

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 薄层液膜下 X70 钢腐蚀的电化学研究

何晓英, 邓祖宇, 邓海英

西华师范大学 化学化工学院, 南充 637002

摘要:采用交流阻抗法和阴极极化曲线法研究了 X70 钢在 0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 薄层液膜下的电化学行为. 结果表明:液膜厚度减薄, X70 钢腐蚀电位正移, 阴极极限扩散电流增大. 液膜厚度约为 70 μm 时, 阴极极限扩散电流达最大值;液膜厚度为 70 μm ~ 59 μm 时, 阴极极限扩散电流反而降低;厚度进一步减薄, 阴极极限扩散电流又增大. 在薄层液膜下, 随着液膜减薄, X70 钢的腐蚀过程发生变化;液膜减至 60 μm 以下时, 低频出现扩散特征的 Warburg 阻抗, 其腐蚀的控制步骤转变为物质扩散和电荷传递过程混合控制. X70 钢的腐蚀速率随液膜减薄先增大后降低.

关键词:薄层液膜;大气腐蚀;X70 钢;阴极极化;电化学阻抗谱

中图分类号: TG172.3 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2008)03-0213-03

ELECTROCHEMICAL CORROSION OF X70 STEEL UNDER THIN ELECTROLYTE FILMS OF $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

HE Xiao-ying, DENG Zu-yu, DENG Hai-ying

School of Chemistry and institute of Chemical Engineering, China West Normal University, Nanchong 637002

Abstract: The corrosion of X70 steel under thin films of 0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was studied by cathodic polarization and electrochemical impedance. It was found that the corrosion potential and the cathodic diffusion limiting current increased with the decreasing of the film thickness. The critical thickness for maximum cathodic diffusion limiting current was about 70 μm . In the range of 70 μm to about 59 μm , the cathodic diffusion limiting current was slightly decreased. Further decreased in the electrolyte film thickness the cathodic diffusion limiting current increased again to some extent. Under thin electrolyte film, the corrosion process of X70 steel changed with thinning electrolyte film. When the thickness of electrolyte was no more than 60 μm , the control step for corrosion of X70 steel was a mixed process consisted of charge transfer and diffusion. The corrosion rate of X70 steel increased firstly and then decreased with the decreasing of the electrolyte film thickness.

Keywords: thin electrolyte film; atmospheric corrosion; X70 steel; cathodic polarization; EIS

金属在自然界大气条件下的腐蚀称为大气腐蚀, 其实质是金属表面在薄层电解质液膜下的电化学腐蚀过程. 传统的研究手段是测试金属试片在大气环境中暴露的重量变化、试片的表面形貌分析和腐蚀产物的分析. 此法比较贴近金属在大气中的实际腐蚀情况. 但这种方法时间周期长, 影响因素多, 并且很难深入到机理方面的研究. 设计既能很好模拟实际情况又能保证薄层液膜厚度均匀且重现性较好的电化学腐蚀电池有一定难度, 使得金属在薄液膜下的电化学研究远远落后于金属在全浸状态下的研究. 多年来, 研究者用

化学方法研究大气腐蚀方面做了不懈的努力^[1-5]. X70 钢作为“西气东输”工程的管道钢, 是一种应用范围较广的钢. X70 钢在工业生产上有很高的应用价值, 其在溶液中的腐蚀行为已被广泛的研究^[6,7], 但在薄层液膜下的腐蚀行为还很少有报道. 本文通过交流阻抗法和阴极极化曲线法研究了 X70 钢在 0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 薄层液膜下的电化学行为.

1 实验方法

1.1 设备及药品

金属在薄层液膜下腐蚀的三电极电化学电池参见相关文献^[8].

实验仪器: M283 恒电位仪和 M5210 锁相放大器(美国 EG&G Parc 公司). 所用药品 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (AR 级), 溶液用二次水配制.

收稿日期: 2007-01-26

基金项目: 四川省科技厅重点项目(04jy029-100)

作者简介: 何晓英(1955-), 女, 学士, 教授, 从事电化学及其应用的研究.

Tel: 0817-2185612 E-mail: hexysctc@163.com

1.2 电极制备

研究电极材料为 X70 钢(武汉钢铁集团公司提供). 将 X70 钢用环氧树脂包封后制成工作电极, 其面积为 0.4220 cm^2 , 经 $280^\# \sim 1600^\#$ 金相砂纸逐级打磨, 用二次蒸馏水清洗, 无水乙醇除油, 冷风吹干. 工作电极工作面向上固定在三电极电化学电池中. 将电池置于可调节水平性的水平台上.

1.3 薄层液膜厚度的测量

实验中, 通过欧姆表、螺旋测微器和一很尖的铜针来测量金属电极表面的液膜厚度. 利用该测量装置, 可准确测量液膜厚度到 $10 \mu\text{m}$.

1.4 薄层液膜下的电化行为测定

实验前, 通过水平台控制装置的水平性. 测量在三电极体系中进行. 饱和甘汞电极为参比电极, Pt 电极为辅助电极, 研究电极为 X70 钢. 交流阻抗测量频率范围为 $100 \text{ kHz} \sim 10 \text{ mHz}$, 交流激励信号峰值为 5 mV . 阴极极化曲线扫描速度为 1 mV/s , 动电位扫描区间为 $-1.0 \text{ V} \sim 0.0 \text{ V}$ (相对于 E_{corr}), 实验温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 薄层液膜厚度对 X70 钢阴极极化曲线的影响

图 1 为 X70 钢在 $0.1 \text{ mol/L}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 薄层液膜下的阴极极化曲线. 从图 1 可看出, 不同液膜厚度下的阴极极化曲线主要分为三个区域: (a) 在开路电位附近, 电流密度较低, 为弱极化区; (b) 由吸氧过程控制的阴极扩散区; (c) 由于析氢而电流密度迅速增大的强极化区. 与溶液中相似, 在开路电位与 -1.0 V 之间, 不同厚度的薄层液膜下由于吸氧反应而出现极限扩散电流区域.

图 2 为阴极极限扩散电流(电势为 $-0.90 \text{ V}(\text{SCE})$ 的电流)与液膜厚度 d 关系. 从图 2 可以看出, 薄层液膜下的极限扩散电流要比溶液中的大. 极限扩散电流随着电解质液膜厚度的减小而增大. 当液膜厚度大约为 $70 \mu\text{m}$ 时, 极限扩散电流达到最大值. 液膜厚度在 $70 \mu\text{m} \sim 59 \mu\text{m}$ 之间时, 极限扩散电流反而减小; 厚度进一步减薄, 极限扩散电流又增加. 根据 Nernst-Fick 公式:

$$i_{\text{lim}} = nFD_{\text{O}_2}[\text{O}_2]/\delta$$

式中 i_{lim} 为扩散电流密度, D_{O_2} 和 $[\text{O}_2]$ 分别为液膜中溶解氧的扩散系数和浓度, δ 为扩散层厚度, n 为反应电子转移数, F 为法拉第常数. 在溶液中, 溶液层分为扩散层和对流层. 液膜比较厚时, 液膜厚度的变化主要影响对流层的传质流量, 此时 i_{lim} 变化不大. 液膜厚度减薄, 由于 δ 的降低, i_{lim} 和阴极极化电流迅速增大, 在 $70 \mu\text{m}$ 时扩散电流达到最大值. 阴极超电势不太高时(图 1 中的 a 区、b 区), X70 钢发生吸氧腐蚀: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$, X70 钢的腐蚀产物覆盖在电极表面上, 阻碍了 O_2 的扩散与传输, 降低了 O_2 在电极表面上还原的活性面积. 因此当液膜厚度在 $70 \mu\text{m} \sim 59 \mu\text{m}$ 之间时, 极限扩散电流反而减小. 另一方面虽然腐蚀产物在电极表面的沉积会降低阴极极化电流和极限扩散电流, 但当液膜非常薄时, 更利于 O_2 的扩散与传输, 此时后者占主导因素, 所以液膜厚度小于 $59 \mu\text{m}$ 时极限扩散电流又升高.

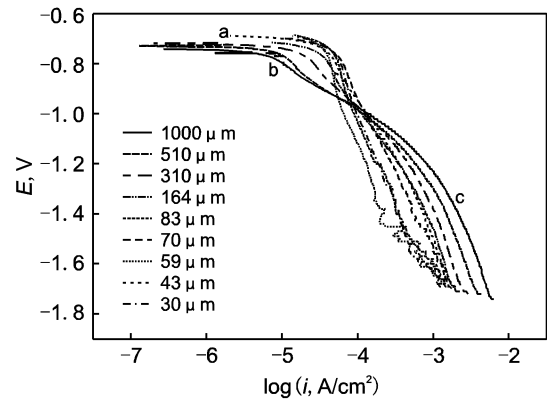


Fig. 1 Cathodic polarization curves of X70 steel recorded for different electrolyte film thickness

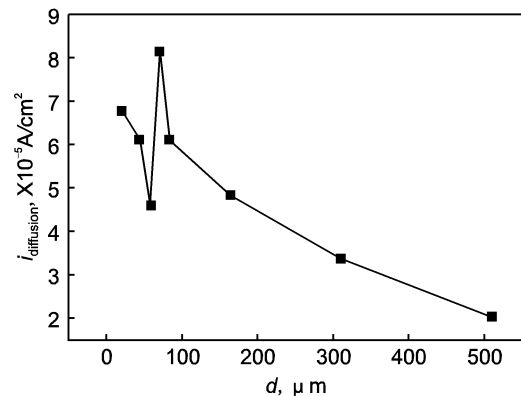


Fig. 2 Relationship between cathodic diffusion limiting currents (taken at $-0.90 \text{ V}(\text{SCE})$) and thickness of electrolyte films

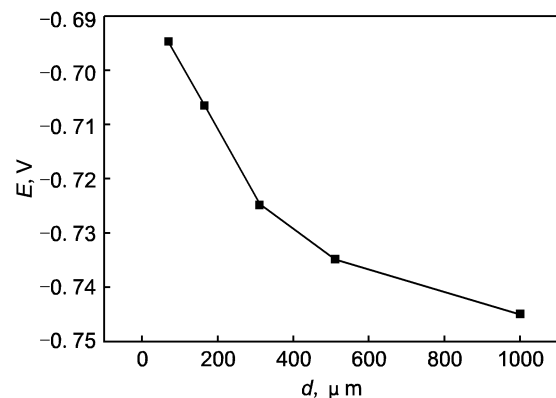


Fig. 3 Relationship between corrosion potential and thickness of thin films

2.2 薄层液膜厚度对 X70 钢腐蚀电位的影响

图 3 为薄层液膜厚度对 X70 钢腐蚀电位的影响. 从图 3 可以看出, 随着液膜厚度减薄, X70 钢的腐蚀电位移正. 这主要是因为: 液膜厚度减薄, 促进了氧的扩散和对流, 促进了阴极反应, 腐蚀电位会升高; 另外, 随着薄层液膜厚度的减薄, 腐蚀产物的扩散与传递受到阻碍, 抑制了阳极反应, 结果也

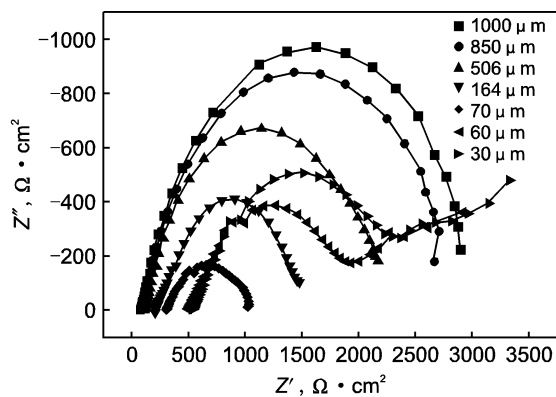


Fig. 4 Nyquist plots of X70 steel in 0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ under different electrolyte film thickness after 30 min of immersion

Table 1 Relationship between charge transfer resistance and electrolyte thickness of 0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution

electrolyte thickness, μm	1000	850	506	164	70	60	30
$R_{ct}, \Omega \cdot \text{cm}^2$	2842.2	2652.2	2052.5	1382.4	719.5	1643.2	2158.3

会使腐蚀电位升高^[9]。

2.3 薄层液膜厚度对电化学阻抗谱的影响

图4为X70钢在0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 薄层液膜下浸泡30 min后的交流阻抗谱图。从谱图可看出,液膜比较厚时,其阻抗谱图由一个高频容抗弧组成,表现为一个时间常数。高频容抗弧象征着电极表面和液膜间的双层弛豫过程。液膜厚度的减薄,X70钢的阻抗谱形式发生变化。厚度减至60 μm 以下时,低频出现扩散特征的Warburg阻抗,X70钢腐蚀的控制步骤转变为物质扩散和电荷传递过程混合控制。阻抗谱特征随液膜厚度变化的趋势表明,随着液膜的减薄,扩散对X70钢腐蚀过程的影响逐渐明显。这可能是液膜厚度的降低,抑制了活性物质在电极、溶液间的扩散和吸、脱附过程。不同液膜厚度下阻抗谱的高频容抗直径反映了电荷传递电阻的大小^[10]。电荷传递电阻的倒数正比于腐蚀速率,因而反映了X70钢腐蚀速率大小。拟合结果见表1。从表1可知,液膜厚度减薄,电荷传递电阻减小。液膜厚度为70 μm 时,电荷传递电阻最小;液膜厚度进一步减薄,电荷传递电阻反而升高。X70钢的腐蚀过程受阴极过程和阳极过程影响。当液膜比较厚时,阴极吸氧反应为整个过程的决速步骤,随着液膜厚度减薄, O_2 更容易到达电极表面,腐蚀速率增大,液膜厚度减小至70 μm 时,腐蚀速率达到最大值。决速步骤由阴极变为阳极过程,液膜减至60 μm 以下时,由于液膜非常薄,腐蚀产物的扩散、吸、脱附过程受阻。阳极过程受到强烈的抑

制,腐蚀速率降低^[5]。通过肉眼观察,此条件下,X70钢表面出现很厚的一层腐蚀产物。

3 结论

1. 0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 薄层液膜下,液膜厚度减薄,阴极极限扩散电流增大。液膜厚度约为70 μm 时,阴极极限扩散电流达最大值。液膜厚度为70 μm ~59 μm 时,阴极极限扩散电流反而降低。液膜厚度小于59 μm ,阴极极限扩散电流又增大。

2. 液膜厚度减薄,X70钢腐蚀电位正移。

3. 薄层液膜下,随着液膜减薄,X70钢的腐蚀过程发生变化。液膜减至60 μm 以下时,低频出现扩散特征的Warburg阻抗,X70钢腐蚀的控制步骤转变为物质扩散和电荷传递过程混合控制。随着液膜厚度减薄,X70钢的腐蚀速率先增大后降低。

参考文献:

- [1] C Fiaud, M Keddou, A Kadri, et al. Electrochemical impedance in a thin surface electrolyte layer. Influence of the potential probe location [J]. *Electrochimica Acta*, 1987, 32 (3): 445.
- [2] M Stratmann, H Streckel, K T Kim, et al. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers-III. The measurement of polarization curves on metal surfaces which are covered by thin electrolyte layers [J]. *Corrosion Science*, 1990, 30 (6/7): 715.
- [3] A Cox, S B Lyon. An electrochemical study of the atmospheric corrosion of mild steel- I. Experimental method [J]. *Corrosion Science*, 1994, 36 (7): 1167.
- [4] 张学元, 柯克, 杜元龙. 金属在薄层液膜下电化学腐蚀电池的设计 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2001, 12 (2): 117.
- [5] A Nishikata, Y Ichihara, T Tsuru. An application of electrochemical impedance spectroscopy to atmospheric corrosion study [J]. *Corrosion Science*, 1995, 37 (6): 897.
- [6] 郭红, 何晓英, 伍远辉. H_2S 对X70钢在弱酸性溶液中的腐蚀行为的影响 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2006, 18 (4): 258.
- [7] L J Zhang, Z Zhang, F H Cao, et al. Study of the X70 pipeline steel corrosion in 3.0% NaCl solution using electrochemical impedance spectroscopy technique [J]. *金属学报 (英文版)*, 2004, 17 (6): 907.
- [8] Y L Cheng, Z Zhang, F H Cao, et al. A study of the corrosion of aluminum alloy 2024-T3 under thin electrolyte layers [J]. *Corrosion Science*, 2004, 46: 1649.
- [9] G Ahmed El-Mahdy, A Nishikata, T Tsuru. AC impedance study on corrosion of 55% Al-Zn alloy-coated steel under thin electrolyte layers [J]. *Corrosion Science*, 2000, 41: 1509.
- [10] 安百刚, 张学元, 韩恩厚, 等. Zn在模拟酸雨溶液中及其液膜下的腐蚀 [J]. *金属学报*, 2004, 40 (2): 202.