文章编号:1673-5005(2016)01-0128-06

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2016.01.018

SO₄²⁻ 对 X100 管线钢在盐渍性溶液中 点蚀行为的影响

石志强1,张秀云2,王彦芳1,刘明星1,唐 康1,司爽爽1,李 豪1

(1. 中国石油大学机电工程学院,山东青岛 266580; 2. 广西天然气管道有限责任公司,广西北海 536000)

摘要:通过电化学测试技术研究 X100 管线钢在不同质量分数 SO₄²⁻的盐渍性土壤模拟溶液中的点蚀行为,并利用扫描 振动电极技术(SVET)分析其腐蚀机制,建立腐蚀模型。结果表明:试样在不同质量分数 SO₄²⁻的土壤模拟溶液中均表 现为典型的活性溶解;随着 SO₄²⁻ 质量分数增加,极化电阻显著增加,自腐蚀电流密度降低,说明 X100 管线钢发生点蚀 的倾向性减小,SO₄²⁻ 在库尔勒土壤中属于抑制性腐蚀阴离子。其腐蚀机制主要是 SO₄²⁻ 与 Cl⁻通过竞相吸附作用优先吸 附在蚀坑表面,抑制 Cl⁻对 X100 管线钢的腐蚀,同时生成的 FeS 腐蚀产物膜覆盖在腐蚀孔表面,降低了腐蚀速率。

关键词:X100 管线钢;盐渍性土壤模拟溶液; SO₄²⁻; Cl⁻; 点蚀

中图分类号:TG 172.4 文献标志码:A

引用格式:石志强,张秀云,王彦芳,等. SO₄² 对 X100 管线钢在盐渍性溶液中点蚀行为的影响[J]. 中国石油大学学 报(自然科学版), 2016, 40(1):128-133.

SHI Zhiqiang, ZHANG Xiuyun, WANG Yanfang, et al. Effects of SO_4^{2-} on pitting corrosion behavior of X100 pipeline steel in alkaline solution [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2016,40(1);128-133.

Effects of SO₄²⁻ on pitting corrosion behavior of X100 pipeline steel in alkaline solution

SHI Zhiqiang¹, ZHANG Xiuyun², WANG Yanfang¹, LIU Mingxing¹, TANG Kang¹, SI Shuangshuang¹, LI Hao¹

(1. College of Mechanical & Electronic Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;
 2. Guangxi Gas Pipeline Company Limited, Beihai 536000, China)

Abstract: The pitting corrosion behaviors of X100 pipeline steel in simulative soil solutions with various mass fraction of SO_4^{2-} were investigated by electrochemical measurement. The synergistic effects of SO_4^{2-} and Cl^- on the corrosion of X100 pipeline steel were analyzed by scanning vibrating electrode technique (SVET), and the corrosion mechanism models were established in this paper. The results show that X100 pipeline steel is characterized by a typical active dissolution, there is no obvious passive region in the simulated soil solution containing various mass fraction of SO_4^{2-} and Cl^- . With the increase of SO_4^{2-} mass fraction, the polarization resistance increases significantly and the corrosion current density decreases, which indicates that X100 pipeline steel decreases the pitting corrosion tendency with the mass fraction of SO_4^{2-} increasing, and SO_4^{2-} plays a role of inhibitory corrosion anion in simulative soil solution. The corrosion mechanism is that SO_4^{2-} is adsorbed preferentially on the surface of the corrosion pits by competing adsorption with Cl^- , the corrosion product FeS is formed simultaneously and then covers the surface of corrosion holes, thereby reduces the corrosion rate.

Keywords: X100 pipeline steel; alkaline solution; SO₄²⁻; Cl⁻; pitting corrosion

埋地油气输送管道长期服役于不同类型的土壤

介质中,极易造成土壤腐蚀,威胁油气安全运行[1-2]。

收稿日期:2015-04-12

基金项目:国家"863"计划项目(2012AA09A203);山东省自然科学基金项目(ZR2014EMM006);中央高校科研业务专项(11CX04032A) 作者简介:石志强(1966-),男,教授,硕士,主要从事管线钢耐蚀性研究。E-mail:szqiang@upc.edu.cn。

土壤中可溶性盐分的质量分数和组成决定了土壤的 电导率,直接影响管道的腐蚀速率。梁平等[3]研究 了 SO4- 对在含 0.01 mol/L NaCl+0.5 mol/L NaH-CO₃溶液中的 X80 管线钢的点蚀行为的影响。 Deng 等^[4]研究了 316SS 钢在含 5% Cl⁻的 NaCl 溶液 中 SO4 对点蚀的影响,发现 SO4 质量分数小于 0.42%时,对腐蚀起促进作用,SO4-质量分数大于 0.42%时,抑制腐蚀。谢飞等^[5]的研究发现,在库尔 勒土壤模拟溶液中, X80 钢随着 SO²⁻ 质量分数的增 加,腐蚀速率呈先增大后减小趋势。中国自行研发 的 X100 钢强度高、耐压性好、经济成本低,但其在含 氯介质中,极易发生点蚀,导致腐蚀穿孔,引起金属集 输管道的失效。本文课题组前期研究了 X100 管线钢 在盐渍土壤模拟溶液中的腐蚀行为,发现 SO4 被 Fe 还原,参与了土壤的阴极反应[2]。笔者以库尔勒土壤 模拟溶液为腐蚀介质,通过调节溶液中 SO4- 质量分 数,研究 SO²⁻ 与 Cl⁻共存环境下 SO²⁻ 对 X100 管线钢 在盐渍性溶液中点蚀行为的影响,探讨其腐蚀机制。

1 试验材料及方法

试验材料取自天然气输送管道所用的 X100 级 钢板,化学成分(质量分数,%)为:C 0.04,Si 0.26, Mn 1.96,V 0.04,Ti 0.018,Al 0.03,S 0.003,P 0.009,Fe余量。其显微组织是由粒状 B、针状 F 和 少量弥散分布的 M-A 组元岛状物组成的复相组 织^[2,6]。试样通过线切割加工成 10 mm×10 mm×7 mm 的规格,用于腐蚀形貌观察和电化学测试。其 中,电化学测试试样的工作面积为 100 mm²,试样背 面钎焊铜导线作为非工作面,用 704 硅胶及环氧树 脂封装非工作面,晾干后置于真空箱中保存。试验 前工作面用 SiC 水砂纸从 120 [#]逐级打磨至 2000[#], 抛光后用去离子水及无水乙醇清洗,吹干待用^[7]。

库尔勒土壤的理化性质(质量分数,%)^[2,8]为: Cl⁻0.2317,SO₄²⁻0.0852,HCO₃⁻0.0106,NO₃⁻0.0132, Na⁺0.1797,Mg²⁺0.0040,Ca²⁺0.0044,K⁺0.0329。溶 液用分析纯化学试剂及去离子水配制。保持库尔勒 土壤模拟溶液中其他离子质量分数不变的基础上,调 节 SO₄²⁻的质量分数,用 CH₃COOH 和质量分数为5% 的 NaOH 溶液调节溶液的 pH 值至 9.13。其中 SO₄²⁻ 的质量分数分别为 0、0.4%、1.0%、3.0%、5.0%、 7.0%和 10.0%。

电化学测试采用 Perkin-Elmer 公司的 M398 电 化学综合测试系统。试验采用三电极体系,工作电 极为 X100 管线钢试样,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),辅助电极为铂片。待开路电位稳定后,对浸 泡在不同库尔勒模拟溶液中的试样进行 EIS 测试。 激励信号为幅值 10 mV 的正弦交流电,测量频率范 围为 0.01 ~ 100 kHz。EIS 测试后,以 0.5 mV/s 的 扫描速度对试样进行 Tafel 极化测试。测试范围相 对 OCP 为-250 ~ 250 mV。SVET 测试试样为半径 23 mm,高为 7 mm 的圆柱体,圆柱体的一个底面作 其工作面,其相反面点焊铜线,并用环氧树脂封装所 有非工作面。测试采用 M370 扫描电化学工作站, 铂丝微电极,电极尖端直径 10 μ m,电极距工作电极 表面 80 μ m,振幅 30 μ m。试样有效面规格为 6 mm×8 mm,测试时间 4 d。

2 试验结果及其分析

2.1 极化曲线

图 1 为 X100 管线钢在不同 SO₄²⁻ 质量分数的土 壤模拟溶液中腐蚀 2d 后的极化曲线,其自腐蚀电位 与自腐蚀电流密度的拟合结果列入表1。



模拟溶液中的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of X100 pipeline steel in simulated solution with various SO_4^{2-} mass fractions

表 1 X100 管线钢在含不同 SO²⁻ 质量分数 模拟溶液中的自腐蚀电位、自腐蚀电流

Table 1 Fitted results of polarization curve for X100 steel in simulated solution with different mass fractions of SO_4^{2-}

$\omega(\mathrm{SO}_4^{2-})/\%$	$E_{\rm corr}/{ m mV}$	$i_{\rm corr}/(\mu {\rm A} \cdot {\rm cm}^{-2})$
0.0	-705.2	9.755
0.4	-721.8	9.707
1.0	-748.4	8.674
3.0	-779.7	8. 594
5.0	-752.6	7.134
7.0	-767.8	3. 561
10.0	-791.9	3. 523

从图1可以看出,试样在不同 SO₄²⁻ 质量分数的 库尔勒土壤模拟溶液中均表现为典型的活性溶解,无 明显的钝化区。由表1 的拟合数据可知,随着 SO₄²⁻ 质量分数的增加,试样的自腐蚀电流密度 i_{corr} 由9.755 μ A/cm² 降至3.523 μ A/cm²。当SO₄²⁻ 质量分数增加 到7%时,自腐蚀电流密度 i_{corr} 下降最为明显,试样在 模拟溶液中的腐蚀速率降低。这说明SO₄²⁻ 同 Cl⁻协 同作用后,对点蚀行为起一定抑制作用。

2.2 交流阻抗

图 2 为 X100 管线钢在不同 SO²⁻ 质量分数的土 壤模拟溶液中腐蚀 2 d 后的 Nyquist 图。由图 2 可看 出,Nyquist 阻抗谱均含有容抗弧,且随着 SO²⁻ 质量分 数增加,容抗弧半径逐渐增大,耐蚀性不断增强。





利用 ZsipWin 软件对 Nyquist 图进行分析拟合, 所拟合的电路模型为 R(C(R(CR))),如图 3 所示。 表 2 为相应阻抗的拟合参数,其中 R_s 为溶液电阻, R_t 为电荷转移电阻, R_{ad} 为电极表面吸附电阻, C_f 为 电极表面吸附产物电容, C_{dl} 为界面双电层电容。由 于电极表面只含有 E 状态参量,因此极化电阻 $R_p = R_t$,其与 X100 管线钢腐蚀速率成反比,能在一定程 度上反映 X100 管线钢的腐蚀速率^[9-10]。



图 3 X100 管线钢在含不同 SO₄²⁻质量 分数模拟溶液中的阻抗拟合电路图 Fig. 3 Equivalent circuit of X100 steel in simulated

solution with different mass fractions of $\mathrm{SO}_4^{2\text{-}}$

由表 2 可知,随着 SO₄²⁻ 质量分数增加,极化电 阻 R_p 由 449.5 Ω 增至 2 081.0 Ω,材料的耐蚀性提 高。这与极化曲线测得的自腐蚀电流密度 i_{corr} 随 SO₄²⁻ 质量分数变化的结果一致。进一步说明 SO₄²⁻ 同 Cl⁻协同作用后,对点蚀行为起抑制作用。

友 2 A100 官线 1	为任宫个问	50_4	<u> </u>

分数模拟溶液中的阻抗图谱拟合参数

Table 2Fitting parameters of EIS for X100 steel insimulated solution with different mass fractions of SO_4^{2-}

$\omega(\mathrm{SO}_4^{2-})/\%$	$R_{\rm s}/\Omega$	$C_{\rm f}/10^{-4}$	$R_{ m ad}/\Omega$	$C_{\rm dl}/10^{-4}$	$R_{\rm t}/\Omega$
0.0	15.8	2.988	159.3	11.220	449.5
0.4	6.5	2.102	213.0	11.280	543.0
1.0	35.6	1.910	225.1	5.128	853.3
3.0	20.1	1.250	199.3	3.028	1013.0
5.0	4.9	1.761	275.4	5.655	1 525. 0
7.0	3.3	0.817	529.0	3.263	1 962. 0
10.0	6.5	0.878	292.4	6.152	2081.0

2.3 腐蚀形貌

图 4 为试样在不同质量分数模拟溶液中腐蚀 2 d 后的腐蚀形貌照片。图 5 为试样在含 SO₄²⁻ 质量分数为 0 和 7.0% 模拟溶液中腐蚀后的表面粗糙度。





(a) w (SO²⁻)=0%

(b) w (SO,²⁻)=7.0%

图 5 不同 SO²⁻ 质量分数时试样腐蚀后的 3D 效果图 Fig. 5 3D images of X100 pipeline steel in simulated solution with various mass fractions of SO₄²⁻

由图4(a)和图5(a)可看出,当模拟溶液中不 含 SO²⁻ 时,腐蚀坑深度相对较小且均匀分布在试样 表面。由图4(b)~(g)可知,随着 SO₄ 质量分数增 加,试样表面个别腐蚀坑明显增大,但试样整体腐蚀 现象越来越不明显,至 SO²⁻ 的质量分数为 10.0% 时,

试样表面已经无明显的腐蚀坑。这也说明,随着 SO²⁻质量分数增加,试样表面点蚀倾向减小,试样 的耐蚀性增加。 SO_4^2 和 Cl⁻共存环境下, SO_4^2 对点 蚀行为起抑制作用。

腐蚀机制 3

SVET 是一种利用扫描振动探针(SVP)在不接 触样品表面的情况下进行扫描,通过测量试样表面 不同点的电势差,获得电流分布图,检测样品在溶液 中局部腐蚀电位的新技术[11-14]。此方法可深入研 究局部腐蚀过程,并且能完整、充分地理解局部腐蚀 过程以及影响因素。为进一步探索 SO₄⁻ 对试样腐 蚀产生影响的机制,对浸泡于7.0% SO²⁻质量分数 的试样进行了 SVET 测试。图 6 为试样腐蚀第 1 d 至第4d的SVET图像。



图 6 SO₄²⁻ 质量分数为 7.0% 时腐蚀前 4 d 试样的 SVET 图像

Fig. 6 SVET images of X100 steel in simulated solution with 7.0% SO_4^{2-} in the first four days

由图 6 和前期的研究结果标明^[2],腐蚀第 1 d 时,Cl⁻首先吸附在试样表面缺陷处,发生阳极反应。

同时缺陷周围试样表面作为阴极区,发生吸氧腐蚀。 随着反应进行(2~4 d),SO₄²⁻到达缺陷处,一方面 与 Cl⁻发生竞相吸附作用,占据腐蚀坑^[5];另一方面 SO₄²⁻ 也参与反应^[2],与 H₂O 反应生成 OH⁻,与蚀坑 内的 H⁺发生中和作用,同时生成的 FeS 腐蚀产物覆 盖在腐蚀孔表面,降低腐蚀速率,反应式如式(4)、 (5)。由于生成的 Fe(OH)₂ 不稳定,随着反应的持 续进行还将发生一系列氧化反应见式(6)~(10)。 最终生成稳定的 Fe₃O₄ 腐蚀产物膜覆盖在腐蚀孔表 面,大大降低腐蚀电位,降低蚀坑内腐蚀速率。同时 缺陷周围个别较薄弱区域重新被 Cl⁻侵蚀,腐蚀速 率提高,具体反应式为

阳极反应:

 $Fe-2e \longrightarrow Fe^{2+}$. (1) $\operatorname{FeCl}_2 + 2\operatorname{H}_2\operatorname{O} \longrightarrow \operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_2 + 2\operatorname{H}^+ + 2\operatorname{Cl}^-.$ (2)阴极反应, $2H_2O+O_2+4e \longrightarrow 4OH^-$. (3) $SO_4^{2-}+4H_2O+8e \longrightarrow S^{2-}+8OH^-.$ (4)总反应式: $Fe^{2+}+S^{2-}\longrightarrow FeS \downarrow$. (5) $Fe^{2+}+2OH^{-}\longrightarrow Fe(OH)_{2}$, (6) $4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4Fe(OH)_3 \downarrow$, (7) $Fe(OH)_3 \longrightarrow FeOOH \downarrow +H_2O_1$ (8) $8 \text{FeOOH} + \text{Fe}^{2+} + 2e \longrightarrow 3 \text{Fe}_3 O_4 \downarrow + 4 \text{H}_2 O_4,$ (9) $3\text{Fe}(0\text{H})_2 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}.$ (10)

为进一步形象地描述 SO₄⁻ 的腐蚀机制,建立如 图 7 所示的腐蚀机制模型。其中: I 为无 SO₄⁻ 时腐 蚀试样表面的局部状态图,此时大部分 Cl⁻均匀分 布在试样表面。当其在试样表面的一些夹杂、小孔 等缺陷处聚集时,诱发蚀坑形成,发生点蚀。宏观表 现为试样表面的腐蚀坑较小;Ⅱ为SO²⁻质量分数较 小时腐蚀一定时间后试样表面的局部状态图。此时 SO_4^{2-} 与 Cl⁻发生竞相吸附作用,占据部分腐蚀坑^[5]。 同时未被 SO₄²⁻ 占据的蚀坑内 Cl⁻继续聚集,腐蚀加 剧,导致个别蚀孔深度变大;Ⅲ为SO₄²⁻质量分数继 续增大时经一定时间腐蚀后试样表面的局部状态 图。此时越来越多的 SO₄²⁻ 与 Cl⁻发生竞相吸附作 用,占据腐蚀坑,宏观表现为大部分蚀坑形状减小, 同时个别腐蚀坑进一步增大。IV为 SO₄²⁻ 质量分数 增大到一定程度后试样经一定时间腐蚀后的表面局 部状态图。此时 SO₄²⁻ 已占据了大部分腐蚀坑, SO₄²⁻ 参与蚀坑内反应产生的 OH⁻能调节蚀坑内 pH,降低 腐蚀速率。同时生成的 FeS 及 Fe₃O₄ 腐蚀产物膜致

密且均匀地分布于蚀坑内壁,抑制孔内金属继续发 生腐蚀。孔外薄弱区域被 Cl⁻侵蚀,腐蚀速率反而 增大。



4 结 论

(1) X100 管线钢在含不同质量分数 SO₄²⁻ 的库尔勒土壤模拟溶液中的极化曲线均无明显的钝化区,表现为典型的活性溶解过程。

(2)试样在土壤模拟溶液中的拟合电路为 R(C(R(CR)))。随着 SO²⁻₄质量分数的增加,极化 电阻 R_p显著增加,自腐蚀电流密度 *i*_{corr}降低,腐蚀 速率降低。对于在库尔勒地区的 X100 管线钢来 说,SO²⁻₄为抑制性腐蚀阴离子。

(3)随着 SO₄²⁻ 质量分数增加,腐蚀坑的数量减 少,蚀坑深度先增大后减小,这主要是由于 SO₄²⁻ 与 Cl⁻发生竞相吸附,占据蚀坑表面,抑制了 Cl⁻对试样 的腐蚀;同时 SO₄²⁻ 与 H₂O 反应生成的 OH⁻能改善 蚀孔内介质的酸碱平衡,且腐蚀产生的 FeS 产物膜 能有效抑制侵蚀性阴离子与金属接触,降低腐蚀速 率。

参考文献:

- [1] ISMAIL A I M, EL-SHAMY A M. Engineering behaviour of soil materials on the corrosion of mild steel [J]. Applied Clay Science, 2009,42:356-362.
- [2] 张秀云,石志强,王彦芳,等. X100 管线钢在盐渍土壤 模拟溶液中的腐蚀行为[J].中国腐蚀与防护学报, 2015,35(1):33-37.

ZHANG Xiuyun, SHI Zhiqiang, WANG Yanfang, et al.

Corrosion behavior of X100 pipeline steel in steel in simulated solution of alkaline soil [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015,35(1):33-37.

 [3] 梁平,杜翠薇,李晓刚. SO²₄ 对 X80 管线钢在含 Cl⁻的 NaHCO₃ 溶液中点蚀行为影响[J]. 腐蚀与防护,2010, 31(5):362-363.

LIANG Ping, DU Cuiwei, LI Xiaogang. Effect of SO_4^{2-} on pitting corrosion behavior of X80 pipeline steel in NaH-CO₃ solution containing Cl⁻ [J]. Corrosion and Protection, 2010,31(5):362-363.

- [4] DENG B, JIANG Y, LIAO J, et al. Dependence of critical pitting temperature on the concentration of sulphate ion in chloride-containing solutions [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(18):7369-7375.
- [5] 谢飞,吴明,陈旭,等. SO²₄ 对 X80 管线钢在库尔勒土 壤模拟溶液中腐蚀行为的影响[J].中南大学学报, 2013,44(1):424-430.

XIE Fei, WU Ming, CHEN Xu, et al. Effects of SO_4^{2-} on corrosion behavior of X80 pipeline steel in simulated Ku⁴ erle soil solution [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2013,44(1):424-430.

- [6] YOO J, AHN S, SEO D, et al. New development of high grade X80 to X120 pipeline steels [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2011,26(1):154-160.
- [7] 王新华,王翠,王德国,等. 充氢的 X80 高强钢在不同 土壤中的电化学行为研究[J].中国石油大学学报(自 然科学版),2015,39(1):142-149.
 WANG Xinhua, WANG Cui, WANG Deguo, et al. Study on electrochemical behaviors of high-strength steel X80 after hydrogen charging in different soil environments
 [J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of

Natural Science), 2015,39(1):142-149.

[8] 胥聪敏,石凯,周勇,等. X80 管线钢在库尔勒土壤模拟

溶液中的腐蚀行为[J]. 机械工程材料,2009,33(6): 34-36.

XU Congmin, SHI Kai, ZHOU Yong, et al. Corrosion behavior of X80 pipeline steel in simulated solution of Kuperle soil [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2009,33(6):34-36.

- [9] 曹楚南.腐蚀电化学原理[M].北京:化学工业出版 社,1985:153-194.
- [10] 肖纪美,曹楚南.材料腐蚀学原理[M].北京:化学工 业出版社,2004:22-94.
- [11] 骆鸿,董超芳,肖葵,等.金属腐蚀微区电化学研究进展(3):扫描振动电极技术[J].腐蚀与防护,2009,30
 (9):631-635.

LUO Hong, DONG Chao fang, XIAO Kui, et al. Development of microzone electrochemical studies of metallic corrosion (3): scanning vibrating electrode technique [J]. Corrosion and Protection, 2009,30(9):631-635.

- [12] KRAWIEC H, VIGNAL V, OLTRA R. Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions [J]. Electrochemistry Communications, 2004,6(7):655-660.
- [13] OLTRA R, VIGNAL V. Recent advances in local probe techniques in corrosion research - analysis of the role of stress on pitting sensitivity [J]. Corrosion Science, 2007,49(1):158-165.
- [14] 林昌健,李彦,林斌,等. 扫描电化学微探针的发展及 其在局部腐蚀研究中的应用[J]. 电化学,2009,15 (2):121-128.

LIN Changjian, LI Yan, LIN Bin, et al. Developments of scanning electrochemical probes and their applications in studying of localized corrosions [J]. Electrochemistry, 2009,15(2):121-128.

(编辑 沈玉英)