

含 S 阴离子对低碳钢孔蚀的影响

姜涛 左禹 熊金平

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘要 用电化学极化法研究了 SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CNS^- 和 S^{2-} 5 种含 S 阴离子对低碳钢在 0.1 mol/L NaNO_2 + 0.05 mol/L NaCl 溶液中的孔蚀行为的影响。 CNS^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子促进碳钢孔蚀形核,影响大小顺序为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{CNS}^-$; S^{2-} 离子则抑制孔蚀形核。 S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 离子促进小孔生长;而 SO_4^{2-} 抑制小孔生长。 CNS^- 离子对小孔生长的作用不明显。将各种含 S 阴离子对孔蚀形核和生长影响作用的大小进行了比较,并讨论了作用机制。

关键词 碳钢 孔蚀 含 S 阴离子

中图分类号 TG172.9 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)05-0249-05

EFFECT OF SEVERAL SULFUR CONTAINING ANIONS ON PITTING OF MILD STEEL

JIANG Tao, ZUO Yu, XIONG Jinping

(Faculty of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

ABSTRACT The influence of several sulfur containing anions, including SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CNS^- and S^{2-} ions, on pitting corrosion of mild steel in 0.1 mol/L NaNO_2 + 0.05 mol/L NaCl solution was studied using potentiodynamic polarization method. It was observed that CNS^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ions promote nucleation of pitting, and S^{2-} retard nucleation. S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ and SO_3^{2-} ions facilitate the growth of pits, while SO_4^{2-} retard the growth. The relevant mechanisms of the influence of anions on pitting was also discussed.

KEY WORDS mild steel, pitting, sulfur containing anions

碳钢管线的腐蚀穿孔是石油、天然气开采和运输环境中经常出现的问题,在油气介质中广泛存在着各种含 S 阴离子,这些含 S 阴离子与 Cl 离子共同作用对碳钢的孔蚀产生复杂的影响。研究表明^[1], S^{2-} 和 SCN^- 离子通过间接或直接的方式与 Fe 先生成二维的疏松的 FeS 或者 FeSO_4 膜层,这些膜层与氧化膜竞争生长,阻滞了碳钢的再钝化,从而促进孔蚀。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子在低电位下有着很强的吸附能力^[2],在 Cl^- 溶液中将使得碳钢的孔蚀电位 E_b 明显变负。 SO_4^{2-} 离子由于与 Cl 离子竞争吸附而对不锈钢的孔蚀萌生具有阻碍作用,但对碳钢有不同的影响作

用^[3]:在酸性条件下, SO_4^{2-} 孔蚀电位大于 Cl^- 的孔蚀电位, SO_4^{2-} 加入含 Cl^- 液中将使得破裂电位 E_b 变正;而在中性和碱性条件下, SO_4^{2-} 比 Cl^- 更具侵蚀性, SO_4^{2-} 加入含 Cl^- 液中将使得破裂电位 E_b 变负,且 SO_4^{2-} 浓度越大, E_b 越负。但关于含 S 阴离子对碳钢在 Cl 离子体系中的孔蚀行为的影响的研究尚不够系统,各种含 S 阴离子对碳钢孔蚀的影响缺少比较,含 S 阴离子对于孔蚀生长的影响的研究也很少。本文以 0.1 mol/L NaNO_2 + 0.05 mol/L NaCl 溶液为基本体系,研究了 SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CNS^- , S^{2-} 等含 S 阴离子在碱性溶液中对碳钢孔蚀成核和生长的影响。

1 实验方法

研究材料为 A3 碳钢,成分 (mass%): 0.23C, 0.046Si, 0.47Mn, 0.024S, 0.012P, 0.024Cu。材料用环氧树脂涂封,暴露面积为 0.04 cm^2 。在电化学实

国家重点基础研究规划 (G19990650) 及北京市自然科学基金 (2972009) 资助项目

收到初稿: 2000-09-17; 收到修改稿: 2000-11-24

作者简介: 姜涛, 男, 1971 年生, 硕士生。

Tel: 010-64434818 E-mail: zuoy@buct.edu.cn

验前, 试样表面用 800 # SiC 砂纸研磨, 用丙酮和去离子水清洗。

用动电位极化法研究了 SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CNS^- 和 S^{2-} 5 种含 S 阴离子对碳钢在 0.1 mol/L NaNO_2 + 0.05 mol/L NaCl 体系中的孔蚀行为的影响。先从开路电位以 0.3 mV/s 的电位扫描速度对材料进行阴极极化, 在负于开路电位 400 mV 处恒定 2 min 后, 再以 0.3 mV/s 的电位扫描速度进行阳极极化, 当电流达到 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时令电位反向扫描, 直到电流降低至钝态电流时为止。在阳极极化过程中对应电流迅速上升时的电位为孔蚀电位 E_b , 反向扫描时当电流恢复到原始钝态电流值时对应的电位为再钝化电位 E_p 。 E_b 值表征材料在所研究介质中孔蚀敏感性, 而 $\Delta E = E_b - E_p$ 可表征有关因素对小孔生长的影响, ΔE 增大表明小孔的再钝化受到阻碍生长得到了促进。实验结束后取出电极, 用丙酮和去离子水清洗, 干燥, 用扫描电镜观察试样表面。极化实验采用 HDV-7 型恒电位仪, 用 COR-TEST 腐蚀测试系统软件处理实验数据。温度为室温, 测量电位值相对于饱和甘汞电极。溶液用去离子水配制, 使用的试剂为分析纯 NaCl 、 Na_2SO_4 、 Na_2SO_3 、 NaCNS 、 Na_2S 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

2 结果与讨论

2.1 SO_4^{2-} 的影响

图 1 为不同浓度 SO_4^{2-} 加入 0.1 mol/L NaNO_2 + 0.05 mol/L NaCl 溶液后动电位扫描测得的碳钢极化曲线。图 2 为 E_b 和 ΔE 随 SO_4^{2-} 浓度变化图。

实验结果表明, 随 SO_4^{2-} 浓度增加, E_b 负移, 表明 SO_4^{2-} 有利于孔蚀成核。对于不锈钢的孔蚀, SO_4^{2-} 离子由于同 Cl^- 离子在表面发生竞争吸附而阻碍小

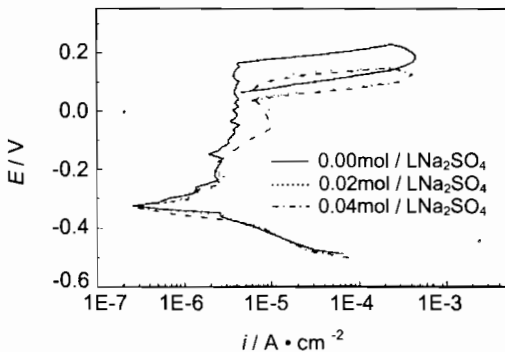


Fig.1 Polarization curves of mild steel in 0.1 mol/L NaNO_2 + 0.05 mol/L NaCl + x mol/L Na_2SO_4 solution

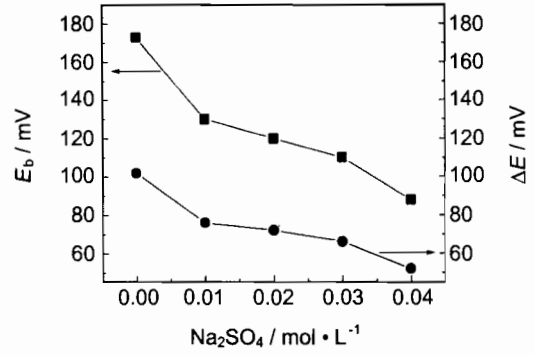


Fig.2 Effect of SO_4^{2-} content on E_b and ΔE

孔的形核, 使孔蚀电位正移^[4,5]。而对于碳钢, 在中性和碱性条件下, SO_4^{2-} 离子可以促进孔蚀^[3]。在 $\text{NaHCO}_3 - \text{NaCl}$ 溶液中, 也同样发现 SO_4^{2-} 离子对于碳钢孔蚀有促进作用^[6]。由图 2 可见, 随 SO_4^{2-} 浓度增加, ΔE 减小, 表明 SO_4^{2-} 不利于孔蚀生长。Pistorius 的研究表明^[7], 随溶液中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 比增大, 金属阳离子溶解度降低, 从而小孔内外溶液的金属阳离子浓度差减小, 导致金属溶解速度降低。

2.2 SO_3^{2-} 的影响

图 3 是根据在 0.1 mol/L NaNO_2 + 0.05 mol/L NaCl 溶液中加入不同浓度 SO_3^{2-} 后的极化曲线获得的 E_b 和 ΔE 随 SO_3^{2-} 浓度变化图。可见, SO_3^{2-} 的加入使 E_b 负移, 即 SO_3^{2-} 与 SO_4^{2-} 一样有利于孔蚀形核, 但浓度对形核影响不明显。随 SO_3^{2-} 浓度增加, ΔE 增大, 表明 SO_3^{2-} 不利于蚀孔的重新钝化, 而有利于孔蚀生长。在小孔内部的酸性环境中, 可以发生下列反应:

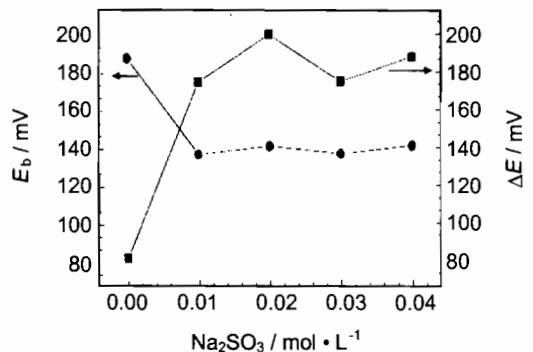
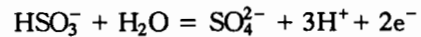
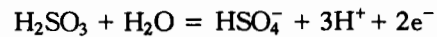


Fig.3 Effect of SO_3^{2-} content on E_b and ΔE of steel in 0.1 mol/L NaNO_2 + 0.05 mol/L NaCl solution

因此, SO_3^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} , 导致溶液酸性增强, 可促进小孔生长.

2.3 CNS^- 的影响

图 4 是在 0.1 mol/L NaNO_2 + 0.05 mol/L NaCl 溶液中加入 CNS^- 后, E_b 和 ΔE 随 CNS^- 浓度的变化. CNS^- 的加入使 E_b 负移, 并导致钝态电流升高, 这表明 CNS^- 使碳钢表面钝化膜的稳定性降低而有利于孔蚀形核, 但浓度对 E_b 影响不大. 随 CNS^- 加入, ΔE 值略有降低, 但变化幅度不大, 即 CNS^- 对小孔的生长没有显示出促进作用.

2.4 S^{2-} 离子的影响

图 5 为不同浓度 S^{2-} 离子加入 0.1 mol/L NaNO_2 + 0.05 mol/L NaCl 溶液后动电位扫描测得的碳钢极化曲线. 图 6 为 E_b 和 ΔE 随 S^{2-} 离子浓度变化图.

S^{2-} 离子在溶液中的形态与溶液 pH 值有密切关系, 在酸性溶液中以 H_2S 形式存在, 在 pH 值 7~12 的中性和碱性溶液中主要的存在形式是 SH^- [8],

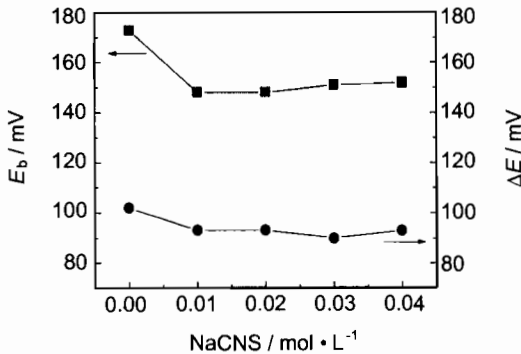


Fig. 4 Effect of CNS^- content on E_b and ΔE of steel in 0.1 mol/L NaNO_2 + 0.05 mol/L NaCl solution

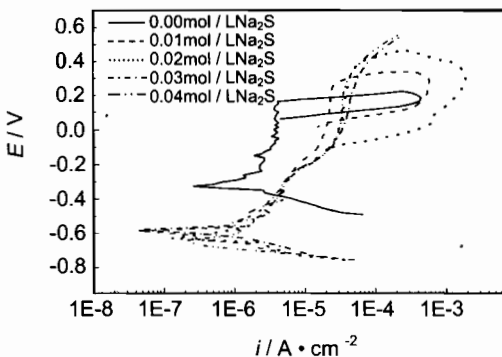


Fig. 5 Polarization curves of steel in 0.1 mol/L NaNO_2 + 0.05 mol/L NaCl + x mol/L Na_2S solution

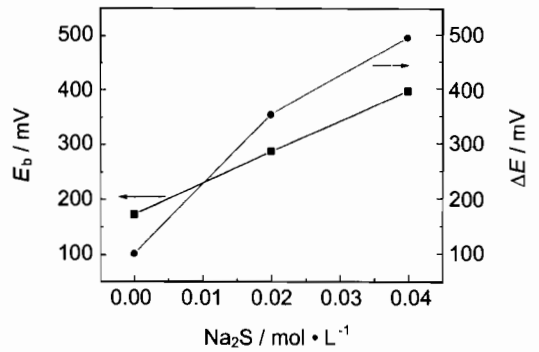


Fig. 6 Effects of S^{2-} content on E_b and ΔE

因此在所研究的体系中 S^{2-} 主要通过 SH^- 的形式对钢的孔蚀过程产生影响. 图 5 表明, S^{2-} 离子浓度增加使钝态电流明显增大, 降低了钝化膜的稳定性, 但 E_b 并未降低, 反而随 S^{2-} 浓度增加而正移, 其原因在于体系较高的 pH 值. S^{2-} 离子在溶液中会发生强烈的水解: $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{SH}^- + \text{OH}^-$, 反应的结果导致 OH^- 和 SH^- 浓度都明显升高. SH^- 浓度升高使钝化膜的整体保护性能下降, 而在高浓度下 SH^- 离子的吸附作用弱于 OH^- 的吸附作用 [9], OH^- 优先吸附于表面孔蚀活性点, 从而抑制了 SH^- 离子的作用, 阻碍碳钢的孔蚀成核. 随 Na_2S 浓度升高, pH 值亦升高, 使得 E_b 正移. 也可以用软硬酸碱理论 [hard and soft acids and bases (HSAB) principle] [10] 对这种现象进行解释: S^{2-} 离子是一种硬碱, 而 Fe^{3+} 离子是一种硬酸, 这两种离子优先结合, 生成稳定的盐膜, 积累于碳钢表面的缺陷处, 修复了因种种原因而产生的孔洞, 从而阻止了孔蚀成核. 实验发现, 如果在加入 S^{2-} 离子的同时控制溶液的 pH 值保持中性, 由于 OH^- 浓度降低, 其促进钝化和竞争吸附的效应都降低, 这时 S^{2-} 离子的加入对孔蚀显示出一定的促进作用.

对于孔蚀的生长, 由图 6 可见, 随 S^{2-} 离子浓度的增加, ΔE 明显增大, 这表明 S^{2-} 离子有阻碍小孔再钝化、促进孔蚀生长的作用. 由于小孔内部溶液为酸性, S^{2-} 离子在孔内主要以 H_2S 形式存在, 可明显加速小孔内部金属的溶解, 并通过形成 FeS 的形式阻碍腐蚀小孔的再钝化.

2.5 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的影响

图 7 为不同浓度 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 加入 0.1 mol/L NaNO_2 + 0.05 mol/L NaCl 溶液后动电位慢速扫描测得的碳钢极化曲线. 图 8 为 E_b 和 ΔE 随 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度变化图.

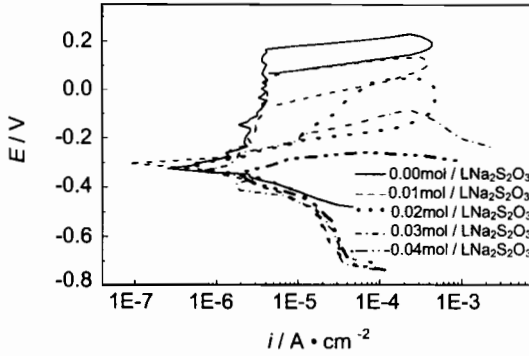


Fig.7 Polarization curves of steel in 0.1 mol/L NaNO₂ + 0.05 mol/L NaCl + x mol/L Na₂S₂O₃ solution

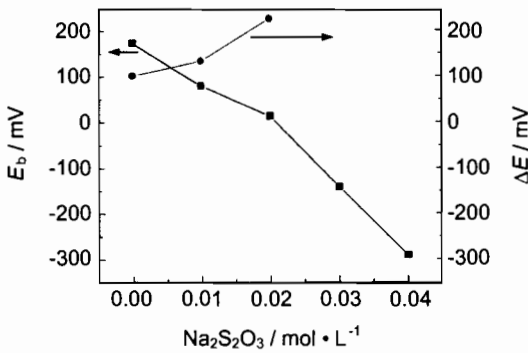
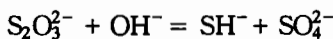


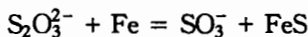
Fig. 8 Effect of S₂O₃²⁻ content on E_b and ΔE

由图可见, S₂O₃²⁻ 也是一种对孔蚀影响较大的离子. 对于不锈钢, 只存在 S₂O₃²⁻ 的情况下其孔蚀作用并不明显, 但 S₂O₃²⁻ 与 SO₄²⁻ 及 Cl⁻ 对于不锈钢的孔蚀有着最佳的协同作用^[2]. S₂O₃²⁻ 加快了不锈钢因 Cl⁻ 而产生的孔蚀速度, 在孔内发现有单质 S 和 FeS 存在, 由于单质 S 和 FeS 的积累阻滞了金属的再钝化, 进而促进了不锈钢的孔蚀. S₂O₃²⁻ 浓度增加, E_b 变负.

由图 7 可见, S₂O₃²⁻ 的加入使 E_b 大大负移, 显著促进孔蚀形核, 随浓度增加, 影响增大. S₂O₃²⁻ 在低电位下有着很强的吸附能力^[1], 在碱性环境中, S₂O₃²⁻ 依下列方式分解:



从而阻碍碳钢表面的正常钝化. 在孔内的酸性条件下, S₂O₃²⁻ 通过反应



而促进 Fe 的溶解, 因此随 S₂O₃²⁻ 浓度增加, ΔE 也明显增大.

2.6 碳钢在模拟孔内溶液中的腐蚀速度

Table 1 Corrosion rate of steel in simulated pit solution

| | SO ₄ ²⁻ | Blank | CNS ⁻ | S ₂ O ₃ ²⁻ | SO ₃ ²⁻ | S ²⁻ |
|------------------------|-------------------------------|-------|------------------|---|-------------------------------|-----------------|
| i, mA·cm ⁻² | 0.52 | 0.99 | 1.13 | 1.95 | 3.64 | 10.11 |

为了进一步了解各含 S 离子对碳钢孔蚀生长的影响, 用极化曲线法测量了碳钢在含不同 S 离子的模拟孔内溶液中的腐蚀速度. 模拟溶液采用 pH=3, 2 mol/L NaCl + 0.1 mol/L 不同含 S 离子的溶液, 表 1 为根据极化曲线弱极化区三参数法计算出的腐蚀速率.

在模拟小孔溶液中碳钢呈活性溶解态, 由表 1 可见, S²⁻, S₂O₃²⁻, SO₃²⁻, CNS⁻ 等离子进一步促进碳钢的溶解, 即加速小孔生长, 影响大小顺序为 S²⁻ > SO₃²⁻ > S₂O₃²⁻ > CNS⁻; 而 SO₄²⁻ 则抑制小孔生长. 由此法得出的结果与由 ΔE 值作为衡量参数得出的结果基本一致, 只是在影响的大小上略有差异, 其原因可能在于模拟溶液中各种离子的浓度与实际蚀孔内各种离子的迁移量存在差异. 因此在所研究的体系中以 ΔE 值的变化来衡量小孔再钝化倾向是可行的.

2.7 几种含 S 阴离子对碳钢孔蚀成核和生长的影响作用比较

图 9 为 0.02 mol/L 各含 S 阴离子加入 0.1 mol/L NaNO₂ + 0.05 mol/L NaCl 溶液后动电位扫描测得的碳钢极化曲线. 表 2 和表 3 是测得的 E_b 和 ΔE 值.

由表可见, CNS⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, 和 S₂O₃²⁻ 离子均使 E_b 负移, 表明这些离子促进小孔成核, 影响大小顺序为 S₂O₃²⁻ > SO₄²⁻ > SO₃²⁻ > CNS⁻. 而 S²⁻ 使 E_b 变正, 表明 S²⁻ 抑制了孔成核. 其中, CNS⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻ 等三种离子影响较小, S²⁻ 和 S₂O₃²⁻ 等两种离子影响较大. S²⁻, S₂O₃²⁻ 和 SO₃²⁻ 离子促进小孔生长, 影响大小顺序为 S²⁻ > S₂O₃²⁻ > SO₃²⁻; 而

Table 2 Effect of different anions on E_b

| | Na ₂ S ₂ O ₃ | Na ₂ SO ₄ | Na ₂ SO ₃ | NaCNS | blank | Na ₂ S |
|--------------------|---|---------------------------------|---------------------------------|-------|-------|-------------------|
| E _b /mV | 13 | 120 | 141 | 148 | 173 | 396 |

Table 3 Effect of different anions on ΔE

| | Na ₂ SO ₄ | NaCNS | Blank | Na ₂ SO ₃ | Na ₂ S ₂ O ₃ | Na ₂ S |
|-------|---------------------------------|-------|-------|---------------------------------|---|-------------------|
| ΔE/mV | 72 | 93 | 102 | 200 | 226 | 494 |

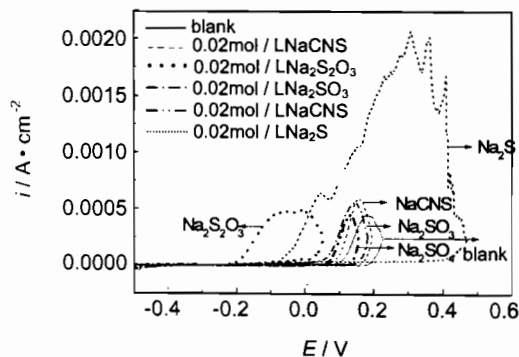


Fig. 9 Polarization curves of steel in 0.1 mol/L NaNO_2 + 0.05 mol/L NaCl + 0.02 mol/L sulfide solution

CNS^- 和 SO_4^{2-} 离子抑制小孔生长, SO_4^{2-} 的作用大于 CNS^- .

3 结论

在 0.1 mol/L NaNO_2 + 0.05 mol/L NaCl 溶液中, CNS^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子促进碳钢孔

蚀形核, 影响大小顺序为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{CNS}^-$; S^{2-} 离子则抑制孔蚀形核. S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 离子促进小孔生长, 影响大小顺序为 $\text{S}^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SO}_3^{2-}$; 而 SO_4^{2-} 抑制小孔生长. CNS^- 离子对小孔生长的影响不明显. $\Delta E = E_b - E_p$ 值可以反映小孔再钝化倾向的大小.

参考文献:

- [1] Otero T F. Corros., 1994, 50: 576
- [2] Vasquez Moll D. Corros. Sci., 1984, 24: 751
- [3] Acosta C A, Salvarezza R C, Videla H A, et al. Corros. Sci., 1985, 25: 291
- [4] Leckie H, Uhlig H. J. Electrochem. Soc., 1966, 113: 1262
- [5] Uhlig H H, Cook E W. J. Electrochem. Soc., 1969, 116: 173
- [6] 赵景茂. 北京: 北京化工大学博士学位论文, 2001. 48
- [7] Pistorius P C, Burstein G T. Corros. Sci., 1992, 33: 1885
- [8] Dvoracek L M. Corros., 1976, 32: 64
- [9] Vasquez Moll D, Salvarezza R C, Videla H A, et al. Corros., 1984, 40: 414
- [10] Pearson R G. J. Am. Chem. Soc., 1968, 45: 581