

在 NaHCO_3 溶液中 X70 钢的模拟缝隙腐蚀机理研究

郭昊, 杜翠薇, 李晓刚, 张新

北京科技大学 材料科学与工程学院 腐蚀与防护中心, 北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室, 北京 100083

摘要: 利用模拟楔型缝隙构型研究了 X70 钢在低浓度 NaHCO_3 溶液中的缝隙腐蚀机理. 结果表明: 随实验时间的延长, 缝内金属电位均不同程度的负移, 缝隙底部试片的电位最负; 缝内溶液 pH 值下降, 溶解氧含量减少; 缝外耦接试样时缝内金属腐蚀加剧, 缝内溶液的 pH 值显著下降, 微区氧含量略高于缝外无耦接试样时缝内的氧含量. 缝隙内、外不同部位金属表面上阳极溶解电流密度与阴极还原电流密度的不平衡是产生缝隙闭塞自催化效应的根本原因; X70 钢模拟缝隙在两种不同浓度 HCO_3^- 溶液中的腐蚀机理一致, 但在较高浓度溶液中腐蚀程度要严重些.

关键词: 缝隙腐蚀; X70 钢; 氧浓差电池; HCO_3^-

中图分类号: TG172.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2008)05-0336-04

STUDY ON SIMULATED-CREVICE CORROSION MECHANISM OF X70 STEEL IN BICARBONATE SOLUTION

GUO Hao, DU Cui-wei, LI Xiao-gang, ZHANG Xin

Beijing Key Laboratory for Corrosion, Erosion and Surface Technology, Corrosion and Protection Center,
School of Material Science and Engineering, the University of Science and Technology, Beijing 100083

Abstract: A detailed study on the crevice corrosion mechanism of X70 steel has been carried out by using a wedge-shaped crevice model. The results showed that the corrosion potential decreased differently within the crevice and there existed a maximum negative at the bottom side; Along with pH value reduced, the dissolved oxygen was nearly exhausted in the crevice. When the opening side of the coupons was coupled with each other the crevice corrosion in the crevice might be accelerated and the pH value gradually reduced, however, the oxygen was not completely exhausted. The unbalanced current density between anodic and cathode is the main cause of blocked self-catalysis effect in the crevice. The corrosion mechanism of the steel in the simulated crevice is identical in two different HCO_3^- concentration solutions. But the corrosion was severer in high concentration HCO_3^- solution.

Keywords: crevice corrosion; X70 steel; oxygen concentration cell; HCO_3^-

土壤中大量使用的管线钢, 通常联合采用绝缘覆盖层和阴极保护防止其腐蚀, 覆盖层的破裂或剥落很容易在裂口附近的覆盖层下形成缝隙, 腐蚀介质通过裂口进入这些缝隙会导致缝隙内的金属发生腐蚀^[1-3]. 缝隙腐蚀是一个非常复杂的过程, 缝隙内溶液介质的化学性质, 缝隙尺寸、环境温度、金属成分等均对缝隙腐蚀产生很大的影响作用^[4]. 不少研究者对缝隙溶液的化学变化规律、缝隙腐蚀机理进行了研究^[5,6]. 但是由于缝隙的微区特征和实验测量手段的限制, 使得各自的测量参数和目的不尽相同^[7-10].

我国西部盐渍土含盐量较高, 是各种土壤类型中腐蚀性

最高的. 尤其是土壤中的 HCO_3^- 离子对管线钢有很大的腐蚀性. 为此, 本实验利用一种楔形缝隙模型, 分缝隙外有耦接试样和缝隙外无耦接试样两种情况, 通过测试缝内不同位置处的自然腐蚀电位、溶液 pH 值和溶解氧含量, 探讨了 X70 钢在含 HCO_3^- 离子溶液中缝隙腐蚀发生的机理.

1 实验方法

实验材料为“西气东输”工程使用的 X70 管线钢, 其化学成分为 (mass%): 0.061 C, 0.24 Si, 1.53 Mn, 0.0009 S, 0.011 P, 余量为 Fe. 缝内矩形长条试片尺寸为 25 mm × 5 mm × 5 mm. 首先用水磨砂纸将试片表面逐级打磨至 1000#, 用去离子水和无水乙醇交替清洗, 冷风干燥后备用. 基于库尔勒站、格尔木站土壤中 HCO_3^- 离子的百分含量, 分别选取了 HCO_3^- 离子浓度为 0.125%、0.034% 的两种溶液为实验溶液. 用分析纯 NaHCO_3 和去离子水分别配制, 溶液的 pH 值和电导率如表 1 所示.

将6个小试片彼此相互隔离地封装在一块环氧树脂内,

收稿日期: 2007-04-02 初稿; 2007-07-09 修改稿

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50499333) 及国家科技基础条件平台建设项目 (2005DKA10400) 资助

作者简介: 郭昊 (1982-), 男, 硕士研究生, 研究方向为材料腐蚀与防护.

Tel: 13560737105 E-mail: guonao@cgncp.com.cn

Table 1 Chemical composition of simulated solution

solution	HCO_3^- , %	pH	conductivity, $\mu\text{S}/\text{cm}$
a [#]	0.034	8.41	0.45×10^3
b [#]	0.125	8.36	1.55×10^3

试片间距为 15 mm. 然后用 8 mm 厚的有机玻璃板做为上盖板, 共同组成一深 100 mm、宽 45 mm 的楔型缝隙模型, 从缝口到缝底 6 个小试片依次编号为 1、2...6. 实验分缝隙外有耦接试样和没有耦接试样两大部分, 缝外试样和缝内试片的总面积比为 1:1. 实验中用 PTFE 薄膜控制缝口的开口尺寸为 0.2 mm, 缝隙内每个试片下面焊接导线^[11]. 在有机玻璃盖板上对应每个试片处平行钻取 3 个穿透小孔 ($\Phi 2$ mm), 分别用来测定缝内的金属腐蚀电位、溶液的 pH 值和溶解氧含量. 采用 H^+ -ISFET 探头测定缝隙中的 pH 值. 利用尤尼珊斯 (Unisense) 公司生产的 PA2000 型皮安计 (Picoammeter) 和 OX100 型微区传感器测定缝隙中的氧含量.

2 结果与讨论

2.1 自然腐蚀电位

图 1, 图 2 分别为缝外无、有耦接试样时缝内电位分布图. 由图 1 和图 2 可知, 无论缝隙外是否耦接试样, 实验初期缝隙内试片电位均迅速下降, 5、6 个小时之后电位变化趋势逐渐变得缓慢, 约 30 小时后各个电位值逐渐趋于稳定. 总体来说, 缝内金属的自然腐蚀电位随着缝隙腐蚀时间逐渐负

移; 从缝口到缝底随着缝隙深度的增加自然腐蚀电位值呈逐渐下降的趋势, 这与传统的缝隙腐蚀理论是一致的. 此外, 在相同时间下对缝内各个试片在两种不同浓度 HCO_3^- 离子溶液中的自然腐蚀电位比较发现, b[#] 溶液中缝内试片的自然腐蚀电位比 a[#] 溶液中缝内试片的自然腐蚀电位要略有降低, 发生了一定的负移; 说明在较高浓度的 HCO_3^- 离子溶液中金属试片的腐蚀倾向较大. 实验结束后, 比较缝隙外有、无试样两种情况下自然腐蚀电位值可以发现, 前者要比后者略高一些, 这主要是由于缝外试样对缝内金属起到了一定的阳极极化作用从而使其电位值略有升高.

2.2 缝内溶液 pH 值

实验结束后, 对缝内溶液 pH 值的测量结果, 如图 3 所示: 缝内溶液的 pH 值与原溶液相比均明显降低, 这是缝隙所产生的闭塞性效应造成的. 由于缝隙狭窄使得缝内反应生产的大部分 H^+ 不能迁移出缝内; 随着腐蚀的进行, 缝内 H^+ 越聚越多导致缝内溶液的 pH 值下降. 缝外耦接试样后缝内 pH 值的变化规律非常明显, 缝内溶液的 pH 值随着缝隙深度的增加逐渐降低. 这说明缝隙底部溶液的 pH 值随着 HCO_3^- 浓度的增大而降低, 缝隙外有耦接试样时的腐蚀体系与缝外无耦接试样时比较缝内 pH 值下降的更低, 这也是由于缝外试样对缝内金属阳极极化作用的原因, 缝内有更多的 Fe^{2+} 发生了水解, 生成更多的 H^+ , 缝内的 pH 值也就更低一些.

2.3 缝内溶液氧含量

由图 4 缝外无耦接试样时缝内氧含量随时间的变化曲线可知, 缝隙内氧含量前 5 小时迅速下降, 之后逐渐减慢并

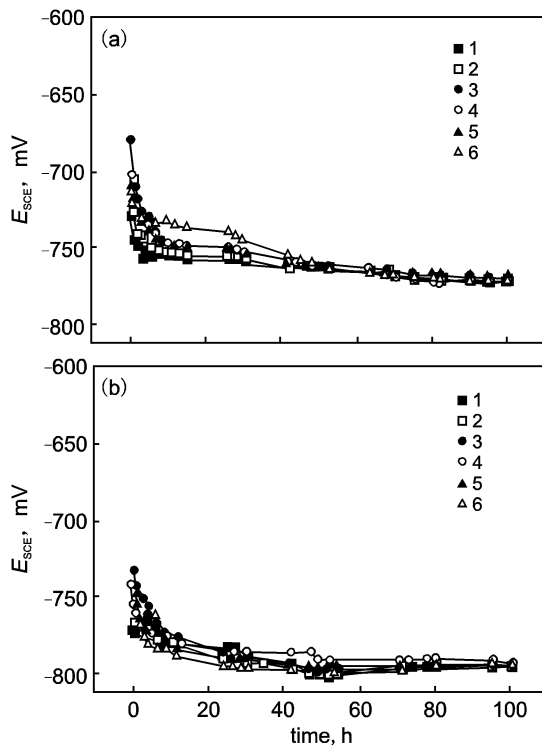


Fig. 1 Distribution of potential in crevice without coupons coupled in solutions with (a) 0.034% HCO_3^- and (b) 0.125% HCO_3^-

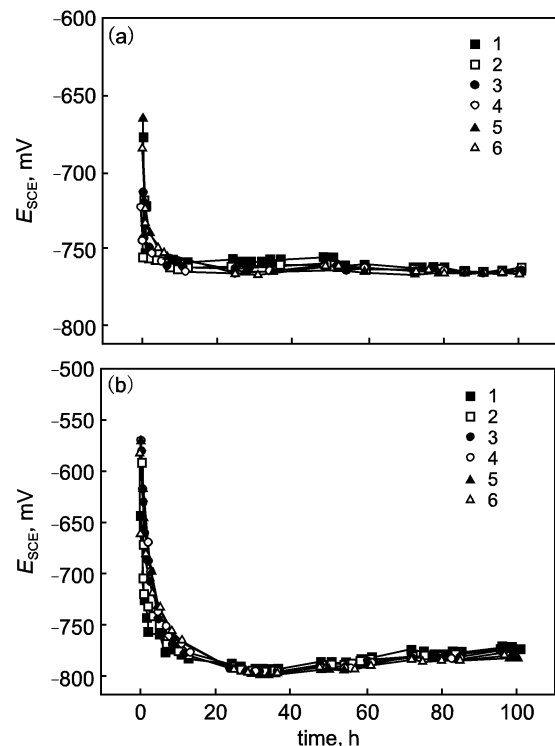


Fig. 2 Distribution of potential in crevice with coupons coupled in solutions with (a) 0.034% HCO_3^- and (b) 0.125% HCO_3^-

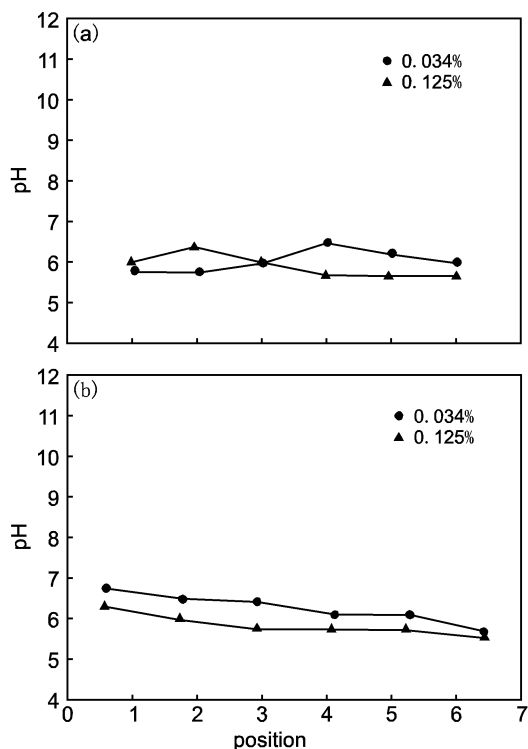


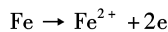
Fig. 3 Distribution of pH value in crevice (a) without and with (b) coupons coupled

保持较稳定的下降速度直至溶解氧完全耗尽. 在实验的中间阶段, 缝隙内氧含量变化曲线有很小波动. 实验结束后, 缝内溶解氧均已基本消耗完. 其经历的时间随溶液浓度的增大而减少, 说明 HCO_3^- 浓度的增大使得缝内金属的腐蚀速度也增大. $a^{\#}$, $b^{\#}$ 两种溶液中缝内溶解氧含量的变化趋势基本一致, 但在 $b^{\#}$ 溶液中氧含量的变化幅度比 $a^{\#}$ 溶液略小.

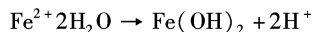
如图 5 缝外有偶接试样时缝内氧含量变化图所示, 对于缝隙外有偶接试样时的缝隙腐蚀体系, 缝内溶解氧含量的变化规律与缝外无偶接试样时的规律基本一致, 但是实验结束后缝隙内的溶解氧并没有完全耗尽, 而是有 $0.1 \text{ mg/L} \sim 0.3 \text{ mg/L}$ 的含量. 分析认为, 缝外偶接试样使缝内金属水解失去的电子并没有与缝内的溶解氧反应, 而是转移到缝外试样表面与缝外氧发生反应所致.

3 分析与讨论

由实验结果看出, 随着腐蚀过程的不断进行, 无论缝外有无试片, 从缝口到缝底金属试片的电位都是逐渐负移, 但因所受腐蚀程度不同而使负移程度有所不同, 一般来说, 缝底的电位最负. 缝内金属试片的电位还与试片表面的处理状态有关^[12]. 从缝内微区溶液的 pH 值测量结果可见, 缝内 pH 值显著降低, 是因为缝内的 Fe^{2+} 水解产生较多 H^+ 的缘故.



Fe^{2+} 发生水解反应:



或者 Fe^{2+} 与 HCO_3^- 离子化合生成 FeCO_3

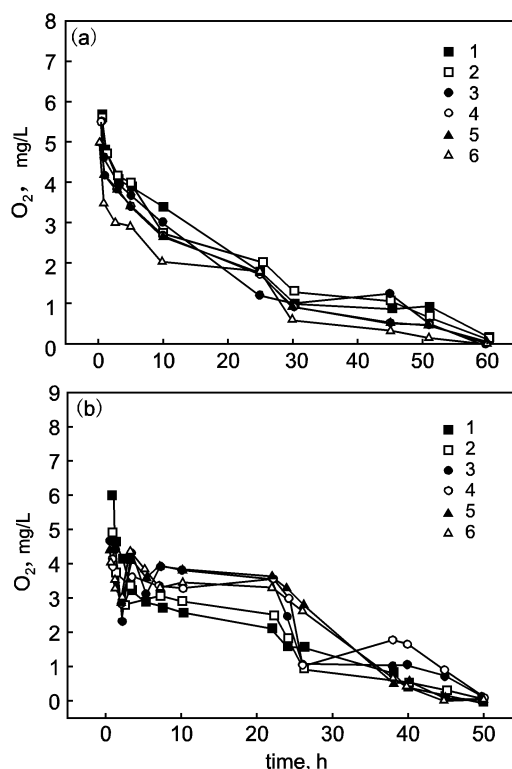
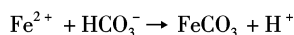
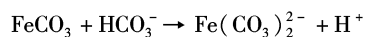


Fig. 4 Distribution of O_2 in crevice without coupons coupled in solutions with (a) $0.034\% \text{HCO}_3^-$ and (b) $0.125\% \text{HCO}_3^-$



以上反应均可能在缝隙内生成 H^+ , 造成缝内的 pH 值

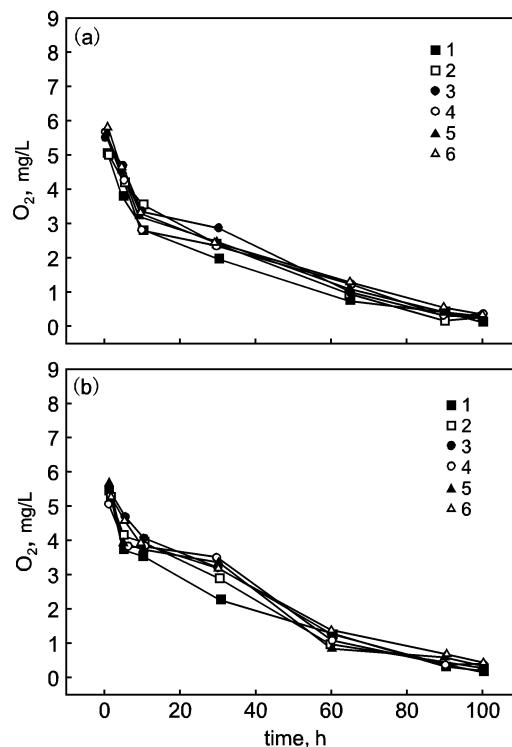


Fig. 5 Distribution of O_2 in crevice with coupons coupled in solutions with (a) $0.034\% \text{HCO}_3^-$ and (b) $0.125\% \text{HCO}_3^-$

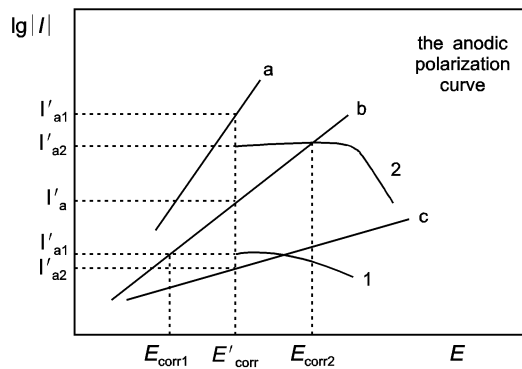


Fig. 6 Potential-current picture of oxygen concentration cell

下降. 如果缝内溶液的 pH 值很低, 就会使得金属表面的腐蚀产物膜随着腐蚀的进行而破坏、变薄、直至全部溶解掉, 因而能促使了阳极溶解反应的进行.

由于缝隙特殊的几何构型, 在缝隙内外形成的氧浓差电池会加剧缝内金属的腐蚀. 因为缝内的溶解氧仅能通过缝隙的狭窄开口以扩散方式进入, 随着反应进行缝内缺氧而缝外富氧故形成氧浓差电池, 阴极氧去极化反应转移到缝外, 形成闭塞电池自催化效应^[13]. 实验刚开始, 缝隙内外金属表面的阳极溶解电流密度都一样, 但随着腐蚀的进行, 缝隙内的 O_2 浓度逐渐降低, 使得缝隙内 O_2 的阴极还原的极限扩散电流密度减小; 缝隙外溶液氧的扩散溶解较容易, 缝外金属表面上 O_2 阴极还原反应的极限扩散电流密度增大, 正是这两种电流密度的不平衡引起了缝隙腐蚀的自催化效应.

图 6 为供氧差异腐蚀电池的电位—电流关系. 可见中间的一条阳极曲线 b 是金属表面原来的阳极曲线. 与富氧溶液相接触的金属表面的阳极极化曲线由原曲线变为曲线 c, 说明富氧区的阳极溶解过程变得难以进行了; 与缺氧溶液接触的金属表面区域阳极曲线由原曲线变为曲线 a, 说明贫氧区的阳极溶解过程变得更容易进行了. 如果溶液中欧姆电位降可以忽略, 那么两部分金属表面的电位应该一样, 都为 E'_{corr} , 但是, 在此电位下它们的阳极溶解电流密度却是不相同的: 与缺氧溶液接触的表面区域的阳极溶解电流密度 I'_{a1} 要远大于与富氧溶液接触的表面区域的阳极溶解电流密度 I'_{a2} . 这说明, 在缝内与缺氧溶液相接触的金属表面的阳极溶解速度大于在缝外与富氧溶液相接触的金属表面的阳极溶解速度, 于是腐蚀破坏就集中在了与缺氧溶液接触的表面区域.

实验结束后, 对缝内试片表面的腐蚀形貌观察发现, 缝外无耦接试样时缝内各个试片表面都附着一层明显的褐色腐蚀产物膜, 而且比较致密. 缝外耦接试样后, 缝外试片表面有大量黄色腐蚀产物生成, 而缝内试片表面失去光泽, 仅有少量腐蚀产物生成, 并没有明显的褐色腐蚀产物. 这可能是由于此时缝内溶液的 pH 值很低, 不利于金属表面腐蚀产物

膜的生成的缘故, 这与前面分析的结果是基本一致的.

4 结论

1. 缝隙外面无论是否耦接试样, 缝隙不同深处的自然腐蚀电位均在实验初期迅速下降, 经过一段时间后电位值逐渐趋于稳定, 从缝口到缝底自然腐蚀电位值逐渐负移. 缝内溶液 pH 值下降, 溶解氧含量基本耗尽.

2. 随着反应的进行, 缝内缺氧而缝外富氧, 形成氧浓差电池, 阴极氧去极化反应转移到缝外面, 缝隙内形成闭塞自催化效应. 缝外试片促进了缝内金属的腐蚀使缝内溶液的 pH 值显著下降.

3. 缝外无耦接试样时缝内金属表面可观察到黑色的腐蚀产物膜; 当缝外耦接试样时, 由于缝内溶液的 pH 值更低, 不利于腐蚀产物膜的产生和沉淀, 故加速了缝内金属白腐蚀.

参考文献:

- [1] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985. 276.
- [2] Gan F, Sun Z W, Sabde G. Cathodic protection to mitigate external corrosion of underground steel pipe beneath disbonded coating[J]. Corrosion, 1994, 50(10): 804.
- [3] Zhengfeng Li, Fuxing Gan, Xuhui Mao. A study on cathodic protection against crevice corrosion in dilute solutions[J]. Corrosion Science, 2002, 44: 689.
- [4] 陈卓, 杜翠薇, 曹备, 等. 碳钢缝隙内溶液化学和阳极极化行为研究[J]. 电化学, 1999, 5(2): 145.
- [5] 赵景茂, 左禹, 熊金平. 碳钢在点蚀/缝隙腐蚀闭塞区模拟溶液中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(4): 193.
- [6] 张琳, 曹备, 吴荫顺, 等. 316L 不锈钢楔形缝隙内溶液化学[J]. 北京科技大学学报, 1996, 18: 37.
- [7] 冯皓, 邢广忠, 吴荫顺. 楔形缝隙对 X-42 钢在碳酸钠—碳酸氢钠溶液中应力腐蚀敏感性的影响[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(2): 47.
- [8] Sharland S M. A Review of the theoretical modelling of crevice and pitting corrosion [J]. Corrosion Science, 1987, 27(3): 289.
- [9] 冯皓, 邢广忠, 吴荫顺. 碳酸钠—碳酸氢钠溶液中 X-42 钢楔形缝隙内的电位和 pH 值[J]. 材料保护, 2004, 37(8): 1.
- [10] 左景伊, 金志强. 腐蚀裂缝内化学和电化学状态之探索[J]. 化工学报, 1982, 33: 290.
- [11] 何业东, 齐慧滨. 材料腐蚀与防护概论[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005. 102.
- [12] 李正奉, 甘复兴. 阴极保护下防止绝缘覆盖层下金属的缝隙腐蚀[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(4): 228.
- [13] 胡茂圃. 腐蚀电化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 217.