

利用电子散斑干涉技术研究 45 碳钢在 $\text{NaHCO}_3\text{-NaCl}$ 体系中的早期点蚀行为

王梅丰^{1,2} 杜楠² 李晓刚¹ 赵晴² 刘刚²

(1. 北京科技大学腐蚀与防护中心 北京 100083; 2. 无损检测技术教育部重点实验室(南昌航空大学) 南昌 330063)

摘要: 首次利用电子散斑干涉法 (ESPI) 实时和原位检测了 45 碳钢在 0.5 mol/L NaHCO_3 + 0.05 mol/L NaCl 体系中阳极极化时的局部腐蚀行为。研究发现, 电子散斑干涉图上的亮斑与电极表面蚀点一一对应, 从电子散斑干涉图中亮斑出现的情况可以推测出 45 碳钢表面发生早期点蚀的时间、大小和位置。测量得到本实验条件下 45 碳钢的点蚀电位 E_b 为 -0.15 V, 此时的极化电流为 12.2 μA 。通过分析激光电子散斑干涉图中的亮斑变化情况, 可以获得电极表面蚀点生长信息。

关键词: 点蚀 45 碳钢 $\text{NaHCO}_3\text{-NaCl}$ 电子散斑干涉

中图分类号: TG142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2009) 03-0210-05

1 引言

国内石油开采及运输过程中大量使用了低成本的碳钢材料, 这些行业的碳钢点蚀情况严重, 而我国油田地层产出水中普遍含有 HCO_3^- 、 Cl^- 等离子, 因此研究碳钢在含 HCO_3^- 、 Cl^- 等离子体系中的点蚀行为及影响因素日益受到关注。吕战鹏等^[1] 研究了 Fe 在 NaHCO_3 溶液中阳极极化行为, 发现在 NaHCO_3 浓度较高时, 阳极极化曲线出现两个电流峰, 而当其浓度很低时 (0.01 mol/L), 则只有一个电流峰。赵景茂和左禹^[2,3] 也发现在较高浓度 (>0.2 mol/L) NaHCO_3 中 Q235 钢的阳极极化曲线上出现了两个阳极电流峰和两个钝化区, 并认为两个阳极电流峰的形成是由于电极表面在不同电位下发生了复杂的电极反应。这些研究都采用了电化学方法, 通过分析极化曲线来推断电极表面反应过程。显然, 如果能在电势扫描过程中对电极表面变化进行原位、连续及高分辨率的监测, 则可对极化曲线进行更准确的分析。

电子散斑干涉术 (Electronic Speckle Pattern Interferometry, 简称 ESPI) 是 20 世纪 70 年代发展起来的以激光、光电子技术及数字图象处理为基础的

现代光学测量方法。作为一种激光干涉技术, ESPI 具有方便、快捷、高度自动化及实时、高灵敏度、全场测量等特点, 在应变、无损检测等领域已得到广泛应用。本文首次将电子散斑干涉技术引入碳钢点蚀行为的检测, 并将其与电化学检测技术相结合, 对碳钢在含 Cl^- 的 NaHCO_3 溶液环境中的早期点蚀行为进行原位、动态、连续的检测研究。

2 实验方法

研究电极为 45 碳钢, 电极加工成 $\phi 10$ mm 圆片, 其化学成分 (mass%) 为: C 0.46, Si 0.22, Mn 0.66, Ni 0.18, S 0.023, P 0.021, Fe 为余量。实验前, 将试样非工作面进行绝缘处理, 工作面依次用 150[#]、320[#] Al_2O_3 水砂纸打磨平整; 试样经自来水及去离子水水洗并吹干后, 依次用酒精、丙酮擦拭, 然后放入干燥器中备用。研究溶液为 0.5 mol/L NaHCO_3 + 0.05 mol/L NaCl , 由分析纯的 NaHCO_3 、 NaCl 和二次蒸馏水配制。

电化学测试在室温下进行, 用传统的三电极体系, 辅助电极为铂片, 参比电极采用饱和甘汞电极 (SCE), 通过盐桥与工作电极连接。用荷兰 Eco Chemie 公司的电化学测试系统 Autolab PGSTAT30, 通过随设备附带软件完成实验控制及参数确定。电化学测试采用动电位扫描法, 扫描速率为 1 mV/s。

图 1 是电子散斑干涉实验装置图, 所有光学器件及电解池装置等都固定在防震平台上。波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光器发出的激光, 先扩束, 后

定稿日期: 2008-04-11

基金项目: 江西省自然科学基金项目 (CA200700132), 江西省教育厅项目 (DB200801230)

作者简介: 王梅丰, 男, 1972 年生, 博士, 研究方向为材料腐蚀监测

通讯作者: 李晓刚, E-mail: lixiaogang99@263.net

经过分束器分为两束光，分别为一束平行的物光和一束平行的参考光。电解池放在物光侧成像透镜之前，电极表面与物光垂直。携带有电极的像及电极表面溶液信息的物光与平行的参考光在分束棱镜处发生干涉。在实验开始时采集一幅散斑图像做为参考图，并利用软件进行实时相减，由计算机记录 ESPI 结果。本实验光路图在 CCD 前设置了长距离工作显微镜，可以进行微观的电子散斑干涉实验。

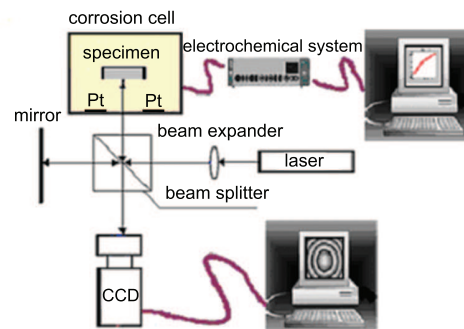


Fig.1 Experimental setup of electronic speckle pattern interferometry(ESPI)

3 实验结果

图 2 是 45 钢在 $0.5 \text{ mol/L NaHCO}_3 + 0.05 \text{ mol/L NaCl}$ 溶液中动电位扫描曲线，扫描范围为 $-0.75 \text{ V} \sim 0.024 \text{ V (vs.SCE)}$ ；图中的 a~h 点对应的电极表面 ESPI 结果见图 3（本文中所有 ESPI 图片均经过 MATLAB 6.5 软件去噪点处理）。

当电位位于 $-0.75 \text{ V} \sim -0.7 \text{ V}$ ，极化电流为负值，表明此阶段电极表面发生的是阴极极化过程。由图 2 可知，当电位位于 $-0.7 \text{ V} \sim -0.45 \text{ V}$ ，极化曲线上出现了第一个阳极电流峰；当电位位于 $-0.45 \text{ V} \sim -0.3 \text{ V}$ ，极化曲线上出现了第二个阳极电流峰。当极化到 -0.15 V （曲线 b 点位置）时，极化电流为 $12.2 \mu\text{A}$ ，极化电流开始出现明显上升趋势，表明在此时电极表面可能发生点蚀。此时的激光电子散斑干涉图如图 3b 所示，在激光电子散斑干涉图上出现了一个小

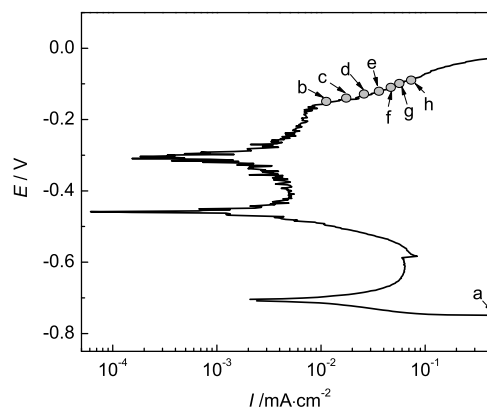


Fig.2 Polarization curve of 45 steel in $0.5 \text{ mol/L NaHCO}_3 + 0.05 \text{ mol/L NaCl}$ solution

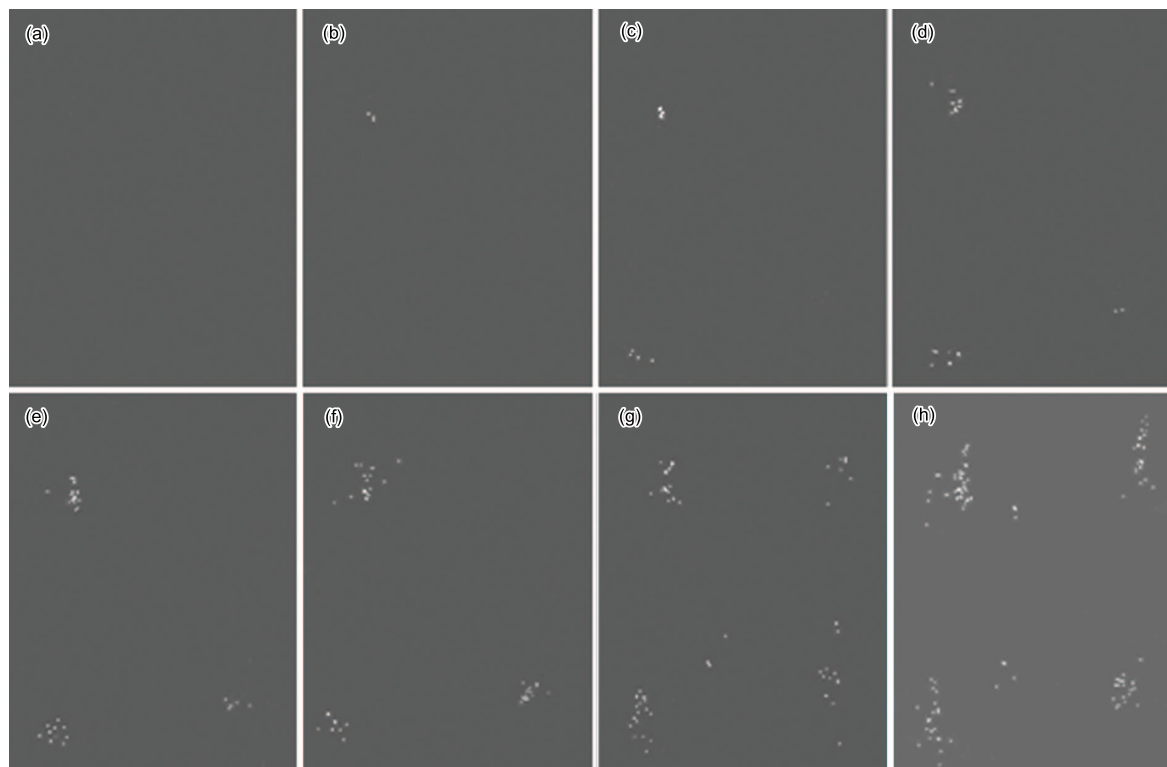


Fig.3 ESPI results of 45 steel in $0.5 \text{ mol/L NaHCO}_3 + 0.05 \text{ mol/L NaCl}$ solution as a function of the polarization potential (a) -0.75 V ; (b) -0.15 V ; (c) -0.14 V ; (d) -0.13 V ; (e) -0.12 V ; (f) -0.11 V ; (g) -0.1 V ; (h) -0.09 V

亮斑。当极化到 -0.14 V (曲线上 c 点位置) 时, 极化电流升为 $23\ \mu\text{A}$, 激光电子散斑干涉图 (图 3c) 上原有的亮斑面积略有增加, 在左下角位置出现了一个新的亮斑。当极化到 -0.13 V (曲线上 d 点位置) 时, 极化电流升为 $30\ \mu\text{A}$, 激光电子散斑干涉图 (图 3d) 上原有的亮斑面积继续增加, 在右下角位置又出现了一个新的亮斑。图 3d~3h 分别是极化到 -0.12 V 、 -0.11 V 、 -0.1 V 与 -0.09 V 时激光电子散斑干涉图。可见, 随着极化电位的正移, 已经出现的亮斑继续长大, 并且有向上生长的趋势 (激光电子散斑干涉结果是一个倒立的像, 所以此时实际情况是亮斑在向下移动)。同时, 亮斑的数量在继续增加。

由电极表面实时数码照片与散斑干涉结果的对比图 (图 4) 可见, 散斑干涉图中的亮斑与电极表面蚀点一一对应, 说明散斑干涉图上的亮斑实际上是由于蚀点引起的。

4 分析与讨论

Habib 等^[4,5] 建立了一套基于激光全息干涉的检测系统, 研究碳钢和不锈钢在海水中的腐蚀过程, 并推导出金属表面离面位移与激光波长的对应关系

$$U = N\lambda / (\sin\alpha + \sin\beta) \quad (1)$$

其中, U 为离面位移, λ 为波长, N 为干涉条纹数, α 为入射角, β 为视角。陈慎豪和王超等^[6] 将全息干涉方法与电化学测试结合, 研究了 Fe 在阳极过程中电极/溶液界面的动态变化和恒电位电流振荡的机理。这些研究工作都是利用激光干涉方法获得了连续变化的激光干涉条纹, 并且认为这些干涉条纹的变化包含了金属表面腐蚀过程信息, 通过分析这些干涉条纹的变化推算金属腐蚀过程中表面的变化参数或点蚀。但是, 利用激光电子散斑干涉图方法来观测金属局部腐蚀, 特别是点蚀的研究, 还未见报道, 也未见用激光电子散斑干涉图得到点蚀早期过程中在金

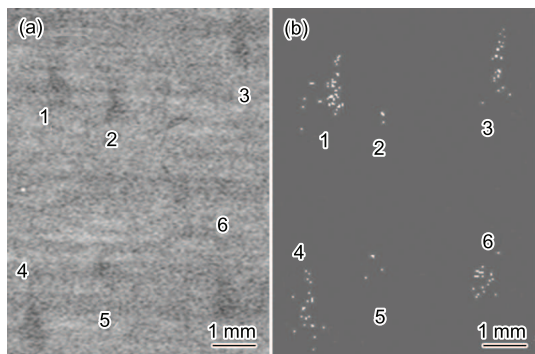


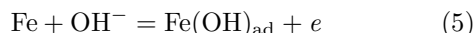
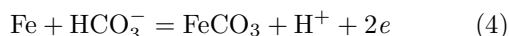
Fig.4 Comparison between the sample surface and the ESPI image (a) digital photo of the sample surface of Fig.3h; (b) Fig.3h

属表面形核、起始与长大的过程图像。

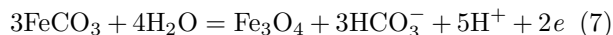
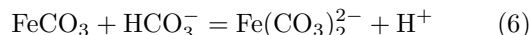
根据文献^[3], 当电位位于 $-0.7\text{ V} \sim -0.45\text{ V}$ 时, 电极表面发生 Fe 的活性溶解



随着极化电位变正, 由于溶液中存在 OH^- 、 HCO_3^- 离子, 电极表面由于 OH^- 、 HCO_3^- 的吸附发生了以下反应, 从而抑制了 Fe 的溶解反应, 所以阳极电流达到最大值后逐渐下降, 导致第一个阳极峰的出现



当电位位于 $-0.45\text{ V} \sim -0.3\text{ V}$, 随电位的增加, 电极表面吸附的 OH^- 、 HCO_3^- 离子浓度逐渐增加, 由于 HCO_3^- 与 FeCO_3 发生反应, 生成 $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, 破坏了钝化膜的完整性, 使极化电流增加, 而同时 FeCO_3 会被氧化为 Fe_3O_4 , Fe_3O_4 的形成阻止了 HCO_3^- 与 FeCO_3 发生反应, 两种反应竞争的结果导致第二个阳极峰的出现



然而在电位位于 $-0.7\text{ V} \sim -0.3\text{ V}$ 时, 激光电子散斑干涉图上没有出现亮斑等变化, 表明在此电位范围内电极反应对的电极表面离面位移影响不大, 而且各电极反应都没有出现反应产物的扩散过程。由此可推断, 在此过程中电极表面处于钝化状态。

在电位位于 $-0.3\text{ V} \sim -0.15\text{ V}$ 时, 极化电流随极化电位逐渐增加。在电极表面可能发生了以下过程: 电极表面某些活性点吸附的 Cl^- 开始改变吸附所在位置的钝化膜的成分和性质, 使该处钝化膜的离子电导和钝化膜的溶解速度远大于没有 Cl^- 吸附的表面, 从而加速钝化膜的溶解。一旦这层钝化膜被破坏并且缺乏自钝化能力时, 金属表面从这些缺陷处暴露出基体金属。裸露出的基体金属呈活性状态并开始发生溶解, 尽管该处的膜修复依然存在, 但溶解速率大于再钝化速率, 结果导致点蚀核的形成。图 5a~5c 是 45 碳钢电极表面发生点蚀前以及发生点蚀后腐蚀产物对激光干涉影响的示意图。如图 5b 所示, 腐蚀产物长到激光干涉接收装置所能分辨的尺度时, 就会在干涉图上显示出一个亮斑 (图 3b)。随着极化的进行, 如图 3c 所示, 电极表面其他位置出现新的蚀点, 而且已经出现的亮斑在继续长大, 并且有向

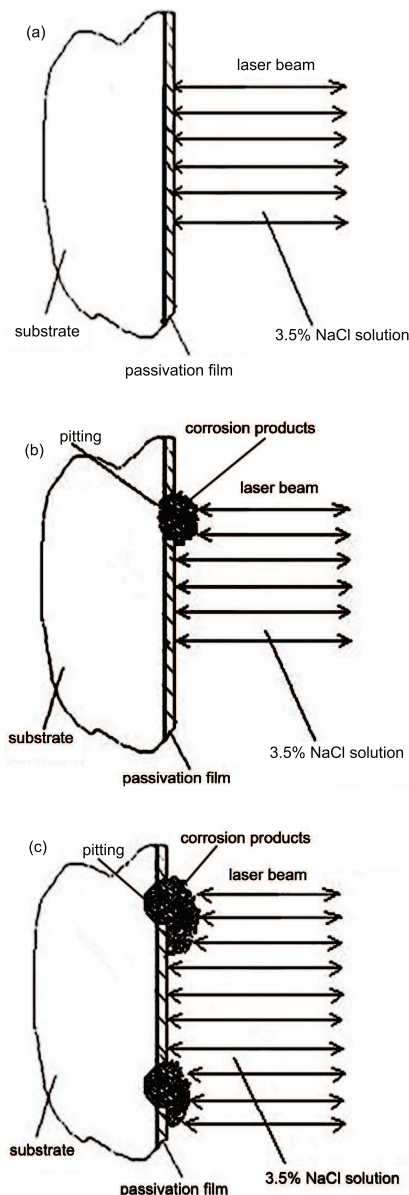


Fig.5 Schematic diagram of monitoring pitting process of 45 steel by ESPI (a) before pitting, (b) pitting initiation, (c) pitting growth and increase in number

上生长的趋势,表明在蚀点位置随着腐蚀产物的积累,因重力作用腐蚀产物开始向下移动。

因此,本实验得到极化电位为 $-0.75\text{ V} \sim -0.09\text{ V}$ 时,在 $0.5\text{ mol/L NaHCO}_3 + 0.05\text{ mol/L NaCl}$ 体系中 45 碳钢的激光电子散斑图亮斑的变化,这些变化反映了该材料点蚀早期过程。由于 45 碳钢点蚀产物生成后,会在被灵敏度很高的激光干涉方法所检测到,而且激光电子散斑手段可以进行连续动态的观

察,可以将这种腐蚀产物的生长行为以亮斑的大小,位置随时间变化表征出来。因此,通过分析激光电子散斑干涉图中的亮斑,不仅可以了解电极表面发生早期点蚀的位置和时间,而且可对点蚀的生长过程进行研究。

5 结论

(1) 首次原位观测在 $0.5\text{ mol/L NaHCO}_3 + 0.05\text{ mol/L NaCl}$ 体系中 45 碳钢的腐蚀产物出现过程,并由此可以推测金属表面发生早期点蚀的大小、位置和时间。当极化到 -0.15 V 时,极化电流为 $12.2\text{ }\mu\text{A}$,此时在激光电子散斑干涉图上出现了一个小亮斑,表明点蚀开始。

(2) 电子散斑干涉图上的亮斑与电极表面蚀点一一对应。

(3) 激光电子散斑干涉图中的亮斑是由点蚀产物造成的。通过分析激光电子散斑干涉图中的亮斑变化情况,可以获得电极表面蚀点生长信息。

参考文献

- [1] Lv Z P, Huang D L, Yang W. Effect of magnetic field on anodic polarization behavior of Fe in sodium bicarbonate solution containing halide ions[J]. Corros. Sci. Prot. Technol, 2001, Z1: 377-386
(吕战鹏, 黄德伦, 杨武. 磁场与卤素离子作用下 Fe/ NaHCO_3 体系的阳极过程 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, Z1: 377-386)
- [2] Zhao J M, Zuo Y. Anodic polarization behavior of carbon steel in $\text{Na}_2\text{CO}_3 \sim \text{NaHCO}_3$ solution[J]. J. Chem. Ind. Eng., 2005, 56(8): 1526-1529
(赵景茂, 左禹. 碳钢在 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \sim \text{NaHCO}_3$ 溶液中的阳极极化行为 [J]. 化工学报, 2005, 56(8): 1526-1529)
- [3] Zhao J M, Zuo Y. Anodic polarization behaviors of carbon steel in bicarbonate solution[J]. Electrochemistry, 2005, 11(1): 27-31
(赵景茂, 左禹. 碳钢在 NaHCO_3 溶液中的阳极极化行为 [J]. 电化学, 2005, 11(1): 27-31)
- [4] Habib K. Laser optical interferometry as NDT methods for cleaner and sustainable desalination plants: pitting and crevice corrosion[J]. Desalination. 2004, (166): 171-191
- [5] Habib K, Muhana K. Holographic interferometry as electrochemical emission spectroscopy of a carbon steel in 3-190 ppm TROS C-70 inhibited seawater[J]. Opt. Lasers Eng., 2002, (38): 577-588
- [6] Wang C, Chen S H, Yang X G. Detection of localized corrosion of stainless steels by optical interferometry[J]. Electrochem. Acta, 2004, 9: 1009-1015

MONITORING INITIAL PITTING CORROSION OF 45 STEEL IN NaHCO₃ - NaCl SOLUTION BY ESPI

WANG Meifeng^{1,2}, DU Nan², LI Xiaogang¹, ZHAO Qing², LIU Gang²

(1. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083;

2. Key Laboratory of Nondestructive Testing (Nanchang Hangkong University), Ministry of Education, Nanchang 330063)

Abstract: ESPI were firstly used to monitor the real-time, in-situ corrosion behavior of 45 steel in 0.5 mol/L NaHCO₃+0.05 mol/L NaCl solution during anodic polarization. By comparison between the ESPI image and the digital photo of the sample surface; it was found that at the same position where a speckle appeared, a pit appeared after the polarization experiment. It can be concluded that the bright speckles in the ESPI images were caused by the pitting corrosion products. Accordingly, the size, position and time of initial pitting corrosion could be deduced. The pitting potential (E_b) of 45 steel determined by the method under the condition is -0.15 V; meanwhile, the polarization current is 12.2 μ A. Information of the pitting growth could be obtained by changes of the speckles in ESPI results.

Key words: pitting corrosion, 45 steel, NaHCO₃-NaCl, ESPI