

工业纯钛和 00Cr25Ni22Mo2 不锈钢 在酸性介质中的电化学行为

王健云 高永钢 周育英
(北京化工大学应用化学系, 北京 100029)

摘 要: 以 1 mol/L H_2SO_4 为主要介质, 改变温度、氯离子和氟离子的浓度为条件, 采用腐蚀测试装置测试了工业纯钛和 00Cr25Ni22Mo2 不锈钢阳极极化曲线和交流阻抗图谱 (EIS), 对两种材料在不同条件下的酸性介质中钝化性能进行了比较、评价。实验结果表明, 随温度升高、氯离子和氟离子浓度的增加, 两种材料的自腐蚀电位下降, 并由自钝化转为活化-钝化, 致钝、维钝电流密度增大, 钝化变难。00Cr25Ni22Mo2 不锈钢易过钝化, 工业纯钛钝化区却很宽。交流阻抗图谱 (EIS) 表明, 两种材料的 EIS 均呈现为单一容抗半圆弧, 随温度升高、氯离子和氟离子浓度的增加, 两种材料的阻抗图半圆半径减小, 腐蚀加重。

关键词: 工业纯钛; 不锈钢; 极化曲线; 交流阻抗; 钝化性能

中图分类号: TQ 050.96

工业纯钛和 00Cr25Ni22Mo2 不锈钢 (25-22-2) 是两种很重要的金属材料, 主要靠钝化使之具有优良的耐蚀性, 在酸性介质中及有少量活性离子时, 其钝化膜易受到破坏而腐蚀速率增大。本文研究工业纯钛和 25-22-2 在硫酸介质中添加活性离子以及改变温度的电化学行为, 从而了解钝化性能的变化。

1 实验方法

1.1 试样及其制备

1.1.1 试样材料 工业纯钛和 25-22-2。

1.1.2 试样制备 10 mm × 10 mm × 6 mm 的试样背面焊接一根导线, 用环氧树脂将试件固封成 10 mm × 10 mm 裸露面, 用水砂纸在预磨机上从 300[#] 磨至 800[#], 再用金相砂纸从 01[#] 磨至 05[#], 去离子水冲洗干净后拿滤纸拭干, 在金相显微镜下观察其表面状态。丙酮脱脂, 试样放在干燥器内待用。

1.2 试验介质及试验温度

基本溶液为 1 mol/L H_2SO_4 溶液中, 分别添加质量分数 w 为 400, 600 $\mu\text{g/g}$ 的 Cl^- 以及 0.25%, 0.5%, 1.0% 的 F^- , 试验温度为 25、55、85。

1.3 电化学测试仪器及参数

1.3.1 参数 研究电极为工业纯钛和 25-22-2; 参

比电极为饱和甘汞电极; 辅助电极为铂电极; 扫描速度为 1 mV/s。

1.3.2 仪器 (1) 极化曲线测试为 Model 352 腐蚀测试系统 (由 Model 273、恒电位仪、Model 352 极化曲线测试软件及 IBM PS/2 型计算机等组成采用瞬间断电法消除溶液欧姆电压降)。(2) 交流阻抗测试为 Model 398 交流阻抗测试系统; 发生器为正弦波, 振幅为 10 mV, 扫描范围为 1 万 ~ 0.01 Hz, 扫描方向从高频向低频, 每个频段选取 4 个点。

2 结果与讨论

2.1 工业纯钛的阳极行为

2.1.1 温度的影响 温度影响见图 1、2。由图 1 可

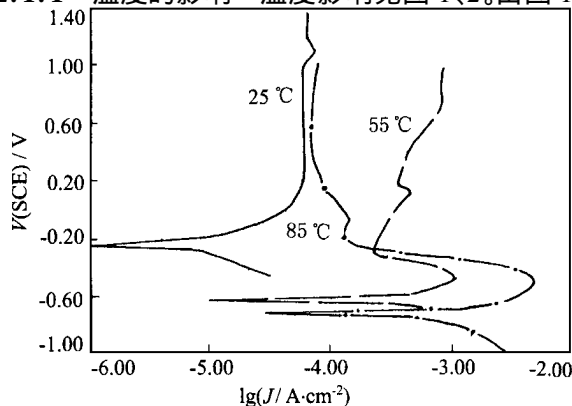


图 1 不同温度时工业纯钛的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of Ti at different temperature

收稿日期: 1999-11-24

第一作者: 女, 1941 年生, 副教授

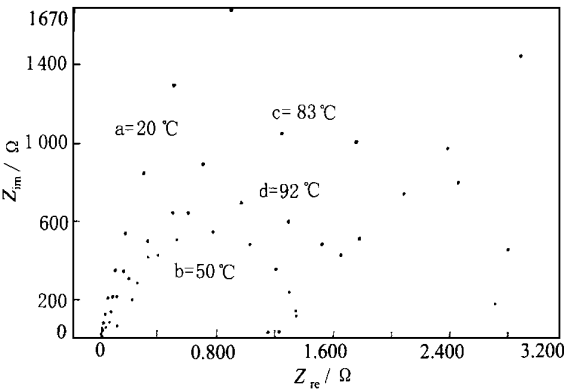


图 2 不同温度时工业纯钛的交流阻抗图谱
Fig. 2 EIS of Ti at different temperature

知,常温时,工业纯钛为自钝化,钝化性能良好,有良好的耐蚀性能。随温度升高,工业纯钛的自腐蚀电位降低,由自钝化转变为活化-钝化,致钝电流密度 J 增大,活化区变宽,钝化变难。在 55、85 的钝化曲线上都有第二电流峰值的出现,大塚陆郎研究工业纯钛在 4M H_2SO_4 溶液中的电化学行为时也曾观察到此峰,认为该峰可能是由金属钛中与钛原子键合的氢的氧化所引起。图 2 为恒电位下测得的复数平面图,EIS 呈单一阻抗半园弧。随温度升高,半园弧半径减小,极化阻抗 Z 下降(Z_{re} 为实部, Z_{im} 为虚部),由于钝态的钛电极的电位降集中在钝化膜上^[1],随温度升高,钝化膜电阻减小,活性增大,稳定性减弱,导致 Z 下降,加快了工业纯钛的腐蚀。

2.1.2 氟离子浓度的影响 图 3、图 4 所示为氟离子浓度的影响。从图 3 可见,氟离子对工业纯钛阳极行为影响极大,随氟离子浓度的增加,工业纯钛自腐蚀电位降低,并由自钝化转变为活化-钝化后,活化

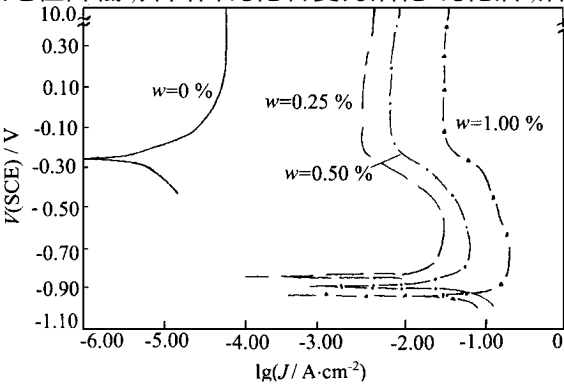


图 3 不同氟离子浓度下工业纯钛的极化曲线(25 °C)
Fig. 3 The effect of $[F^-]$ on polarization curves of Ti at 25

区变宽,致钝、维钝电流密度明显增加。氟离子的加入使工业纯钛钝化变难、钝化膜的稳定性降低。从图 4 可见,图中的 EIS 呈单一容抗半园弧。随氟离子浓度的增加,半园弧半径减小,即 Z 下降,氟离子是特性阴离子,有一定的穿透作用和变形性,钝化膜吸附氟离子后,使之难于形成,导致 Z 下降。

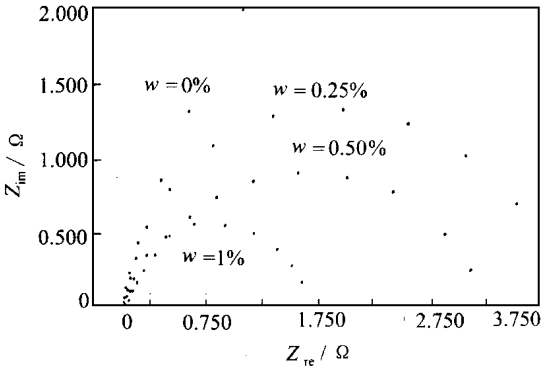


图 4 不同氟离子浓度下工业纯钛的交流阻抗图谱(25 °C)
Fig. 4 The effect of $[F^-]$ on EIS of Ti at 25

在本实验条件下,无论是改变温度还是添加活性离子,在测试电位范围内工业纯钛钝化区很宽,没有出现钝化,工业纯钛的过钝化电位相当高^[2]。

2.1.3 温度、氟离子对工业纯钛影响的比较 从图 1~4 可看出,氟离子对工业纯钛的影响比温度大,当温度、氟离子同时对工业纯钛作用时,氟离子的影响占主导地位,随温度的升高氟离子挥发,温度的影响将占主导。

2.2 00Cr25Ni22Mo2 不锈钢阳极行为

2.2.1 温度的影响 图 5、6 所示为温度的影响。从图 5 中可知,25 °C 时 00Cr25Ni22Mo2 不锈钢是自钝化,其维钝电流很小,说明此材料常温下自钝化能力强,钝化膜稳定性好,在酸性介质中有好的耐蚀性

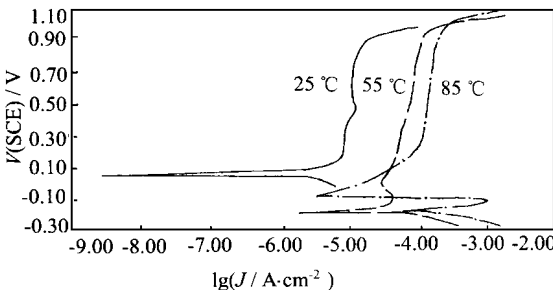


图 5 不同温度时不锈钢的极化曲线板
Fig. 5 Polarization curves of 00Cr25Ni22Mo2 stainless steel at different temperature

能。随温度升高,其自腐蚀电位降低,由自钝化变为活化-钝化。致钝、维钝电流密度增大,但其过钝化电位变化不大。25-22-2 在酸性介质中随温度升高其钝化越来越困难,钝化膜不稳定,耐蚀性减弱。随温度升高,00Cr25Ni22Mo2 不锈钢自腐蚀电位降低是因为不锈钢与酸反应的活化能随温度升高而降低,反应容易进行。随温度升高,转变为活化-钝化后,其钝化的临界电流密度增大^[3],钝化膜难以生成。当电流密度大于临界电流密度时,不锈钢才钝化,维钝电流也随之增大。图 6 中 00Cr25Ni22Mo2 不锈钢的 EIS 呈单一容抗半圆弧。随温度升高,半圆弧半径减小,极化阻力 z 明显下降。随温度升高,介质化学活性增大,钝化膜的稳定性减弱,导致 z 下降,加快了材料的腐蚀。

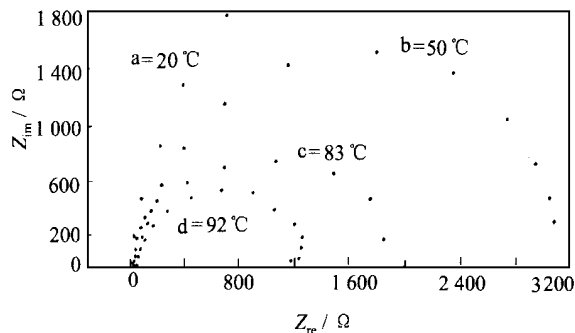


图 6 不同温度时不锈钢的交流阻抗图谱

Fig. 6 EIS of 00Cr25Ni22Mo2 stainless steel at different temperature

2.2.2 氯离子浓度的影响 图 7, 8 所示为氯离子浓度的影响。从图 7 可知,随氯离子浓度的增加,自腐蚀电位降低。质量分数为 600 $\mu\text{g/g}$ 氯离子存在时,不锈钢的自钝化能力降低,变为活化-钝化,钝化变难,维钝电流增大。阳极极化曲线有两个电流峰值,根据成膜理论,氯离子破坏了钝化膜,氯离子的

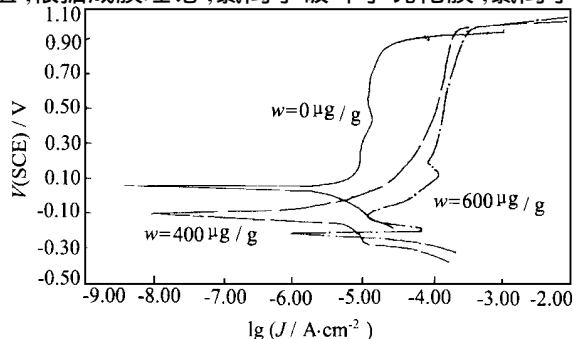


图 7 不同氯离子浓度下不锈钢的极化曲线(25 °C)

Fig. 7 The effect of $[\text{Cl}^-]$ on polarization curves of 00Cr25Ni22Mo2 stainless steel at 25

存在使钝化膜的破坏大于钝化膜的修复;当电流密度再次达到一极值时,氯离子破坏作用减弱,钝化膜得以修复和继续生成,氯离子对过钝化电位的影响不明显。从图 8 可知,在 25 °C 下改变氯离子浓度时,25-22-2 的 EIS 同样呈单一容抗半圆弧。随氯离子浓度的增加,半圆弧半径减小。氯离子是特性阴离子,破坏钝化膜,导致 z 下降。

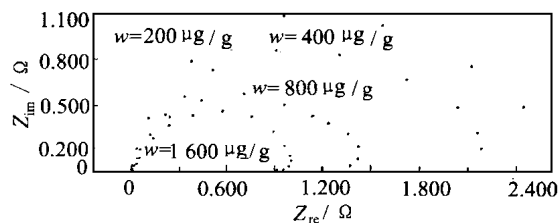


图 8 不同氯离子浓度下不锈钢交流阻抗图谱(25 °C)

Fig. 8 The effect of $[\text{Cl}^-]$ on EIS of 00Cr25Ni22Mo2 stainless steel at 25

3 结 论

(1) 随着温度的升高和活性离子浓度的增加,00Cr25Ni22Mo2 不锈钢的自腐蚀电位降低、由自钝化转变为活化-钝化,致钝电流密度、维钝电流密度增大、钝化变难。温度和活性离子浓度的增加对过钝化电位影响甚小。

(2) 随着温度的升高和氟离子浓度的增加,工业纯钛的自腐蚀电位降低、由自钝化转变为活化-钝化,致钝电流增大;氟离子浓度的增加,维钝电流密度增大明显,活化区变宽,钝化变难。在本实验测试范围内,温度的升高和氟离子浓度的增加没发生工业纯钛过钝化。

(3) 氟离子、温度对工业纯钛的影响比 00Cr25Ni22Mo2 不锈钢的影响大。

(4) 随着温度的升高和活性离子浓度的增加,两种材料的交流阻抗图谱(EIS)半圆弧半径减小,极化阻抗 z 下降,但阻抗图谱形状未改变,均呈现为单一容抗半圆弧。

参 考 文 献

- [1] 崔宝玉,张振邦,火时中. 钛电极交流阻抗图谱的弥散效应. 腐蚀科学与防护技术,1994,6(2):123~130
- [2] 魏宝明主编. 金属腐蚀理论及应用. 北京:化学工业出版社,1984.122
- [3] 辛湘王,薛俊峰,董敏. 钛的腐蚀防护及工程应用. 合肥:安徽科技出版社,1957.62~63

(下转第 75 页)

期改向操作后,床层的 SO_2 浓度依旧在 \bar{u}_{1f} 和 c_f 之间,温度依旧在 T_f 和 T_m 之间。若上述条件不满足,或 T_f, c_f 可随时间变化,记 T_{\min} 为进口原料气温度和初始温度的最小值, c_{\max} 为进口原料中 SO_2 的浓度和初始 SO_2 浓度的最大值, c_{\min} 为进口原料中 SO_2 浓度、初始 SO_2 浓度和 $u_3 = T_{\min}$ 时相应的 SO_2 的平衡浓度中最小者, T_{\max} 为进口原料气温度、初始温度和使 c_{\max} 为之 SO_2 的平衡浓度的温度中最大者。又若当 $T_{\min} \leq u_3 \leq T_{\max}$ 时, $r(c_{\min}, u_3) \geq 0$, $r(c_{\max}, u_3) \leq 0$; 当 $c_{\min} \leq u_1 \leq c_{\max}$ 时, $r(u_1, T_{\min}) \geq 0$, $r(u_1, T_{\max}) \leq 0$ 。则同理可证床层的 SO_2 浓度始终在 c_{\min} 和 c_{\max} 之间,床层的温度始终在 T_{\min} 和 T_{\max} 之间。

参 考 文 献

- [1] Matros Y S. Catalytic processes under unsteady-state conditions. Amsterdam: Elsevier, 1989
- [2] 吴慧雄. 二氧化硫催化氧化反应器流向变换强制周期操作的模型化. [学位论文]. 北京: 北京化工大学, 1995
- [3] Wu H X, Zhang S Z, Li C Y. Study of unsteady-state catalytic oxidation of sulfur dioxide by periodic flow reversal. Can J of Chem Eng, 1996, 74(10): 766 ~ 771
- [4] Xiao W D, Yuan W K. Modelling and simulation for adiabatic fixed-bed reaction with flow reversal. Chem Eng Sci, 1994, 49(21): 3631 ~ 3641
- [5] 叶其孝, 李正元. 反应扩散方程引论. 北京: 科学出版社, 1990
- [6] Liang Jin. Reaction-diffusion systems without monotone conditions. Advances in Mathematics, 1985, 14(1): 73 ~ 75

Existence and boundedness of the solutions of the model for sulphur dioxide oxidation in a reactor with periodic flow reversal

HUAN G Jin-yang

(Department of Applied Mathematics and Physics, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The existence and uniform boundedness of the global solutions of the model for sulphur dioxide oxidation in a tubular reactor with periodic flow reversal are proved by the invariant domain method.

Key words: existence; boundedness; global solution; sulphur dioxide oxidation; flow reversal

(上接第 72 页)

Electrochemical behavior of commercially pure titanium and 00Cr25Ni22Mo2 stainless steel in acidic medium

WANG Jian-yun GAO Yong-gang ZHOU Yu-ying

(Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The passivation properties of commercially pure titanium and 00Cr25Ni22Mo2 stainless steel were compared and evaluated by using the polarization curve and EIS test in 1 mol/L H_2SO_4 solution with different concentrations of Cl^- and F^- and at different temperature. The experimental results showed that with raising the temperature and increasing the concentration of Cl^- and F^- , the corrosion potential of the two materials decreased, the self-passivative state changed to active-passivative state, the passivation current density increased and they became more difficult to passivate. 00Cr25Ni22Mo2 stainless steel was more easily to transpassive while commercially pure titanium had a wide passive region. EIS test showed that: single capacitance semicircles of the two materials. With raising the temperature and increasing the concentration of Cl^- and F^- , the radius of the semicircles on EIS of the two materials decreased and the corrosion rate enhanced.

Key words: commercially pure titanium; stainless steel; polarization curves; EIS; passive characteristic