

84 消毒液对 304 不锈钢腐蚀的影响

邓培昌^{a,b}, 林国栋^c, 胡杰珍^{b,c}, 耿保玉^{b,c*}, 冯梦倩^a

(广东海洋大学 a.化学与环境学院 b.湛江市海洋工程及装备腐蚀与防护重点实验室
c.机械工程学院, 广东 湛江 524088)

摘要: **目的** 探究 84 消毒液对 304 不锈钢腐蚀行为的影响及其腐蚀机理。**方法** 采用数码相机和三维视频显微镜对 304 不锈钢进行宏观与微观腐蚀形貌观察, 结合电化学测试分析研究 84 消毒液对 304 不锈钢腐蚀行为的影响。**结果** 在喷洒试验初期, 在不锈钢表面可观察到少量较浅的点蚀坑生成, 腐蚀电位升高, 腐蚀电流密度下降。随着喷洒时间的延长, 试验后期, 点蚀坑增加和变大, 腐蚀电位降低, 腐蚀电流密度提高, 304 不锈钢的耐腐蚀性能降低, 腐蚀速率提高。**结论** 大气环境下喷洒 84 消毒液, 304 不锈钢发生局部腐蚀。试验初期, NaClO 促进了不锈钢钝化膜的形成, 腐蚀速率下降。随着喷洒时间的延长, NaClO 被还原形成的 Cl^- , 使钝化膜发生破裂, 促进了不锈钢的点蚀。

关键词: 84 消毒液; 304 不锈钢; 腐蚀; 次氯酸钠; 点蚀

中图分类号: TG172

文献标志码: A

文章编号: 1672-9242(2024)06-0096-06

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.06.013

Effect of 84 Disinfectant on Corrosion of 304 Stainless Steel

DENG Peichang^{a,b}, LIN Guodong^c, HU Jiezheng^{b,c}, GENG Baoyu^{b,c*}, FENG Mengqian^a

(a. College of Chemistry and Environment, b. Key Laboratory of Corrosion and Protection of Ocean Engineering Equipment,
c. College of Mechanical and Power Engineering, Guangdong Ocean University, Guangdong Zhanjiang 524088, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the corrosion behavior and mechanism of 304 stainless steel (304SS) in 84 disinfectant. The macroscopic and microscopic corrosion morphology of 304 stainless steel was observed by digital camera and three-dimension microscope. The effect of 84 disinfectant on corrosion behavior of 304 stainless steel was studied in combination with electrochemical analysis. At the initial stage of spraying experiment, a small number of shallow pitting pits could be observed on the stainless steel surface, the corrosion potential increased, and the corrosion current density decreased. With the extension of spraying time, in the later period of the experiment, the pitting pit increased and became larger, the corrosion potential decreased, the corrosion current density increased, the corrosion resistance of 304 stainless steel decreased, and the corrosion rate increased. When spraying 84 disinfectant in atmospheric environment, 304 stainless steel has local corrosion. At the beginning of the experiment, NaClO promotes the formation of stainless steel passivation films, and the corrosion rate decreases.

收稿日期: 2024-01-22; 修订日期: 2024-03-18

Received: 2024-01-22; Revised: 2024-03-18

基金项目: 广东省自然科学基金项目 (2021A1515012129); 湛江市科技发展专项 (2022A01029)

Fund: Guangdong Natural Science Foundation Project (2021A1515012129); Zhanjiang Science and Technology Development Special Project (2022A01029)

引文格式: 邓培昌, 林国栋, 胡杰珍, 等. 84 消毒液对 304 不锈钢腐蚀的影响[J]. 装备环境工程, 2024, 21(6): 96-101.

DENG Peichang, LIN Guodong, HU Jiezheng, et al. Effect of 84 Disinfectant on Corrosion of 304 Stainless Steel[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(6): 96-101.

*通信作者 (Corresponding author)

With the extension of spraying time, the reduction of NaClO to Cl⁻ causes the passivation film to break and promotes the pitting corrosion of stainless steel.

KEY WORDS: 84 disinfectant; 304 stainless steel; corrosion; NaClO; pitting corrosion

近几年人们养成了经常开展环境消毒的卫生习惯,对公共场所消毒成了每天清洁必不可少的工作。消毒液可有效地杀灭病毒,做好环境与物体表面的清洁与消毒工作,可以在一定程度上抑制病毒的传播,降低接触感染疾病的风险。84 消毒液作为含氯消毒液中的一种,因具有高效、价廉、广谱等优点,当前得到了广泛的应用^[1-3]。

304 不锈钢属于 Cr-Ni 奥氏体不锈钢,是不锈钢中应用最广泛的钢种,具有表面精美、易清洁、高强度等优点,且易在氧化介质中发生氧化,形成一层钝化膜,进而阻止 304 不锈钢基体的进一步腐蚀,具有良好的抗腐蚀性能^[4-7],在日常生活用品、建筑装饰和医疗等产业中得到广泛应用。在大气环境下,304 不锈钢发生的腐蚀类型为局部腐蚀^[8-10]。在金属设备破坏事故中,大多数的事故都是由局部腐蚀引起的。点蚀是不锈钢在大气环境下最主要的腐蚀类型,也是钝态金属最为有害的腐蚀类型^[11]。

84 消毒液具有强氧化性,主要有效成分是次氯酸钠,对金属具有一定的腐蚀性^[12-15]。国内外学者就次氯酸钠对金属的腐蚀问题进行了研究^[16-20]。张艳等^[16]研究了 2507 双相不锈钢在 NaClO 溶液中的腐蚀性能,结果表明,2507 双相不锈钢在 NaClO 溶液中具

有良好的耐晶间腐蚀性能和较强的耐点蚀性能。冯森等^[17]研究了在电解海水防污环境中产生的 NaClO 对 2507 双相不锈钢腐蚀行为的影响,NaClO 阻碍钝化膜的生成,点蚀坑数量增多,耐点蚀性能下降。Li 等^[19]研究了二次供水系统中 NaClO 对 304 不锈钢点蚀行为的影响,NaClO 促进了钝化膜的形成,在浸泡后期促进不锈钢的点蚀。目前有关 NaClO 对不锈钢耐腐蚀性能的影响还没有形成统一的认识,而且多集中于在溶液环境中的研究。本文以 304 不锈钢为研究对象,探究大气环境下 84 消毒液对 304 不锈钢腐蚀行为的影响,为 84 消毒液的安全使用提供理论依据。

1 试验

1.1 材料

本试验用的金属材料为 304 不锈钢,其化学成分见表 1。宏观形貌观察与电化学测试样品尺寸为 150 mm×80 mm×2 mm,微观形貌观察样品尺寸为 40 mm×40 mm×2 mm。试验用某品牌 84 消毒液,有效成分为次氯酸钠,有效氯的质量分数为 2.4%~3.6%。使用过程按质量比 1:40 稀释使用。

表 1 304 不锈钢的化学成分(质量分数,%)
Tab.1 Chemical composition of 304 stainless steel (mass fraction, %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.030	8.00~11.00	18.00~20.00	余量

1.2 方法

将 304 不锈钢样品悬挂起来在室外楼梯间暴露,每天喷洒一定量的 84 消毒液。试验时间共 4 个周期,每个周期为 2 个星期。每个周期完成后,将试样取下进行腐蚀形貌观察与电化学测试。

用数码相机拍摄每个周期试验后 304 不锈钢样品的形貌,采用 LEICA DVM6 三维视频显微镜按放大 300、500、1 000 倍观察样品微观表面形貌。

电化学测试所用仪器为 CS350M 电化学工作站。采用三电极体系,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极,以 304 不锈钢腐蚀试样为工作电极,测试面积尺寸为 $\phi 40\text{ mm}\times 2\text{ mm}$,电解液为 3.5% NaCl 溶液。极化曲线测试的电位扫描范围为-0.015~0.015 V(相对于开路电位 OCP),扫描速率为 0.166 7 mV/s。电化学交流阻抗测试的频率扫描范围为 $10^{-2}\sim 10^5\text{ Hz}$,扰动电位为 10 mV。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀形貌观察

304 不锈钢在喷洒 84 消毒液不同周期后,其表面宏观形貌和微观形貌分别如图 1 和图 2 所示。从图 1 中可以看出,随着喷洒时间的延长,304 不锈钢表面逐渐失去金属光泽,有比较均匀的红锈产生,在喷洒消毒液 4 个周期后,表面有明显的点蚀坑产生。表面形貌放大后,从图 2 可以看出,在试验初期,在不锈钢表面可观察到少量较浅的点蚀坑生成,点蚀坑也较为平整。随着喷洒时间的延长,点蚀坑数量逐渐增多,尺寸变大,在表面可观察到有大量的腐蚀产物沉积,304 不锈钢以局部腐蚀为主。

2.2 电化学极化曲线分析

喷洒 84 消毒液不同周期后,304 不锈钢样品在

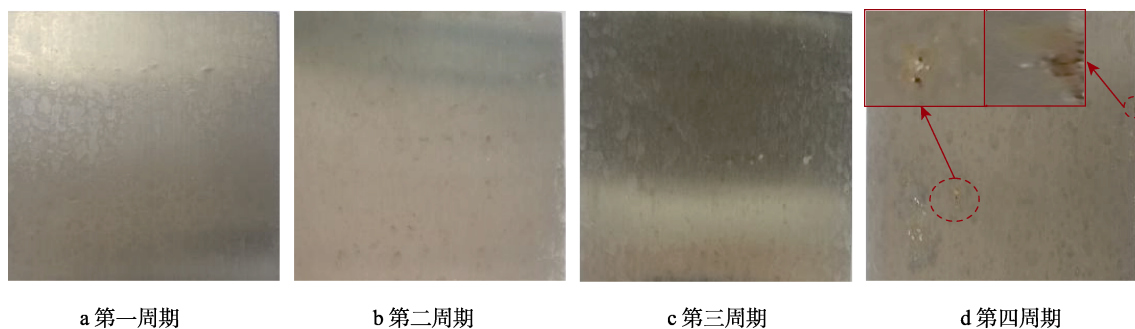


图1 304 不锈钢在喷洒 84 消毒液不同周期后的表面宏观形貌
Fig.1 Surface topography of 304 stainless steel after spraying 84 disinfectant at different cycles: a) first cycle; b) second cycle; c) third cycle; d) fourth cycle

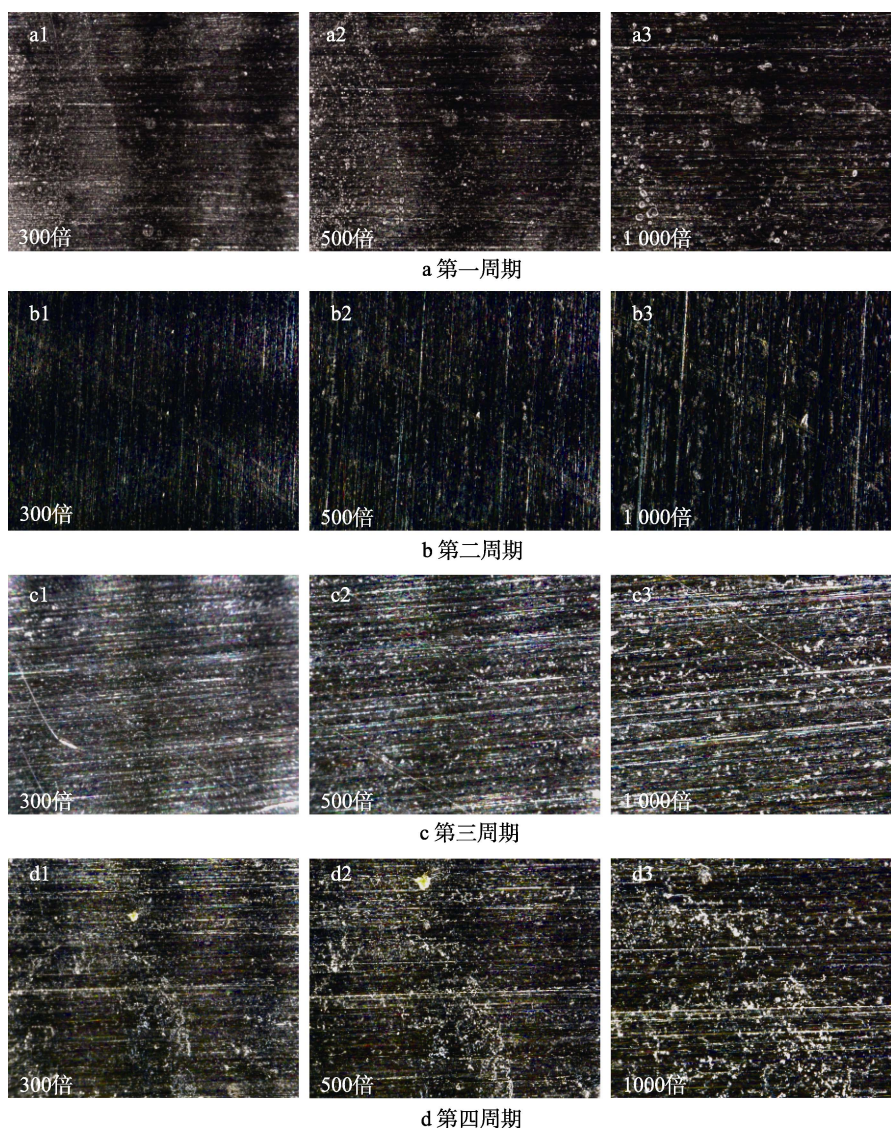


图2 304 不锈钢在喷洒 84 消毒液不同周期后的表面微观形貌
Fig.2 Surface micromorphology of 304 stainless steel after spraying 84 disinfectant at different cycles: a) first cycle; b) second cycle; c) third cycle; d) fourth cycle

3.5%NaCl 溶液中的极化曲线如图 3 所示, 其拟合结果见表 2。从图 3 中可以看出, 试验初期, 阳极极化曲线比较平滑, 阳极过程为单一的活化溶解过程。在试验第 3 周期后, 可观察到不锈钢发生了明显的钝化, 阳极电位迅速升高。由拟合结果可知, 随着喷洒

周期的延长, 腐蚀电位 E_{corr} 先升高、后降低, 而腐蚀电流密度 J_{corr} 先降低、后升高。在试验初期, 因 84 消毒液的强氧化性, 使 304 不锈钢的腐蚀电位迅速升高, 同时使 304 不锈钢的钝化膜更加密实^[21], 腐蚀电流密度明显降低。在试验后期, 随着不锈钢表面点蚀

孔的增加和变大, 腐蚀性介质容易渗透到基体, 加之 NaClO 被还原形成 Cl⁻, 使钝化膜发生破裂, 腐蚀电位降低, 不锈钢抗腐蚀能力下降, 腐蚀速率增大, 腐蚀电流密度升高^[22]。

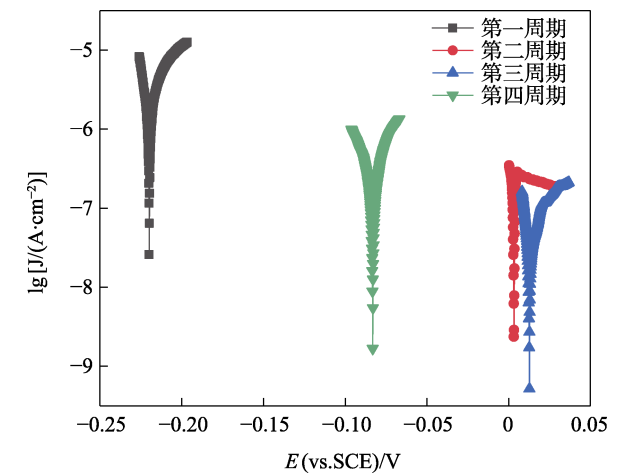


图 3 喷洒 84 消毒液不同周期后 304 不锈钢样品的极化曲线

Fig.3 Polarization curve of 304 stainless steel sample after spraying 84 disinfectant at different cycles

表 2 喷洒 84 消毒液不同周期后 304 不锈钢极化曲线的拟合参数

Tab.2 Fitting parameters of 304 stainless steel polarization curve after spraying 84 disinfectant at different cycles

周期	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
1	-223.809	4.174
2	12.699	0.073
3	3.092	0.220
4	-86.515	0.354

2.3 电化学交流阻抗谱分析

304 不锈钢带锈样品在 3.5%NaCl 溶液中电化学阻抗谱如图 4 所示。从 Nyquist 图可以看出, 随着喷洒时间的延长, 容抗弧半径先增大、后减小。从 Bode 图可以看出, 高频区阻抗值差别较小, 低频区阻抗值随着喷洒时间的延长先增大、后减小。低频区阻抗反映的是电极反应界面的信息^[23], 与钝化膜的缺陷有关。试验初期, 84 消毒液中 NaClO 的强氧化性促进了 304 不锈钢钝化膜的形成, 使钝化膜的致密性提高, 容抗弧半径增大, 低频区阻抗值提高。随着喷洒时间的延长, 不锈钢表面点蚀孔的增加和变大, 促进了腐蚀性介质向基体的渗入, 同时消毒液中 NaClO 被还原形成 Cl⁻, 使钝化膜发生破裂, 钝化膜的抗腐蚀能力下降^[24], 容抗弧半径减小, 低频区阻抗值降低, 腐蚀速率提高。

2.4 腐蚀机理

304 不锈钢在氧化环境中形成了由铁氧化物、铬

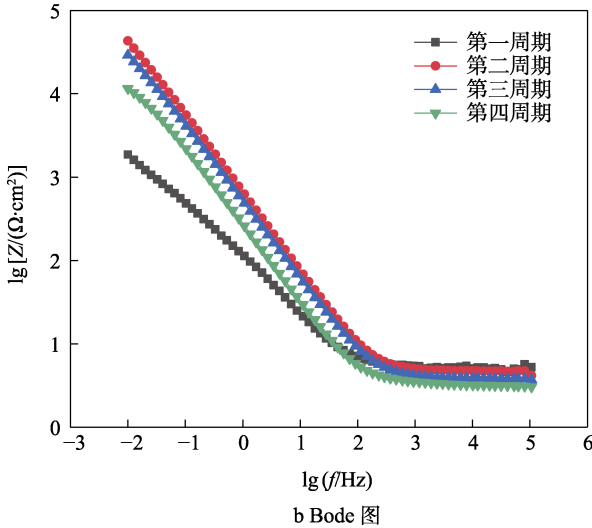
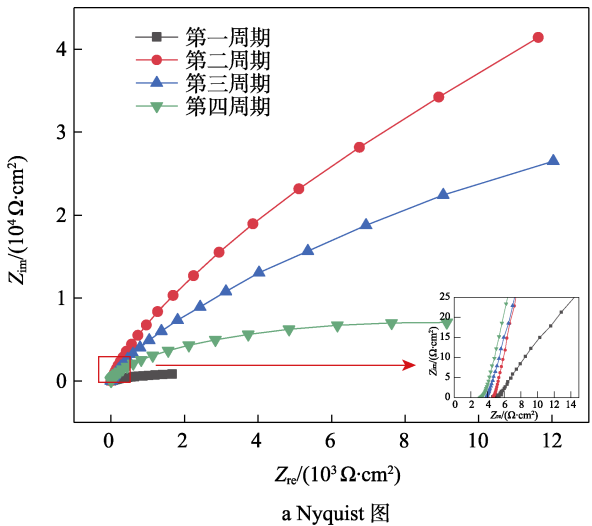


图 4 喷洒 84 消毒液不同周期后 304 不锈钢样品的阻抗谱
Fig.4 Impedance spectrum of 304 stainless steel samples after spraying 84 disinfectant at different cycles:
a) Nyquist diagram; b) Bode diagram

氧化物、镍氧化物等组成的具有良好耐腐蚀性能的致密钝化膜, 侵蚀性阴离子极易破坏 304 不锈钢表面的钝化膜, 在 304 不锈钢表面形成孔穴和凹坑, 发生点蚀行为。氯离子具有半径小、穿透力强的特点, 容易穿透钝化膜到达金属基体, 促进金属腐蚀, 并易与腐蚀产物相互作用, 形成可溶性的化合物, 降低腐蚀产物对金属基体的保护性, 在 304 不锈钢基体表面发生局部腐蚀^[25]。

304 不锈钢的腐蚀机理如图 5 所示。次氯酸钠水解生成 HClO、NaOH, 使 84 消毒液具有强氧化性和碱性。强氧化性和碱性环境可以促使钝化膜生成, 以及减缓 304 不锈钢的腐蚀。84 消毒液中的 ClO⁻被还原形成 Cl⁻, 促进了钝化膜的破坏, 使 304 不锈钢发生局部腐蚀。84 消毒液在 304 不锈钢表面的非均匀分布, 加剧了 304 不锈钢局部腐蚀。304 不锈钢腐蚀过程中相关的化学方程式见式 (1) ~ (4)。

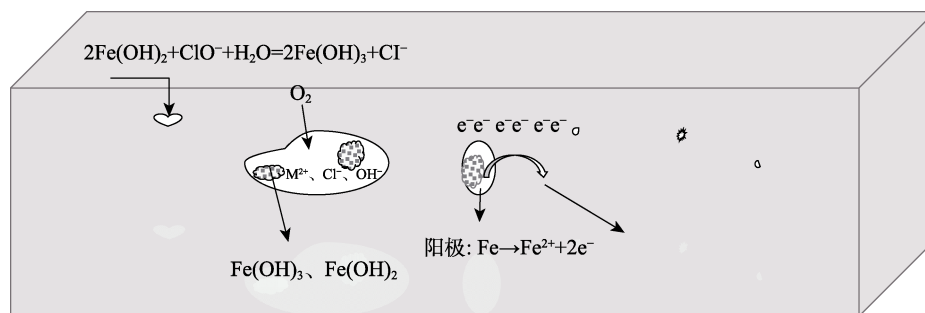
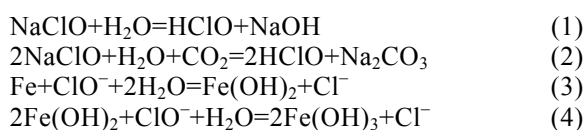


图5 304 不锈钢腐蚀机理

Fig.5 Corrosion mechanism of 304 stainless steel



3 结论

1) 在大气环境下, 喷洒 84 消毒液后, 304 不锈钢表面以局部腐蚀为主。随着喷洒时间的延长, 点蚀孔不断增加和变大, 表面有大量的腐蚀产物沉积, 腐蚀速率提高。

2) 在喷洒试验初期, 84 消毒液中的 NaClO 促进了 304 不锈钢钝化膜的形成, 使钝化膜的致密性提高, 耐腐蚀能力提高。随着喷洒时间的延长, 不锈钢表面点蚀孔的增加和变大, 促进了腐蚀性介质向基体的渗入, 同时消毒液中 NaClO 被还原形成 Cl^- , 使钝化膜发生破裂, 钝化膜的抗腐蚀能力下降, 腐蚀速率提高。

参考文献:

- [1] 张天翼. 洗护市场消毒技术原理与应用[J]. 中国洗涤用品工业, 2021(9): 56-63.
- [2] 刘元戎, 屈智财, 陈晓雪, 等. 84 消毒液稳定性与均一度的基础研究与应用[J]. 中国氯碱, 2022(11): 24-27.
- [3] 陈宝宝, 雷毅, 蒋丽娟, 等. 两种 84 消毒液稳定性及杀菌效果观察[J]. 中国消毒学杂志, 2021, 38(12): 890-891.
- [4] 杜楠, 叶超, 田文明, 等. 304 不锈钢点蚀行为的电化学阻抗谱研究[J]. 材料工程, 2014, 42(6): 68-73.
- [5] EL-EGAMY S S, BADAWAY W A. Passivity and Passivity Breakdown of 304 Stainless Steel in Alkaline Sodium Sulphate Solutions[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2004, 34(11): 1153-1158.
- [6] GEJENDHIRAN S, KARPAGARAJ A, MANIVANNAN S, et al. Experimental Study on Mechanical, Damping and Corrosion Properties of Inconel 718 Hard-Faced Stainless Steel 304 Using Cold Metal Transfer[J]. Engineering Failure Analysis, 2024, 156: 107871.
- [7] LEE J Y, KIM D H, CHO Y T, et al. A Study on the Characteristics of 304 Stainless Steel According to the Water Temperature Changes in Underwater Laser Beam Machining[J]. Materials, 2023, 16(23): 7463.
- [8] 邓俊豪, 王贵, 胡杰珍, 等. 基于电化学噪声研究模拟海洋大气环境下 304 不锈钢的点蚀行为[J]. 电化学, 2020, 26(2): 298-307.
- [9] 尹程辉, 潘吉林, 陈俊航, 等. 热带海洋大气环境下不锈钢的腐蚀寿命评估[J]. 表面技术, 2022, 51(4): 183-193.
- [10] 陈昊, 周学杰, 吴军, 等. 2 种表面处理 304 不锈钢在文昌和武汉大气环境中的腐蚀行为研究[J]. 材料保护, 2021, 54(5): 35-41.
- [11] 魏欣. 钝态金属在氯离子环境中的局部腐蚀行为[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [12] 尹学涛, 李丽, 周学杰, 等. A7N01S-T5 铝合金在 84 消毒液中腐蚀行为的研究[J]. 材料工程, 2014, 42(6): 68-73.

- 毒液中的电化学反应[J]. 材料保护, 2020, 53(4): 53-57.
YIN X T, LI L, ZHOU X J, et al. Electrochemical Behavior of A7N01S-T5 Aluminum Alloy in 84 Disinfectant[J]. Materials Protection, 2020, 53(4): 53-57.
- [13] 蔚庆玲, 宋应亮, 马轩祥. 山花、84消毒液对Ti-6Al-4V合金表面点蚀的能谱及电镜分析[J]. 实用口腔医学杂志, 2000, 16(5): 357-359.
WEI Q L, SONG Y L, MA X X. Pitting Corrosion of Ti-6Al-4V Alloy in 84 or Shanhua Disinfectant[J]. Journal of Practical Stomatology, 2000, 16(5): 357-359.
- [14] 吴小成, 徐燕. 红石牌84消毒液部分性能试验研究[J]. 中国消毒学杂志, 2004, 21(2): 105-108.
WU X C, XU Y. Experimental Study on some Properties of Hong-shi Brand 84 Liquid Disinfectant[J]. Chinese Journal of Disinfection, 2004, 21(2): 105-108.
- [15] MONTES J C, HAMDANI F, CREUS J, et al. Impact of Chlorinated Disinfection on Copper Corrosion in Hot Water Systems[J]. Applied Surface Science, 2014, 314: 686-696.
- [16] 张艳, 李倩, 王胜刚. 2507双相不锈钢在NaClO溶液中的腐蚀性能[J]. 材料工程, 2016, 44(1): 108-114.
ZHANG Y, LI Q, WANG S G. Corrosion Resistance of 2507 Duplex Stainless Steel in NaClO Solution[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(1): 108-114.
- [17] 冯淼, 彭靖博, 张钰柱, 等. 2507双相不锈钢在电解海水防污环境中的腐蚀钝化行为[J]. 材料热处理学报, 2023, 44(4): 146-156.
FENG M, PENG J B, ZHANG Y Z, et al. Corrosion and Passivation Behavior of 2507 Duplex Stainless Steel in Electrolytic Seawater Antifouling Environment[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2023, 44(4): 146-156.
- [18] 陈灏琳, 田一梅, 郭浩, 等. NaClO对再生水球墨铸铁管道腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(1): 41-47.
CHEN H L, TIAN Y M, GUO H, et al. Effect of Sodium Hypochlorite on Corrosion Behavior of Ductile Cast Iron Pipe in Reclaimed Water[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2017, 29(1): 41-47.
- [19] LI K J, SUN L, CAO W K, et al. Pitting Corrosion of 304 Stainless Steel in Secondary Water Supply System[J]. Corrosion Communications, 2022, 7: 43-50.
- [20] CRUZ A C, HERNÁNDEZ L S, GUTIÉRREZ E J. Cyanide-Free Copper-Silver Electroplated Coatings on Carbon Steel Exposed to 5% NaClO Bleacher[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2023, 32(5): 2432-2444.
- [21] 李鑫. 给水金属管材腐蚀特性及其影响因素研究[D]. 西安: 长安大学, 2021.
LI X. Study on Corrosion Characteristics and Influencing Factors of Water Supply Metal Pipes[D]. Xi'an: Changan University, 2021.
- [22] 骆鸿. 严酷海洋大气环境下典型不锈钢加速腐蚀环境谱研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2013.
LUO H. The accelerated corrosion environment spectrum research of typical stainless steel in severe marine atmosphere[D]. University of Science and Technology Beijing, 2013.
- [23] 刘安强. 严酷海洋大气环境与加速试验方法研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2012.
LIU A Q. The research on corrosion simulation and accelerated test method in harsh marine atmosphere[D]. University of Science and Technology Beijing, 2012.
- [24] 尹相宁. 三种不锈钢供水管材腐蚀性试验研究[D]. 西安: 长安大学, 2021.
YIN X N. Experimental Research on Corrosion of Three Types of Stainless Steel Water Supply Pipes[D]. Xi'an: Changan University, 2021.
- [25] 李长岭. 氯离子对不锈钢材料点蚀的影响[J]. 中国氯碱, 2021(9): 20-21.
LI C L. Effect of Chloride Ion on Pitting Corrosion of Stainless Steel[J]. China Chlor-Alkali, 2021(9): 20-21.