

环境效应与防护

热带海洋大气环境下 X70 管线钢的缝隙 腐蚀行为研究

刘泉兵^a, 陈法锦^a, 胡杰珍^b, 邓培昌^c, 王贵^b, 罗思维^d

(广东海洋大学 a.海洋与气象学院; b.湛江市工程材料及装备海洋环境腐蚀与防护重点实验室; c.化学与环境学院; d.机械与动力工程学院, 广东 湛江 524088)

摘要: 目的 研究 X70 管线钢在热带海洋大气实海环境下的缝隙腐蚀行为。方法 在距离湛江东海岛海岸 50 m 和 200 m 处分别搭建楔型缝隙模型, 安装大气环境 Cl⁻收集装置和自动气象监测站。结果 距离海岸越近, 风速越大, 大气中 Cl⁻沉降速率也越大, X70 管线钢缝隙腐蚀越严重。X70 管线钢在距离海岸 50 m 处发生缝隙腐蚀的最大缝宽约为 0.96 mm, 200 m 处最大缝宽约为 3.75 mm, 50 m 处缝隙腐蚀更严重。结论 缝隙腐蚀区域形成了氧浓差电池, 同时随着缝隙液中 Cl⁻向缝隙内迁移, 发生闭塞区电池自催化过程, 在二者共同作用下, 缝隙腐蚀区域较非缝隙腐蚀区域腐蚀更严重。

关键词: 热带海洋大气; X70 管线钢; 缝隙腐蚀; 风速; Cl⁻沉降速率

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.09.012

中图分类号: TJ07; TG174

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)09-0057-06

Crevice Corrosion Behaviors of X70 Pipeline Steel in Tropic Marine Atmosphere

LIU Quan-bing^a, CHEN Fa-jin^a, HU Jie-zhen^b, DENG Pei-chang^c, WANG Gui^b, LUO Si-wei^d

(Guangdong Ocean University a. College of Oceanography and Meteorology; b. The Key Lab of Corrosion and Protection of Engineering Materials and Equipment in the Marine Environment of Zhanjiang; c. College of Chemistry and Environment; d. College of Mechanical and Power Engineering, Zhanjiang 524088, China)

ABSTRACT: Objective To investigate crevice corrosion behaviors of X70 pipeline steel in tropic marine atmosphere. **Methods** A wedge-type crevice model, Cl⁻-collecting device and automatic meteorological station were set up respectively 50 m and 200 m away from Donghai island of Zhanjiang. **Results** As close to the coast, the wind speed and the sedimentation rate of atmospheric Cl⁻ got greater and the crevice corrosion of X70 pipeline steel was more serious. The maximal crevice width of X70 pipeline steel 50 meters and 200 meters away from the coast were respectively about 0.96 mm and 3.75 mm; the corrosion of X70 pipeline steel 50 m away from the coast was more serious. **Conclusion** Oxygen concentration cell forms in the area with crevice corrosion. The autocatalysis of cell generates in the occluded area as the migration of the Cl⁻ in the liquid of the crevice gap. In the combination of the two mechanisms, the areas with crevice corrosion are more serious than other areas.

KEY WORDS: tropic marine atmosphere; X70 pipeline steel; crevice corrosion; wind speed; sedimentation rate of the Cl⁻

钢铁厂生产的热轧钢板常以平铺堆积的形式暂时贮存在露天或者四周开阔的地方, 在堆放过程中,

收稿日期: 2017-07-17; 修订日期: 2017-08-07

基金项目: 广东省自然科学基金(2015A030313619); 广东省省级科技计划项目(2016A020225004); 湛江市科技计划项目(2015A02024)

作者简介: 刘泉兵(1994—), 男, 江西人, 硕士研究生, 主要研究方向为腐蚀与防护。

通讯作者: 邓培昌(1975—), 男, 山东人, 博士, 副教授, 主要研究方向为腐蚀与防护。

钢板之间易形成板间缝隙。当缝隙内含有水汽凝结或雨水进入的腐蚀介质时,钢板容易发生缝隙腐蚀^[1-2]。缝隙腐蚀会导致钢板局部腐蚀坑的加深,降低钢板的有效承载力,对钢板的性能和安全使用构成潜在威胁。海洋大气环境中,风速和大气氯离子沉降速率等环境因素对钢材发生缝隙腐蚀产生很大影响。

研究人员对缝隙腐蚀的行为规律与机理展开了研究,Rosenfeld等^[2]最先研究了缝隙宽度和缝隙深度对2Cr13不锈钢在0.5 mol/L NaCl溶液中的腐蚀速率的影响,结果发现,缝隙腐蚀在缝隙宽度为0.1~0.15 mm时敏感性最高。Chen等^[3]为了研究缝隙几何因素对缝隙腐蚀的影响,在实验室对304不锈钢的缝隙腐蚀进行了研究,结果表明,缝隙尺寸对溶解氧浓度分布及腐蚀介质在缝隙内的扩散有很大影响。宋义全等^[4]应用楔型缝隙模型模拟缝隙腐蚀,当缝口宽度为0.15 mm时,X70管线钢缝隙腐蚀倾向随缝外腐蚀介质中Cl⁻浓度的增加而增强。Klassen等^[5]采用带孔的环氧树脂与试样形成闭塞区间来模拟缝隙腐蚀,有效地测量出闭塞区内的腐蚀电流密度。Wang等^[6]和Kennell等^[7]利用数学模型的方法探讨缝隙腐蚀过程中的行为规律与机理,对金属的缝隙腐蚀进行预测和评价。

国内外关于金属的缝隙腐蚀研究主要集中在实验室模拟环境下进行^[8-13],用模拟液作为缝隙腐蚀实验的腐蚀介质,而金属的缝隙腐蚀主要是在大气环境中进行的,用溶液环境模拟金属的缝隙腐蚀行为,存在一定偏差。文中研究以X70管线钢为研究对象,在距离湛江东海岛海岸50 m和200 m处分别搭建了楔型缝隙模型,安装了大气环境Cl⁻收集装置和自动气象监测站,研究了X70管线钢在热带海洋大气实海环境下的缝隙腐蚀行为。

1 实验方法

1.1 楔型缝隙模型的搭建

选用X70管线钢为实验材料,试样尺寸为520 mm×320 mm×22 mm,搭建了如图1所示的楔型缝隙模型。中间垫木的高度为0.5 cm,海边的盛行风向如箭头所指。

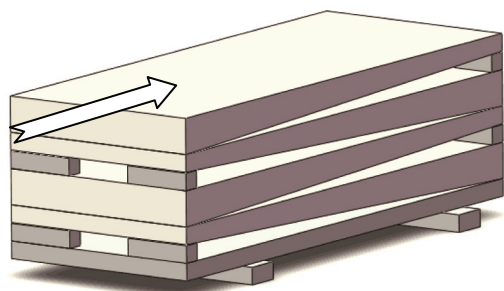


图1 楔型缝隙模型

将楔型缝隙模型分别放在距离海岸50 m和200 m处,在南海热带海洋大气环境下暴露3个月后,使用相机(Nikon D800E)对X70管线钢的表面宏观形貌进行测试,并计算缝隙腐蚀缝宽。在X70管线钢的缝隙尖端处切割150 mm×150 mm×22 mm的样品,采用数码体式显微镜(SteREO Discovery V12)观察表面宏观腐蚀形貌,除去表面腐蚀产物后,利用表面粗糙度仪(MarSurf PS1)进行粗糙度分析。

1.2 海洋大气环境中Cl⁻沉降速率的测试

大气环境Cl⁻的收集装置如图2所示,采用湿烛法收集大气环境中的Cl⁻,按照GB/T 19292.3—2003执行,采样频率为每15天一次。

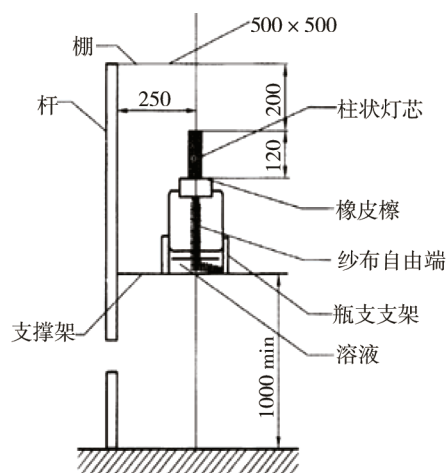


图2 大气环境Cl⁻的收集装置

采用氯离子选择电极法测试大气环境中Cl⁻的浓度。PCL-1型氯离子选择电极为工作电极,C(K₂SO₄)-1型硫酸亚汞电极为参比电极,使用PHS-25B型数字酸度计测试收集液中Cl⁻的浓度。根据Cl⁻的浓度范围选用合适的标准曲线来计算Cl⁻的浓度^[14],然后将其换算成大气中氯离子的沉降速率。测试Cl⁻浓度的标准曲线如图3所示。

氯离子浓度标准曲线方程为:

$$E = 56.9 \lg c_{\text{Cl}^-} + 386, R^2 = 0.960 \quad (\text{适用范围: } 0.000\ 01 \sim 0.1 \text{ mol/L}) \quad (1)$$

$$E = 66.7 \lg c_{\text{Cl}^-} + 406.5, R^2 = 0.998 \quad (\text{适用范围: } 0.000\ 1 \sim 0.1 \text{ mol/L}) \quad (2)$$

氯离子的沉降速率方程为:

$$R_{\text{Cl}^-} = \frac{1000c \cdot V \cdot M}{A \cdot t} \quad (3)$$

式中: R_{Cl^-} 为氯离子的沉降速率, mg/(m²·d); c 为收样液中氯离子的浓度, mol/L; V 为定容的体积, L; M 为氯原子的摩尔质量, (g/mol); A 为纱布暴露的表面积, m²; t 为暴晒时间, d。

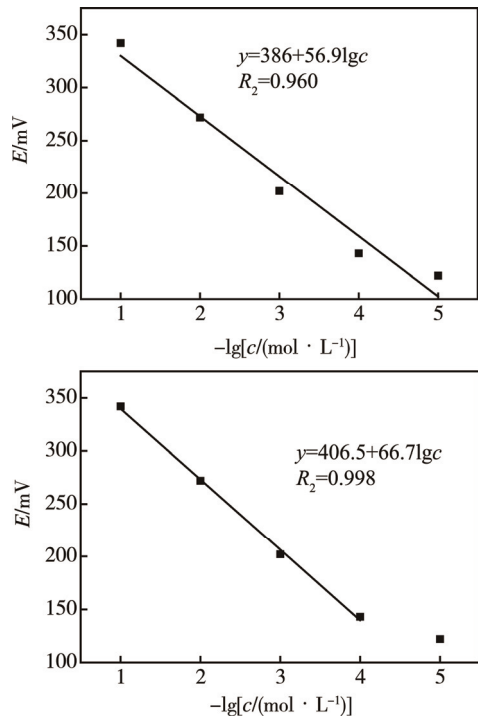


图 3 测试 Cl^- 浓度的标准曲线

1.3 气象数据的采集

在距离湛江东海岛海岸 50 m 和 200 m 处分别安装自动气象站，利用风速传感器采集风速数据。

2 结果与讨论

2.1 风速和氯离子沉降速率的变化规律

图 4 为 X70 管线钢在热带海洋大气环境中暴露 3 个月期间离海不同距离风速随时间的变化曲线，可以看出，距离海岸越近，风速越大。 Cl^- 的沉降速率离海岸不同距离随时间变化曲线如图 5 所示，离海不同距离 Cl^- 的沉降速率变化趋势相一致，在距离海岸 50 m 时氯离子沉降速率比 200 m 更大。

2.2 缝隙腐蚀宽度分析

图 6 为 X70 管线钢在热带海洋大气环境中离海岸不同距离暴露 3 个月后的表面宏观形貌。根据缝隙腐蚀统一理论^[15]，发生缝隙腐蚀的缝隙中常被处于停滞状态的液体介质充斥，导致该区域处于一种缺氧状态，区域内钢板的腐蚀产物主要是低价铁的氧化物、氢氧化物或其盐，其颜色为深灰色或黑色。在缝隙口附近钢板表面处于干湿交替状态，水分和氧气供应充足，该区域的腐蚀产物为高价铁的氧化物、氢氧化物或其盐，其颜色为红棕色。据此，判断缝隙腐蚀与非缝隙腐蚀区域的分界线如图 6 中的划线，对缝隙腐蚀区域测量得出，图 6a 为 10 cm，图 6b 为 39 cm。X70 管线钢的长度为 52 cm，垫块的高度为 0.5 cm，根据

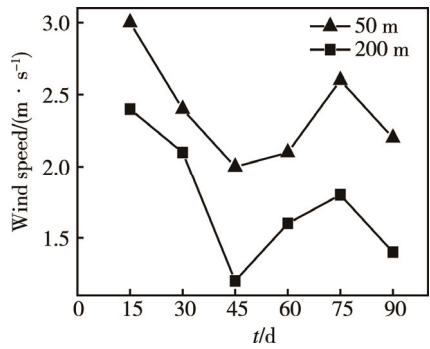


图 4 风速离海不同距离随时间变化

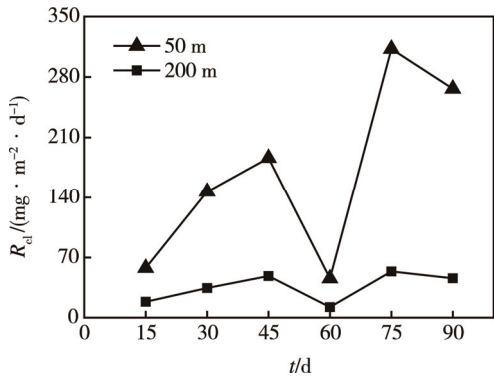


图 5 Cl^- 的沉降速率离海不同距离随时间变化

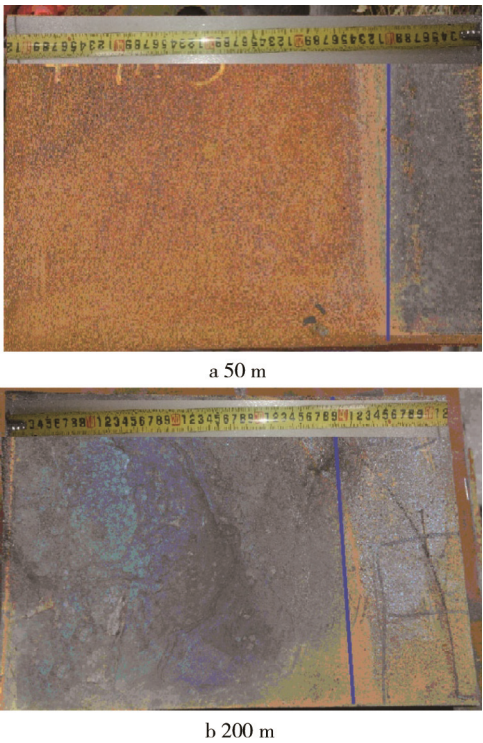


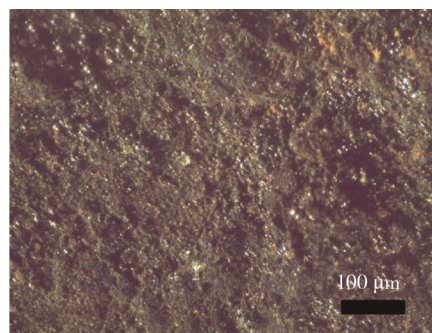
图 6 X70 管线钢离海岸不同距离暴露三个月后的表面宏观形貌

相似三角形的比例计算获得：距离海岸 50 m 时 X70 管线钢发生缝隙腐蚀的最大缝宽约为 0.96 mm；距离海岸 200 m 时 X70 管线钢发生缝隙腐蚀的最大缝宽约为 3.75 mm。海边的盛行风向是由大海吹向陆地，

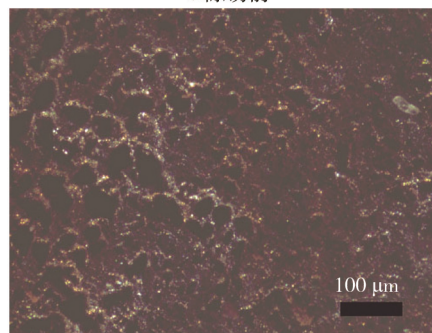
离海越近,风速越大,气体的交换和溶液的扩散更快,闭塞区域面积减小,发生缝隙腐蚀的缝宽减小。

2.3 缝隙腐蚀表面宏观形貌分析

图7和图8分别是X70管线钢在距离海岸50 m处暴露3个月后缝隙腐蚀和非缝隙腐蚀区域除锈前



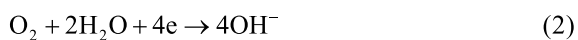
a 除锈前



b 除锈后

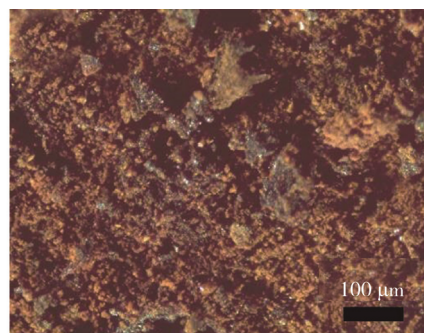
图7 X70管线钢在距离海岸50 m处暴露3个月后缝隙腐蚀区域除锈前后表面宏观形貌

除去表面的腐蚀产物后可以看出,发生缝隙腐蚀的区域金属表面形成的腐蚀坑较非缝隙腐蚀区域更大且更深。在缝隙腐蚀闭塞区域内,气体交换和溶液扩散受阻,导致闭塞区域内贫氧,区域外富氧,形成氧浓差电池,促进金属的腐蚀,X70管线钢在缝隙液中同时进行金属溶解的阳极反应和溶解氧还原的阴极反应:

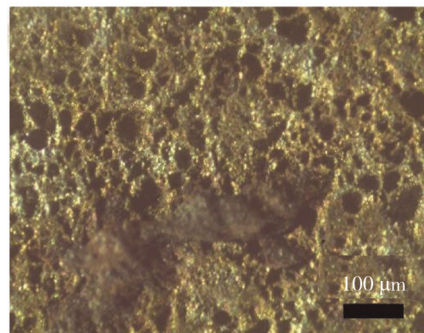


由于缝隙内部空间狭小,氧交换困难而很快被消耗,阴极反应逐渐由缝内向缝口附近迁移,缝隙内部只进行阳极反应,从而导致缝内金属阳离子逐渐增多。为保持电荷平衡,缝外的 Cl^- 向缝内扩散迁移,造成缝隙内的 Cl^- 浓度逐渐增加。当腐蚀介质中的 Cl^- 浓度增加时,金属氯化物的水解使缝隙液的pH降低,缝隙液酸度的升高加速了金属的阳极溶解,阳极的溶解又促使了更多的 Cl^- 迁移到缝隙内。如此过程反复循环,形成了闭塞区电池自催化过程,因而缝隙腐蚀区域形成大且深的腐蚀坑。

后的表面宏观形貌。可以看出,缝隙腐蚀区域与非缝隙腐蚀区域的腐蚀产物颜色差别明显,缝隙腐蚀区域呈现黑青色,而非缝隙腐蚀区域呈现红棕色。缝隙腐蚀区域,气体交换和溶液扩散受阻,导致闭塞区域内贫氧,生成低价态的铁的腐蚀产物,而非缝隙腐蚀区域,溶解氧扩散快,生成高价态的铁的腐蚀产物。



a 除锈前



b 除锈后

图8 X70管线钢在距离海岸50 m处暴露3个月非缝隙腐蚀区域除锈前后表面宏观形貌

图9和图10分别是X70管线钢在距离海岸200 m处暴露3个月后缝隙腐蚀和非缝隙腐蚀区域除锈前后的表面宏观形貌。可以看出,缝隙腐蚀区域,生成低价态的铁的腐蚀产物,为黑青色;而非缝隙腐蚀区域,生成高价态的铁的腐蚀产物,为红棕色。除去表面腐蚀产物后可以看出,缝隙腐蚀区域形成的腐蚀坑比非缝隙腐蚀区域更大、更深,与距离海岸50 m处的缝隙腐蚀变化规律相一致,腐蚀机理相同。

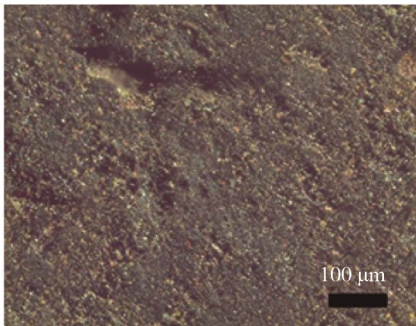
对比50 m与200 m处缝隙腐蚀区域宏观腐蚀形貌图发现:50 m处缝隙腐蚀区域腐蚀产物更多,腐蚀坑多且深,比200 m腐蚀处更严重。在海洋大气环境中,缝隙液中 Cl^- 浓度与大气环境中 Cl^- 沉降速率相关。距离海岸越近,大气环境中 Cl^- 沉降速率越大,缝隙液中 Cl^- 浓度越大,缝隙腐蚀越严重。同时,受风速的影响,离海岸距离越近,溶解氧和氯离子扩散越快,腐蚀越严重。

2.4 缝隙腐蚀表面粗糙度分析

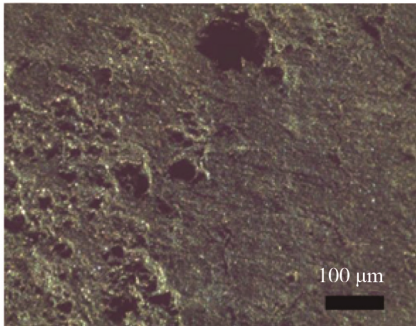
图11为X70管线钢在离海岸50 m和200 m处腐

蚀区域的粗糙度变化曲线，对应粗糙度参数见表 1。由图 11 和表 1 可知，缝隙腐蚀区域轮廓曲线的波动幅值比非缝隙腐蚀区域的大，50 m 处轮廓曲线的波动幅值整体比 200 m 的大；50 m 缝隙腐蚀区域到 200 m 非缝

隙腐蚀区域的 Ra 和 R_{max} 依次减小，说明 50 m 处缝隙腐蚀区域的腐蚀比 200 m 处更严重，在缝隙腐蚀区域形成大而深的腐蚀坑，非缝隙腐蚀区域形成小而密的腐蚀坑，这与表面宏观形貌得到的结论相一致。

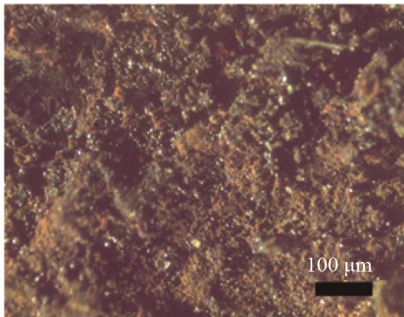


a 除锈前

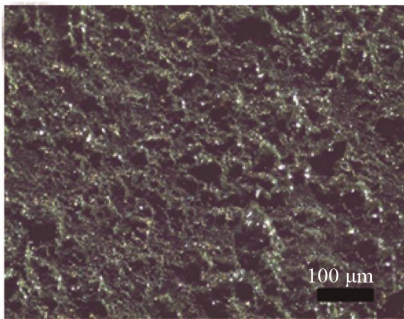


b 除锈后

图 9 X70 管线钢在距离海岸 200 m 处暴露 3 个月后缝隙腐蚀区域除锈前后表面宏观形貌



a 除锈前



b 除锈后

图 10 X70 管线钢在距离海岸 200 m 处暴露 3 个月后非缝隙腐蚀区域除锈前后表面宏观形貌

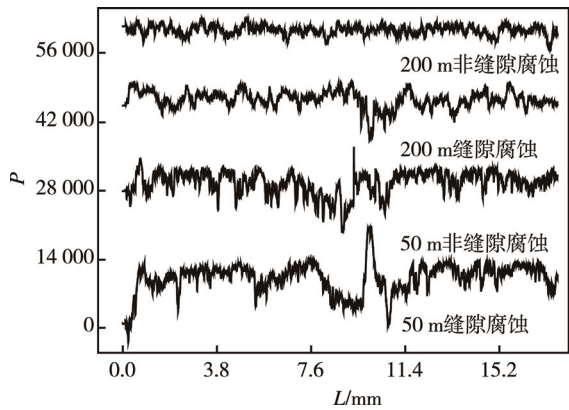


图 11 X70 管线钢在离海岸 50 m 和 200 m 处腐蚀区域的粗糙度变化曲线

表 1 50 m 和 200 m 处腐蚀区域的粗糙度参数

距海距离/m	腐蚀区域	算术平均粗糙度 $Ra/\mu\text{m}$	算术平均粗糙度深度 $Rz/\mu\text{m}$	最大粗糙度深度 $R_{max}/\mu\text{m}$
50	缝隙腐蚀	8.735	66.9	113
	非缝隙腐蚀	8.666	59.0	97.8
200	缝隙腐蚀	5.996	41.7	57
	非缝隙腐蚀	3.643	23.1	25.8

3 结 论

1) 受风速的影响, X70 钢样品在 50 m 处发生缝隙腐蚀的最大缝宽为 0.96 mm, 在 200 m 附近发生缝隙腐蚀的最大缝宽为 3.75 mm。

2) 缝隙腐蚀区域的腐蚀产物呈黑青色, 非缝隙腐蚀区域呈现的是黄色和红棕色。缝隙腐蚀区域的表面比非缝隙腐蚀区域表面形成更大且更深的腐蚀坑, 50 m 处缝隙腐蚀比 200 m 处更严重。在缝隙腐蚀区域, 50 m 形成的腐蚀坑大而深, 且分布密集; 200 m 处形成的腐蚀坑大而疏。

3) 缝隙腐蚀区域形成了氧浓差电池和闭塞区电池自催化过程, 两者的共同作用加深和扩大了腐蚀坑的形成, 加剧了缝隙腐蚀的发生。离海岸越近, 大气环境中 Cl^- 沉降速率提高, 风速增大, 缝隙腐蚀更严重。

参考文献:

- [1] LI Zheng-feng, GAN Fu-xing, MAO Xu-hui. A study on Cathodic Protection Against Crevice Corrosion in Dilute Solutions[J]. Corrosion Science, 2002, 44(4): 689-701.
- [2] ROSENFELD I L, STAEHLE K W. Localized Corrosion[J]. Natl Assoc Corros Eng, 1974(3): 373.
- [3] CHEN Dong-xu, HAN En-hou, WU Xing-qiang. Effects of Crevice Geometry on Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel during Crevice Corrosion in High Temperature Pure Water[J]. Corrosion Science, 2016, 111: 518-530.
- [4] 宋义全, 杜翠薇, 张新, 等. Cl^- 浓度对 X70 管线钢缝隙腐蚀的影响[J]. 金属学报, 2009, 45(9): 1130-1134.
- [5] KLASSEN R D, ROBERGE P R, HYATT C V. A Novel Approach Tocharacterizing Localized Corrosion within a Crevice[J]. Electrochim Acta, 2001, 46 (24/25): 3705- 3713.
- [6] WANG Wen-he, SHEN Kui-ling, YI Jun, et al. A Mathematical Model of Crevice Corrosion for Buried Pipeling with Disbonded Coatings under Cathodic Protection[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2016, 41(1): 270-281.
- [7] KENNEL G F, EVITTS R W, HEPPNER K L. A critical Crevice Solution and IR Drop Crevice Corrosion Model[J]. Corrosion Science, 2008, 50 (6): 1716-1725.
- [8] 赵景茂, 左禹, 熊金平, 等. 碳钢在点蚀/缝隙腐蚀闭塞区模拟溶液中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(4): 193.
- [9] YANG Y Z, JIANG Y M, LI J. In Situ Investigation of Crevice Corrosion on UNS S32101 Duplex Stainless Steel in Sodium Chloride Solution[J]. Corrosion Science, 2013, 76(10): 163-169.
- [10] 郭昊, 杜翠薇, 李晓刚, 等. 在 NaHCO_3 溶液中 X70 钢的模拟缝隙腐蚀机理研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(5): 336-339.
- [11] 陈旭, 李晓刚, 杜翠薇, 等. 阴极极化条件下 X70 钢的缝隙腐蚀行为[J]. 金属学报, 2008, 44(12): 1431-1438.
- [12] SHU Hung-kai, FAISAL M Al-Faqeer, HOWARD W. Pickering. Pitting on the Crevice Wall Prior to Crevice Corrosion: Iron in Sulfate/Chromate Solution[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(4): 1719-1729.
- [13] AHMAD I K, JAVIER E G, HOMERO C. Single-boss Crevice Former for Studying Crevice Corrosion of UNS S32003 in Chloride-containing Solution at High Temperature[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 619: 544-552.
- [14] 王卫星, 郭朝晖, 张玉萍, 等. 饮用水中氯化物的氯离子选择电极测定法[J]. 环境与健康, 2003, 20(3): 172-173.
- [15] FONTANA M G, GREENE N G. Corrosion Engineering[M]. New York: McGraw-Hill, 1967, 39.