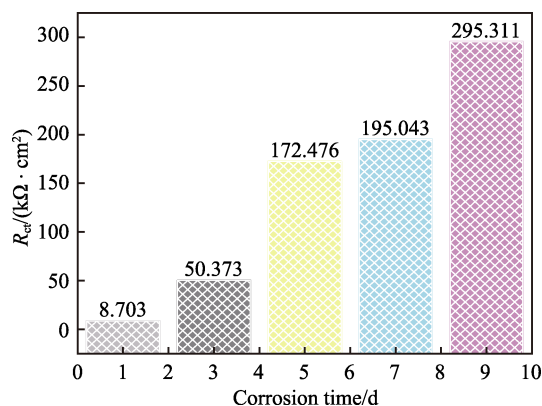


图9 Q345钢电荷转移电阻 R_{ct} 随腐蚀时间的变化
Fig.9 Change of charge transfer resistance of R_{ct} in Q345 steel along with different corrosion time

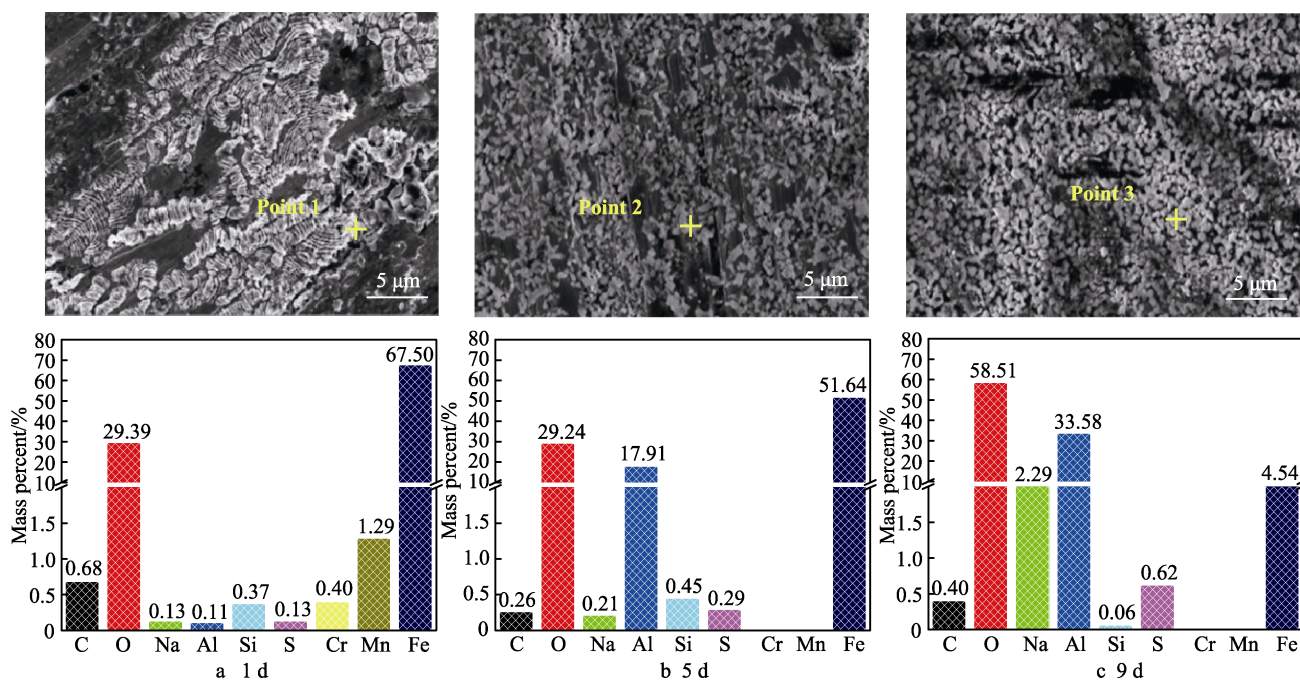
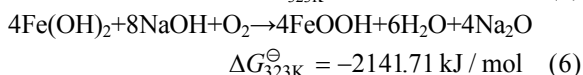
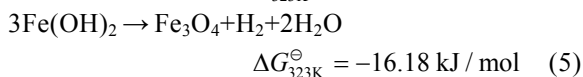
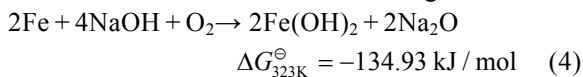


图10 不同腐蚀时间下Q345钢的SEM形貌和EDS分析结果(2000×)

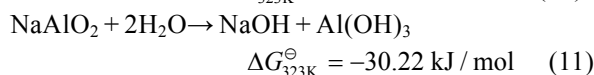
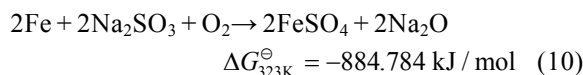
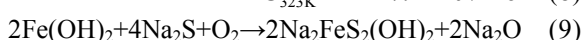
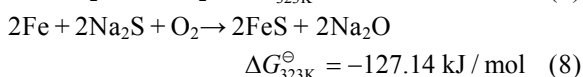
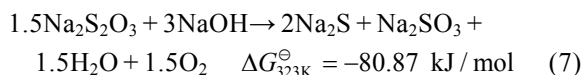
Fig.10 SEM and EDS of Q345 for different corrosion time (2000×)

2.6 腐蚀机理分析

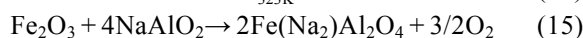
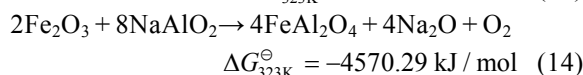
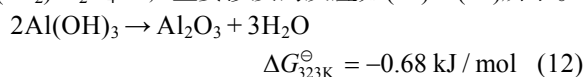
在腐蚀初期, OH^- 的浓度远高出 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 在竞争吸附过程中 OH^- 占优, 因此 OH^- 与基体 Fe 优先反应生成结构致密的 Fe_3O_4 与 FeOOH ^[21-23], 如式(4)~(6)所示, Gibbs 自由能由热力学软件 FactSage 计算可知。



在腐蚀中期, 随着腐蚀的进行, 铝酸钠溶液中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与 AlO_2^- 逐渐参与反应, 一方面, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 参与反应生成粘附力弱的 FeS 和易于溶解的羟基硫代铁酸钠, 二者均使 Fe_3O_4 与生成的 FeSO_4 结构不稳定, 产生溶解和脱落; 另一方面, 铝酸钠溶液发生分解, 得到氢氧化铝吸附在腐蚀产物表面。主要反应见式(4)~(11)。



腐蚀后期, 以 AlO_2^- 吸附为主, 产物中除了 FeS 以外, 氢氧化铝逐渐转化为较致密的 Al_2O_3 , 溶液中 NaAlO_2 与试样表面铁氧化物生成结构致密的 FeAl_2O_4 和 $2\text{Fe}(\text{Na}_2)\text{Al}_2\text{O}_4$ ^[20], 主要涉及的反应如(12)~(15)所示。



结合以上研究, 绘制 Q345 钢在含硫代硫酸钠的铝酸钠溶液中的腐蚀机理示意图, 如图 11 所示。腐蚀初期, 尽管发生局部腐蚀, 生成致密的 Fe_3O_4 与 FeOOH , 但由于基体完全裸露, 腐蚀速率较快; 腐蚀中期, 结构不稳定的 Fe_3O_4 易于溶解和脱落, 导致腐蚀失重较大, 但由于表面覆盖 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 腐蚀速率有所降低; 腐蚀后期, 较为致密的氧化铝和铁铝尖晶石(钠铁铝尖晶石)覆盖试样表面, 阻碍了腐蚀介质与基体的接触, 使得腐蚀速率逐渐减小, 腐蚀失重也趋于平缓。

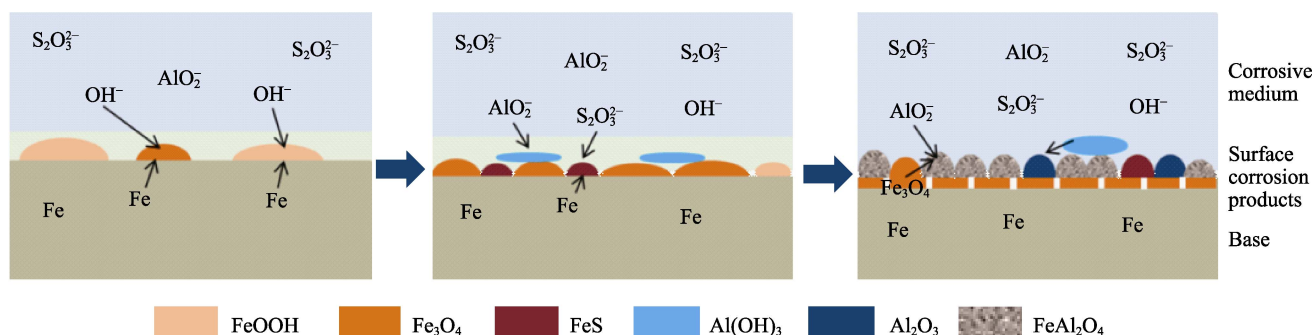


图 11 Q345 钢的腐蚀产物形成机理图

Fig.11 Formation mechanism of corrosion products in Q345 steel

3 结论

1) 在含 4 g/L $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的铝酸钠溶液中, Q345 钢的腐蚀程度随着时间的延长而加重。腐蚀失重和点蚀深度变化趋势一致, 从 3 d 延长至 7 d 时, 腐蚀失重从 2.4505 g/m² 增大至 2.6420 g/m², 点蚀深度从 3.3 μm 升高至 4.6 μm, 超过 7 d 以后, 趋于稳定。

2) 随着腐蚀时间的增加, 产物中 O、Al、S 等元素含量增加, Fe 元素含量降低, 容抗弧半径与电荷转移电阻值逐渐增加。初期腐蚀电流密度和腐蚀速率均较大, 由 3 d 增至 5 d 时, 腐蚀电流密度由 6.538 μA/cm² 迅速降低至 0.785 μA/cm², 之后逐渐降低至 0.308 μA/cm² (9 d)。腐蚀速率方程为 $V=2.426t^{-0.975}$, 初期腐蚀速率急剧下降。

3) 腐蚀初期, OH^- 优先吸附, 发生局部腐蚀, 生成较致密的 Fe_3O_4 与 FeOOH ; 腐蚀中期, 产物主要为 FeS、FeOOH 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 由于结构不稳定的 Fe_3O_4 易于脱落或溶解, 造成表面结构疏松; 腐蚀后期, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 转变为 Al_2O_3 , AlO_2^- 与 Fe_3O_4 形成尖晶石 FeAl_2O_4 , 结构较致密, 阻碍了腐蚀介质与基体的接触, 一定程度上减缓了腐蚀的进行。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] BETOVA I, BOJINOV M, HYÖKYVIRTA O, et al. Effect of sulphide on the corrosion behaviour of AISI 316L stainless steel and its constituent elements in simulated kraft digester conditions[J]. Corrosion science, 2010, 52(4): 1499-1507.
 - [3] HAZLEWOOD P E, SINGH P M, HSIEH J S. Corrosion behavior of carbon steels in sulfide-containing caustic solutions[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2006, 45(23): 7789-7794.
 - [4] HAZLEWOOD P E. Factors affecting the corrosivity of pulping liquors[D]. Georgia: Georgia Institute of Technology, 2006.
 - [5] HAMDY A S, BECCARIA A M. Effect of surface preparation prior to cerium pre-treatment on the corrosion protection performance of aluminum composites[J]. Journal of applied electrochemistry, 2005, 35(5): 473-478.
 - [6] SARAPUU A, VAIK K, SCHIFFRIN D J, et al. Electrochemical reduction of oxygen on anthraquinone-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2003, 541(2): 23-29.
 - [7] BHATTACHARYA A. Stress corrosion cracking of duplex stainless steels in caustic solutions[J]. Dissertations & theses-gradworks, 2008, 70(2): 1273.
 - [8] KEVIN R, SING H, PREET 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 & materials transactions A, 2013, 44(11): 5039-5053.
 - [9] 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.
 - [10] 谢巧玲, 陈文汨. 铝酸钠溶液中 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 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.
 - [11] 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.
 - [12] 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.
 - [13] 杨夏琼, 陈朝轶, 李军旗, 等. 铝酸钠溶液中 $Na_2S_2O_3$ 对 16Mn 钢的腐蚀行为影响[J]. 表面技术, 2016, 45(6): 173-179.
YANG Xia-qiong, CHEN Chao-yi, LI Jun-qi, et al. Effect of sodium thiosulfate on corrosion behavior of 16Mn steel in sodium aluminate solution[J]. Surface technology, 2016, 45(6): 173-179.
 - [14] 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.
 - [15] QIN D, QIN Y, MAO T, et al. High temperature corrosion performance of Q235 steel in sulfur-bearing solution[J]. Materials at high temperatures, 2016, 33(1): 94-97.
 - [16] 权变利, 李军旗, 陈朝轶. 碱性环境中硫代硫酸钠对 Q235 钢腐蚀动力学的影响[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(2): 103-106.
QUAN Bian-li, LI Jun-qi, CHEN Chao-yi. Effects of sodium thiosulfate on corrosion dynamics of Q235 steel in alkaline environment[J]. Corrosion & protection, 2018, 39(2): 103-106.
 - [17] 戴芸, 刘胜胆, 邓运来, 等. 7020 铝合金在 3.5% NaCl 溶液中的点蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2017, 37(3): 279-286.
DAI Yun, LIU Sheng-dan, DENG Yun-lai, et al. Pitting corrosion of 7020 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2017, 37(3): 279-286.
 - [18] 张弦, 杨森, 汪新, 等. 低碳钢在 H_2S 溶液中的腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010(6): 465-468.
ZHANG Xian, YANG Miao, WANG Xin, et al. Corrosion behavior of mild steel under condition of H_2S solution[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2010(6): 465-468.
 - [19] 李涛, 曹阁, 刘毅, 等. 稀土 Ce 对 7A04 铝合金耐腐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(10): 29-34.
LI Tao, CAO Ge, LIU Yi, et al. Effect of rare earth Ce on corrosion resistance of 7A04 aluminum alloy[J]. Surface technology, 2017, 46(10): 29-34.
 - [20] 宋超, 彭志宏, 魏欣欣, 等. 黄铁矿在拜耳法溶出过程中的反应行为研究[J]. 有色金属科学与工程, 2011, 2(5): 1-5.
SONG Chao, PENG Zhi-hong, WEI Xin-xin, et al. The reaction behavior of pyrite in process of bayer digestion[J]. Nonferrous metals science and engineering, 2011, 2(5): 1-5.
 - [21] 刘素娥, 朱自勇. NaOH 浓度和 AlO_2^- 离子对低合金钢高温碱脆的影响[J]. 金属学报, 1997, 33(2): 143-149.
LIU Su-e, ZHU Zi-yong. Effect of NaOH concentration and AlO_2^- species on caustic stress corrosion cracking of a low alloy steel at 260 °C[J]. Acta metallurgica sinica, 1997, 33(2): 143-149.
 - [22] 吴志根, 闻立昌. 钢在铝酸钠溶液中的应力腐蚀开裂[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1991, 11(4): 10-17.
WU Zhi-gen, WEN Li-chang. Stress corrosion cracking of steels in caustic aluminate solution [J]. Journal of Chinese society of corrosion and protection, 1991, 11(4): 10-17.
 - [23] LE H H, GHALI E. Stress corrosion cracking of carbon steel in caustic aluminate solutions of the Bayer process[J]. Corrosion science, 1993, 35(1-4): 435-442.