

腐蚀与防护

铝酸钠溶液中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度对 12Cr1MoV 钢 腐蚀行为的影响

苑京久^{1,2}, 陈朝轶^{1,2}, 李军旗^{1,2}, 权变利^{1,2}, 付慧^{1,2}, 盖家萱^{1,2}

(1. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025;
2. 贵州省冶金工程与过程节能重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: **目的** 通过模拟氧化铝生产过程中的母液蒸发条件, 研究在含 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的铝酸钠溶液中 12Cr1MoV 钢的腐蚀行为, 探讨 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度对腐蚀的影响。 **方法** 在高压反应釜中对 12Cr1MoV 钢进行浸泡腐蚀, 考察钢的腐蚀速率、腐蚀产物形貌、元素分布及物相组成。结合交流阻抗和极化曲线测试, 分析 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度对 12Cr1MoV 钢的腐蚀影响。 **结果** 12Cr1MoV 钢的腐蚀速率随着铝酸钠溶液中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度的增加而加快, 质量浓度由 1 g/L 增加至 5 g/L 时, 腐蚀速率由 0.78 g/(m²·d) 增加至 1.67 g/(m²·d)。腐蚀产物主要由 Fe、O 及少量的 Al 和 S 元素组成。当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的质量浓度小于 4 g/L 时, 腐蚀产物主要为 Fe_2O_3 、FeO 和 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{OOH}$ ($x \leq 0.19$); 当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的质量浓度大于 4 g/L 时, 产物主要为 Fe_3O_4 及少量的 Al_2O_3 。 R_f 和 R_{ct} 随 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度的升高而先增大后降低, 4 g/L 时达到最大值, 分别为 1284 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 816 $\Omega \cdot \text{cm}^2$; 5 g/L 时, R_f 和 R_{ct} 分别降到 963 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 434 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。腐蚀电流密度随 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度的升高而逐渐增大, 由 1 g/L 增加到 5 g/L 时, 腐蚀电流密度由 25.25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 增加至 238.28 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 并达到最大。极化曲线测量与高温浸泡获得的腐蚀速率规律一致。 **结论** 铝酸钠溶液中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度对 12Cr1MoV 钢的腐蚀速率产生重要影响, 浓度的增大会加快钢的腐蚀速率。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的质量浓度为 4 g/L 时, 钢表面生成的 Fe_3O_4 层对钢基体的保护作用最好。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度越大, 12Cr1MoV 钢的腐蚀电流密度越大。

关键词: 铝酸钠溶液; 12Cr1MoV 钢; 腐蚀行为; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)03-0301-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.03.032

Effect of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ Concentration in Sodium Aluminate Solution on Corrosion Behavior of 12Cr1MoV Steel

YUAN Jing-jiu^{1,2}, CHEN Chao-yi^{1,2}, LI Jun-qi^{1,2}, QUAN Bian-li^{1,2}, FU Hui^{1,2}, GAI Jian-xuan^{1,2}

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Process Energy Saving of Guizhou Province, Guiyang 550025, China)

收稿日期: 2020-06-01; 修订日期: 2020-07-08

Received: 2020-06-01; Revised: 2020-07-08

基金项目: 国家自然科学基金 (U1812402, 51664005, 51774102, 52074096); 黔科合平台人才计划 ([2017]) 5626, [2017]5778); 贵州省教育厅项目 (黔教合 KY[2015]334, 黔教合 YJSCXJH[2019]002)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (U1812402, 51664005, 51774102, 52074096), Guizhou Province Science Direction Contract Platform Talent Project ([2017] 5626 and [2017]5788), Project of Guizhou Education Department (KY[2015]334, YJSCXJH [2019]002)

作者简介: 苑京久 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属腐蚀。

Biography: YUAN Jing-jiu (1995—), Male, Master, Research focus: corrosion behavior of metals.

通讯作者: 陈朝轶 (1977—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为资源利用及材料腐蚀研究。邮箱: ccy197715@126.com

Corresponding author: CHEN Chao-yi (1977—), Male, Doctor, Professor, Research focus: resource utilization and material corrosion study. E-mail: ccy197715@126.com

引文格式: 苑京久, 陈朝轶, 李军旗, 等. 铝酸钠溶液中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度对 12Cr1MoV 钢腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 301-307.
YUAN Jing-jiu, CHEN Chao-yi, LI Jun-qi, et al. Effect of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ concentration in sodium aluminate solution on corrosion behavior of 12Cr1MoV steel[J]. Surface technology, 2021, 50(3): 301-307.

ABSTRACT: The purpose of the research is to study the corrosion behavior of 12Cr1MoV steel in sodium aluminate solution containing $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ and explore the effect of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ on corrosion behavior under simulated evaporation conditions of mother liquor in producing alumina oxide. By carrying out the immersion corrosion to the 12Cr1MoV steel in the high-pressure reaction kettle, the corrosion rate of the steel, the morphology of the corrosion products, distribution of elements, and phase composition are obtained. In order to study the effect of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ concentration on the corrosion behavior of 12Cr1MoV steel, a polarization curve and AC impedance test are used. The increased in $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ concentration has accelerated the corrosion rate of 12Cr1MoV steel gradually. The concentration increases from 1 g/L to 5 g/L, and the corrosion rate increases from 0.78 g/(m²·d) to 1.67 g/(m²·d). Corrosion products are mainly composed of Fe and O elements and a small amount of Al and S elements. When the concentration is less than 4 g/L, Fe_2O_3 , FeO and $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{OOH}$ ($x \leq 0.19$) are the main corrosion products; and when the concentration is more than 4 g/L, Fe_3O_4 and a small amount of Al_2O_3 are found. With the increasing concentration of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, R_f and R_{ct} increase first and then decrease, and reaches the maximum value at 4 g/L, which are 1284 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ and 816 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, respectively. At 5 g/L, R_f and R_{ct} drop to 963 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ and 434 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, respectively. When the concentration of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ increases from 1 g/L to 5 g/L, the corrosion current density increases from 25.25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ to 238.28 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (maximum). The corrosion rate law obtained from the polarization curve test is consistent with the high temperature immersion law. The concentration of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ in sodium aluminate solution has a profound effect on the corrosion rate of 12Cr1MoV steel. Increasing the concentration of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ in the solution can accelerate the corrosion rate of 12Cr1MoV steel. When it is greater than 4 g/L, the Fe_3O_4 layer formed on the 12Cr1MoV steel surface protects the steel. Increasing the concentration will increase the J_{corr} of 12Cr1MoV steel.

KEY WORDS: sodium aluminate solution; 12Cr1MoV steel; corrosion behavior; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

氧化铝工业中,高硫铝土矿拜耳法生产氧化铝时,以黄铁矿(FeS_2)的形式存在于矿石中的硫主要以 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等形态进入铝酸钠溶液中^[1-4]。随着硫的积累,严重腐蚀用于母液蒸发加热的套管换热器设备(工作温度约为 65~130 ℃)^[5-6]。现有的选矿脱硫、焙烧脱硫、过程湿法脱硫等脱硫方法^[7-9],虽然能脱除高硫铝土矿中的大部分硫,但随着铝酸钠溶液循环次数的增加,硫的浓度会继续增大,硫对钢材的腐蚀问题依然存在。

目前,针对铝酸钠溶液中 S^{2-} 对氧化铝生产设备材质的腐蚀行为,谢巧玲等人^[10-12]与笔者所在课题组^[5,13-16]开展了较多的研究,认为:在含 S^{2-} 的铝酸钠溶液中,钢的腐蚀机理类似于活性溶解; S^{2-} 会破坏铝酸钠溶液中钢表面的铁的氧化层,随着浓度的增大,破坏越严重;极化曲线表明,钢表面稳定性较差的硫化物会转化为稳定性较高的氧化物,导致电极表面进一步钝化; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与 S^{2-} 同时存在时,对钢造成协同腐蚀,加快腐蚀。目前,缺乏模拟氧化铝生产条件进一步研究 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 对钢的腐蚀行为。同时,关于 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 对套管热交换器材质 12Cr1MoV 钢腐蚀的研究,鲜有报道。因此,开展 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 对 12Cr1MoV 钢的腐蚀行为研究非常必要。本文模拟氧化铝生产过程中母液蒸发条件,采用 SEM-EDS、XRD、XPS、交流阻抗和动电位极化曲线测试等方法,考察 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度对 12Cr1MoV 钢腐蚀行为的影响。

1 实验

1.1 材料与腐蚀介质

12Cr1MoV 钢为实验用钢,其化学成分(以质量

分数计)为: C 0.145%, Cr 0.984%, Mo 0.218%, V 0.180%, Si 0.234%, Mn 0.610%, Fe 余量。将 12Cr1MoV 钢切割成尺寸为 15 mm×10 mm×2 mm 的试样,经 120#—1500# 的 SiC 砂纸逐级打磨,使用金刚石抛光膏(2.5 μm)抛光,用丙醇、酒精和蒸馏水清洗干净,冷风吹干,称量,测尺寸。

配制含 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的铝酸钠溶液为腐蚀介质,其中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度分别为 1、2、3、4、5 g/L,苛碱质量浓度为 255 g/L,氧化铝质量浓度为 130 g/L。文中涉及的浓度均为质量浓度。实验溶液均采用分析纯和蒸馏水配制。

1.2 实验方法

采用高压反应釜将 12Cr1MoV 钢试样在 110 ℃ 浸泡腐蚀 1~5 d,高压反应釜中钢弹内溶液体积为 120 mL。采用 SEM (SUPRA 40, Zeiss) 对浸泡腐蚀后的试样进行表面形貌表征。采用 EDS (Aztec, Oxford Instruments) 进行化学元素分析。采用 XRD (X'pert Pro MPD, PANalytical) 进行物相分析。采用 XPS (K-Alpha+, Thermo Fisher Scientific) 对腐蚀产物元素价态做进一步分析。根据文献[16]中的方法获取腐蚀失重数据,经计算得到腐蚀速率。

交流阻抗和极化曲线测试使用的工作站为 Bio-logic VAP 电化学工作站,该电化学工作站由法国生产。采用三电极系统,饱和甘汞电极作为参比电极,铂电极作为辅助电极。分别在含不同浓度 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的铝酸钠溶液中 95 ℃ 腐蚀 5 d 后的 12Cr1MoV 钢作为工作电极,工作电极由环氧树脂包裹,暴露的工作面积为 1.5 cm²。含不同浓度 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的铝酸钠溶液作为测试溶液。电解池放置于水浴锅中,温度设置为 50 ℃,

开路电位测试 40 min。先进行交流阻抗测试, 设置 100 kHz~10 mHz 的频率区间, 使用 10 mV 的扰动电位。之后, 进行极化曲线测试, 设置 0.5 mV/s 的扫描速率, 设置 -1.5~1 V 的扫描电位区间。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀产物物相分析

在不同 $S_2O_3^{2-}$ 浓度下腐蚀 5 d, 12Cr1MoV 钢表面腐蚀产物的 XRD 图谱如图 1 所示。 $S_2O_3^{2-}$ 质量浓度为 4 g/L 时, 出现 Fe_3O_4 的特征峰。随着浓度的增加, Fe_3O_4 的特征峰峰值增大, 表明 Fe_3O_4 的结晶程度好。结合 SEM-EDS 结果分析, 当 $S_2O_3^{2-}$ 质量浓度为 4、5 g/L 时, 有 Fe_3O_4 生成。

为进一步分析腐蚀产物物相, 采用 XPS 表征腐蚀产物中 Fe、O 和 Al 元素价态。在 $S_2O_3^{2-}$ 质量浓度为 1、3、5 g/L 下腐蚀 5 d 后, 12Cr1MoV 钢的表面腐蚀产物中 Fe2p、O1s 和 Al2p 谱图分析结果如图 2 所示。图 2a 中, Fe2p 谱图中的 3 个组成峰分别为 FeO (708.6±0.3) eV、 Fe_2O_3 (710.1±0.3) eV 和 FeOOH (711.9±0.3) eV^[17-19]。 Fe_3O_4 由 Fe_2O_3 和 FeO 构成,

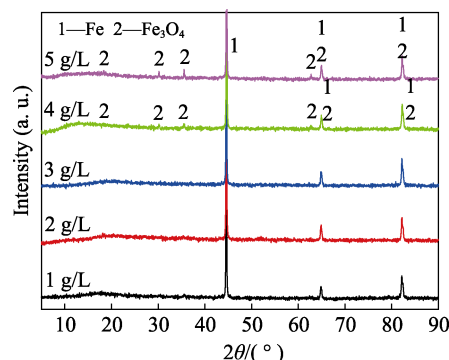


图 1 不同 $S_2O_3^{2-}$ 浓度下腐蚀产物的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of corrosion products at different concentrations of $S_2O_3^{2-}$

根据 XRD 结果认为, $S_2O_3^{2-}$ 质量浓度为 5 g/L 时, 腐蚀产物主要为 Fe_3O_4 。图 2b 谱图中 O1 的 2 个峰分别为 (529.6±0.3)、(531.4±0.3) eV, 分别表示 O^{2-} 和 OH^{-} ^[20-21]。Al2p 谱图由 (74.2±0.2)、75.1 eV 处的峰组成, 这 2 个峰分别表示 $AlOOH$ 和 Al_2O_3 ^[22-23], 如图 2c 所示。结合 XRD 结果, 当 $S_2O_3^{2-}$ 质量浓度为 1、3 g/L 时, 腐蚀产物有 FeOOH、 Fe_2O_3 、FeO 和 $AlOOH$; $S_2O_3^{2-}$ 质量浓度为 5 g/L 时, 腐蚀产物有 Fe_3O_4 、FeOOH 和 Al_2O_3 。

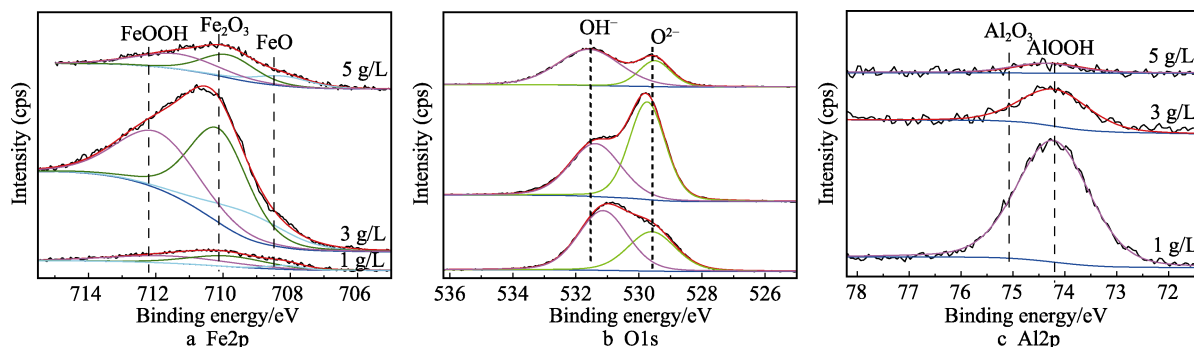


图 2 不同 $S_2O_3^{2-}$ 浓度下腐蚀产物中 Fe2p、O1s、Al2p 的 XPS 谱图
Fig.2 XPS spectra of Fe2p (a), O1s (b), and Al2p (c) in corrosion products at different concentrations of $S_2O_3^{2-}$

2.2 腐蚀速率分析

在不同 $S_2O_3^{2-}$ 浓度下腐蚀 5 d 后, 12Cr1MoV 钢的腐蚀速率如图 3 所示。 $S_2O_3^{2-}$ 的质量浓度为 1 g/L 时,

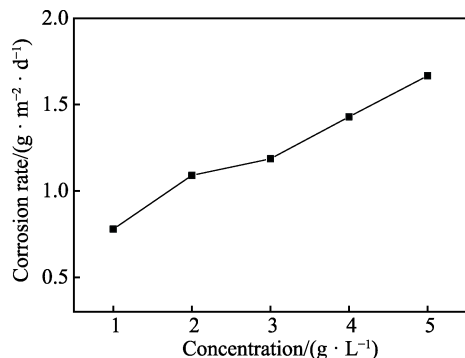


图 3 不同 $S_2O_3^{2-}$ 浓度下 12Cr1MoV 钢的腐蚀速率变化
Fig.3 Change of corrosion rate of 12Cr1MoV steel at different concentrations of $S_2O_3^{2-}$

腐蚀速率为 0.78 g/(m²·d)。随着浓度的增大, 腐蚀速率逐渐加快; $S_2O_3^{2-}$ 的质量浓度为 5 g/L 时, 腐蚀速率达到 1.67 g/(m²·d)。与 S^{2-} 对钢的腐蚀速率相比较^[13], $S_2O_3^{2-}$ 显著加快钢的腐蚀速率, 对钢的腐蚀更严重。结果表明, $S_2O_3^{2-}$ 浓度的增大会加速 12Cr1MoV 钢在溶液中的腐蚀速率; $S_2O_3^{2-}$ 的质量浓度为 5 g/L 时, 腐蚀速率达到最大值。

2.3 SEM-EDS 分析

在不同 $S_2O_3^{2-}$ 浓度下 12Cr1MoV 钢腐蚀 5 d 后的表面形貌如图 4 所示。当 $S_2O_3^{2-}$ 的质量浓度为 1 g/L 时, 大量白色物质附着在钢表面。随着 $S_2O_3^{2-}$ 浓度的增大, 钢表面吸附的白色物逐渐减少。当 $S_2O_3^{2-}$ 的质量浓度为 3 g/L 时, 钢表面的白色吸附物较少。对图 4b 中点 2 所标注的腐蚀产物进行 EDS 元素分析, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 白色物质主要含 Fe、O

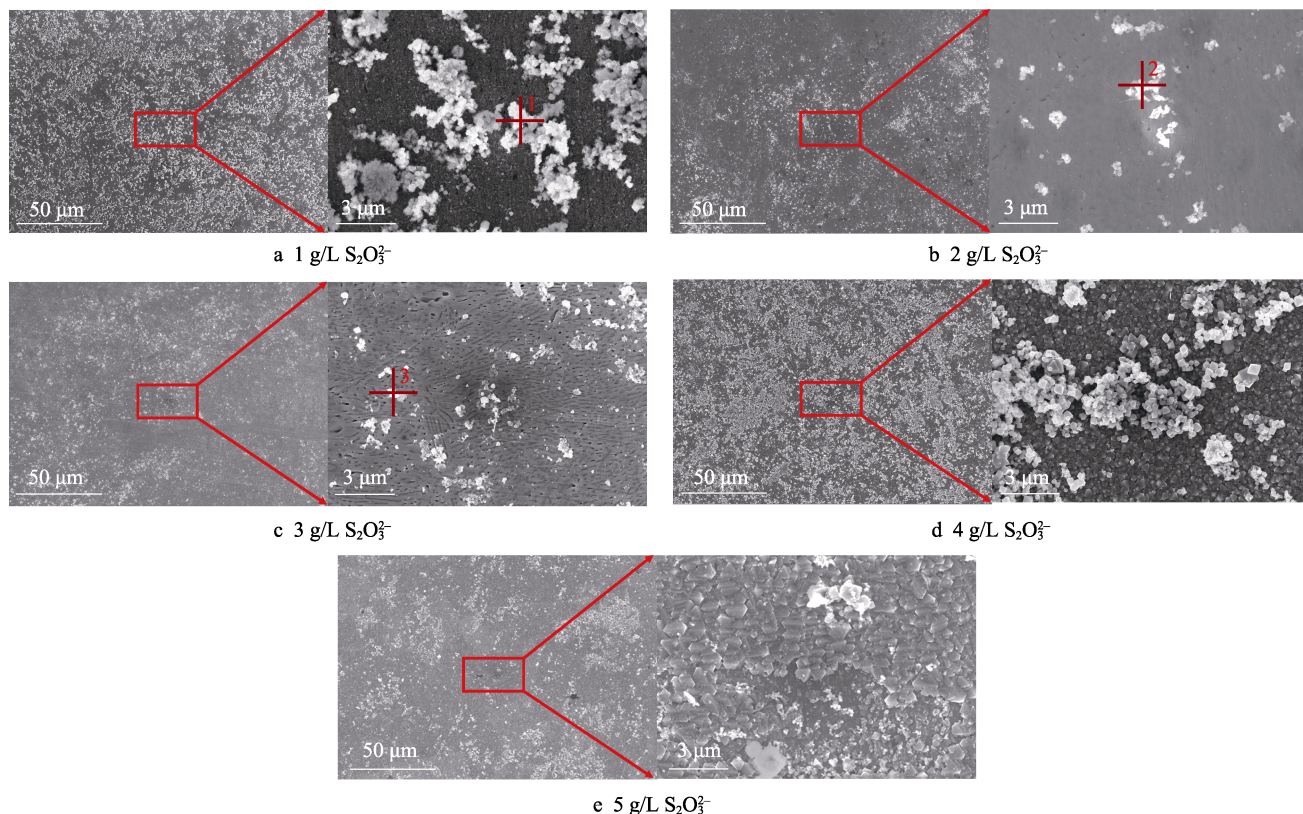
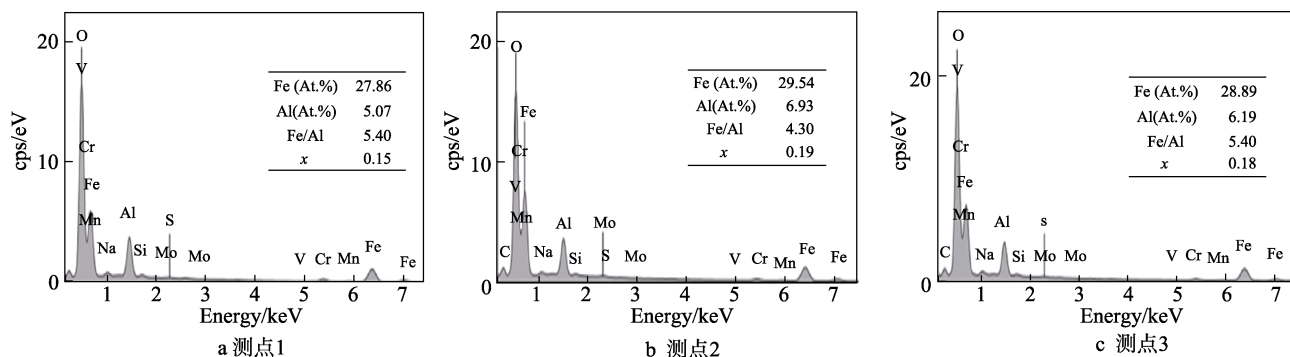
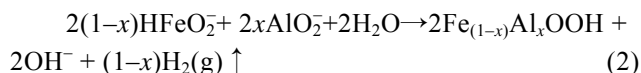
图4 12Cr1MoV 在不同 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度的铝酸钠溶液中腐蚀 5 d 后的表面形貌Fig.4 Surface morphology of 12Cr1MoV steel corroded in sodium aluminate solution with different concentrations of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ for 5 d

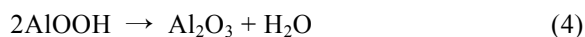
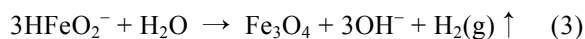
图5 图4中各点的EDS分析

Fig.5 EDS analysis of Fig.4: a) point 1, b) point 2, c) point 3

和 Al 元素, Fe 与 Al 的原子比范围为 0.15~0.19。结合 XRD、XPS 结果和相关文献分析^[7], 白色物质为 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{OOH}$ ($x \leq 0.19$) 化合物, 该物质主要由 FeOOH 和 AlOOH 组成, 反应过程为:



随着 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度的增加, 钢表面生成的化合物 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{OOH}$ 逐渐减少。当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的质量浓度为 4、5 g/L 时, 颗粒状物质出现在钢表面。由 XRD 结果可知, 这些颗粒状物质为 Fe_3O_4 反应如式(3)。 Al_2O_3 的生成与 AlOOH 有关, 如式(4)所示。



有研究^[24-25]发现, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与钢表面发生式(5)反应, 生成 FeS 和 SO_4^{2-} 。由于 FeS 的粘附性差, 容易从钢表面脱落。

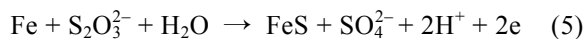


表1为在含不同 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度下腐蚀 5 d 后 12Cr1MoV 钢表面腐蚀产物元素的含量。从表1中可以看出, 腐蚀产物中主要存在大量的 Fe、O 元素及少量的 Al、S 和 Cr 元素。随着 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度的增大, O 元素含量逐渐增多, 5 g/L 时达到最大值。O 元素含量的增多, 是由于铁的氧化物逐渐增多导致的。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的质量浓度为 1、2 g/L 时, 钢表面含有较多的 Al 元素, 随着 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度继续增加, Al 逐渐减少。S 元素含量少, 在 3 g/L

表 1 不同 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度下 12Cr1MoV 钢腐蚀 5 d 后的表面 EDS 分析 (面扫描)

Tab.1 Surface EDS analysis (mapping) of 12Cr1MoV steel corroded in different concentrations of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ solution for 5 d

wt. %

Concentration of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ / (g·L ⁻¹)	O	Na	Al	S	Cr	Mn	Fe
1	12.52	0.38	5.83	0.17	1.59	0.17	79.34
2	14.28	0.55	1.69	0.16	2.52	0.48	80.32
3	16.09	0.15	1.10	0	0.69	0.33	81.64
4	20.43	0.27	1.60	0.18	2.09	0.58	74.85
5	26.80	0.25	1.57	0.72	0.83	0.62	69.21

时没有被检测到,这是由于生成的 FeS 脱落所致。有研究^[13]表明,在含硫的铝酸钠溶液中,钢表面腐蚀产物中 Cr 元素主要以 FeCr_2O_4 的形式存在, FeCr_2O_4 会提高钢的耐蚀性。结果表明,当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度小于 4 g/L 时,腐蚀产物主要有 Fe_2O_3 、FeO 和 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{OOH}$; 当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度为 4、5 g/L 时,钢腐蚀严重,腐蚀产物主要是 Fe_3O_4 ,同时存在少量的 Al_2O_3 。

2.4 交流阻抗分析

图 6 为不同浓度 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 下 12Cr1MoV 钢测得的交流阻抗图谱。从图 6 中的 Nyquist 图可知,随着 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度的增加,容抗弧半径逐渐增大,4 g/L 时容抗弧半径最大,此时钢最耐蚀,这可能与 Fe_3O_4 层的生成有关。根据图 6,需要考虑 2 个时间常数(状态变量),分别反映电极表面的性质和电极表面电荷的转移。

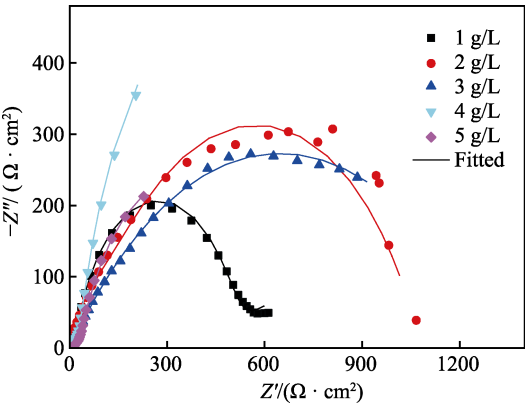


图 6 12Cr1MoV 钢在含不同浓度 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的铝酸钠溶液中腐蚀 5 d 后测得的交流阻抗图谱

Fig.6 Measured EIS spectrum of 12Cr1MoV steel after being corroded in sodium aluminate solution containing with different concentrations of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ for 5 d

拟合分析使用的等效电路图如图 7 所示,得到的结果如表 2 所示。等效电路图中, R_s 是含硫铝酸钠溶液的电阻, R_f 是 12Cr1MoV 钢表面腐蚀产物层的电阻, Q_f 表示 12Cr1MoV 钢表面腐蚀产物层电容, R_{ct} 表示电荷转移电阻, Q_{ct} 表示双电容层电容。随着 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度逐渐提高, R_f 和 R_{ct} 数值逐渐增大,钢的耐蚀性

逐渐增强。当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度为 4 g/L 时,钢表面的产物层电阻和电荷转移电阻达到最大值,此时钢的耐腐蚀性较好;当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度为 5 g/L 时,由于腐蚀产物层脱落, R_f 和 R_{ct} 的数值减小。

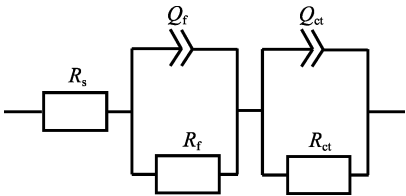


图 7 Nyquist 等效电路图

Fig.7 Nyquist equivalent circuit diagram

表 2 12Cr1MoV 钢在含不同浓度的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 铝酸钠溶液中腐蚀 5 d 后测得的阻抗参数

Tab.2 Measured impedance parameters of 12Cr1MoV steel after being corroded in sodium aluminate solution with different concentrations of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ for 5 d

Concentration of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ / (g·L ⁻¹)	$R_f / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
1	556	39
2	886	194
3	990	387
4	1284	816
5	963	434

2.5 极化曲线分析

为进一步分析 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度对 12Cr1MoV 钢电化学腐蚀的影响,对不同浓度 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 下 12Cr1MoV 钢电极进行极化曲线测试。由于实验条件限制,电极的浸泡温度设置为 95 ℃。图 8 为测得的极化曲线图,可以看出, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度逐渐提高,活化区、钝化区及活化转钝化区的特征峰逐渐突出。当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度为 4~5 g/L 时,活化转钝化的特征峰最显著。结果表明, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度的提高,对铝酸钠溶液中 12Cr1MoV 钢的电化学腐蚀行为的影响较大。

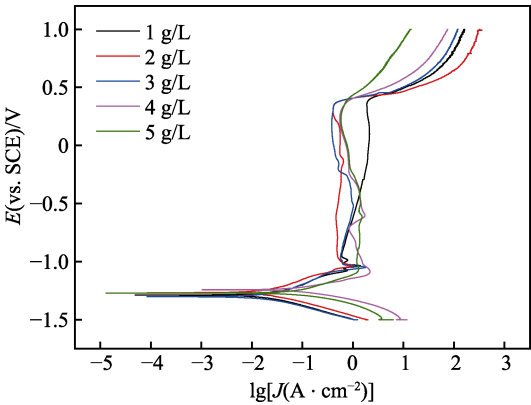


图 8 12Cr1MoV 钢在不同 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度下的极化曲线

Fig.8 Polarization curves of 12Cr1MoV steel after corrosion in the solution with different concentration of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

对图 8 中的极化曲线进行 Tafel 拟合, 得到的电化学参数如表 3 所示。 E_{corr} 表示 12Cr1MoV 钢的腐蚀电位, J_{corr} 表示钢的腐蚀电流密度。腐蚀速率与腐蚀电流密度有关, 腐蚀电流密度越大, 腐蚀速率越快。当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的质量浓度为 1、2、3 g/L 时, 腐蚀电流密度分别为 25.25、23.64、25.39 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 此时的腐蚀速率接近; 当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的质量浓度为 4、5 g/L 时, 腐蚀电流密度最大可达 238.28 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 比低浓度下的腐蚀电流高 1 个数量级。结果表明, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度小于 4 g/L 时, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 对 12Cr1MoV 钢的电化学腐蚀行为的影响较小, 腐蚀速率接近; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度为 4、5 g/L 时, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 对电化学腐蚀行为的影响较大, 阳极溶解加快, 腐蚀速率较大。同时, 极化曲线测试得到的腐蚀速率规律与高温浸泡规律一致。

表 3 12Cr1MoV 钢在不同 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度下的电化学参数
Tab.3 Electrochemical parameters of 12Cr1MoV steel at different concentrations of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Concentration of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
1	-1288.93	25.25
2	-1268.12	23.64
3	-1302.30	25.39
4	-1242.65	165.94
5	-1270.88	238.28

3 结论

1) 铝酸钠溶液中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度的增大会加快 12Cr1MoV 钢的腐蚀速率。当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度大于 4 g/L 时, 12Cr1MoV 钢表面出现 Fe_3O_4 层。

2) SEM-XRD、XRD 和 XPS 结果表明, 当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度小于 4 g/L 时, 腐蚀产物主要是 Fe_2O_3 、 FeO 和 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{OOH}$; 当 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度为 4、5 g/L 时, 钢的腐蚀更严重, Fe_3O_4 为主要的腐蚀产物, 同时存在少量的 Al_2O_3 。

3) 交流阻抗测试结果表明, 随着 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度的提高, 12Cr1MoV 钢表面的腐蚀产物层的电阻和电荷转移电阻增大, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度为 4 g/L 时, 钢的耐蚀性最好。极化曲线测试结果表明, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度的增大会加快钢的电化学腐蚀速率, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 质量浓度为 5 g/L 时, 钢的电化学腐蚀速率最大。同时, 极化曲线得到的腐蚀速率与高温浸泡规律一致。

参考文献:

[1] LI X B, NIU F, LIU G H, et al. Effects of iron-containing phases on transformation of sulfur-bearing ions in sodium aluminate solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals

Society of China, 2017, 27(4): 908-916.

- [2] ZHOU X J, YIN J G, CHEN Y L, et al. Simultaneous removal of sulfur and iron by the seed precipitation of digestion solution for high-sulfur bauxite[J]. Hydrometallurgy, 2018, 181: 7-15.
- [3] 刘龙. 高硫铝土矿溶出过程脱硫的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2017.
- LIU L. Study on desulphurization of high sulfur bauxite in the process of dissolution[D]. Guiyang: Guizhou University, 2017.
- [4] HU X L, CHEN W M, XIE Q L. Sulfur phase and sulfur removal in high sulfur-containing bauxite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(7): 1641-1647.
- [5] YUAN J J, CHEN C Y, LI J Q, et al. Growth of corrosion product film on 12Cr1MoV steel in sulfur-containing sodium aluminate solution[J]. Materials express, 2019, 9(8): 914-922.
- [6] XIE S, YANG C H, WANG X L, et al. A data-driven adaptive multivariate steady state detection strategy for the evaporation process of the sodium aluminate solution [J]. Journal of process control, 2018, 68: 145-159.
- [7] LI X B, WANG Y, ZHOU Q, et al. Reaction behaviors of iron and hematite in sodium aluminate solution at elevated temperature[J]. Hydrometallurgy, 2018, 175: 257-265.
- [8] 王仕愈, 陈朝轶, 李军旗, 等. 高硫高硅铝土矿的研究现状与发展趋势[J]. 轻金属, 2018(12): 1-4.
- WANG S Y, CHEN C Y, LI J Q, et al. Research status and development trend of high-sulfur and high-silicon bauxite[J]. Light metals, 2018(12): 1-4.
- [9] 徐颖鹏, 李军旗, 陈朝轶, 等. 高硫铝土矿优化溶出过程复合脱硫[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(12): 8-12.
- XU Y P, LI J Q, CHEN C Y, et al. Complex desulfurization during optimized digestion process of high-sulfur bauxite[J]. Nonferrous metals (extractive metallurgy), 2018(12): 8-12.
- [10] 谢巧玲, 陈文汨, 杨权平. 4 种钢在含硫拜耳液中的腐蚀行为[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014, 45(8): 2559-2565.
- XIE Q L, CHEN W M, YANG Q P. Corrosion behavior of four kinds of steels in sulfide-containing Bayer liquor [J]. Journal of Central South University (science and technology), 2014, 45(8): 2559-2565.
- [11] 谢巧玲, 陈文汨. 铝酸钠溶液中 S^{2-} 对低合金钢腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(12): 3462-3469.
- XIE Q L, CHEN W M. Effect of S^{2-} on corrosion behavior of low alloy steel in sodium aluminate solution[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2013, 23(12): 3462-3469.
- [12] XIE Q L, CHEN W M. Corrosion behavior of 16Mn low alloy steel in sulfide-containing Bayer solutions[J]. Corrosion science, 2014, 86: 252-260.
- [13] 周鑫强, 陈朝轶, 付慧, 等. 铝酸钠溶液中 S^{2-} 浓度对 20Cr 钢腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(12): 264-270.

- ZHOU X Q, CHEN C Y, FU H, et al. Effect of S^{2-} concentration on corrosion behavior of 20Cr steel in sodium aluminate solution[J]. Surface technology, 2019, 48(12): 264-270.
- [14] QUAN B L, LI J Q, CHEN C Y. Synergy corrosion effect of thiosulfate and sulfide on Q235 steel in sodium aluminate solution[J]. Materials research express, 2018, 6(2): 1-10.
- [15] FU H, CHEN C, LI J, et al. Influence of Na_2S on the corrosion behavior of Q345 steel in sodium aluminate solution[J]. Materials research express, 2019, 6(10): 1-11.
- [16] 付慧, 陈朝轶, 李军旗, 等. 含硫代硫酸根铝酸钠溶液中时间对 Q345 钢腐蚀的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(11): 166-172.
- FU H, CHEN C Y, LI J Q, et al. Effect of time on the corrosion of Q345 steel in thiosulfate sodium aluminate solution[J]. Surface technology, 2018, 47(11): 166-172.
- [17] CUI Z Y, WANG L W, NI H T, et al. Influence of temperature on the electrochemical and passivation behavior of 2507 super duplex stainless steel in simulated desulfurized flue gas condensates[J]. Corrosion science, 2017, 118: 31-48.
- [18] GHODS P, ISGOR O B, BROWN J R, et al. XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties[J]. Applied surface science, 2011, 257(10): 4669-4677.
- [19] LV M Y, DU M, LI X, et al. Mechanism of microbologically influenced corrosion of X65 steel in seawater containing sulfate-reducing bacteria and iron-oxidizing bacteria[J]. Journal of materials research and technology, 2019, 8(5): 4066-4078.
- [20] BARANWAL P K, RAJARAMAN P V. Kinetics of carbon steel dissolution in ammonium chloride solution containing sodium thiosulfate[J]. International journal of chemical kinetics, 2019, 51(7): 497-510.
- [21] KRAWIEC H, STYPULA B, STOCH J, et al. Corrosion behaviour and structure of the surface layer formed on austempered ductile iron in concentrated sulphuric acid [J]. Corrosion science, 2006, 48(3): 595-607.
- [22] KIM M, YOO H, CHPI J. Non-nickel-based sealing of anodic porous aluminum oxide in $NaAlO_2$ [J]. Surface and coatings technology, 2017, 310: 106-112.
- [23] FELIU S, BARTOLOME M J, GONZALEZ J A, et al. XPS characterization of porous and sealed anodic films on aluminum alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(5): C241- C248.
- [24] CABRINI M, LORENZI S, PASTORE T. Effects of thiosulphates and sulphite ions on steel corrosion[J]. Corrosion science, 2018, 135: 158-166.
- [25] DURET-THUAL C, COSTA D, YANG W P, et al. The role of thiosulfates in the pitting corrosion of Fe-17Cr alloys in neutral chloride solution: Electrochemical and XPS study[J]. Corrosion science, 1997, 39(5): 913-933.
- (上接第 275 页)
- [15] LIN X, ZHANG H W, GUO Z R, et al. Strain engineering of friction between graphene layers[J]. Tribology international, 2019, 131: 686-693.
- [16] ZHANG S, HOU Y, LI S, et al. Tuning friction to a superlubric state via in-plane straining[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, 116(49): 24452-24456.
- [17] WANG K, QU C, WANG J, et al. Strain engineering modulates graphene interlayer friction by moire pattern evolution[J]. ACS applied materials & interfaces, 2019, 11(39): 36169-36176.
- [18] WANG K, OUYANG W, CAO W, et al. Robust superlubricity by strain engineering[J]. Nanoscale, 2019, 11(5): 2186-2193.
- [19] PENG Y, LI J, TANG X, et al. Friction reduction of hydrogenated graphene by strain engineering[J]. Tribology letters, 2020, 68(1): 22.
- [20] 郭一伯, 庞华, 刘大猛. 横向应力场对原子尺度摩擦的调制[J]. 表面技术, 2020, 49(1): 187-193.
- GUO Yi-bo, PANG Hua, LIU Da-meng. Modulation of transverse stress field on atomic-scale friction[J]. Surface technology, 2020, 49(1): 187-193.
- [21] 李群仰, 张帅, 祁一洲, 等. 二维材料纳米尺度摩擦行为及其机制[J]. 固体力学学报, 2017, 38(3): 189-214.
- LI Qun-yang, ZHANG Shuai, QI Yi-zhou, et al. Friction of two-dimensional materials at the nanoscale: Behavior and mechanisms[J]. Chinese journal of solid mechanics, 2017, 38(3): 189-214.
- [22] CHANG T C, ZHANG H W, GUO Z R, et al. Nanoscale directional motion towards regions of stiffness[J]. Physical review letters, 2015, 114: 015504.
- [23] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. Journal of computational physics, 1995, 117(1): 1-19.
- [24] STUART S J, TUTEIN A B, HARRISON J A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions[J]. Journal of chemistry physics, 2000, 112(14): 6472-6486.
- [25] GIRIFALCO L A, HODAK M, LEE R S. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential[J]. Physical review B, 2000, 62(9): 104-110.
- [26] DIENWIEBEL M, PRADEEP N, VERHOEVEN G S, et al. Model experiments of superlubricity of graphite[J]. Surface science, 2005, 576: 197-211.
- [27] VERHOEVEN G S, DIENWIEBEL M, FRENKEN J W M. Model calculations of superlubricity of graphite[J]. Physical review B, 2004, 70(16): 165418.
- [28] 胡元中, 王慧, 邹鲲, 等. 超滑和界面摩擦及耗散过程——关于摩擦机理微观研究的思考与展望[J]. 摩擦学报, 2000, 20(4): 313-316.
- HU Yuan-zhong, WANG Hui, ZOU Kun, et al. Superlubricity, interfacial friction and dissipation—Some aspects on fundamental study of friction[J]. Tribology, 2000, 20(4): 313-316.