

2000-11-28

Effect of High Concentration Lithium Bromide Solution on Electrochemical Behavior of Low Alloy Steel at High Temperature

Jian-wei GUO

Cheng hao LIANG

Recommended Citation

Jian-wei GUO, Cheng hao LIANG. Effect of High Concentration Lithium Bromide Solution on Electrochemical Behavior of Low Alloy Steel at High Temperature[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(4): Article 12.

DOI: 10.61558/2993-074X.2730

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss4/12>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2000)04-0451-07

高温高浓度溴化锂溶液对低合金钢的电化学行为作用

郭建伟, 梁成浩*

(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012)

摘要: 通过电化学测试技术和化学浸泡方法, 在高温 55%LiBr + 0.07 mol/L LiOH 溶液中研究了 MoO_4^{2-} 对低合金钢的电化学行为作用. 结果表明, MoO_4^{2-} 作为阳极型缓蚀剂能促进钝化, 阻滞了阳极和阴极反应. Na_2MoO_4 浓度达到 200 mg/L 时, 可有效地抑制低合金钢的活性溶解. 低合金钢中添加 Cr 和 Ni 元素可改善耐蚀性能, 而 Al 元素则使耐蚀性能变劣. Mo 元素参与成膜过程, Cr 和 Mo 元素的协调作用, 使 A 钢能在较低 Na_2MoO_4 浓度下进入钝态.

关键词: 溴化锂; 低合金钢; 电化学行为

中图分类号: TG174.2

文献标识码: A

溴化锂溶液是强碱性的腐蚀介质, 它对溴冷机中常采用的碳钢、低合金钢、不锈钢、铜及其合金等金属材料有着较强的侵蚀性. 腐蚀不仅影响设备的使用寿命, 而且腐蚀反应所生成的氢气会破坏高压筒之间的压差平衡, 产生铁锈也会造成管路和喷口阻塞而降低热效率甚至导致停机. 加之, 多种金属接触所形成的电偶及残余应力等会加剧溴冷机的蚀孔和破损, 从而带来灾难性的后果. 碳钢在溴化锂溶液中的研究表明, 同时采用 OH^- 和 MoO_4^{2-} 作为缓蚀剂可有效地抑制活性溶解^[1]. 然而关于低合金钢的研究报道较少. 本文探讨了沸腾 55%LiBr + 0.07 mol/L LiOH 溶液中 Na_2MoO_4 浓度对低合金钢电化学行为的影响.

1 实验方法

实验材料为两种低合金钢, 其化学成分如表 1 所示.

表 1 低合金钢的化学成份 (wt. %)

Tab. 1 The chemical composition of specimens (wt. %)

	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Cu
Steel A	0.12		0.38	0.09	0.50		1.20	0.32	0.35
Steel B	0.06	0.04	0.35	0.06	0.02	0.01			

收稿日期: 2000-01-17; 修订日期: 2000-04-04

* 通讯联系人

电化学试样的工作面积为 10 mm ×10 mm,非工作面用硅树脂进行涂覆绝缘,并用铜导线连接.浸泡试样为 30 mm ×20 mm ×2 mm.试样经水磨砂纸打磨至 800[#],去离子水冲洗,丙酮脱脂,吹干后待用.

浸泡试验在以不锈钢制的外壳,内盛聚四氟乙烯的高压釜(内径 50 mm,高 65 mm)中进行.试样在 90 mL 试验液中用高纯氮气除氧 1 h.该体系在预先设定温度的 AT-S13 恒温箱中保持 200 h,取出试样后,用 50 的 3 mol/L HCL 和六次甲基四胺的溶液清洗 10 min,利用试样前后的失重确定腐蚀速率.其计算公式为:

$$v = 87\ 600 \cdot w / (d \cdot A \cdot T) \quad (1)$$

式中: v : 腐蚀速度, $\mu\text{m/a}$ (微米/年); w : 重量损失, mg ; d : 金属材料的密度, 7.87g/cm^3 ; A : 表面积, cm^2 ; T : 试验时间, h .

电化学测试在三电极体系下进行,采用 HA-501 型恒电位仪,参比电极为 Ag/AgCl 电极,辅助电极为 Pt 电极.实验介质用分析纯药剂配置成 55% LiBr + 0.07 mol/L LiOH 和不同浓度的 Na_2MoO_4 溶液.加热至沸腾(145 $^{\circ}\text{C}$),待自腐蚀电位 (E_{corr}) 稳定后,测定其阴极、阳极极化曲线,扫描速度为 20 mV/min.采用阳极极化并将与 $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 相对应的电位指认为点蚀电位 E_b .

在线性极化区内通过阳极极化 20 mV 确定极化阻抗 R_p (Ω/cm^2),扫描速度为 5 mV/min.依据强极化区确定阳极、阴极的塔菲尔斜率 b_a 、 b_c ,经计算可得腐蚀速率 i_{corr} ^[21]:

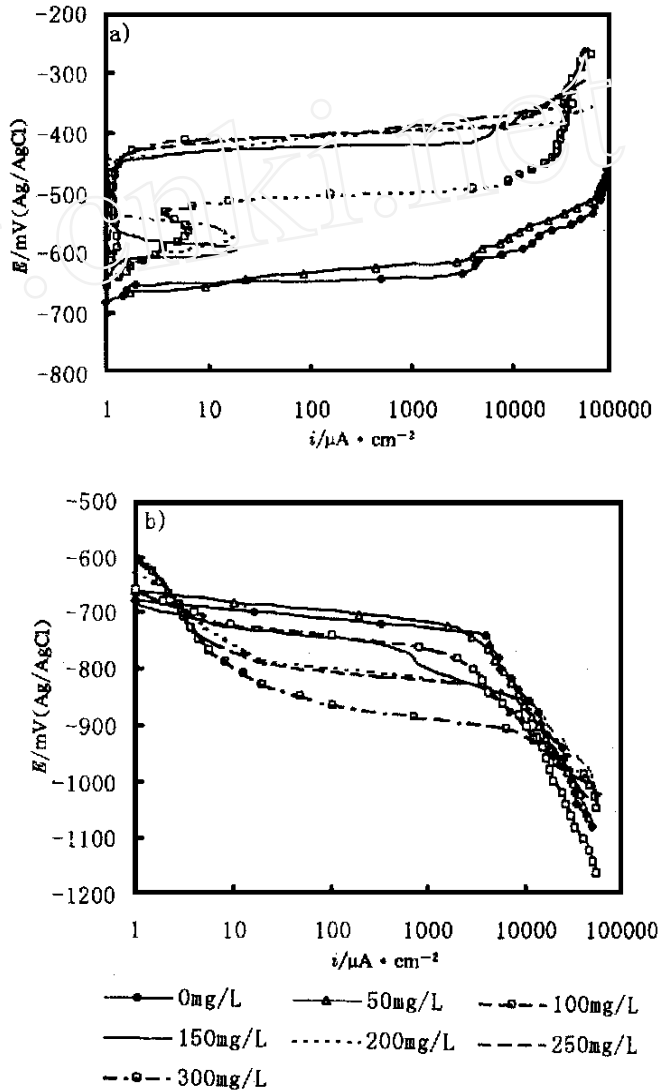


图 1 在 55%LiBr + 0.07 mol/L LiOH 溶液中 Na_2MoO_4 浓度对 A 钢极化曲线的影响(145 $^{\circ}\text{C}$)

a) 阳极极化 b) 阴极极化

Fig. 1 Effect of Na_2MoO_4 concentration (C) on polarization of steel A in 55%LiBr + 0.07 mol/L LiOH solution (145 $^{\circ}\text{C}$)

a) anodic polarization b) cathodic polarization C/mg L $^{-1}$

$$B = b_a \times b_c / 2.303(b_a + b_c) \quad (2)$$

$$i_{\text{corr}} = B / R_p \quad (3)$$

将 i_{corr} 换算成腐蚀速率 v , 公式为:

$$v (\mu\text{m/a}) = 3.27 \times i_{\text{corr}} \times m_A / (n \times D) \quad (4)$$

式中: m_A 为原子量 (Fe 为 55.58); n 为得失电子数 ($n=2$); D 为密度 (7.87 g/cm^3).

2 结果与讨论

图 1 示出 55%LiBr + 0.07 mol/L LiOH 溶液中, Na_2MoO_4 浓度对 A 钢极化曲线的影响. 由图 1(a) 可见, A 钢在未添加或添加 50 mg/L Na_2MoO_4 时呈活性溶解状态. Na_2MoO_4 浓度达到 100 mg/L 时, 于 -550 mV 附近出现活化峰, 并随电极电位升高, 极化电流密度急剧增大. 当 Na_2MoO_4 浓度大于 150 mg/L 时, 进入钝化状态, 此时致钝电位为 -593 mV, 维钝电流约为 $2 \mu\text{A}$, 钝化电位区域约为 100 mV. Na_2MoO_4 浓度增至 250 mg/L 以上, 不仅钝化电位拓宽至 140 mV, 而且没有出现致钝电位, 直接进入钝化, 这说明 MoO_4^{2-} 在材料活性点上的吸附已基本饱和.

Na_2MoO_4 浓度的增加导致阴极极化率增大 (图 1b), 这是由于初期 MoO_4^{2-} 在钢表面的吸附减少了有效阴极反应区, 阻滞了其阴极极化过程. 由于在低电位下阴极反应主要是水的去极化, 当电位降至一定程度, 阴极电流出现陡增.

图 2 示出 B 钢在 55%LiBr + 0.07 mol/L LiOH 溶液中 Na_2MoO_4 浓度对阳极极化的影响. Na_2MoO_4 浓度在 0 ~ 150 mg/L 范围内基本呈活化溶解趋势. 当 Na_2MoO_4 浓度达到 200 mg/L 时出现钝化. B 钢的阴极极化规律与图 1(b) 相似.

上述结果表明, Na_2MoO_4 作为阳极型缓蚀剂提高了低合金钢的热力学稳定性, MoO_4^{2-} 通过优先吸附于钢表面腐蚀敏感的活性点上, 促使表面钝化而阻滞了腐蚀的进一步发生. 特别是介质中含有氧时, MoO_4^{2-} 可使金属表面形成致密的 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 膜层. Katsumi^[3] 用 AES 和 XPS 分析碳钢表面, 证实保护膜层是由夹杂 Mo 的氧化铁构成. 丹野^[4] 用 XPS 得出碳钢氧化膜系以 MoO_x ($x=2\sim3$) 形式存在. 参照 Fe-Mo- H_2O 系电位 - pH 图可知, 在中性偏碱区的主要稳

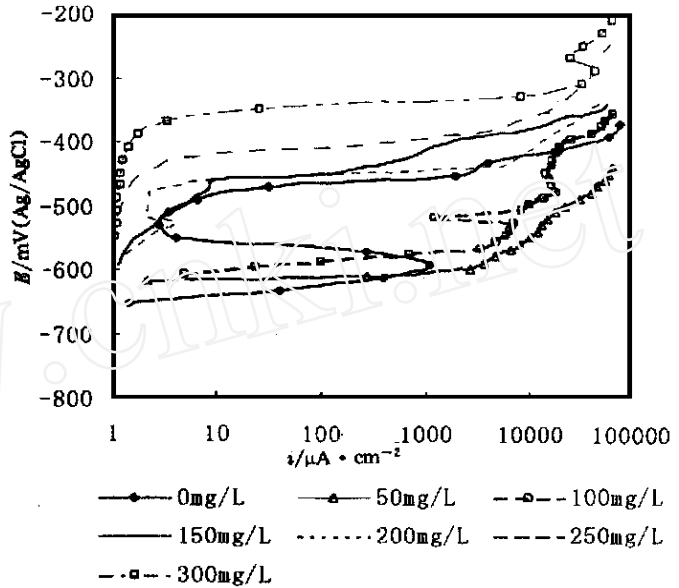


图 2 在 55%LiBr + 0.07 mol/L LiOH 溶液中 Na_2MoO_4 浓度对 B 钢阳极极化曲线的影响 (145)

Fig. 2 Effect of Na_2MoO_4 concentration (C) on anodic polarization of steel B in 55%LiBr + 0.07 mol/L LiOH solution (145)
C/ mg L⁻¹

定物是 Fe₃O₄ 和 MoO₂.

图 1 和 2 同时表明,高浓度的 Na₂MoO₄ 具有较优的抗均匀腐蚀性能.表 2 列出 55 %LiBr + 0.07 mol/L LiOH 溶液中 Na₂MoO₄ 浓度对 A、B 钢点蚀电位的影响.随 Na₂MoO₄ 浓度增加, A、B 钢的点蚀电位均正移.当 Na₂MoO₄ 浓度增至 200 mg/L 以上时, A、B 钢的点蚀电位基本趋于稳定. MoO₄²⁻ 作为弱氧化剂具有与金属较强的亲合能力,可优先吸附在钝化产生的缺陷处,形成致密的双极性膜层^[3].内层贫氧化铁膜阻止了 Fe²⁺、Fe³⁺ 向溶液的迁移;外层则由 OH⁻ 和 MoO₄²⁻ 形成阳离子选择性膜,阻止高 Br⁻ 浓度穿过膜层向金属表面的迁移,使金属处于钝态,抑制了点蚀的进行.

表 2 55 %LiBr + 0.07 mol/L LiOH 溶液中 Na₂MoO₄ 浓度对 A、B 钢点蚀电位的影响(145)

Tab. 2 Effect of Na₂MoO₄ concentration on pitting potential of steel A and B in 55 %LiBr + 0.07 mol/L LiOH solution (145)

Sample	Na ₂ MoO ₄ / mg L ⁻¹						
	0	50	100	150	200	250	300
Steel A (E _b /V)	- 0.643	- 0.630	- 0.503	- 0.429	- 0.403	- 0.402	- 0.403
Steel B (E _b /V)	- 0.621	- 0.610	- 0.585	- 0.450	- 0.418	- 0.410	- 0.393

图 3 为 A、B 钢在 55 %LiBr + 0.07 mol/L LiOH + 200 mg/L Na₂MoO₄ 溶液中的极化曲线比较.阳极极化时 A 钢在 - 530 ~ - 430 mV 电位区间出现 100 mV 钝化区,而 B 钢的极化电流密度单调递增;对阴极极化, B 钢表现出比 A 钢更高的阻滞效果.所得结果表明, A 钢之 Cr、Ni 元素具有强烈的自钝化倾向, Cr 在合金表面上生成的钝化膜能在受破坏时自行修复而使钝化区域稳定.以往的研究表明^[5], Cr、Ni 的匹配使用可有效地抑制局部腐蚀,特别是 Cr、Ni 扩大了钝化电位区域,使维钝电流减小. Si 和 Cu 元素对

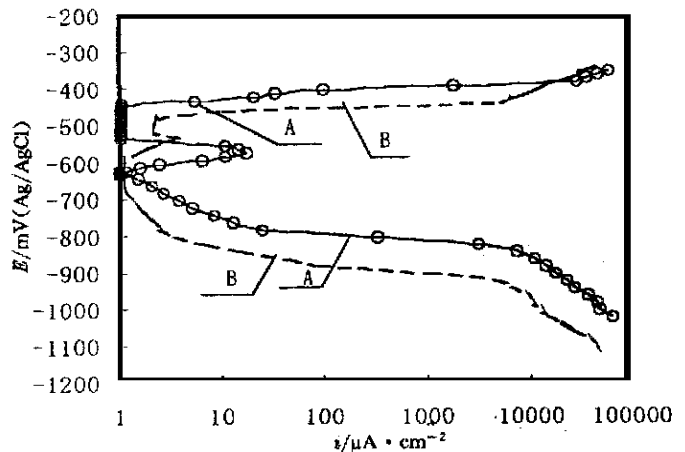


图 3 A、B 钢在 55 %LiBr + 0.07 mol/L LiOH + 200 mg/L Na₂MoO₄ 溶液中的极化曲线比较(145)

Fig. 3 The comparison of polarization between steel A and B in 55 % LiBr + 0.07 mol/L LiOH + 200 mg/L Na₂MoO₄ solution (145)

防止点蚀有一定效果,能扩大钝化电位区域,但作用远不如 Cr、Ni 明显. Al 元素能使低合金铜

的阴极极化斜率加大而阻滞阴极反应,但 Al 却因 E_b 变负加速点蚀倾向,同时 Al 形成的 Al_2O_3 也能起有效的阴极作用促进腐蚀^[6]. 泊里^[7]得出的结果表明,Cr 能强烈改善低合金钢的腐蚀行为,Cu 对防止腐蚀有益,Al 则促进全面腐蚀行为. 本实验结果,验证了上述观点.

Na_2MoO_4 浓度对两种低合金钢极化阻抗的影响示于图 4. Na_2MoO_4 的增加导致两种钢的 R_p 值增大,在相同浓度下,A 钢比 B 钢的极化阻抗更大. 可见前者具有较大的阻滞腐蚀作用.

图 5 示出 Na_2MoO_4 对两种钢浸泡腐蚀速率的影响. 由图可见,当 Na_2MoO_4 浓度小于 200 mg/L 时,腐蚀率较大. 在同一条件下 A 钢比 B 钢更耐蚀,这可能是钢中 Cr、Ni 和 Cu 元素合金化效应对耐蚀性能有着显著的影响. 然而,当 Na_2MoO_4 浓度大于 200 mg/L 时,腐蚀速率稳定在 $34 \mu m/a$, MoO_4^{2-} 的缓蚀作用占据主导地位. 从而可知,以 Na_2MoO_4 作为缓蚀剂只有适度添加才能有效地抑制腐蚀.

图 6 是 A、B 钢在 55 %LiBr + 0.07 mol/L LiOH + 150 mg/L Na_2MoO_4 溶液中浸渍 200 h 后,表面 EDX 分析结果. 由图发现在 A、B 钢中均有 Mo 元素的强度峰值. 同时,A 钢(图 a)保护膜中含有 Cr,说明 Cr 参与了成膜过程. Cr 和 Mo 的协同作用使得 A 钢在较低

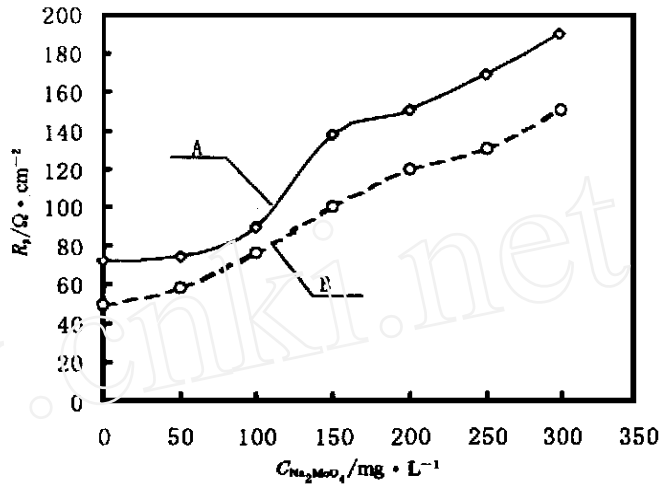


图 4 A、B 钢在 55 %LiBr + 0.07 mol/L LiOH 溶液中 Na_2MoO_4 浓度对 R_p 值的影响(145)

Fig. 4 Effect of Na_2MoO_4 concentration on polarization of steel A and steel B in 55 %LiBr + 0.07 mol/L LiOH solution (145)

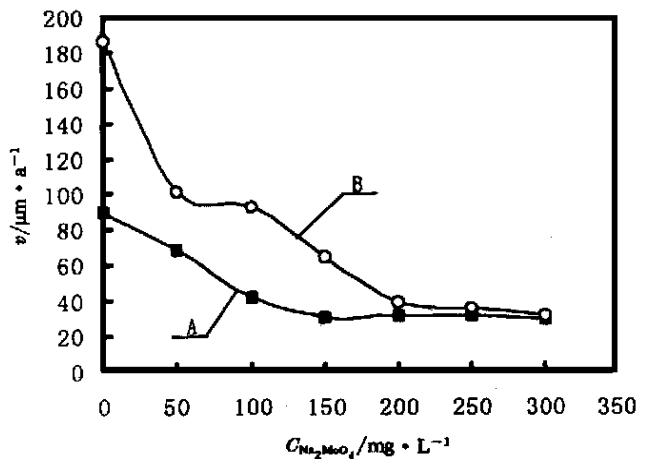


图 5 A、B 钢在 55 %LiBr + 0.07 mol/L LiOH 溶液中 Na_2MoO_4 浓度对浸泡腐蚀速率的影响(145)

Fig. 5 Effect of Na_2MoO_4 concentration on corrosion rate of steel A and steel B in 55 %LiBr + 0.07 mol/L LiOH solution (145)

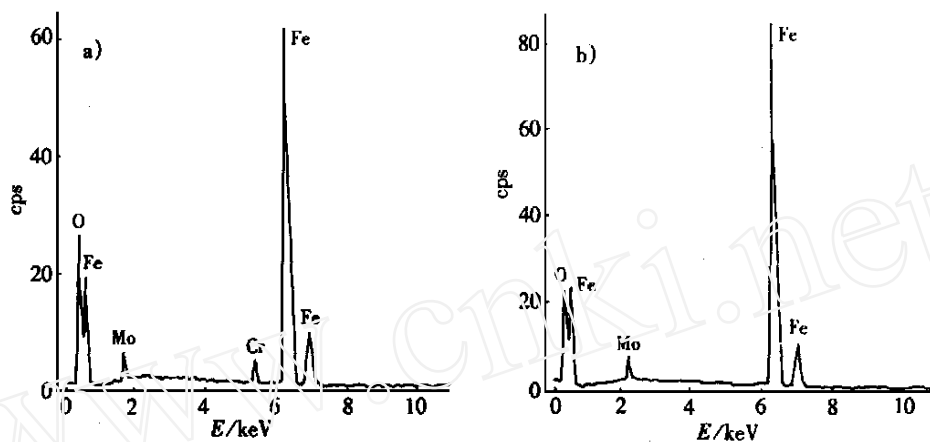


图 6 A、B 钢在 55 %LiBr + 0.07 mol/L LiOH + 150 mg/L Na_2MoO_4 溶液中浸渍 200 h 后的 EDX 分析 a) A 钢 b) B 钢

Fig. 6 The EDX analysis of steel A and B after 200 h immersion test in 55 %LiBr + 0.07 mol/L LiOH + 150 mg/L Na_2MoO_4 solution a) steel A b) steel B

Na_2MoO_4 浓度下进入钝态,电化学性能得到了提高.

3 结 论

1) Na_2MoO_4 作为溴冷机中的缓蚀剂,抑制阳极和阴极反应,促进阳极钝化膜生成,从而有效地抑制低合金钢的腐蚀.

2) A、B 钢在 55 %LiBr + 0.07 mol/L LiOH 溶液中进入钝化所需的 Na_2MoO_4 浓度分别为 150 mg/L 和 200 mg/L. 当 Na_2MoO_4 小于 200 mg/L 时,材料合金元素化效应对腐蚀影响显著,大于 200 mg/L 后 MoO_4^{2-} 是主要的缓蚀因素.

3) 合金元素 Cr、Ni 能拓宽钝化区域,减小维钝电流密度,提高耐蚀性能,而 Al 促进活性溶解.

4) EDX 分析表明 Mo 元素参与成膜过程,Cr 和 Mo 元素的协调作用,使 A 钢能在较低 Na_2MoO_4 浓度下进入钝态.

Effect of High Concentration Lithium Bromide Solution on Electrochemical Behavior of Low Alloy Steel at High Temperature

GUO Jian-wei , LIANG Cheng-hao *

(School of Chemical Engineering , Dalian University of Technology , Dalian 116012 ,China)

Abstract: By electrochemical measurements and weight loss experiments , the effect of MoO_4^{2-} on low alloy steel 's electrochemical behaviors was investigated at high temperature in 55 %LiBr + 0.07 mol/L LiOH solution. The results showed that MoO_4^{2-} ,as an anodic inhibitor , formed passive film rapidly and impeded both anodic and cathodic procedures. Moreover , Na_2MoO_4 prevented corrosion effectively in 55 %LiBr + 0.07 mol/L LiOH solution when its concentration is more than 200 mg/L. The pitting potential increased accompanying to the arising of Na_2MoO_4 concentration. Some elements of alloy strengthened resistance to corrosion , such as chromium and nickel , but aluminum promoted corrosion. Molybdenum participated in forming protection film. The harmonizing effect between chromium and molybdenum induced steel A to be in passive state in lower Na_2MoO_4 concentration.

Key words: Lithium Bromide , Low alloy steel , Electrochemical behavior

References :

- [1] Tanno K. The corrosion of carbon steel in lithium bromide solution at moderate temperatures[J]. Corrosion Science ,1993 ,9(34) :1 453 ~ 1 461.
- [2] Song Shizhe. Research Methods of Corrosion Electrochemistry[M]. Peking :Chemical Industry Press , 1988 : 114 ~ 126.
- [3] Katsumi M , Tomoko K , Heihavhiro M , et al. Corrosion inhibition mechanism of carbon steel by LiNO_3 , Li_2MoO_4 and $\text{LiNO}_3/\text{Li}_2\text{MoO}_4$ mixed inhibitors in concentrated LiBr solutions at elevated temperature[J]. Zairyo-to- Kankyo ,1996 ,45 :526 ~ 533.
- [4] Tanno K , et al. The 1995 th prelection of corrosion and anti-corrosion in Japan[C]. Tokyo ,1995 :119 ~ 122.
- [5] Wu Yang , et al. The Localized Corrosion of Metal[M]. Peking :Chemical Industry Press ,1993 :258.
- [6] Hitoshi Y , Akihiro M , Yuji Jshii , et al. Effect of several oxoacid salts on crevice corrosion of type 304 stainless steel in chloride solutions at 423 K [J]. Zairyo-to- Kankyo , 1996 ,45 :131 ~ 137.
- [7] Polly. The corrosive behavior of low alloy steel in high temperature , high concentrated LiBr solution. The Document of 81 st Corrosion and Anticorrosion Discussion in Japan[C]. Tokyo ,1990 :42 ~ 49.