

# 柠檬酸、硝酸铵溶液中冷轧钢的腐蚀行为<sup>\*</sup>

白玮<sup>1</sup>, 李蕾<sup>2</sup>, 李向红<sup>3</sup>, 杨世洪<sup>1</sup>, 木冠南<sup>3</sup>

(1. 云南民族大学 化学与生物技术学院, 云南 昆明 650031;

2. 云南大学 生物资源保护与利用国家重点实验室培育基地, 云南 昆明 650091;

3. 云南大学 化学系, 云南 昆明 650091)

**摘要:** 利用失重法、动电位极化曲线法研究了室温(20~25℃)下0.01~0.10 mol/L 柠檬酸、硝酸铵溶液中冷轧钢的腐蚀行为。结果表明, 柠檬酸溶液中, 冷轧钢的腐蚀速度随柠檬酸浓度的增加而增大, 阴、阳两极反应速度也随浓度的增大而加快, 但当柠檬酸浓度为0.10 mol/L时, 阳极反应受到抑制。硝酸铵溶液中, 浓度为0.01~0.06 mol/L时, 钢的腐蚀速度、阴阳两极反应均随浓度的增加而增大; 硝酸铵浓度0.06~0.10 mol/L时, 浓度增加对腐蚀速度和阴极反应影响微弱, 而对阳极反应产生抑制作用。详细探讨了腐蚀机理。

**关键词:** 钢; 柠檬酸; 硝酸铵; 腐蚀

**中图分类号:** TG 174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2006)04-0345-05

金属腐蚀遍及国民经济各部门, 给国民经济带来巨大损失。工业发达国家每年因腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的2%~4%, 我国每年因腐蚀造成的经济损失至少达200亿元, 而且呈逐年上升趋势<sup>[1]</sup>, 研究金属的腐蚀与防护具有非常重要的意义。目前, 人们对金属在无机酸介质中的腐蚀和防护做了大量的研究工作<sup>[2~8]</sup>, 取得了很大的进展。柠檬酸是一种危险性小、使用方便的有机酸, 20世纪60年代以来, 柠檬酸酸洗技术已得到广泛的应用<sup>[9]</sup>, 但柠檬酸根阴离子的络合作用对金属的腐蚀电化学影响复杂。近年来, 化工产品硝酸铵的腐蚀也备受关注<sup>[10]</sup>, 溶液中的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的氧化性和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的微酸性、络合性等使腐蚀规律和机理变得复杂。所以, 研究金属在柠檬酸、硝酸铵溶液中的腐蚀行为和机理具有一定的理论和实际意义。为此, 本文采用失重法, 动电位极化曲线法系统研究了冷轧钢在不同浓度柠檬酸、硝酸铵溶液中的腐蚀行为和规律, 并对腐蚀机理做了深入探讨。

## 1 实验方法

### 1.1 仪器与试剂 HWS-20型恒温水箱

(±0.1℃, 江苏省太仓市实验设备厂), OHAUS AdventureTM 电子天平(±0.1 mg, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司), PASTAT2263 电化学测量仪(美国 Perkin ElmerTM 公司); 试样为昆明钢铁厂生产的冷轧钢片, 其组成(w)为: C 0.05%, Si 0.02%, Mn 0.28%, P 0.023%, S 0.019%。所用试剂: 柠檬酸, 硝酸铵, 六亚甲基四胺, 盐酸, 丙酮均为分析纯, 蒸馏水。

**1.2 失重法** 将25 mm×20 mm×1.0 mm的冷轧钢片用300-500-800#的砂纸逐级打磨至镜面光亮, 清洗, 吹干, 用丙酮脱脂。精确称重后, 将2块钢片全浸悬于室温下100 mL含有0.01~0.1 mol/L 柠檬酸、硝酸铵溶液中, 进行平行挂样。20 d后取出钢片, 表面腐蚀产物用500 mL HCl(37%, AR)+500 mL 蒸馏水+20 g 六亚甲基四胺的清洗液清除, 用蒸馏水冲洗, 吹干, 精确称重, 求出2块平行样钢片的平均失重 $m(g)$ 。据下式计算腐蚀速度 $v(g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$ :

$$v = \frac{m}{St}, \quad (1)$$

式中 $S$ 为钢片的表面积(m<sup>2</sup>),  $t$ 为腐蚀时间(h)。

### 1.3 极化曲线法 进行动电位极化曲线测量, 用

\* 收稿日期: 2005-11-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50261004); 云南省教育厅青年基金资助项目(03Y150D)。

作者简介: 白玮(1974-), 女, 河南人, 硕士, 讲师, 主要从事金属腐蚀电化学和缓蚀剂方面的研究。

环氧树脂灌封工作电极(裸露面积为  $1.0 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$ ). 裸露面积依次以  $500^\#$ ,  $800^\#$ ,  $1000^\#$  砂纸打磨至镜面光亮, 用丙酮脱脂后, 放入 250 mL 装有腐蚀溶液的烧杯中, 浸泡 6 h 使开路电位稳定. 辅助电极为铂电极(213 型); 参比电极为套有卢金毛细管的饱和 KCl 甘汞电极(232 型)(SCE), 所有电位均相对于 SCE. 参数设置为: 扫描速度为  $0.5 \text{ mV/s}$ , 扫描区间为  $-250 \sim 250 \text{ mV}$ .

## 2 结果与讨论

**2.1 柠檬酸、硝酸铵溶液浓度对冷轧钢的腐蚀速度影响** 图 1 表明, 冷轧钢的腐蚀速度随柠檬酸、硝酸铵溶液浓度增加而增大. 冷轧钢在  $0.01 \sim 0.08 \text{ mol/L}$  柠檬酸溶液中腐蚀速度逐步上升, 但在  $0.08 \sim 0.10 \text{ mol/L}$  时中腐蚀速度急剧上升; 而硝酸铵溶液浓度对冷轧钢的腐蚀速度的影响程度较弱. 图 1 进一步表明, 当溶液浓度为  $0.01 \sim 0.06$

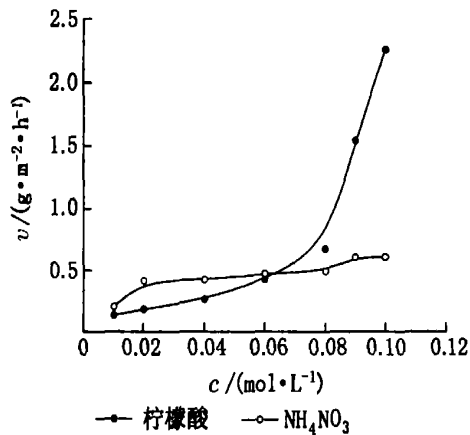
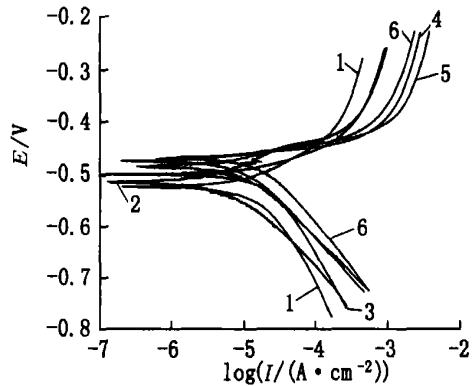


图 1 柠檬酸、硝酸铵溶液浓度对冷轧钢的腐蚀速度影响

Fig. 1 Relationship between corrosion rate of cold rolled steel and concentration of citric acid and ammonium nitrate

$\text{mol/L}$  时, 同等浓度下, 硝酸铵对冷轧钢的腐蚀速度强于柠檬酸; 当溶液浓度为  $0.08 \sim 0.10 \text{ mol/L}$  时, 柠檬酸对冷轧钢的腐蚀速度远远强于硝酸铵.

**2.2 冷轧钢在柠檬酸溶液中的腐蚀电化学** 图 2 为冷轧钢在柠檬酸溶液中的动电位极化曲线特征, 其电化学参数列于表 1. 表 1 表明, 随着柠檬酸溶液浓度的增加, 腐蚀电流( $I_{\text{corr}}$ )增大, 而且在  $0.08 \sim 0.10 \text{ mol/L}$  时其增大幅度更为明显, 这表明冷轧钢的腐蚀速度随柠檬酸溶液浓度增加而增大, 且在  $0.08 \sim 0.10 \text{ mol/L}$  时冷轧钢的腐蚀速度急剧上升, 这和失重法的结果一致. 另外, 随着柠檬酸溶液浓度的增加, 腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )有所正移, 阴极 Tafel 斜率( $b_c$ )增大, 而阳极 Tafel 斜率( $b_a$ )减小. 图 2 进一步表明, 随着柠檬酸溶液浓度的增加, 冷轧钢的阴极反应和阳极反应速度均加快, 但当浓度为  $0.10 \text{ mol/L}$  时, 阳极反应受到抑制. 钢在柠檬酸溶液中发生式(2)~(9)电化学反应:



1:  $0.01 \text{ mol/L}$ ; 2:  $0.02 \text{ mol/L}$ ; 3:  $0.04 \text{ mol/L}$ ;  
4:  $0.06 \text{ mol/L}$ ; 5:  $0.08 \text{ mol/L}$ ; 6:  $0.10 \text{ mol/L}$

图 2 冷轧钢在柠檬酸溶液中的动电位极化曲线

Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves for the corrosion of cold rolled steel in nitric acid at room temperature

表 1 冷轧钢在柠檬酸溶液中的腐蚀电化学参数

Tab. 1 Potentiodynamic polarization parameters for the corrosion of cold rolled steel in citric acid at room temperature

| $c / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | $E_{\text{corr}} / \text{mV}$ | $I_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ | $b_c / (\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$ | $b_a / (\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$ |
|--|-------------------------------|--|---|---|
| 0.01                                   | -513.7                        | 24.77  | 115                                       | 76  |
| 0.02                                   | -508.2                        | 35.85  | 114                                       | 63  |
| 0.04                                   | -497.9                        | 48.17  | 126                                       | 50  |
| 0.06                                   | -467.7                        | 90.12  | 131                                       | 43  |
| 0.08                                   | -478.1                        | 280.50   | 152                                       | 52  |
| 0.10                                   | -460.8                        | 306.92   | 241                                       | 37  |

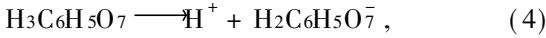
阳极发生 Fe 的氧化反应



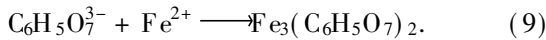
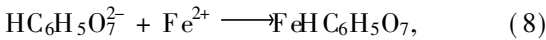
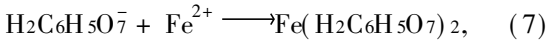
阴极发生 H<sup>+</sup> 的还原反应



柠檬酸(H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>) 属于羟基羧酸类, 在溶液中发生以下电离:



电离后的阴离子部分 (H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>, HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup>) 可以和阳极反应产物 Fe<sup>2+</sup> 发生络合反应:

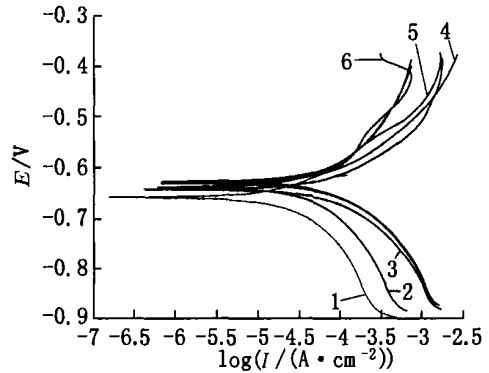
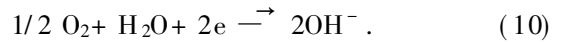


所以, 柠檬酸电离的阴离子部分对钢的阳极反应有加速作用, 但由于形成的络合物会覆盖在金属表面, 使阳极反应受到抑制. 随柠檬酸溶液浓度的增加, 溶液中的 H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>, HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup> 的浓度均增大, 结果使冷轧钢的阴、阳两极反应速度加快, 从而腐蚀速度增加; 但当浓度很高时(0.10 mol/L) 阳极反应会受到抑制.

**2.3 冷轧钢在硝酸铵溶液中的腐蚀电化学** 图 3 为冷轧钢在硝酸铵溶液中的动电位极化曲线特征, 其电化学参数列于表 2. 从表 2 看出, 随着硝酸铵

溶液浓度的增加, 腐蚀电流 (*I*<sub>corr</sub>) 增大, 腐蚀电位 (*E*<sub>corr</sub>) 有所正移, 阴极 Tafel 斜率 (*b*<sub>c</sub>) 和阳极 Tafel 斜率 (*b*<sub>a</sub>) 都发生较大幅度的改变, 这表明冷轧钢的腐蚀速度随硝酸铵溶液浓度增加而增大, 且电极表面发生的腐蚀电化学机理更为复杂.

图 3 进一步表明, 冷轧钢的阴极反应随硝酸铵溶液浓度的增加而加快, 但当浓度超过 0.06 mol/L 后, 阴极反应不再发生明显变化; 而阳极反应速度随硝酸铵溶液浓度的增加而加快, 但当浓度超过 0.06 mol/L 后, 阳极反应却随浓度的增加而受到抑制. 钢在硝酸铵溶液中发生的阳极反应为 (2) 式, 但阴极发生 O<sub>2</sub> 的还原反应



1: 0.01mol/L; 2: 0.02mol/L; 3: 0.04mol/L; 4: 0.06mol/L; 5: 0.08mol/L; 6: 0.10mol/L

图 3 冷轧钢在硝酸铵溶液中的动电位极化曲线

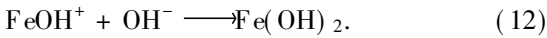
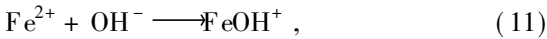
Fig.3 Potentiodynamic polarization curves for the corrosion of cold rolled steel in NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> at room temperature

表 2 冷轧钢在硝酸铵溶液中的腐蚀电化学参数

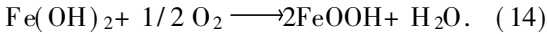
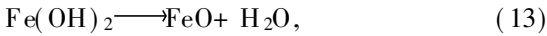
Tab.2 Potentiodynamic polarization parameters for the corrosion of cold rolled steel in NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> at room temperature

| <i>c</i> / (mol·L <sup>-1</sup> ) | <i>E</i> <sub>corr</sub> / mV | <i>I</i> <sub>corr</sub> / (μA·cm <sup>-2</sup> ) | <i>b</i> <sub>c</sub> / (mV·dec <sup>-1</sup> ) | <i>b</i> <sub>a</sub> / (mV·dec <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------|-------------------------------|---|---|---|
| 0.01                              | -658.1                        | 42.42   | 253   | 150   |
| 0.02                              | -638.7                        | 99.51   | 275   | 215   |
| 0.04                              | -642.3                        | 122.09  | 191   | 146   |
| 0.06                              | -630.6                        | 125.10  | 184   | 154   |
| 0.08                              | -627.0                        | 121.60  | 163   | 175   |
| 0.10                              | -630.6                        | 110.90  | 216   | 249   |

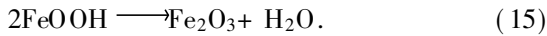
$\text{Fe}^{2+}$  可进一步与  $\text{OH}^-$  发生反应:



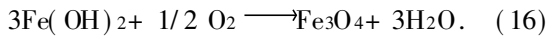
$\text{Fe}(\text{OH})_2$  不稳定, 它会分解成  $\text{FeO}$  或逐渐被  $\text{O}_2$  氧化为  $\text{FeOOH}$ :



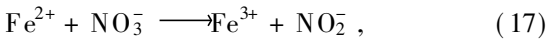
同时, 部分  $\text{FeOOH}$  会逐渐脱去水分形成更加稳定的难溶物  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :



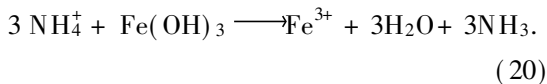
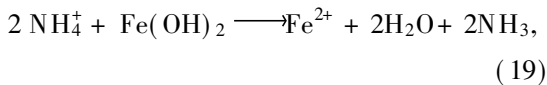
此外,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  也会被缓慢地氧化为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :



在  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液中,  $\text{NO}_3^-$  也有如下主要作用:



同时,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液中  $\text{NH}_4^+$  会导致溶液具有弱酸性, 它会造成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的快速溶解, 进一步增强了电化学腐蚀反应<sup>[10]</sup>:



综上所述,  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  一方面对钢的阴阳两极电化学反应起加速作用; 但也会形成  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等难溶物. 所以, 随着硝酸铵溶液浓度的增加, 溶液中的  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  浓度增加, 其钢的阴阳两极电化学反应加速, 但当溶液超过一定浓度后, 由于  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等难溶物会覆盖到钢的表面, 此时对  $\text{Fe}$  的阳极反应起抑制作用, 造成阴极反应的相对平稳.

### 3 结 论

(1) 冷轧钢的腐蚀速度随柠檬酸溶液浓度的增加而明显增大; 硝酸铵溶液浓度对冷轧钢的腐蚀

速度的影响程度微弱;

(2) 柠檬酸溶液中, 钢的阴极反应和阳极反应速度均随酸浓度的增加而加快, 但当浓度为  $0.10 \text{ mol/L}$  时, 阳极反应受到抑制, 主要原因是柠檬酸电离的阴离子和  $\text{Fe}^{2+}$  形成络合物;

(3) 硝酸铵溶液中, 钢的阴极反应随硝酸铵浓度的增加而加快, 但逐渐趋于平稳; 而阳极反应先加快后受到抑制. 原因是  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  一方面对钢的阴阳两极电化学反应起加速作用; 但反应中形成  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等的难溶物覆盖到电极表面.

### 参考文献:

- [1] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [2] 木冠南, 刘光恒. 稀土铈离子和非离子表面活性剂对铝的缓蚀协同效应[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2000, 22(1): 41-43.
- [3] 袁朗白, 刘晓轩, 李向红, 等. 铜离子和聚乙醇辛基苯基醚(OP)对钢的缓蚀协同效应[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2003, 25(4): 361-363.
- [4] 刘晓轩, 袁朗白, 李向红, 等. 氨基酸类有机物在硫酸介质中对钢的缓蚀作用[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2003, 25(4): 355-357.
- [5] 木冠南, 赵天培. 在盐酸溶液中钼酸钠对软钢的缓蚀作用及其与乙叉二磷酸钠的协同缓蚀效应(英文)[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 1999, 21(4): 279-281.
- [6] 李学铭, 木冠南. 十六烷基三甲基溴化铵与氯化钠对不同浓度硫酸中对冷轧钢的缓蚀协同作用(英文)[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2004, 26(5): 429-433.
- [7] 王林. 盐酸溶液中 2- 巯基嘧啶在锌表面上的吸附及缓蚀作用[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2001, 23(3): 203-205.
- [8] 王林, 罗会春, 普建新. 2- 巯基嘧啶对锌在磷酸中的缓蚀研究(英文)[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2002, 24(1): 53-55.
- [9] 杨文治, 黄魁元, 王清, 等. 缓蚀剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [10] KUZNETSOV Y I, MAKAROV D A, VERSHOK D B. Accelerator of steel oxidation in ammonium nitrate solutions[J]. Protection of Metals, 2004, 40(1): 7-10.

## Corrosion behavior of cold rolled steel in citric acid and $\text{NH}_4\text{NO}_3$ solution

BAI Wei<sup>1</sup>, LI Lei<sup>2</sup>, LI Xiang-hong<sup>3</sup>, YANG Shi-hong<sup>1</sup>, MU Guan-nan<sup>3</sup>

(1. School of Chemistry and Bio- Science, Yunnan Nationalities University, Kunming 650031, China;

2. Laboratory for Conservation & Utilization of Bio Resource, Yunnan University, Kunming 650091, China;

3. Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091, China)

**Abstract:** The corrosion behavior of cold rolled steel in 0.01~0.10 mol/L citric acid and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution was studied by weight loss and polarization curve methods. The results show that the corrosion rate of cold rolled steel increases with the increase of citric acid concentration. In citric acid solution, both anodic and cathodic reactions were accelerated with the increase of acid concentration. However, the anodic reaction was inhibited when the citric acid concentration was 0.10 mol/L. In 0.01~0.06 mol/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution, the corrosion rate, anodic reaction and cathodic reaction increased with the increase of acid concentration. In 0.06~0.10 mol/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution, both the corrosion rate and cathodic reaction did not change with the increase of acid concentration obviously, while the anodic reaction was inhibited with the increase of acid concentration. The corrosion mechanism was studied.

**Key words:** steel; citric acid;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; corrosion

\* \* \* \* \*

(上接第344页)

## Effects of sample granularity and spectral resolution on tobacco nicotine NIR predictive model

DUAN Yan-qing<sup>1</sup>, YANG Tao<sup>2</sup>, KONG Xiang-yong<sup>2</sup>, TANG Darr-yu<sup>1</sup>, LI Qing-qing<sup>3</sup>

(1. Technology Center, Hongyun Tobacco (Group), Co., Ltd, Kunming 650202, China;

2. Yunnan Reascend Tobacco Technology (Group) Co., Ltd, Kunming 650106, China;

3. Life Science College, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China)

**Abstract:** It was studied that the size of sample powders and instrumental resolution on tobacco nicotine NIR predictive model. The results showed that the powder size can affect largely the model. The model based on fine powders can give more accurate evaluation indexes vs that based on rough powders. Therefore, it is suggested that the tobacco sample for spectra collection should be screened with a 0.441 mm or below screen. The scanning sample at resolutions of 2, 4, 8, 16, 32 and 64  $\text{cm}^{-1}$  showed that resolution could affect distinctively the model. The model based on higher resolution can give more accurate evaluation indexes vs that based on lower resolution. However, a resolution of 8  $\text{cm}^{-1}$  could give satisfactory result, considering the scanning period and size of spectrogram file.

**Key words:** tobacco; near-infrared; sample granularity; resolution; predictive model