

交流电对 X80 钢腐蚀行为影响研究

吴广春¹, 李德明², 张梦梦¹

(1.安科工程技术研究院(北京)有限公司, 北京 102200; 2.上海天然气管网有限公司, 上海 200123)

摘要: **目的** 明确交流电对 X80 钢的腐蚀电化学动力学参数、腐蚀发展历程和腐蚀速率的影响规律。**方法** 利用交流电流密度作用下 X80 钢试样的动电位极化测试, 分析交流电对 X80 钢腐蚀电化学动力学参数的影响。搭建室内腐蚀质量损失模拟试验, 并对试验过程中试样的阴极保护和交流干扰参数进行监测, 分析交流电对 X80 钢试样腐蚀速率、扩散电阻和直流电流密度的影响规律。利用拉曼光谱测试和微观形貌相结合的方法, 对交流电作用下 X80 钢试样的腐蚀形貌和腐蚀产物成分变化过程进行分析。**结果** 交流电使 X80 钢的自腐蚀电位负向偏移, 交流电流密度小于 100 A/m^2 时, 负移幅度随交流电流密度的增加而明显增大; 交流电流密度大于 100 A/m^2 时, 腐蚀电位则整体接近。自腐蚀电流密度呈现同样的规律, 阴极和阳极塔菲尔斜率无明显变化。试样极化电位从 -0.428 V (vs. SCE) 负移至 -0.928 V 时, 面积为 6.5 、 1.0 cm^2 试样的扩散电阻分别从约 0.063 、 $0.048 \Omega \cdot \text{m}^2$ 减小至 0.051 、 $0.036 \Omega \cdot \text{m}^2$ 。交流电流密度从 0 增大到 300 A/m^2 , 极化电位 -0.428 、 -0.878 、 -0.928 V 对应的直流电流密度平均值的变化系数分别为 0.83 、 1.72 、 2.30 。交流电加速了 X80 的腐蚀, 交流电流密度从 0 A/m^2 增大到 300 A/m^2 时, 腐蚀速率增幅呈现先显著后平缓的规律, 腐蚀形貌由均匀腐蚀→点蚀→局部腐蚀转变, 交流电流密度达到 200 、 300 A/m^2 时, 试样的腐蚀产物中出现了 $\gamma\text{-FeOOH}$ 。**结论** 交流电促进了 X80 钢的阴阳极反应过程, 且对阳极反应过程的影响大于对阴极, X80 钢自腐蚀电位出现负向偏移, 自腐蚀电流密度增大。交流电加速了离子传质过程, 表现为阴极极化下试样扩散电阻变小, 同时增大了阴极保护所需的电流密度。交流电改变了 X80 钢的腐蚀形貌, 随着交流电流密度的增大, 腐蚀形貌由均匀腐蚀→点蚀→局部腐蚀转变。高的交流电流密度下, 腐蚀产物中出现的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 为强氧化剂, 进一步加速了腐蚀。

关键词: X80 钢; 交流电流密度; 腐蚀行为; 阴极保护

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)06-0307-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.06.029

Alternating Current on Corrosion Behavior of X80 Steel

WU Guang-chun¹, LI De-ming², ZHANG Meng-meng¹

(1. Safetech Research Institute, Beijing 102200, China; 2. Shanghai Natural Gas Pipeline Network Co., Ltd., Shanghai 200123, China)

ABSTRACT: This paper aims to clarify the influence of alternating current on the electrochemical kinetic parameters of corrosion process, corrosion development and corrosion rate of X80 steel. The influence of AC on the electrochemical kinetic parameters of X80 steel corrosion was analyzed by using the dynamic potential polarization test of X80 steel specimens under

收稿日期: 2021-07-04; 修订日期: 2021-09-17

Received: 2021-07-04; Revised: 2021-09-17

作者简介: 吴广春 (1986—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为油气管道腐蚀与防护。

Biography: WU Guang-chun (1986-), Male, Master, Engineer, Research focus: oil & gas pipeline corrosion and protection.

引文格式: 吴广春, 李德明, 张梦梦. 交流电对 X80 钢腐蚀行为影响研究[J]. 表面技术, 2022, 51(6): 307-316.

WU Guang-chun, LI De-ming, ZHANG Meng-meng. Alternating Current on Corrosion Behavior of X80 Steel[J]. Surface Technology, 2022, 51(6): 307-316.

the action of AC current density; The indoor corrosion weightlessness simulation test was built and the cathodic protection and AC interference parameters of the specimens were monitored during the test to analyze the influence of AC on the corrosion rate, diffusion resistance and DC current density of X80 steel specimens; The corrosion morphology and the change process of corrosion product composition of X80 steel specimens under the action of AC were analyzed by using the combination of Raman spectroscopy test and microscopic morphology. The results show that the A.C. negatives the free-corrosion potential of X80, when the AC current density is less than 100 A/m^2 , the negative shift amplitude increases significantly with the increasement of the AC current density, and when the AC current density is greater than 100 A/m^2 , the corrosion potential is close to each other. The free-corrosion current density shows the same rule as the free-corrosion potential, and no significant change in the slope of the cathode and anode Tafel. When the polarization potential of the X80 steel sample is negatively shifted from -0.428 V (vs. SCE) to -0.928 V , the diffusion resistance of the sample with the surface area of 6.5 cm^2 and 1.0 cm^2 decreases from $0.063, 0.048 \Omega \cdot \text{m}^2$ to $0.051, 0.036 \Omega \cdot \text{m}^2$. When the alternating current density increases from 0 to 300 A/m^2 , the average DC current density corresponding to the polarization potentials of $-0.428, -0.878$ and -0.928 V increased 0.83, 1.72 and 2.30 times, respectively. The alternating current accelerated the corrosion of X80. When the alternating current density increased from 0 A/m^2 to 300 A/m^2 , the corrosion rate increased significantly and then slowly. The corrosion morphology shows that as the AC current density increased, the corrosion morphology changes from uniform corrosion to pitting corrosion and finally to local corrosion. When the AC current density reaches 200 and 300 A/m^2 , $\gamma\text{-FeOOH}$ appears in the corrosion products of the specimens. These results show that AC promoted the cathode and anode reaction process of X80 steel, and had a greater impact on the anode reaction process. The AC result in a negative shift to X80 free-corrosion potential and increased the free-corrosion current density. The AC accelerated the mass transfer process of ions, which is manifested by the decrease of the diffusion resistance under cathodic polarization. Also, the AC changed the development morphology of corrosion, with the corrosion morphology changed from uniform corrosion to pitting corrosion and finally localized corrosion. At high AC current density, a strong oxidant $\gamma\text{-FeOOH}$ appears in the corrosion products, which accelerates the corrosion further.

KEY WORDS: X80 steel; AC current density; corrosion behavior; CP

交流腐蚀是目前埋地钢质管道阴极保护领域研究的热点, 国内外学者对其腐蚀机理、腐蚀形貌特征、电化学特性和防护控制技术等方面开展了一些工作^[1-6]。交流电会明显加速埋地金属管道的腐蚀。Wakelin 等^[7]的研究结果表明, 当交流电流密度从 75 A/m^2 增加到 200 A/m^2 时, 腐蚀速率相应地从 0.4 mm/a 增大到 1.4 mm/a 。Nielsen 等^[8]通过腐蚀检查片和探头对交流电的腐蚀加速作用进行了现场测试, 测试结果表明, 交流电作用下的腐蚀速率峰值可达 10 mm/a 。Goidanich 等^[9]、李自力等^[10]和翁永基等^[11]的研究成果同样证实了交流电的腐蚀加速作用。交流电的存在也会影响金属的腐蚀形貌和特征。Li 等^[12]指出, 交流电会导致埋地金属的腐蚀形貌从点蚀向沟槽状腐蚀转变。Guo 等^[13]和朱敏等^[14]也得到了类似的结论, 交流电流密度较低时, 埋地金属管道的腐蚀以均匀腐蚀为主, 当交流电流密度持续增大时, 开始出现点蚀。电化学特性方面, Goidanich 等^[15]对碳钢、镀锌钢、铜和锌在不同工况下的电极过程动力学特征参数进行了实验室内测试, 测试结果表明, 交流电对以上 4 种金属材料的动力学特征参数 (如塔菲尔斜率、交换电流密度、自腐蚀电位和平衡电位等) 有明显的影响, 还会降低电极的交换电流密度和过电势。Wu 等^[16]测试了不同大小交流电流密度工况下, X70 钢在模拟海

水溶液中的极化曲线, 测试结果表明, 交流电增大了 X70 钢的阴极和阳极电流密度, 且幅度随交流电流密度的增加呈现递增的趋势, 促进了阴极和阳极反应过程。交流腐蚀机理方面, 近些年来, 几种不同的机理模型相继被提出, 如法拉第整流模型^[17]、非线性模型^[18]、碱化机理模型^[19]、自催化模型^[20]和振荡模型^[21]等。此外, 在交流干扰的防护控制领域, 学者们也开展了大量的研究工作。1979 年, Taflove 等^[22-23]首次将数值模拟计算方法引入到管道交流干扰缓解设计中, 为交流干扰防护控制技术的发展作出了积极的贡献。刘国^[24]在其发表的论文中, 对交流干扰缓解中常用的固态去耦合器在应用中的误区进行了阐述和解读。尽管国内外围绕交流腐蚀开展了一些工作, 但由于其影响因素众多, 腐蚀过程较为复杂, 特别是交流干扰与阴极保护共同作用的情况下使其腐蚀过程变得更加复杂。目前对于交流腐蚀的研究尚处于探讨阶段, 如上文提及的 5 种交流腐蚀机理模型对交流腐蚀现象的解释各有局限性, 未能达成一致。虽然交流电会促进管道的腐蚀已成共识, 但交流腐蚀的评价指标也未统一, 使得对交流腐蚀进行准确预测及合理评价变得较困难。此外, 关于交流干扰的缓解研究目前主要集中在静态 (高压交流输电线路) 干扰, 对于瞬态 (电力系统故障、雷击) 和动态 (高速铁路) 干扰的缓解亟

待进一步的研究。因此, 对交流腐蚀问题开展进一步的基础研究具有重要的现实意义和理论价值。

自 2005 年西气东输一线冀宁联络线使用 X80 管线钢以来, X80 管线钢已在中国多根天然气干线上得到了使用。目前, 全球在役 X80 管线钢管道里程达 3×10^4 km, 其中中国约 13 276 km, 中国 X80 钢管道的总里程已位居世界第一^[25]。目前, 关于埋地管道交流腐蚀研究多基于传统管线钢开展, 而针对使用最广泛的高强度管线钢 X80 的研究开展较少。因此, 本文采用电化学测试、腐蚀质量损失试验、拉曼光谱测试、微观形貌 (SEM 和光学显微镜) 相结合的方法, 对交流电作用下 X80 钢在近中性高碱性金属含量成分的土壤模拟溶液中的腐蚀行为进行了测试研究, 分析了交流电对 X80 钢电化学特性参数、扩散电阻、阴极保护参数、腐蚀形貌、腐蚀产物成分和腐蚀速率的影响, 综合分析、推断了交流电作用下 X80 钢的腐蚀反应过程, 为 X80 钢的安全运行提供相关参考依据。

1 试验

1.1 材料与介质

选取 X80 钢为试验材料, 其化学组成 (质量分数) 为: C 0.070%, Si 0.210%, Mn 1.610%, S 0.002%, P 0.008%, Mo 0.130%, Nb 0.041%, Ni 0.120%, Cu 0.140%, Ti 0.012%, Fe 余量。将其加工成 10 mm×10 mm×5 mm 方形试样和 $\phi 13.48$ mm×5 mm 的圆形试样, 采用水磨砂纸逐级从 600#打磨至 1000#, 选择试样一面进行刻号标记。经丙酮脱脂, 去离子水冲洗后, 用无水乙醇清洗脱水, 自然风干, 进行称量。于试样刻号标记一面使用导电胶连接导线, 经欧姆表测量, 保证电流连接良好, 使用石蜡对试样进行封装, 留出 100 mm² 和 650 mm² 的工作面积。封装过程中,

确保金属/石蜡界面没有凹槽和气泡, 经凝固后取出, 并用酒精擦洗, 去离子水冲洗, 冷风吹干后备用。

试验介质采用 1 200 mL 溶液+2 400 g 石英细沙配制而成, 溶液的成分和 pH 值见表 1, 采用去离子水和化学纯试剂配制, 试验环境为室温 (20 ℃)。

1.2 动电位极化测试

采用 PARSTAT2273 电化学工作站测试 X80 钢试样的极化曲线, 测试原理如图 1 所示。测试采用三电极体系, 工作电极为 X80 钢试样 (工作表面积为 100 mm²), 辅助电极为 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。通过 Model 61600 交流电源施加频率为 50 Hz, 交流电流密度分别为 0、30、100、200、300 A/m² 的正弦交流信号, 电源正极接 X80 试样, 负极接石墨电极。电容用以防止电化学工作站的直流信号对交流电源的影响, 电感用以防止交流信号对电化学工作的干扰, 滑动变阻器用以调整交流电源的输出。测试期间, 首先测试工作电极在不同交流电干扰下的自腐蚀电位, 测试时长为 1 200 s。动电位极化曲线测试的扫描速率为 0.5 mV/s, 扫描方向从负电位到正电位, 扫描范围为-1.178~0.478 V (vs. SCE)。

1.3 腐蚀质量损失测试

利用图 2 所示的试验电路对 X80 钢进行不同交流和直流作用工况下的腐蚀质量损失测试, 试验在恒电位模式下进行。选取的交流电流密度初步定为 0、30、100、200、300 A/m², 直流极化电位为-0.428、-0.878、-0.928 V, 测试时间为 6 d, 每组试验设置 6 个平行试样 (工作表面积为 100 mm² 和 650 mm² 的试样各 3 个), 参比电极放入鲁金毛细管中, 末端与试样表面的距离控制在 1~2 mm 以内。试验过程中, 同步监测试样交流干扰电压和直流电流密度的变化情况。试验结束后, 一部分试样用于腐蚀产物和腐蚀形

表 1 溶液离子成分和 pH
Tab.1 Ions' composition and pH of the solution

Ions' composition/(mg·g ⁻¹)									pH
Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ²⁻	NO ₃ ²⁻	
5.250	0.098	0.345	1.100	3.980	1.150	≤0.025	0.215	0.015	7.4

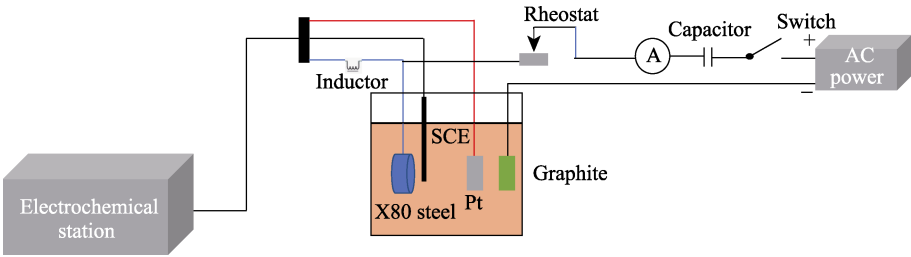


图 1 动电位极化测试
Fig.1 Schematic diagram of potential polarization test

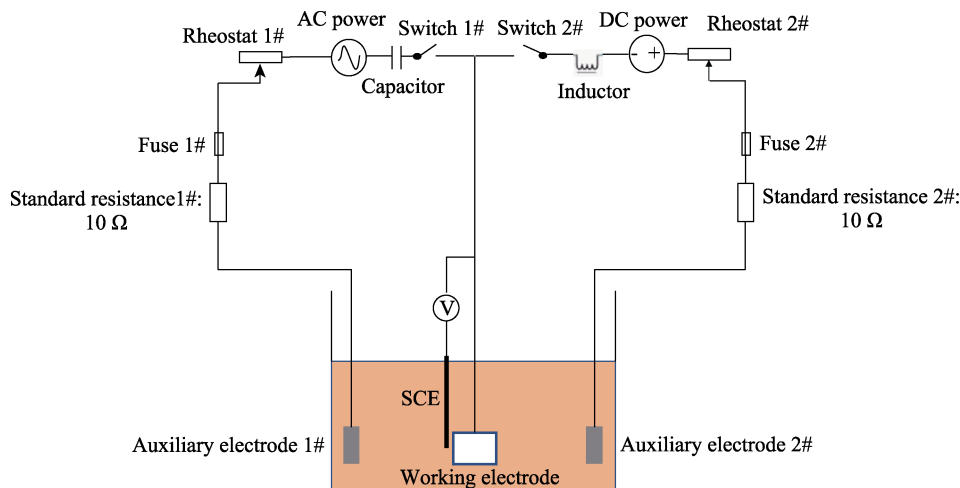


图2 腐蚀质量损失测试
Fig.2 Schematic diagram of corrosion weight loss test

貌的观察测试,剩下的试样按照 GB/T 16545 和 ASTM G4-01 要求开展质量损失检查片的清洗、称量和腐蚀速率计算工作。采用电子天平(精度为 0.01 mg)称量,利用式(1)计算腐蚀速率。

$$v_{\text{CR}} = \frac{3.65 \times 10^5 \times W}{At\rho} \quad (1)$$

式中: W 为试样质量损失, g; A 为试样面积, mm^2 ; t 为试验时间, d; ρ 为试样密度, g/cm^3 。

1.4 微观形貌观察和产物成分分析

腐蚀质量损失测试结束后,取出一部分试样,利用 Zeiss Stemi 508 体式显微镜和 Quanta 250 型扫描电镜对试样的腐蚀形貌进行观察,同时利用 EDS 对腐蚀产物的组成元素进行测试。采用 HORIBA Raman HR Evolution SO-TN04 激光拉曼光谱测试仪,测定试样表面腐蚀产物的成分,激光源发出的激励线波长为 532 nm,测量光谱范围设置为 $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率小于 0.65 cm^{-1} ,测试在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀电位和电化学动力学参数

不同交流电流密度下, X80 钢的极化曲线如图 3 所示。由图 3 可知,施加交流电后, X80 钢的极化性能发生了变化,表现为阴极混合控制步骤消失,阳极

电流密度增大。阴、阳极极化特性的变化均表征交流电对 X80 钢的极化性能存在去极化作用。不同交流电流密度下, X80 钢的极化曲线趋势一致,阴、阳极曲线均为活化控制。电流密度较大时,阴、阳极曲线极化度陡增,这主要是受参比-试样间 IR 降影响。X80 钢电动力学参数具体见表 2。在不同的交流电流密度下, X80 钢的阳极极化曲线未出现钝化趋势,阴极极化曲线未有明显的氧浓差极化现象,表明在不同的交流电流密度干扰下, X80 钢的腐蚀过程主要受活化控制,相对应的电动力学参数见表 2。由表 2 可知,交流电增大了 X80 钢的自腐蚀电流密

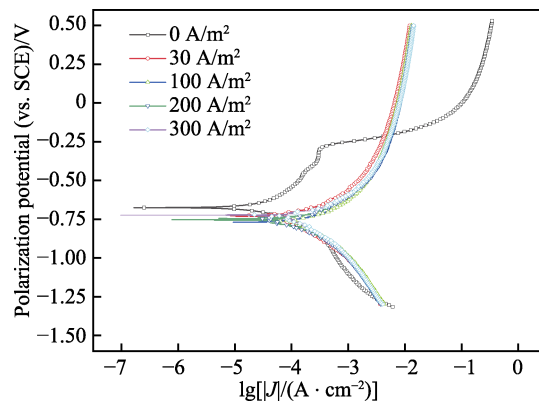


图3 不同交流电流密度下 X80 钢的极化曲线
Fig.3 Polarization curves of X80 steel under different AC current densities

表2 不同交流电流密度下 X80 钢试样电动力学参数
Tab.2 Electrochemical kinetic parameters of X80 under different A.C. current densities

AC current densities/($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)	β_a/mV	β_c/mV	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	$J_{\text{corr},a}/(\mu\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	$J_{\text{corr},c}/(\mu\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$
0	63.19	-167.69	-0.574	21.57	8.42	30.76
30	57.11	-206.53	-0.636	45.36	23.58	54.36
100	60.79	-181.38	-0.677	89.11	45.94	111.26
200	53.51	-197.87	-0.664	75.01	41.39	88.09

度 J_{corr} , 施加 100 A/m^2 交流电流密度, J_{corr} 约增大 4.13 倍, 进一步增大交流电流密度, 变化则不明显。交流电对阴极和阳极反应塔菲尔斜率影响不大, 无明显变化, 说明交流电没有影响到 X80 钢的腐蚀动力学机制。阳极和阴极电流密度均有一定程度的增加, 且阳极电流密度增加的幅度明显大于阴极, 说明交流电促进了阳极和阴极反应的过程, 且对阳极的影响要大于对阴极的影响。

不同交流电流密度下, X80 钢的自腐蚀电位随时间的变化如图 4 所示。由图 4 可知, 施加交流电后, 试样的初始腐蚀电位明显负移, 这主要受试样阴极和阳极塔菲尔斜率比值函数 ($r=\beta_a/\beta_c$) 的影响。当 $r<1$ 时, 发生负向偏移; 当 $r>1$ 时, 发生正向偏移^[26-27]。本文环境中, X80 钢的塔菲尔斜率比值 $r<1$, 因而发生负向偏移。交流电流密度介于 $0\sim 100 \text{ A/m}^2$ 时, 负移幅度随交流电流密度的增大而增加, 随着腐蚀时间的延长, 试样腐蚀电位未见明显正向偏移。电流密度为 $200\sim 300 \text{ A/m}^2$ 时, 腐蚀电位整体较为接近, 且随着腐蚀时间的延长, 其腐蚀电位出现正移。这主要是因为随着腐蚀的进行, 腐蚀产物层逐渐增厚, 阳离子迁移阻力增大, 更多的阳离子集聚在双电层内, 从而导致腐蚀电位正移^[28-30]。腐蚀时间大于 600 s 后, 试片腐蚀电位趋于稳定。腐蚀时间小于 600 s 时, 交流电流密度为 200 A/m^2 情况下, 试样自腐蚀电位的负向偏移量最大; 腐蚀时间大于 600 s 时, 交流电流密度为 100 A/m^2 情况下, 试样自腐蚀电位的负向偏移量最大。

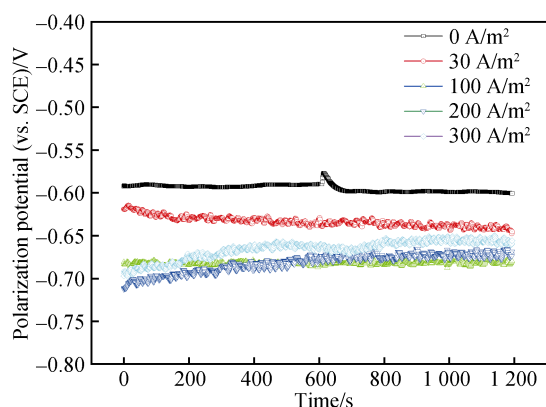


图 4 交流电流密度对 X80 钢腐蚀电位的影响
Fig.4 The influence of alternating current density on the corrosion potential of X80 steel

2.2 腐蚀形貌和腐蚀产物

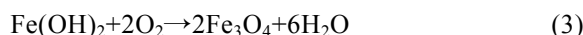
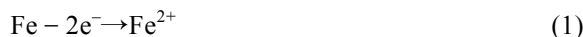
去除 X80 钢腐蚀产物后的表面形貌如图 5 所示。极化电位 -0.428 V 时, 无交流电情况下, 试样发生均匀腐蚀; 施加 30 A/m^2 交流电后, 表面开始出现少量点蚀坑; 施加 100 A/m^2 交流电后, 点蚀坑数量增多, 表面分布众多密集小腐蚀坑, 但整体还是呈现均匀腐蚀; 交流电流密度进一步增大到 200 A/m^2 后,

表面出现圆柱状和沟槽状的腐蚀坑, 表面凹凸不平, 呈现明显的局部腐蚀形貌; 增大到 300 A/m^2 后, 局部腐蚀坑的数量和尺寸进一步增大。由此可知, 点蚀出现的交流电流密度阈值为 30 A/m^2 。极化电位为 -0.878 、 -0.928 V 时, 阴极保护抑制了交流腐蚀, 但腐蚀形貌呈现与极化电位 -0.428 V 类似的规律, 存在均匀腐蚀向局部腐蚀转变的趋势。极化电位为 -0.428 、 -0.878 、 -0.928 V 情况下, 点蚀出现的交流电流密度阈值分别为 30 、 100 、 200 A/m^2 , 阴极保护提高了点蚀出现的交流电流密度阈值。

极化电位为 -0.928 V 时, 不同交流电流密度作用下腐蚀产物的形貌和 EDS 分析如图 6 所示。由图 6 可知, 随着交流电流密度的增大, 表面腐蚀产物逐渐增多、增厚, 腐蚀产物较为疏松。EDS 成分分析结果表明, 腐蚀产物由 Fe 和 O 组成, Mn 和 Si 来自于金属基体, K 和 Cl 来自于介质。

极化电位为 -0.928 V 时, 不同交流电流密度作用下腐蚀产物成分的拉曼光谱测试分析结果如图 7 所示。由图 7 可知, 在交流电流密度为 30 、 100 A/m^2 情况下, 腐蚀产物的成分为 Fe_3O_4 , 特征峰值位于 550 cm^{-1} 处; 交流电流密度为 200 A/m^2 时, 腐蚀产物成分及其特征峰值分别为 Fe_3O_4 (290 cm^{-1})、 $\alpha\text{-FeOOH}$ (397 、 650 cm^{-1}) 和 $\gamma\text{-FeOOH}$ (1307 cm^{-1}); 交流电流密度为 300 A/m^2 时, 腐蚀产物成分及其特征峰值分别为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (295 cm^{-1})、 $\alpha\text{-FeOOH}$ (397 、 650 cm^{-1}) 和 $\gamma\text{-FeOOH}$ (1307 cm^{-1})。高交流电流密度影响下, 腐蚀产物中出现 $\gamma\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ 自身就是一种强氧化剂, 即使外加的交流电干扰消除后, $\gamma\text{-FeOOH}$ 自身的氧化性也会加剧 X80 钢的腐蚀, 这与相关学者的研究结果相似^[31-32]。

结合以上内容, 推断交流电影响下 X80 钢的腐蚀反应过程如式 (1) — (7) 所示。 Fe^{2+} 与阴极反应生成的 OH^- 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 被氧化成 Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-FeOOH}$ 易脱水形成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。高的交流电流密度下, 部分 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 被进一步氧化成 $\gamma\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ 自身具备氧化性, 失去电子形成 Fe_3O_4 , 进一步促进交流腐蚀。



2.3 扩散电阻和直流电流

50 Hz 交流电作用下, 通过电极/介质界面阻抗的交流电压分量很小, 占 $0.4\%\sim 2.2\%$ ^[33], 因此电极体系内的扩散电阻 R_s 近似等于电极两端的交流电压与

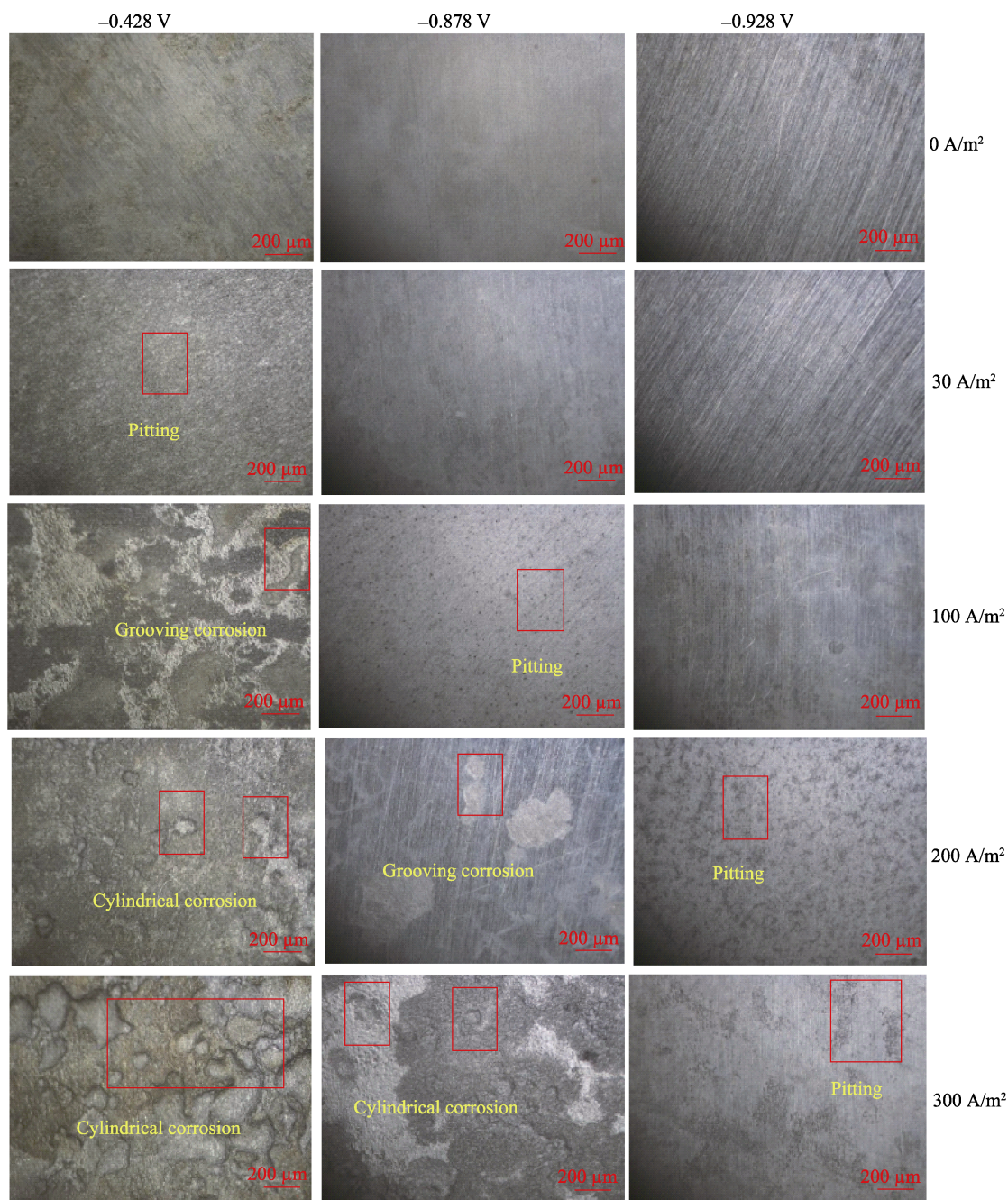


图 5 不同极化电位和交流电流密度情况下 X80 钢试样表面的腐蚀形貌
Fig.5 Surface corrosion morphology of X80 specimens under different polarization potentials and AC densities

交流电流的比值。不同极化电位和交流电流密度下的扩散电阻变化趋势如图 8 所示。由图 8 可知, 扩散电阻位于 $0.032 \sim 0.063 \Omega \cdot \text{m}^2$ 内, 随极化电位的负移呈现减小的趋势, 降低的比例系数约 $1/3$, 为高阴极保护电位下的交流腐蚀创造了条件。 6.5 cm^2 试样的极化电阻小于 1 cm^2 试样, 近似呈 $1.26 \sim 1.36$ 的线性反比例关系。测试结果与相关学者的研究成果相似^[34-35]。

交流电影响下不同极化电位所需直流电流密度的变化趋势如图 9 所示。无交流电时, 1.0 cm^2 试样极化电位为 -0.428 、 -0.878 、 -0.928 V 时所需的直流电流

密度平均值分别为 -2.02 、 0.65 、 0.79 A/m^2 ; 存在交流电影响时, -0.428 V 对应的直流电流密度逐渐减小, -0.878 、 -0.928 V 对应的直流电流密度逐渐增大。交流电流密度从 0 增大到 300 A/m^2 , 以上 3 种极化电位对应的直流电流密度平均值变化的幅度系数分别为 0.83 、 1.72 、 2.30 , 变化幅度系数随极化电位负移而呈现增大的趋势。 6.5 cm^2 试样的直流电流密度和变化规律与 1.0 cm^2 试样接近。这与交流电腐蚀下, X80 钢腐蚀速率增加, 界面腐蚀产物层增厚, 阳离子集聚在双电层内, 从而导致腐蚀电位正向偏移的规律是一致的。

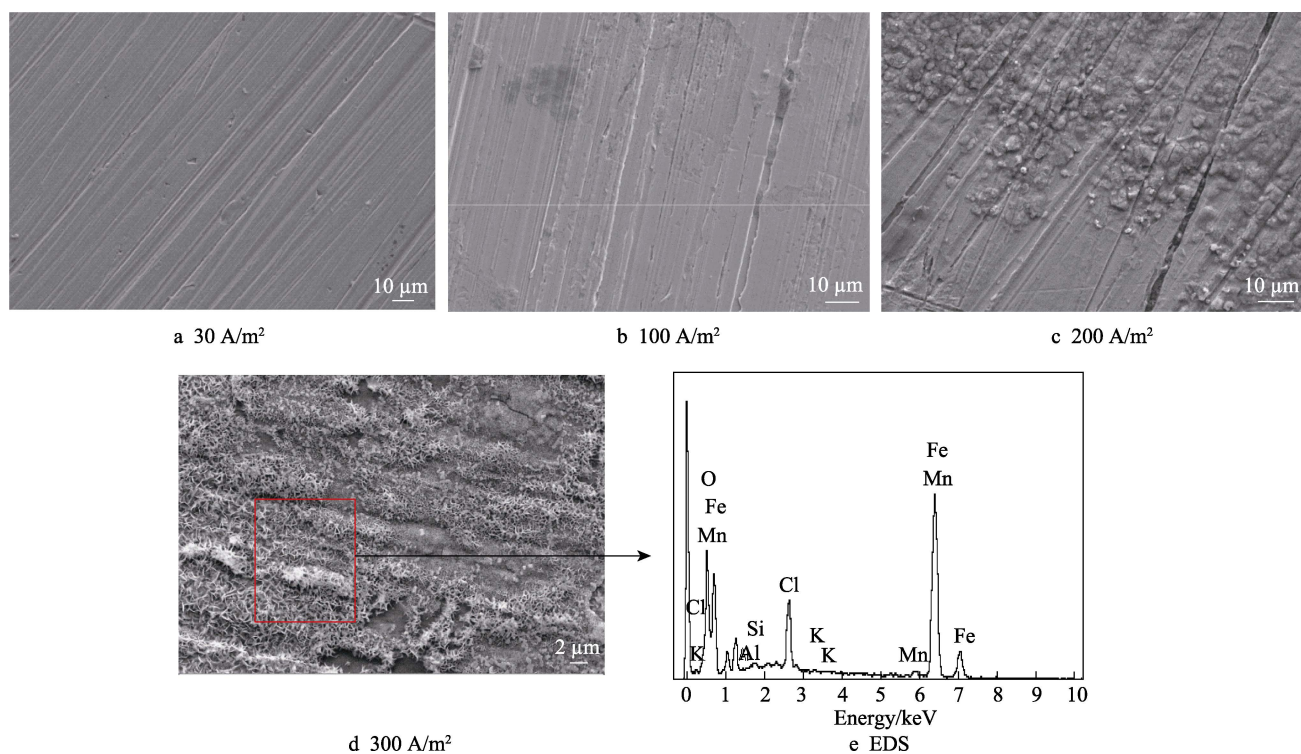


图 6 极化电位-0.928 V 和不同交流电流密度情况下 X80 钢腐蚀产物形貌和 EDS 分析
Fig.6 Corrosion product morphology and EDS analysis of X80 steel at -0.928 V with different AC current density

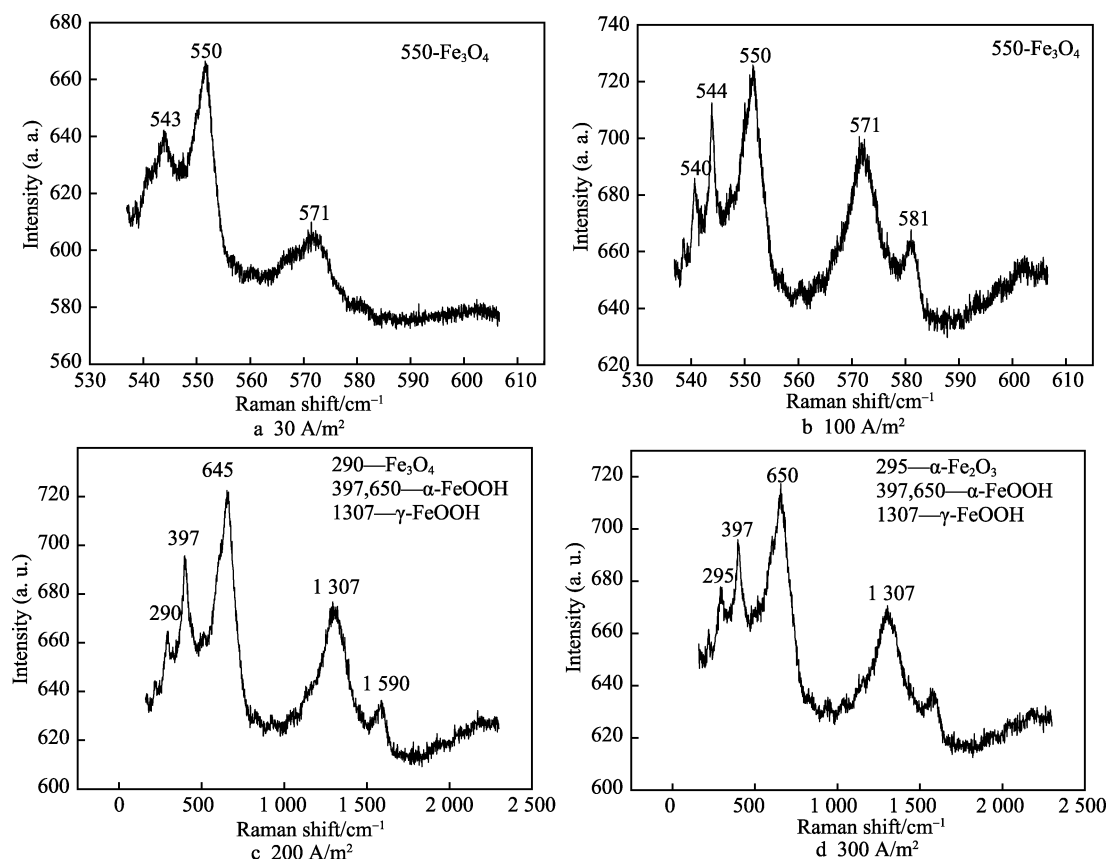


图 7 极化电位为-0.928 V 时不同交流电流密度情况下 X80 钢腐蚀产物成分拉曼光谱分析
Fig.7 Raman spectrum analysis of corrosion product composition of X80 at -0.928 V with different AC current density

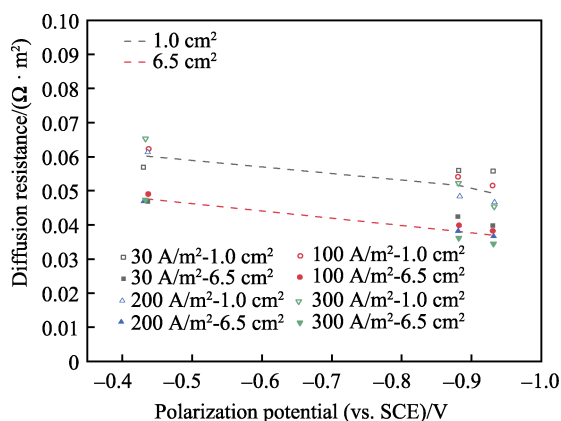


图8 扩散电阻随极化电位和交流电流密度的变化趋势

Fig.8 The trend of diffusion resistance with polarization potential and AC current density

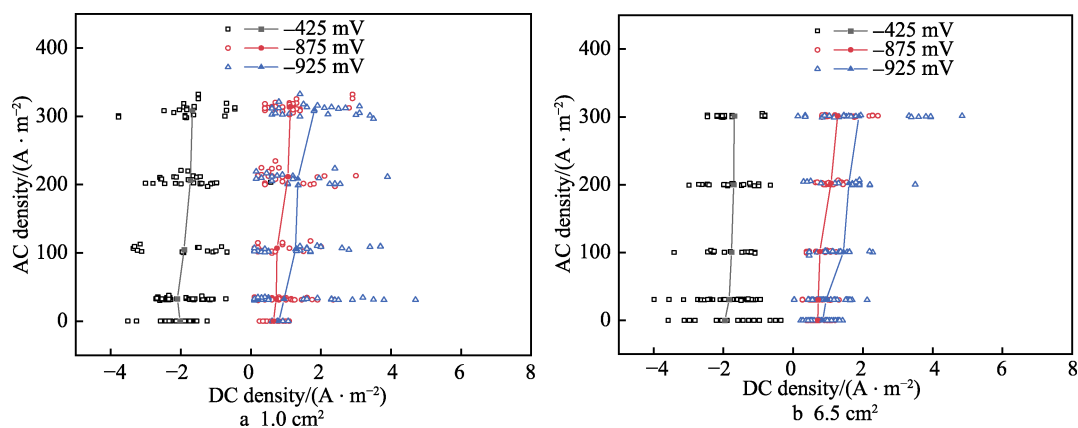


图9 交流电对直流电流密度的影响趋势

Fig.9 The influence trend of alternating current on the direct current density

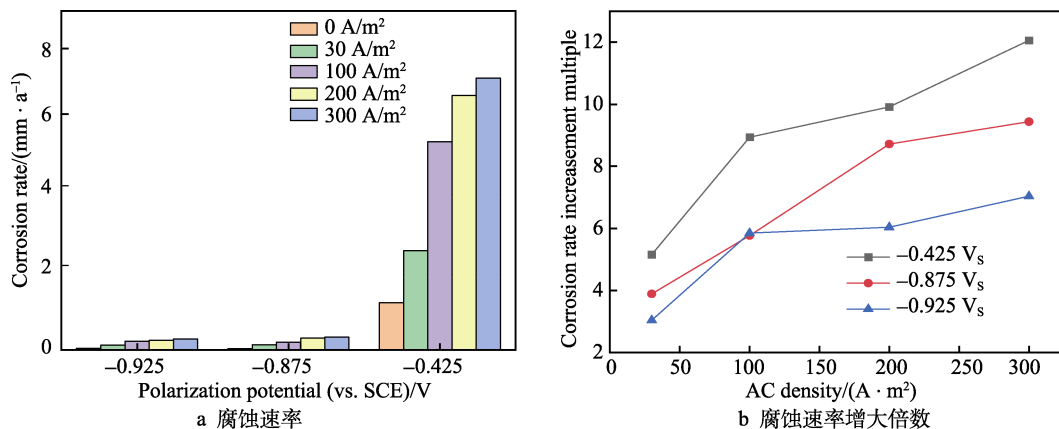


图10 不同极化电位和交流电流密度下 X80 钢平均腐蚀速率

Fig.10 The average corrosion rate of X80 steel under different polarization potentials and alternating current densities: a) corrosion rate; b) corrosion rate increase multiple

3 结论

1) 交流电使 X80 钢的自腐蚀电位负向偏移, 交流电流密度小于 100 A/m^2 时, 负移幅度随交流电流

2.4 腐蚀速率

交流电影响下 X80 钢腐蚀速率的分布和增大倍数分布如图 10 所示。由图 10 可知, 交流电明显加速了 X80 钢的腐蚀, 同一极化电位下, 腐蚀速率随交流电流密度的增加而增大, 增大的倍数呈现逐渐平缓的趋势。极化电位为 -0.928 V 时, 100 A/m^2 交流电流密度作用下, 试样的腐蚀速率增大了 5.85 倍, 继续增大到 200、300 A/m^2 , 腐蚀速率则分别增大了 6.04、7.06 倍, 增幅变缓。相关学者的研究结果表明, 交流电对腐蚀速率的影响近似满足幂函数关系, 腐蚀增量呈现逐渐平缓的趋势^[31,36], 与本文的结果类似。同一交流电流密度下, 极化电位为 -0.878 、 -0.928 V 时, 腐蚀速率有了明显的降低。当交流电流密度大于 100 A/m^2 时, X80 钢的腐蚀速率依旧大于 0.1 mm/a , 不容忽视。

密度的增加而明显增大; 交流电流密度大于 100 A/m^2 时, 腐蚀电位则整体接近。腐蚀时间小于 600 s 和大于 600 s 时, 负向偏移量分别在 200 A/m^2 和 100 A/m^2 时达到最大。施加 $0 \sim 100 \text{ A/m}^2$ 交流电流密度时, X80 钢自腐蚀电流密度显著增大, 进一步增大交流电流密

度后, 自腐蚀电流密度则变化不明显。增大阴极和阳极的电流密度, 对阴、阳极的反应过程均有一定的促进作用, 且对阳极反应过程的影响大于阴极。交流电对阴极和阳极反应的塔菲尔斜率无明显影响。

2) 交流电作用下, X80 钢的腐蚀形貌发生均匀腐蚀→点腐蚀→局部腐蚀的转变, 极化电位 -0.425 、 -0.875 、 -0.925 V 情况下, 点蚀出现的交流电流密度阈值分别为 30、100、200 A/m²。高的交流电流密度下, 腐蚀产物中出现 γ -FeOOH, γ -FeOOH 是一种强氧化剂, 自身的氧化性可进一步促进交流腐蚀。

3) 扩散电阻位于 0.032~0.063 $\Omega \cdot \text{m}^2$ 内, 随极化电位的负移呈现减小的趋势, 降低的比例系数约 1/3。同一参数条件下, 6.5 cm² 试样的极化电阻小于 1 cm² 试样, 近似呈 1.26~1.36 的线性反比例关系。

4) 阴极极化时, 交流电会增大阴极电流需求量; 阳极极化时, 交流电会减小直流电流量, 变化幅度系数随极化电位负移而呈现增大的趋势。不同面积大小试样的直流电流量及变化规律接近。

5) 交流电明显加速了试样的腐蚀速率, 同一极化电位下, 腐蚀速率随交流电流密度的增大而增大, 而增幅则存在逐渐放缓的趋势。同一交流电流密度下, 极化电位为 -0.878 、 -0.928 V 时, 腐蚀速率有了明显的降低, 但交流电流密度大于 100 A/m² 时, X80 钢的腐蚀速率依旧大于 0.1 mm/a。

参考文献:

- [1] 杨燕, 李自力. 交流干扰对油气管道的腐蚀危害与防护[C]//2009 年全国石油和化工行业腐蚀与防护技术论坛论文集. 昆明: [出版者不详], 2009.
YANG Yan, LI Zi-li. Corrosion Hazards and Protection of Oil and Gas Pipelines Caused by AC Interference[C]//Proceedings of 2009 National Petroleum and Chemical Industry Corrosion and Protection Technology Forum. Kunming: [s. n.], 2009.
- [2] LALVANI S B, LIN X A. A Theoretical Approach for Predicting AC-Induced Corrosion[J]. Corrosion Science, 1994, 36(6): 1039-1046.
- [3] DU Y X, WANG L Y, et al. Study on AC Interference Mitigation Design Methods for Buried Pipeline[C]//Corrosion 2013. Houston, TX: NACE, 2013.
- [4] 郭剑, 曹玉杰, 胡士信, 等. 交流输电线路对输油输气管道电磁影响的限值[J]. 电网技术, 2008, 32(2): 17-20.
GUO Jian, CAO Yu-jie, HU Shi-xin, et al. Limit Values of Electromagnetic Influence of Adjacent AC Transmission Lines on Oil/Gas Pipelines[J]. Power System Technology, 2008, 32(2): 17-20.
- [5] IBRAHIM I, MEYER M, TRIBOLLET B, et al. On the Mechanism of AC Assisted Corrosion of Buried Pipelines under Cathodic Protection[C]//Corrosion 2007. Houston, TX: NACE, 2007.
- [6] XU L Y, SU X, CHENG Y F. Effect of Alternating Current on Cathodic Protection on Pipelines[J]. Corrosion Science, 2013, 66: 263-268.
- [7] WAKELIN R, GUMMOW R, SEGALL S. AC Corrosion - Case Histories, Test Procedures, & Mitigation[C]//Corrosion 1998. Houston, TX: NACE, 1998.
- [8] NIELSEN L, GALSGAARD F. Sensor Technology for On-Line Monitoring of AC Induced Corrosion along Pipelines[C]//Corrosion 2005. Houston, TX: NACE, 2005.
- [9] GOIDANICH S, LAZZARI L, ORMELLESE M. AC Corrosion. Part 2: Parameters Influencing Corrosion Rate[J]. Corrosion Science, 2010, 52(3): 916-922.
- [10] 李自力, 杨燕. 金属材料交流腐蚀机理、影响因素及风险评估[J]. 化工学报, 2011, 62(7): 1790-1799.
LI Zi-li, YANG Yan. Mechanism, influence Factors and Risk Evaluation of Metal Alternating Current Corrosion[J]. CIESC Journal, 2011, 62(7): 1790-1799.
- [11] 翁永基, 王宁. 碳钢交流电腐蚀机理的探讨[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(4): 270-274.
WENG Yong-ji, WANG Ning. Carbon Steel Corrosion Induced by Alternating Current[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2011, 31(4): 270-274.
- [12] LI Zhong, LI Cai-yu, QIAN Hong-chang, et al. Corrosion Behavior of X80 Steel with Coupled Coating Defects under Alternating Current Interference in Alkaline Environment[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2017, 10(7): 720.
- [13] GUO Yan-bao, MENG Tao, WANG De-guo, et al. Experimental Research on the Corrosion of X Series Pipeline Steels under Alternating Current Interference[J]. Engineering Failure Analysis, 2017, 78: 87-98.
- [14] 朱敏, 刘智勇, 杜翠薇, 等. 交流电对 X80 钢在酸性土壤环境中腐蚀行为的影响[J]. 材料工程, 2015, 43(2): 85-90.
ZHU Min, LIU Zhi-yong, DU Cui-wei, et al. Effects of Alternating Current on Corrosion Behavior of X80 Pipeline Steel in Acid Soil Environment[J]. Journal of Materials Engineering, 2015, 43(2): 85-90.
- [15] GOIDANICH S, LAZZARI L, ORMELLESE M. AC Corrosion—Part 1: Effects on Overpotentials of Anodic and Cathodic Processes[J]. Corrosion Science, 2010, 52(2): 491-497.
- [16] WU Wei, PAN Yue, LIU Zhi-yong, et al. Electrochemical and Stress Corrosion Mechanism of Submarine Pipeline in Simulated Seawater in Presence of Different Alternating Current Densities[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2018, 11(7): 1074.
- [17] MCCOLLUM B, AHLBORN G H. The Influence of Frequency of Alternating or Infrequently Reversed Current on Electrolytic Corrosion[J]. Proceedings of the American Institute of Electrical Engineers, 1916, 35(3): 371-397.
- [18] LAZZARI L, GOIDANICH S, PEDEFERRI M, et al.

- Influence of AC on Corrosion Kinetics for Carbon Steel, Zinc and Copper[C]// Corrosion 2005. Houston, TX: NACE, 2005.
- [19] NIELSEN L. Role of Alkalization in AC Induced Corrosion of Pipelines and Consequences Hereof in Relation to CP Requirements[C]// Corrosion 2005. Houston, TX: NACE, 2005.
- [20] NIELSEN L V, BAUMGARTEN B, et al. A field study of line currents and corrosion rate measurements in a pipeline critically interfered with AC and DC stray currents[C]//Proceedings of the 9th CEOCOR Annual Conference. Slovakia: CEOCOR, 2006.
- [21] PANOSSIAN Z. Effects of alternating current by high power line voltages and electric transmission systems in pipelines corrosion[C]//Corrosion 2009. Houston, TX: NACE, 2009.
- [22] DABKOWSKI J, TAFLOVE A. Mitigation of Buried Pipeline Voltages Due to 60 Hz AC Inductive Coupling Part II—Pipeline Grounding Methods[J]. IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, 1979, 98(5): 1814-1823.
- [23] TAFLOVE A, GENGE M. Mitigation of Buried Pipeline Voltages due to 60 Hz AC Inductive Coupling Part I-Design of Joint Rights-of-Way[J]. IEEE Transactions on Power Apparatus & Systems, 1979, 98(5):1806-1813.
- [24] 刘国. 固态去耦合器在管道交流干扰防护中的应用[J]. 油气储运, 2016, 35(4): 449-456.
LIU Guo. Application of Solid State-Decoupler in AC Interference Mitigation of Pipelines[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2016, 35(4): 449-456.
- [25] 张圣柱, 程玉峰, 冯晓东, 等. X80 管线钢性能特征及技术挑战[J]. 油气储运, 2019, 38(5): 481-495.
ZHANG Sheng-zhu, CHENG Yu-feng, FENG Xiao-dong, et al. Performance Characteristics and Technical Challenges of X80 Pipeline Steel[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2019, 38(5): 481-495.
- [26] 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.
- [27] ZHANG Rong, VAIRAVANATHAN P R, LALVANI S B. Perturbation Method Analysis of AC-Induced Corrosion[J]. Corrosion Science, 2008, 50(6): 1664-1671.
- [28] 姜子涛, 杜艳霞, 董亮, 等. 交流电对 Q235 钢腐蚀电位的影响规律研究[J]. 金属学报, 2011, 47(8): 997-1002.
JIANG Zi-tao, DU Yan-xia, DONG Liang, et al. Effect of Ac Current on Corrosion Potential of Q235 Steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(8): 997-1002.
- [29] BRENN A, BERETTA S, ORMELLESE M. AC Corrosion of Carbon Steel under Cathodic Protection Condition: Assessment, Criteria and Mechanism. a Review[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2020, 13(9): 2158.
- [30] 唐德志. 交流电流对埋地管道阴极保护系统的影响规律及作用机制研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
TANG De-zhi. Study of Alternating Current Interference on Cathodic Protection System of Buried Pipeline[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016.
- [31] WEI Bo-xin, QIN Qing-yu, FU Qi, et al. X80 Steel Corrosion Induced by Alternating Current in Water- Saturated Acidic Soil[J]. Corrosion, 2020, 76(3): 248-267.
- [32] 杨燕, 李自力, 文闯. 交流电对 X70 钢表面形态及电化学行为的影响[J]. 金属学报, 2013, 49(1): 43-50.
YANG Yan, LI Zi-li, WEN Chuang. Effects of Alternating Current on X70 Steel Morphology and Electrochemical Behavior[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2013, 49(1): 43-50.
- [33] POURBAIX A, CARPENTIER P, GREGOIR R. Detection and Assessment of Alternating Current Corrosion[J]. Materials Performance, 2000, 39: 34-37.
- [34] OLESEN A J, DIDERIKSEN K, NIELSEN L V, et al. Corrosion Rate Measurement and Oxide Investigation of AC Corrosion at Varying AC/DC Current Densities[J]. Corrosion, 2019, 75(9): 1026-1033.
- [35] XIAO Ying-wu, DU Yan-xia, TANG De-zhi, et al. Study on the Influence of Environmental Factors on AC Corrosion Behavior and Its Mechanism[J]. Materials and Corrosion, 2018, 69(5): 601-613.
- [36] WEN Chuang, LI Jing-bo, WANG Shu-li, et al. Experimental Study on Stray Current Corrosion of Coated Pipeline Steel[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 27: 1555-1561.

责任编辑: 刘世忠