

Cl⁻对N80钢在CO₂水溶液中腐蚀行为的影响

李党国^{1,2},冯耀荣²,白真权²,郑茂盛¹

1. 西安交通大学 材料科学与工程学院,西安 710049;

2. 中国石油天然气集团公司 管材研究所,西安 710065

摘要:应用动电位扫描和电化学阻抗谱研究了Cl⁻对N80钢在CO₂水溶液中腐蚀行为的影响.结果表明:随着介质中Cl⁻浓度的增加,基体的阳极溶解速率先增加后减小;而阴极的还原速率则缓慢减小.

关键词:N80钢, CO₂腐蚀, 电化学阻抗谱

中图分类号:TG172.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2007)05-0329-03

EFFECT OF CHLORIDE ION ON CORROSION BEHAVIOR OF N80 STEEL IN CO₂ SOLUTIONS

LI Dang-guo^{1,2}, FENG Yao-rong², BAI Zhen-quan², Zheng Mao-sheng¹

1. School of Material Science and Engineering, Jiaotong University, Xi'an 710049;

2. Tubular Goods Research Center of CNPC, Xi'an 710065

Abstract: The Effect of chloride ion on electrochemical behavior of N80 steel in CO₂ saturated solutions were examined by potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that increasing NaCl content in the solution, the anodic dissolution rate of N80 steel in CO₂ saturated solution increased firstly, and then decreased. While for the cathodic reaction rate, it slowly decreased with increasing NaCl content in the solution.

Keywords: N80 Steel, CO₂ corrosion, electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

碳钢在含CO₂水溶液中的腐蚀是一个复杂的电化学过程,一直以来是国内外的研究热点^[1-3]. Cl⁻具有强烈的点蚀作用,容易引起许多金属和合金发生局部腐蚀而失效^[4-6]. 关于Cl⁻对碳钢CO₂腐蚀电化学行为的影响仍存在争议^[7]. 为了弄清Cl⁻对碳钢CO₂腐蚀电化学性能的影响,本文应用动电位扫描曲线和交流阻抗技术测试了碳钢在不同浓度NaCl的饱和CO₂溶液中的电化学行为.

1 实验方法

实验材料为常用的N80套管,其化学成分(mass%)为:0.04C,0.2Si,1.5Mn,0.011P,0.003S,0.02Mo,余量Fe. 试样加工成Φ10 mm×5 mm圆片,一面焊接铜导线,其余面用环氧树脂封装并露出另外一工作面,其面积为0.78 cm². 试验前工作电极打磨至800#砂纸,去离子水清洗,吹干,丙酮除油,去离子水清洗. 试验介质为饱和CO₂的不同浓度氯化钠溶液,氯化钠浓度分别为(mol/L):0.01,0.1,0.5,1和3.

电化学实验是在恒温水浴中进行,测试装置为M273A恒电位仪和M5210锁放大器. 电化学测试系统和1升容积的玻璃电解池组成,三电极体系,研究电极为Φ10 mm×5 mm的N80钢圆片,辅助电极为铂电极,参比电极选用饱和甘汞电极. 测试前介质溶液先通入99.95%高纯N₂除氧4 h. 然后安装研究电极,继续通CO₂ 1 h. 测试过程中一直通入CO₂气体,以使溶液的CO₂达到饱和,出气口用水封. 动电位扫描的扫描区间为-0.5 V~0.5 V(相对自腐蚀电位),扫描速度为2 mV/s. 电化学阻抗谱测试的频率范围为100 kHz~5 mHz,阻抗测量信号幅值为10 mV正弦波.

2 结果与讨论

2.1 动电位扫描曲线

图1为N80钢在不同浓度Cl⁻的饱和CO₂溶液中的极化曲线. 从图1中可以看出,随着溶液中Cl⁻的增加,阳极反应电流先增加后减小,N80钢的自腐蚀电位先减小后增加,表明低浓度的Cl⁻可以增加阳极反应速率,而高浓度的Cl⁻可以降低阳极反应速率. 从图1中可以得到阴极反应的Tafel斜率,其拟和值分别为263.43 mV,211.29 mV,222.71 mV,213.23 mV和198.52 mV,表明溶液中Cl⁻的增加可以降低阴极反应的速率.

收稿日期:2006-07-11 初稿;2006-09-04 修改稿

作者简介:李党国(1978-),男,博士研究生,研究方面为材料的腐蚀与防护

Tel:029-88726208 E-mail:dgli@stu.xjtu.edu.cn

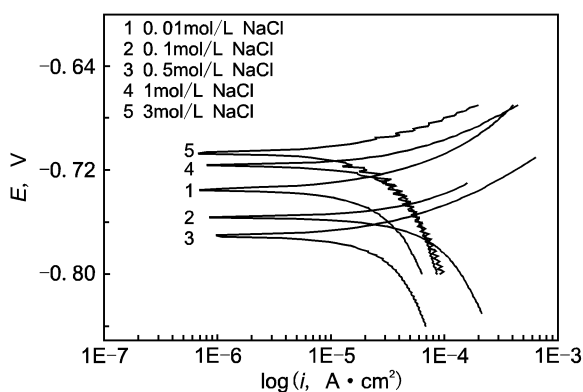


Fig. 1 Polarization curves of N80 steel in mediums with different NaCl concentration

2.2 Cl^- 对阳极过程的影响

图 2 是 N80 钢分别在 0.01 mol/L, 0.1 mol/L, 0.5 mol/L, 1 mol/L 和 3 mol/L NaCl 饱和 CO_2 溶液中极化电位 50 mV (相对于自腐蚀电位) 下的电化学阻抗谱及其等效电路图, 曲线的拟合结果见表 1. 等效电路图中的 R_s 为溶液电阻, Q_{dl} 为膜与溶液之间的双电层电容, L 为感抗, 它的形成与膜的活性溶解有关, R_L 为感抗电阻, R_t 为电荷传递电阻, R_c 为腐蚀膜的电阻, Q_c 代表腐蚀产物膜电容的常相位角元件. 由图 2 可以看出, 不同介质中的 EIS 曲线均呈现 3 个时间常数, 即高频的容抗弧、中低频的感抗弧以及低频的容抗弧, 其中高频容抗弧与双电层电容和传递电阻有关, 而低频的感抗弧则与无膜覆盖下基体的活性溶解有关, 表明试样表面未完全被腐蚀膜所覆盖, 低频的容抗弧与腐蚀产物膜的生成有关.

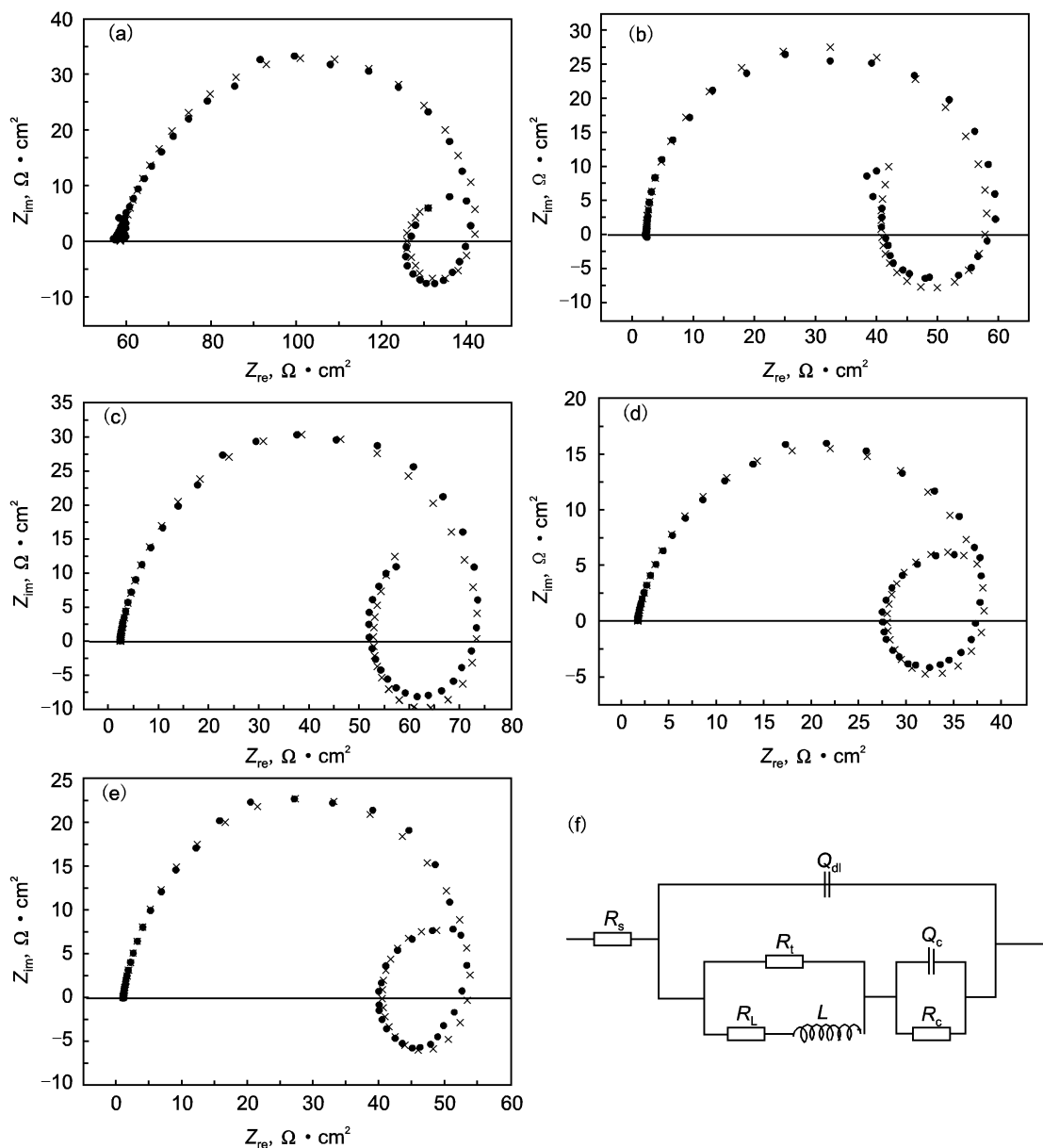


Fig. 2 Electrochemical impedance spectroscopies of N80 steel in mediums with different NaCl content measured at 0.05 V vs. free-corrosion potential, (a) 0.01 mol/L, (b) 0.1 mol/L, (c) 0.5 mol/L, (d) 1 mol/L, (e) 3 mol/L, (f) equivalent electron circuit

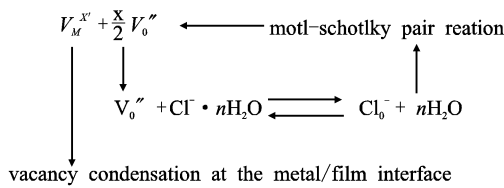


Fig. 3 Schematic diagram of reaction process between Cl⁻ and (Oxygen vacancy) metal vacancy

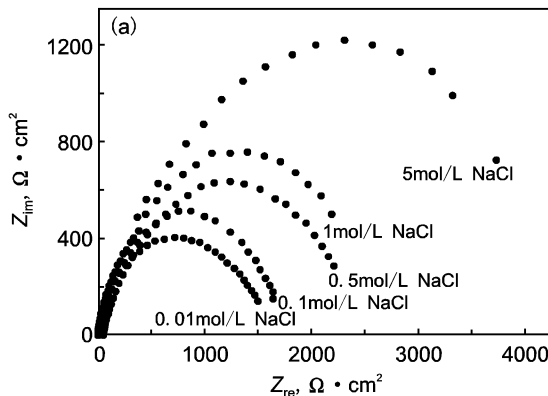
Table 1 Fitted values of elements in the equivalent electronic circuit

parameter	medium, mol/L				
	0.01	0.1	0.5	1	3
$R_s, \Omega \cdot \text{cm}^2$	2.855	2.235	2.33	1.704	1.103
$Q, E4, F \cdot \text{cm}^2$	4.065	3.521	3.463	4.921	4.793
n	0.8037	0.9773	0.8739	0.8821	0.875
$R_L, \Omega \cdot \text{cm}^2$	37.876	39.44	195.3	79.78	40.79
$L, H \cdot \text{cm}^2$	12.65	97.09	55.33	28.34	14.23
$R_t, \Omega \cdot \text{cm}^2$	113.90	99.04	77.53	80.05	154.80
$R, \Omega \cdot \text{cm}^2$	390.9	57.09	99.44	48.38	132.70
$Q, F \cdot \text{cm}^2$	0.02472	0.1756	0.45	0.3128	0.1588
n	1	1	0.9468	1	1

Table 2 Fitted values of elements in the equivalent electronic circuit

parameter	medium, mol/L				
	0.01	0.1	0.5	1	3
$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	9.498	6.897	4.974	0.8024	1.591
$Q, E4, F \cdot \text{cm}^2$	4.95	6.361	5.799	7.272	5.586
n	0.523	0.6186	0.5845	0.6103	0.875
$R, \Omega \cdot \text{cm}^2$	2.426	1.515	5.222		0.5433
$CE4, F \cdot \text{cm}^2$	9.113	9.932	4.504	18.61	7.853
$R_t, \Omega \cdot \text{cm}^2$	1616	1793	2447	2609	4609

另外,结合表 1 中各元件的拟和值可以看出,随着溶液中 Cl⁻ 含量的增加,感抗弧先增加而后减小,同样膜的传递电阻先减小后增加,表明阳极反应速率随溶液中 Cl⁻ 含量的



增加先增加后减小. Cl⁻ 很容易诱发金属及合金产生点蚀现象,而造成金属或合金的失效,点蚀发生的根本机制在于氯离子容易使腐蚀产物膜局部破坏.

依据 PDM 模型^[8](点缺陷模型如图 3 所示),腐蚀膜中的各种高浓度的点缺陷形式,如金属空缺(V_M^x)和氧空缺($V_O^{\cdot\cdot}$)等稳定地存在于膜中,金属基体/膜界面的生长与膜/电解液界面膜的溶解存在一种动态平衡.当膜处于含有侵蚀性离子(如 Cl⁻ 溶液中,膜/电解液界面的氧空缺可吸附 Cl⁻ 并与其通过 Mott-Schottky Pair 反应产生氧空缺/金属离子空缺对,生成的氧空缺又可以与膜/溶液界面其他的 Cl⁻ 继续反应,产生更多的金属离子空缺^[9].因此金属离子的产生过程是自催化过程,多余的金属离子空缺在金属基体/膜界面局部堆积,将金属基体与膜隔离,阻止了膜的继续生长.这样膜的动态平衡遭受破坏,只溶解而不再继续生长.最终,由于局部膜的完全溶解或局部张力使膜产生穿透性破裂,导致点蚀的发生、发展.

低浓度 NaCl 溶液中,根据 PDM 模型,膜内的局部腐蚀随溶液中 Cl⁻ 浓度增加而增加,这样就导致了阻抗谱图中感抗弧的出现,且随 Cl⁻ 浓度呈扩大的趋势.在高浓度 NaCl 溶液中,由于溶液中带正电的 Na⁺ 和带负电的 Cl⁻ 含量增加,考虑到研究体系中的电中性原理,随溶液中 NaCl 含量的增加,膜/电解液界面的氧空缺和金属基体/膜处的金属离子空缺数量减小,使得膜的局部腐蚀减小.另外,过量的 Cl⁻ 有可能在膜的表面吸附生成 [FeCl(OH)]^{-[10]},使得参与生成氧空缺/金属离子空缺对的 Cl⁻ 数目减小,从而减少了点蚀现象的发生.这就解释了阳极过程中阻抗谱随溶液中 NaCl 含量增加发生变化的原因.最后,将 ω 等于零带入等效电路中计算不同 NaCl 含量的溶液中阳极反应的极化电阻,计算值分别为:423.18 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 91.04 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 88.53 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 158.44 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. 和 167 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 这表明阳极反应速率随溶液中 Cl⁻ 浓度增加先增大后减小,这与前面的实验结果和理论分析相一致.

2.3 Cl⁻ 对阴极过程的影响

对图 4 为 30℃ 下 N80 钢在不同浓度 NaCl 饱和 CO₂ 的水溶液中的阴极电化学阻抗谱及其等效电路图,曲线的拟合结果如表 2 所示.由图 4a 可以看出,阻抗谱出现了一个时间常

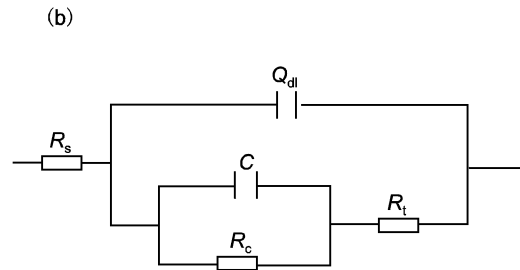


Fig. 4 Electrochemical impedance spectroscopies of N80 steel in mediums with different NaCl content measured at -0.05 V vs free-corrosion potential, (a) Nyquist plots, (b) equivalent electron circuit

数,即只有容抗弧,表明阴极过程主要为 H_2CO_3 还原为 H_2 与 HCO_3^- ,这与 Waard^[10] 等的研究结果相一致.随着溶液中 Cl^- 浓度的增加,容抗弧的直径增大,腐蚀反应的传递电阻 R_t 和极化电阻 R_p 则逐渐增大,表明阴极的还原速率逐渐降低.张学元^[11] 认为,溶液中的 NaCl 含量增加,溶液的离子强度增大,这样就使得溶液中的 H_2CO_3 和 HCO_3^- 的浓度降低, H_2CO_3 的电离受到了抑制,从而导致 H_2CO_3 的还原速率降低,阴极反应速率降低.

3 结论

1. 增加溶液中 NaCl 的含量,阳极的反应速率先增加后减小,这主要是由于过量 Cl^- 离子会吸附在试样表面,阻止腐蚀反应的进一步发生;

2. 溶液中的离子强度随溶液中 NaCl 的含量的增加而增大,从而抑制了 H_2CO_3 的电离,使得阴极反应的速率减小.

参考文献:

- [1] Palacios C A, Shadley J R. Characteristics of Corrosion Scales on Steels in CO_2 -saturated NaCl Brine [J]. Corrosion, 1991, 47 (2):122.
- [2] Ikeda A, Ueda M, Mukai S, et al. Advances in CO_2 Corrosion

- [C] corrosion/84, Houston: NACE, 1984 paper No. 39.
- [3] Hassan S A, Mishra B, Olson D L, et al. Effect of microstructure on corrosion of steel in aqueous solution containing carbon dioxide [J]. Corrosion, 1998, 54 (6):480.
- [4] Staehle R W, Okada H. Passivity and its breakdown on iron and iron-based alloys [C]. Corrosion/76, Houston: NACE, 1976 paper No. 213.
- [5] Frankenthal R P, Kruger J. Passivity of metals [J]. J. The Electrochemical Society, 1978, 2:26.
- [6] Fromout M. Passivity of Metals and semiconductors [M] Amsterdam Elsevier, 1983. 281.
- [7] 董俊华,曹楚南,林海潮.酸度和氯离子浓度对工业纯铁腐蚀的促进作用机制研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7 (4):293.
- [8] Macdonald D D. The point defect model for the passive state [J]. J. Electrochem. Soc., 1992, 139 (12):3433.
- [9] 林玉华,林荣归,胡融刚,等.不锈钢钝化膜耐蚀性与半导体特性的关联研究 [J]. 物理化学学报. 2005, 21 (7):740.
- [10] Waard C D, Milliams D E. Carbonic acid corrosion of steel [J]. Corrosion, 1975, 31 (5):177.
- [11] 张学元,余刚,王凤平,等. Cl^- 对 API P105 钢在含 CO_2 溶液中的电化学腐蚀行为的影响 [J]. 高等学校化学学报, 1999, 20 (7):1115.

欢迎订阅《管道技术与设备》杂志

信息量大 适用范围广 实用性强

国内统一连续出版物号:CN21-1312/TH 国际标准连续出版物号:ISSN 1004-9614

邮发代号:8-145 单价:4.0元/册 全年价:24.0元

《管道技术与设备》杂志经国家科委、新闻出版署批准的,国内外公开发行的国家级优秀期刊。本刊是国家科技论文统计用刊,中国学术期刊综合评价数据库来源期刊,《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊全文数据库》、《中国石油文摘数据库》等多家著名数据库收录期刊。

《管道技术与设备》杂志面向原油、成品油、天然气、化工、热力管网、煤气、城市给排水管网、煤浆、矿浆、冶金等与管道输送有关的行业。刊载内容为应用于管道系统的新技术、新工艺、新产品、新经验及发展动态,设置了设计与研究、管件与设备、施工与焊接、腐蚀与防护、控制与测量、清洗技术、经验与交流等栏目,富于创新性、实用性,特别适合于在科研单位、大专院校和施工单位从事管道系统设计、施工、控制及维护的技术人员以及从事管道输送工艺研究的技术人员。

《管理技术与设备》杂志国内外发行,大16开本,单月25日出版。全国各地邮局均可订阅。

《管道技术与设备》杂志竭诚为您推广新技术、新材料、新产品,提高产品知名度,扩大企业的影响。为您提供优质服务,帮您开拓市场。热忱欢迎您刊登广告。

通讯地址:沈阳市大东区北海街242号 邮编:110043 传真:(024)88718619

编辑部电话:(024)88718619 稿件 E-mail:info@52gdw.com

广告部电话:(024)88718621 88524579 广告 E-mail:ad@i-s.com.cn

欢迎登陆 <http://www.52gdw.com> 浏览更详细内容