

碳钢缝隙内溶液化学和阳极极化行为研究

陈卓 杜翠薇* 曹备 吴荫顺 杨海 张峥嵘

(北京科技大学表面科学与腐蚀工程系 北京 100083)

摘要 为研究缝隙腐蚀的溶液化学和缝中金属阳极极化行为,设计一种楔形缝隙模拟装置.以碳钢为研究对象,分别测试了在3.5%(wt) NaCl溶液中缝内各位置的电极电位、 Cl^- 浓度、pH值以及缝外阳极极化时电流密度的变化.结果表明:非极化状态下,距离缝口约2cm处的金属电位最负,最容易被腐蚀.缝外阳极极化促进缝隙腐蚀,并使得缝内溶液 Cl^- 和 H^+ 富集更严重;缝口金属受极化影响,腐蚀加剧,而缝隙深处却由于沉积盐膜作用而受到保护.

关键词 碳钢, 缝隙腐蚀, 溶液化学, 阳极极化

缝隙腐蚀是金属构件上普遍存在的一种闭塞电池腐蚀现象,危害严重.为了研究金属缝隙中的溶液化学和电化学行为,已经发展了一些实验方法,并得到一些结果.其间,有模拟缝隙构型的方法^[1~3],也有模拟缝隙溶液的方法^[4].各自的测量参数和目的及侧重点不尽相同.这些方法由于模拟装置的设计和测量手段的限制,测得的多是整个缝隙溶液的平均离子浓度和金属各部位相互极化而达到的共同(混合)电极电位,而且所模拟的缝隙构型都是矩形缝隙,且缝口和缝隙侧面都能进行缝内外的物质交换.为了更接近实际缝隙中常见的楔形缝隙,本文设计了一种可进行原位实时测量的模拟楔形缝隙装置,并分别测试了45号钢缝隙中不同位置的隔离试片和非隔离试片的电极电位、 Cl^- 浓度、pH值以及缝外施加阳极极化对这些因素和电流密度的影响.

1 实验

实验材料是45号碳钢,其化学成分为(wt%):Cr:0.25, Ni:0.25, Mn:0.5, Si:0.17, C:0.42, Fe:余量.实验前试样表面均用水砂纸打磨至1000号.实验溶液为3.5%NaCl溶液,用分析纯NaCl试剂和蒸馏水配制,其pH值为6.22, Cl^- 浓度为0.6 mol/L.

模拟缝隙试样由扣在一起的有机玻璃板和用环氧树脂镶嵌其上的5片金属试片组成,缝隙长60 mm,宽35 mm,开口宽度为0.1 mm.从缝口至缝尖,金属试片编号为1、2、3、4、5.有机玻璃板上对应金属试片的位置并列钻三个孔,分别作插入微 Cl^- 选择电极、微参比电极和 H^+ -ISFET传感器用.有机玻璃板一端两角贴上胶带(厚0.1 mm).用一夹具夹住缝隙试

本文1998-12-23收到; 高校博士点基金项目,同时获得冶金部腐蚀-磨蚀与表面技术开放研究实验室支持

* 通讯联系人

样,在除缝隙开口边的其它各边涂上 704 胶,固化 24 h 后取下夹具,得到缝隙开口宽度可以重复的模拟缝隙试样。

微 Cl^- 选择电极为氯化法自制的微 Ag/AgCl 电极。 H^+ -ISFET 传感器用以测定 pH 值,该传感器直径小(约 1 mm),对微量溶液的 H^+ 浓度响应迅速,能很好的满足本实验的原位测量要求。实验分非极化状态和极化状态两部分。非极化状态分为有缝外试片和无缝外试片两种情况。极化状态缝内外试样面积比为 1:1,相对于缝外试样施加不同电位的阳极极化,各位置的电流由串联的零阻电流表测得。

2 结果与讨论

2.1 非极化状态

缝内各位置的自然腐蚀电位均随时间逐渐负移,开始负移迅速,后来越来越缓慢,最后达到相对稳定,稳定电位因位置不同而不同。取其稳定电位值,作电位随缝隙深度的分布图。图 1 示出了单纯缝内试片及与缝外试片耦接($S_{\text{in}}:S_{\text{out}}$ = 1:1)的测量结果。

由图 1 可见,无论是单纯缝内试片还是缝内外试片(面积比为 1:1),缝内金属电极电位都低于本体溶液中金属的电极电位。且缝隙内部以 3 号试片的电极电位为最低,这种现象可由腐蚀极化图来解释。在 3.5 % (wt) NaCl 溶液中,45 号钢的腐蚀受阴极还原反应扩散控制,腐蚀电流密度等于阳极极限扩散电

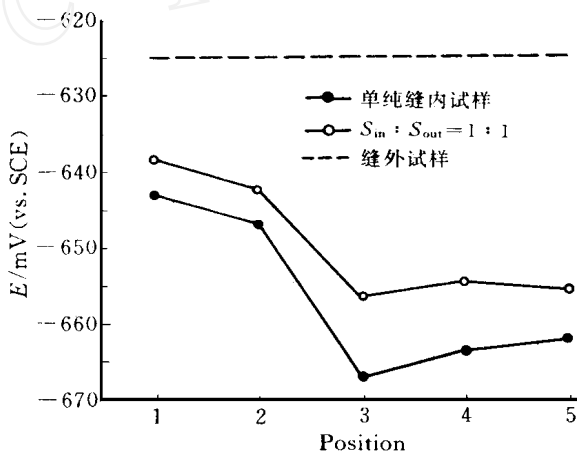


图 1 碳钢缝隙试样的稳态自腐蚀电位分布图

Fig. 1 Distribution of the free corrosion potential in stable state in carbon steel crevice sample

流密度;金属阳极溶解过程为电化学步骤控制,且遵循塔菲尔规律,图 2 示出该体系的腐蚀极化图^[5]。当缝内外试片断开,各为孤立电极时,缝隙内外氧浓度不同,其阴极还原反应: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ (至少在缝隙反应初期是氧还原反应)的极化曲线分别如图 2(a) 中的曲线 C_{in} 、 C_{out} 所示,与阳极溶解反应极化曲线的交点所对应的电位分别为缝内外试片的自然腐蚀电位 E_{in} 和 E_{out} 。由图 2 可见, $E_{\text{in}} < E_{\text{out}}$, 所以缝内外试片隔离时,测得的缝内各试片的电极电位都低于缝外试片的电位。而当耦接上缝外试片时,缝内试片受缝外试片的阳极极化,电位正移,一如图 1 所见。试片从缝口到缝内,电极电位降低,且最深处 4、5 号试片的电位相对于 3 号试片有所偏正,这可能与缝中金属阳极溶解特性发生变化有关。随着腐蚀过程的不断进行,金属表面状态发生变化,电位负移。但因各个位置所受腐蚀程度不同而使负移程度不同,其中由于缝隙深处金属原有表面膜溶解较少,或由于再沉积而产生了新的盐膜,从而阻碍了阳极溶解反应;另一个原因可能是:缝中各试片的腐蚀电流密度分别为各处的氧扩散极限电流密度,图 2 (b) 说明越到缝隙深处,氧扩散极限电流密度越小,所以金属阳极溶解电流密度也将较低,金

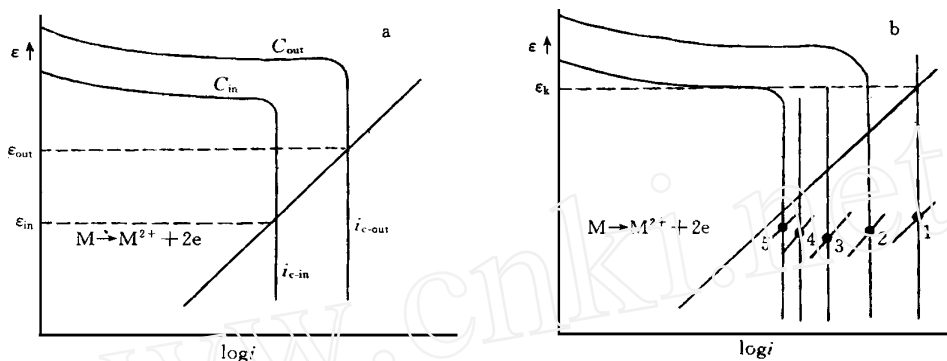


图2 碳钢/3.5 % (wt) NaCl 体系的腐蚀极化图

Fig. 2 Corrosion Polarization Diagram of carbon steel in 3.5 % NaCl solution(schematic)

属腐蚀相对轻微,此时阳极溶解曲线负移较少,从而使3号试片的电极电位相对最负。

当与其它位置的金属和缝外金属耦接后,3号位置的金属试片成为腐蚀电池的阳极,最易被腐蚀。所以,实际缝隙中最易被腐蚀的位置是距缝口约2厘米的地方,这与H. W. Pickering^[6]的实验结果相一致。另外,楔形缝隙尖端体积非常狭小,是一个相当静滞的闭塞区,传质困难,金属离子也不易扩散出去,容易在金属表面形成一层不导电的盐膜,也会使金属电位升高,使该处腐蚀减少。

对于缝隙腐蚀,由于其特殊的几何构型,溶解氧仅能通过缝隙的窄口以扩散方式进入,随着反应的进行,缝内缺氧,而缝外富氧,形成氧浓差电池,阴极氧去极化反应转移到缝外,形成闭塞电池自催化效应的循环,使溶液的pH值、氯离子浓度都随时间发生变化。当达稳定后,pH和氯离子浓度分布如图3(a)、(b)所示。由图可见,与本体溶液相比pH值降低、氯离子浓度升高。

随着反应的进行,闭塞区内外之间物质的对流与扩散受到严重阻碍,在腐蚀的最初阶段,闭塞区内溶解氧的浓度迅速下降,金属溶解阳极反应产生的阳离子水解,使闭塞区溶液pH值降低,而由于阳离子的积累,正电性增加,为保持电中性,氯离子从外部迁入闭塞区,使缝内溶液的氯离子浓度升高。

实验结束后,打开缝隙观察金属表面,发现单纯缝隙试样口部1号试片表面有黄色锈迹,其它位置试片表面都有一层明显的黑色腐蚀产物膜,且附着性良好。缝内外试片面积比为1:1时,缝外试样表面有大量黄色锈,而缝内试片表面不再光亮,但没有明显的腐蚀产物膜。可见,耦接缝外试片,发生了电偶促进的缝隙腐蚀,缝内进行阳极溶解反应: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$,阴极反应主要集中在缝外。由于pH值更低,导致活性溶解增大,盐膜的产生和沉淀更困难。

2.2 极化状态

对缝内外试样面积比为1:1的缝隙试样,于外部试样分别施加30 mV、50 mV、70 mV及

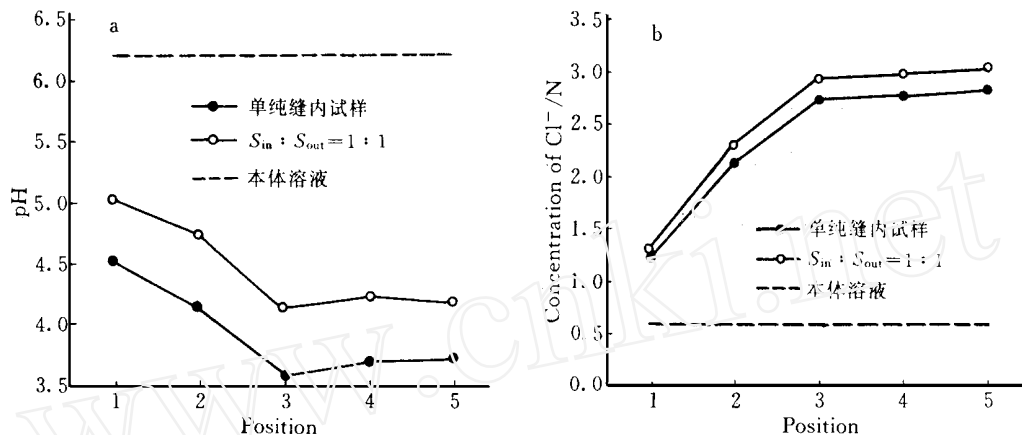


图3 碳钢缝隙试样稳态时的 pH 值分布(a)及 Cl^- 浓度分布图(b)

Fig. 3 Distribution of pH (a) and Cl^- concentration (b) in stable state in carbon steel crevice sample

100 mV 电位 (vs. E_{corr}) 进行阳极极化, 结果表明, 缝内各位置的电极电位都随时间负移, 约 8 h 后各不同位置的电位值达到相对稳定; 电流密度则随时间增加, 约 8 h 后也基本稳定. 其中 0 号位置指的是缝外试样.

图 4(a) 示出缝外试样阳极极化时, 缝隙中各试片的稳定电流分布. 口部 1、2 号试片由于阳极极化作用, 电流密度明显大于其它位置, 而缝隙深处的 4、5 号试片电流密度却很小. 这可能是由于缝隙深处的离子浓度因扩散作用受到严重阻碍而变得相当大, 金属离子与 Cl^- 形成络合物, 因其溶解度有限, 致沉积在金属表面, 形成一层盐膜, 其厚度约 100 nm 或者更薄, 但具有很高的电阻, 使金属表面电流密度大大降低^[7], 从而使该处电流密度远低于发生严重腐蚀的口部金属. 外加给定电位越高, 这种现象越显著, 缝隙深处金属的电流密度也越小. 当缝外施加阳极极化达到 100 mV (vs. E_{corr}) 时, 缝口金属腐蚀严重, 大量腐蚀产物在缝口堆积, 产生的严重阻塞使得从 2 号试片开始电流密度就很低.

图 4(b) 示出缝外试样在不同阳极极化条件下, 缝内试片电位达稳态时的电位分布. 缝内各试片的电极电位都明显低于缝外给定电位, 越深入缝隙, 电极电位越负, 而电位梯度则越来越小, 第 4、5 号试片电位相对较接近. 这是由于缝隙的闭塞作用使缝外极化电流难以完全到达缝隙内部, 而缝隙更深处, 由于电屏蔽作用, 电极电位稳定在初始自腐蚀电位. 本实验的 4、5 号试片的电位差已很小了. 造成缝内电位降低的另一重要原因是缝中溶液离子浓度的变化.

图 5(a)、(b) 示出缝外试样在不同阳极极化条件下, 缝内外 pH 值和 Cl^- 浓度随位置分布图. 总趋势是 pH 值降低至 4 左右, 而 Cl^- 富集约达原有 7 倍, 在这种溶液中的金属电极电位明显低于 3.5 % (wt) NaCl 本体溶液中的电极电位^[6].

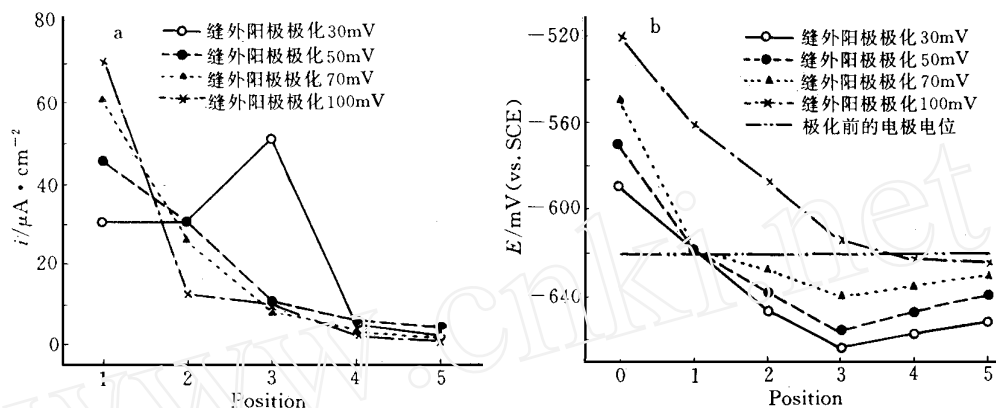


图4 碳钢缝外阳极极化时稳定后的缝内电流 - 位置分布图(a)及电位 - 位置分布图(b)

Fig.4 Distribution of current density (a) and Cl^- concentration (b) in stable state in carbon steel crevice sample when anodic polarization

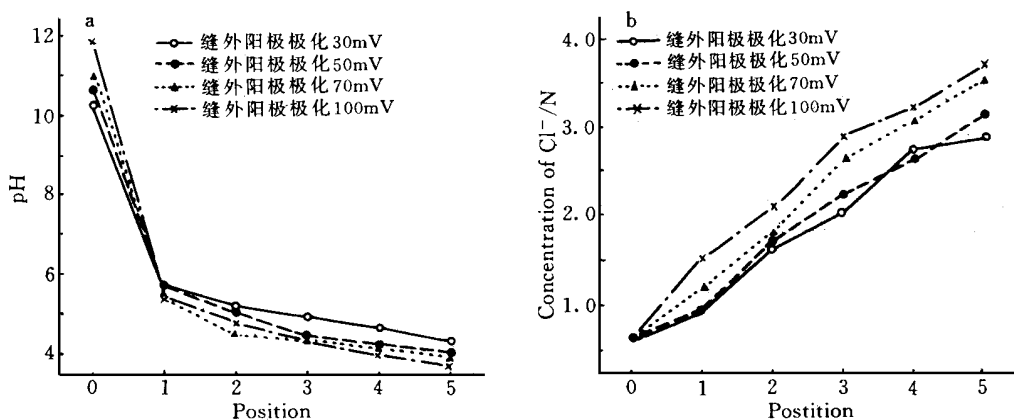


图5 碳钢缝外阳极极化时缝内外 pH 值分布图及 Cl^- 浓度分布图

Fig.5 Distribution of pH (a) and Cl^- concentration (b) in stable state in and out of carbon steel crevice sample when anodic polarization

极化过程中,随着时间延长,可观察到极化电流增加,而作为辅助阴极铂片的氢过电位又很小,所以,观察到缝外铂电极上有明显的析氢现象.因而本体溶液的 pH 值明显增大,至实验结束时,达 10 至 12,呈较强的碱性,而缝内 pH 值则偏酸,达 4 左右,如图 5(a) 所示.极

化过程中, Cl^- 浓度沿缝隙深度的变化如图 5(b) 所示. Cl^- 在缝隙中富集, 接近缝口的 7 倍. 这些都造成缝隙深处离子浓度极高, 几乎达到饱和. 而且阳极极化程度越大, 缝外本体溶液的 pH 值越高, 缝内溶液的 pH 值越低; 相应地, 缝内溶液的 Cl^- 浓度越高, 因而缝内金属腐蚀也越严重. 显然, 缝外金属阳极极化加速了金属的缝隙腐蚀.

3 结 论

1) 非极化状态下, 3.5 % NaCl 溶液中, 45 号钢楔形缝隙溶液中, H^+ 、 Cl^- 浓度增加, 缝中金属电极电位较本体溶液中负移. 在本实验条件下, 距缝口约 2 cm 处的金属电极电位最负, 最易被腐蚀, 此处缝隙腐蚀最严重.

2) 缝外阳极极化很小时 (低于 30 mV), 缝内金属腐蚀状态与非极化状态基本一致. 一定程度的缝外阳极极化促进缝内金属腐蚀, 极化程度越大, 促进作用越强, 缝内溶液的 H^+ 和 Cl^- 浓度富集越严重, 而缝隙深处的腐蚀则相对较轻微, 较稳定, 可能是沉积盐膜的作用.

Investigation of Solution Chemistry in Crevice of Carbon Steel and Its Anodic Polarization Behavior

Chen Zhuo Du Cuiwei* Cao Bei Wu Yinshun Yang Hai Zhang Zhengrong

(Dept. of Surface Sci. and Corrosion Engin., Univ. of Sci. and

Tech. Beijing Beijing 100083)

Abstract A self-made wedge-shaped simulated crevice apparatus was designed to investigate the solution chemistry in crevice of carbon steel and its anodic polarization behavior. For carbon steel with 3.5 % (wt) NaCl, the change and the distribution of electrode potential, concentration of Cl^- and pH value of solution in the crevice, and the current density of metal in the crevice were measured respectively under various conditions of anodic polarization. The results showed that without polarization the metal about 2 cm away from the opening of the crevice was attacked preferentially because of its lowest free corrosion potential. The anodic polarization promoted the corrosion in the crevice, and increased H^+ and Cl^- concentrated in the crevice. The metal at the mouth of crevice was corroded more seriously because of the polarization, but the metal at the deep of crevice was protected by the film of salt.

Key words Carbon steel, Crevice corrosion, Solution chemistry, Anodic polarization

References

- 1 左景伊,金志强. 腐蚀裂缝内化学和电化学状态之探索. 化工学报, 1982, 33(4): 290 ~ 301
- 2 Mankowski J and Szklarska-Smialowska Z. Studies on accumulation of chloride ions in pits growing during anodic polarization. Corr. Sci., 1975, 15: 453 ~ 501
- 3 Lee Y H, Takehara Z, Yoshizawa S. The enrichment of hydrogen and chloride ions in the crevice corrosion of steels. Corrosion Science, 1981, 21(5): 391 ~ 397
- 4 杨武, Pourbaix A. Cr 和 Mo 对钢的局部腐蚀发展过程的影响. 中国腐蚀与防护学报, 1983, 3(1): 22 ~ 33
- 5 胡茂圃. 腐蚀电化学. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 217 ~ 236
- 6 Pickering H W. The significance of the local electrode potential within pits, crevices and cracks. Corrosion Science, 1989, 9: 325 ~ 341
- 7 Isaacs H S. The behavior of resistive layers in the localized corrosion of stainless steel. J. Electrochem. Soc., 1973, 120(11): 1456 ~ 1462