

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 SO₄²⁻ 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 SO₄²⁻ were investigated by electrochemical measurement. The synergistic effects of SO₄²⁻ 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 SO₄²⁻ and Cl⁻. With the increase of SO₄²⁻ 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 SO₄²⁻ increasing, and SO₄²⁻ plays a role of inhibitory corrosion anion in simulative soil solution. The corrosion mechanism is that SO₄²⁻ 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]。

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SO₄²⁻对在含0.01 mol/L NaCl+0.5 mol/L NaHCO₃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SO₄²⁻对点蚀的影响,发现SO₄²⁻质量分数小于0.42%时,对腐蚀起促进作用,SO₄²⁻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SO₄²⁻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SO₄²⁻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SO₄²⁻质量分数,研究SO₄²⁻与Cl⁻共存环境下SO₄²⁻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 μm,电极距工作电极表面80 μm,振幅30 μm。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。

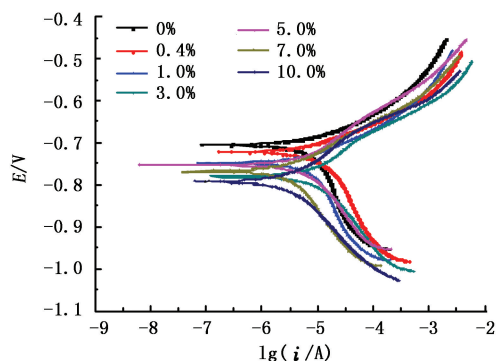


图1 X100管线钢在不同SO₄²⁻质量分数模拟溶液中的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of X100 pipeline steel in simulated solution with various SO₄²⁻ mass fractions

表1 X100管线钢在含不同SO₄²⁻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 SO₄²⁻

$\omega(\text{SO}_4^{2-})/\%$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
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 $9.755 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降至 $3.523 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。当 SO_4^{2-} 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 SO_4^{2-} 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 SO_4^{2-} 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 SO_4^{2-} 质量分数增加,容抗弧半径逐渐增大,耐蚀性不断增强。

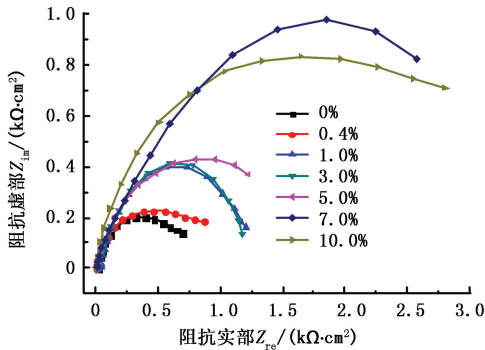


图 2 X100 管线钢在含不同 SO_4^{2-} 质量分数模拟溶液中的 Nyquist 图

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

利用 ZsimpWin 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]。

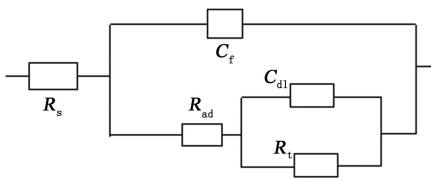


图 3 X100 管线钢在含不同 SO_4^{2-} 质量分数模拟溶液中的阻抗拟合电路图

Fig.3 Equivalent circuit of X100 steel in simulated solution with different mass fractions of SO_4^{2-}

由表 2 可知,随着 SO_4^{2-} 质量分数增加,极化电阻 R_p 由 449.5Ω 增至 2081.0Ω ,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 SO_4^{2-} 质量分数变化的结果一致。进一步说明 SO_4^{2-} 同 Cl^- 协同作用后,对点蚀行为起抑制作用。

表 2 X100 管线钢在含不同 SO_4^{2-} 质量分数模拟溶液中的阻抗图谱拟合参数

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

$\omega(\text{SO}_4^{2-})/\%$	R_s/Ω	$C_f/10^{-4}$	R_{ad}/Ω	$C_{dl}/10^{-4}$	R_t/Ω
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	1525.0
7.0	3.3	0.817	529.0	3.263	1962.0
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 SO_4^{2-} 质量分数为 0 和 7.0% 模拟溶液中腐蚀后的表面粗糙度。

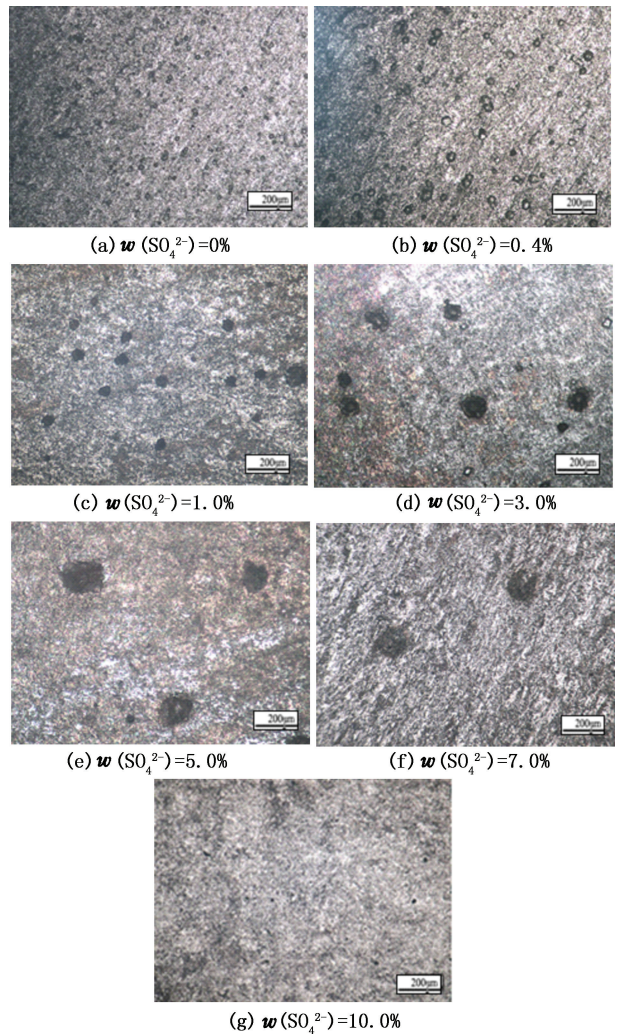


图 4 X100 管线钢在不同 SO_4^{2-} 质量分数溶液下腐蚀后的表面形貌

Fig.4 Surface morphology of X100 steel after corrosion in simulated solution with various SO_4^{2-} mass fractions

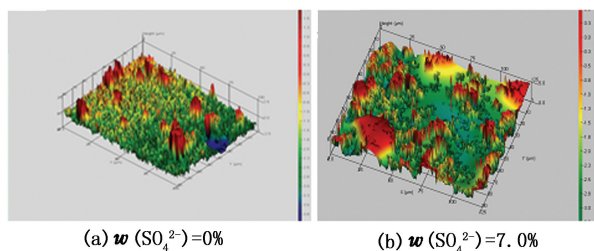


图 5 不同 SO₄²⁻ 质量分数时试样腐蚀后的 3D 效果图

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 SO₄²⁻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 SO₄²⁻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 SO₄²⁻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 SO₄²⁻质量分数增加,试样表面点蚀倾向减小,试样的耐蚀性增加。SO₄²⁻和 Cl⁻共存环境下,SO₄²⁻对点蚀行为起抑制作用。

3 腐蚀机制

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 SO₄²⁻对试样腐蚀产生影响的机制,对浸泡于 7.0% SO₄²⁻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 4 d 的 SVET 图像。

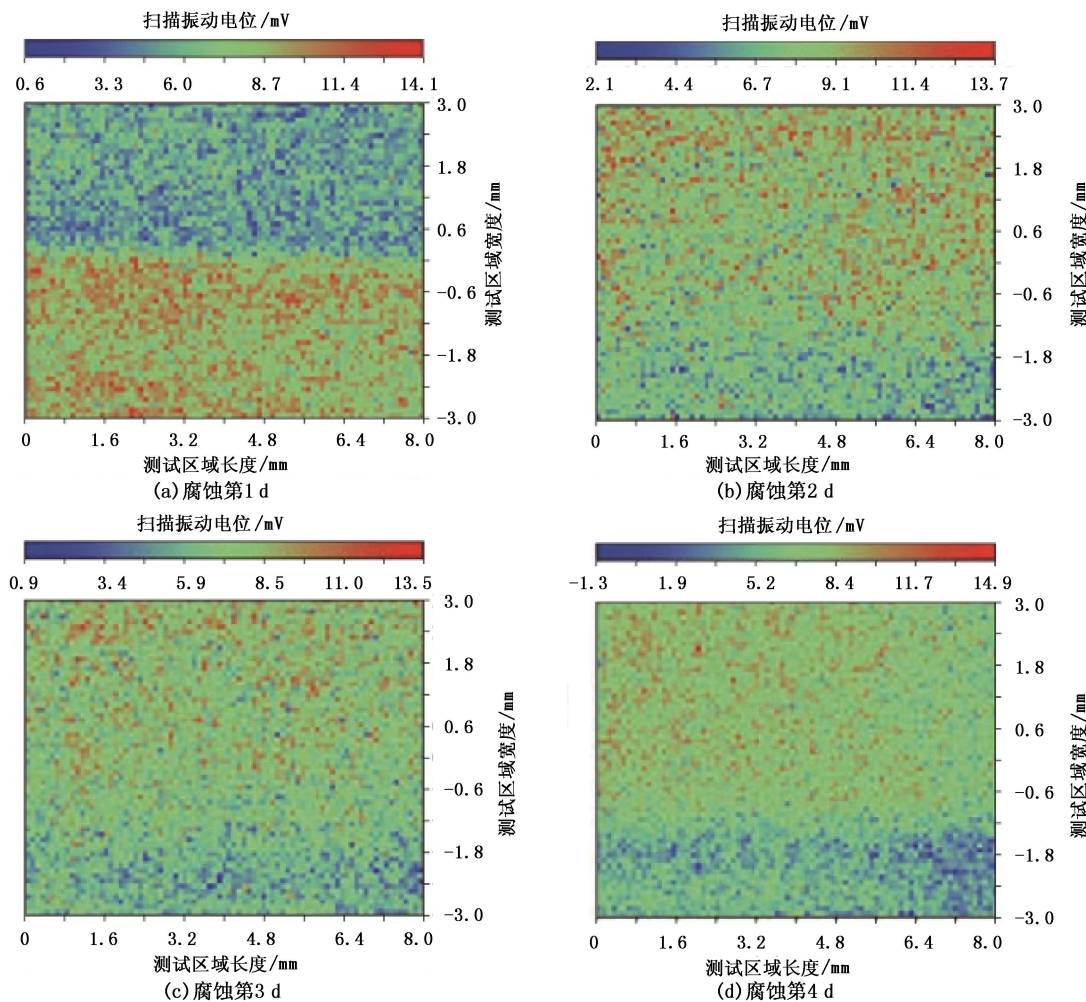


图 6 SO₄²⁻质量分数为 7.0%时腐蚀前 4 d 试样的 SVET 图像

Fig. 6 SVET images of X100 steel in simulated solution with 7.0% SO₄²⁻ in the first four days

由图 6 和前期的研究结果标明^[2],腐蚀第 1 d

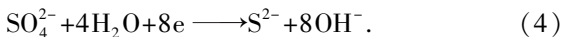
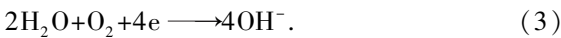
时,Cl⁻首先吸附在试样表面缺陷处,发生阳极反应。

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

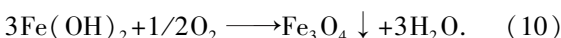
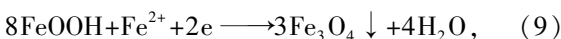
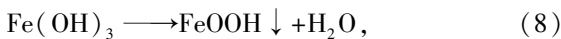
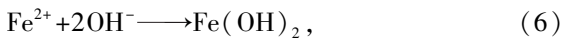
阳极反应:



阴极反应:



总反应式:



为进一步形象地描述SO₄²⁻ 的腐蚀机制,建立如图7所示的腐蚀机制模型。其中:I 为无SO₄²⁻ 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SO₄²⁻ 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SO₄²⁻ 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。

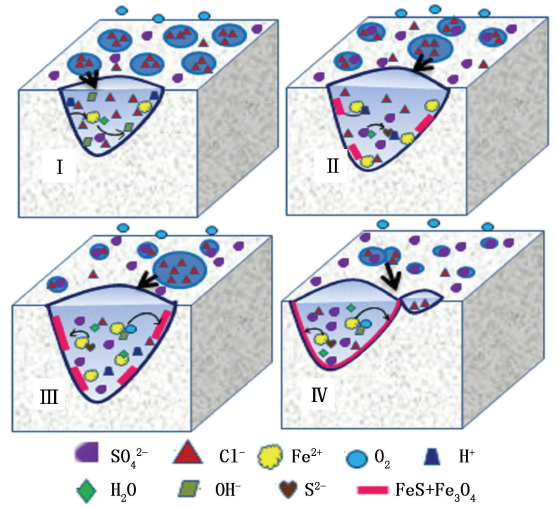


图7 SO₄²⁻ 的腐蚀机制模型

Fig. 7 Corrosion model of X100 pipeline steel in simulated solution

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SO₄²⁻ 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,SO₄²⁻ 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 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. SO₄²⁻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 SO₄²⁻ on pitting corrosion behavior of X80 pipeline steel in NaHCO₃ 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. SO₄²⁻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 SO₄²⁻ on corrosion behavior of X80 pipeline steel in simulated Ku'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 Kuerle 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)