

带锈层碳钢在 3% NaCl 溶液中的腐蚀电化学行为

吴善宏¹, 肖 丽¹, 尹 力², 胡家元²

(1. 浙江浙能乐清发电有限公司, 温州 325609; 2. 武汉大学 动力与机械学院, 武汉 430072)

摘 要: 采用失重法、红外光谱、电化学阻抗谱等方法研究了碳钢在 3% NaCl 溶液中的腐蚀行为。结果表明, 锈层会显著影响碳钢的腐蚀过程。锈层由 γ -FeOOH 及 Fe_3O_4 构成; 其中 γ -FeOOH 易被还原而起氧化剂作用, Fe_3O_4 层起大阴极作用, 氧可直接在锈层表面还原。锈层不仅不能阻碍碳钢腐蚀过程, 而且将加速其腐蚀, 最终碳钢腐蚀速率由溶液中的氧极限扩散速率所决定。

关键词: 碳钢; 3% NaCl 溶液; 锈层; 腐蚀行为

中图分类号: TG174; O646

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2013)09-0811-04

Electrochemical Corrosion Behavior of Carbon Steel Covered by Rust Layer in 3% NaCl Solution

WU Shan-hong¹, XIAO Li¹, YIN Li², HU Jia-yuan²

(1. Zhejiang Zheneng Yueqing Power Generation Co., Ltd., Wenzhou 325609, China;

2. College of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: The corrosion behavior of carbon steel in 3% NaCl solution was studied by weight-loss method, infrared spectroscopy (IR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results indicate that the corrosion process of carbon steel is affected by rust layer significantly. The rust layer is composed of γ -FeOOH and Fe_3O_4 . γ -FeOOH can be reduced easily and work as oxidant. The Fe_3O_4 layer provides a large cathodic area and oxygen can be reduced on the surface of rust layer. As a result, the rust layer can not prevent the corrosion of carbon steel and even can accelerate the corrosion process. The corrosion rate of carbon steel is determined by the limiting diffusion rate of oxygen.

Key words: carbon steel; 3% NaCl solution; rust layer; corrosion behavior

碳钢在腐蚀介质中易形成锈层, 锈层下腐蚀是最主要、持续时间最长的腐蚀形态^[1]。然而, 国内外对碳钢在 NaCl 溶液中长期腐蚀行为关注较少, 未见有文献系统阐明带锈层碳钢在 3% NaCl 溶液中的腐蚀机理。以高浓度 NaCl 溶液模拟海水来考察碳钢性能及筛选缓蚀剂时, 碳钢腐蚀必然会受锈层影响; 因此, 研究带锈层碳钢在 NaCl 溶液中的腐蚀行为, 阐明锈层对腐蚀过程的影响, 能够为该腐蚀介质的实际应用提供更为准确的指导。

本工作采用红外光谱 (IR)、电化学阻抗谱等测试方法, 研究了碳钢在 3% NaCl 溶液中的锈层组成及其电化学行为。本文拟揭示碳钢在该溶液中的长期腐蚀行为, 并阐明锈层对腐蚀过程的影响。

1 试 验

1.1 试验材质

试验金属为 Q235A 碳钢, 试片尺寸为 40 mm × 13 mm × 2 mm, 成分为 (质量分数/%): C 0.10, Si 0.18, Mn 0.30, S 0.02, P 0.02, Fe 余量。试片经金相砂纸 (上海砂轮厂) 打磨, 用无水乙醇 (分析纯) 及丙酮 (分析纯) 擦洗后放入干燥器中备用, 使用前测量尺寸并称量。试验介质为去离子水配制的 3% NaCl 溶液, NaCl 为分析纯。

1.2 动态挂片试验

动态挂片试验在旋转挂片仪 (高邮市新邮仪器厂, RCC-II 型) 中进行, 每组试验的溶液体积为 2 L, 挂入 3 个平行试片。旋转挂片仪转速设定为 95 r · min⁻¹, 水浴温度为 30 °C; 挂片周期为 24, 72, 120, 168, 240, 360, 480, 720 及 960 h。试验结束后去除试片腐蚀产物并干燥称量, 记录试片失重量。

收稿日期: 2012-09-23

通信作者: 胡家元, 教授, jiayuanhu@yeah.net

1.3 锈层成分分析

将分别挂片 48, 168, 720 h 后的试片锈层用塑料药匙全部刮下, 进行红外光谱表征。红外光谱 (IR) 测试委托武汉大学分析测试中心进行, 仪器型号为 NICOLET 5700 FTIR。

1.4 电化学测试

电化学试验采用 PGSTAT128N 型 Autolab 电化学工作站 (Metrohm 公司), 测试采用三电极体系。研究电极由碳钢经环氧树脂封装制成, 电极表面积为 1 cm^2 ; 参比电极为带 Luggin 毛细管的饱和甘汞电极; 辅助电极为铂电极。

将部分碳钢电极置于旋转挂片仪中进行动态挂片, 使电极表面形成与碳钢试片同类型的锈层; 之后对带锈层电极进行电化学阻抗谱测量。电化学阻抗测试频率为 $100 \text{ kHz} \sim 0.01 \text{ Hz}$, 测量结果采用 Zview2.0 软件解析。电化学测试介质为去离子水配制的 3% NaCl 溶液, 水温恒定在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 锈层基本特性

(1) 腐蚀速率 将碳钢置于 3% NaCl 溶液中进行动态挂片, 试验后观察试片形貌并记录腐蚀失重, 结果见图 1。

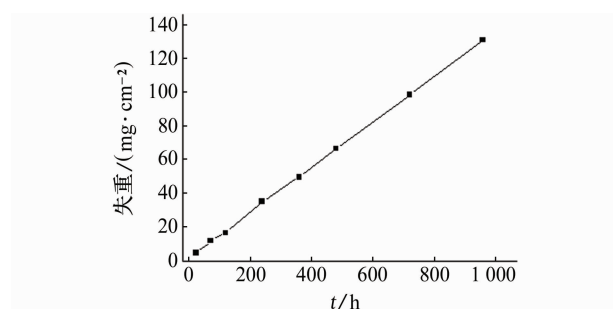


图 1 碳钢在 3% NaCl 溶液中腐蚀失重-时间曲线

如图 1 所示, 碳钢在 3% NaCl 溶液中的腐蚀失重与腐蚀时间之间近似呈线性关系, 表明碳钢腐蚀速率随锈层的形成无减小趋势, 即锈层对碳钢的腐蚀过程没有阻碍作用^[2], 因此碳钢的腐蚀速率将一直处于较高的状态。

通过观察锈层形貌可知, 3% NaCl 溶液中碳钢锈层由较厚的黑色内锈层和很薄的黄色外锈层构成; 经长时间挂片后, 去除锈层的碳钢基体无明显点蚀, 表明锈层下碳钢为均匀腐蚀。

(2) 锈层成分分析 将经 48, 168, 720 h 动态挂片后碳钢表面锈层全部刮下, 进行 IR 分析, 结果见图 2。

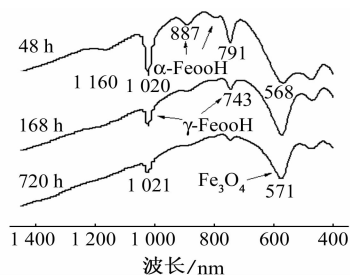


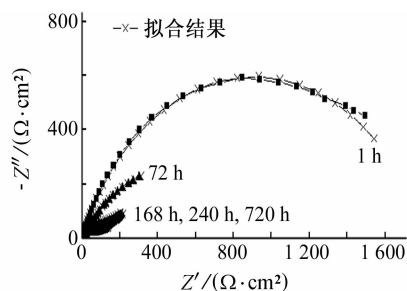
图 2 3% NaCl 溶液中经不同时间挂片后碳钢锈层 IR 分析结果

由图 2 可见, 经 48 h 腐蚀后, 碳钢锈层主要成分为 $\gamma\text{-FeOOH}$, 另含一些 Fe_3O_4 以及少量的 $\alpha\text{-FeOOH}$; 随着腐蚀时间的延长, 谱图中 570 cm^{-1} 处的特征峰迅速变大, 表明锈层中 Fe_3O_4 的相对含量迅速增大; 同时, 其他组分相对含量逐渐减少, 特别是 $\gamma\text{-FeOOH}$ 由锈层主要成分减少到很低。

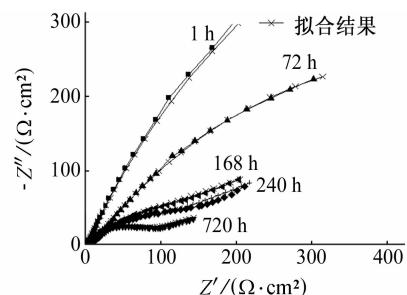
可见, 锈层组分是在动态转化的^[1]。在去离子水配制的 3% NaCl 溶液中, $\gamma\text{-FeOOH}$ 易转变为其他物质, 因此其在锈层中无法大量存在。 Fe_3O_4 的迅速生成表明该成分是由其他物质快速转变而来, 而非由缺氧环境下缓慢产生^[3-4]; 根据腐蚀产物颜色判断, 黄色的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 主要存在于黄色外锈层, 而黑色的 Fe_3O_4 存在于黑色内锈层。

2.2 锈层电化学特性

对经不同时间挂片后的碳钢电极进行电化学阻抗测量, 试验结果见图 3。



(a) 电化学阻抗谱



(b) 阻抗谱高频段放大图

图 3 碳钢电极在 3% NaCl 溶液中经不同时间挂片后电化学阻抗谱

不同时间挂片后电极的阻抗谱有很大的区别。腐蚀 1 h 后,碳钢表面未形成明显锈层,此时阻抗谱仅包含一个容抗弧。随着腐蚀时间的延长,腐蚀产物逐渐在电极表面累积;阻抗谱由一个容抗弧及代表 Warburg 阻抗的直线组成,且容抗弧迅速减小。

光滑电极的等效电路如图 4(a) 所示。当电极被锈层覆盖后,因锈层对腐蚀过程的影响,其等效电路组件会有增加;此时除高频段的容抗弧外,阻抗谱低频段也会出现容抗弧^[5-6]。然而如图 3 所示,带锈层电极的阻抗谱仅由一个容抗弧及一条直线构成,低频段未出现容抗弧,表明 3% NaCl 溶液中碳钢锈层并未表现出容抗(电阻)特性。

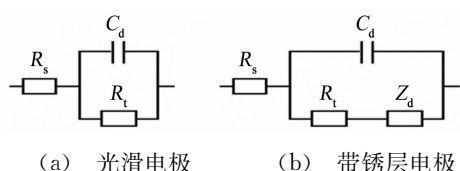


图 4 3% NaCl 溶液中碳钢电极的等效电路
 R_s :溶液电阻; R_t :传递电阻; C_d :双电层电容; Z_d :扩散阻抗

Bousselmi 等^[6]认为,由于 Fe_3O_4 的良好导电性,与金属接触的 Fe_3O_4 层在电化学测量时不会产生单独响应。由此可知,3% NaCl 溶液中碳钢的黑色内锈层不会在阻抗谱中响应。Zeng 等^[7]认为,当金属腐蚀速率很大时,若锈层较薄且疏松多孔,则金属的腐蚀速率将受氧化剂在腐蚀介质中的扩散控制,此时阻抗谱中将含有 Warburg 阻抗。试验结果表明,3% NaCl 溶液中带锈层碳钢的腐蚀速率很大,碳钢的外锈层很薄且阻抗谱含有 Warburg 阻抗。依据 Zeng 的理论可推测此条件下,碳钢的腐蚀速率由溶液中氧化剂(溶氧)的极限扩散速率决定。鉴于此,锈层覆盖下碳钢的等效电路如图 4(b) 所示。阻抗谱拟合结果表明上述等效电路是合适的,分析结果见表 1。

表 1 不同时间挂片后碳钢电极的 Nyquist 曲线解析结果(Y_0 : Warburg 系数)

t/h	$R_s/(\Omega \cdot cm^2)$	$R_t/(\Omega \cdot cm^2)$	$Y_0/(\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot S^{-0.5})$
0.5	2.64	1 813	—
48	4.26	1 292	—
72	3.21	574.5	—
168	6.13	60.46	0.108 96
240	5.16	78.71	0.087 61
360	5.89	39.62	0.112 98
480	6.42	52.07	0.094 50
720	6.12	46.85	0.131 82

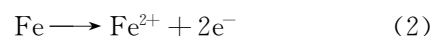
由表 1 可见,传递电阻 R_t 值随着腐蚀时间的延长(锈层的积聚)迅速减小,之后维持在一个低值水平。这表明锈层对碳钢的腐蚀过程具有极大的促进作用,并且随着锈层的增厚,碳钢腐蚀速率会逐渐稳定在一个高值。

Warburg 系数 Y_0 能够反映氧传递过程的难易程度,该值越大,则氧扩散过程越容易。表中 Y_0 值随腐蚀时间的延长(锈层的增厚)变化不大,维持在 $0.1 \Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot S^{-0.5}$ 左右,该值远大于氧在锈层中扩散的 Y_0 值^[5-6,8],这表明锈层的形成与增厚并没有明显抑制氧扩散过程。同时, Y_0 值与文献^[9]报道的氧在溶液中扩散的 Y_0 值大小相当,说明在 3% NaCl 溶液中碳钢腐蚀过程也是由氧在溶液中的扩散过程所决定的,即氧可在锈层表面还原。

根据结果可知,碳钢在 3% NaCl 溶液中的锈层不仅不能阻碍腐蚀过程的进行,而且将大大促进碳钢腐蚀速度的增大,最终腐蚀速度将由溶液中的氧极限扩散速度决定。

2.3 带锈层碳钢的腐蚀行为

碳钢浸入 3% NaCl 溶液后,阴、阳极首先会发生氧的去极化及铁的阳极溶解,反应方程式见式(1)及式(2)。



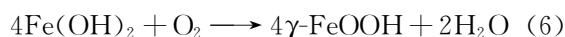
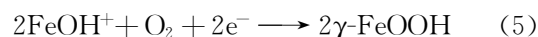
高浓度的 Cl^- 能够在金属基体形成许多活性腐蚀点,与 Fe^{2+} 形成可溶性化合物(如 $FeCl_2$),从而促进金属的腐蚀^[10],见式(3)。



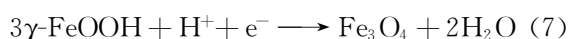
未与 Cl^- 结合的 Fe^{2+} 在溶液中将以水合离子的形式存在,见式(4)。



腐蚀中间产物 $FeOH^+$ 及 $Fe(OH)_2$ 能够被 O_2 快速氧化,进而生成 γ - $FeOOH$ ^[3,9],其构成了初期锈层的主要成分;反应方程式见式(5)及式(6)。



通过研究金属的大气腐蚀,许多学者认为与金属直接接触或经导电物质相连接的 γ - $FeOOH$ 会发生还原反应,从而加剧其腐蚀^[13]。 γ - $FeOOH$ 还原反应可用式(7)表示:



IR 分析结果证明 γ - $FeOOH$ 易于转化成其他物质,而 Fe_3O_4 能够在锈层中迅速生成,这表明式

(7)所示反应在 3% NaCl 溶液中易于发生。同时由式(7)可知,溶液 pH 与 γ -FeOOH 的还原存在密切联系;Hoerlé^[11]等也证实 γ -FeOOH 的还原反应速率与溶液的 pH 直接相关。

去离子水配制的 3% NaCl 溶液几乎无碱度,易被 CO₂ 饱和而呈弱酸性,利于 γ -FeOOH 还原反应的发生。 γ -FeOOH 易还原,其不会在碳钢锈层中大量存在;同时 Fe₃O₄ 迅速生成并积聚于金属/外锈层之间形成黑色内锈层。因此碳钢锈层形成薄外层(γ -FeOOH 层)及厚内层(Fe₃O₄ 层)的双层结构。

Sun^[10]和 Evans^[12]等认为 Fe²⁺ 和电子能够穿透与金属相接触的 Fe₃O₄ 层,使氧还原过程从金属表面转移到 Fe₃O₄ 层表面进行。电化学阻抗谱结果已证实锈层能极大的促进碳钢腐蚀,同时通过测量 Warburg 系数 Y_0 也证明了氧可直接在锈层表面还原,因此可知内锈层(Fe₃O₄ 层)起大阴极作用。

由此可知,碳钢在 3% NaCl 中形成的锈层,其外锈层(γ -FeOOH 层)易被还原,具有氧化剂特性;其内锈层(主要成分为 Fe₃O₄)起大阴极作用,氧可直接在其表面还原。因此,锈层不会对阻碍碳钢的腐蚀,甚至将加速其腐蚀过程。

最终,碳钢腐蚀速率将由溶液中氧极限扩散速率控制,因此在阻抗谱中出现了 Warburg 阻抗。当溶液温度等试验条件不变时,氧极限扩散速率为定值;因此,虽然碳钢表面的锈层仍不断增厚,碳钢腐蚀速率也会趋于稳定,表现为其单位时间内的腐蚀失重近似稳定。该结论与挂片试验结果相符。

3 结论

碳钢在 3% NaCl 溶液中形成的锈层并不能阻碍腐蚀的进行,反而能够促进腐蚀;碳钢锈层具有薄外层及厚内层的双层结构。外锈层(γ -FeOOH 层)易于被还原,能通过参与阴极反应而促进腐蚀;内锈层起大阴极作用,氧可直接在其表面还原。由于锈层的上述作用,碳钢的腐蚀速度将一直很高,最终由溶液中的氧极限扩散速度所决定。在以 3% NaCl 来模拟海水用于考察碳钢性能时,必须考虑锈层对腐蚀的影响。

参考文献:

- [1] 李云菊,张胜涛,李伟华,等. 几种缓蚀剂在 3.5% NaCl 溶液中对 A3 钢的缓蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2010,31(1):34-36.
- [2] 刘宝玉,刘峥,王国瑞. 海水缓蚀剂的研究现状与展望[J]. 材料保护,2010,43(8):51-56.
- [3] 邹妍,王佳,郑莹莹. 锈层下碳钢的腐蚀电化学行为特征[J]. 物理化学学报,2010,26(9):2361-2368.
- [4] 万晔,严川伟,曹楚南. 可溶盐沉积对碳钢大气腐蚀的影响[J]. 物理化学学报,2004,20(6):659-663.
- [5] 邹妍,郑莹莹,王燕华,等. 低碳钢在海水中的阴极电化学行为[J]. 金属学报,2010,46(1):123-128.
- [6] García K E, Morales A L, Barrero C A, et al. New contributions to the understanding of rust layer formation in steels exposed to a total immersion test[J]. Corrosion Science, 2006,48:2813-2830.
- [7] Bai Z Q, Chen C F, Lu M X, et al. Analysis of EIS characteristics of CO₂ corrosion of well tube steels with corrosion scales [J]. Apply Surface Science, 2006,252:7578-7584.
- [8] Bousselmi L, Fiaud C, Tribollet B, et al. Impedance spectroscopic study of a steel electrode in condition of scaling and corrosion interphase model[J]. Electrochimica Acta, 1999,44:4357-4363.
- [9] 曾潮流,王文,吴维芝. 溶融盐热腐蚀的电化学阻抗模型[J]. 金属学报,1999,35(7):751-754.
- [10] Melchers R E. Mathematical modeling of the diffusion controlled phase in marine immersion corrosion of mild steel[J]. Corrosion Science, 2003, 45: 923-940.
- [11] 胡家元,曹顺安,谢建丽. 锈层对海水淡化一级反渗透产水中碳钢腐蚀行为的影响[J]. 物理化学学报, 2012,28(5):1153-1162.
- [12] 孙敏,肖葵,董超芳,等. 带腐蚀产物超高强度钢的电化学行为[J]. 金属学报,2011,47(4):442-448.
- [13] Hoerlé S, Mazaudier F, Dillmann P, et al. Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modeling of wet-dry cycles[J]. Corrosion Science, 2004,46:1431-1465.
- [14] Evans U R. Electrochemical mechanism of atmospheric rusting[J]. Nature, 1965,206:980-982.

欢迎投放广告