

# 磷脱氧铜和不锈钢在醋酸介质中 腐蚀行为的电化学研究<sup>①</sup>

胡荣宗 林昌建 谭建光

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

孙占梅 吴雪芹 王 魁

(上海石化股份公司机械研究所, 上海 200540)

**摘要** 应用交流阻抗和极化曲线法研究磷脱氧铜和SW-206 不锈钢在醋酸介质中腐蚀行为及过程的控制特征, 比较介质温度、浓度及溶解氧对这两种金属在醋酸中腐蚀行为的影响, 分析其原因所在, 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, 交流阻抗, 极化曲线, 铜, 不锈钢, 醋酸介质

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, 早期常选用铜作为醋酸设备用材, 如聚乙烯醇装置的醋酸精馏塔选用磷脱氧铜, 但存在如下缺点: 1) 当醋酸中含有氧时, 耐蚀性差, 必须施行严格的厌氧措施, 避免空气进入设备; 2) 铜的加工性能较差, 焊接工艺要求苛刻; 3) 现场修复困难, 设备暴露空气, 可引起腐蚀加剧。因此, 寻找在醋酸介质中比铜耐蚀性更高, 综合性能更好的金属材料, 已成为石油化纤工业迫切的课题。

不锈钢以其良好的钝化性能常作为优先考虑选择的替换材料, 分析两种金属在醋酸介质中腐蚀行为及控制因素, 比较醋酸浓度、温度、溶解氧等因素对两种金属在醋酸中腐蚀行为的影响, 分析其原因所在是正确选材的基本依据, 具有重要的实际意义。然而, 目前有关的研究工作还少见报道, 本文应用交流阻抗和极化曲线等方法对上述问题进行研究。

## 1 实验部分

试验材料为磷脱氧铜, 00Cr20Ni18Mo6CuN (SW-206) 不锈钢 (由上海石化总厂机械研究所提供)。将磷脱氧铜、SW-206 不锈钢, 机械加工成表面积为  $1\text{ cm}^2$  的正方形电极, 四周抛光, 并接好引线再用热塑型PVC压制工作电极。电极表面依次经01#-05#金相砂纸抛光, 用无水乙醇去脂, 二次蒸馏水冲洗, 干燥后备用。每次实验前均重新抛光, 蒸馏水冲洗, 滤纸吸干水份。试验溶液采用A.R级冰醋酸, A.R级氯化钠和二次蒸馏水配制, 含  $50 \times 10^{-6}$  氯离子。电解池采用三电极系统, 辅助电极为铂电极, 参比电极为Ag-AgCl电极, 电解池放置在TC-15套式恒温器中以调节控制实验温度。采用单程扫描伏安法测量阳极极化曲线 (扫描范围:  $-0.7 \sim +1.5$

① 本文1996-03-11收到, 1996-04-29收到修改稿

V, 扫描速度: 10 mV/s), 应用 EG&G PARC M378 交流阻抗测量系统测量交流阻抗(频率范围: 0.04~10<sup>5</sup> Hz, ac 幅值: 10 mV)。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 磷脱氧铜、SW-206 不锈钢

#### 在醋酸介质中的钝化行为

图1 是铜、SW-206 不锈钢在 110℃ 高温的醋酸介质中阳极极化曲线。如图1(a)所示, 在几乎不含水的 98% 醋酸介质中, 两种金属均不发生钝化, 这与已有的研究结果一致<sup>[1]</sup>。在含有少量水的 80% 醋酸中(图1(b)), 铜依然不出现钝化现象, 而 SW-206 不锈钢却表现出良好的钝化特性。研究 SW-206 不锈钢在醋酸中发生钝化的原因, 发现在含氧和除氧的 80% 醋酸中, SW-206 不锈钢均能出现相似的钝化特征, 说明醋酸介质中的水份是保证 SW-206 不锈钢钝化的主要原因。不锈钢具有很强的钝化倾向性, 微量氧即能进入钝态, 表面水的化学吸附及表面水合氧化膜形成则是不锈钢能够保持稳定钝性的基本要素<sup>[2,4]</sup>, 铜在醋酸介质中基本不发生钝化, 因此, 在醋酸介质中 SW-206 不锈钢与磷脱氧铜的钝化行为的差异是前者较后者耐腐蚀的原因之一。

### 2.2 磷脱氧铜和 SW-206 不锈钢在醋酸介质中腐蚀过程控制因素分析

图2 是磷脱氧铜和 SW-206 不锈钢在 110℃、60% 醋酸介质中交流阻抗的 Bode 图。如图所示, 在腐蚀过程中铜的溶液电阻大于法拉第阻抗, SW-206 不锈钢的溶液电阻远小于法拉第阻抗, 说明两种金属在相同的醋酸介质中的腐蚀过程控制因素明显不同, 交

流阻抗图中铜的法拉第阻抗小, 说明铜在醋酸介质中腐蚀过程的电化学阻力较小, 腐蚀过程受介质电导的影响较大。SW-206 不锈钢的法拉第阻抗远大于溶液电阻, 说明腐蚀过程电化学阻

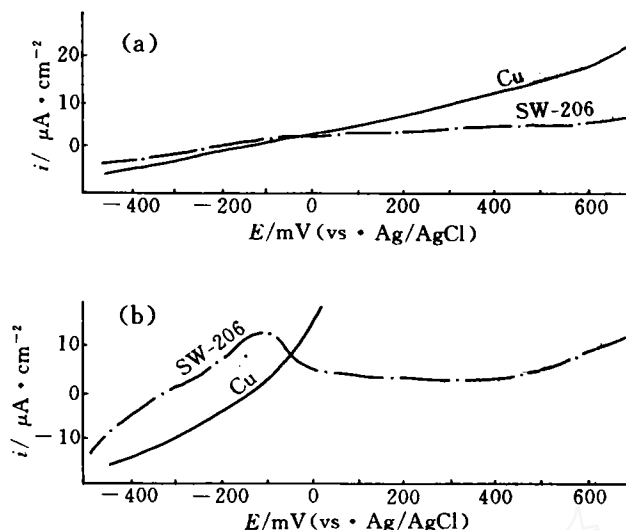


图1 磷脱氧铜和 SW-206 不锈钢在 110℃ 的醋酸溶液中钝化行为的差异

(a) 醋酸浓度 98%, (b) 醋酸浓度 80%

Fig. 1 The difference of passive behavior between coalesced copper and SW-206 stainless steel in acetic-acid solution

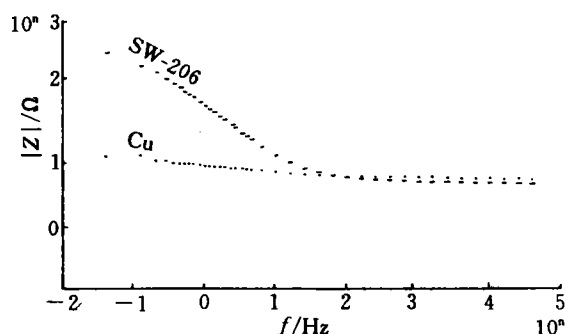


图2 磷脱氧铜和 SW-206 不锈钢在 110℃、60% 醋酸溶液交流阻抗的 Bode 图

Fig. 2 The difference of Bode impedance between coalesced copper and SW-206 stainless steel in acetic-acid solution

力是控制因素,介质电阻的变化,对腐蚀速度的影响不大,上述观点可从醋酸的浓度、温度对铜、SW-206 不锈钢腐蚀行为影响的不同得到证实.

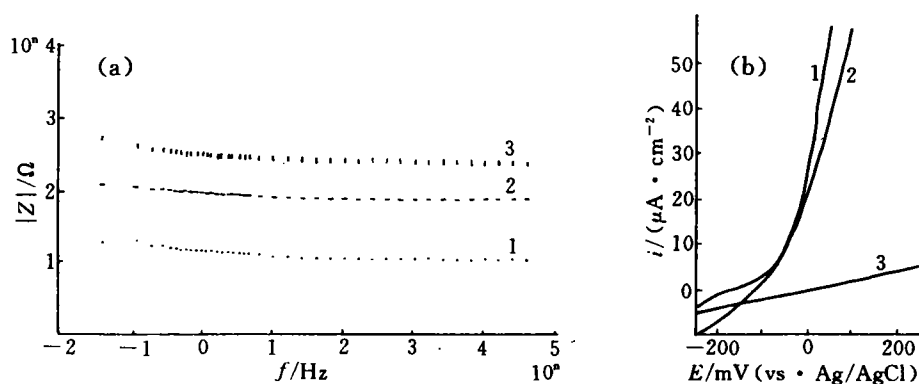


图3 磷脱氧铜在80℃不同浓度醋酸中的Bode图和阳极极化曲线

a: 交流阻抗Bode图, 醋酸浓度1~60%, 2~80%, 3~98%

b: 阳极极化曲线, 醋酸浓度1~60%, 2~80%, 3~98%

Fig. 3 The variation of Bode impedance and polarization curve of deoxygenated copper with different acetic-acid concentration

### 2.3 醋酸浓度对磷脱氧铜、SW-206 不锈钢腐蚀行为的影响

醋酸是弱电解质, 浓度(含水量)的变化可强烈地影响介质电阻. 图3为铜在110℃不同浓度的醋酸介质中Bode图和对应的阳极极化曲线. 如图3(a)所示, 随着醋酸浓度的下降, Bode图中的溶液电阻急剧下降, 法拉第阻抗变化不大. 据上文分析, 铜在醋酸介质中的腐蚀受介质电阻影响较大, 由此介质电阻的下降导致腐蚀过程总阻抗的下降, 使得铜在醋酸介质中的腐蚀速度随着醋酸浓度的下降而加剧. 这与图3(b)所示的铜在醋酸中阳极极化率( $\Delta E/\Delta i$ )随浓度下降而减小是一致的. 在相同介质浓度条件下, SW-206 不锈钢交流阻抗的Bode图和阳极极化曲线如图4所示, 尽管醋酸浓度的下降同样引起Bode图中的溶液电阻下降, 但SW-206 不锈钢在醋酸介质中法拉第阻抗远大于溶液电阻, 其腐蚀过程基本受电化

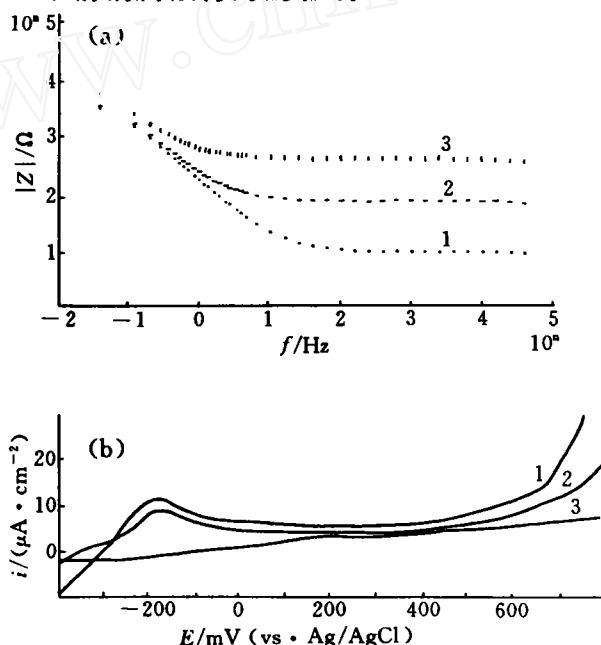


图4 SW-206 不锈钢在80℃不同浓度醋酸中的Bode图和阳极极化曲线

a: 交流阻抗Bode图, 醋酸浓度1~60%, 2~80%, 3~98%

b: 阳极极化曲线, 醋酸浓度1~60%, 2~80%, 3~98%

Fig. 4 The variation of Bode impedance and polarization curve of SW-206 stainless with different acetic-acid concentration

学阻力所控制,这主要是不锈钢表面覆盖有稳定的钝化膜,强烈地抑制了阳极溶解过程.溶液电阻的下降,没有引起总阻抗明显的变化.因此,醋酸浓度的变化对SW-206 不锈钢的腐蚀行为影响不大,这与图4所示的SW-206 不锈钢的阳极极化曲线受醋酸浓度影响不大的事实是相符合的.

## 2.4 温度对磷脱氧铜、SW-206 不锈钢在醋酸介质中腐蚀行为的影响

醋酸介质是离子导体,温度升高,醋酸溶液的电导提高、电阻下降.可见温度也是影响腐蚀速度的一个重要参数.即如图5(b)阳极极化曲线所示,在不同温度的60%醋酸中,随着温度升

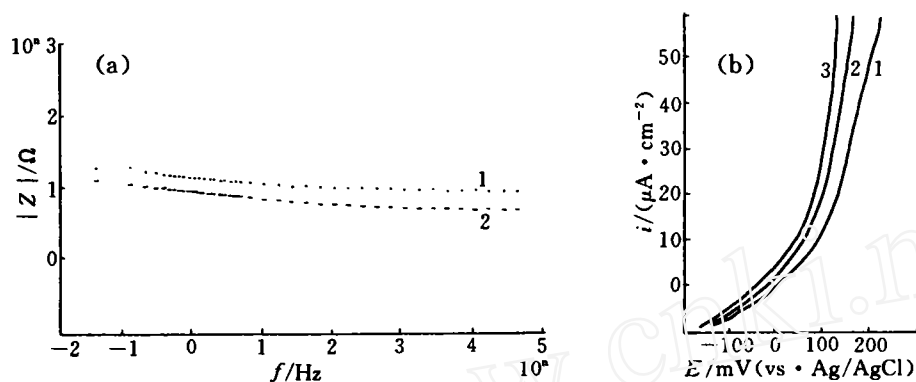


图5 磷脱氧铜在不同温度的60%醋酸溶液中的Bode图和阳极极化曲线

a: 交流阻抗Bode图,1~80℃,2~110℃;

b: 阳极极化曲线,1~50℃,2~80℃,3~110℃

Fig. 5 The variation of Bode impedance and polarization curve of coalesced copper with different temperature in acetic-acid solution

高阳极极化率( $\Delta E/\Delta i$ )下降,铜腐蚀加剧.又从图6(b)的极化曲线也可看出,在不同温度的60%的醋酸介质中,SW-206 不锈钢随着温度升高钝化区减小,维钝电流增大,不锈钢的钝化膜稳定性相对下降,耐蚀性能减弱.温度升高同样导致铜和SW-206 不锈钢在醋酸介质中的耐蚀性能下降,但引起的原因却不尽相同.根据图5(a)铜在不同温度的60%醋酸中的交流阻抗Bode图,发现温度升高,法拉第阻抗变化不大,但溶液电阻下降.显然醋酸溶液的介质电阻对铜的腐蚀过程起关键作用,温度升高,介质电阻下降是铜在醋酸介质中腐蚀加剧的一个重要原因.但SW-206 不锈钢在不同温度的60%醋酸中的交流阻抗Bode图(图6(a))表明温度升高不仅导致溶液电阻下降,也导致法拉第阻抗下降. SW-206 不锈钢在醋酸介质中的法拉第阻抗远大于溶液电阻,温度升高引起的溶液电阻下降对SW-206 不锈钢的腐蚀行为影响不大.由此可见,温度升高引起的法拉第阻抗下降是SW-206 不锈钢在醋酸介质中耐蚀性能随温度升高而减弱的主要原因.

虽然磷脱氧铜和SW-206 不锈钢在醋酸溶液中的耐蚀性均随温度升高而减弱,比较图5和图6可以看出,在110℃高温醋酸介质中SW-206 不锈钢仍然具有良好的钝化性能,而铜却处于活性溶解状态;SW-206 不锈钢在110℃醋酸中的总阻抗也远比铜高,说明在高温醋酸溶液中

SW-206 不锈钢的耐蚀性能仍明显优于磷脱氧铜. 综合比较图5和图3, 图6和图4又可看出对于磷脱氧铜在醋酸中腐蚀行为, 浓度的影响大于温度的影响. 而对SW-206 不锈钢在醋酸中的腐蚀行为, 温度的影响则大于浓度的影响.

## 2.5 醋酸溶液中的氧化剂对磷脱氧铜和SW-206 不锈钢腐蚀行为的影响

醋酸溶液中可导致金属腐蚀的氧化剂主要是溶解氧和电离的氢离子, 在弱电解质的醋酸溶液中氢离子浓度较低, 铜在醋酸介质的电极电位高于氢的电极电位, 由此铜在醋酸中不会发生析氢腐蚀. 在电序表中氧的标准电极电位却远高于铜的标准电极电位, 醋酸中的溶解氧的含量对铜的腐蚀行为有较大的影响. 铜在

110℃含氧和通氮除氧的80%醋酸介质中的阳极极化曲线, 表明在不除氧的醋酸溶液中铜的阳极极化曲线有着较低的阳极极化率. SW-206 不锈钢在醋酸中可能发生析氢腐蚀, 但醋酸是弱酸, 按  $E_{H^+/H_2} = -0.59\text{pH}$ , 可以推算在60%醋酸介质中氢的电极电位约为  $-0.17\text{ V}$ , 腐蚀电池的电动势较小, 所以在醋酸介质中SW-206 不锈钢发生的析氢腐蚀是很微弱的, 虽然氧的标准电位较高, 但SW-206 不锈钢在含少量水的醋酸介质中就具有良好的钝化性能, 钝性金属耗氧腐蚀的腐蚀电位一般落在钝化区<sup>[3]</sup>, 在110℃含氧和通氮除氧的80%醋酸溶液中SW-206 不锈钢的阳极极化曲线基本相同, 甚至在不除氧的80%醋酸介质中比在通氮除氧的80%醋酸中表现出更好的钝化性能, 表明醋酸中微量溶解氧的存在有利于不锈钢钝化膜的稳定性.

## 3 结 论

1) 在几乎无水的醋酸介质中, 磷脱氧铜和SW-206 不锈钢均不发生钝化, 当醋酸溶液中含有少量的水, SW-206 不锈钢即呈现良好钝性, 而磷脱氧铜仍处于活性溶解状态.

2) 醋酸溶液的浓度、温度等因素对于磷脱氧铜的腐蚀行为有较大的影响, 随着醋酸溶液浓度的下降和温度的提高, 磷脱氧铜的腐蚀速率增大, 而这些因素对于SW-206 不锈钢的腐蚀行为则影响甚少.

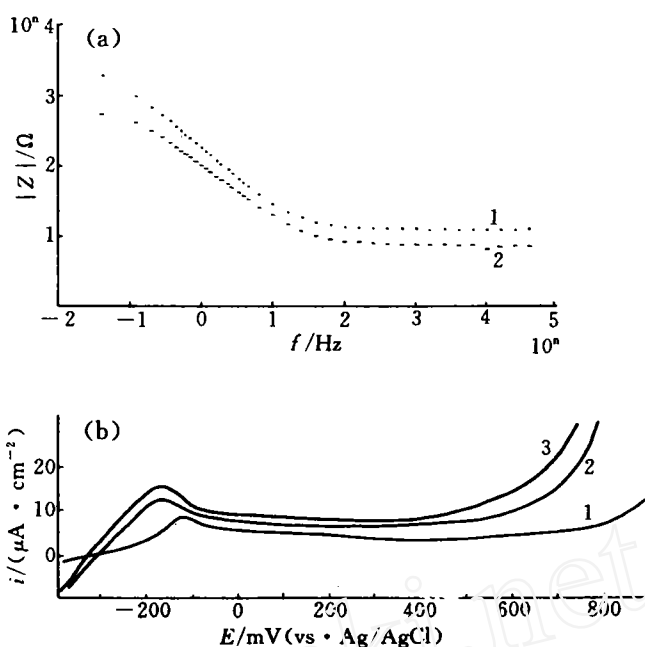


图6 SW-206 不锈钢在不同温度的50%醋酸溶液中的Bode图和阳极极化曲线

a: 交流阻抗Bode图, 1~80℃, 2~110℃;

b: 阳极极化曲线, 1~50℃, 2~80℃, 3~110℃

Fig. 6 The variation of Bode impedance and polarization curve of SW-206 stainless steel with different temperature in acetic-acid solution

3) 醋酸介质中溶解氧是导致磷脱氧铜腐蚀破坏的最重要氧化剂,促使磷脱氧铜的快速溶解腐蚀,而介质中溶解氧对于稳定SW-206 不锈钢表面钝态则是有利的。

感谢国家自然科学基金委员会及上海石化股份有限公司对本项目的资助。

## Electrochemical Study of the Corrosion Behavior of Coalesced Copper and SW-206 Stainless Steel in the Acetic-Acid Solution

Hu Rongzong      Lin Changjian      Tan Jianguang

(Department of Chemistry Xiamen University, Xiamen 361005)

Sun Zhanmei      Wu Xueqin      Wang Biao

(Mechanics Institute, Shanghai Petrochemistry Corporation, Shanghai 200540)

**Abstract** In order to provide a theoretic and experimental consideration for the material selection and anti-corrosion in the petrochemical industries the corrosion behavior of coalesced copper and sw-206 stainless steel in the acetic acid solution was studied by electrochemical impedance spectroscopy and polarization techniques. The effects of the temperature, acetic acid concentration and solubilized oxygen in the acetic acid solution on the corrosion process of this two metals were analyzed. It was found that these effects obviously accelerate corrosion process for the coalesced copper, but no apparent influence for the sw-206 stainless steel. In the acetic acid solution, containing water and oxygen were beneficial for stabilizing the passivation state of sw-206 stainless steel, and however were detrimental for the corrosion resistance of coalesced copper.

**Key words** Corrosion, a. c. impedance, Polarization, Copper, Stainless steel, Acetic acid

## References

- 1 Mansfeld F J. Passivity and pitting corrosion of Al, Ni, Ti and stainless steel in  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . *J. Electrochem. Soc.*, 1973, 120: 188
- 2 吕顺丰. 不锈钢在醋酸介质中腐蚀行为的电化学研究(硕士论文), 厦门: 厦门大学, 1986
- 3 蒋金勋编. 金属腐蚀学, 北京: 国防工业出版社, 1986: 83
- 4 O'Gray W E. Mossbauer study of the passive oxide film on iron. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, 127: 555