

钨酸根对不锈钢局部腐蚀的作用

许淳淳 吴小梅 刘幼平

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用模拟闭塞电池恒电流实验研究了 304 不锈钢在 $0.5 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ NaCl ($\text{pH} = 7$) 溶液中及添加不同浓度钨酸钠后局部腐蚀闭塞区内化学状态的变化。结果表明, 主体溶液中添加一定浓度的 WO_4^{2-} 离子后, 随着时间的延长, 闭塞区的 pH 值下降明显减缓, Cl^- 离子浓集倍数降低。 WO_4^{2-} 离子与 Cl^- 离子向闭塞区内竞争迁移。当添加的 WO_4^{2-} 离子浓度较低时, Cl^- 离子的电迁移量仍然随时间的延长而增加; WO_4^{2-} 离子浓度达到一定值后, WO_4^{2-} 离子能有效地阻止 Cl^- 离子向闭塞区的迁移, 钨酸根浓度越高效果越显著。闭塞区内 WO_4^{2-} 离子浓度随主体溶液中 WO_4^{2-} 离子浓度的增加而增大。对一定浓度 WO_4^{2-} 的主体溶液, WO_4^{2-} 离子向闭塞区的迁移量随时间延长而增大, 迁移速率则随时间的延长而降低。

关键词: 闭塞电池; 304 不锈钢; 局部腐蚀; 钨酸根

中图分类号: TQ 050.91

在局部腐蚀机理研究中, 闭塞区内化学状态的研究得出了 pH 下降、 Cl^- 浓集、金属按合金比例溶解等结果。国内外关于钨酸钠对钢铁的缓蚀机理作了许多研究^[1~4], 但有关加入钨酸钠后对不锈钢局部腐蚀的缓蚀机理及对闭塞区内化学状态影响的研究还未见报道。钨酸钠是一种应用较早的缓蚀剂, 也是一种危险型缓蚀剂, 发生局部腐蚀时它对闭塞区的作用如何? 弄清这个问题对于缓蚀剂的应用有指导意义。左景伊等设计的模拟闭塞电池方法^[5,6]已成功地用于 1Cr18Ni9Ti 钢在 Cl^- 、 Cl^- - NO_3^- 、 Cl^- - NO_2^- 等体系闭塞区的研究, 得到较好的结果。本文采用模拟闭塞电池的方法来研究 304 不锈钢在中性 NaCl 溶液中闭塞区内溶液 pH 值、 Cl^- 迁移量的变化规律及添加钨酸钠后对闭塞区内化学状态的影响。实验结果既适用于应力腐蚀的裂缝尖端, 又适合其它局部腐蚀的闭塞区, 如蚀孔、缝隙、晶界等。

1 实验方法

研究采用模拟闭塞电池恒电流试验装置^[7]。实验所用材料为 304 不锈钢, 化学成分的质量分数 $w(\text{C}) = 0.046\%$, $w(\text{Cr}) = 19.01\%$, $w(\text{Ni}) = 9.02\%$, $w(\text{Si}) = 0.68\%$, $w(\text{Mn}) = 1.69\%$, $w(\text{S}) =$

0.006% , $w(\text{P}) = 0.022\%$, Fe 余量。内试件为供货态, 表面用 $0.085 \sim 0.031 \text{ mm}$ (含丝径) 水砂纸逐级打磨平整, 蒸馏水冲洗后, 用分析纯丙酮洗净, 50 烘干待用。内试件用板材加工成 $4.5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的矩形试片, 除插入闭塞电池内约 50 mm^2 的暴露面外, 其余部分用环氧树脂封固。外试件用辅助电极 (石墨)。内、外试件的暴露面积比约为 1:100。

用分析纯 NaCl、 Na_2WO_4 和去离子水配制成试验溶液, 加入一定浓度 Na_2WO_4 的 $0.5 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ NaCl 水溶液, 用 NaOH 和 HCl 水溶液在室温下调整 pH 值为 7.00, 准确分析 Cl^- 的浓度。将配好的溶液注入玻璃槽内, 加热搅拌, 使温度恒定在 $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。吸取 1 mL 左右主体溶液注入闭塞电池内, 用碎滤纸片堵住闭塞通道, 装好闭塞电池, 连接实验装置。对内试件通入 $1.0 \times 10^{-4} (\text{mA} \cdot \text{m}^{-2})$ 的阳极电流, 一定时间后取出闭塞电池 (实验周期为 1、2、5、10、20 h), 在室温下测定闭塞区溶液的 pH 值, 并分析 Cl^- 、 WO_4^{2-} 的质量分数。溶液 pH 值用 pH S-25 型酸度计及 E-201-C-9 型复合电极测量; Cl^- 浓度用 AgNO_3 连续电位滴定法分析; WO_4^{2-} 浓度用美国 PE 公司的 Plasma 1000 型 ICP 发射光谱法分析。

2 实验结果及讨论

2.1 Na_2WO_4 对闭塞区内 pH 值的影响

图 1 示出了 304 不锈钢在 NaCl 水溶液中分别

收稿日期: 2000-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (59701009); 国家重点基础研究发展规划项目 (19990650)

第一作者: 女, 1942 年生, 教授

添加不同浓度的 Na_2WO_4 时闭塞区内 pH 值随时间的变化。从图 1 可以看出:当在 $0.5 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ NaCl 中加入 $0.002 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ Na_2WO_4 时,闭塞区内的 pH 值与未加 Na_2WO_4 时相比几乎没有变化,可见当加入 Na_2WO_4 浓度较低时,不能抑制闭塞区内的酸化;当在 $0.5 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ NaCl 中加入 $0.005 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ Na_2WO_4 和 $0.01 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ Na_2WO_4 时,在 $0 \sim 10 \text{ h}$,随着 Na_2WO_4 浓度的增加,减缓了闭塞区内 pH 值的降低,有效地抑制了闭塞区内的酸化,且 Na_2WO_4 浓度越大,抑制效果越明显;10 h 之后 pH 值趋于稳定, WO_4^{2-} 对闭塞区内 pH 值变化影响很小,这与闭塞区内的反应有关。在极化初始阶段, WO_4^{2-} 迁移速率大,使 Cl^- 的迁移量相对减小,阳极反应速率相对降低,溶解的 Fe^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 相对减少,水解少, pH 值比未加时下降减缓。随着极化时间的延长,闭塞区内氧化和还原反应趋于平衡,这时闭塞区溶液中消耗掉 H^+ 的量和生成 H^+ 的量基本平衡, pH 值不再下降,趋于稳定,抑制了闭塞区内自催化效应,减缓了局部腐蚀。

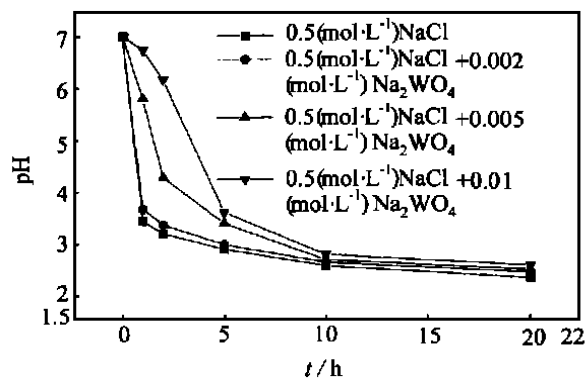


图 1 添加不同浓度的 Na_2WO_4 时闭塞区内 pH 值随时间的变化

Fig. 1 Relationship between pH value and time in OCC solution of $\text{Cl}^- / \text{WO}_4^{2-}$

2.2 Na_2WO_4 对闭塞区内 Cl^- 迁移量的影响

在不锈钢- NaCl 体系中,介质中的活性离子 Cl^- 是形成闭塞电池腐蚀的主要因素之一, Cl^- 向闭塞区内电迁移加速了闭塞电池的“自催化作用”,加速了腐蚀的发展。如果能够降低闭塞区内 Cl^- 的含量,即降低向闭塞区的电迁移量 $n(\text{Cl}^-)$,也可以有效地抑制闭塞区的自催化效应,进一步减缓局部腐蚀。图 2 示出了 304 不锈钢在 $0.5 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ NaCl 水溶液中分别添加不同浓度的 Na_2WO_4 时 Cl^- 向闭塞区内的电迁移量与时间 t 的关系。从图 2 可以看

出:(1) Cl^- 的电迁移量与时间成正比;(2) 当主体溶液中添加 $0.002 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ Na_2WO_4 时,遵循的迁移规律与未加 Na_2WO_4 时基本相同。当主体溶液中添加 $0.005, 0.01 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ Na_2WO_4 时,明显降低了 Cl^- 的电迁移量,且随着 Na_2WO_4 浓度的增加,相同时间内 Cl^- 的电迁移量明显减少。可见在电场的作用下,阴离子包括 Cl^- 、 WO_4^{2-} 均向闭塞区内竞争迁移,当 WO_4^{2-} 浓度较低时,由于 Cl^- 半径比 WO_4^{2-} 小,阻力小于 WO_4^{2-} ,迁移速率较快,随着 WO_4^{2-} 浓度增加, WO_4^{2-} 竞争迁移的能力增强。因此,只有添加的 Na_2WO_4 超过一定浓度时,才能有效地阻止 Cl^- 向闭塞区内的电迁移。

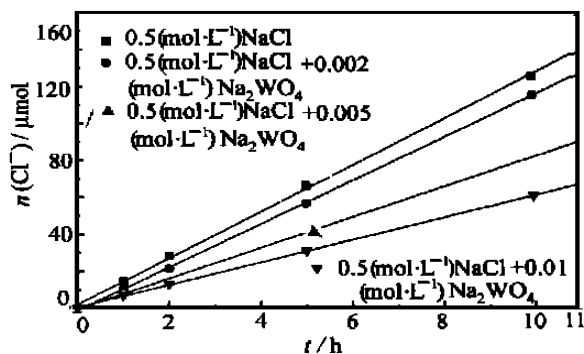


图 2 添加不同浓度的 Na_2WO_4 时闭塞区内 Cl^- 的迁移量与时间的关系

Fig. 2 Relationship between Cl^- migration and time in OCC solution of $\text{Cl}^- / \text{WO}_4^{2-}$

2.3 WO_4^{2-} 迁移量与时间的关系

在闭塞区内外电场作用下,阴离子向闭塞区内电迁移,阳离子向闭塞区外电迁移。在模拟闭塞电池实验中观察到与主体溶液相接触的闭塞通道外侧,沉积了棕褐色氢氧化物沉淀,极化时间越长,沉积物也越多。经定性分析,沉淀中含大量铁,其次为铬,含少量镍。这证明确实有一部分 Fe^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 迁移。根据电量守恒定律,包括 Cl^- 在内的阴离子由外向内电迁移。图 3 示出了 304 不锈钢在 $0.5 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ NaCl 水溶液中分别加入不同浓度的 Na_2WO_4 后,闭塞区内通入 $1.0 \times 10^{-4} (\text{mA} \cdot \text{m}^{-2})$ 的阳极电流密度时,不同时间测得的 WO_4^{2-} 的电迁移量。可以看出:(1) 闭塞区内 WO_4^{2-} 的电迁移量 $n(\text{WO}_4^{2-})$ 随着时间的延长而增加,浓度 c 为 $0.002, 0.005 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 时,电迁移量与时间成正比, c 为 $0.01 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 时,最初 5 h 内,电迁移量与时间 t 成正比,之后,电迁移速度随时间的延长逐

渐下降;(2)在相同的时间内,主体溶液中的 WO_4^{2-} 浓度越大,在闭塞区内的电迁移量越大;(3)在主体溶液中添加 Na_2WO_4 后,随着极化时间的延长, WO_4^{2-} 离子的迁移速率逐渐降低。

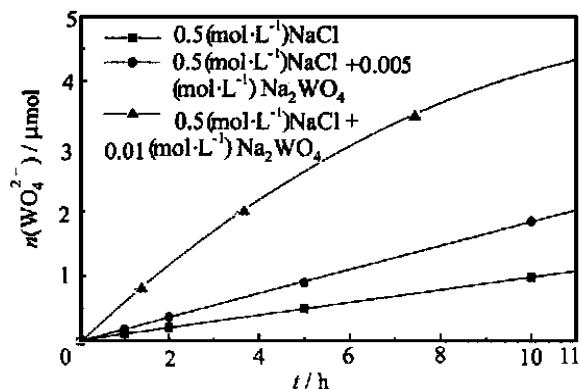


图 3 WO_4^{2-} 的迁移量与时间的关系

Fig. 3 Relationship between WO_4^{2-} migration and time

2.4 添加不同浓度的 Na_2WO_4 时闭塞区内 Cl^- 的浓集倍数与时间的关系

通过阳极电流后,随着闭塞区内金属离子的增多,溶液电正性增加,为保持电的中性,外部溶液中的负离子 Cl^- 等即迁移到闭塞区内,发生 Cl^- 的浓集。图 4 示出了 304 不锈钢在 $0.5 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ NaCl 水溶液中分别加入不同浓度的 Na_2WO_4 后,闭塞区内 Cl^- 的浓集倍数 x 与时间的关系。从图 4 可以看出:在同一种主体溶液中,极化时间越长, Cl^- 的浓集倍数越大;在相同时间内,主体溶液中添加的 Na_2WO_4 浓度越大, Cl^- 在闭塞区内的浓集倍数越小,越有效抑制 Cl^- 的浓集。

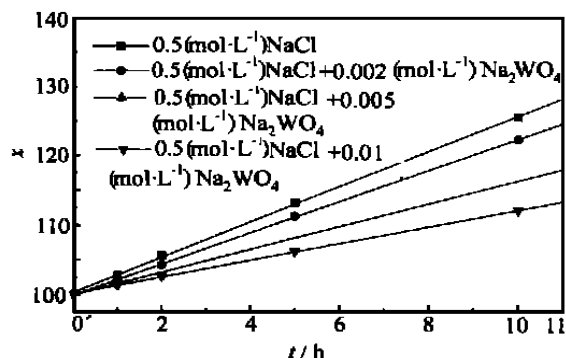


图 4 添加不同浓度的 Na_2WO_4 时闭塞区内 Cl^- 的浓集倍数与时间的关系

Fig. 4 Relationship between multiples of Cl^- enrichment and time in OCC solution of $\text{Cl}^- / \text{WO}_4^{2-}$

3 结 论

(1) 主体溶液中添加 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2WO_4 时,对闭塞区内 pH 值的降低没有影响;当在主体溶液中添加 0.005 、 $0.01 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ Na_2WO_4 时, $0 \sim 10 \text{ h}$,随着 Na_2WO_4 浓度的增加,减缓闭塞区内 pH 值降低的作用增大,有效地抑制了闭塞区内的酸化; 10 h 之后, pH 值趋于稳定, WO_4^{2-} 对闭塞区内 pH 值变化影响很小。

(2) WO_4^{2-} 与 Cl^- 向闭塞区内竞争迁移。当添加的 WO_4^{2-} 离子浓度较低时, Cl^- 的电迁移量仍然随极化时间的延长而增加; WO_4^{2-} 离子浓度达到一定值后, WO_4^{2-} 能有效地阻止 Cl^- 向闭塞区的迁移, WO_4^{2-} 离子浓度越高效果越显著。

(3) 闭塞区内 WO_4^{2-} 离子浓度随主体溶液中 WO_4^{2-} 离子浓度的增加而增大。 WO_4^{2-} 离子向闭塞区的迁移量随时间延长而增大,其迁移速率则随时间的延长而降低。

参 考 文 献

- [1] Fujioka E, Nishihara H, Aramaki K. The inhibition of pit nucleation and growth on the passive surface of iron in a borate buffer solution containing Cl^- by oxidizing inhibitors. *Corros Sci*, 1996, 38(11): 1915 ~ 1933
- [2] Robertson W D J. Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors and the mechanism of inhibition. *Electrochem Soc*, 1951, 98(3): 94 ~ 100
- [3] Matsuda S, Uhlig H H. Effect of pH sulfates and chlorides on behavior of sodium chromate and nitrite as passivators for steel. *J Electrochem Soc*, 1964, 111(2): 156 ~ 161
- [4] Lumsden J B, Szklarska-Smialowska Z. The properties of films formed on iron exposed to inhibitive solutions. *Corrosion*, 1978, 34(5): 167 ~ 176
- [5] 左景伊, 金志强. 腐蚀裂缝内化学和电化学状态之探索. *化工学报*, 1982(4): 291 ~ 301
- [6] Zuo J Y, Jin Z Q, Sun R H, et al. Accelerating effect and critical pH value of occluded cell corrosion within pits, crevices or stress corrosion cracks. *Corros Sci*, 1988, 44(8): 539 ~ 543
- [7] 许淳淳, 张玉忠. 模拟闭塞法研究青铜病的发展过程. *北京化工大学学报*, 2000, 27(4): 75 ~ 78

(下转第 55 页)

平均膜厚减小,润滑状况变差。

参 考 文 献

- [1] 张有忱,孟惠荣,张立仁. 蜗杆传动的弹流润滑研究. 机械设计,1999(10):24~25,34
- [2] 温诗铸,杨沛然. 弹性流体动力润滑. 北京:清华大学出版社,1992.122~128
- [3] 张有忱,孟惠荣. 平面二次包络环面蜗杆传动齿面接触线上载荷分布研究. 机械设计,1999(11):21~23
- [4] 胡来麟. 空间啮合原理及应用(下). 北京:煤炭工业出版社,1987.1~32

Analysis of the elastohydrodynamic lubrication (EHL) of arc cylindrical worm drive

ZHANG You-chen KANG Kai ZHANG Li-ren

(College of Mechanical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Minimal film thickness and central film thickness of arc cylindrical worm drive were calculated under different rotation angle. The result of calculation shows clearly that lubrication status is better during starting engagement and oil film is easy formed. The average film thickness is thinner and lubrication status is worse when meshing characteristic angle of arc cylindrical worm becomes bigger.

Key words: ZC_1 worm pair; lubrication; wear

(上接第 51 页)

A study on the mechanism of localized corrosion of stainless steel by tungstate

XU Chun-chun WU Xiao-mei LIU You-ping

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Simulated Occluded Corrosion Cell(OCC) was used to study the changes of chemical state within the OCC of 304 stainless steel in neutral solution of 0.5 mol/L NaCl containing various tungstate ion concentration at 50 °C. Anodic polarizing occluded specimen to simulate reaction current between outside and inside of OCC. It was found that when WO_4^{2-} anion was added into the bulk solution, it migrated into OCC, and the migration quantity increased with the concentration and the time, the migration rate decreased with the time. WO_4^{2-} was in competition with Cl^- on migration, It can retard the migration of Cl^- effectively above a certain concentration, The higher the concentration, the more efficient it is. WO_4^{2-} can retard pH fall and decrease the multiples of Cl^- enrichment effectively.

Key words: Occluded Corrosion Cell; 304 stainless steel; localized corrosion; tungstate