

应力对模拟沉积水环境下 Q345B 钢腐蚀行为的影响

马 莎, 骆红云, 唐 君, 吕 扬, 马文彬, 张 涛

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 探究模拟沉积水环境下, 不同应力对 Q345B 低碳钢腐蚀浸泡 24 d 后腐蚀行为的影响。采用 C 型环模型施加的应力分别为 0, 160, 320 MPa, 通过电化学阻抗谱、Mott-Schottky 曲线等表征手段, 观察分析了 Q345B 低碳钢的腐蚀行为。用扫描电子显微镜观察了其微观腐蚀形貌。研究表明, 腐蚀介质与外加应力存在一定的相互作用; 施加应力后, 膜的表面电荷发生了明显的变化, Q345B 低碳钢的腐蚀速率明显增大。

关键词: 沉积水; 应力腐蚀; 电化学阻抗谱; Q345B 低碳钢; 腐蚀产物膜

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)04-0384-05

Effect of Stress on Corrosion Behavior of Q345B Low Carbon Steel in Simulating Sedimentary Water

MA Sha, LUO Hongyun, TANG Jun, LV Yang, MA Wenbin, ZHANG Tao

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to investigate the effect of different stresses on the corrosion behavior of Q345B low carbon steel, which had been immersed in a sedimentary water environment for 24 days. In this paper, the pressure of 0, 160, 320 MPa was applied to the materials by the C-ring model, and the corrosion behavior of Q345B low carbon steel was observed and analyzed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Mott-Schottky curve. The micromorphology was observed by scanning electron microscope (SEM). The results show that there is a certain interaction between the corrosion medium and the applied stress. After the stress is applied, the surface charge of the film changes significantly, and the corrosion rate of Q345B low carbon steel increases significantly.

Key words: sedimentary water; stress corrosion; electrochemical impedance spectroscopy; Q345B low carbon steel; corrosion production film

1 前 言

Q345B 低碳钢在我国常用作储罐材料。储罐存储的原油中夹杂的水分经长时间沉积形成了沉积水, 其中含有氯化物、硫化物、酸性物质等。在长时间的服役过程中, 含有腐蚀性离子的沉积水诱发储罐底部腐蚀。周永璋等^[1, 2]探究了沉积水中 5 种离子对罐底材料腐蚀行为的影响, 发现在低碳钢发生腐蚀的过程中, 沉积在水中的阴离子和阳离子都起到了一定的作用。在沉积水阴离子体系中, Cl^- 影响作用最大, 且随着 Cl^- 浓度增加, 试样的腐蚀速率明显高于其他离子。

在阳离子体系中, Ca^{2+} 在试样表面易形成氢氧化物和氧化物膜^[3], 对试样的腐蚀起到了一定的抑制作用。但对于这两种离子共存的情况下, 材料的腐蚀行为尚不清楚。因此, 本工作选择 Cl^- 和 Ca^{2+} 等作为阴、阳离子代表制备腐蚀液。

由于储罐服役过程中, 底板要承受液压及外部应力等, 应力对储罐底板在沉积水中的腐蚀会产生较大的影响。大多数金属材料在腐蚀介质和应力的协同腐蚀损伤时会由于金属材料的力学化学效应或化学力学效应而加速^[4, 5], 曹怀祥等^[6]和 Zagórski 等^[7]均研究了应力对低碳钢腐蚀行为的影响, 发现随着应力的增加, 试样的腐蚀速度加快。此外, Liu 等^[8, 9]探究了在海水环境中, 储罐材料及化学元素对储罐腐蚀性能的影响, 发现在海水环境中, Cr, Mo, Ni 和 Al 元素会加速储罐的腐蚀速率。但是, 对于长周期、沉积水环境与应力 3 种因素共同作用对储罐材料 Q345B 低碳钢腐蚀行为的影响的研究却很少。因此, 探究在高 Cl^- 、高 Ca^{2+} 环境下, 不同应力对

收稿日期: 2018-08-24 修回日期: 2018-11-24

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFF0203301)

第一作者: 马 莎, 女, 1993 年生, 硕士研究生

通讯作者: 骆红云, 女, 1970 年生, 教授, 博士生导师,

Email: luo7128@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.04.08

Q345B 低碳钢腐蚀行为的影响就有了重要意义。本工作采用电化学手段, 探究了在高 Cl^- 、高 Ca^{2+} 环境下, 浸泡 24 d 后, 不同应力对 Q345B 腐蚀行为的影响。

2 实验

2.1 实验材料

实验使用 Q345B 无缝钢管, 外径为 22 mm, 壁厚为 2.5 mm, 其化学成分如表 1 所示。供货状态下 Q345B 的

基体组织为均匀、等轴的组织, 基体组织为铁素体+珠光体, 部分晶粒晶界处有碳化物富集, 材料的金相组织照片如图 1 所示。

将 Q345B 加工成 C 型环, 具体尺寸参考国家标准 GB/T15970.5-1995。用 SiC 砂纸将 C 型环试样的外表面打磨至砂纸粒度为 5 μm , 并将 C 型环试样的非观察区域用氯化橡胶面漆涂刷。目的是在浸泡过程中避免发生电偶腐蚀和控制腐蚀面积。

表 1 Q345B 钢管化学成分表 ($\omega/\%$)
Table 1 Chemical composition of the Q345B steels

Component	C	Si	Mn	P	S	Nb	V	Ti	Cr	Ni	Cu	Fe
Content	0.20	0.50	1.70	0.035	0.03	0.06	0.10	0.15	0.2	0.4	0.3	Bal

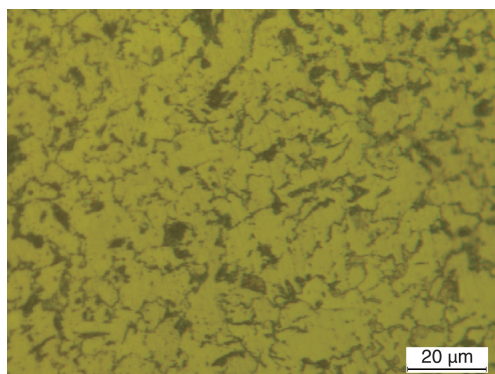


图 1 Q345B 供货状态金相组织照片
Fig. 1 Metallographic image of Q345B in supply status

2.2 实验方法

2.2.1 腐蚀液配置

通过对现场采集的储罐中沉积水中各离子和其浓度的分析, 以及参考周永璋等^[1]的研究发现确定, 当 Cl^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- 和 Mg^{2+} 的含量分别为 10, 0.35, 1, 0.75 和 0.2 g/L 时, 试样腐蚀最为严重。因此, 根据上述离子浓度配置腐蚀液, 将施加不同应力的 C 型环试样放入腐蚀液中浸泡 24 d 后观察其腐蚀行为。

2.2.2 电化学实验

浸泡前, 在 C 型环的非观察面焊接导线, 并用树脂固定。缺口正对面宽度中心位置处受力最大, 选作工作面, 其面积约为 50 mm^2 。浸泡之前, 将工作面用 SiC 砂纸逐级打磨到 5 μm 。将除工作面的其余部分刷漆, 待漆干后, 旋转螺栓加载。将加载后的试样依次用去离子水和无水乙醇清洗。而后将清洗好的试样置入溶液中开始浸泡试验。到指定浸泡时间时, 对相应编号的 C 型环进行电化学阻抗谱测试及 Mott-Schottky 曲线测试。

采用 CHI660B 电化学工作站进行电化学阻抗谱和

Mott-Schottky 曲线的测试。电化学测试体系采用三电极体系: C 型环试样为工作电极, 石墨棒为辅助电极, 217 型饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极。

电化学阻抗谱在开路电位下进行测试, 激励信号是幅值为 5 mV 的正弦波, 测量频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz, 实验温度为室温。交流阻抗拟合采用 Zsimpwin 阻抗分析软件处理。Mott-Schottky 曲线的扫描电位范围为 $-2 \sim 2$ V, 电位间隔 0.05 V, 从高电位向低电位移动。

3 结果与讨论

3.1 腐蚀 24 d 后, 不同应力对 Q345B 低碳钢电化学阻抗谱 (EIS) 的影响

图 2 为腐蚀 24 d 后, Q345B 在不同应力下的电化学阻抗谱。由图 2a 可以发现, 在腐蚀 24 d 后, 样品的阻抗值随应力的增加而迅速减小, $\log |Z|$ 由 3.2 降至 2 $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。当应力从 0 增加到 160 MPa 时, 曲线整体有明显的下降, 表明应力对腐蚀起到了一定的加速作用。当应力从 160 增加至 320 MPa 时, 在扫描初期, 320 MPa 状态下的阻抗大于 160 MPa, 这可能是由于应力的存在加速了材料的腐蚀, 且应力越大, 材料腐蚀速率越快。随着时间的延长, 两种应力状态下均形成了一定的腐蚀产物膜, 故两条曲线最终接近重合。但是总体来说, 腐蚀产物膜的致密度随着应力的增大而降低, 对基体的保护作用降低。

根据图 2b, 在未施加和施加应力的样品的 Bode 图中, 相位角曲线存在一个峰, 即该体系只有一个时间常数, 表明试样表面并未形成钝化膜, 只存在着一定厚度的腐蚀产物。施加应力后相位角相对 0 MPa 时降低, 波动范围在 $40^\circ \sim 50^\circ$ 之间, 峰值对应的频率向高频处移动 0.3 Hz 左右, 移动幅度较小。以频率为 0.1 Hz 时的阻抗值作为整个体系的阻抗的尺度, 一旦施加应力, 阻抗骤

降。从整体来看, 可将曲线分为高频区 (I) 和低频区 (II) 两大部分, 在高频区, 3 条曲线相位角接近于 0° , 故此时该体系以溶液阻抗为主, 且三者差别不大; 在低频区, 3 条曲线的相位角 θ 均达到最大值, 这就是容抗的典型特征^[10], 且 $\theta_{\max, 0 \text{ MPa}} > \theta_{\max, 160 \text{ MPa}} > \theta_{\max, 320 \text{ MPa}}$, 说明低频阶段, 腐蚀产物膜的致密度随应力的增加而下降。

根据图 2c, 可发现无应力时试样的 Nyquist 图中容抗弧曲率半径比有应力状态的大出了一个数量级。对比图

2a 和 2b, 结合表 2, 可发现四者均表现出大致相同的规律, 0 MPa 时, 溶液转移电阻 (R_{ct}) 最大为 $3257 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 当应力增加到 160 MPa 时, R_{ct} 骤降至 $228.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 下降了一个数量级; 应力从 160 到 320 MPa 时, R_{ct} 降低至 $135.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 下降了 50% 左右。这可能是因为应力的存在大大加快了样品的腐蚀速率, 从无应力到有应力状态, 试样的腐蚀条件发生了质变, 阻抗骤降。随后继续增加应力到 320 MPa, 阻抗虽仍有减小, 但幅度不大。

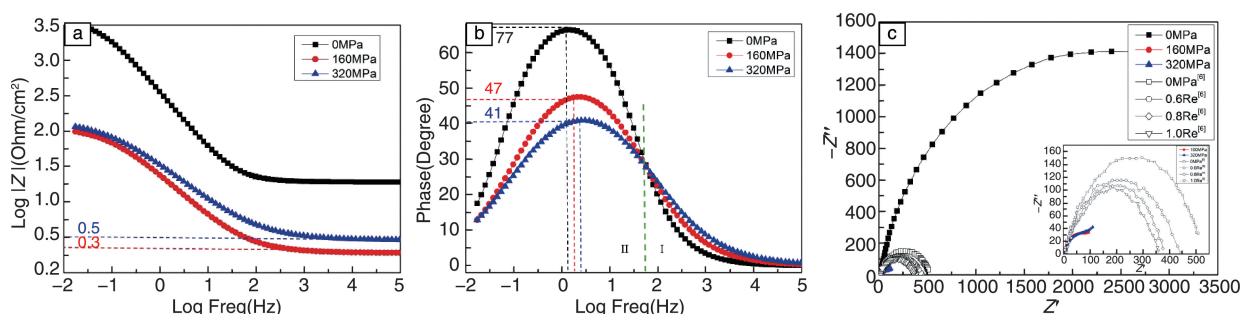


图 2 Q345B 在不同应力下电化学阻抗谱: (a) 阻抗谱, (b) 相位角, (c) 奈奎斯特图 (沉积水环境, Q345B 低碳钢; Re. [6] 实验条件: 醋酸环境, Q235B 低碳钢)

Fig. 2 EIS plots of Q345B steel under the different stress: (a) impedance plot, (b) phase angle plot, (c) Nyquist plot

表 2 电化学阻抗谱拟合数据

Table 2 Fitting results of EIS

Stress/MPa	$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_f/\text{F} \cdot \text{cm}^2$	n_1	$R_f/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_d/\text{F} \cdot \text{cm}^2$	n_2	$R_{ct}/\Omega \cdot \text{cm}^2$
0	19.49	0.0005133	0.8673	1742	0.0007655	0.559	3257
160	1.96	0.01494	0.3982	2.177	0.004139	0.7986	228.7
320	1.252	0.01538	0.5532	2.238	0.0009957	0.9509	135.2

图 3 为 $R(Q(R(QR)))$ 型等效电路图, 其中, R_s 为溶液电阻, Q_f 为腐蚀产物膜电容, R_f 为膜电阻, Q_d 为电层结构, R_{ct} 为溶液转移电阻。由于弥散效应的存在, 这里用常相位角元件 Q 来代替纯电容元件 C ^[11]。

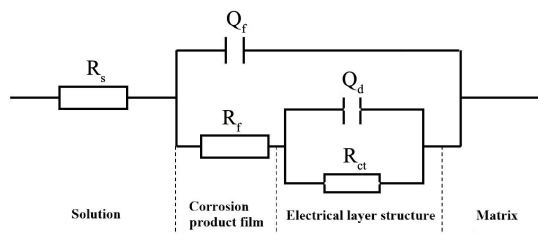


图 3 电化学阻抗谱等效电路图^[10, 11]

Fig. 3 Equivalent circuit of EIS^[10, 11]

根据图 2c, 结合曹怀祥等^[6]得出的结果可知, 在醋酸环境下, 样品的容抗弧曲率半径随着应力的增加而

减小, 但基本保持在同一数量级。而在本文的实验环境下, 无应力状态的容抗弧曲率半径比有应力状态的大几个数量级。由此可知在本文研究的溶液条件下, 应力对腐蚀速度的加快作用要远大于溶液介质的影响。但是当应力达到一定值时, 继续增加应力, 对腐蚀的影响降低。

3.2 腐蚀 24 d 后, 不同应力对 Q345B Mott-Schottky 曲线的影响

低碳钢在一定环境下会发生钝化^[12-15], 且其钝化膜的组成与其钝化时的电位有关^[16]。通常情况下, 我们选用 Mott-Schottky 曲线^[17-20]来研究金属钝化膜的性质。为了探究在 Q345B 低碳钢在腐蚀液中浸泡 24 d 后, 不同应力对其腐蚀产物膜的性质影响。本文对试样进行了 Mott-Schottky 曲线测定。测试结果如图 4 所示, 不附加应力, 电位在 $-0.75 \sim 1 \text{ V}$ 范围内时, Q345B 低碳钢腐蚀产物膜

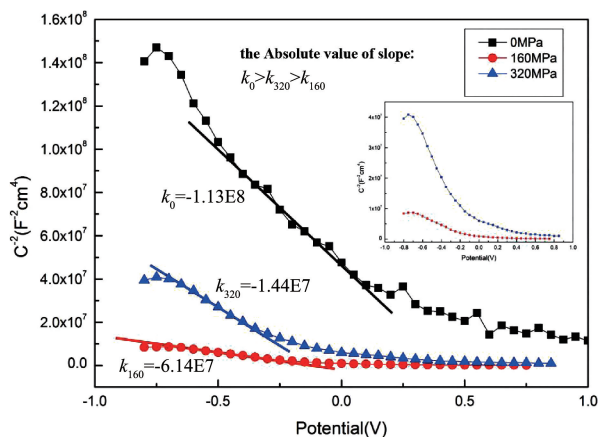


图 4 Q345B 在不同应力下的 Mott-Schottky 曲线

Fig. 4 Mott-Schottky curves of Q345B steel under different stress

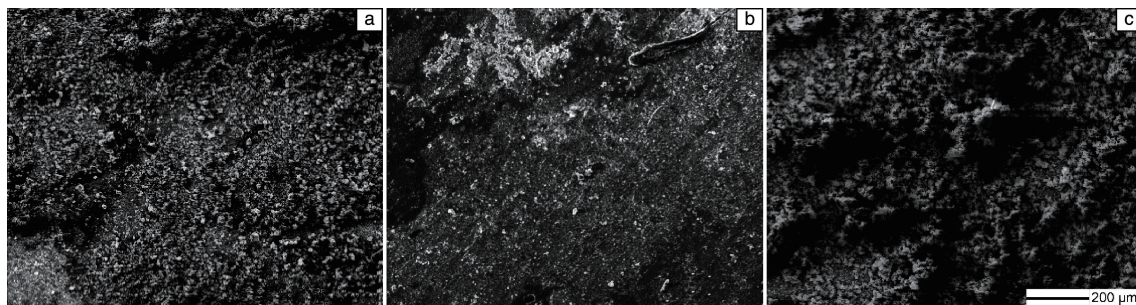


图 5 在不同应力下, Q345B 腐蚀产物的 SEM 照片: (a) 0 MPa, (b) 160 MPa, (c) 320 MPa

Fig. 5 SEM images of Q345B corrosion products under different stress: (a) 0 MPa, (b) 160 MPa, (c) 320 MPa

4 结 论

(1) Q345B 低碳钢在沉积水环境中浸泡 24 d 后, 其表面生成了一层膜, 该腐蚀产物膜呈疏松絮状。通过 Mott-Schottky 曲线分析了该腐蚀产物膜的特性: 在不附加应力时, 其斜率为负, 显示出 P 型半导体性质。随着应力的增加, Mott-Schottky 曲线斜率仍为负, 但斜率大小发生了明显的变化。说明施加应力前后, 膜的表面电荷发生了明显的变化。

(2) 应力对 Q345B 钢的腐蚀产生了复杂的影响。在腐蚀液相同的条件下, 试样从无应力到有应力状态, 试样的电化学阻抗谱发生了骤降, 无应力时试样的 Nyquist 图中容抗弧曲率半径比有应力状态的大一个数量级, 腐蚀产物也有明显的增加。这说明应力的存在, 显著加速了 Q345B 低碳钢的腐蚀速率。在 160 MPa 基础上继续施加应力至 320 MPa, 对 Q345B 的腐蚀有一定的加速作用, 但程度较小。此外结合电化学阻抗谱及 SEM 分析可得, 应力的存在一方面加速了材料的腐蚀; 另一方面, 加速了材料表面腐蚀产物膜的形成, 且应力越大, 腐蚀产物膜形成的越快。但是腐蚀产物膜的致密度随着应力的增大而降低, 对基体的保护作用也降低。

呈 Mott-Schottky 曲线关系, 其斜率为负, 显示出 P 型半导体性质。随着应力的增加, Mott-Schottky 曲线斜率仍为负, 但斜率大小发生了明显的变化。这说明施加应力前后, 膜的表面电荷密度发生了明显的变化。

3.3 在不同应力下, 腐蚀 24 d, 对 Q345B 腐蚀形貌的影响

如图 5 所示, Q345B 在高 Cl^- 、高 Ca^{2+} 环境下浸泡 24 d 后, 其表面均有絮状腐蚀产物生成。随着应力的增加, 一方面加速了材料表面腐蚀产物膜的形成, 应力越大, 腐蚀产物膜形成的越快, 对材料腐蚀起到了一定的抑制作用; 另一方面, 材料表面的腐蚀产物随着应力的增加变得更加疏松, 厚度也有一定的增加。这说明, 在一定程度上, 应力的存在加速了腐蚀产物膜的形成, 同时也加速了腐蚀的进行, 且应力越大, 腐蚀越严重。

参考文献 References

- [1] Zhou Yongzhang (周永璋), Lou Feifei (娄菲菲), Zhu Qiwu (朱启武), et al. *Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition)* (南京工业大学学报(自科版)) [J], 2013, 35(6): 56-59.
- [2] Zhou Yongzhang (周永璋), Han Dongliang (韩栋梁), Zeng Jianmin (曾建民), et al. *Corrosion Science and Protection Technology* (腐蚀科学与防护技术) [J], 2009, 21(3): 260-262.
- [3] Ma Li (马 丽), Zheng Yugui (郑玉贵). *Corrosion Science and Protection Technology* (腐蚀科学与防护技术) [J], 2008, 20(2): 79-85.
- [4] Wu Ling (毋 玲), Sun Qin (孙 秦), Guo Yingnan (郭英男). *Journal of Mechanical Strength* (机械强度) [J], 2004, 26(Z1): 49-51.
- [5] Wu Ling (毋 玲). *Thesis for Doctorate* (博士论文) [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2006.
- [6] Cao Huaixiang (曹怀祥), Zhang Hao (张 号). 应力对低碳钢 Q235B 腐蚀行为的影响研究[C]// *Advanced Technology of Pressure Vessels-Proceedings of the 8th National Conference on Pressure Vessels* 2013(压力容器先进技术-第八届全国压力容器学术会议论文集, 2013). An Hui: China Mechanical Engineering Society Pressure Vessel Branch, 2013: 244-249.
- [7] Zagórski A, Matysiak H, Tsyrluk O, et al. *Materials Science* [J],

- 2004, 40(3): 421-427.
- [8] Liu W M, Zhang H Q, Qu Z X, *et al.* *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2010, 14(6): 965-973.
- [9] Liu W M, Zhou Q J, Li L S, *et al.* *Journal of Alloys & Compounds* [J], 2014, 598(12): 198-204.
- [10] Zhang Di(张 弟), Liang Ping(梁 平), Zhang Yunxia(张云霞), *et al.* *Materials Protection*(材料保护)[J], 2017, 50(1): 86-90.
- [11] Cao Chunan(曹楚南), Zhang Jianqing(张鉴清). *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*(电化学阻抗谱导论)[M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [12] Wang Y, Zhao W, Ai H, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2011, 53(9): 2761-2766.
- [13] Liang P, Li X, Du C, *et al.* *Materials & Design*[J], 2009, 30(5): 1712-1717.
- [14] Huet B, L'Hostis V, Miserque F, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2005, 51(1): 172-180.
- [15] Saremi M, Mahallati E. *Cement & Concrete Research* [J], 2002, 32(12): 1915-1921.
- [16] Joiret S, Keddani M, Novoa X R, *et al.* *Cement & Concrete Composites* [J], 2002, 24(1): 7-15.
- [17] Zhang Yunlian(张云莲), Shi Meilun(史美伦), Chen Zhiyuan(陈志源). *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2006, 30(7): 7-10.
- [18] Zhang Rusheng(张汝生), Yang Lihong(杨立红), Zhang Zuguo(张祖国), *et al.* *Corrosion and Protection*(腐蚀与防护)[J], 2017, 38(2): 119-123.
- [19] Lv J, Luo H. *Applied Surface Science*[J], 2012, 263(24): 29-37.
- [20] Lv J, Luo H. *Applied Surface Science*[J], 2013, 280(8): 124-131.
- (编辑 吴 锐)