

两碱法对钛材在盐卤中腐蚀行为的影响

龚敏 蒋伟 邹振 陈建 梁刚

(四川理工学院材料与化学工程系 自贡 643000)

摘要: 利用电化学方法、电化学阻抗谱以及失重实验法研究 CO_3^{2-} 浓度、pH 值以及温度的改变对工业钛材在盐卤介质中的耐腐蚀性能的影响, 探讨其电极反应过程, 并借助金相显微镜观察失重腐蚀实验后的腐蚀形貌。结果表明, 试样在盐卤水中的耐腐蚀性能随着 CO_3^{2-} 浓度和 pH 值的增大递增, 但随着温度的升高递减; 随着浸泡时间的增长, 试样的耐腐蚀性能先减弱、后增大, 当浸泡时间为 7 d 时, 年腐蚀深度最大; 试样在盐卤水介质中的电极反应是不可逆的, 其腐蚀反应既受活化极化控制, 又受溶液扩散控制。

关键词: 盐卤 两碱法 腐蚀 金相显微镜 电极反应

中图分类号: TG174.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-4537 (2009) 03-0191-08

1 前言

在真空制盐工业中, 盐卤是一种腐蚀性很强的介质, 除含 K、Na、Ca、Mg 等碱金属外, 还含有大量的 F、Cl、Br、I 等卤族元素。这些卤族元素在溶液中的负离子对金属表面的保护膜薄弱区域会产生选择性吸附击穿金属表面保护膜, 从而造成金属表面严重局部腐蚀^[1,2]。因此, 制盐主体设备(加热室等)需选用耐腐蚀性较强的金属材料, 目前, 钛材质是制盐主体设备的首选材料, 它具有良好的耐海水、酸、碱和盐等介质腐蚀的性能^[3]。

某些制盐企业为开展精卤工程, 使用两碱(纯碱、烧碱)法对卤水中的 Ca、Mg 等杂质进行处理, 从而提高盐质的产量和质量。但是, 这种方法致使制盐主体设备发生严重局部腐蚀。某盐业集团公司仅投产 3 个月便发现制盐主体设备发生了严重的腐蚀。由于是首次发现, 对其认识程度不够, 只进行了简单的修补, 而在之后的检修中, 甚至还发现二效加热室的钛材制盐设备也出现了严重的局部腐蚀。

对于其腐蚀原因, 有些学者认为是在开展精卤工程的过程中改变了设备的腐蚀环境造成的, 因为两碱法的使用使卤水中产生了过量的 CO_3^{2-} 和 OH^- 。其中, CO_3^{2-} 的存在, 可能会在局部区域产生酸性 CO_2 , 从而造成钛材设备发生氢脆而导致严重的局部腐

蚀^[4~6]; OH^- 的存在, 会大幅度地增大卤水的 pH 值, 从而使卤水的 pH 值可能超出了制盐工艺的有效 pH 范围^[7]。还有一些学者认为是卤水介质的改变使钛材在卤水中的临界腐蚀温度发生改变造成的, 因为不同的环境介质对金属有不同的临界腐蚀温度, 会对金属表面腐蚀产物的形式以及致密、稳定性等造成不同影响^[8,9]。目前, 国内外对此类腐蚀问题还未见深入研究。

本文利用电化学方法、电化学阻抗谱及失重法等研究 CO_3^{2-} 浓度、pH 值以及温度对工业钛材在盐卤介质中耐腐蚀性能的影响, 分析其电极反应性质, 并借助金相显微镜观察其失重实验后的腐蚀形貌。

2 实验方法

将钛材试样表面抛光, 使表面平整光滑, 然后用环氧树脂封装, 将其中一面用砂纸逐级打磨光亮, 露出 $\phi 1.0$ cm 的圆形工作面; 用丙酮除油、去离子水清洗、烘干备用。腐蚀介质取自某盐厂实际进罐的卤水, 其化学成分为 117.3 g/L Na^+ , 1.69 g/L Ca^{2+} , 0.082 g/L Mg^{2+} , 3.84 g/L SO_4^{2-} , 176.3 g/L Cl^- 。

电化学测试采用三电极体系。钛材试样为研究电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂电极为辅助电极。将研究电极置于卤水溶液中一定时间, 待腐蚀电位稳定(用万用电表接在参比电极与工作电极两侧多次测量, 直到前后两次的电位差在 5 mV 以内)后, 用 LK98C 电化学综合测试仪测定研究电极在卤水中的循环伏安曲线及电化学阻抗谱(EIS)图, 扫描速度为 20 mV/s。分别记录不同实验条件下的电化学参数, 包括阳极峰峰电位(E_{pa})和峰电流(I_{pa})以及阴

定稿日期: 2008-02-24

基金项目: 四川省科技厅应用基础项目基金资助(2008JY0091-2)

作者简介: 龚敏, 女, 1963 年生, 教授, 研究方向为化工腐蚀与防护

通讯作者: 蒋伟, E-mail: ilyjiangwei@126.com

极峰的峰电位 (E_{pc}) 和峰电流 (I_{pc}) 等。EIS 测试的扰动电位为 20 mV, 频率范围为 10 kHz~0.5 Hz。

实验前测量钛材试样尺寸, 计算暴露表面积, 并称取初始质量。采用挂片实验, 测定试样在卤水介质中不同 CO_3^{2-} 浓度、pH 值、浸泡时间以及温度条件下的失重腐蚀数据。

实验后, 用毛刷刷去试样表面疏松的腐蚀产物, 经冲洗、除油和吹干后, 用电子天平称取腐蚀后的质量, 根据以下公式计算腐蚀速率即年腐蚀深度。

$$\nu^- = \frac{W_0 - W_t}{s \cdot t} \quad (1)$$

$$V_p = 8.76 \frac{\nu^-}{d} \quad (2)$$

其中, ν^- 表示失重腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; W_0 为初始质量, g ; W_t 为腐蚀后的质量, g ; s 为试样的表面积, m^2 ; t 为腐蚀时间, h 。 V_p 为年腐蚀深度, mm/a ; d 为试样的密度, $4.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

用金相显微镜观察试样表面腐蚀形貌, 表征表面粗糙度。

3 结果与讨论

3.1 CO_3^{2-} 浓度的影响

钛材试样在卤水溶液中不同 CO_3^{2-} 浓度下的循环伏安曲线见图 1, 相应的电化学参数列于表 1。

由图 1 可见, 各浓度下循环伏安曲线的阴、阳极峰基本对称。由表 1 知, 随着 CO_3^{2-} 浓度的增加, 氧

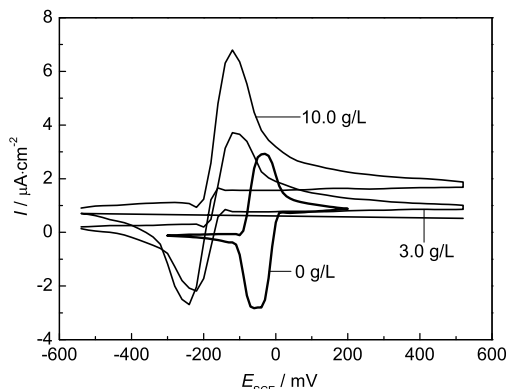


Fig.1 Cyclic voltammograms for titanium in bittersn solution containing different concentrations of CO_3^{2-} . Scan rate: 20 mV/s

化峰峰电流 I_{pa} 和还原峰峰电流 I_{pc} 的绝对值都逐渐增大, 但 $|I_{pa}/I_{pc}|$ 值逐渐偏离 1.00, 说明该电极反应为不可逆反应; 氧化峰峰电位 E_{pa} 和还原峰峰电位 E_{pc} 均负移, 而两者之间的差值 $|\Delta E|$ 逐渐增大。根据金属钝化理论知, 金属表面发生氧化反应会生成一层表面膜, 附着在金属表面, 使得金属基体与腐蚀介质相隔离, 从而起到保护基体的作用; 致钝电位越负, 体系越容易钝化, 金属基体的耐蚀性越强。由于表 1 中阳极反应与阴极反应的峰电位 (E_{pa} 、 E_{pc}) 随 CO_3^{2-} 浓度的增加均负移, 可以理解为其致钝化电位负移, 因此钝化性能增强, 钝化膜的稳定性也增强^[10]。

不同 CO_3^{2-} 浓度下钛材试样的年腐蚀深度 V_p 的变化曲线见图 2。可以看出, 随着 CO_3^{2-} 浓度的增大, V_p 逐渐减小。这说明 CO_3^{2-} 的加入, 并没有使钛材基体腐蚀加剧, 反而在高碱性环境中表现出较强的耐腐蚀性能。

失重测试后, 用金相显微镜观察试样表面腐蚀形貌 (图 3)。可以看出, 随着 CO_3^{2-} 浓度的增大, 金属基体表面的腐蚀程度变化不是非常明显, 这可能是测试时间太短的原因。

3.2 卤水溶液 pH 值的影响

钛材试样在不同 pH 卤水溶液中下的循环伏安曲线 (图 4) 呈现, 随着 pH 的增大, 循环伏安曲线逐渐负移。

钛材试样在不同 pH 卤水溶液中的 I-pH 与 E-pH

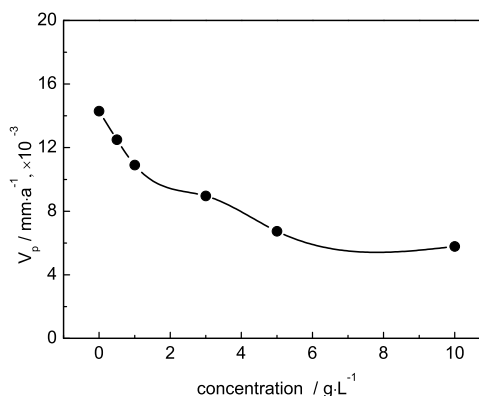


Fig.2 Corrosion mass-loss curves of titanium with different concentrations of CO_3^{2-} in bittersn solution after 30 days immersion at 30 °C

Table 1 Corrosion electrochemical parameters for titanium in bittersn containing different concentrations of CO_3^{2-} at 30 °C · Scan rate: 20 mV/s

concentration / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	I_{pa} / $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	I_{pc} / $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$ I_{pa}/I_{pc} $	E_{pa} / mV	E_{pc} / mV	$ \Delta E $ / mV
0	2.90	-2.81	1.03	3	-70	73
3.0	3.72	-2.30	1.62	-116	-215	99
10.0	6.65	-4.88	1.48	-135	-223	88

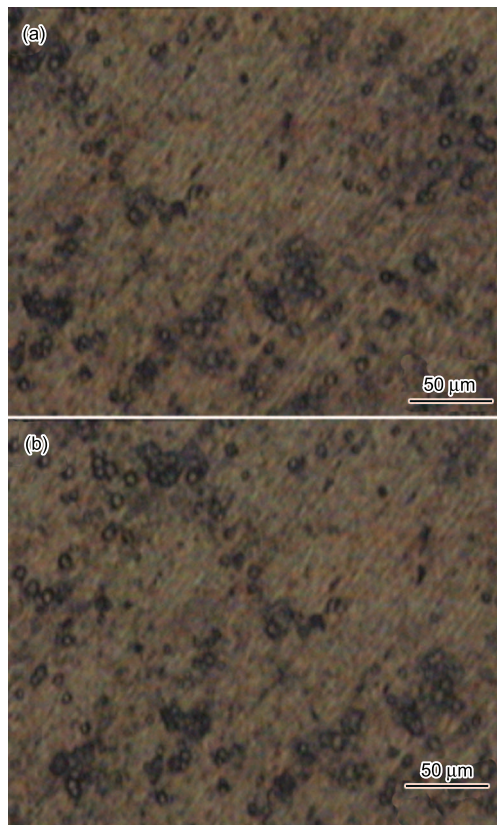


Fig.3 Corrosion images without (a) and with 5.0 g/L (b) CO_3^{2-} in bittern solution for titanium after 30 days immersion at 30 °C

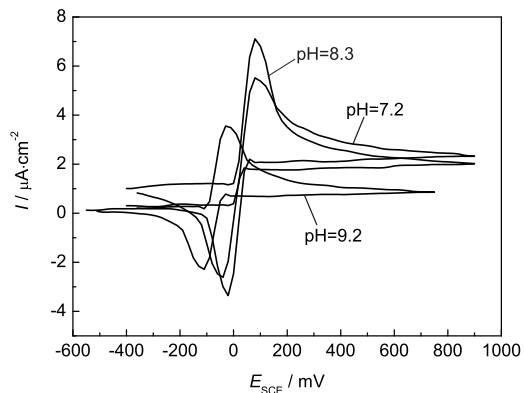


Fig.4 Cyclic voltammograms for titanium in bittern solution under the different values of pH. Scan rate : 20 mV/s

关系图(图 5)显示,各条曲线基本上都呈线性变化,随着卤水 pH 值的增加,氧化峰峰电流 I_{pa} 和还原峰峰电流 I_{pc} 的绝对值都逐渐增大,同时 $|I_{pa}/I_{pc}|$ 的值也在增大并逐渐偏离 1.00(图 5a),电极反应为不可逆反应。氧化和还原峰峰电位负移,但 $|\Delta E|$ 值基本不变(图 5b),表明钝化电位负移,钝化性能增强,金属基体耐腐蚀性能增强。

在卤水溶液中钛材试样的年腐蚀深度 V_p 与 pH 的关系曲线见图 6。可以看出,随着 pH 的增大, V_p

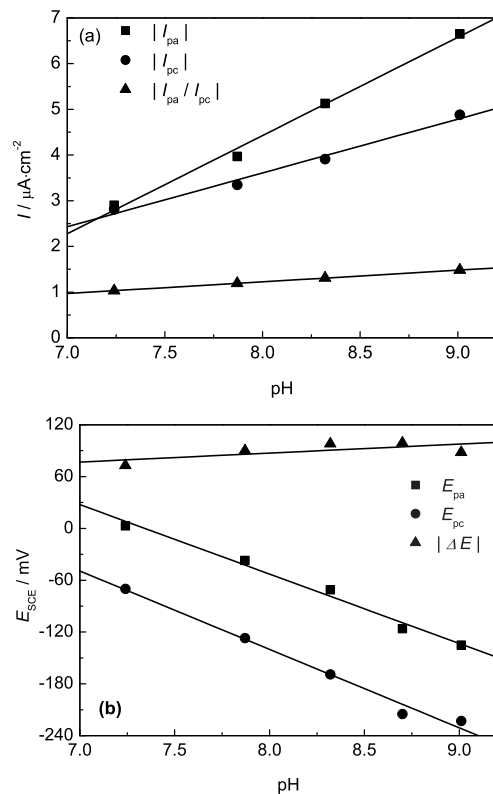


Fig.5 Potential curves for titanium in different pH values of bittern solution at 30 °C. (a) I -pH;(b) E -pH

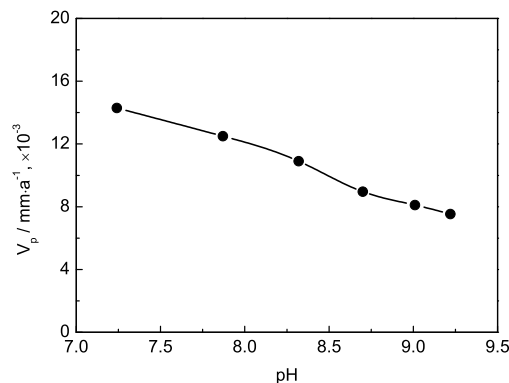


Fig.6 The mass-loss curves of titanium in different pH values of bittern solution at 30 °C

逐渐减小,表明钛材试样的耐腐蚀性能增强。从图 7 中的腐蚀形貌也可得出同样的结论。

3.3 温度的影响

钛材试样在不同温度下的循环伏安曲线见图 8。可以看出,在不同 CO_3^{2-} 浓度下,随着温度的升高,循环伏安曲线均正移, E_{pa} 与 E_{pc} 都增大,表明其致钝化电位正移,钝化性能减弱,钝化膜的稳定性也随之减弱,金属基体耐腐蚀性能减弱。

在卤水溶液中,钛材试样在不同温度下的年腐蚀深度 V_p 随着温度的升高呈线性规律增大(图 9),说明金属基体的耐腐蚀性能不断减弱。

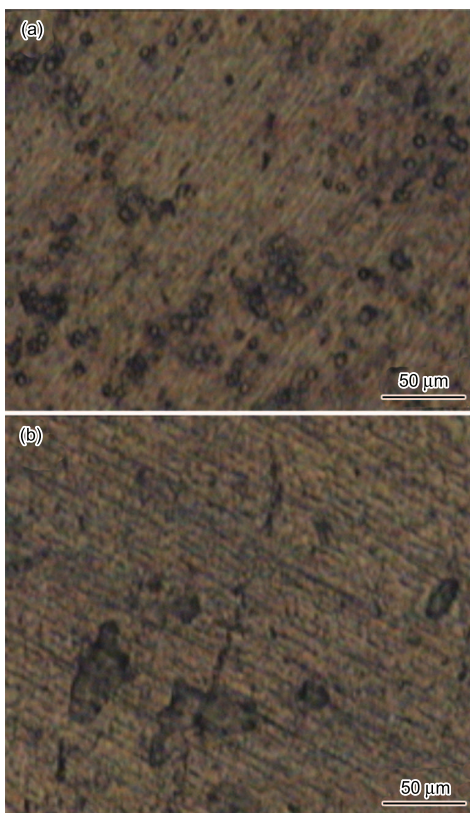


Fig.7 Corrosion images of titanium in different pH values of bittern after 30 days immersion at 30 °C (a) pH7.2 ;(b) pH9.2

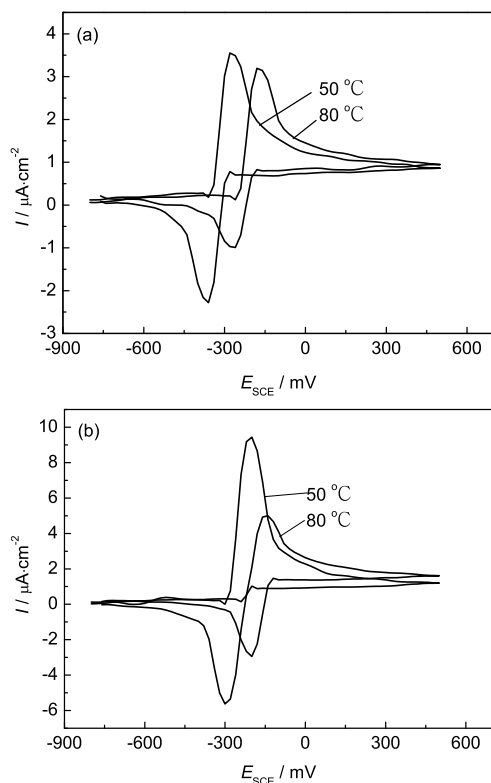


Fig.8 Cyclic voltammograms for titanium in bittern solution without (a) and (b) with 10.0 g/L CO_3^{2-} at different temperatures .Scan rate: 20 mV/s

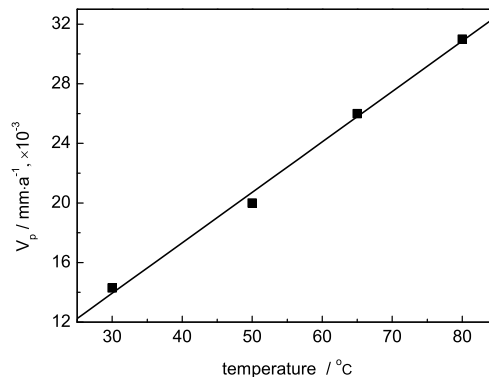


Fig.9 Corrosion mass loss curves of titanium in bittern solution at different temperatures after 30 days immersion

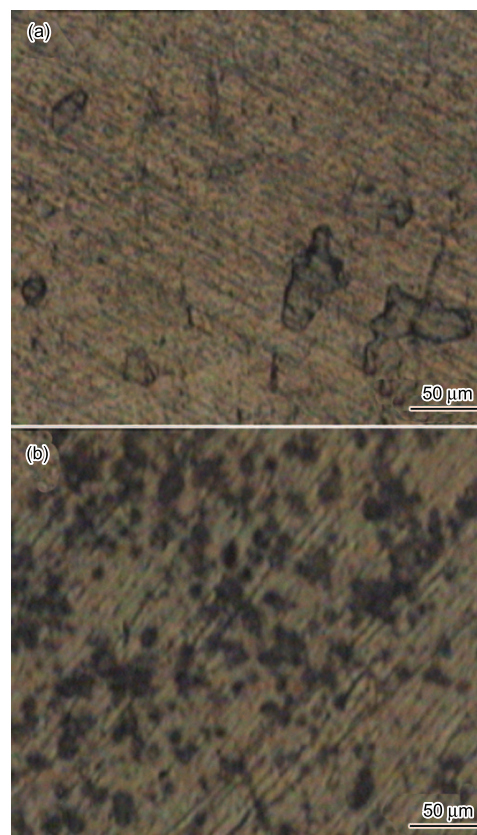


Fig.10 Corrosion images of titanium in bittern solution at different temperatures after 30 days immersion (a) 30 °C; (b) 80 °C

失重测试后,用金相显微镜观察试样表面腐蚀形貌(图10)。可见,温度升高,金属基体腐蚀加剧,表明金属基体耐卤水介质腐蚀性能减弱。

根据温度对腐蚀速率的影响规律,温度升高,反应驱动力增大,反应速率也增大,升至一定温度后,腐蚀速度反而下降,此时随着温度的升高,腐蚀产物膜逐渐致密,对金属基体的保护性加强。腐蚀产物膜致密度的提高是其对基体保护性增强的关键因素,而腐蚀产物膜的厚度对腐蚀速率的影响相对较小。因

此, 温度是通过化学反应和腐蚀产物膜特性来影响金属的腐蚀行为的^[11], 金属材质和环境介质参数的差异都会对腐蚀规律产生影响。在 30 ℃~80 ℃ 的范围内, 随着温度的升高, 钛材的耐腐蚀性能减弱, 这可能是由于还未达到其在盐卤中的临界腐蚀温度。由于本实验是在实验室完成的, 与实际生产有些差距, 温度并没有达到实际制盐温度范围(目前, 盐业企业四效制盐温度大约在 80 ℃~120 ℃ 的范围内)。因此, 只能作为定性判断。考虑到实际制盐生产工艺, 今后还应进行现场挂片腐蚀实验, 更深入地研究温度对制盐主体设备的腐蚀行为影响, 准确地找出钛材在盐卤中的临界腐蚀温度, 从而进行更有效的保护。

钛材试样在卤水溶液中的年腐蚀深度 V_p 与浸

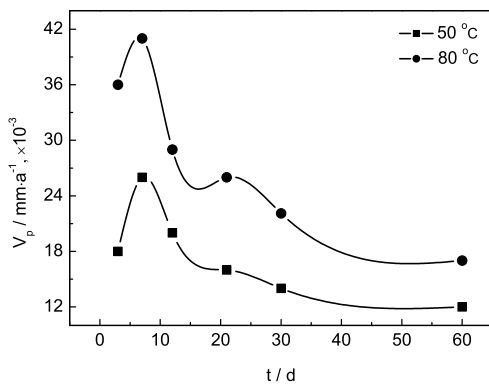


Fig.11 Corrosion mass-loss curves for titanium in bittern solution after different time of immersion

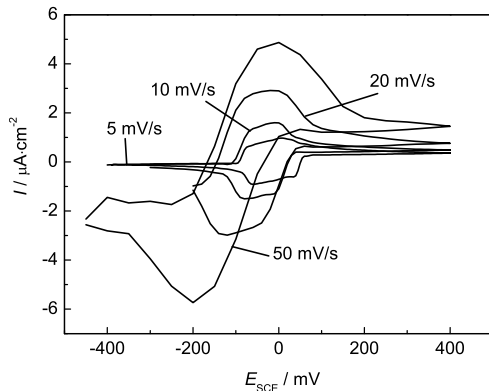


Fig.12 Cyclic voltammograms for titanium in bittern solution under different scan rates at 30 ℃

泡时间的关系曲线见图 11。可以看出, 在 50 ℃及 80 ℃ 的卤水中, 随着浸泡时间的延长, V_p 的变化趋势基本一致, 都是先增大, 后减小, 表明其耐腐蚀性能先减弱、然后增强, 其中浸泡时间为 7 d 时, V_p 最大。这可能是由于在强腐蚀性的卤水溶液中, 反应初期试样表面还未形成稳定的钝化膜体系, 金属基体表面处于溶解与钝化交替进行状态, 其腐蚀程度较为严重; 而随着浸泡时间的增长, 钝化趋势强于溶解趋势, 基体表面逐渐被氧化, 从而形成了相对较为稳定的钝化膜附着在金属表面, 将金属基体与卤水介质溶液有效隔离, 使腐蚀受到了一定的抑制^[12]。另外, 从图 11 中还可以看出, 浸泡时间相同条件下, 80 ℃ 时的年腐蚀深度 V_p 均比 50 ℃ 时的大, 表明随着温度的升高, 金属基体的腐蚀程度加剧。

3.4 电极反应性质

钛材试样在卤水溶液中不同扫描速度下的循环伏安曲线如图 12 所示, 相应的电化学参数见表 2。可见, 各扫描速度下的循环伏安曲线基本对称, E_{pa} 和 I_{pa} 及 E_{pc} 和 I_{pc} 的绝对值均随扫描速度的增大递增, $|I_{pa}/I_{pc}|$ 值在不同扫描速度时均稍偏离 1.00, 而 $|\Delta E|$ 值却逐渐增大。

峰电位 E_p 和峰电流 I_p 与扫描速度 v 的关系曲线图(图 13)显示, $I_p - v^{1/2}$ 曲线与 $E_p - \ln v$ 曲线基本都呈线性函数关系, 而且扫描速度越大, 线性愈合越好, 说明 Ti^{n+} 与 Ti 之间的电极反应是不可逆的, 而且电极反应受溶液到电极表面的扩散传质控制^[13~15]。电极反应过程中转移的电荷数可以根据以下公式^[16,17] 计算, 其电化学参数列于表 3。

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{1.875RT}{\alpha n_{\alpha} F} \quad (3)$$

$$E_p = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha n_{\alpha} F} \left[0.780 + \ln\left(\frac{D^{1/2}}{k^0}\right) + \ln\left(\frac{\alpha n_{\alpha} F v}{RT}\right)^{1/2} \right] \quad (4)$$

由于 $E_p - \ln v$ 曲线呈线性关系, 根据公式 (4) 可以得出其斜率为 $-RT/2\alpha n_{\alpha} F$, 计算得 αn_{α} (电荷转移系数) 的数值为 0.33, 与表 3 中数值 0.35 基本相同。

对于不可逆电极反应中 O_2 的扩散系数 D , 利用 $I_p - v^{1/2}$ 直线关系与峰电流公式

Table 2 Corrosion electrochemical parameters for titanium in bittern under different scan rates at 30 ℃

scan rate /mV·s ⁻¹	I_{pa} /μA·cm ⁻²	I_{pc} /μA·cm ⁻²	$ I_{pa}/I_{pc} $	E_{pa} /mV	E_{pc} /mV	$ \Delta E $ /mV
5	0.98	-0.88	1.11	12	-54	66
10	1.52	-1.55	0.98	7	-95	102
20	2.90	-2.81	1.03	3	-141	144
50	4.89	-5.43	0.90	-3	-200	197

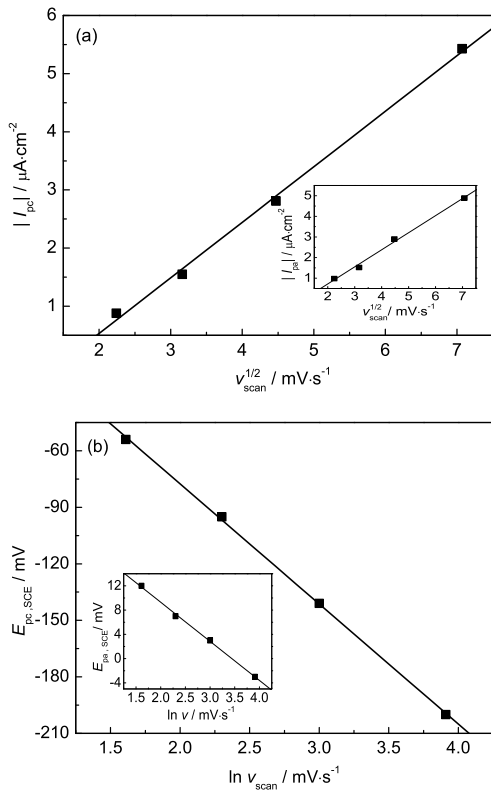


Fig.13 Plots of $I_{pc} - v^{1/2}$ (a) and (b) $E_{pc} - \ln v$

Table 3 Value of αn_{α} for the irreversible reaction

scan rate / $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	E_p /mV	$E_{p/2}$ /mV	αn_{α}	average αn_{α}
5	-54	88	0.34	0.35
10	-95	82	0.28	
20	-141	-6	0.33	
50	-200	-89	0.44	

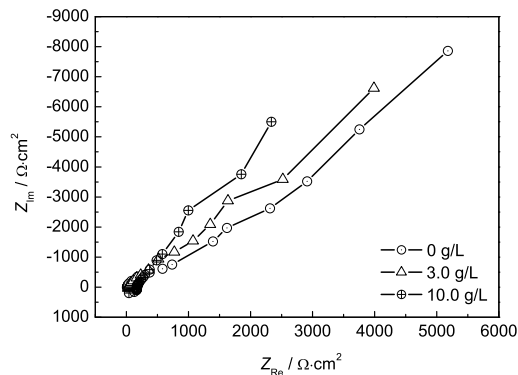


Fig.14 Nyquist plots for titanium in bittern solution with different concentrations of CO_3^{2-} after 3 hours immersion at 30 °C

$$I_p = (2.99 \times 10^5)(\alpha n_{\alpha})^{1/2} A c^0 D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (5)$$

计算得 $D=5.34 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ (30 °C)。

钛材试样在不同卤水体系下的 Nyquist 图 (图 14) 指出, 研究电极在高频区呈现半圆容抗弧特征, 说明反应受活化极化控制, 反映的是金属膜层的性

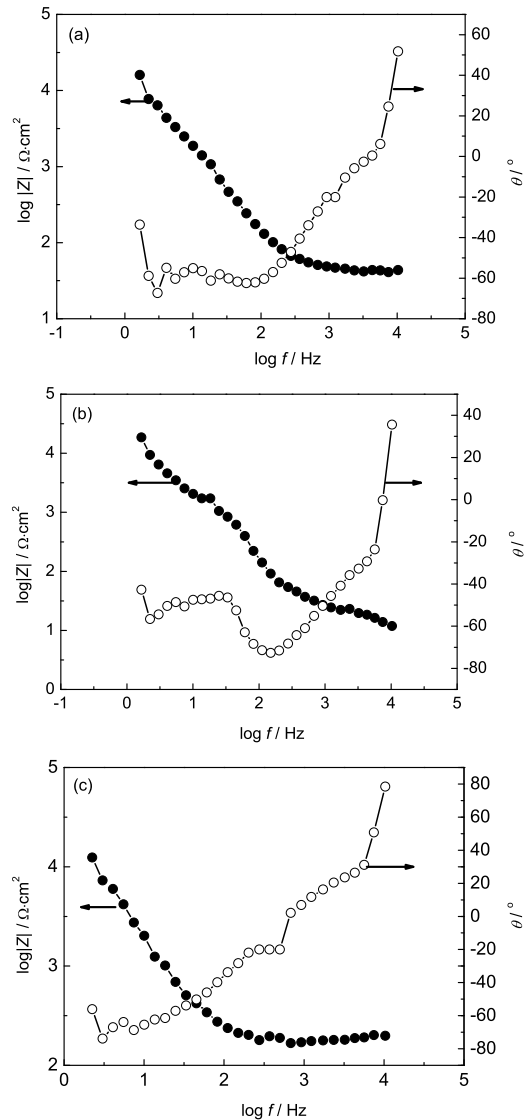


Fig.15 Bode plots for titanium in bittern solution with different concentrations of CO_3^{2-} (a) 0 g/L; (b) 3.0 g/L; (c) 10.0 g/L after 3 hours immersion at 30 °C

质; 在低频区曲线呈线性关系, 反应受溶液扩散控制, 反映的是金属基体/溶液界面的电荷转移电阻以及受扩散控制的影响。随着 CO_3^{2-} 浓度的增大, 高频区容抗弧直径增大, 说明溶液电阻增大; 低频区直线的斜率逐渐增大, 说明扩散控制增强。

钛材试样在不同卤水体系下的 Bode 图 (图 15) 显示, 在低频段与中频段都存在两个较大的相角峰, 表明存在两个时间常数 [18,19]。结合 Nyquist 图 (图 14) 知, 在腐蚀过程中, 电极试样在卤水介质体系中不仅受溶液电阻 R_s 、电荷传递电阻 R_t 、界面电容 C_t 及扩散阻抗 W 等的作用影响, 还受到金属表面形成的膜层电荷转移电阻 R_{dl} 和双电层电容 C_{dl} 及其发挥的作用影响, 其等效电路见图 16。

由于金属基体和溶液接触面积较小, 电极的电

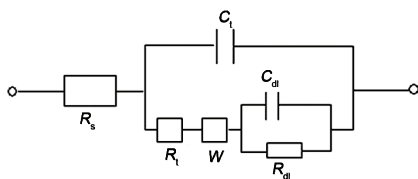


Fig.16 Equivalent circuit model used for titanium in bittern solution

荷转移电阻相对较大。而且随着 CO_3^{2-} 浓度的增大, 其阻抗值略有增加, 说明钛材电极表面形成了一层稳定的钝化膜^[20], 金属基体耐腐蚀性能增强。

由于不同的卤水介质对钛材设备的腐蚀影响很大, 故在制盐生产前都要对卤水进行处理。使用两碱法, 既能减少溶液中的酸性气体(如 H_2S 等), 提高卤水 pH 值, 又能使卤水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 生成难溶物, 起到净化卤水的作用, 从而改善钛材制盐主体设备在卤水中的工作环境, 使其腐蚀行为得到有效抑制。因此, 对于钛材制盐主体设备, 两碱法值得推广。而且在实际制盐生产中, 盐卤水是循环使用。这使两碱法带来的碱度会持续升高, 即使每次加入少量的碳酸盐或纯碱物质, 随着生产的持续进行, 也会逐渐表现出与加入大量的碳酸盐或纯碱物质几乎相同的效果。

4 结论

(1) 在盐卤水中, 随 CO_3^{2-} 浓度增大, 钛材试样的耐腐蚀性能增强; 随 pH 值的增加, 钛材试样的耐腐蚀性能增强; 随浸泡时间的增长, 钛材试样的耐腐蚀性能先减弱后增强, 当浸泡时间为 7 d 时, 年腐蚀深度最大; 随温度的升高, 钛材试样在盐卤中的耐腐蚀性能下降。

(2) 钛材电极在 30 °C 卤水介质中的电极反应是不可逆的, 其腐蚀反应既受活化极化控制, 又受溶液扩散控制, 电荷转移参数值为 0.35, 卤水中 O_2 的扩散系数为 $5.34 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ 。

(3) 在制盐工艺中, 虽然两碱法的使用增加了卤水中的 CO_3^{2-} 浓度以及其 pH 值, 但并不是造成钛材制盐设备腐蚀的根本原因。对于目前制盐工艺中存在的钛材设备严重腐蚀问题, 还应从其它方面继续寻找原因。

参考文献

[1] Zeng Q N. Anti-corrosion properties of stainless steel and application of duplex stainless steel in the equipment for salt making[J]. China Well and Rock Salt, 2003, 34(3): 34-38
(曾庆楠. 不锈钢耐腐蚀性及双相钢在制盐设备中的应用 [J]. 中国井矿盐, 2003, 34(3): 34-38)

[2] Liang Y T, Yang X Q, Liang B. Discussion on metal preventing corrupted in high salt halogen environment[J]. Foundry Technol., 2003, 24(4): 309-310
(梁义田, 杨雪琴, 梁蓓. 高盐卤环境中金属防腐蚀问题探讨 [J]. 铸造技术, 2003, 24(4): 309-310)

[3] Wei Y H. Current situation and market prospects of Chinese titanium products industry[J]. Nonfer. Met. Process, 2004, 33(1): 14-17
(卫晏华. 我国钛材工业的发展现状及市场展望 [J]. 有色金属加工, 2004, 33 (1): 14-17)

[4] Chen C F, Zhao G X, Yan M L. Characteristics of CO_2 corrosion scales on Cr-containing N80 steel[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2002, 22(6): 335-338
(陈长风, 赵国仙, 严密林. 含 Cr 油管钢 CO_2 腐蚀产物膜特征 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(6): 335-338)

[5] Zhao G X, Chen C F, Lu M X. The formation of product scale and mass transfer channels during CO_2 corrosion[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot. 2002, 22(6): 363-366
(赵国仙, 陈长风, 路民旭. CO_2 腐蚀的产物膜及膜中物质交换通道的形成 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(6): 363-366)

[6] Lv X H, Zhao G X, Lu M X. A comparison study on dynamic and static corrosion of N80 steel induced by CO_2 [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2003, 15(1): 5-8
(吕祥鸿, 赵国仙, 路民旭. N80 钢动态和静态 CO_2 腐蚀行为对比研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(1): 5-8)

[7] Zhou Q, Wang J G, Zhou Y. Law of carbon dioxide corrosion and advances in research[J]. J. Gansu Sci., 2005, 17(1): 37-40
(周琦, 王建刚, 周毅. 二氧化碳的腐蚀规律及研究进展 [J]. 甘肃科学学报, 2005, 17(1): 37-40)

[8] Lin G F, Bai Z Q, Zhao X W. Effect of temperature on scales of carbon dioxide corrosion products[J]. Acta Pet. Sin., 2004, 25(3): 101-105
(林冠发, 白真权, 赵新伟. 温度对二氧化碳腐蚀产物膜形貌特征的影响 [J]. 石油学报, 2004, 25(3): 101-105)

[9] Li A Q, Zhang Q, Wen J B. Effect of temperature on CO_2 corrosion scales of tubular steels[J]. Trans. Mater. Heat Treat., 2004, 25(1): 79-83
(李全安, 张清, 文九巴. 温度对油管钢 CO_2 腐蚀产物膜的影响 [J]. 材料热处理学报, 2004, 25(1): 79-83)

[10] Wei B M. Metal Corrosion Theory and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984
(魏宝明. 金属腐蚀理论及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984)

[11] Zhang X Y, Di C, Lei L C. Corrosion and Control of CO_2 [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000
(张学元, 邸超, 雷良才. 二氧化碳腐蚀与控制 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000)

[12] Jiang H Y, Yao A L, Jiang C C. Corrosive mechanism research on the P110 casing steel in saturated brine[J]. Inner Mongolia Petrochem. Ind., 2006, 11: 80-80
(蒋宏业, 姚安林, 蒋常春. P110 套管钢在饱和盐水中的腐蚀机理研究 [J]. 内蒙古石油化工, 2006, 11: 80-81)

[13] Rick P C Wong, Jennifer E Wong, Viola I Birss. The reductive deposition of quaternary pyridinium corrosion inhibitor multilayer on glassy carbon electrodes[J]. Can. J. Chem., 2004, 82: 1536-1544

- [14] Ferreira V, Tenreiro A, Abrantes L M. Electrochemical, microgravimetric and AFM studies of polythionine films application as new support for the immobilization of nucleotides[J]. *Sens. Actuators B*, 2006, 119: 632-641
- [15] H. Otmačić, J. Telegdi, K. Papp. Protective properties of an inhibitor layer formed on copper in neutral chloride solution[J]. *J. Appl. Electrochem.*, 2004, 34: 545-550
- [16] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005
(阿伦·J·巴德, 拉里·R·福克纳 [美]. 电化学方法原理和应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005)
- [17] Liu P, Du Y P, Yang Q Q. Electrochemical behavior of Fe(II) in acetamide-urea-NaBr-KBr melt and magnetic properties of inductively codeposited Nd-Fe film[J]. *Electrochim. Acta*, 2006, 52: 710-714
- [18] Zhang Y L, Sun D T, Guo G L. Transfer rule of equivalent circuits of similar plots on the impedance complex plane and on the capacitance complex plane for an AC impedance measurement(II)[J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2000, 21(7): 1086-1092
(张亚莉, 孙典亭, 郭国霖. 电化学交流阻抗复数平面图和电容复数平面图上相似图形的等效电路变换规则 (II)[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21 (7): 1086-1092)
- [19] Song G L, Cao C N, Lin H C. General circuit for EIS of an irreversible electrode under electrochemical step control and parameters analysis of the circuit[J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 1994, 14(2): 113-122
(宋光铃, 曹楚南, 林海潮. 电化学控制条件下不可逆电极过程交流阻抗的统一换算电路和电化学参数解析 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1994, 14 (2): 113-122)
- [20] Rasa Pauliukaite, Ana Maria Chiorcea Paquim, Ana Maria Oliveira Brett. Electrochemical, EIS and AFM characterization of biosensors: Trioxysilane sol-gel encapsulated glucose oxidase with two different redox mediators[J]. *Electrochim. Acta*, 2006, 52: 1-8

INFLUENCE OF TWO-ALKALI METHOD ON CORROSION BEHAVIOR FOR TITANIUM IN BITTERN SOLUTION

GONG Min, JIANG Wei, ZOU Zhen, CHEN Jian, LIANG Gang

(College of Materials and Chemical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000)

Abstract: The influence of the resistance to corrosion behavior was studied for industrial titanium in bittern solution under the different concentrations of CO_3^{2-} and the different values of pH and the different temperatures by electrochemical method and electrochemical impedance spectra and the weight loss in coupon tests in this paper. Electrode process was discussed and impedance was analyzed. The corrosion images were observed by metallurgical microscope after the mass loss tests. The results showed that the resistance to corrosion enhanced obviously for the metal system decreased gradually with increasing the concentration of CO_3^{2-} and increasing the pH value, and decreased with rising up temperature. The resistance to corrosion enhanced first and then decreased oppositely with increasing the immersion time and the value of V_p was the biggest after 7 days immersion for titanium in bittern solution. The electrode reaction was irreversible and controlled by both activation polarization and diffusiveness for titanium in bittern medium.

Key words: bittern, two-alkali method, corrosion, optical microscope, electrode reaction