

碳钢在含 Cl^- 和 SO_4^{2-} 碱性溶液中腐蚀规律的局部交流阻抗

魏丹^{1,2}, 肖葵³, 陈长风¹, 李晓刚³

1. 中国石油大学材料科学与工程系, 北京 102249
2. 中国科学技术协会学会服务中心, 北京 100081
3. 北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083

摘要 通过局部交流阻抗 (LEIS) 研究了碳钢在含 Cl^- 和 SO_4^{2-} 中性和碱性溶液中的腐蚀行为, 并采用显微激光拉曼光谱技术进行了腐蚀产物的分析。研究表明, 碳钢在中性和碱性溶液中均发生不同程度的腐蚀。在浸泡初期, 碱性溶液中的腐蚀速率小于中性溶液中的腐蚀速率, 碳钢表面在相对较短时间内形成 $\gamma\text{-FeOOH}$ 腐蚀产物, 起到较好的阻碍 Cl^- 和 SO_4^{2-} 阴离子侵蚀的作用。随着在溶液中浸泡时间的延长, 由于 Cl^- 和 SO_4^{2-} 阴离子的侵蚀作用, 以及在初期对基体起到保护作用的腐蚀产物膜的破损, 导致平均阻抗值的降低。特别是在碱性溶液中起始阶段具有较高的平均阻抗值, 但在浸泡过程中, 其平均阻抗值快速地降低, 表明溶液中的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 阴离子对腐蚀产物膜的侵蚀作用将促进 Q235 碳钢的腐蚀发展。

关键词 碳钢; 局部交流阻抗; 腐蚀; 碱性溶液

中图分类号 TG172.3

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.20.007

Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy of the Corrosion Behavior of Carbon Steel in the Alkaline Solutions with Cl^- and SO_4^{2-}

WEI Dan^{1,2}, XIAO Kui³, CHEN Changfeng¹, LI Xiaogang³

1. Department of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China
2. Service Center for Societies, China Association for Science and Technology, Beijing 100081, China
3. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Abstract The corrosion behavior of carbon steel in the neutral and alkaline solutions with Cl^- and SO_4^{2-} were investigated by Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy (LEIS) technique. The corrosion products on the surface of sample were analyzed by Laser Micro-Raman Spectrometry. The experimental results indicated that the corrosion rate in the neutral solution was higher than that in the alkaline solution during the initial stage of immersion. In the neutral solution, the corrosion products were rapidly deposited on the surface of the sample. The corrosion products film was composed of $\gamma\text{-FeOOH}$, which could protect matrix of Q235 carbon steel and reduce the ion penetration. As the immersion time increased, the Cl^- and SO_4^{2-} ions damaged corrosion product films. Especially in the alkaline solution during the initial stage, the average impedance value was much higher. But the average impedance rapidly decreased with increase of the steeping time. Moreover, the destructive effect of Cl^- and SO_4^{2-} ions on the passive film is also demonstrated in corrosion process through the change of impedance value as the steeping time increases.

Keywords carbon steel; localized electrochemical impedance spectroscopy; corrosion; alkaline solution

0 引言

金属材料土壤腐蚀是一个复杂的电化学过程, 并随着土壤的主要影响因素 (土壤导电率、土壤不均匀性、含盐量、含气 (氧) 量、含水量、pH 值等) 而变化^[1-3], 其中土壤的 pH 值和

阴离子对金属腐蚀具有显著影响。因此, 通过在土壤模拟溶液中进行电化学实验, 更容易控制各种离子浓度等因素, 进而开展模拟复杂体系的土壤腐蚀行为与机制的研究。

Atenas 等^[4]用 SEM、XPS 等技术研究了纯铁在不同 pH 值

收稿日期: 2013-04-28; 修回日期: 2013-05-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50871021)

作者简介: 魏丹, 研究员, 研究方向为金属材料腐蚀与防护, 电子信箱: weidan@cast.org.cn

水溶液中铁的腐蚀产物的组成和结构,当 pH 值为 2~3 时,几乎所有的铁氧化物被溶解,在铁表面仅观察到很薄的包含 FeO 和 Fe(OH)₂ 产物层;pH 值为 4~5 范围,沉积在铁表面的腐蚀产物由 γ -FeOOH 构成。当 pH 值大于 7.3,通过 Fe²⁺吸附到 γ -FeOOH 转变为 Fe₃O₄,表明氢离子的活度和总含量会影响金属的电极电位。在氧的阴极去极化占主导的土壤腐蚀过程中,土壤酸度是通过中和阴极过程形成的 OH⁻而影响阴极极化的^[5]。

大量研究表明^[6-8],土壤中阴离子对金属的腐蚀影响很大,因为阴离子直接影响土壤腐蚀的电化学过程。例如,Cl⁻可以破坏金属的钝化膜,并能与金属反应生成可溶性腐蚀产物,促进土壤腐蚀的阳极过程,SO₄²⁻不仅对金属(铅例外)腐蚀有促进作用,还与硫酸盐还原菌的生命活动有关。Zeng 和 Luo^[9]研究了 X70 管线钢在 0.5mol/L 的 NaHCO₃ 溶液中形成的钝化膜的电性能后,发现氯离子对钝化膜的危害很大,有可能增加点蚀趋势。

本文通过对 Q235 碳钢在中性和碱性土壤模拟溶液进行浸泡实验,研究溶液 pH 值和阴离子(Cl⁻和 SO₄²⁻)对 Q235 碳钢腐蚀行为的影响。同时,采用微区交流阻抗技术(LEIS)研究 Q235 碳钢在碱性溶液中的腐蚀电化学特征。

1 实验材料和分析方法

1.1 实验材料

选用 Q235 碳钢为试材,其化学成分如表 1 所示。试样用线切割加工为 10mm×10mm×5mm,经过除油、脱脂和清洗后,LEIS 试样底部焊接铜导线,环氧树脂封样,用水砂纸打磨至 2000#,最后经酒精清洗烘干放于干燥器中备用。

表 1 Q235 碳钢的化学成分(单位:wt%)

Table 1 Composition of Q235 carbon steel (unit: wt%)

材料	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
Q235	0.10	0.2	0.37	0.019	0.012	—	余量

1.2 实验溶液的配制

实验中配置的中性和碱性土壤模拟溶液均含有 0.5mol/L Cl⁻和 0.05mol/L SO₄²⁻。中性土壤溶液(pH 值为 7.0):0.5mol/L NaCl+0.05mol/L NaSO₄;碱性土壤溶液(pH 值为 9.0):在中性土壤溶液中加入 NaOH 调节 pH 值至 9.0。

1.3 局部电化学阻抗技术测试

将 Q235 碳钢电化学测试试样浸泡在中性和碱性土壤模拟溶液中,浸泡分为 4 个阶段:0,24,72,168h;在选定的区域分别进行原位 LEIS 测试,得到经过 4 个阶段浸泡后 Q235 碳钢表面的 LEIS 分布,分析 Q235 碳钢在中性和碱性土壤模拟溶液中的腐蚀规律。

局部 LEIS 通过向被测电极施加微扰电压,感生出交变电流,通过使用两个铂微电极确定金属表面上局部溶液的交

流电流密度来测量局部阻抗。利用 LEIS 测试 Q235 碳钢表面局部区域的电化学腐蚀特性。LEIS 测试为 3 电极体系,扫描铂探针为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,工作电极为 Q235 碳钢试样。

将探针降至试样工作面的左上角作为基准点,向 y 方向移动 3000 μ m,再向 x 方向移动 1500 μ m,作为 LEIS 面扫描的原点,确保每次测试都以该点定位,以实现原位测量。扫描范围 600 μ m×600 μ m,步长 50 μ m;选择扫描频率 10Hz。测试时,探针尖端距试样表面 100 μ m 以内,保证足够的测量信号。

1.4 腐蚀产物分析

采用 JY2HR800 显微激光拉曼光谱仪,分析 Q235 碳钢表面的腐蚀产物组成,镜头为 50×长焦,激发波长 λ 为 532nm,光束直径 2~3 μ m。为了避免激光光束造成试样表面温度升高而导致腐蚀产物发生变化,实验中将入射输出功率控制在 0.3mW。

从现场设备截取两种类型的焊接管道试样,一类是还未腐蚀失效的焊接管道,另一类是已经腐蚀失效但经补焊了的焊接管道。针对这两种焊接管道试样进行了解剖分析,从而进一步确认导致焊缝腐蚀失效的原因。

2 实验结果

2.1 碳钢在中性溶液中的腐蚀行为

2.1.1 碳钢在中性溶液中的 LEIS 测试

Q235 碳钢在中性模拟土壤溶液中分别浸泡 0,24,72,168h 后的原位 LEIS 测量的阻抗分布如图 1 所示

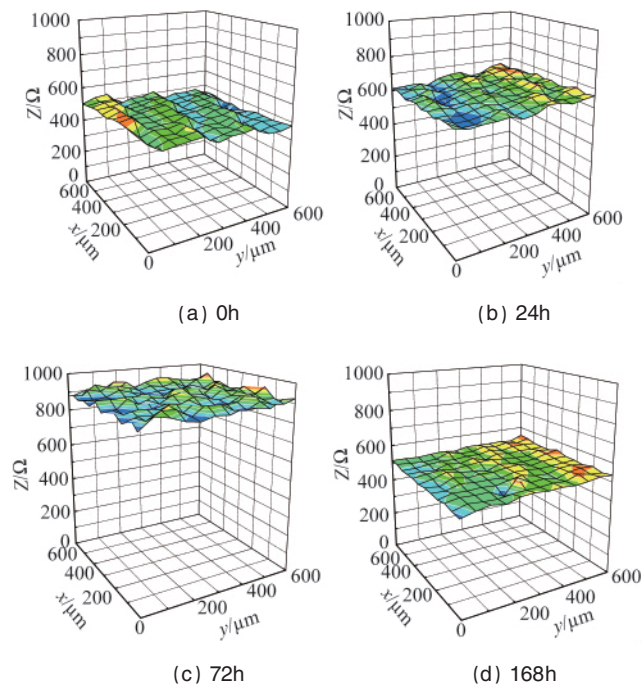


图 1 Q235 碳钢在中性溶液中的 LEIS 分布

Fig. 1 LEIS map of Q235 carbon steel immersed in neutral solution

(x, y 为 LEIS 面扫描距离, Z 为阻抗值)。测试结果表明, 在中性溶液浸泡过程中, 在整个扫描区域内, Q235 碳钢在浸泡初始阶段的平均阻抗值随着浸泡时间的延长逐渐增大, 在浸泡 72h 后, Q235 碳钢表面的平均阻抗值达到最大 (880 Ω), 在浸泡 168h 后平均阻抗值降低至 530 Ω 。

2.1.2 碳钢在中性溶液中的腐蚀产物分析

图 2 为 Q235 碳钢在中性溶液中浸泡 72h 和 168h 后, 测试的腐蚀产物拉曼光谱图。如图 2(a) 所示, 浸泡 72h 后, 特征峰值出现在 253, 382, 525, 653, 1306 cm^{-1} 处, 最强峰值为 253。结果表明, 253, 382, 525, 653, 1306 cm^{-1} 是 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的特征峰。如图 2(b) 所示, 在浸泡 168h 后, 出现峰值的位置基本没有变化, 最强峰值为 253 cm^{-1} , 但与 72h 相比, 253 和 1306 cm^{-1} 两处强峰值有明显增强。结果表明, 253, 382, 529, 653, 1057, 1306 cm^{-1} 处的峰是 $\gamma\text{-FeOOH}$, 说明 Q235 碳钢在中性溶液中浸泡生成的腐蚀产物以 $\gamma\text{-FeOOH}$ 为主。

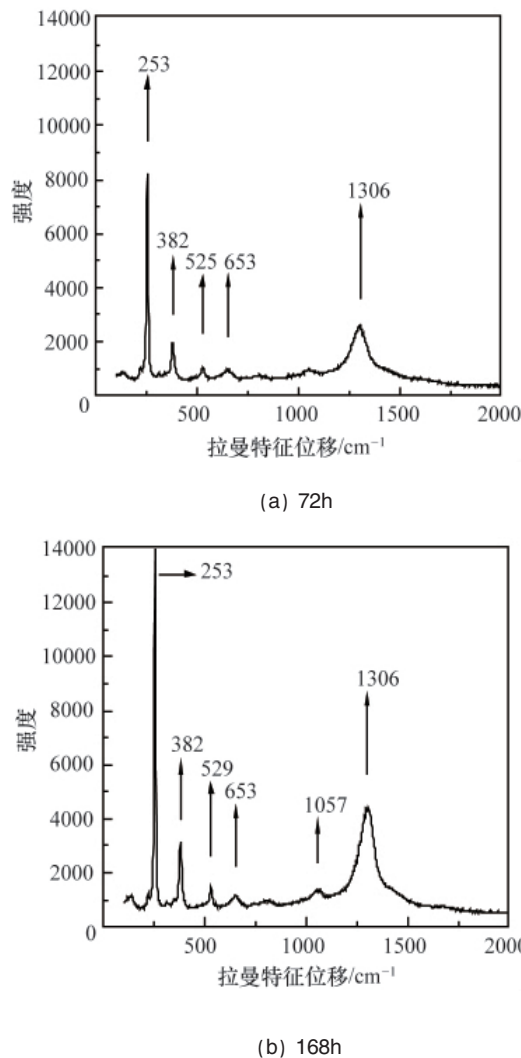


图 2 Q235 碳钢在中性溶液中腐蚀产物的拉曼光谱
Fig. 2 Raman spectra of the surface of Q235 carbon steel sample in neutral solution

2.2 碳钢在碱性溶液中的腐蚀行为

2.2.1 碳钢在碱性溶液中的 LEIS 测试

Q235 碳钢在碱性模拟土壤溶液中分别浸泡 0, 24, 72, 168h 后, 其原位 LEIS 测量的阻抗分布如图 3 所示。测试结果表明, Q235 碳钢在碱性溶液浸泡过程中, 在整个扫描区域内, 所呈现的阻抗值波动很小。在浸泡初始阶段的平均阻抗值为 780 Ω (图 3(a)), 随着浸泡时间的延长平均阻抗值逐渐减小。在浸泡 72h 后, Q235 碳钢的平均阻抗值没有明显变化, 如图 3(c) 和 (d) 所示, 平均阻抗值为 400 Ω 。

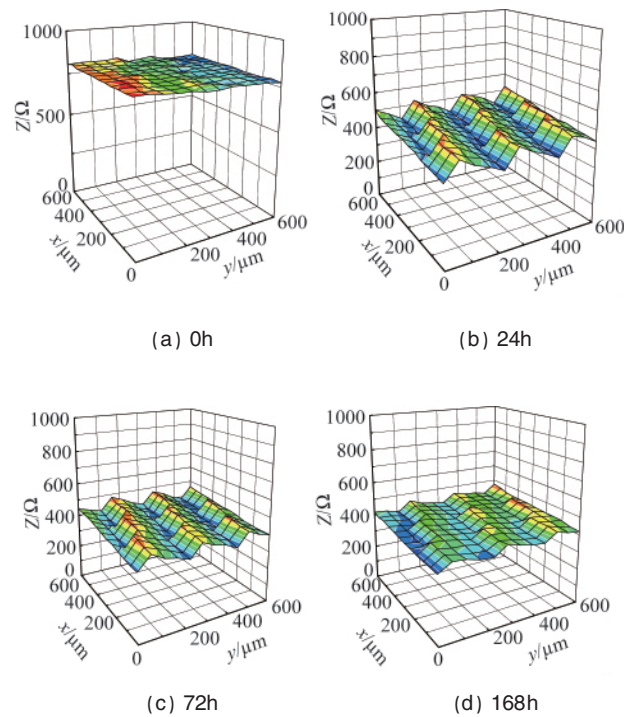


图 3 Q235 碳钢在碱性溶液中的 LEIS 分布
Fig. 3 LEIS map of Q235 carbon steel immersed in alkaline solution

2.2.2 碳钢在碱性溶液中的腐蚀产物分析

图 4 为 Q235 碳钢在碱性溶液中浸泡 72 和 168h 后测试的腐蚀产物拉曼光谱图。如图 4(a) 所示, 浸泡 72h 后, 分别在 223, 253, 291, 382, 524, 653, 1311 cm^{-1} 处有特征峰出现, 最强峰值为 253。253, 382, 524, 653, 1311 cm^{-1} 是 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的特征峰, 其余位置出现的峰表明腐蚀产物中还存在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。如图 4(b) 所示, 浸泡 168h 后, 出现峰值的位置基本没有变化, 最强峰值为 250 cm^{-1} , 但与 72h 相比, 250 和 1306 cm^{-1} 两处的强峰值有明显增强。250, 380, 529, 653, 1050, 1306 cm^{-1} 处的峰是 $\gamma\text{-FeOOH}$, 其余位置出现的峰是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰, 但特征峰值很弱, 表明 Q235 碳钢在碱性溶液中随浸泡时间的延长增加的腐蚀产物主要以 $\gamma\text{-FeOOH}$ 为主。

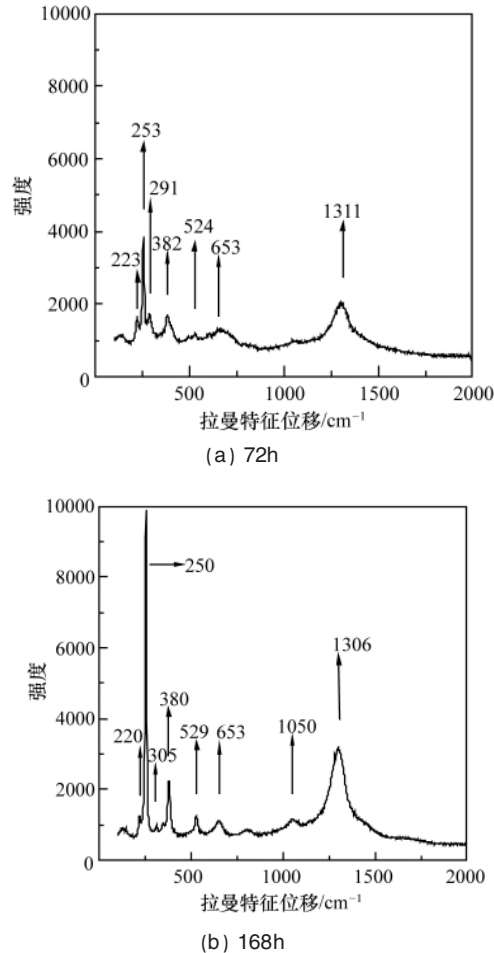


图4 Q235 碳钢在碱性溶液中腐蚀产物的拉曼光谱
 Fig. 4 Raman spectra of the surface of Q235 carbon steel sample in alkaline solution

3 讨论与分析

3.1 pH 值对 Q235 碳钢腐蚀规律的影响

图5为Q235碳钢在中性和碱性溶液中不同浸泡时间的平均阻抗值。

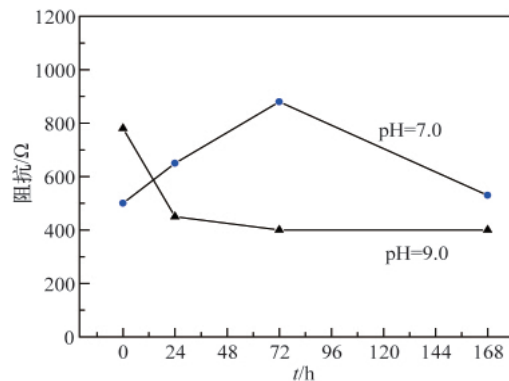


图5 Q235 碳钢在中性和碱性溶液中不同浸泡时间的平均阻抗值

Fig. 5 Average impedance vs time curve of Q235 carbon steel in the three kinds of solution

Q235 碳钢在两种 pH 值模拟溶液中(浸泡 0h),碱性溶液中的平均阻抗值明显大于中性溶液中的平均阻抗值,这表明在初始阶段,Q235 碳钢在碱性溶液中的活性明显低于在中性溶液中的活性。研究表明,随着 pH 值的升高,氧开始参与阴极反应。因此,Q235 碳钢在中性和碱性溶液中的阴极过程为氧去极化反应,有

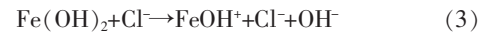


阳极过程为金属溶解,有



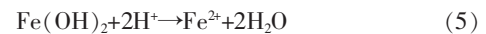
3.2 阴离子对 Q235 碳钢腐蚀规律的影响

研究表明,在土壤中的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 与铁离子作用不能生成稳定的腐蚀产物,因此 Cl^- 和 SO_4^{2-} 阴离子都不同程度地增加了土壤的腐蚀性。研究表明,在土壤的各种阴离子中, Cl^- 是对金属腐蚀进程影响最大的,具有很强的侵蚀性, Cl^- 不仅起到导电的作用,而且对金属材料的钝性破坏很大,促进了阳极过程的进行。 Cl^- 渗透过腐蚀产物膜,与基体发生反应,生成可溶性腐蚀产物。该过程的机制描述为



上式表明,在浸泡过程中 Cl^- 会造成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的局部溶解,这会导致腐蚀产物膜上出现破损,不仅试样表面活性区逐渐增多,而且 Cl^- 还会加速活性区的阳极溶解,从而加速钢铁的腐蚀。

当腐蚀产物膜存在局部破损时,为溶液中的 SO_4^{2-} 渗透到基体提供了通道,一方面引起 Fe 基体的溶解,另一方面将导致其吸附的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 膜进一步溶解,反应是循环反应, FeOOH 生成的同时还会生成 H^+ 和 SO_4^{2-} , 从而形成 FeSO_4 。 FeSO_4 和 FeOOH 的循环反应使难溶腐蚀产物很难稳定存在,一方面 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 H^+ 能够自由移动,导致溶液的导电性进一步增强,另一方面表面活性区域增大。



如图5所示,Q235 碳钢在中性溶液中浸泡 72h 后,平均阻抗值达到最大,随后逐渐减小。这表明 Q235 碳钢在中性溶液中更容易发生腐蚀,随着腐蚀产物不断沉积,对基体起到一定的保护。但在中性溶液中, Cl^- 对 Q235 碳钢的腐蚀产物膜的破坏,促进了阳极过程的进行,并且 SO_4^{2-} 、 H^+ 能够渗透过腐蚀产物,与基体发生反应生成可溶性腐蚀产物,又促进了 Q235 碳钢的腐蚀。而在碱性溶液中,生成腐蚀产物相对缓慢,但 Cl^- 和 SO_4^{2-} 阴离子的侵蚀作用导致腐蚀产物的保护作用降低。综上所述,土壤模拟溶液中存在的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 阴离子将会促进 Q235 碳钢的腐蚀发展。

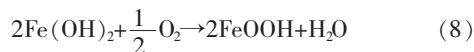
3.3 腐蚀产物对 Q235 碳钢腐蚀规律的影响

对于钢铁材料,在其主要腐蚀产物中, FeO 吉布斯自由能最高,属于热力学较不稳定状态,因此腐蚀产物优先生成,以后顺次为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。即 Fe 基体首先被腐蚀成 Fe^{2+} ,生成 FeO 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,然后继续腐

蚀成 Fe^{3+} , 生成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 , 最终将形成稳定的腐蚀产物 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$:



在阳极反应区域生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 腐蚀产物膜并不稳定, 随着腐蚀的进行, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 被逐渐溶解于薄液膜中的 O_2 氧化成 FeOOH :



在初期形成的腐蚀产物膜由于破损和溶解, 使得部分 FeOOH 会逐渐脱去水分形成 Fe_2O_3 :



中性和碱性土壤模拟溶液中均含有 0.5mol/L 的 Cl^- 和 0.05mol/L 的 SO_4^{2-} 阴离子。因此, 通过对 Q235 碳钢在两种 pH 值模拟溶液中腐蚀产物的组成分析, 表明 Q235 碳钢在中性和碱性溶液中表面生成并覆盖的腐蚀产物以 $\gamma\text{-FeOOH}$ 为主。但相比较而言, 碱性溶液中的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 特征峰强度弱于中性溶液, 表明在碱性溶液中形成了较薄的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 腐蚀产物膜。由于 $\gamma\text{-FeOOH}$ 结构比较疏松, 具有较强的吸水性, 它更易于吸收并保存水、离子、氧和其他环境污染物, 从而加速 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的溶解, 进一步降低腐蚀产物膜对基体的保护作用。

4 结论

Q235 碳钢在中性和碱性溶液中的 LEIS 阻抗值变化规律表明:

(1) 在中性和碱性溶液中, 阴极过程以氧去极化反应为主, Q235 碳钢在中性溶液中的腐蚀速率明显大于碱性溶液中的腐蚀速率。

(2) Q235 碳钢在碱性溶液中的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 阴离子作用下, 破坏腐蚀产物层的稳定性, 将进一步促进 Q235 碳钢的阳极溶解。相比较而言, Q235 碳钢在中性溶液中初期形成的腐蚀产物会对基体具有一定的保护性, 在浸泡过程中减缓了腐蚀速率。

(3) 中性和碱性溶液中的 Q235 碳钢腐蚀速率的不同, 在

Cl^- 和 SO_4^{2-} 阴离子对腐蚀产物破坏的综合作用, 影响着 Q235 碳钢在中性和碱性溶液中的腐蚀进程和规律。

参考文献 (References)

- [1] 王光雍, 王海江, 李兴濂, 等. 自然环境的腐蚀与防护——大气、海水、土壤[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 224-251.
Wang Guangyong, Wang Haijiang, Li Xinglian, et al. Corrosion and protection of the natural environment—Atmosphere, seawater, soil [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997: 224-251.
- [2] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 10.
Cao Chunan. China natural environment corrosion of materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 10.
- [3] Roberge P R. Handbook of corrosion engineering [M]. New York: McGraw-Hill, 2000.
- [4] Shreir L L, Jarman R A, Burstein G T. Corrosion: Metal environmental effects[M]. 3rd ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1994.
- [5] Ismail A I M, El-Shamy A M. Engineering behaviour of soil materials on the corrosion of mild steel[J]. Applied Clay Science, 2009, 42(3-4): 356-362.
- [6] Atenas G M, Mielczarski E, Mielczarski J A. Composition and structure of iron oxidation surface layers produced in weak acidic solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 289(1): 157-170.
- [7] Talbot D E J, Talbot J D R. Corrosion science and technology[M]. New York: CRC Press, 1998.
- [8] Schweitzer P A. Corrosion engineering handbook: Fundamentals of metallic corrosion[M]. 2nd ed. New York: CRC Press, 2007.
- [9] Maslehuddin M, Al-Zahrani M M, Ibrahim M, et al. Effect of chloride concentration in soil on reinforcement corrosion[J]. Construction and Building Materials, 2007, 21(8): 1825-1832.
- [10] Gerwin W, Baumhauer R. Effect of soil parameters on the corrosion of archaeological metal finds[J]. Geoderma, 2000, 96(1-2): 63-80.
- [11] Zeng Y M, Luo J L. Electronic and structure of passive film on X70 pipeline steel[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(23): 3551.
- [12] Zeng Y M, Luo J L, Norton P R. Initiation and propagation of pitting and crevice corrosion of hydrogen-containing passive film on X70 microalloyed steel[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(5): 703.
- [13] Oblonsky L J, Devine T M. Corrosion of carbon steel in CO_2 saturated brine[J]. Journal of Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1252-1260.

(责任编辑 朱宇)

《科技导报》“综述文章”栏目征稿

“综述文章”栏目发表对当前自然科学有关学科领域的研究热点、前沿分支发展现状及动向的评述性文章。要求在所属学科领域从事比较深入研究的一线科研人员在研读相当数量文献资料的基础上, 全面、深入、系统地论述该领域的问题, 并对所综述的内容进行归纳、分析、评价, 以反映作者的观点和见解。在线投稿: www.kjdb.org。