

3.5% NaCl 薄液膜下碳钢的腐蚀行为研究

杨丽¹, 林修洲¹, 梅拥军², 李月¹, 崔学军¹, 罗淑文²

(1. 四川理工学院材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000; 2. 中国民航局第二研究所, 成都 610041)

摘要:为了进一步研究碳钢的海洋大气腐蚀机理,为减缓碳钢在海水环境薄液膜下的腐蚀提供理论与实验依据,采用自制的薄液膜腐蚀实验装置,利用交流阻抗法和极化曲线法讨论了碳钢材料在不同厚度 3.5% NaCl 薄液膜下腐蚀行为。结果表明,碳钢在薄液膜下的腐蚀比在全浸状态下的腐蚀更为严重;薄液膜腐蚀过程主要由浓度极化和活化极化两部分共同控制。在较薄液膜下,金属腐蚀速度主要由浓度极化控制;膜层较厚时,腐蚀速度主要由活化极化反应控制。溶液电阻随着膜厚的增大先迅速降低然后呈缓慢降低趋势,最终趋于稳定。

关键词:薄液膜腐蚀;碳钢;电化学行为

中图分类号:TG172

文献标志码:A

引言

我国每年因腐蚀而损失的钢材超过 1000 万吨,其中 50% 的损失由大气腐蚀造成^[1],大气腐蚀的本质是金属在薄液膜下的电化学腐蚀^[2]。随着碳钢在沿海和海上设施的大量使用,材料在海洋大气中的腐蚀问题愈来愈突出,海洋大气潮湿,钢铁表面容易形成薄液膜,液膜中所含的腐蚀性介质(如 NaCl)、含氧量、CO₂ 和碳酸盐等加速了金属的大气腐蚀过程^[3],其中 NaCl 对碳钢的腐蚀尤为严重。虽然海洋大气腐蚀现象明显,但机理研究还远远不够,系统研究金属在 NaCl 薄液膜下的腐蚀机理具有重要的理论和实际意义。

随着大气腐蚀监测技术的不断发展^[4-7],金属在薄液膜下的腐蚀行为研究取得了较大的进步^[8-14]。Dubuisson 等人^[15-16]采用微电极技术结合常规电化学方法研究了薄液膜液滴厚度对金属腐蚀速度的影响;Stratmann^[17]、Tsuru^[18]、等利用 Kelvin 探头测量了金属在薄液膜下的大气腐蚀行为;王佳等^[19-20]用 Kelvin 探头测定了 Cu、Fe、Au、Pt 电极在 20 μm、30 μm 厚的

0.2 kmol/m³ Na₂SO₄ 液层下的阴极极化曲线,分析研究了液层厚度对氧还原速度的影响。为了更深入地理解碳钢在海洋大气中的腐蚀机理,本文利用自制的三电极薄液膜腐蚀试验装置,对碳钢在 3.5% NaCl 溶液中不同液膜厚度下的腐蚀行为进行了研究。

1 实验

将工作面积为 1 cm² 的 20# 碳钢试样经环氧树脂封样后用砂纸逐级打磨并抛光,经丙酮除油,蒸馏水冲洗,冷风干燥后备用。自制的三电极薄液膜腐蚀实验装置,其工作电极、辅助电极布置及封样方法如图 1 所示,距试样 0.2 mm 处缠绕两圈铂丝作辅助电极(AE),参比电极选用饱和甘汞电极(RE)。试验工作台的水平由水平泡确定,试验过程中应尽量避免工作台发生震动,实验温度为室温,同时用带孔的有机板盖住整个电解槽,以减少电解液的蒸发对液膜厚度所造成的影响。采用螺旋测微器(精度 0.01 mm)、万用表以及打磨后的细铜丝测量和确定液膜厚度。液膜厚度确定后,利用 CHI660E 型电化学工作站测试极化曲线及交流阻抗,交流阻抗测

收稿日期:2015-03-18

基金项目:国家自然科学基金项目(U1333103);四川省青年基金项目(2014JQ0036);四川理工学院人才引进项目(2012RC06)

作者简介:杨丽(1991-),女,四川眉山人,硕士生,主要从事腐蚀与防护方面的研究,(E-mail)676073230@qq.com

量时最高频率和最低频率分别设定为 1×10^5 Hz 和 0.01 Hz, 激励信号幅值为 5 mV。极化曲线测量时, 扫描速度设定为 0.001 V/s。

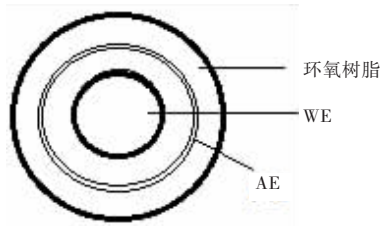


图1 工作电极与辅助电极布置及封样方法

2 结果与讨论

2.1 碳钢在薄液膜条件下极化曲线

图2 是不同膜厚下测得的碳钢试样的塔菲尔曲线, 图3 是采用外延法对曲线进行分析所得出的腐蚀电流与液膜厚度之间的关系。由图2、图3 可得: 液膜厚度从 $45 \mu\text{m}$ 逐渐增加的过程中, 阴极氧扩散所受阻力增大, 腐蚀电流密度减小, 金属表面腐蚀速度降低, 整个反应受阴极氧扩散控制明显; 在膜厚从 $130 \mu\text{m}$ 增长到全浸状态的过程中, 阳极腐蚀产物的溶解与扩散阻力减小, 腐蚀电流缓慢增大, 说明金属反应主要由阳极反应控制, 但是阴极氧扩散对反应的控制作用仍不可忽视。

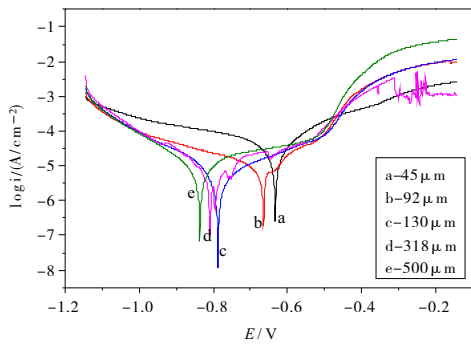


图2 不同液膜厚度下碳钢腐蚀塔菲尔曲线

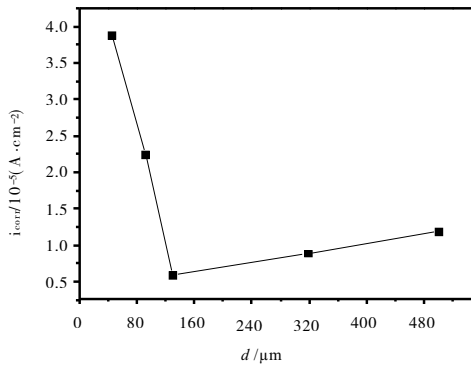


图3 腐蚀电流与膜厚的线性关系

2.2 碳钢在薄液膜条件下交流阻抗曲线

图4 为碳钢试样在不同膜厚下的交流阻抗谱 (Nyquist 图), 图5 为碳钢在不同液膜厚度下的交流阻抗频谱图 (Bode 图), 从图4、图5 可以看出, 不同液膜厚度的 $\log Z - \log f$ 曲线有两个水平部分, 高频区阻抗模值随着液膜厚度不同而显示出明显差异, 而低频区阻抗模值则相差不大。

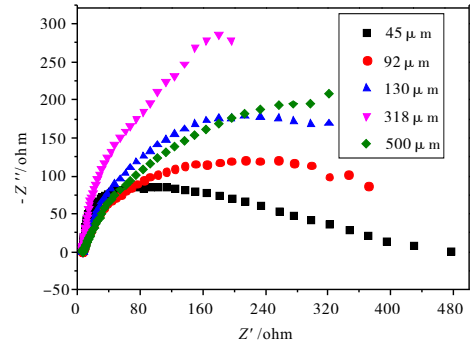


图4 不同膜厚下碳钢腐蚀的交流阻抗谱

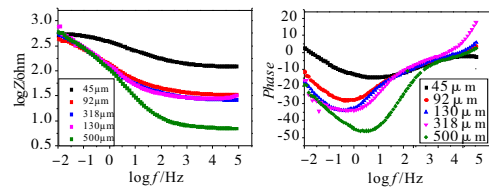


图5 不同膜厚下碳钢腐蚀的交流阻抗频谱图 (Bode 图)

图6 为根据阻抗拟合的等效电路, 其中: R_s 为碳钢与饱和甘汞参比电极间的溶液电阻, Q 是常相位角原件, R_p 是极化电阻, R_p 反应出金属腐蚀的强度, 通常用 $1/R_p$ 表示腐蚀速率的大小。等效电路拟合各参数值见表1。

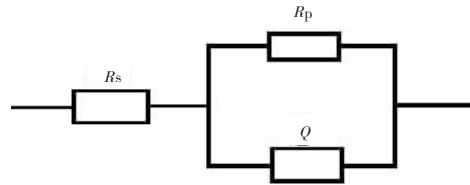


图6 等效电路图

表1 交流阻抗等效图电路的部分参数拟合结果

Thickness of layer/ μm	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sn})$	n	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
45	120	$8.1 \text{E} - 4$	0.443	471.1
92	33.47	$3.521 \text{E} - 3$	0.4673	623.5
130	27.12	$3.854 \text{E} - 3$	0.4906	958.7
318	28.52	$3.548 \text{E} - 3$	0.5312	1080
500	7.072	$3.224 \text{E} - 3$	0.602	753

图7 为根据表1 中数据得出的电荷转移电阻大小与液膜厚度的变化关系, 由图7 可知, 液膜厚度升高时,

溶液电阻先急剧减小后逐渐趋于平稳;电荷转移电阻 R_t 的倒数可以间接表征腐蚀速度大小关系,金属在不同厚度的薄液膜层下腐蚀速度大小关系为(500 μm 代表全浸状态下膜厚):45 μm > 92 μm > 500 μm > 130 μm > 318 μm 。

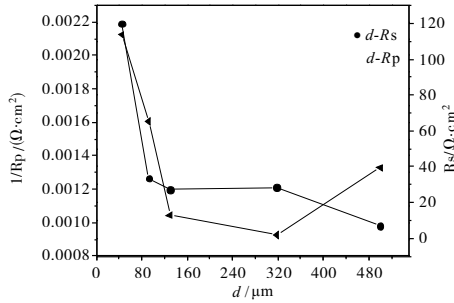
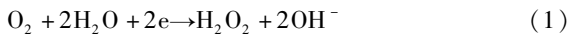


图 7 电荷转移电阻、溶液电阻与液膜厚度的关系

根据 Barton K^[21]、刘君^[22]等人的相关研究得出:

在薄液膜下金属进行氧化还原反应,大气中的氧气通过薄液膜到达金属表面,发生氧的去极化反应(阴极反应):



O_2 在阴极的总还原反应式为:



阳极过程为金属表面 Fe 失去电子变成 Fe^{2+} 离子的过程:



碳钢被 NaCl 薄层液膜覆盖时,阴极主要发生氧的去极化反应(过程(1)与过程(2)),阳极主要发生金属的腐蚀溶解(过程(4))。液膜厚度增加,氧气到达金属表面阻力增大,过程 1 反应受阻,整个阴极反应(过程(3))受阻;液膜厚度较小,阳极 Fe^{2+} 迁移困难,表面 Fe^{2+} 浓度增加,金属腐蚀溶解速度小,随着液膜厚度进一步增加, Fe^{2+} 迁移容易,腐蚀速度增加。

3 结 论

(1) 碳钢在薄液膜下的腐蚀电流密度高于其在全浸状态下的腐蚀电流密度,说明其在薄液膜状态下的腐蚀比在全浸状态下的腐蚀更为严重。

(2) 薄液膜腐蚀过程主要由浓度极化控制(氧扩散控制)和活化极化控制(碳钢腐蚀反应)两部分共同控制,在较薄液膜下,金属腐蚀速度主要由氧扩散过程控制;膜层较厚时,腐蚀速度转变为主要由活化极化反应控制。溶液电阻随膜厚的增大先迅速降低,而后缓慢降低直至趋于稳定。

(3) 碳钢在薄液膜层下的腐蚀是由阴极氧的去极化

反应和阳极活化极化反应共同决定的,液膜厚度的变化使得控制碳钢腐蚀速度的主要过程发生变化,这是导致不同液膜厚度下碳钢腐蚀速度不同的主要原因。

参 考 文 献:

- [1] 张全成,吴建生,郑文龙,等.耐候钢表面稳定锈层形成机理的研究[J].腐蚀科学与防护技术,2001,13:143-144.
- [2] 陈崇木.镁及镁合金薄液膜下腐蚀行为研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2009.
- [3] 张际标,王燕华,王佳,等.海盐粒子沉积下碳钢的大气腐蚀初期行为[J].海洋科学,2005,29(7):17-20.
- [4] Mansfeld F, Kenkel J V. Electrochemical monitoring of atmospheric corrosion phenomena[J]. Corros Sci. 1979, 16(3):111-112.
- [5] Nishimura T. Rust formation and corrosion performance of Si-and Al-bearing ultrafine grained weathering steel [J]. Corros. Sci. 2008, 50(4):1306-1312.
- [6] Pistorius P C. Design aspects of electrochemical noise for uncoated metals electrode size and sampled rate[J]. Corrosion, 1997, 53(4):273-283.
- [7] 林翠,肖志阳.碳钢在 NaCl 薄液膜下的电化学腐蚀行为[J].腐蚀与防护,2014,35(4):316-320.
- [8] Frankel G S, Stratham M, Rohwerder M. Potential control under thin aqueous layers using a Kelvin probe[J]. Corros. Sci., 2007, 49(4):2012-2036.
- [9] Cole I S, Ganther W D, Sinclair J D. A study of the wetting of metal surface in order to understand the processes controlling atmospheric corrosion[J]. J. Electrochem. Soc., 2004, 151(12):B627-B635.
- [10] Monnier J, Legrand L, Bellot-Gurlet L. Study of archaeological artefacts to refine the model of long-term in-door atmospheric corrosion[J]. J Nucl. Mater., 2008, 379:105-111.
- [11] 唐子龙,宋鑫,张义萍.纯水薄液膜下 Q235 钢潮湿时间的影响因素和腐蚀速度的磁阻研究[J].中国腐蚀与防护学报,2009,29(3):161-166.
- [12] Zhong X K, Zhang G A, Qiu Y B, et al. The corrosion of tin under thin electrolyte layers containing chloride[J]. Corrosion Science, 2013, 66:14-25.
- [13] Huang Hualiang, Pan Zhiqian, Guo Xingpeng, et al.

- Effects of direct current electric field on corrosion behaviour of copper, Cl⁻ ion migration behaviour and dendrites growth under thin electrolyte layer[J]. Science Press, 2014, 24: 285-291.
- [14] 原徐杰,张俊喜,陈启萌,等.电场作用下金属 Zn 在薄液膜下的电极过程研究[J].腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(3): 197-204.
- [15] Dubisson E, Lavie P, Dalard F, et al. Corrosion of galvanised under an electrolytic drop[J]. Corros. Sci., 2007, 49(2): 910-919.
- [16] Dubisson E, Lavie P, Dalard F, et al. Study of the atmospheric corrosion of galvanised steel in a micrometric electrolytic droplet[J]. Electrochem Commun., 2006, 8(6): 911-915.
- [17] Stratham M. The investigation of the corrosion properties of metals, covered with adsorbed electrolyte layers: A new experimental technique[J]. Corros. Sci., 1987, 27(8): 869-872.
- [18] Tsuru T, Tamiya K I, Nishikata A. Formation and growth of micro-droplets during the initial stage of atmospheric corrosion[J]. Electrochem. Acta., 2004, 49(17-18): 2709-2715.
- [19] 王佳,水流彻.使用 Kelvin 探头参比电极技术进行薄液层下电化学测量[J].中国腐蚀与防腐学报, 1995, 15(3): 173-179.
- [20] 王佳,水流彻.使用 Kelvin 探头参比电极技术研究液层厚度对氧还原速度的影响[J].中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(3): 180-188.
- [21] Barton K. Protection against atmospheric corrosion[M]. New York: Wiley, 1976.
- [22] 刘君.碳钢在薄液膜下腐蚀动力学过程随机腐蚀单元模型研究[D].天津:天津大学, 2010.

Corrosion Behaviors of Carbon Steel Under 3.5% NaCl Thin Liquid Film

YANG Li¹, LIN Xiuzhou¹, MEI Yongjun², LI Yue¹, CUI Xuejun¹, LUO Shuwen²

(1. Key Laboratory for Materials Corrosion and Protection of Sichuan Province, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China; 2. The Second Research Institute of CAAC, Chengdu 610041, China)

Abstract: In order to further study the sea atmospheric corrosion mechanism of carbon steel, and to provide theoretical and experimental basis for the reduction of carbon steel corrosion under seawater environment thin liquid film, the home-made experimental device of thin liquid film is used, and the corrosion behaviors of carbon steel under 3.5% NaCl thin film with different thickness are discussed by using AC impedance and polarization curve technique. The results show that the corrosion of carbon steel under the thin liquid film is more severe than that in full immersion condition; the corrosion process under thin liquid film is mainly controlled by both the concentration polarization and activation polarization. When the liquid film thickness is thinner, the corrosion speed of carbon steel is controlled mainly by the concentration polarization; with the increase of the thickness of liquid film, corrosion speed turns to be controlled mainly by the activation polarization reaction. The resistance of the solution reduces quickly with the increase of the thickness of liquid film, and then the trend becomes slow and stable finally.

Key words: thin-liquid film corrosion; carbon steel; electrochemical behavior