

工业纯钛在含氯离子强碱中的腐蚀行为

肖光桥¹, 王阳², 孔令真³, 张联合⁴, 王奎升¹

(1. 北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029; 2. 北京航天石化技术装备工程有限公司, 北京 100076;
3. 北京石油化工学院 机电工程学院, 北京 102617; 4. 中国石化 齐鲁分公司, 淄博 255411)

摘要: 通过增重法、光学显微镜、动电位极化曲线、电化学阻抗谱、Mott-Schottky 曲线等方法, 在含不同 Cl^- 浓度 (0.01、0.10、1.00 mol/L) 1 mol/L NaOH 溶液中研究了工业纯钛 TA2 的腐蚀质量增加、腐蚀形貌及电化学特性, 分析了 Cl^- 浓度对其腐蚀行为的影响。结果表明: TA2 在含 NaCl 的强碱溶液中具有良好的耐腐蚀性能, 随着 Cl^- 浓度增大, 自腐蚀电位下降, 腐蚀电流密度和钝化电流密度增大, TA2 耐腐蚀性能降低; Cl^- 对阴极析氢反应的影响不明显, 而随着 Cl^- 浓度增大, 阴极吸氧腐蚀电流密度先增大后减小; TA2 表面钝化膜呈 n 型半导体, 对 Cl^- 有较强的耐腐蚀能力。

关键词: TA2; NaOH; 腐蚀; 电化学特性

中图分类号: TG172

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2021)02-0014-05

Corrosion Behavior of Commercial Pure Titanium in Alkali Containing Chloride Ion

XIAO Guangqiao¹, WANG Yang², KONG Lingzhen³, ZHANG Lianhe⁴, WANG Kuisheng¹

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2. Beijing Aerospace Petrochemical Technology and Equipment Engineering Corporation Limited, Beijing 100076 China;
3. College of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;
4. Qilu Branch Company, SNOPEC, Zibo 255411, China)

Abstract: The corrosion mass gain, corrosion morphology and electrochemical characteristics of commercial pure titanium TA2 in 1 mol/L NaOH solution with different Cl^- concentrations (0.01, 0.10 and 1.00 mol/L) were studied by means of weight gain method, optical microscopy, potentiodynamic polarization curves, electrochemical impedance spectra and Mott-Schottky curves. And the effect of Cl^- concentration on the corrosion behavior of the TA2 was analyzed. The results indicate that the TA2 had excellent corrosion resistance in NaOH solution containing Cl^- . With the increase of Cl^- concentration, corrosion potential decreased, while both the current density and the passive current density increased, which indicated the corrosion resistance of the TA2 decreased. When the concentration of Cl^- increased, the hydrogen evolution reaction on cathode had little effect, while the cathode oxygen absorption corrosion current density first increased and then decreased. The passive film on the surface of TA2 was n-type semiconductor, which had strong corrosion resistance to Cl^- .

Key words: TA2; NaOH; corrosion; electrochemical property

钛及其合金具有优良的耐腐蚀性能与加工性能, 因此在石化工业中很多关键设备和管道都采用了钛材^[1-2]。众多学者对工业纯钛在不同腐蚀介质中的耐腐蚀性能进行了深入的研究。颜润浦等^[3]研究了盐酸溶液中工业纯钛的电化学腐蚀行为; 龚敏等^[4]研究了两碱法对工业纯钛在卤盐中腐

蚀行为的影响规律; 王政彬等^[5]研究了稀硫酸中氟离子浓度对工业纯钛电化学腐蚀的影响。

在国内某大型石化企业的氯碱生产系统中, 部分工业纯钛 TA2 管道用于输送含盐稀碱液, 但目前对工业纯钛在含盐碱液中的腐蚀行为还缺乏系统研究。通常钛在碱性溶液中形成的钝化膜具有很好的耐蚀性^[6], 为了更好地表征 Cl^- 在 NaOH 溶液中对 TA2 腐蚀的影响, 本工作采用全浸腐蚀试验, 通过动电位极化曲线、电化学阻抗谱、Mott-Schottky 曲线、光学显微镜及增重法等方法, 研究 TA2 在含不

收稿日期: 2019-05-31

通信作者: 王奎升(1955—), 教授, 博士, 从事石油与化工机械的教学与研究, 13051199512, kuishengw@163.com

同量 Cl^- 的 1 mol/L NaOH 溶液中的腐蚀质量增加、腐蚀形貌及电化学特性,分析 Cl^- 含量对 TA2 腐蚀行为的影响,为 TA2 的工业化应用提供参考。

1 试验

1.1 试验材料与试样

试验所用纯钛棒和纯钛板由苏州鑫之晓特殊金属有限公司提供,其化学成分(质量分数)为:0.18% Fe,0.04% C,0.03% N,0.01% H,0.10% O,其余为 Ti。

采用线切割技术将纯钛板加工成 50 mm × 25 mm × 5 mm 的试样;将纯钛棒加工成 $\phi 7$ mm × 10 mm 的试样,并保留一侧圆形截面作为电极工作面,其余面用聚醚醚酮(PEEK)封装。用水磨砂纸(600~2 000 号)逐级打磨试样,然后将试样用丙酮除油,再用酒精清洗干净,冷风吹干,放入干燥箱中备用。

1.2 试验介质和条件

试验用溶液采用去离子水进行配制,溶液中 NaOH 含量用分析纯 NaOH 固体颗粒调配, Cl^- 含量用分析纯氯化钠固体颗粒调节。

试验条件如下:试验溶液选用 1 mol/L NaOH 溶液,并分别加入 0.01、0.10、1.00 mol/L 的 NaCl;试验温度为 40 °C,用恒温水浴锅控制,其精度为 0.1 °C。

1.3 试验设备和过程

电化学试验在 CS300 型电化学测试系统中,采用三电极系统完成:参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极,工作电极为用聚醚醚酮封装好的试样。采用 corrttest 软件控制测量参数并进行数据分析。

极化曲线测量时,扫描速率为 1 mV/s,扫描范围为 -1.6~0.3 V(相对参比电极);电化学阻抗谱测量时,正弦激励信号幅值为 10 mV,扫描范围为 0.01 Hz~20 kHz;Mott-Schottky 曲线测定频率为 1 000 Hz,电位变化区间为 -1.8~2.0 V(相对参比电极),交流电压幅值为 5 mV,阶跃电位为 20 mV。

为确保试验数据的有效性,先将工作电极在 -1.6 V(相对参比电极)的电位下极化处理 4 min,以除去在空气中生成的钝化膜,然后将工作电极在溶液中静置 4 h,待开路电位稳定后再进行相关电化学测量。

全浸腐蚀试验按 GB10124-1988 标准《金属材料

实验室均匀腐蚀全浸试验方法》进行,试样分别在三种溶液中静置 90 d,取 3 组平行样。试验前后,对试样进行称量;用 Union DZ4 影像记录仪对浸泡后的试样表面形貌进行记录。

2 结果与讨论

2.1 动电位极化曲线

由图 1 和表 1 可见:3 种浓度下 TA2 的阳极极化曲线均呈自钝化现象,说明 TA2 表面形成了钝化膜。随着 Cl^- 浓度的增大,钝化电流密度(J_p)增大,但依然在较低水平,说明在该环境中 TA2 表面的钝化膜对 Cl^- 有很强的耐蚀性;随着 Cl^- 浓度增大,自腐蚀电位(E_{corr})下降,说明腐蚀驱动力增强,其耐蚀性下降^[7-8];随着 Cl^- 浓度的增大,腐蚀电流密度(J_{corr})增大,说明阳极反应受到了 Cl^- 的促进作用,腐蚀速率加快。TA2 的阴极极化曲线形状属于典型的自钝化体系^[9]。在不同 Cl^- 浓度的 NaOH 溶液中 TA2 的阴极析氢电位约为 -1 250 mV,在 -1 600~-1 250 mV 的析氢电位区间,随着 Cl^- 浓度的增大,析氢段曲线基本重合,析氢反应没有明显的变化,说明 Cl^- 浓度对析氢反应影响不大;而当电位升高至 -1 250~-400 mV,TA2 表面发生吸氧腐蚀,相当于 TA2 表面氧化膜的还原反应,而此阶段的曲线波动相对较大,说明 TA2 表面状态发生了变化,表面氧化膜被去除而露出新鲜的 TA2 表面或者生成钛的氢化物膜(TiH_x)^[9]。随着 Cl^- 浓度的增大,吸氧腐蚀电流密度(J_o)先增大后减小。这有可能是由于随着盐(NaCl)浓度的增加,溶液导电率增加,使吸氧腐蚀速率有所上升,而当盐浓度进一步增加时,氧的溶解度会显著降低,吸氧腐蚀速率也

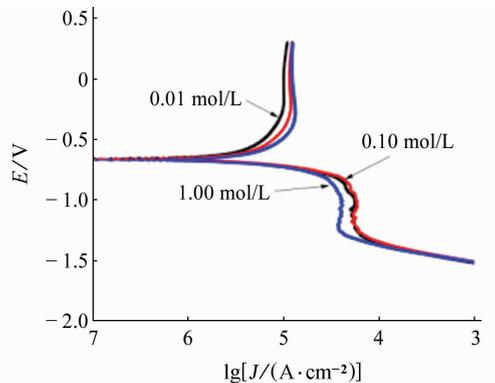


图 1 在不同 Cl^- 浓度的 1 mol/L NaOH 溶液中 TA2 的动电位极化曲线

Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves for TA2 in 1 mol/L NaOH solution with different Cl^- concentrations

表 1 在不同 Cl^- 浓度的 1 mol/L NaOH 溶液中 TA2 动电位极化曲线的拟合结果

Tab. 1 Fitted results of potentiodynamic polarization curves for TA2 in 1 mol/L NaOH solution with different Cl^- concentrations

$c(\text{Cl}^-)$ /(mol · L ⁻¹)	E_{corr} /mV	J_{corr} /($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	J_p /($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	J_o /($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0.01	-657	2.36	10.04	55.56
0.10	-661	2.85	11.59	58.02
1.00	-670	3.06	12.31	41.30

随之降低^[10]。

2.2 电化学阻抗谱

由图 2 可见:由于 TA2 和大多数钝态金属一样,会在基体表面生成双层结构氧化膜,该氧化膜分为致密的内层和相对多孔的外层。Bode 图存在 2 个时间常数,因此其等效电路如图 3 所示。固体电极表面粗糙及能量耗散等原因会造成弛豫现象,因此用常相位角元件来替代双电层电容 C_{dl} ^[11],其阻抗表达式为

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-n} \quad (1)$$

整个电路的等效阻抗为

$$Z_{\text{total}} = R_s + [C_f j\omega + \frac{1 + R_{\text{ct}} Y_0 (j\omega)^{-n}}{R_{\text{ct}} + R_f + R_{\text{ct}} R_f Y_0 (j\omega)^{-n}}]^{-1} \quad (2)$$

式中: R_s 为溶液电阻; R_{ct} 为电荷转移电阻; R_f 为膜电阻; C_f 为膜电容; Y_0 为常相位角元件的一个参数; n 为弥散指数。

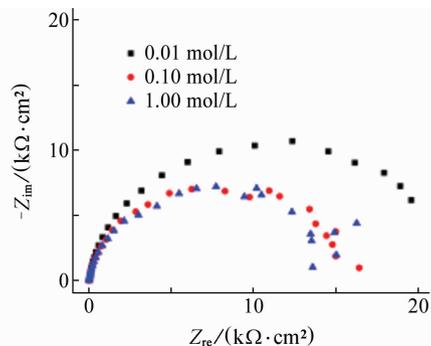
根据等效电路图,使用 Zview 软件对测得的电化学阻抗谱进行拟合,拟合结果见表 2。由表 2 可见:随着 Cl^- 浓度增大,溶液电阻 R_s 减小,说明随着盐(NaCl)浓度的增加,溶液导电率增加,这与动电位极化曲线分析的结果一致。

通常用电荷转移电阻与膜电阻之和代表极化电阻来描述 TA2 的耐腐蚀性能,由于电荷转移电阻远大于膜电阻,可直接用电荷转移电阻来表示 TA2 的耐腐蚀性能^[12]。由表 2 可见:随着 Cl^- 浓度的增大,电荷转移电阻减小。由图 2 可见,不同 Cl^- 浓度

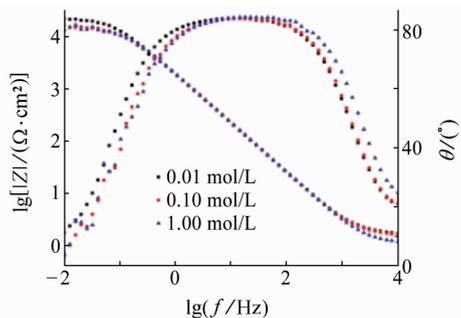
表 2 在不同 Cl^- 浓度的 1 mol/L NaOH 溶液中 TA2 电化学阻抗谱的拟合结果

Tab. 2 Fitted results of electrochemical impedance spectra for TA2 in 1 mol/L NaOH solution with different Cl^- concentrations

$c(\text{Cl}^-)$ /(mol · L ⁻¹)	R_s /($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE		R_{ct} /($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_f /($\times 10^6 \text{ F} \cdot \text{cm}^2$)	R_f /($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
		Y_0 /($\times 10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	n			
0.01	0.7448	8.67	0.937	22723	5.09	1.124
0.10	0.6843	8.70	0.938	15862	4.95	1.069
1.00	0.4536	8.38	0.939	14901	5.84	0.810



(a) Nyquist 图



(b) Bode 图

图 2 在不同 Cl^- 浓度的 1 mol/L NaOH 溶液中 TA2 的电化学阻抗谱

Fig. 2 Electrochemical impedance spectra for TA2 in 1 mol/L NaOH solution with different Cl^- concentrations

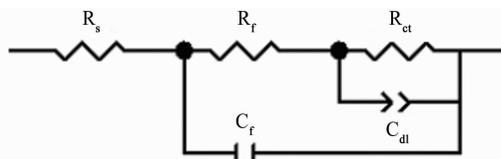


图 3 电化学腐蚀体系的等效电路图

Fig. 3 Equivalent circuit of electrochemical corrosion system

下测得的电化学阻抗谱表现为 1 个容抗弧,并且容抗弧的大小随着 Cl^- 浓度增大而减小。这说明随着 Cl^- 浓度增大,钝化膜的耐蚀性下降^[13-14]。这与动电位极化曲线得出的结论一致。

2.3 钝化膜的 Mott-Schottky 曲线

金属钝化膜的半导体性质一般分为两种:n 型半导体性质和 p 型半导体性质。p 型半导体具有阴

离子选择性的特征;n型半导体具有阳离子选择性的特征,其钝化膜能有效阻止溶液中离子的侵蚀^[15]。将一系列外加电压下测得的电容值平方的倒数(C_{CS}^{-2})与外加电压(E)作图得到的曲线称为电容-电压曲线(Mott-Schottky曲线),简称M-S曲线。在M-S曲线中,根据耗尽层对应斜率的正负来判断钝化膜半导体的类型。斜率为正值,表示金属钝化膜为n型半导体,斜率为负值,则为p型半导体^[16-17]。由图4可见:在3种 Cl^- 浓度的1 mol/L NaOH溶液中,TA2钝化膜的M-S曲线耗尽层对应的斜率均为正值,因此其钝化膜为n型半导体,具有阳离子选择性的特点,对 Cl^- 等侵蚀性离子具有排斥作用。而对于n型半导体膜有:

$$C_{CS}^{-2} = \left(\frac{2}{eN_D\epsilon_0\epsilon_r} \right) \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3)$$

式中: C_{CS} 为半导体膜空间电荷层的电容; ϵ_0 为真空介电常数,其值为 8.85×10^{-12} F/m; ϵ_r 为室温下钝化膜 TiO_2 的相对介电常数,取45^[18]; N_D 为施主浓度; E_{fb} 为平带电位; k 为玻尔兹曼常数,其值取 1.38×10^{-23} ; T 为热力学温度; e 为电子电量,其值取 1.602×10^{-19} C。室温下 kT/e 约为5 mV,可以忽略不计。

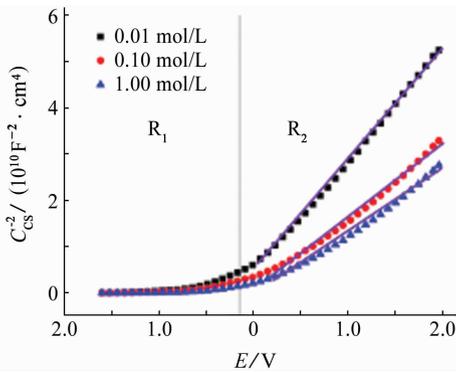


图4 在不同 Cl^- 浓度的1 mol/L NaOH溶液中TA2钝化膜的Mott-Schottky曲线

Fig. 4 Mott-Schottky plots for passive film of TA2 in 1 mol/L NaOH solution with different Cl^- concentrations

根据M-S曲线图,取图4中的区间 R_2 的线性拟合关系式,再按式(1)计算出施主浓度和平带电位,结果列入表3中。

根据n型半导体的M-S曲线可知,斜率减小则施主浓度增大,离子的扩散速率增加,腐蚀电流密度增大,金属的耐腐蚀性能下降。从表3可知,随着 Cl^- 浓度的增大,TA2的钝化膜的施主浓度增大,则TA2的耐腐蚀性能下降。这与动电位极化曲线得

表3 在不同 Cl^- 浓度的1 mol/L NaOH溶液中的阳极钝化膜的n型半导体特征参数

Tab. 3 Characteristic parameters of n-type semiconductor for anodic passive film in 1 mol/L NaOH solution with different Cl^- concentrations

$c(Cl^-)/(mol \cdot L^{-1})$	E_{fb}/mV	$N_D/(\text{个} \cdot \text{cm}^{-3})$
0.01	-143	1.265×10^{18}
0.10	8	1.938×10^{18}
1.00	97	2.224×10^{18}

出的结论一致。

2.4 腐蚀质量增加及腐蚀形貌

由图5可见:随着 Cl^- 浓度的增大,挂片试样质量增加。而且在试验过程中发现,随着 Cl^- 浓度增加,烧杯底的沉淀物增多,说明TA2表面形成的氧化膜致密性变差,腐蚀加剧。

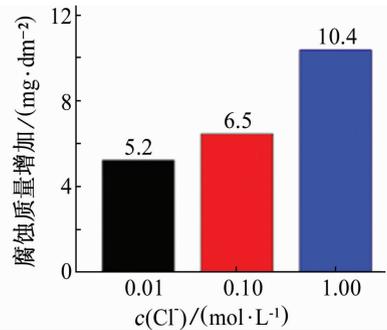


图5 在不同浓度的1 mol/L NaOH溶液中腐蚀90 d后TA2的质量增加

Fig. 5 Mass gain for TA2 corroded in 1 mol/L NaOH solution with different Cl^- concentration for 90 d

由图6可见:腐蚀后TA2表面颜色发生了变化,这可能是由于TA2表面的氧化膜增厚,在光的干涉作用下引起的^[19-20]。同时随着 Cl^- 浓度的增大,TA2表面局部形成的“麻点”增多,而且越来越大,说明随着 Cl^- 浓度的增大,TA2表面腐蚀加重。

3 结论

(1) 在含NaCl的1 mol/L NaOH溶液中,当 Cl^- 浓度从0.01 mol/L增大到1.00 mol/L,TA2的阳极极化曲线存在明显钝化,自腐蚀电位降低,腐蚀电流密度和钝化电流密度增大,钝化膜的耐蚀性下降,但变化并不明显,TA2仍具有良好耐蚀性。

(2) 当溶液中 Cl^- 浓度从0.01 mol/L增大到1.00 mol/L时, Cl^- 对阴极析氢反应的影响不明显,而阴极吸氧腐蚀电流密度先从 $55.56 \mu A/cm^2$ 增大

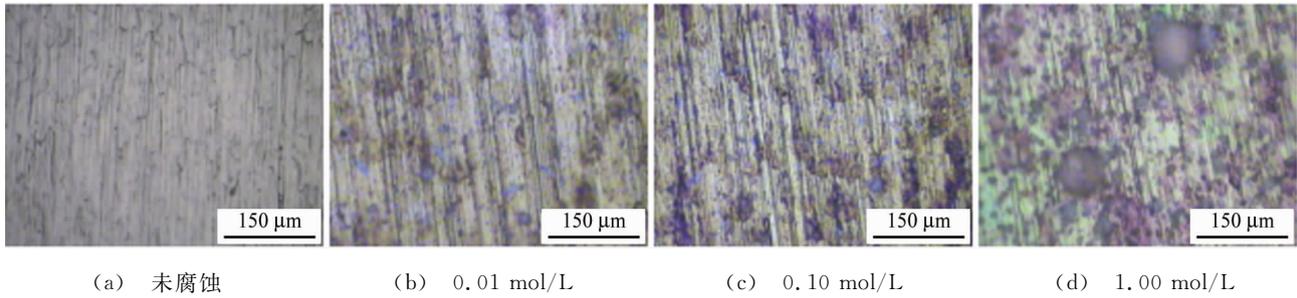


图6 在不同 Cl^- 浓度的1 mol/L NaOH溶液中腐蚀前后TA2表面形貌

Fig. 6 Surface morphology of TA2 before (a) and after (b) being corroded in 1 mol/L NaOH solution with different Cl^- concentrations

至 $58.02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 然后减小至 $41.30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

(3) 当溶液中 Cl^- 浓度从 0.01 mol/L 增大到 1.00 mol/L 时, TA2 的钝化膜呈 n 型半导体特征, 对 Cl^- 有较强的耐腐蚀能力, 钝化膜的施主浓度从 $1.265 \times 10^{18} \text{ 个}/\text{cm}^3$ 增加到 $2.224 \times 10^{18} \text{ 个}/\text{cm}^3$ 。

参考文献:

- [1] 余存焯. 石化钛设备腐蚀实例[J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(4):232-235.
- [2] 王娅婷, 林乃明, 唐宾. 钛及钛合金热氧化工艺的研究现状[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(10):965-970.
- [3] 颜润浦, 赵吉庆, 杨钢, 等. 工业纯钛在盐酸中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(2):182-186, 196.
- [4] 龚敏, 蒋伟, 邹振, 等. 两碱法对钛材在盐卤中腐蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29(3):191-198.
- [5] WANG Z B, HU H X, LIU C B, et al. The effect of fluoride ions on the corrosion behavior of pure titanium in 0.05 M sulfuric acid [J]. Electrochimica Acta, 2014, 135:526-535.
- [6] HSU H C, WU S C, HSU S K, et al. Surface modification of commercially pure Ti treated with aqueous NaOH treatment and ethyl alcohol aging [J]. Journal of Medical and Biological Engineering, 2013, 33(3):331-336.
- [7] 石林, 郑志军, 高岩. 不锈钢的点蚀机理及研究方法[J]. 材料导报, 2015, 29(23):79-85.
- [8] 张鸣伦, 王丹, 王兴发, 等. 海水环境中 Cl^- 浓度对 316L 不锈钢腐蚀行为的影响[J]. 材料保护, 2019, 52(1):34-39.
- [9] 陈范才, 曾建皇, 周海晖, 等. 离子注入对钛电极析氢活性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2):315-

318.

- [10] 王凤平, 康万利, 敬和民, 等. 腐蚀电化学原理、方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [11] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [12] LI J Q, LIN X, GUO P F, et al. Electrochemical behaviour of laser solid formed Ti-6Al-4V alloy in a highly concentrated NaCl solution [J]. Corrosion Science, 2018, 142:161-174.
- [13] 李树伟, 章莎, 方金祥, 等. Cl^- 对高氮不锈钢在 0.5 mol/L NaOH 溶液中腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2017, 38(8):583-588.
- [14] 赵天雷, 路伟, 吕海武, 等. 10 号碳钢在 NaOH 溶液中的腐蚀电化学行为 [J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(11):833-837, 842.
- [15] 梁伟, 谢俊峰, 王雅倩, 等. 苛刻工况条件下钛合金管材的腐蚀电化学特性研究 [J]. 热加工工艺, 2018, 47(6):98-102.
- [16] 庄朋强, 肖占文, 朱向东, 等. 钽阳极氧化膜的半导体性研究 [J]. 电子元件与材料, 2011, 30(8):35-39.
- [17] 李成涛, 李晓刚, 程学群, 等. 316L 不锈钢、690 合金在氢氧化钠溶液中的电化学性能 [J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(4):252-255, 271.
- [18] DE MATHIS A, ROCCA E, VEYS-RENAUX D, et al. Electrochemical behaviour of titanium in KOH at high potential [J]. Electrochimica Acta, 2016, 202:253-261.
- [19] 吴全兴. 钛的变色机理及建材用难变色钛板的开发 [J]. 稀有金属快报, 2007, 26(4):43-44.
- [20] 李宁, 叶建林, 张成, 等. 纯钛温度计套管在含盐酸介质中表面变色原因分析 [J]. 钛工业进展, 2015, 32(2):40-43.