

# Fe-Cr 合金在含 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子溶液中的腐蚀行为

李子凡<sup>1</sup>, 肖葵<sup>2</sup>, 魏丹<sup>3</sup>, 董超芳<sup>2</sup>, 张鑫<sup>2</sup>, 李晓刚<sup>2</sup>

1. 北京航空材料研究院, 北京 100095
2. 北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083
3. 中国科协学会服务中心, 北京 100081

**摘要** 为研究 Fe-Cr 合金在含  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子溶液中浸泡的腐蚀行为, 采用显微激光拉曼光谱技术进行腐蚀产物分析, 并进行线性极化和交流阻抗电化学测试明确腐蚀机理。研究表明, Fe-Cr 合金含有大量 Cr 更容易形成钝化膜, 在浸泡初期 Fe-Cr 合金腐蚀速度很小。随着浸泡时间增加, 维钝电流密度呈现先增加而后明显减小的趋势, 说明钝化膜不断加强, 钝化膜起到较好的阻碍  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  阴离子侵蚀作用。在酸性溶液中, Fe-Cr 合金钝化的同时也发生着点蚀, 且随着浸泡时间的增长而加剧。Fe-Cr 合金在浸泡 150 h 后, 在三角晶界及其附近的晶界更易出现腐蚀产物, 这是由于模拟溶液中含有大量  $\text{Cl}^-$  离子, 致使钝化膜破损。而在 Fe-Cr 合金的腐蚀产物中出现  $\text{CrOOH}$ , 对腐蚀有抑制作用。

**关键词** Fe-Cr 合金; 腐蚀行为; 线性极化; 交流阻抗

**中图分类号** TG172.3

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.21.003

## Corrosion Behavior of Fe-Cr Alloy in the Solution with $\text{Cl}^-$ and $\text{SO}_4^{2-}$

LI Zifan<sup>1</sup>, XIAO Kui<sup>2</sup>, WEI Dan<sup>3</sup>, DONG Chaofang<sup>2</sup>, ZHANG Xin<sup>2</sup>, LI Xiaogang<sup>2</sup>

1. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China
2. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
3. Society Service Center, China Association for Science and Technology, Beijing 100081, China

**Abstract** The corrosion behaviors of Fe-Cr alloy in the acidic solutions with  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  are investigated. The corrosion mechanisms are characterized by the linear polarization and the electrochemical impedance spectroscopy measurements, and the corrosion products are analyzed by the laser Raman spectrometry. It is shown that the Fe-Cr alloy is attributed for the passive film, which is formed more easily when the alloy contains a large quantity of Cr element. In the early immersion, the corrosion rate of Fe-Cr alloy is very small. With the immersion time increases, the passive current density firstly increases, and then decreases. The passive film can well prevent the  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  anion erosions. For Fe-Cr alloy, pitting occurs in an acidic solution, and it increases its extent with the increase of the immersion time. If the Fe-Cr alloy is immersed in the solutions for 150 h, the corrosion products appear in the near grain boundary, and are more likely to occur in the triangle grain boundary. The corrosion products of the Fe-Cr alloy contain  $\text{CrOOH}$ .

**Keywords** Fe-Cr Alloy; corrosion behavior; linear polarization; electrochemical impedance spectroscopy

收稿日期: 2014-03-28; 修回日期: 2014-05-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(50871021)

作者简介: 李子凡, 工程师, 研究方向为耐蚀金属材料, 电子信箱: lizifan@hotmail.com; 肖葵(通信作者), 副研究员, 研究方向为金属腐蚀与防护, 电子信箱: xiaokui@sina.com

引用格式: 李子凡, 肖葵, 魏丹, 等. Fe-Cr 合金在含  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子溶液中的腐蚀行为[J]. 科技导报, 2014, 32(21): 26-30.

自然环境中金属材料腐蚀是一个复杂的电化学过程,腐蚀行为随着主要影响因素含盐量、含气(氧)量、含水量、pH值等而变化<sup>[1-3]</sup>。在自然环境可溶性盐分中,Cl<sup>-</sup>是水和土壤介质中腐蚀性最强的一种阴离子,它能破坏金属的钝态,加快金属腐蚀的阳极过程,并能透过金属腐蚀层和钢铁生成可溶性产物<sup>[4]</sup>。此外,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>也是对金属土壤腐蚀影响较大的离子,研究表明,随着SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>质量分数的增大,碳钢的腐蚀速率一直呈增长的趋势,当SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的质量分数大于0.1%时,碳钢的腐蚀速率几乎与土壤中盐的质量浓度增加呈线性关系<sup>[5]</sup>。Atenas等<sup>[6]</sup>用SEM、XPS等研究了纯铁在酸性pH值水溶液中铁的腐蚀产物组成和结构分析,当pH值为2~3时,几乎所有的铁氧化物都被溶解,在铁表面仅观察到很薄的包含FeO和Fe(OH)<sub>2</sub>产物层;当pH值为4~5时,沉积在铁表面的腐蚀产物由γ-FeOOH构成;当pH值大于7.3时,通过Fe<sup>3+</sup>吸附到γ-FeOOH发生转变为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。这表明氢离子的活度和总含量会影响金属的电极电位。在强酸性实验中,通过H<sup>+</sup>去极化过程直接影响阴极极化。在氧的阴极去极化占主导的实验腐蚀过程中,实验酸度是通过中和阴极过程形成的OH<sup>-</sup>而影响阴极极化的<sup>[7]</sup>。已有大量研究表明<sup>[8-10]</sup>,实验中阴离子对金属的腐蚀影响很大,因为阴离子直接影响实验腐蚀的电化学过程。在钢铁中添加Cr有助于钝化膜的形成,钝化膜可以起到对基体的保护作用,从而降低腐蚀速率<sup>[11,12]</sup>。但当介质中存在Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等离子,如Cl<sup>-</sup>可以破坏金属的钝化膜,并能与金属反应生成可溶性腐蚀产物促进实验腐蚀的阳极过程,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>不仅对金属(铅例外)腐蚀有促进作用,还与硫酸盐还原菌的生命活动有关。Zeng等<sup>[13,14]</sup>研究了X70管线钢在0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub>溶液中所形成的钝化膜的电性能,发现Cl<sup>-</sup>对钝化膜的危害很大,有可能增加点蚀趋势。

本文选用Fe-Cr合金为主要研究材料,通过在含Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子的模拟介质中的浸泡实验,研究Fe-Cr合金腐蚀行为的影响规律。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

采用含铸态Fe-Cr合金,其中Cr含量为20%,金相组织如图1所示。浸泡试样经线切割加工成20 mm×25 mm×5 mm的矩形小块,试样所有表面用砂纸逐级打磨至2000<sup>#</sup>,然后用

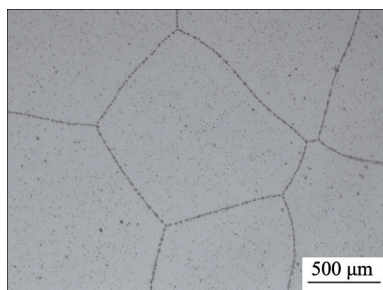


图1 Fe-Cr合金的金相组织

Fig. 1 Microstructure of Fe-Cr alloy

丙酮清洗吹干。电化学试样按照10 mm×10 mm×5 mm尺寸,将材料切割成正方形小块,用铜导线焊接,采用环氧树脂密封,表面用砂纸逐级打磨至2000<sup>#</sup>,清洗干净试样表面,在10 mm×10 mm表面的边缘采用704硅胶将微小缝隙密封,放置24 h待硅胶干后使用。

### 1.2 溶液配制

溶液成分比例为:NaCl, 0.5 mol/L; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.05 mol/L。溶液pH值采用HCl调节。

### 1.3 腐蚀产物分析

采用FEI公司Quanta 250扫描电镜(SEM)对腐蚀产物物进行形貌和能谱分析(EDS),电子激发功率为20 keV。采用法国HORIBA Jobin Yvon公司HR800型激光显微拉曼光谱仪,镜头50×,激光波长532 nm,光斑直径2 μm。为了避免激光光束造成试样表面温度的升高而导致腐蚀产物发生变化,在实验中对试样表面腐蚀产物直接照射的激光输出功率为0.3 mW,溶液下试样表面的激光输出功率为1 mW。

### 1.4 电化学测试

采用Princeton Applied Research公司VMP3电化学工作站对试样进行电化学测试。实验采用三电极测试系统,试样为工作电极,辅助电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。所有试验在室温下进行,去离子水原始pH值为6.4~6.7。测试溶液用N<sub>2</sub>进行1 h的除氧。在测试前先给试样-800 mV(相对于参比电极E<sub>SCE</sub>)的电位进行表面的除去表面氧化膜的处理,然后在溶液中自然成膜,待开路电位(E<sub>ocp</sub>)稳定后进行后续试验。

线性极化(LP)实验参数:扫描范围为-0.3(相对于开路电位E<sub>ocp</sub>)-800 mV到阳极方向,扫描速率为1 mV/s,当电流大于100 μA时的电位定为点蚀电位。对极化曲线的数据用Tafel公式进行拟合。交流阻抗(EIS)的实验参数为:交流扰动电压为20 mV,正弦波频率范围100 kHz~10 mHz。对EIS数据用ZSimpWin 3.2软件进行拟合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fe-Cr合金腐蚀产物分析

Fe-Cr合金由于含有20% Cr元素,其耐腐蚀性很强,普通环境下不易发生腐蚀,即使浸泡在成分如表1所示的实验溶液中,当将实验溶液的pH值调到4左右,Fe-Cr合金在浸泡150余天之后开始出现局部腐蚀,如图2所示Fe-Cr合金发生局部腐蚀的形貌。由于铸态Fe-Cr合金,其晶粒较大(如图1所示金相组织)。整个试样表面只在晶界处发生了腐蚀,如图2(b)所示。腐蚀发生的地点为几个大晶粒包围的小晶粒的晶界处,三角晶界及附近的晶粒表面更易出现腐蚀产物,如图2(a)、图3(a)所示。

图3为Fe-Cr合金腐蚀产物的EDS分析。Fe-Cr合金腐蚀产物EDS分析见表1,可以看出,腐蚀产物中Cr含量(at%)大于Fe含量,而O含量大于Cr含量的2倍。这说明Fe-Cr合金发生腐蚀,Cr参与其腐蚀产物的生成。

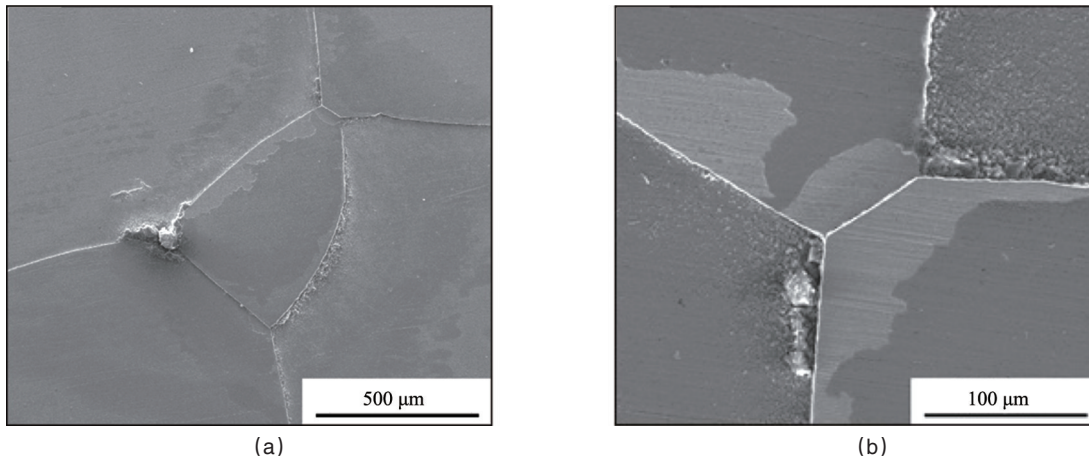


图2 Fe-Cr合金腐蚀产物扫描电镜照片

Fig. 2 SEM photograph of the corrosion products on Fe-Cr alloy

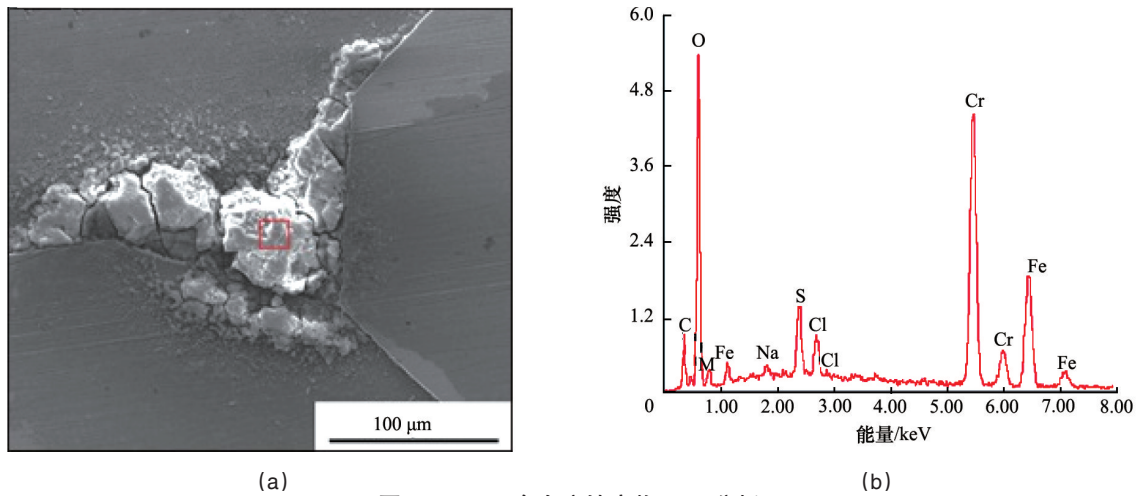


图3 Fe-Cr合金腐蚀产物EDS分析

Fig. 3 EDS analysis of the corrosion products of Fe-Cr alloy

表1 Fe-Cr合金腐蚀产物EDS分析  
Table 1 EDS analysis of the corrosion products of Fe-Cr alloy

元素	wt%	at%
C	11.05	24.19
N	2.27	4.25
O	22.45	36.91
Na	1.75	2.01
S	3.34	2.74
Cl	2.10	1.56
Cr	34.72	17.56
Fe	21.74	10.24

## 2.2 腐蚀产物拉曼光谱分析

为进一步研究 Fe-Cr 合金的腐蚀产物,将图2(a)的三角

晶界和普通晶界两处分别用激光拉曼光谱进行分析,拉曼光谱如图4所示。

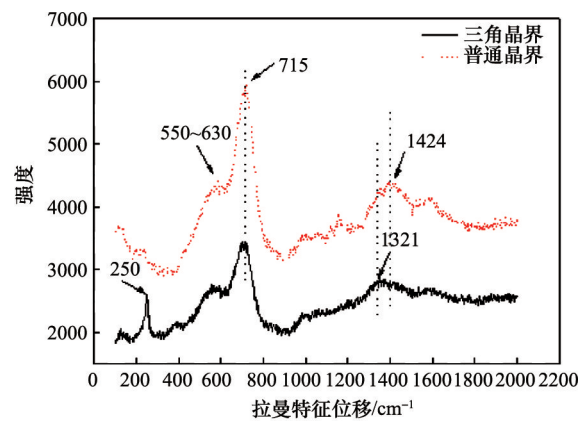


图4 Fe-Cr合金腐蚀产物的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of the corrosion products of Fe-Cr alloy

分析表明,715和1424  $\text{cm}^{-1}$ 为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰,而550~630  $\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{CrOOH}$ 的特征峰<sup>[5]</sup>。相比于普通晶界,三角晶界处的腐蚀产物的峰值基本相同,除了250  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰和1300~1400  $\text{cm}^{-1}$ 处的前移,这些都是 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的特征峰,说明三角晶界比普通晶界处多形成了 $\gamma\text{-FeOOH}$ 。

铬羟基氧化物的出现证明了Cr元素确实参与钝化膜或腐蚀产物的形成,对基体的保护作用增加。Cr元素对合金的耐腐蚀性能有重要影响,能加速尖晶石化合物的生成,同时能部分取代Fe而形成铬铁羟基氧化物,使 $\text{FeOOH}$ 锈层具有阳离子选择性,阻止了Cl<sup>-</sup>向基体表面渗透而使锈层具有保护作用。

### 2.3 Fe-Cr合金的腐蚀电化学分析

Fe-Cr合金在模拟溶液中浸泡不同时间的极化曲线如图5所示。图5中,SCE为采用SCE参比电极测试的电位, $i$ 为实验中测试的电流。由图5可得,除24 h曲线外,其他浸泡时间曲线均呈明显钝化状态。显然,0 h时Fe-Cr并未形成钝化膜,随着浸泡时间的增长,Fe-Cr合金开始形成钝化膜,表现出较强的钝化性,与其成分中的Cr元素密切相关。图5中随着浸泡时间的增长,极化曲线向右上方偏移,维钝电流密度明显减小,说明钝化膜不断加强。

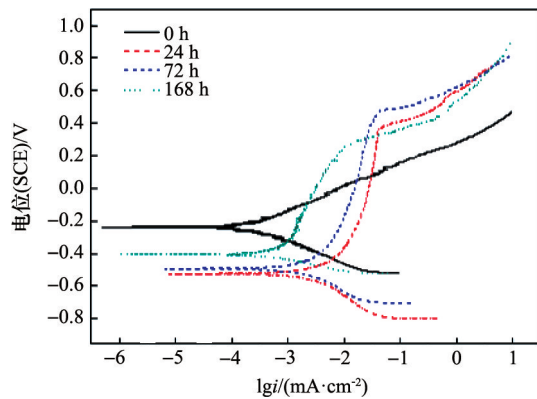


图5 Fe-Cr合金不同浸泡时间的极化曲线  
Fig. 5 Polarization curves of Fe-Cr alloy after different immersion time

用Tafel对极化曲线的弱极化区进行线性拟合,电化学参数见表2, $b_a$ 和 $b_c$ 分别为阳极Tafel斜率和阴极Tafel斜率。

表2 Fe-Cr合金在不同浸泡时间的极化曲线参数

Table 2 Parameters of polarization curves for Fe-Cr alloy after different immersion time

浸泡时间/h	0	24	72	168
$E_{\text{corr}}/\text{mV}_{\text{SCE}}$	-238.799	-524.949	-496.406	-405.294
$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	0.266	0.486	0.418	0.129
$b_a/\text{mV}$	140.1	41.5	42.4	31.5
$b_c/\text{mV}$	159.2	46.4	68.5	47.3

浸泡后的试样,腐蚀电位 $E_{\text{corr}}$ 下降100 mV,并且随时间变化不大。腐蚀电流 $I_{\text{corr}}$ 较初始状态先增大后减小,说明随着钝化的加强,腐蚀逐渐得到抑制。

Fe-Cr合金在模拟溶液中浸泡不同时间的Nyquist图见图6。不同浸泡时间的Nyquist图均表现为实部压缩很强的容抗弧组成,表明Fe-Cr合金浸泡在该模拟溶液中可以形成稳定的钝化膜。但是浸泡后容抗弧明显变小,说明其抗点蚀能力也下降。结合图5的极化曲线,说明浸泡虽然使Fe-Cr合金钝化,但点蚀也同时发生着,且随着浸泡时间的增长而加剧。这是由于模拟溶液中含有大量Cl<sup>-</sup>离子,致使钝化膜点蚀。

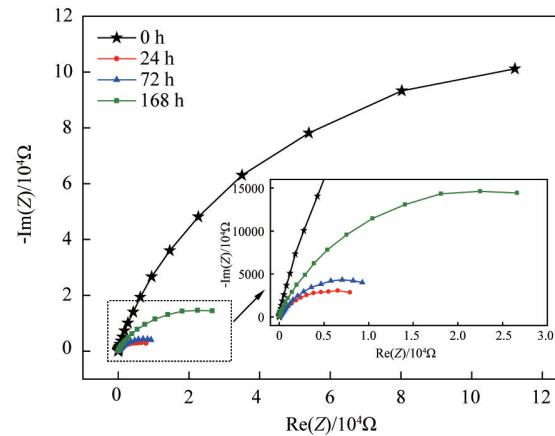


图6 不同浸泡时间Fe-Cr合金的交流阻抗谱(EIS)  
Fig. 6 Electrochemical impedance spectroscopy of Fe-Cr alloy after different immersion time (EIS)

用图7所示 $R_s(Q_1(R_1(Q_{\text{film}}R_{\text{film}})))$ 等效电路对浸泡过试样进行拟合,其中 $R_s$ 为溶液电阻, $R_1$ 为电荷转移电阻, $Q_1$ 为常相位角元件,用于表示界面双电层电容特性, $Q_{\text{film}}$ 为膜电容, $R_{\text{film}}$ 为膜电阻。利用ZSimpWin软件对等效电路进行拟合,结果见表3。

由模拟结果可以看出,随着浸泡时间的增长,电荷转移电阻逐渐增大,说明钝化膜的生成对试样有保护作用,但是仍然不如未浸泡时的阻抗大,这与前面极化曲线的特点相一致。这是因为点蚀的发生相当于为电化学的腐蚀提供了快捷通道,导致腐蚀的发生。

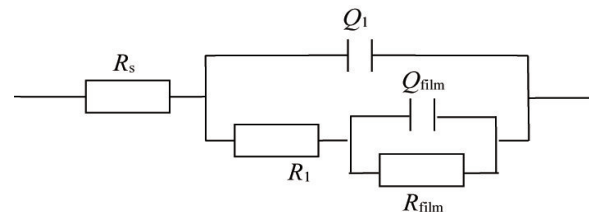


图7 EIS等效电路  
Fig. 7 Equivalent circuit of EIS

表3 Fe-Cr合金的EIS拟合结果  
Table 3 Fitting results of EIS for Fe-Cr alloy

浸泡时 间/h	$R_f/\Omega$	$Q_1$		$R_f/\Omega$	$Q_{film}$		$R_f/\Omega$
		$Q_1^n - Y_0^n/(S \cdot s)$	$Q_1^{-n}$		$Q_{film}^n - Y_0^n/(S \cdot s)$	$Q_{film}^{-n}$	
0	1.492	$4.653 \times 10^{-5}$	0.9008	$2.127 \times 10^{-5}$	—	—	—
24	1.926	$2.369 \times 10^{-4}$	0.6095	$1.142 \times 10^{-4}$	$2.055 \times 10^{-5}$	1	20.67
72	1.791	$2.738 \times 10^{-4}$	0.6234	$1.677 \times 10^{-4}$	$1.256 \times 10^{-5}$	1	21.61
168	3.265	$5.943 \times 10^{-5}$	0.5878	$4.185 \times 10^{-4}$	$9.236 \times 10^{-5}$	0.856	4968

### 3 结论

Fe-Cr合金浸泡试样腐蚀产物的分析表明,腐蚀为局部腐蚀,晶界腐蚀明显,产物中有Cr的羟基氧化物出现,表明Fe-Cr合金的耐腐蚀性能与Cr元素的参与相关。与常规晶界出腐蚀产物相比较,三角晶界处还生成了铁的羟基氧化物。Fe-Cr合金在不同浸泡时间的电化学研究表明,Fe-Cr合金浸泡之后都发生了钝化,随着浸泡时间的延长,腐蚀电位升高,腐蚀电流密度减小,且维钝电流密度明显减小,说明钝化膜不断加强。浸泡后交流阻抗弧的先减小再增大显示了点蚀和钝化的交互作用。

#### 参考文献(References)

[1] Revie R W. Uhlig's corrosion handbook[M]. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 2000.

[2] Roberge P R. Handbook of corrosion engineering[M]. New York: McGraw-Hill, 2000.

[3] Shreir L L, Jarman R A, Burstein G T. Corrosion: vol 1 Metal/environment reactions[M]. 3rd ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1994.

[4] 王世伟, 李瑛, 王林山. 土壤中侵蚀性离子对X70钢的侵蚀作用研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(2): 98-100.  
Wang Shiwei, Li Ying, Wang Linshan. Effect of aggressive ions in soils on corrosion behavior of X70 steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005, 17(2): 98-100.

[5] 刘文霞, 孙成. 土壤中阴离子对碳钢腐蚀的影响[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2006, 23(5): 12-15.  
Liu Wenxiao, Sun Cheng. Effects of different cathodic ions on the

corrosion of carbon steel in soils[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2006, 23(5): 12-15.

[6] Atenas G M, Mielczarski E, Mielczarski J A. Composition and structure of iron oxidation surface layers produced in weak acidic solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 289(1): 157-170.

[7] Wang Z S, Xu C C, Dong X Q. Localized corrosion and phase transformation of simulated archaeological iron[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, 16(2): 299-305.

[8] Ismail A I M, El-Shamy A M. Engineering behaviour of soil materials on the corrosion of mild steel[J]. Applied Clay Science, 2009, 42(3-4): 356-362.

[9] Schweitzer P A. Corrosion engineering handbook—Fundamentals of metallic corrosion[M]. 2nd ed. New York: CRC Press, 2007.

[10] Gerwin W, Baumhauer R. Effect of soil parameters on the corrosion of archaeological metal finds[J]. Geoderma, 2000, 96(1): 63-80.

[11] Talbot D E J, Talbot J D R. Corrosion science and technology[M]. New York: CRC Press, 1998.

[12] Tang Y C, Katsuma S, Fujimoto S, et al. Electrochemical study of type 304 and 316L stainless steels in simulated body fluids and cell cultures[J]. Acta Biomaterialia, 2006, 2(6): 709-715.

[13] Zeng Y M, Luo J L. Electronic and structure of passive film on X70 pipeline steel[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(23): 3551-3562.

[14] Zeng Y M, Luo J L, Norton P R. Initiation and propagation of pitting and crevice corrosion of hydrogen-containing passive film on X70 micro-alloyed steel[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(5): 703-714.

[15] Maslar J E, Hurst W S, Bowers W J, Jr. In situ Raman spectroscopic investigation of chromium surfaces under hydrothermal conditions[J]. Applied Surface Science, 2001, 180(1-2): 102-118.

(责任编辑 朱宇)



SCIENCE & TECHNOLOGY REVIEW

#### 《科技导报》征集“封面文章”

为快速反映中国最新科技研究成果,《科技导报》拟利用刊物最显著位置——封面将最新科研成果第一时间予以突出报道。来稿要求:研究成果具创新性或新颖性;反映该领域中国乃至世界前沿研究水平;可以图片形式予以反映,图片美观、清晰、分辨率超过300dpi;文章篇幅不限,要说明研究的背景、方法、取得的结果,以及结论。在线投稿:www.kjdb.org。