

碳钢在碳酸铵溶液中的腐蚀研究实验改进

杜艳芳*

华东师范大学化学与分子工程学院, 化学实验教学中心, 上海 200241

摘要: 采用线性扫描伏安法和交流阻抗法研究了碳钢在不同实验条件下的腐蚀规律, 碳钢在碳酸铵溶液中的阳极过程为溶解、钝化、过钝化溶解, 溶解初期在电极界面的传质为线性扩散控制; 随着溶液温度的升高, 阻抗谱表示为单一时间常数的容抗弧, 容抗弧直径逐渐减小, 电阻变小, 碳钢的腐蚀速度增大; Cl^- 浓度越大, 钝化区域变小, 碳钢更容易腐蚀; 加入硫脲缓蚀剂, 碳钢容抗弧直径增大, 电阻变大, 有利于保护碳钢。

关键词: 碳钢腐蚀; 极化曲线; 缓蚀剂

中图分类号: G64; O6

Improvement in the Experiment of Corrosion of Carbon Steel in Ammonium Carbonate Solution

DU Yanfang *

Centre of Chemistry Experiment Teaching, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China Normal University, Shanghai 200241, P. R. China.

Abstract: The corrosion law of carbon steel under different experimental conditions was studied by linear sweep voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The anodic process of carbon steel was dissolving, passivating and over passivating in ammonium carbonate solution. The mass transfer of the electrode at the initial phase was controlled by linear diffusion; with the increasing of solution temperature, the impedance spectrum was expressed as a single time constant. The diameter of reactance decreased gradually, the resistance became smaller and the corrosion rate of carbon steel increased. The greater the concentration of Cl^- , the smaller the passivation area, the corrosion of carbon steel increased. With the addition of the thiourea corrosion inhibitor, the increasing of the diameter of the reactance, the resistance became larger, which was beneficial to the protection of carbon steel.

Key Words: Carbon steel corrosion; Polarization curve; Corrosion inhibitor

碳钢广泛应用于石油化工设备管道、工农业生产等领域, 但碳钢腐蚀问题已涉及到安全生产。碳钢在不同的酸碱性环境^[1-3]、盐水体系^[4-6]、不同气体和土壤^[7,8]中的腐蚀行为以及在工业腐蚀体系中添加缓蚀剂的方式控制腐蚀^[9,10]已有大量的报道, 因此研究碳钢与环境介质作用的规律, 探究腐蚀过程的机理一直是人们关注的热点。

碳钢腐蚀极化曲线的测定是我院本科生大三下学期的物化实验, 实验目的是让学生采用电化学工作站测定碳钢腐蚀的极化曲线, 但是目前学生实验操作局限于用线性扫描伏安法改变扫描速度、氯离子浓度这样一些简单的实验参数, 实验装置陈旧, 实验数据现象不明显, 教学效果差, 达不到对学生的综合能力的锻炼。本文在调研文献的基础上结合实验教学, 改进实验装置, 增加实验内容,

收稿: 2018-10-31; 录用: 2018-11-26; 网络发表: 2018-12-06

*通讯作者, Email: yfdu@chem.ecnu.edu.cn

基金资助: 华东师范大学设备处实验教学设备研制基金项目

与最新的防腐蚀技术相结合, 拓宽学生实验思路, 提高学生的科研研究能力。采用线性扫描伏安(LSV)法和交流阻抗(EIS)法研究不同条件(温度、扫描速度、氯离子介质及硫脲缓蚀剂)对碳钢腐蚀的影响规律, 计算得出相关腐蚀动力学参数, 对碳钢防护具有指导意义。

1 仪器与试剂

主要仪器: 实验采用上海辰华仪器公司 CHI650C 电化学分析仪, 以 Q235 碳钢(1 cm × 1 cm)为工作电极, 铂网电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极的三电极体系, 电势均为相对于饱和甘汞电极的数值。实验前用金相砂纸将碳钢电极打磨光亮平整, 分别用稀盐酸、丙酮、蒸馏水清洗, 晾干备用。实验在室温下进行。

试剂: 碳酸铵(分析纯), 氯化钾(分析纯), 硫脲(分析纯)。

2 结果与讨论

2.1 线性扫描伏安法测定碳钢腐蚀

图 1 是碳钢在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸铵溶液中测得的线性扫描伏安图。从图 1 可看出, 碳钢阳极过程依次为溶解、钝化、过钝化溶解。碳钢的极化曲线可以分为三个部分: ab 段($-1.01 \sim -0.60 \text{ V}$)是金属阳极溶解过程, 溶解电流逐渐增大, 当电位达到 b 点 -0.60 V 时, 电流为最高值, 即 $4.45 \times 10^{-3} \text{ A}$, 电流称为钝化电流, 对应的电位称为临界电位, 钝化是由于金属表面状态的变化, 使阳极溶解过程的超电势升高, 金属的溶解速度急剧下降; bc 段($-0.60 \sim -0.49 \text{ V}$)是钝化过渡区, 过 b 点后, 电极反应的极化作用超过一定的数值, 电极电势到达临界钝化电势时, 金属开始钝化, 金属的溶解速度逐渐降低, 过渡到钝化状态; cd 段($-0.49 \sim -0.21 \text{ V}$)是碳钢的进一步氧化; de 段($-0.21 \sim 0.91 \text{ V}$)属稳定钝化区, 金属溶解电流不再随电压而变化, 金属表面的钝化膜完整; ef 段($0.91 \sim 1.20 \text{ V}$)为过钝化区, 电流又重新随电势的正移而增大, 金属再次溶解, 可能伴随着生成高价金属离子或析氧过程。

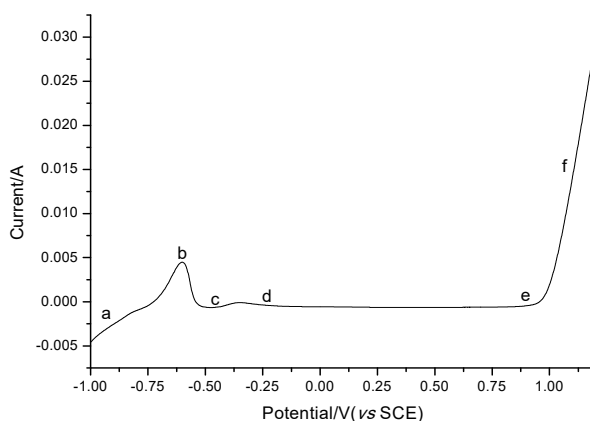


图 1 碳钢在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸铵溶液中线性伏安图

扫描速率: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

2.2 扫描速率对碳钢腐蚀的影响

图 2 是碳钢在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸铵溶液中, 依次以 0.02 、 0.04 、 0.06 、 0.1 、 $0.14 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 不同的扫描速率下的极化曲线。随着扫描速率的增加, 碳钢溶解电流逐渐增大, 金属腐蚀电流大小与扫描速率平方根成线性关系, 如图 3 所示, 其线性方程: $I_p = 0.0295 \times v^{1/2} + 3.87 \times 10^{-4}$, 其中 I_p 为金属溶解峰电流, v 为扫描速率, 相关系数 $R = 0.9958$, 说明碳钢溶解初期在电极界面的传质为线性扩散控制。

2.3 温度对碳钢腐蚀的影响

图 4 是碳钢在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸铵溶液中测得不同温度下的阻抗谱图, 开路电位为 -0.8 V , 振幅为

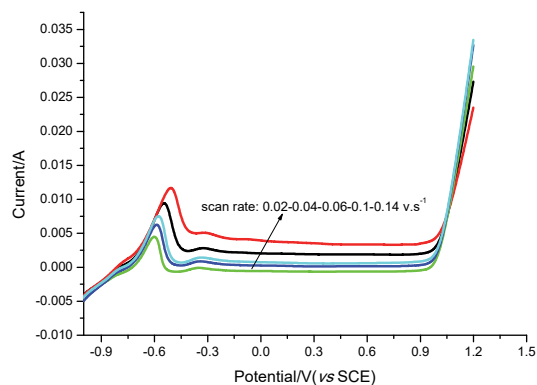


图2 碳钢在不同扫描速率下的线性扫描图

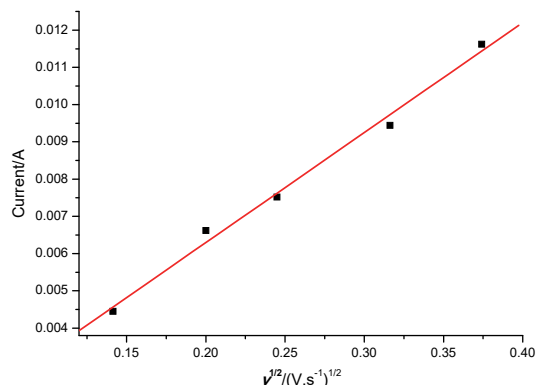
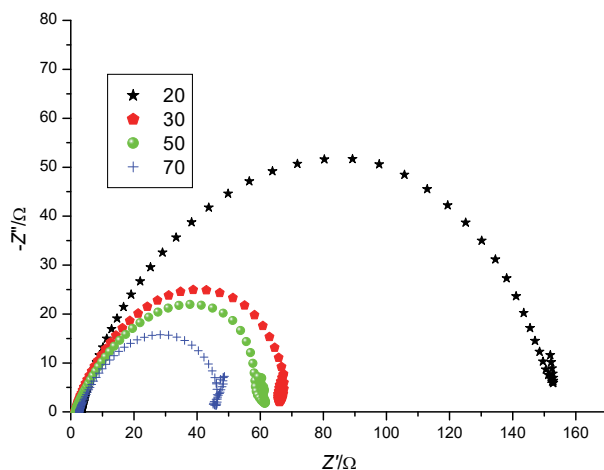


图3 碳钢腐蚀电流与扫描速率的平方根的线性图

图4 碳钢在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸铵溶液中不同温度下阻抗谱图

0.005 V, 频率范围 $1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^5 \text{ Hz}$ 。温度从 20、30、50、70 °C 依次升高, 阻抗谱表示碳钢腐蚀为单一时间常数的容抗弧, 高频区碳钢腐蚀受动力学控制, 低频区受扩散控制。随着溶液温度的升高, 容抗弧直径逐渐减小。在溶液温度为 20 °C 时, 容抗弧直径最大, 金属表面转移电荷电阻最大, 表明碳钢在介质中的耐腐蚀性好; 在 70 °C 时阻抗圆弧直径最小, 所对应的电荷传输电阻最小, 碳钢越容易被腐蚀, 即温度越高, 金属越容易被腐蚀。文献^[11,12]认为, 在温度较低时, 氧在水中的溶解度随温度的升高而降低, 这时氧的扩散起主导作用, 而氧的扩散速度随着温度的升高而增大, 因而在金属表面的氧流量增加, 导致金属的腐蚀速率加快。

2.4 Cl⁻浓度对碳钢腐蚀的影响

氯离子作为典型的侵蚀性离子会加速金属的腐蚀。实验中以 Cl⁻ 为代表离子, 考查了在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸铵溶液中加入不同浓度 Cl⁻ 对碳钢腐蚀的影响, 分别加入 0.5、1、2、3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 不同浓度的 KCl, 测定碳钢的极化曲线, 初始电位: -1.0 V; 终止电位: 1.2 V; 扫描速率: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, 见图 5。

实验发现, 随着溶液中 Cl⁻ 浓度增大, 碳钢的钝化区域明显缩小, 从表 1 可以看出钝化区域从 1.22 V 减少到 0.09 V。表明溶液中大量的氯离子对钝化膜具有破坏作用, 且氯离子浓度越高, 过钝化电流增大, 活化作用更突出。

2.5 缓蚀剂硫脲对碳钢腐蚀的影响

工业上一般会采用在腐蚀体系中添加缓蚀剂的方式控制碳钢腐蚀。图 6 是碳钢在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸铵溶液中加入不同浓度缓蚀剂硫脲的交流阻抗图谱。从图 6 中可看出, 阻抗图出现一个时间常数, 曲线近似呈半圆形, 图谱中半圆的直径大小表明碳钢溶解时电化学反应电阻的大小, 直径越大, 则

电阻值越大,说明缓蚀剂的缓蚀效果越好。加入硫脲浓度依次增大,阻抗半圆直径增大,电阻值越大,说明对碳钢腐蚀起到的缓蚀作用越大。添加硫脲后,缓蚀剂的作用方式为几何覆盖效应^[13],由于缓蚀剂覆盖到碳钢表面成膜,改变了金属表面的物理状态,使电极/溶液界面层的厚度增加,因此金属的耐蚀性能提高。

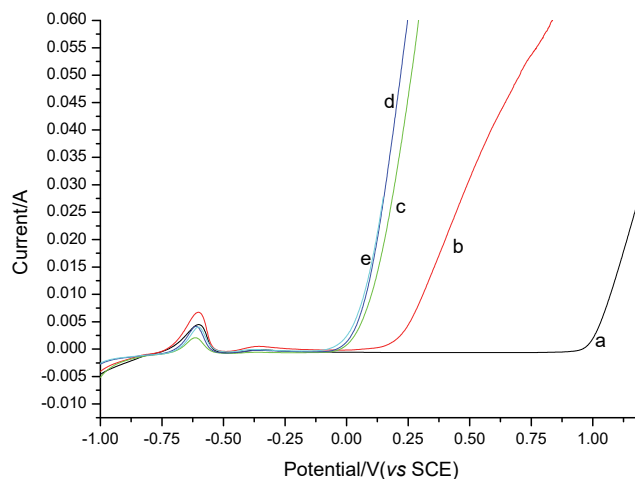


图5 碳钢在不同浓度 KCl + 1 mol·L⁻¹ 碳酸铵溶液中的线性伏安图

$c_{\text{KCl}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$: (a) 0; (b) 0.5; (c) 1; (d) 2; (e) 3

表1 碳钢在 1 mol·L⁻¹ 碳酸铵溶液中添加不同浓度的 KCl 的钝化区域

$c_{\text{KCl}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	钝化区域/V	$\Delta V/V$
0	-0.28-0.94	1.22
0.5	-0.19-0.14	0.33
1	-0.21-0.06	0.27
2	-0.25-0.12	0.13
3	-0.23-0.14	0.09

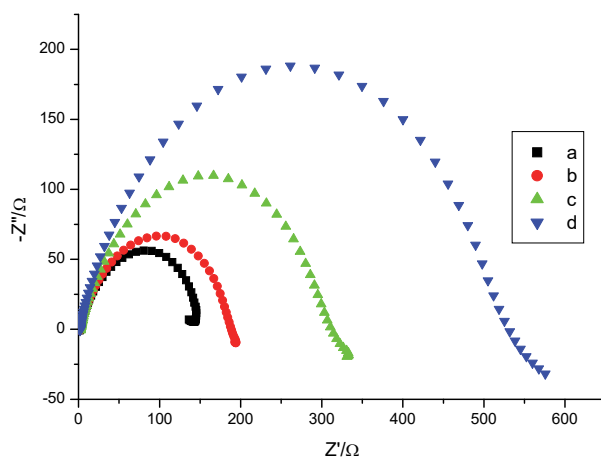


图6 碳钢在不同浓度硫脲+ 1 mol·L⁻¹ 碳酸铵溶液中的阻抗图

$c_{\text{硫脲}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$: (a) 0; (b) 0.01; (c) 0.02; (d) 0.1

3. 实验运行建议

(1) 本论文用线性伏安法表明碳钢在碳酸铵溶液中阳极过程依次为溶解、钝化、过钝化溶解；溶解初期在电极界面的传质为线性扩散控制；随着溶液温度的升高，阻抗谱表明碳钢腐蚀为单一时间常数的容抗弧，容抗弧半径逐渐减小，电阻变小，碳钢的腐蚀速度增大。

(2) Cl⁻浓度越大，钝化区域变小，碳钢更容易腐蚀；加入硫脲缓蚀剂，碳钢容抗弧直径增大，电阻变大，有利于保护碳钢。

(3) 结合化学专业大三下学期的学习特点，该实验属于物理化学实验中的一个综合实验，合计 8 个学时，可分两周时间完成，学生可以单人独立完成。实验开始前，学生进行文献调研，提出建议和想法，完成预习报告。

(4) 在老师指导下熟悉电化学工作站仪器操作，学会设置软件各种参数。

(5) 在实验过程中讨论温度对腐蚀影响条件时，溶液温度不宜过高，以免烫伤。

4 结语

本论文采用了不同电化学方法讨论了金属腐蚀的影响，让学生更直观的了解不同环境对金属腐蚀的影响，结合实验教学目的，在已有实验条件的基础上，完善了实验内容，丰富了知识点，使学生对腐蚀电化学有整体的认识，拓展思路，助力提高学生的综合实验设计能力，进一步促进学生科研探究能力的培养。

参 考 文 献

- [1] 谷宁. 河北省科学院学报, **2001**, 18 (2), 99.
- [2] 赵景茂, 左禹. 电化学, **2005**, 11 (1), 27.
- [3] 朱元良, 郭兴蓬. 中国腐蚀与防护学报, **2008**, 28 (5), 271.
- [4] 邹妍, 王佳, 郑莹莹. 腐蚀科学与防护技术, **2010**, 22 (4), 278.
- [5] 孟新静, 金志浩, 葛红花. 腐蚀与防护, **2014**, 35 (9), 866.
- [6] 陈步荣, 马骏, 鲍春生, 朱一帆. 腐蚀科学与防护技术, **2003**, 15 (6), 331.
- [7] 黄文恒, 王萍. 工具技术, **2016**, 50 (11), 80.
- [8] 赵雪会, 田伟, 白真权, 魏斌. 腐蚀与防护, **2009**, 30 (7), 484.
- [9] 赵景茂, 左禹. 中国腐蚀与防护学报, **2004**, 24 (3), 174.
- [10] 马骏, 刘栓, 赵海超, 陈斌, 周开河. 腐蚀与防护, **2017**, 38 (1), 30.
- [11] 周志辉. 华北电力技术, **2004**, No. 4, 22.
- [12] 巩豪. 新疆有色金属, **2012**, No. 3, 76.
- [13] 张恒, 陈学群, 邓淑珍. 腐蚀与防护, **2006**, 27 (7), 349.