

X70 管线钢楔型缝隙的阴极极化特性 *

宋义全^{1,2)} 杜翠薇¹⁾ 张新²⁾ 李晓刚^{1,3)}

1) 北京科技大学腐蚀与防护中心北京市腐蚀、磨蚀与表面工程重点实验室, 北京 100083

2) 内蒙古科技大学材料科学与工程学院, 包头 014010

3) 中国科学院金属研究所腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

摘 要 应用楔型缝隙模型研究了 X70 管线钢在新疆库尔勒土壤模拟溶液中的阴极极化特性. 研究了极化时间 (1—30 h)、缝口控电位 (-775, -925 和 -1075 mV (*vs* SCE)) 和缝口尺寸 (0.15, 0.30 和 0.45 mm) 等因素对缝内的极化电位、极化电流以及对应介质 pH 值的影响. 结果表明, 随着极化时间的延长, 从缝口到缝底的极化电位梯度和极化电流梯度逐渐减小; 随着缝口控电位的降低和缝口尺寸的增大, 缝内试样的极化电位逐渐降低, 而极化电流却逐渐增大, 缝内试样对应介质的 pH 值也逐渐提高, 进一步降低缝口控电位与增加缝口尺寸将使 pH 值的增加速度减小.

关键词 X70 管线钢, 缝隙腐蚀, 阴极极化, 极化电位, 极化电流

中图法分类号 TG171

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)03-0305-06

CATHODIC POLARIZATION CHARACTERISTIC OF WEDGE-SHAPED CREVICE OF X70 PIPELINE STEEL

SONG Yiquan^{1,2)}, DU Cuiwei¹⁾, ZHANG Xin²⁾, LI Xiaogang^{1,3)}

1) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

2) School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010

3) State Key Laboratory of Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: SONG Yiquan, professor, Tel: (010)62333931, E-mail: syq-88@163.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50301003 and 50461004) and

“Spring Sunshine Plan” Research Project of National Ministry of Education

(No.Z2004-2-15022)

Manuscript received 2005-06-10, in revised form 2005-09-26

ABSTRACT Cathodic polarization characteristic of a wedge-shaped crevice of X70 pipeline steel was studied under impressed current cathodic protection in simulated solution of desert soil of Ku'erle in Xinjiang of China. The influences of applied control potentials (-775 mV, -925 mV) and -1075 mV (*vs* SCE) and crevice thicknesses (0.15 mm, 0.30 mm and 0.45 mm) on polarization potentials, polarization current and pH value in crevice were investigated. It was shown that the gradients of polarization potential and current in crevice gradually decreased with time. Moreover, with lowering of opening control potential and growing of crevice opening thickness, the polarization potentials in crevice decreased and the polarization current and the pH value in crevice increased. More negative shift of the control potentials and bigger crevice opening thickness can make the growth rate of pH value decrease.

KEY WORDS X70 pipeline steel, crevice corrosion, cathodic polarization, polarization potential, polarization current

通常以防护涂层和阴极保护相结合的办法来提高埋

地管线的使用寿命^[1,2]. 涂层可使管线钢和腐蚀介质之间隔离开来, 资料表明^[3], 在所有埋地管线防护中, 涂层防护作用的比例占 90% 以上. 但是, 由于运输和安装过程中的机械碰撞、土壤和管线之间的应力以及管线服役过程中涂层的部分失效等因素, 在管线的涂层上不可避免地会产生一些剥离(起泡)、破损或针孔等涂层缺陷, 因而, 电解质就会沿着这些涂层缺陷渗入到金属和涂层之间的界面上, 在

* 国家自然科学基金项目 50301003 和 50461004 以及教育部“春晖计划”基础研究项目 Z2004-2-15022 资助

收到初稿日期: 2005-06-10, 收到修改稿日期: 2005-09-26

作者简介: 宋义全, 男, 1963 年生, 教授, 博士生

一定条件下金属与涂层之间将导致严重的缝隙腐蚀^[4-7].

外表看似完整的涂层对阴极保护的电力线产生了屏蔽作用,因而涂层缺陷下的缝隙腐蚀将使阴极保护效果大大降低^[8].缝隙腐蚀的程度取决于涂层缺陷的种类和尺寸、环境介质的种类以及施加的阴极保护参数.

纵观缝隙腐蚀的研究,大多采用化学成分单一的腐蚀介质,如 NaCl 溶液或 Na₂SO₄ 溶液等,所研究材料也大多局限在普通碳钢(如 Q235)等^[8-11].本研究采用我国目前西气东输工程广泛使用的 X70 高强管线钢为研究材料,以我国西气东输工程起点——新疆库尔勒地区土壤的模拟溶液(含 Cl⁻, SO₄²⁻ 和 HCO₃⁻)为腐蚀环境介质,研究了在不同阴极极化电位和不同缝口尺寸条件下缝隙内部的阴极极化特征.

1 实验方法

1.1 实验材料及腐蚀环境介质

选用轧态 X70 钢为实验材料,成分(质量分数, %)为: C 0.061, Si 0.24, Mn 1.53, Cr 0.024, Ni 0.21, Mo 0.23, Nb 0.038, Cu 0.01, S 0.0009, P 0.011, 余为 Fe. 试样尺寸为 5 mm×25 mm×4 mm. 将试样工作表面用 150—1000 号水砂纸逐级打磨后用无水乙醇及丙酮清洗干净,烘干后备用.

以新疆库尔勒荒漠土的模拟溶液为腐蚀环境介质,模拟溶液的化学成分和理化性质如下: Cl⁻ 0.06 mol/L, SO₄²⁻ 0.009 mol/L, HCO₃⁻ 0.0017 mol/L; pH=9.38; 电导率 $\sigma = 7.0 \times 10^3 \mu\text{S}/\text{cm}$.

1.2 模拟缝隙溶池

涂层缺陷下 X70 管线钢缝隙腐蚀的模拟实验装置如图 1 所示. 将 6 个 X70 钢矩形长条试样彼此相互隔离封装在一块环氧树脂内,每个试样的有效工作表面积为 1.25 cm²,封装后整体环氧树脂试块尺寸为 100 mm×45 mm×10 mm. 再以 8 mm 厚的有机玻璃板做为上盖板与封装有 6 个上表面裸露试样的环氧树脂大试块共同组成一深 100 mm、宽 45 mm 的楔形缝隙模型,缝口的开口尺寸以 PTFE 薄膜的厚度来控制. 每个试样下面都焊有导线互相并联后与恒电位仪的工作电极输出端相连接. 离缝口距离由近及远的试样编号依次为 No.1—No.6, 从缝口到试样 No.1—No.6 中心的距离(x)分别为 15, 30, 45, 60, 75 和 90 mm, 相应测定的极化电位和极化电流密度也分别以 $E_1, E_2 \dots E_6$ 和 $i_1, i_2 \dots i_6$ 来表示. 在有机玻璃盖板上对应每个试样处平行钻取 2 个穿透小孔(直径为 2 mm), 以测定对应试样的极化电位和所处位置腐蚀介质的 pH 值.

将制作好的大缝隙试块与模拟液溶池相连接,溶池有效容积尺寸为 100 mm×100 mm×70 mm, 通过溶池内的饱和甘汞参比电极 SCE₁ 与 PS-12 型恒电位仪相连

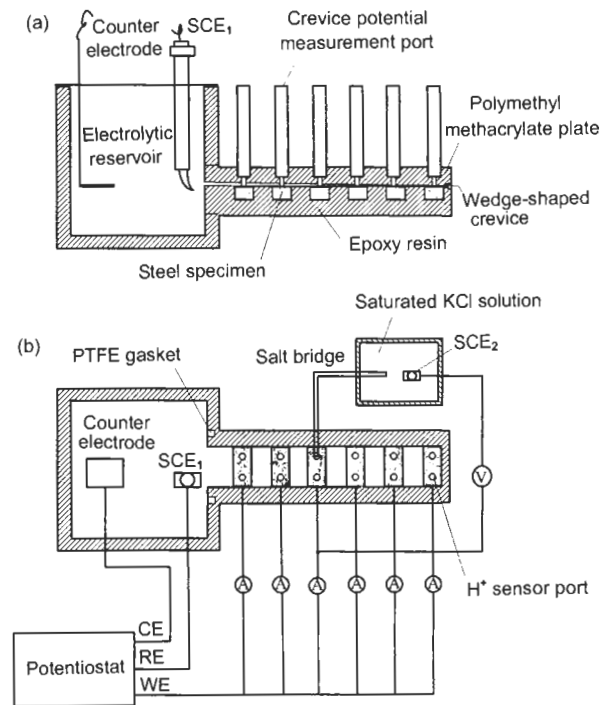


图 1 模拟缝隙溶池侧视与顶视示意图

Fig.1 Schematics of the simulated crevice cell side-viewed (a) and top-viewed (b)

接来控制缝口电位,再以辅助电极((20×20×0.1) mm 的铂片)与该恒电位仪相连接为缝隙中的试样提供阴极极化电流,以 ZRA-1 型电偶腐蚀计做为零电阻电流表来测量通过每个试样的极化电流.

采用自制的微型鲁毛毛细管作为盐桥与外部装有饱和氯化钾溶液的小容器相连接来测量缝隙内各试样的极化电位,每个试样的电位测量都是通过各自的盐桥和小容器中的饱和甘汞参比电极 SCE₂ 所组成的独立测试系统来完成的.采用中国科学院电子研究所研制的 H⁺ 传感器来测量缝隙内每个试样所对应腐蚀环境介质的 pH 值,在不同 pH 值的溶液中,该传感器是通过探头相对于参比电极感应出的不同电位值来测定 pH 值的.

1.3 实验步骤

封样并制作大缝隙试块,将缝隙试块组装到模拟缝隙溶池上,向溶池内注入库尔勒土壤模拟溶液,按实验条件控制缝口尺寸(δ , mm)和缝口控电位(E_k , mV),并开始对缝隙内的 X70 钢试样进行阴极极化,测量不同极化时间间隔缝内各试样的极化电位和极化电流,每实验周期的阴极极化时间(t_{full})为 30 h,每实验周期结束后测量各试样对应腐蚀介质的 pH 值.所有实验溶液配制均采用去离子水,实验均在室温下完成.本文曲线和讨论中所涉及的所有电位值都是相对于饱和甘汞参比电极(vs SCE)来描述的.

整体实验采取的具体参数见表 1.

表 1 X70 钢缝隙腐蚀实验条件

Table 1 Experimental conditions of crevice corrosion of X70 steel

Condition No.	E_k (vs SCE) mV	δ mm	t_{full} h
1	-775	0.15	30
2	-925	0.15	30
3	-925	0.30	30
4	-925	0.45	30
5	-1075	0.15	30

2 实验结果与讨论

2.1 缝隙中电位和电流随时间的变化

图 2 a, b 分别为缝口控电位为 -925 mV, 缝口尺寸为 0.15 mm, 在库尔勒土壤模拟溶液中于不同极化时间内缝隙中各试样的极化电位和极化电流随缝口距离的分布曲线. 从图可见, 随着极化时间的延长, 极化电位逐渐降低, 而极化电流也进一步减小; 在同一极化时间内, 极化电位随着缝口距离的增加而逐渐增高, 但极化电流逐渐减小. 换言之, 在不同的极化时间内, 从缝口到缝底都存

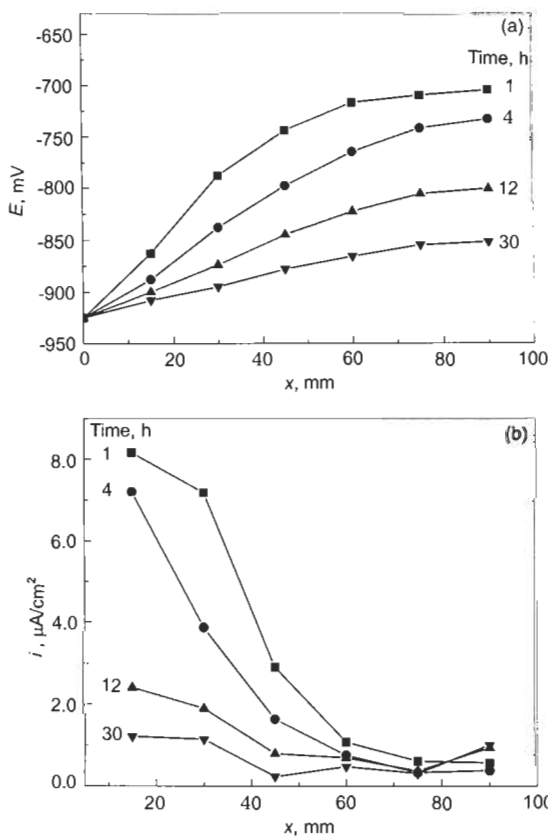


图 2 不同极化时间内极化电位与极化电流在缝内的分布

Fig.2 Potential, ΔE , distributions (a) and current, i , distributions (b) in the crevice at different polarization times in simulated solution of Ku'erle soil ($E_k = -925$ mV, $\delta = 0.15$ mm)

在着明显的极化电位梯度和极化电流梯度, 且随着极化时间的延长, 两梯度都逐渐减小. 极化电流梯度随极化时间减小说明: 在阴极极初期, 极化电流主要集中在缝口表面附近; 随着极化时间的延长, 缝内、外的极化电流逐渐趋于一致.

缝隙腐蚀模拟体系的等效电路如图 3 所示. 图中: E_k 为缝口控电位, E_{s_n} 为从缝口到 n 试样处的溶液电压降, E_n 为缝内 n 试样处的极化电位, R_s 为溶液池内的溶液电阻, R_{s_n} 为从缝口到 n 试样处的溶液电阻, R_{t_n} 为 n 试样电阻与 n 试样处溶液反应电阻之和, ΔR_n 为距缝口每 15 mm 缝内的溶液电阻. E_k 表达式如下:

$$E_k = E_{s_n} + E_n = i_n(R_{s_n} + R_{t_n}) \quad (1)$$

$$i_n = \frac{E_k}{R_{s_n} + R_{t_n}} \quad (2)$$

且

$$R_{s_1} = \Delta R_1$$

$$R_{s_2} = R_{s_1} + \Delta R_2$$

则

$$R_{s_n} = R_{s_{n-1}} + \Delta R_n$$

则有

$$i_n = \frac{E_k}{(R_{s_{n-1}} + \Delta R_n) + R_{t_n}} \quad (3)$$

在极化初始阶段 (1—4 h), 缝内各段溶液电阻近似, $\Delta R_1 \approx \Delta R_2 \approx \dots \approx \Delta R_6$.

式 (3) 可改写为

$$i_n = \frac{E_k}{n\Delta R_1 + R_{t_n}} \quad (4)$$

由于电力线易于到达缝口附近, 因而阴极上进行氧的还原反应 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ 较为充分, 致使缝内溶液反应电阻 (R_{t_n}) 减小, 而且缝口附近 n 值较小. 根据式 (4), 导致缝口附近试样的极化电流 (i_1, i_2, i_3) 增

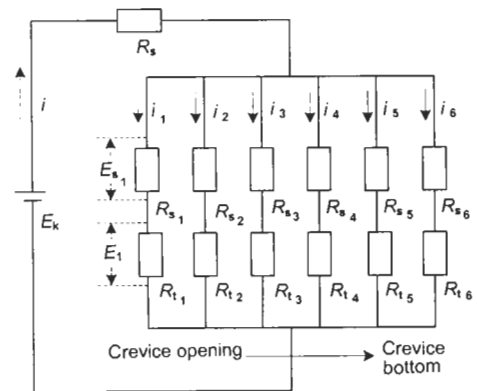


图 3 阴极极化条件下缝隙体系的等效电路示意图

Fig.3 Equivalent circuit of crevice experiment system with cathodic polarization

大;而缝隙内部试样由于氧的还原反应进行的程度较弱,因而溶液反应电阻 R_{t_n} 较大,且 n 值较大,致使缝隙内部试样的极化电流 (i_4, i_5, i_6) 较小.

随着极化时间的延长(如 12 和 30 h),缝口附近介质中的溶解氧浓度由于氧还原反应(阴极反应)的进行而迅速降低^[8],致使溶液反应电阻 R_{t_n} 增大.另外,楔型缝隙缝口附近的开口尺寸较大,缝口附近的缝内溶液易与大溶池的溶液进行扩散交换,因而缝口附近的缝内溶液电阻 R_{s_n} 随时间变化较小.根据式(2),随与缝口距离增大的极化电流(如 i_1, i_2 和 i_3)迅速降低.但缝隙内部,一方面由于贫氧致使氧的还原反应速度降低,使 R_{t_n} 增大,另一方面,前期阴极反应产生的 OH^- ,原模拟溶液中的 Cl^- , SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 以及静电迁移的 Na^+ 使缝隙内介质的电导率逐渐增加^[9],致使缝内的溶液电阻 R_{s_n} 减小,两者的综合作用使缝内试样的极化电流数值 (i_4 和 i_5) 变化不大,对于缝底试样 No.6,由于其附近的溶液离子扩散最为困难,使 R_{s_n} 减小幅度较大,从而导致试样 No.6 极化后期的极化电流 i_6 反而有所增加.

2.2 缝口控电位 (E_k) 对极化电流、极化电位和 pH 值分布的影响

图 4 是极化时间为 12 h,缝口尺寸为 0.15 mm 时,

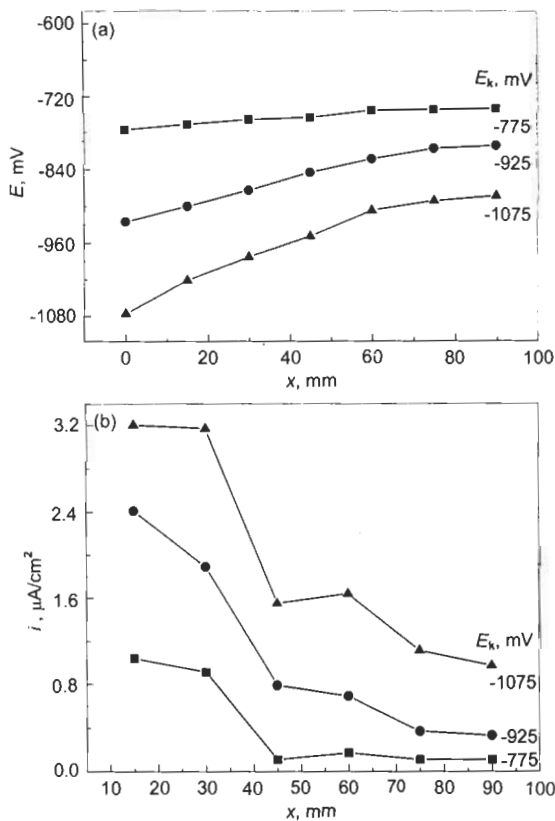


图 4 在不同缝口控电位下极化电位与极化电流在缝内的分布

Fig.4 Potential, E , distributions (a) and current, i , distributions (b) in the crevice at three kinds of control potential in simulated solution of Ku'erle soil (12 h, $\delta=0.15$ mm)

在库尔勒地区土壤模拟溶液中于不同的缝口控电位 (E_k) 时极化电位和极化电流随缝口距离的分布曲线.从图可见,随着缝口控电位 (E_k) 的降低,不同距离处试样的极化电位都逐渐地降低,极化电位梯度逐渐增大;而极化电流都逐渐增大,极化电流梯度也逐渐地增大.

在缝口控电位为 -775 mV 时,由于缝内溶液的电压降致使缝内试样的极化电位都高于有效的阴极保护电位 -775 mV,因而产生了缝隙腐蚀,此时缝内极化电流很低;随着缝口控电位的降低 (-925 和 -1075 mV),缝口附近由于电力线易于到达导致极化电位迅速降低,从图 4 可见缝内试样的极化电位都低于有效的阴极保护电位 -775 mV,因而此时缝内的试样不发生腐蚀,极化电流迅速增大;但缝内相对于缝外,其极化电位仍然较高,极化电流也较低,因而产生了较大的电位梯度和电流梯度.缝口控电位为 -775 mV 时缝内试样的腐蚀形貌如图 5 所示.

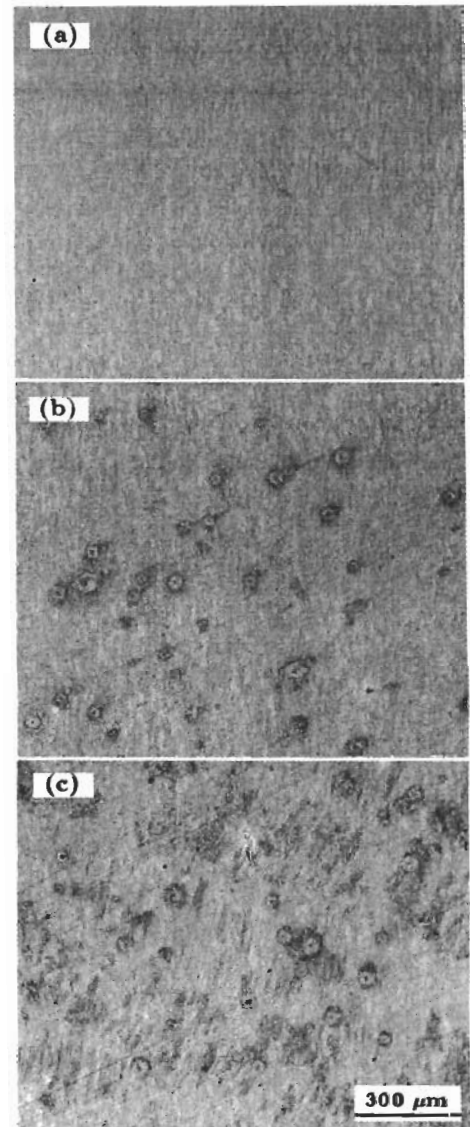


图 5 缝内试样的腐蚀形貌

Fig.5 Corrosion morphologies of samples No.1 (a), No.3 (b) and No.5 (c) in crevice ($E_k=-775$ mV)

图 6 为在不同缝口控电位条件下极化时间为 30 h, 缝口尺寸为 0.15 mm 时 pH 值随缝口距离的分布状况。由图可见, 随着控电位的降低, 不同缝口距离处的 pH 值呈增加趋势, 但在控电位为 -775 mV 时, pH 值却随缝口距离的增加而降低; 亦可见, 当缝口控电位为 -925 和 -1075 mV 时, 缝内 pH 值随着缝口距离的增加而增加, 且缝口距离增至一定程度时 pH 值趋于稳定。

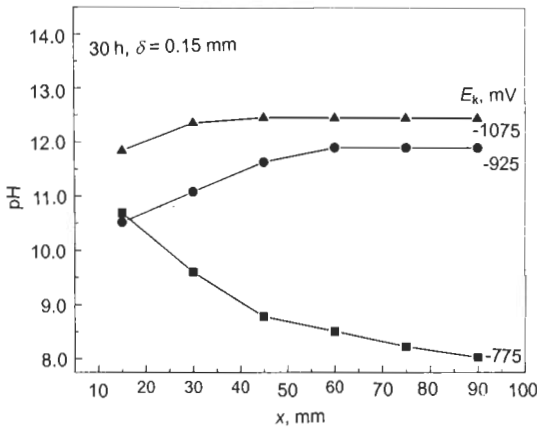
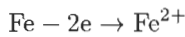


图 6 不同缝口控电位下 pH 值在缝内的分布

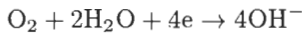
Fig.6 pH value distributions in the crevice at three kinds of control potential in simulated solution of Ku'erle soil

当缝口控电位为 -775 mV 时, 由于缝内的极化电位不能达到保护电位 -775 mV (图 4a 所示), 因而缝内将发生如下电极反应:

阳极反应

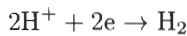
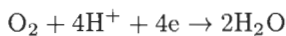
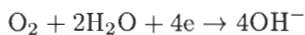


阴极反应



阳极反应中的 Fe²⁺ 水解导致了缝内 pH 值的逐渐降低 [12]。

当缝口控电位为 -925 和 -1075 mV 时, 缝内极化电位低于保护电位 -775 mV (图 4a), 缝内金属将进行如下阴极反应:



在溶池的辅助电极上进行如下阳极反应:

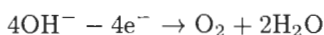


图 7 为缝隙实验体系 OH⁻ 离子迁移过程示意图。极化初期 (1—4 h), 阴极极化反应使缝内和缝外产生了

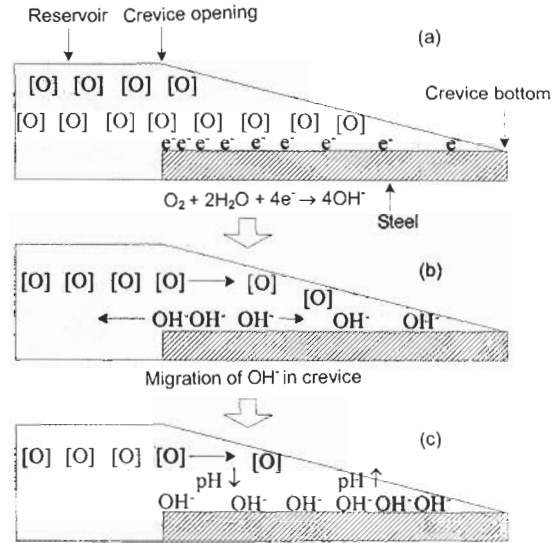


图 7 缝内氢氧根离子的迁移过程示意图

Fig.7 Migration process of OH⁻ ions in crevice
(a) initial stage of polarization
(b) middle stage of polarization
(c) last stage of polarization

OH⁻ 离子和溶解氧 [O] 的浓度差, 在外加电场的作用下, OH⁻ 向缝外扩散迁移, 而溶解氧向缝内扩散迁移, 缝口和缝内的电位梯度也导致 OH⁻ 离子向缝内进行扩散。缝口附近由于氧的扩散相对容易进行, 阴极反应进行较为充分, 因而极化初期含有较多的 OH⁻, 而缝内含有较少的 OH⁻。

随着极化时间的延长 (12—30 h), 缝口附近迁移仍旧容易进行, 因而使 OH⁻ 离子浓度逐渐降低, pH 值减小; 缝内因迁移较为困难, 致使反应产生的 OH⁻ 滞留在缝内, 且缝口附近的 OH⁻ 向内迁移亦使缝内的 OH⁻ 浓度逐渐提高, 使 pH 值逐渐增大, 增至一定程度时由于缝内的氧被完全耗尽, 阴极极化反应停止, 因而 pH 值将逐渐趋于稳定。

2.3 缝口尺寸对缝内极化电位、极化电流及 pH 值分布的影响

图 8 是在极化 30 h、缝口控电位为 -925 mV 时在不同的缝口尺寸情况下, 极化电位和极化电流随缝口距离的分布曲线。从图可见, 随着缝口尺寸的增加, 不同缝口距离处的极化电位均呈降低趋势, 且降低的幅度随着缝口尺寸的增加而逐渐减小; 而极化电流则呈现出与极化电位相反的变化规律。从图又可见, 缝内极化电位随着缝口距离的增加而增加, 且增加幅度随着缝口尺寸的增大而减小; 而极化电流又呈现出相反的变化规律, 即随着缝口距离的增加而减小, 且在各缝口尺寸下缝内试样的极化电流 (i₄, i₅, i₆) 最终趋于一致。

由于随着缝口尺寸的增加, 缝内与缝外溶液的溶质交换易于进行, 阴极极化时电力线更易于到达缝内, 因而使

极化电位降低, 极化电流增大. 在缝口尺寸增加到一定程度时, 由于缝隙腐蚀的尺寸敏感性降低, 因而缝内极化电位和极化电流的变化程度将趋缓.

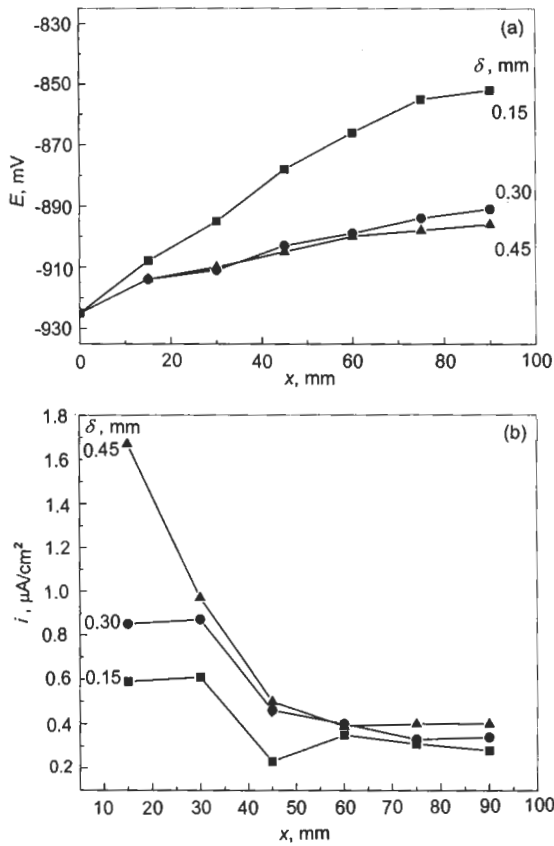


图8 不同缝口尺寸时极化电位与极化电流在缝隙内部的分布状况

Fig.8 Potential, E , distributions (a) and current, i , distributions (b) in the crevice with three crevice thicknesses in simulated solution of Ku'erle soil (30 h, $E_k = -925$ mV)

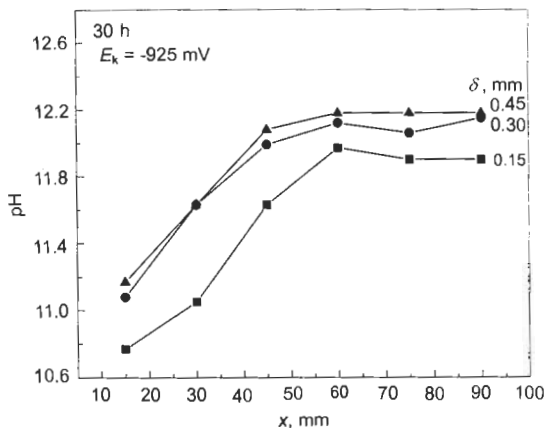


图9 不同的缝口尺寸时缝内 pH 值的分布

Fig.9 pH value distributions in the crevice at three kinds of crevice thickness in simulated solution of Ku'erle soil

图9是极化时间为30 h, 控电位为-925 mV时在不同的缝口尺寸情况下pH值随缝口距离的分布曲线. 由图可见, 随着缝口尺寸的增加, 不同缝口距离处的pH值均呈增加趋势, 且随缝口尺寸增加pH值的增幅有所减小; 此外, 随着缝口距离的增加, pH值亦呈增加趋势.

因为随着缝口尺寸的增加, 浴池环境中的腐蚀介质与缝内闭塞区溶液的溶质交换更为充分, 通过阴极极化缝内产生的极化电流也更大(见图8), 缝内消耗的氧将增多, 因而促使了 OH^- 浓度的提高, 使pH值增加. 前已述及, 随着缝口距离的增加, 由于缝内与缝外溶质的交换困难因而保持了较高的pH值, 而距离缝口较近时因不断有浴池中氧的迁入, 从而导致了较低的pH值.

3 结论

(1) X70 管线钢试样在新疆库尔勒地区土壤的模拟溶液中, 随着阴极极化时间的延长, 从缝口到缝底的极化电位和极化电流随缝口距离的变化梯度呈现逐渐降低的变化趋势. 这与缝隙中溶解氧随缝口距离的变化梯度逐渐减小密切相关.

(2) 随着缝口控电位的降低, 缝隙中试样的极化电位逐渐降低, 而极化电流和相对应介质的pH值却逐渐增大. 在控电位为-775 mV时, 缝内pH值随缝口距离的增加而降低; 而在其它更多的缝口控电位时, 缝内pH值随缝口距离先增加, 增至一定程度时趋于稳定.

(3) 随着缝口尺寸从0.15 mm增至0.45 mm, 缝内试样的极化电位梯度逐渐减小, 而极化电流梯度却逐渐增加, 缝内的pH值亦随之逐渐增大.

参考文献

- [1] Toncre A C. *Mater Perform*, 1984; 23(8): 22
- [2] Gan F, Sun Z W, Sabde G, Chin D T. *Corrosion*, 1994; 50: 804
- [3] Han X P. *Nat Gas Ind*, 2001; 21(1): 108 (韩兴平. 天然气工业, 2001; 21(1): 108)
- [4] Peterson M H, Lennox T J. *Corrosion*, 1973; 29: 406
- [5] Toncre A C, Ahmad N. *Mater Perform*, 1980; 19(6): 39
- [6] Turnbull A, May A T. *Mater Perform*, 1983; 22(10): 34
- [7] Fessle R R, Markworth A J, Parkins R N. *Corrosion*, 1983; 39: 20
- [8] Perdomo J J, Song I. *Corros Sci*, 2000; 42: 1389
- [9] Li Z F, Gan F X, Mao X H. *Corros Sci*, 2002; 44: 689
- [10] Margarit I C P, Mattos O R. *Electrochim Acta*, 1998; 44: 363
- [11] Li Z F, Mao X H, Gan F X. *J Chin Soc Corros Protect*, 2000; 20: 129 (李正奉, 毛旭辉, 甘复兴. 中国腐蚀与防护学报, 2000; 20: 129)
- [12] Zhu R Z. *Corrosion of Metals*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993: 103 (朱日彰. 金属腐蚀学. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 103)