

敏化处理 304 不锈钢局部腐蚀行为的 扫描微电极法研究

叶陈清^{1,2}, 胡融刚^{1,3}, 侯瑞青¹, 王小平¹, 杜荣归¹, 林昌健^{1*}

(1. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005; 2. 宁德师范学院 化学与环境科学系, 福建 宁德 352100; 3. 贵阳学院 化学与材料工程学院, 贵州 贵阳 550005)

摘要: 通过扫描微电极法研究敏化处理奥氏体不锈钢(304ss)的局部腐蚀行为,并结合传统电化学方法及光学显微镜进行测试观察. 结果表明,在 10% FeCl₃ 溶液未敏化处理(304ss-NS)或 550 °C 轻度敏化处理(304ss-S₁)的不锈钢倾向于发生点腐蚀,而 650 °C(304ss-S₂)或 750 °C(304ss-S₃)深度敏化处理不锈钢则倾向于发生晶间腐蚀.

关键词: 304 不锈钢;敏化处理;扫描微电极技术;局部腐蚀;晶间腐蚀

中图分类号: O646.6

文献标识码: A

不锈钢拥有强的耐蚀性能,已广泛应用于石油化工及核工业设备,其奥氏体不锈钢主要材质. 通常只有在 500 ~ 800 °C 之间不锈钢才能被敏化,但实际上热处理不当或服役于特定的环境,不锈钢极易被敏化而发生晶间腐蚀^[1]. 目前已有不少研究者报道关于敏化处理对不锈钢耐蚀性能的影响^[1-4],但大多传统的电化学方法不能得到其局部的腐蚀电化学信息.

本文采用自主研制的扫描微参比技术(SRET)/扫描隧道显微镜(STM)联用系统并结合传统电化学方法^[5-6],研究敏化温度对奥氏体不锈钢(304ss)局部腐蚀行为的影响. 同时用光学显微镜观察不同腐蚀状态的不锈钢表面形貌探讨不同温度敏化处理的不锈钢局部腐蚀.

1 实验

1.1 试剂与仪器

将 304 不锈钢片 (规格为 10 mm×10 mm×3 mm)敏化处理,温度分别为 550、650 及 700 °C 恒温 2 h,然后自然冷却至室温. 敏化处理不锈钢样品(标示 304ss-S₁、304ss-S₂ 和 304ss-S₃)和未敏化处理不锈钢样品(标示 304ss-NS)背面用导电胶与铜柱连接,环氧树脂封固于有机玻璃电极套中,只留一个工作电极正方形表面 (面积为 1 cm²). 样品经 150#、400#、600#、800#、1000#、1200# 和 1500# 水

磨砂纸逐级打磨,再用 1 μm、0.3 μm Al₂O₃ 粉抛光至镜面,无水乙醇和去离子水超声波清洗(10 min),最后将样品吹干置于干燥器中备用. 实验溶液均由分析纯试剂和蒸馏水配制而成,室温测试(25±2 °C).

1.2 实验方法

扫描微电极技术(SMET)是金属表面微区电位和电流密度分布以及表面化学物种分布的直接而有效的电化学测量方法^[5-6]. 电极表面的微区电位分布反映金属/溶液界面的电场分布,指示金属表面二维方向微区电化学活性位点和活性大小,从而实现电极表面活性点发展变化过程的无损实时原位跟踪.

扫描电化学测试系统系本课题组自主研发的扫描微电极/扫描隧道显微镜联用系统(SMET&STM)^[7-8]. 扫描微电极为刻蚀 Pt80Ir20 合金探针,该探针不仅保留了 Pt 的高化学稳定性,又有良好的刚性,而且电位稳定、响应快速.

三电极体系由微电极、铂片辅助电极、饱和甘汞参比电极(SCE)组成,文中电位均相对于参比电极电位. 测试线性极化曲线 (扫描范围相对开路电位±25 mV,扫描速率 0.17 mV·s⁻¹)及循环伏安曲线 (电位范围 -0.6 ~ 0.5 V,扫描速率为 10 mV·s⁻¹)使用 Autolab PGSTAT30 电化学工作站.

2 结果与讨论

2.1 不锈钢表面微区电位分布

未敏化处理不锈钢(304ss-NS)的微区电位分布图与 550 °C 轻度敏化处理 (304ss-S₁) 结果相似. 图 1 显示, 304ss-NS(或 304ss-S₁)不锈钢在 10% FeCl₃ 溶液中浸泡不同时间的微区电位分布图. 从图 1A 中可以看出, 浸泡时间 20 min, 电位分布图上隐约出现 3 个电位峰, 但不明显; 浸泡时间 25 min (图 1B), 原有的电位活性点进一步发展, 在电位分布图上呈现为 3 个明显的电位峰; 随时间增加(图 1C), 电位分布图中 2 个腐蚀活性点消失, 只剩其中 1 个明显的活性电位峰. 上述变化过程说明了不锈钢电极表面存在局部缺陷, 这些位点在侵蚀性溶液中极易发展为初期的腐蚀活性点, 但随着腐蚀的进展, 有些活性点将进入休眠状态, 而另一些活性点则继续作为阳极区进一步发生腐蚀.

经过 650 °C 或 750 °C 敏化处理的不锈钢的电位分布图相似, 图 2 示出 304ss-S₂(或 304ss-S₃)不锈钢在 10% FeCl₃ 溶液不同浸泡时间的典型电位分布图. 由图 2 可知, 其微区电位分布图与 304ss-NS (或 304ss-S₁) 存在较大差异. 浸泡时间 10 min (图

2A), 电位分布图上便开始呈现大量微小的活性电位峰, 此时不锈钢电极表面已存在大量的局部腐蚀活性点. 浸泡时间 25 min(图 2B), 其电位峰数量急剧减少, 其中有些电位峰甚至消失, 某些电位峰合并成 1 个电位峰, 同时在其它区域还出现新电位峰. 浸泡时间达到 60 min(图 2C), 不锈钢表面微区电位分布仍然处于动态平衡, 主要仍表现在有些位点电位峰消失, 同时新位点出现或与原电位峰合并成 1 个较大的新电位峰. 这说明 304ss-S₂(或 304ss-S₃) 电极在侵蚀性溶液表面存在大量的局部腐蚀活性区域, 这些活性区域又处于不断竞争的动态平衡之中, 不能形成稳定的阳极区, 从而导致浸泡时电极表面局部腐蚀活性区域存在着动态平衡.

304ss-NS(或 304ss-S₁)电位分布图(图 1)主要呈现孤立的几个局部腐蚀活性点, 局部电位峰形状较为对称. 而 304ss-S₂(或 304ss-S₃)局部腐蚀活性点不仅数量较多, 且活性电位峰分布较为细密, 而电位峰形状较为不规则 (图 2). 304 不锈钢经 650 °C 或 750 °C 深度敏化处理, C 和 Cr 形成碳化物 (Cr₂₃C₆)在晶界析出, 晶界周围形成贫 Cr 区, 造成晶粒和晶界区域存在明显的电化学活性差异^[9-10].

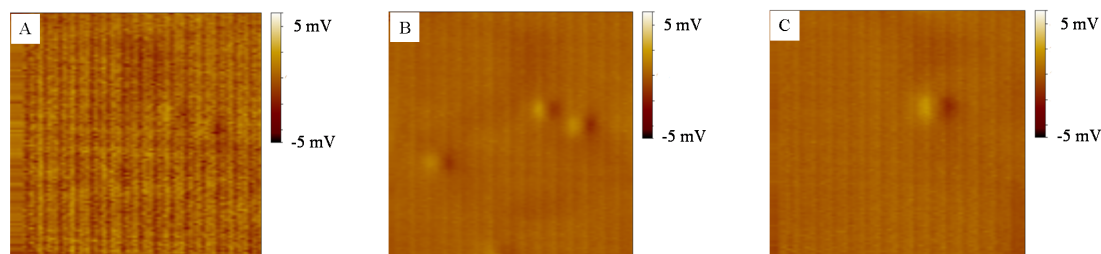


图 1 在 10%FeCl₃ 溶液, 304ss-NS(或 304ss-S₁)不锈钢表面电位分布随浸泡时间的变化图

Fig. 1 Variations of potential distribution images with exposure time for 304ss-NS (or 304ss-S₁) immersed in 10% FeCl₃ solution A. 20 min; B. 25 min; C. 60 min Scanning range: 4000 μm × 4000 μm

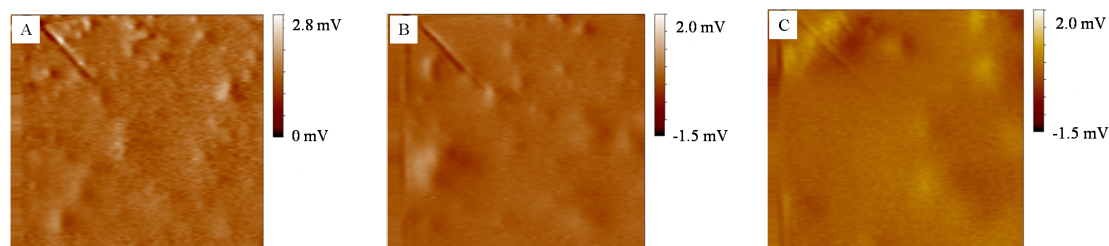


图 2 在 10%FeCl₃ 溶液 304ss-S₂(或 304ss-S₃)不锈钢表面电位分布随浸泡时间的变化图

Fig. 2 Variations of potential distribution images with exposure time for 304ss-S₂(or 304ss-S₃) immersed in 10% FeCl₃ solution A. 10 min; B. 25 min; C. 60 min Scanning range: 4000 μm × 4000 μm

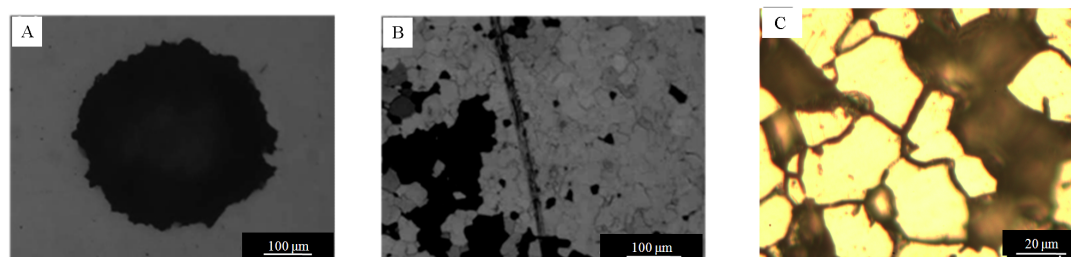


图3 304ss-NS(或 304ss-S₁)(A)和 304ss-S₂(或 304ss-S₃)(B), 放大照片 (C))微区电位分布测试后光学照片

Fig. 3 Optical microscopic images of 304ss after potential distribution measurement: A. 304ss-NS (or 304ss-S₁); B., C. 304ss-S₂(or 304ss-S₃)

这种差异使得晶粒与晶界位点构成腐蚀原电池,在电极表面形成大量的局部腐蚀活性位点. 导致局部活性区域处于不断相互竞争的动态平衡之中,最终在多个区域形成较不稳定的活性电位峰. 局部活性位点彼此靠得较近,腐蚀发展过程可能合并,从而出现如图 2C 不规则活性电位峰.

2.2 光学显微镜观察

图 3 给出 304ss-NS(或 304ss-S₁)与 304ss-S₂(或 304ss-S₃) 样品在微区电位分布测试局部腐蚀活性区域的光学照片. 从图 3 可知, 两者的腐蚀形态存在明显的差异,304ss-NS(或 304ss-S₁)不锈钢腐蚀表面(图 3A)存在明显的点腐蚀坑,但腐蚀坑周围的电极表面较保持平整. 而 304ss-S₂(或 304ss-S₃)不锈钢更像发生选择性腐蚀,腐蚀电极表面(图 3B 或图 3C)晶界已清楚显现出来,多个区域也已严重腐蚀,且腐蚀区域彼此相连、相互耦合在不锈钢表面的晶粒周边,证实了深度敏化处理的 304ss-S₂ (或 304ss-S₃)不锈钢确实发生晶间腐蚀而非点蚀,这与微区电位分布结果完全吻合(图 3B、C).

2.3 传统电化学测试

图 4 为经过不同程度敏化处理 304 不锈钢在 10% FeCl₃ 溶液中的线性极化曲线. 结果表明,与未敏化处理的 304 不锈钢相比,敏化处理不锈钢腐蚀电流 I_{corr} 较大且腐蚀电位 E_{corr} 明显负移. 550 °C 敏化处理的不锈钢耐蚀性要高于 650 °C 或 750 °C 敏化处理的不锈钢耐蚀性.

图 5 给出经过不同程度敏化处理 304 不锈钢在 10% FeCl₃ 溶液的循环伏安曲线. 从图 5 可以看出,破裂电位 E_b 随敏化处理温度增加不断负移,未敏化处理不锈钢的破裂电位远正于敏化处理的不锈钢,即未敏化处理不锈钢的腐蚀敏感性较小. 逆向扫描回到钝态电流密度的保护电位 E_p 也随着敏

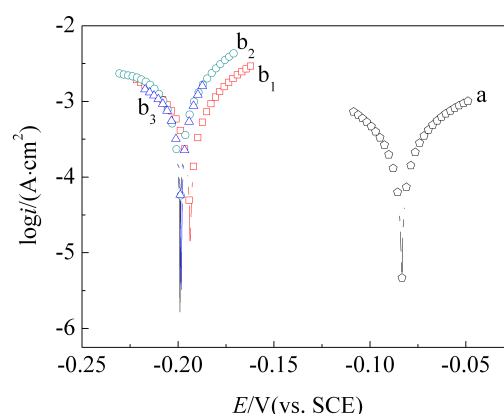


图4 不同温度敏化处理的 304 不锈钢在 10% FeCl₃ 溶液中的线性极化曲线

Fig. 4 Linear polarization curves of 304 stainless steel in 10% FeCl₃ solution without sensitization or sensitized at different temperature: a. no sensitization; b₁. 550 °C; b₂. 650 °C; b₃. 750 °C

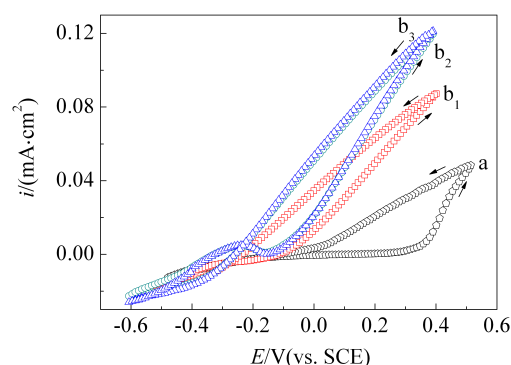


图5 不同温度敏化处理的 304 不锈钢在 10% FeCl₃ 溶液的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of 304 stainless steel in 10% FeCl₃ solution without sensitization or after sensitizing at different temperatures: a. no sensitization; b₁. 550 °C; b₂. 650 °C; b₃. 750 °C

化程度的提高而不断负移,敏化处理不锈钢再钝化能力降低。

这说明了敏化处理降低了不锈钢的耐蚀性能,在 550 °C ~ 750 °C 范围敏化处理温度越高,不锈钢耐蚀性能越差,这与微区电位分布测试结果较为一致。

3 结 论

微区电位分布和光学显微测试表明在 10% FeCl₃ 溶液未敏化处理(304ss-NS)或低温敏化处理(或 304ss-S₁)的不锈钢样品的局部腐蚀行为与高温敏化处理(304ss-S₂ 或 304ss-S₃)的样品有明显差异,前者主要发生点蚀,而后者主要为晶间腐蚀。高温敏化处理 304 不锈钢耐蚀性能下降,这归因于敏化处理导致不锈钢晶界处形成贫铬区,在侵蚀性溶液中优先发生腐蚀。

参考文献(References):

- [1] Arutunow A, Darowicki K, Zielinski A. Atomic force microscopy based approach to local impedance measurements of grain interiors and grain boundaries of sensitized AISI 304 stainless steel[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56 (5): 2372-2377.
- [2] Pujar M G, Parvathavarthini N, Daya R K. et al. Assessment of galvanic corrosion in galvanic couples of sensitized and nonsensitized AISI type 304 stainless steel in nitric acid[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2008, (3): 44-55.
- [3] Fang X Y, Wang W G, Guo H, et al. Corrosion behaviors of random and special grain boundaries in a sensitized 304 stainless steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2007, 14(S1): 339-343.
- [4] Fan G W(范光伟), Zhang S L(张寿禄), Qin H Y(秦丽雁). Electrochemical impedance spectroscopy of 304 stainless steels during intergranular corrosion[J]. *Research Studies on Foundry Equipment(铸造设备研究)*, 2007, (3): 12-15.
- [5] Mansfield F, Bertocci U. Electrochemical corrosion testing [M]. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1981: 3-33.
- [6] Lin C J, Lou J L, Zhou X D, et al. Scanning microelectrode studies of early pitting corrosion of 18/8 stainless steel[J]. *Corrosion*, 1998, 54(4): 265-270.
- [7] Lin B, Hu R G, Ye C Q, et al. A study on the initiation of pitting corrosion in carbon steel in chloride-containing media using scanning electrochemical probes[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(22): 6542-6545.
- [8] Xu H, Liu Y, Lin C J, et al. Corrosion behavior of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: A scanning micro-reference electrode study[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(16): 4067-4072.
- [9] Xiao J M(肖纪美). The metallography of stainless steel (2nd Ed)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press(冶金工业出版社), 2006: 173-177.
- [10] Qin H Y(秦丽雁), Zhang S L(张寿禄), Song S Z(宋诗哲). Sensitive temperatures for intergranular corrosion of typical stainless steels[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2006, 26(1): 1-5.

Localized Corrosion Behavior of Sensitized 304 Stainless Steel by Scanning Reference Electrode Technique

YE Chen-qing^{1,2}, HU Rong-gang^{1,3}, HOU Rui-qing¹, WANG Xiao-ping¹,
DU Rong-gui¹, LIN Chang-jian^{1*}

(1. *State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*; 2. *Department of Chemistry and Environmental Science, Ningde Normal University, Ningde 352100, Fujian, China*; 3. *College of Chemistry and Materials Engineering, Guiyang University, Guiyang 550005, China*)

Abstract: Based on a home-built setup of scanning reference electrode technique, and combined with conventional electrochemical measurements, the localized corrosion behavior of sensitized 304 stainless steel (304ss) had been investigated in this work. The results showed that the non-sensitized 304ss or 304ss sensitized at 550 °C was susceptible to pitting; while 304ss sensitized at 650 °C or 750 °C suffered severe intergranular corrosion in 10% FeCl₃ solution.

Key words: 304 stainless steel; sensitization; SRET; localized corrosion; intergranular corrosion