

2002-11-28

Effect of Dissolved Oxygen on the Corrosion Behavior of Coalesced Copper and Stainless Steel-206 in Acetic Solutions

Rong-zong HU

Xiong-cai ZHAO

Yu-hua WENG

Chang-jian LIN

Recommended Citation

Rong-zong HU, Xiong-cai ZHAO, Yu-hua WENG, Chang-jian LIN. Effect of Dissolved Oxygen on the Corrosion Behavior of Coalesced Copper and Stainless Steel-206 in Acetic Solutions[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(4): Article 13.

DOI: 10.61558/2993-074X.3307

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss4/13>

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(2002)04-0409-06

醋酸介质中溶解氧对不锈钢和 磷脱氧铜腐蚀行为影响

胡荣宗*, 赵雄超, 翁玉华, 林昌健

(厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用极化曲线法和溶解氧测量技术研究不锈钢-206 和磷脱氧铜在醋酸介质中的腐蚀行为以及过程的控制特征. 分析在含氧及采用抗坏血酸去除部分溶解氧的醋酸介质中, 醋酸浓度、氯度、温度对上述两种金属腐蚀行为的影响因素, 为石油化工中的醋酸设备的正确选材及有效防腐提供理论和实验依据.

关键词: 腐蚀; 溶解氧; 不锈钢; 铜; 醋酸

中图分类号: TG 174. 2

文献标识码: A

醋酸是石油化工、化纤生产及许多基本有机合成的重要原料, 也是一种腐蚀性较强的有机酸. 化工生产中早期常选用铜作为醋酸设备用材, 但存在耐蚀性差, 焊接工艺要求苛刻, 现场修复困难等缺点, 而不锈钢则以其良好的钝化性能常作为优先考虑的替换材料. 鉴于醋酸介质中溶解氧(DO) 是铜制设备腐蚀的主要因素, 但却能引发不锈钢钝化, 为此, 本文从介质溶解氧(DO) 入手, 采用氧传感器测量醋酸中溶解氧的含量, 并应用极化曲线法研究比较在有氧和部分除氧条件下, 醋酸浓度、氯度、温度及相关因素对这两种金属腐蚀行为的影响, 分析其原因所在, 为正确选材提供基本依据. 目前有关这方面的研究工作还少见报道^[1].

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

8511B 型恒电位仪(延边电化学仪器厂), 溶解氧测定仪(厦门大学化学系分析教研室研制)^[2], 308X-Y 函数记录仪(四川仪表器厂), TG-15 套式恒温器. 醋酸溶液, KCl 溶液, 抗坏血酸. 所用试剂均为 A. R. 级, 配制溶液所用水为二次蒸馏水.

1.2 电解槽系统

采用三电极系统. 研究电极: 不锈钢-206, 磷脱氧铜; 辅助电极: 铂电极; 参比电极: Ag/AgCl 电极.

收稿日期: 2001-04-27, 修订日期: 2002-05-27

* 通讯联系人, Tel: 0592 - 2182442 E-mail: R Z HU @jingxian. xmu. edu. cn

基金项目: 海洋环境科学教育部重点实验室资助课题

1.3 电极制备和处理

将 206 不锈钢或磷脱氧铜机械加工成表面积为 1 cm^2 的正方形电极, 四周抛光, 并接好引线, 再用热塑型 PVC 压制成工作电极. 电极表面依次经 01 # —05 # 金相砂纸抛光后, 用无水乙醇去酯, 二次蒸馏水冲洗, 干燥后备用. 后续实验每次之前均需重新抛光, 无水乙醇去酯, 蒸馏水冲洗, 滤纸吸干水分.

1.4 极化曲线测量方法

取阳极向线性扫描伏安法, 扫描范围: $-0.7 \sim 1.4\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl , 下同). 扫速 100 mV/s .

1.5 醋酸介质中溶解氧的去除

因单一抗坏血酸水溶液对不锈钢、磷脱氧铜腐蚀影响微弱, 故实验前先用抗坏血酸去除醋酸介质中的溶解氧. 然后借助溶解氧仪测定醋酸介质中残余的溶解氧含量.

2 结果与讨论

2.1 醋酸介质中的溶解氧含量

1) 醋酸浓度和抗坏血酸 (VC) 对溶解氧含量的影响

表 1 是室温下 20 %, 40 %, 60 % 醋酸中加入或未加入适量抗坏血酸后的溶解氧含量. 由表 1 可知, 随着醋酸浓度的增大, 溶解氧的含量越来越低; 加入抗坏血酸可以去除醋酸溶液中部分溶解氧. 实验还表明溶液中溶解氧的含量随抗坏血酸加入量的增加及搁置时间的延长而减少.

表 1 醋酸浓度和抗坏血酸对溶解氧含量的影响

Tab. 1 Effect of acetic-acid concentration and VC on the content DO content

$C_{\text{HAC}}/\%$	20	40	60
$\text{DO}/\text{ml L}^{-1}$ (without VC)	4.45	4.29	4.08
$\text{DO}/\text{ml L}^{-1}$ (with VC)	3.84	3.60	3.51

2) 温度对溶解氧含量的影响

据水中溶解氧含量与温度的关系可推知: 醋酸溶液中溶解氧的含量将随温度的升高而降低.

2.2 醋酸介质中溶解氧对不锈钢、磷脱氧铜腐蚀行为的影响

图 1a, b 分别给出不锈钢 206 和磷脱氧铜在利用抗坏血酸去除溶解氧前后的 20 % 醋酸中的阳极极化曲线. 由图 1a 可以看出, 不锈钢 206 在去除溶解氧后 (曲线 1) 其钝化区缩小, 活化峰明显, 说明耐蚀能力相应减弱. 按金属钝化的吸附膜理论^[3]: 钝态金属之钝化乃因在该金属表面或部分表面形成氧或含氧粒子的吸附层, 从而改变了金属/溶液界面的结构, 导致金属反应的活化能显著升高, 亦即降低了该金属本身的反应能力, 能使钝态金属表面吸附, 进而钝化的粒子有 O , O^{2-} 或 OH^- . 图 1a 表明, 醋酸介质中溶解氧的去除不利于不锈钢的钝

化,这和吸附理论一致.铜非钝态金属,在醋酸介质主要发生耗氧腐蚀,从图 1b 可看出,磷脱氧铜在去除溶解氧的醋酸中其阳极极化的极化率反而提高.这说明溶解氧的去除有利于其耐蚀能力的提高.

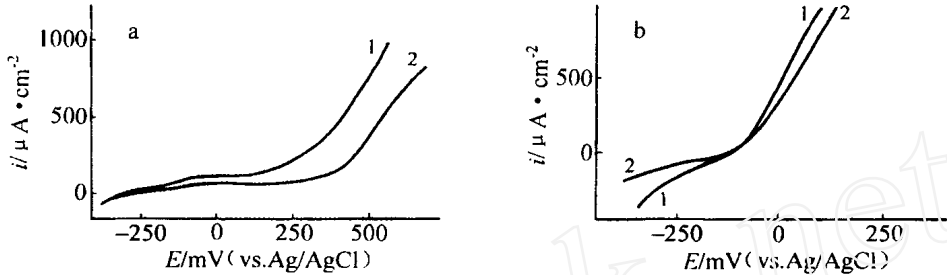


图 1 不锈钢-206(a)和磷脱氧铜(b)在除氧前、后的 20 %醋酸中的阳极极化曲线

Fig. 1 The polarization curves of stainless steel-206 (a) and coalesced copper (b) in acetic solution
Curve: (1) without DO (2) with DO

2.3 醋酸浓度对不锈钢、磷脱氧铜腐蚀行为的影响

研究醋酸介质对上述两种金属的腐蚀,除了研究因醋酸浓度变化而引起的电导、pH 值变化之影响外,还应进一步揭示由此而引起的溶解氧含量对金属腐蚀的影响.图 2a, b 分别给出不锈钢和磷脱氧铜在 20 %, 60 %, 80 %, 98 %醋酸中的阳极极化曲线.就不锈钢-206 而言,随着醋酸浓度升高,DO 含量减小(见 2.1),同时 pH 值升高,电导下降.由于 DO 含量减少将导致不锈钢耐蚀性降低,但 pH 值升高、电导下降却增强了不锈钢耐蚀性.图 2a 示出,随着醋酸浓度的增加,不锈钢 206 的耐腐能力提高.这表明,此中 pH 值和电导的影响应占主导地位.而对于磷脱氧铜,则因 DO 含量减小、pH 值升高,以及电导下降等这些因素均可增强铜的耐蚀性.所以随着醋酸浓度的升高,铜的耐蚀性越来越强(见图 2b).上述实验结果证实了,尽管醋酸浓度的变化对两种金属腐蚀的影响相似,但关于溶解氧的影响机理却有所区别.

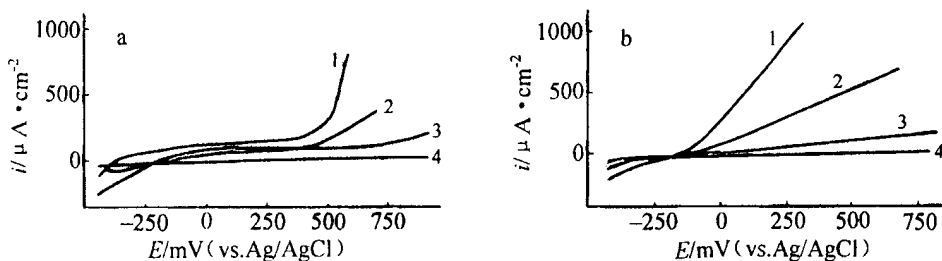


图 2 不锈钢-206(a)和磷脱氧铜(b)在不同浓度醋酸中的阳极极化曲线

Fig. 2 The polarization curves of stainless steel-206 (a) and coalesced copper (b) in different concentration of 20 % acetic-acid
HAC concentration/ %: Curve 1) 20 , 2) 40 , 3) 60 , 4) 98

2.4 在含氧、除氧醋酸中氯离子对不锈钢和磷脱氧铜腐蚀行为的影响

氯离子是金属腐蚀过程最常见的有害物. 图 3a, 3b 分别给出在含有氯离子、未除氧和除氧的 20 %HAC 中, 氯离子浓度对不锈钢-206 腐蚀的影响. 显然, 对未除氧的醋酸介质, 随着氯离子浓度升高, 钝化区缩小, 不锈钢-206 耐蚀能力降低, 但是影响并不十分严重(图 3a). 而在除氧的情况下, 即使氯离子浓度低至 $m = 500 \times 10^{-6}$, 其钝化区也几乎完全消失(图 3b). 实验表明, 醋酸介质中溶解氧对不锈钢表面钝化层的破坏能起修复作用, 而在含氯除氧的醋酸中, 由于不存在溶解氧与 Cl^- 的竞争吸附以及对钝化层破坏的修复, 所以增加了氯离子浓度, 将加强氯离子在不锈钢表面的吸附和络合, 导致钝化层破坏, 耐蚀能力严重下降. 图 4a, b 表明, 在同样的实验条件下, 不论 HAC 介质是否除氧, 氯离子对磷脱氧铜的腐蚀影响基本相同, 这是因为磷脱氧铜并非钝态金属, 在醋酸介质中其对磷脱氧铜腐蚀影响主要是改变了介质的电导, 不存在氯离子对钝化膜的破坏, 以及氯离子和溶解氧在铜表面的竞争吸附.

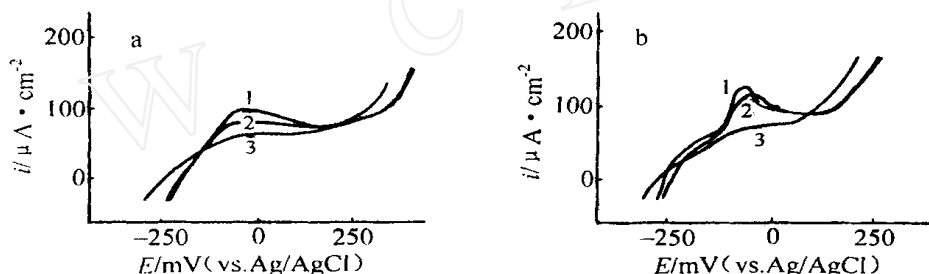


图 3 不锈钢-206 在加 Cl^- 、未除氧(a)和除氧(b)的 20 %醋酸的阳极极化曲线

Fig. 3 The polarization curves of stainless steel-206 in 20 % acetic solution with Cl^- and DO (a) or without DO(b) Cl^- concn: 1) $2\,000 \times 10^{-6}$, 2) $1\,000 \times 10^{-6}$, 3) 500×10^{-6}

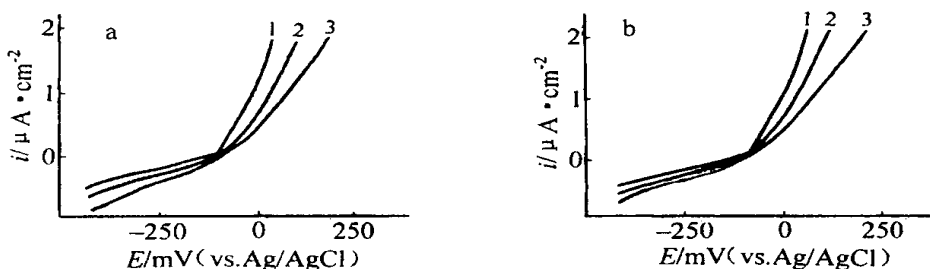


图 4 磷脱氧铜在加 Cl^- 、未除氧(a)和除氧(b)的 20 %醋酸中的阳极极化曲线

Fig. 4 The polarization curves of coalesced copper in 20 % acetic solution with Cl^- and DO (a) or without (b) Cl^- concn. curve: 1) $2\,000 \times 10^{-6}$, 2) $1\,000 \times 10^{-6}$, 3) 500×10^{-6}

2.5 温度对醋酸介质中不锈钢和磷脱氧铜腐蚀行为的影响^[4]

图 5a, b 分别示出不锈钢-206 和磷脱氧铜在 40 %醋酸介质中于不同温度下的阳极极化曲线. 即如图 5a 所示, 随着温度升高, 不锈钢-206 的钝化区逐渐缩小, 耐蚀能力不断降低. 究

其原因,除了因温度升高提高了介质的导电能力,从而加速了金属的腐蚀速度外,另一个十分重要的因素是,随温度的升高,溶解氧含量的下降,导致钝化性能减弱、耐蚀能力下降.虽然,从腐蚀速度、介质电导等因素分析,温度升高也将导致磷脱氧铜的耐蚀能力下降,但与此同时,由于溶解氧含量的下降却反能提高磷脱氧铜的耐蚀能力,这两方面影响因素相互抑制,其结果表现为:在40% HAC 介质中的磷脱氧铜其耐蚀能力受温度影响不大(图5b).

由挂片实验可知:常温下在 HAC 介质中不锈钢-206 的耐蚀能力比铜强.而在高温下则前者耐蚀能力下降反比铜快,长期以来这一实验现象得不到合理解释.但在这里,从以上的实验结果分析,大体已能得出比较完满的回答.

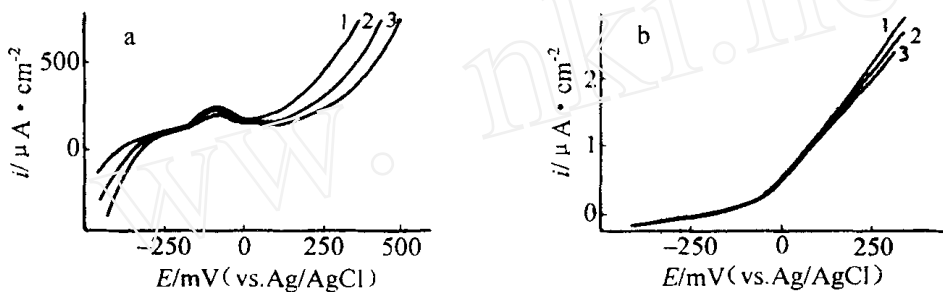


图5 不锈钢(a)和磷脱氧铜(b)在40%醋酸中不同温度下阳极极化曲线

Fig. 5 The polarization curves of stainless steel-206 (a) and coalesced copper (b) in 40 % acetic-acid solution with different temperature

Temp. curve: 1) 100 °C, 2) 80 °C, 3) 60 °C

3 结 论

- (1) 溶解氧是影响不锈钢-206、磷脱氧铜在醋酸介质中耐蚀能力的重要因素之一.
- (2) 醋酸介质中的溶解氧存在有利于不锈钢的钝化和耐蚀,不利于磷脱氧铜的耐蚀.
- (3) 高温下由于醋酸介质中的溶解氧含量下降导致不锈钢-206 耐蚀能力的下降反比铜快.

Effect of Dissolved Oxygen on the Corrosion Behavior of Coalesced Copper and Stainless Steel-206 in Acetic Solutions

HU Rong-zong^{*}, ZHAO Xiong-cao, WENG Yu-hua, LIN Chang-jian
(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Linear sweeping technique and dissolving oxygen sensor were used to study the effect of dissolved oxygen and relating factors on the corrosion behavior of coalesced copper and stainless

steel-206 in acetic solutions. It was found:

1. The existing of dissolved oxygen is one of the important factors, which strongly influenced the corrosion behavior of coalesced copper and stainless steel-206 in acetic solution.
2. The existing of dissolved oxygen is beneficial to the preventing stainless steel-206 from corrosion in acetic solutions, but damage to the preventing coalesced copper from corrosion.
3. At the high temperature since the dissolved oxygen was escaping the anti-corrosion performance of coalesced copper is much better than that of stainless steel.

Key words: Corrosion, Dissolving oxygen, Copper, Stainless steel, Acetic acid

References:

- [1] HU Rong-zong, Lin Chang-jian, Tan Jian-guang, et al. Electrochemical study of the corrosion behavior of coalesced copper and stainless steel in the acetic-acid solution[J]. Electrochemistry(Chinese), 1996, 2 (3): 332~337.
- [2] Zhang Rong-kun, Luo Ying-hua. Research on determination of dissolved oxygen in seawater[J]. Acta Oceanologica Sinica, 1982, 1(1): 62~70.
- [3] ZHANG Cheng-zhong. Corrosion and Protection of Metal [M](in Chinese). Beijing: Smelt metal Press, 1985, 74~75.
- [4] LIU Guoqiang, Zhu Zhi-yong, Ke Wei. Corrosion behavior of stainless and nickel based alloys in acetic acid solution[J]. Corrosion Science and Protection Technology(in Chinese), 2000, 12(5): 296~299.