氯离子和直流电流密度对 X65 钢的腐蚀研究

李兆玲，杨任继，陈浩

（浙江金衢丽天然气有限公司，杭州 310016）

摘　要：目的 通过浸泡实验和腐蚀图像表征方法研究氯离子和直流杂散电流共同作用下X65钢的腐蚀特征。**方法** 通过浸泡实验，在不同氯离子浓度和直流电流密度的共同作用下，通过失重法计算 X65 钢的均匀腐蚀速率。通过三维显微镜对浸泡后的腐蚀形貌进行观察，确定其主要腐蚀形态和发展规律。**结果** 在不同的氯离子浓度下，X65 钢的均匀腐蚀速率基本不变，误差主要来自于腐蚀产物清洗不彻底和环氧树脂吸水的差异性。而腐蚀速率与直流电流密度成正比，氯离子主要作用是使试片形成不同的局部腐蚀特征，破坏了试片表面的均匀腐蚀，而加剧了局部腐蚀，但对整体的腐蚀速率基本没有影响。**结论** 引起管道腐蚀失重的主要因素为流出管道的直流电流密度，而与所处环境无关。低氯离子浓度是导致局部腐蚀的主要原因，随着氯离子浓度的增大，腐蚀逐渐向均匀腐蚀转变。直流电流密度造成的腐蚀以均匀腐蚀为主。

关键词：氯离子；直流杂散电流；X65 钢；腐蚀图像；点蚀；均匀腐蚀

中图分类号：TG172　**文献标识码：**A　**文章编号：**1001-3660(2017)08-0254-05

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.08.041

Corrosion of X65 Steel under Influence of Cl^- and Direct Current Density

LI Zhao-ling, YANG Ren-ji, CHEN Hao

(Zhejiang Jinquli Natural Gas Co., Ltd, Hangzhou 310016, China)

ABSTRACT: The work aims to study corrosion characteristics of X65 steel by immersion experiment and corrosion image representation under the combined action of Cl^- and DC stray density. Uniform corrosion rate of X65 steel was calculated in loss weight method and by immersion experiment under the influence of Cl^- and direct current density. Corrosion morphology after immersion was observed with three-dimensional microscope to verify main corrosion morphology and its law of development. Provided with different Cl^- concentration, the uniform corrosion rate of X65 steel almost remained unchanged and the error was mainly due to insufficient cleaning of corrosion products and water absorption difference of epoxy resin. Corrosion rate was proportional to direct current density, and main effect of Cl^- was to produce different local corrosion characteristics on the specimen, thus damaging uniform corrosion on specimen and intensifying local corrosion, but having no effect on overall corrosion rate. Direct current density outflowing from pipe, rather than the environment conditions, from pipe is the main cause of pipe corrosion weight loss. Low Cl^- concentration is the main cause of local corrosion of X65 steel. With the increase of Cl^- concentration, the corrosion form gradually turns into uniform corrosion. Corrosion caused by direct current density is mainly uniform corrosion.

KEY WORDS: Cl^-; direct stray current; X65 steel; corrosion image; pitting; uniform corrosion

收稿日期：2017-03-31；修订日期：2017-07-12

Received：2017-03-31；**Revised**：2017-07-12

作者简介：李兆玲（1989—），女，助理工程师，主要研究方向为油气储运工程。

Biography：LI Zhao-ling (1989—), Female, Assistant engineer, Research focus: oil and gas storage and transportation safety engineering.

随着经济的发展和基础设施的大力建设，在能源分布与需求差异日益明显的当下，埋地管道杂散电流干扰源越来越多。随着高压直流输电线、电气化铁路以及其他直流运输系统的建设，直流杂散电流对埋地管线钢的腐蚀也越来越严重。当杂散电流存在时，埋地管道和金属设施会加速腐蚀[1-2]。国内外许多研究者通过软件模拟或实验方法研究了交流干扰对金属腐蚀行为的影响。Sara Goidanich 等[3]发现当 AC 电流密度小于 30 A/m^2，随着 AC 电流密度的增加，腐蚀速率也增加。A. Q. Fu 和 Y. F. Cheng[4]发现 AC 杂散电流会引起金属自腐蚀电位的下降以及阳极极化曲线震荡。L. Y. Xu 等[5]发现随着 AC 电流密度的增加，腐蚀速率也增加，但是当 AC 电流密度达到 600~800 A/m^2 时，会在管道表面形成一层致密的腐蚀产物膜，使管道腐蚀速率降低。

根据相关研究表明，在同等条件下，交流杂散电流的腐蚀程度仅为直流杂散电流腐蚀程度的 5%左右。P. Nicholson[6]通过实际测试发现，HVDC 故障电流流入到埋地管道中，在流出管道前会沿着管道流动很长一段距离，会在管道中持续存在几分钟甚至几天的时间，因此，在管道流出的位置会造成严重的腐蚀。

直流杂散电流对埋地管道的干扰方式为阳极干扰和阴极干扰两种[7]。在杂散电流流入管道处形成阴极干扰区，管地电位负向偏移，容易引起管道防腐层剥离。在杂散电流流出管道处形成阳极干扰区，管地电位正向偏移，造成腐蚀，根据法拉第定律，1 A 的阳极电流将导致 9.1 kg/a 的金属损失，即若阳极电流密度为 1 A/m^2 时，裸钢管的平均减薄量为 1.17 mm/a。而氯离子是造成管道局部腐蚀的主要阴离子之一，无论是对防腐层，还是管道本体，都会造成一定的破坏。目前对直流杂散电流的研究集中在其对埋地管道、牺牲阳极等的电位分布上[8-10]，而对氯离子的研究集中在对钢材、混凝土的孔蚀电位[11-12]，而对于两者对钢材表面微观形态的研究却少有研究。因此，本文对不同阳极干扰程度和不同氯离子浓度下的 X65 钢的腐蚀表面特征，尤其是最大坑深进行了探讨，为后续研究提供一定的借鉴意义。

1　实验

直流电流流出管道时对管道造成腐蚀，因此本文采用 X65 钢试片作为直流电源的正极，在不同直流电流密度和不同氯离子浓度下进行交叉浸泡实验。如图 1 所示，实验中直流电源的电极材料为石墨（石墨长度和宽度至少为试片长度和宽度的 2 倍），两电极相距 150 mm，对称布置，试片正对石墨电极正极。浸泡实验系统形成电源正极—试片—溶液—电源负极的回路。直流电流密度为 30、70、100、150 A/m^2，氯离子浓度为 0.1、0.3、0.5 mol/L。

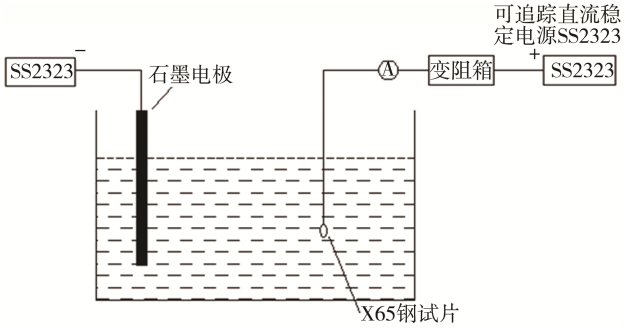


图 1　实验原理图
Fig.1 Schematic diagram of experiment

考虑到腐蚀的剧烈程度，浸泡时间为 2 h。浸泡前保证试片表面光亮，无划痕，浸泡实验前后采用电子天平记录试片质量[13]，每组实验重复 2 次。实验结果若出现较大偏差，则进行第 3 次浸泡实验，并在实验中考虑环氧树脂的吸水性。

实验所用的 X65 钢试片采用同一批次试片，化学成分如表 1 所示，尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm，以保证整个试片表面可以完整地处于 Zeiss 共聚焦测量显微镜及体式显微镜的视野范围内。试片的处理过程为：在试片背面焊接一根铜导线，除工作表面外，其余各面用环氧树脂封装，工作电极的面积为 10 cm^2。在进行电化学实验之前，对试片表面进行处理：首先，用 800$^{\#}$—1200$^{\#}$防水砂纸逐级打磨至镜面；其次，用丙酮和去离子水清洗试片表面；最后，将试片放入真空干燥容器中干燥。浸泡实验结束后，用除锈剂（通过浓硫酸、六次甲基四胺和蒸馏水配制）完全清除试片的表面腐蚀产物，烘干后称量，并观察腐蚀形貌。土壤模拟溶液中包含氯离子、硫酸根离子和碳酸氢根离子，均采用去离子水和分析纯钠盐配制，硫酸根和碳酸氢根的浓度均为 0.1 mol/L。

表 1　X65 钢的化学成分
Tab.1 Chemical components of X65

wt%

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu
0.03	0.17	1.51	0.024	0.005	0.17	0.04
Mo	N	Nb	Al	Ti	Fe	Mo
0.16	0.006	0.06	0.02	0.01	97.795	0.16

2　结果与讨论

2.1　浸泡实验结果

将浸泡实验结束后的试片清除腐蚀产物后称量，计算 2 次实验的平均腐蚀速率和标准差。图 2 为不同氯离子浓度和直流电流密度下，X65 钢试片的腐蚀速率变化曲线。可知在不同氯离子浓度下，腐蚀速率

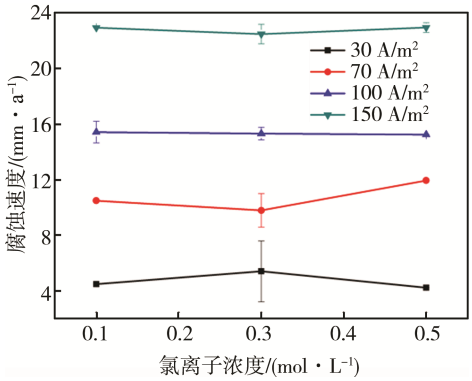


图 2　不同氯离子浓度和直流电流密度下的 X65 钢的腐蚀速率

Fig.2 Corrosion rate of X65 steel in different Cl^- concentration and direct current density

的变化很小，可以忽略不计，而所产生的误差可能是因为腐蚀产物处理不彻底、环氧树脂吸水性引起的。而对于不同直流杂散电流密度对腐蚀速率的影响来说，在相同的氯离子浓度下，直流电流密度越大，腐蚀速率就越大。这是因为 X65 钢试片作为浸泡实验的阳极，它的腐蚀速率主要与电子的运动速度有关，而氯离子的主要作用是使试片形成不同的局部腐蚀特征，从某些方面上来说，破坏了试片表面的均匀腐蚀而加剧了局部腐蚀，但对整体的腐蚀速率基本没有影响。

因此根据上述特点，本文对同一电流密度、不同氯离子浓度下的腐蚀速率取平均值，并计算了其标准差。图 3 为不同直流电流密度下，X65 钢试片的腐蚀速率变化曲线，可以看出，腐蚀速率与直流电流密度呈现很好的线性关系，根据不同氯离子浓度下腐蚀速率的标准差，可以认为腐蚀速率不受氯离子浓度的影响。从本质上来说，腐蚀试片作为阳极的浸泡实验相当于电解实验，遵循法拉第定律，它

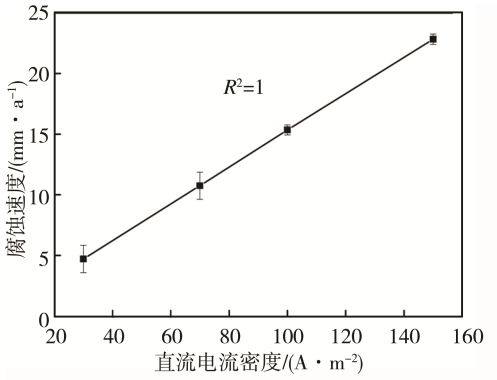


图 3　不同直流电流密度下的 X65 钢的腐蚀速率

Fig.3 Corrosion rate of X65 steel in different direct current density

的腐蚀速率与单位时间内通过的电量即离子迁移速度成正比，因此可以进一步推断，在直流杂散电流干扰中，埋地管道阳极区的腐蚀量只与流出直流杂散电流有关，而与管道所处的环境（包括离子浓度、土壤电阻率等）无关。

2.2　三维图像处理结果

通过 Zeiss 共聚焦测量显微镜及体式显微镜对腐蚀后的试片形貌进行分析，得到了不同情况下的试片的最大坑深。图 4 和图 5 分别为不同氯离子浓度和直流电流密度下，X65 钢试片的最大坑深变化曲线和腐蚀图像。从图 4 可以看出，当直流电流密度较小（30、70 A/m^2）时，X65 钢的最大腐蚀坑深随着氯离子浓度的增大略有上升，而当直流电流密度较大（100、150 A/m^2）时，X65 钢的最大腐蚀坑深却随着氯离子浓度的增大而减小。在低氯离子浓度（0.1 mol/L）下，X65 钢的最大腐蚀坑深随着直流电流密度的增大而增大。

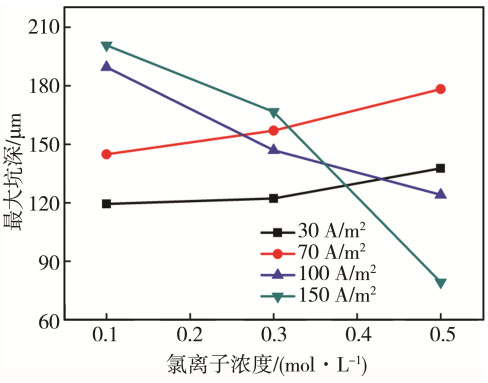
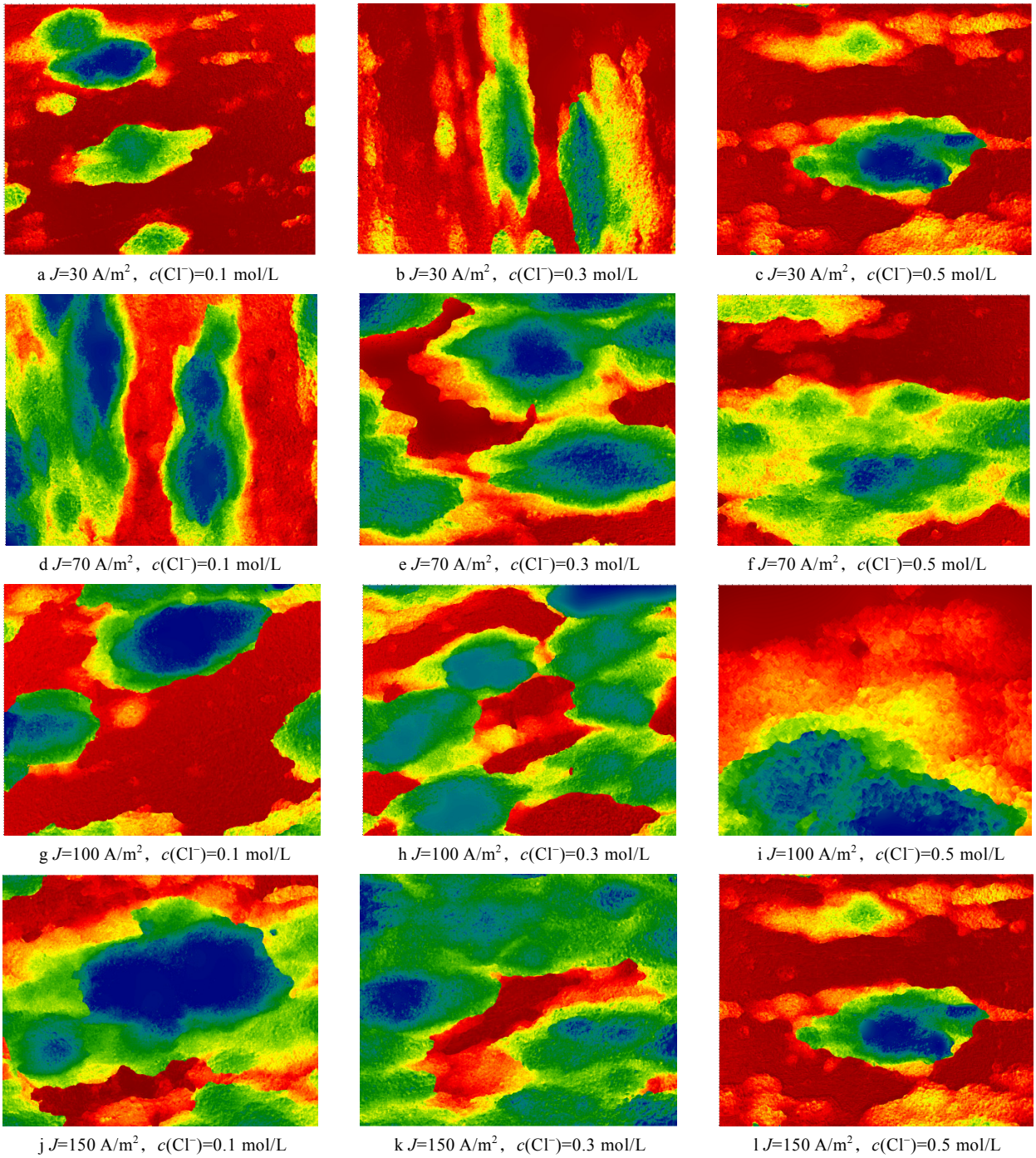


图 4　不同氯离子浓度和直流电流密度下的 X65 钢的最大坑深

Fig.4 Maximal pit deepth of X65 steel in different Cl^- concentration and direct current density

在图 5 中，从直流电流密度的角度上来看，直流电流密度的增大使均匀腐蚀速率增大，整个试片的腐蚀形貌以均匀腐蚀为主，局部腐蚀特征不明显；从氯离子浓度的角度上来看，氯离子浓度的增大，会导致腐蚀坑点数量增多和腐蚀坑深增大，这不可避免地会导致腐蚀坑点之间的融合，形成一个面积更大的腐蚀坑点，并逐渐向均匀腐蚀转变[14-15]。从以上分析可以看出，低氯离子浓度是导致局部腐蚀的主要原因，随着氯离子浓度的增大，腐蚀逐渐向均匀腐蚀转变，而直流电流密度造成的腐蚀以均匀腐蚀为主。



a J=30 A/m^2，c(Cl^-)=0.1 mol/L　b J=30 A/m^2，c(Cl^-)=0.3 mol/L　c J=30 A/m^2，c(Cl^-)=0.5 mol/L

d J=70 A/m^2，c(Cl^-)=0.1 mol/L　e J=70 A/m^2，c(Cl^-)=0.3 mol/L　f J=70 A/m^2，c(Cl^-)=0.5 mol/L

g J=100 A/m^2，c(Cl^-)=0.1 mol/L　h J=100 A/m^2，c(Cl^-)=0.3 mol/L　i J=100 A/m^2，c(Cl^-)=0.5 mol/L

j J=150 A/m^2，c(Cl^-)=0.1 mol/L　k J=150 A/m^2，c(Cl^-)=0.3 mol/L　l J=150 A/m^2，c(Cl^-)=0.5 mol/L

图 5　不同氯离子浓度和直流电流密度下的 X65 钢的腐蚀图像

Fig.5 Corrosion images of X65 steel in different Cl^- concentration and direct current density

3　结论

1）实验结果表明，腐蚀试片的质量损失与流出试片的电流密度大小成正比，而与氯离子浓度无关。因此可以进一步推论，现场埋地管道的质量损失与流出管道的电流密度成正比，而与所处的土壤环境（包括离子浓度、土壤电阻率等）无关。

2）低氯离子浓度是导致局部腐蚀的主要原因，随着氯离子浓度的增大，腐蚀逐渐向均匀腐蚀转变，而直流电流密度造成的腐蚀以均匀腐蚀为主。

参考文献：

[1] WENDT J L, CHIN D T. The AC Corrosion of Stainless Steel-Ⅱ. The Breakdown of Passivity of SS304 in Neutral Aqueous Solutions[J]. Corrosion Science, 1985, 25(10): 889-900.

[2] LALVANI S B, LIN X. A Revised Model for Predicting Corrosion of Materials Induced by Alternating Voltages [J]. Corrosion Science, 1996, 38(10): 1709-1719.

[3] GOIDANICH S, LAZZARI L, ORMELLESE M. AC

Corrosion. Part 2 Parameters Influencing Corrosion Rate [J]. Corrosion Science, 2010, 52: 916-922.

[4] FU A Q, CHENG Y F. Effects of Alternating Current on Corrosion of a Coated Pipeline Steel in a Chlride-containing Carbonate Bicarbonate Solution[J]. Corrosion Science, 2010, 52: 612-619.

[5] XU L Y , SU X, YIN Z X, et al. Development of a Real-time AC/DC Data Acquisition Technique for Studies of AC Corrosion of Pipelines[J]. Corrosion Science, 2012, 61: 215-223.

[6] NICHOLSON P. High Voltage Direct Current Interference with Underground or Underwater Pipelines[C]// NACE Corrosion 2010 Conference & Expo. Houston: NACE International, Publications Division, 2010: 1-13.

[7] GONG Yu, XUE Chun-lin, YUAN Zhi-lei, et al. Advanced Analysis of HVDC Electrodes Interference on Neighboring Pipelines[J]. Journal of Power and Energy Engineering, 2015(3): 332-341.

[8] 何衍河, 肖磊石. 高压直流输电系统接地极对油气管道影响分析[J]. 贵州电力技术, 2016, 19(8): 42-46.
HE Yan-he, XIAO Lei-shi. The Influence on Oil and Gas Pipe of HVDC Transmission System[J]. Guizhou Electric Power Technology, 2016, 19(8): 42-46.

[9] 孟庆思, 杜艳霞, 董亮, 等. 埋地管道地铁杂散电流干扰的测试技术[J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(5): 355-359.
MENG Qing-si, DU Yan-xia, DONG Liang, et al. A Detecting Technique of Metro Stray Current Inference of Buried Pipelines[J]. Corrosion & Protection, 2016, 37(5): 355-359.

[10] 彭泽标. 杂散电流对埋地钢质燃气管道阴极保护电位的影响研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
PENG Ze-biao. Research on Stray Current Effect of Cathodic Protection Potential Buried Steel Gas Pipelines[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.

[11] 黄毓晖. 304 不锈钢氯离子腐蚀的力-化学行为研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
HUANG Yu-hui. Mechano-chemical Effect in Chloride Corrosion of 304 Stainless Steel[D]. Shanghai: East China University of Technology, 2011.

[12] 魏欣. 钝态金属在氯离子环境中的局部腐蚀行为[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
WEI Xin. Localized Corrosion Behaviors of Passive Metals in Chlori Environment[J]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.

[13] 徐秀清, 魏丹, 俞莹滢, 等. Cl^-浓度对含盐污水中 $10^{\#}$ 碳钢腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 59-61.
XU Xiu-qing, WEI Dan, YU Ying-ying, et al. Influence of Cl^- Concentration on the Corrosion Behavior of $10^{\#}$ Carbon Steel in Saline Wastewater[J]. Surface Technology, 2014, 42(4): 59-61.

[14] YANG Chao, CUI Gan, LI Zi-li, et al. Study the Influence of DC Stray Current on the Corrosion of X65 Steel Using Electrochemical Method[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2015, 10: 10223-10231.

[15] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 174-217.
CAO Chu-nan. Corrosion Electrochemical Principle[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 174-217.