

氯离子和电偶腐蚀对碳钢在热钾碱溶液中腐蚀的影响

陈步荣, 马 骏, 鲍春生, 朱一帆

南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009

摘要:研究了 Cl^- 对碳钢和不锈钢在 $(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KHCO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5)$ 溶液中腐蚀的影响, 结果表明 Cl^- 对阳极钝化曲线所示的腐蚀电位、钝化区间、过钝化电位和析氧过程无明显影响, 未见试样有孔蚀的迹象。但随着 Cl^- 离子浓度增大, 其维钝电流密度也增大。90 °C 时, 不锈钢 - 碳钢在此溶液中构成电偶腐蚀时, 测得碳钢腐蚀速率为 0.064 mm/a, 比未成偶对时碳钢的腐蚀速率大一倍。90 °C 时, 将已钝化的不锈钢 - 碳钢在 $(\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KHCO}_3)$ 溶液中构成电偶腐蚀时, 测得碳钢腐蚀速率为 4.0 mm/a, 比含有 V_2O_5 溶液中碳钢的腐蚀速率大 64 倍。

关键词: 碳钢; 不锈钢; 电偶腐蚀; Cl^- ; V_2O_5 ; K_2CO_3 ; KHCO_3

中图分类号: TQ113.264 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2003)06-0331-03

EFFECT OF Cl^- AND GALVANIC CORROSION ON PERFORMANCE OF CARBON STEEL IN HOT POTASSIUM CARBONATE SOLUTION

CHEN Bu-rong, MA Jun, BAO Chun-sheng, ZHU Yi-fan

College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China

ABSTRACT: Effects of Cl^- on corrosion of carbon steel and stainless steel in $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KHCO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ solution are studied. The results show that, from anodic passivation curve, Cl^- has no obvious effect on corrosion potential, ranges of passivation, transpassive potential, and oxygen evolution. No pitting corrosion has been found in this experiment. However with the increase of Cl^- concentration, the passivation current density increases, too. In comparison with the single carbon steel, the corrosion rate of carbon steel/stainless steel couple at 90 °C in this solution is 0.064mm/a, which is double as much as the former's. The corrosion rate of carbon steel of passivated carbon steel/stainless steel couple is 4.0mm/a in $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KHCO}_3$ solution, which is 64 times as much as that in $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KHCO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ solution.

KEY WORDS: carbon steel; stainless steel; galvanic corrosion; Cl^- ; V_2O_5 ; K_2CO_3 ; KHCO_3

国外报道了碳钢和不锈钢在热钾碱溶液中的腐蚀行为及其缓蚀剂的使用^[1,2], 国内对某合成氨厂脱碳系统再沸器的腐蚀原因及碳钢在无氧的热钾碱溶液中的钝化行为的分析研究表明^[3,4], 碳钢在 $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KHCO}_3$ 溶液中是一个可钝化体系; 加入 V_2O_5 氧化性缓蚀剂后, 该体系就构成自钝化体系, 使碳钢处于钝化态。

本文采用极化曲线和失重的研究方法, 探讨 Cl^- 离子对碳钢和不锈钢在 $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KHCO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ 溶液中腐蚀的影响, 及碳钢 - 不锈钢在 $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KHCO}_3$ 和 $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KHCO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ 溶液体系中电

偶腐蚀对碳钢腐蚀的影响。

1 实验方法

因再沸器是由 304 不锈钢管程和碳钢管板组成的, 故实验材料为 20[#] 碳钢和 304 不锈钢。实验溶液为 150 g/L $\text{K}_2\text{CO}_3 + 217$ g/L KHCO_3 的水溶液(它相当于 300 g/L K_2CO_3 溶液中有 50% 转化为 KHCO_3 时的溶液即为热钾碱半贫液); 及在上述溶液中加入适量 V_2O_5 。实验温度为 90 °C。

极化曲线测定采用三电极系统, 工作电极为 20[#] 碳钢和 304 不锈钢, 辅助电极为石墨电极, 参比电极为饱和甘汞电极。采用恒电位步进法测定极化曲线, 步进速率为 20 mV/min。本文所述电位均相对于饱和甘汞电极。用 ZF-3 型恒电位仪测定极化曲线和电偶电流。用静态浸泡失重法测定腐蚀速度。

2 结果与讨论

2.1 阳极极化曲线

90 时,碳钢和不锈钢/ $K_2CO_3 + KHCO_3 + V_2O_5$ 体系中测得的阳极极化曲线,如图 1 和图 2 所示.由图可见,其阳极极化曲线只有钝化区和过钝化区的钝化曲线,故该体系均为自钝化腐蚀体系.两者过钝化电位相近,其过钝化过程均是析氧过程,析氧电位约在 0.81 V ~ 0.88V.在极化曲线测定过程中,碳钢和不锈钢表面始终保持金属的光亮.

2.2 Cl^- 离子的影响

在碳钢和不锈钢/ $K_2CO_3 + KHCO_3 + V_2O_5$ 溶液体系中,分别加入 Cl^- 离子 35500 mg/L、71000 mg/L 时,测得相应的阳极极化曲线(图 3,图 4).可见加入 Cl^- 离子对腐蚀电位、钝化区间、过钝化电位和过钝化的析氧过程几乎没有什么影响;但碳钢 / $K_2CO_3 + KHCO_3 + V_2O_5$ 溶液体系中,随着 Cl^- 离子

浓度增大,其维钝电流密度增大,表明 Cl^- 离子对钝化区内碳钢的腐蚀速度有所增大.

在实验条件下,碳钢和不锈钢表面仍保持金属的光亮,未见小孔腐蚀. Cl^- 离子浓度为 71000 mg/L 时,其微观表面形貌见图 5、图 6,这是由于 V_2O_5 是氧化膜型缓蚀剂,在碳钢和不锈钢表面上形成良好的钝化膜,而抑制 Cl^- 离子对钝化膜的破坏.

2.3 碳钢的腐蚀速度

在 90 时,碳钢在 $K_2CO_3 + KHCO_3$ 溶液中,经恒温静态浸泡 10 小时,测得碳钢的腐蚀速度为 6.920 mm/a,即为碳钢处于活化态时的腐蚀速度.有资料^[1]报道被 CO_2 饱和了的 40% K_2CO_3 沸腾溶液(109)和 50% K_2CO_3 沸腾溶液(115)中时,碳钢的腐蚀速度分别达 6.920 mm/a 和 9.360 mm/a,且随着温度升高,其腐蚀速度增大.

同样条件,碳钢在 $K_2CO_3 + KHCO_3 + V_2O_5$ 溶液中,经恒温静态浸泡 72 小时,测得碳钢的腐蚀速度为 0.032 mm/a,即为处于钝化态时的腐蚀速度.

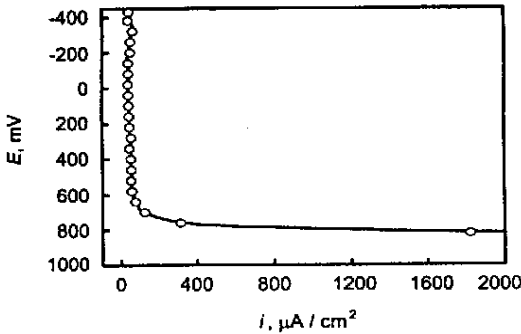


Fig. 1 Anodic polarization plot for carbon steel at 90 in $K_2CO_3 + KHCO_3 + V_2O_5$ solution

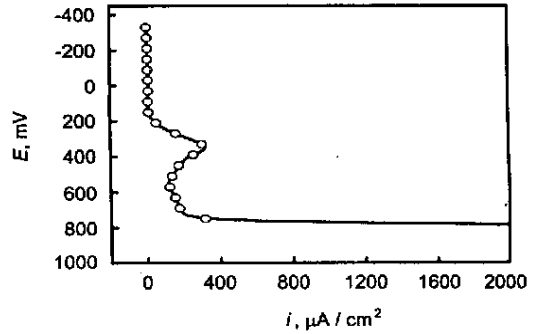


Fig. 2 Anodic polarization plot for 304 stainless steel at 90 in $K_2CO_3 + KHCO_3 + V_2O_5$ solution

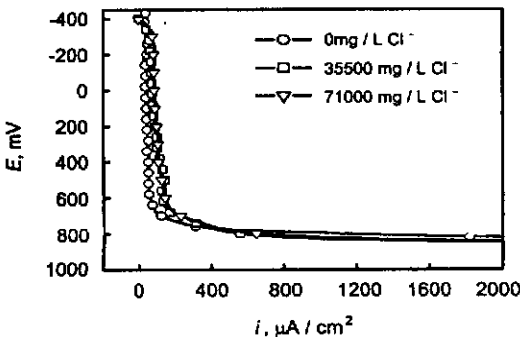


Fig. 3 Anodic polarization plot for carbon steel at 90 in $K_2CO_3 + KHCO_3 + V_2O_5$ solution with different Cl^- concentration

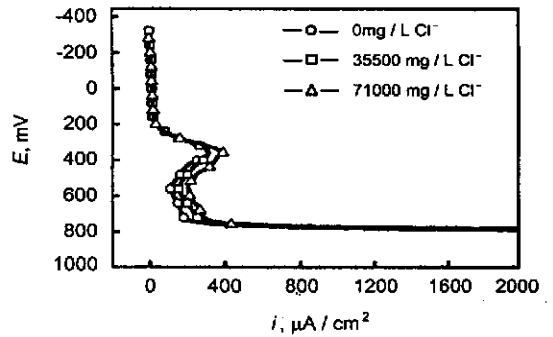


Fig. 4 Anodic polarization plot for 304 stainless steel at 90 in $K_2CO_3 + KHCO_3 + V_2O_5$ solution with different Cl^- concentration

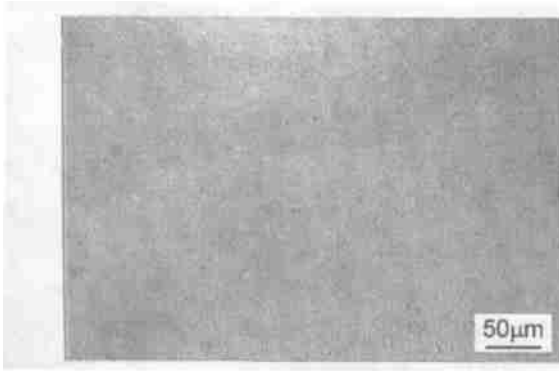


Fig. 5 Surface of carbon steel

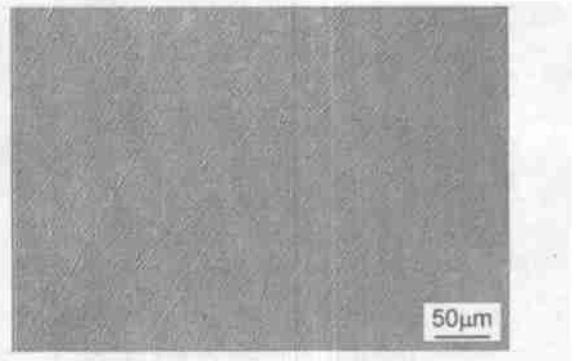
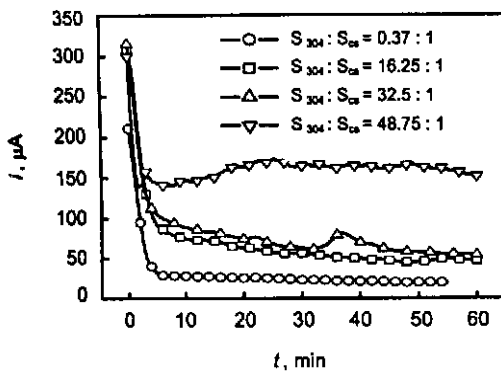


Fig. 6 Surface of 304 stainless steel

Fig. 7 Galvanic current - time plot for carbon steel/ stainless steel couple at 90 °C in $K_2CO_3 + KHCO_3 + V_2O_5$ solution

2.4 碳钢 - 304 不锈钢的电偶腐蚀

2.4.1 在 $K_2CO_3 + KHCO_3 + V_2O_5$ 溶液中

90 °C 时,测得碳钢 - 304 不锈钢/ $K_2CO_3 + KHCO_3 + V_2O_5$ 溶液中电偶电流 - 时间的变化曲线,见图 7.可见随着阴阳极面积比的增大,其电偶电流增大,故电偶对中处于阳极的碳钢的电偶腐蚀速度亦增大.

90 °C 时,不锈钢阴极的面积与碳钢阳极的面积比近乎为 1,经恒温静态浸泡 72 小时,测得碳钢的腐蚀速度为 0.064 mm/a.因碳钢和不锈钢在该溶液中均为钝化体系,此时即为钝化了碳钢与钝化态不锈钢组成电偶腐蚀.

2.4.2 在 $K_2CO_3 + KHCO_3$ 溶液中

将碳钢和不锈钢预先浸于 $K_2CO_3 + KHCO_3 + V_2O_5$ 溶液中进行钝化.然后,将上述试样短接并移置于 90 °C 的 $K_2CO_3 + KHCO_3$ 溶液中进行电偶腐蚀试验,经失重测定碳钢的腐蚀速率为 4.0 mm/a.比含有 V_2O_5 钾碱溶液中大 64 倍.

综上所述,90 °C 时,在 $K_2CO_3 + KHCO_3$ 溶液中,因碳钢在该溶液中处于活化溶解状态,其腐蚀速度

达到 6.920 mm/a,腐蚀很严重;当 $K_2CO_3 + KHCO_3$ 溶液中加入适量的 V_2O_5 ,碳钢处于钝化态,腐蚀的速度仅为 0.032 mm/a,其腐蚀速度大幅度降低.碳钢 - 304 不锈钢/ $K_2CO_3 + KHCO_3 + V_2O_5$ 溶液的电偶腐蚀中,碳钢的腐蚀速度为 0.064 mm/a,可见由于电偶腐蚀使碳钢的腐蚀速度增大一倍,且碳钢腐蚀速度随着不锈钢面积与碳钢面积比增大而增大.而在电偶腐蚀中,碳钢腐蚀速度远小于活化态的腐蚀速度,这是由于碳钢在 $K_2CO_3 + KHCO_3 + V_2O_5$ 溶液中处于钝化态,这样是钝化态的碳钢和钝化态的不锈钢构成的电偶腐蚀的缘故.而处于钝化态的碳钢与不锈钢构成电偶腐蚀时,一旦由于某种原因使局部区域氧化性缓蚀剂 V_2O_5 不存在时,使碳钢处于活化态与钝态不锈钢构成电偶腐蚀时,其碳钢腐蚀速率显著增加.

3 结论

1. Cl^- 离子对碳钢和不锈钢在 $K_2CO_3 + KHCO_3 + V_2O_5$ 溶液体系中的腐蚀行为无明显的影响,但随着 Cl^- 离子量增加,其维钝电流密度也有增大.

2. 碳钢与不锈钢在 $K_2CO_3 + KHCO_3 + V_2O_5$ 溶液体系中构成电偶腐蚀时,碳钢的腐蚀速度为 0.064 mm/a,比未构成电偶时碳钢的腐蚀速度大一倍.而在无 V_2O_5 溶液体系中构成电偶腐蚀时碳钢的腐蚀速率大大增加,比有 V_2O_5 时大 64 倍.

参考文献:

- [1] D Bienstock, J H Field. Corrosion steels in Boiling Potassium Carbonate Saturated with Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide. Corrosion, 1961, 17:337.
- [2] D Bienstock, J H Field. Corrosion in Inhibitors for Hot - Carbonate Systems[J]. Corrosion, 1961, 17:571.
- [3] 李挺芳. 脱碳系统再沸器腐蚀原因分析[J]. 大氮肥, 1980, (2):33.
- [4] 周本省. 钾碱法脱除 CO_2 设备中的钒缓蚀剂[J]. 化工机械, 1978, (5):59.