

Q235 碳钢在石化大气环境中初期腐蚀行为

胡章枝, 周学杰, 吴军, 田丰, 潘莹, 张三平

(武汉材料保护研究所, 武汉 430030)

摘要: 在武汉石化厂区内对Q235碳钢进行了半年的化工大气环境下的暴晒试验, 测量了钢的初期腐蚀速率; 利用扫描电镜、XRD观察分析了暴晒后样品的锈层特征; 对带锈试样进行了交流阻抗测量。结果显示, Q235碳钢暴晒半年后腐蚀产物主要有 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, FeOOH , $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$, 腐蚀初期形成的锈层对腐蚀的发展具有一定的阻碍作用。

关键词: 锈层分析; 初期腐蚀; 化工大气腐蚀; 电化学阻抗

中图分类号: TG174.3⁺1 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)03-0030-04

Initial Corrosion Behavior of Carbon Steel Q235 in Petrochemical Atmospheric Environment

HU Zhang-zhi, ZHOU Xue-jie, WU Jun, TIAN Feng, PAN Ying, ZHANG San-ping

(Wuhan Research Institute of Material Protection, Wuhan 430030, China)

Abstract: Exposure test of carbon steel Q235 was carried in chemical industry atmospheric environment of Wuhan petrochemical factory district for half a year. The initial period corrosion rate of the steel was surveyed; the sample rust level characteristic after exposure was analyzed using scanning electron microscope and XRD observation; the electrochemical impedance spectrum of the rust test specimen was measured. Result showed that the main corrosion products of carbon steel Q235 after exposure for half a year is mainly $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, FeOOH , and $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$; the rust layer formed in the initial period has certain hindrance function to the corrosion development.

Key words: rusts analysis; initial corrosion; petrochemical atmospheric corrosion; electrochemical impedance spectrum

近年来,随着我国国民经济的快速发展,能源消耗加大,对石油的依赖性增强。然而,我国原油资源相对短缺,深度开采使得原油劣质化倾向严重,进口

原油多为高硫、高酸原油,因此炼油过程中大气污染加重,使工业大气中 SO_2 以及 NO_x 含量不断升高^[1-3]。由于 SO_2 分子极性极强,易溶于水,因此易于溶解在

收稿日期: 2011-01-06

作者简介: 胡章枝(1985—),男,湖北省麻城市,硕士研究生,主要研究方向为腐蚀与防护。

碳钢上的薄液膜中,导致液层的pH值降低,碳钢腐蚀率增大。研究表明^[4],在SO₂环境中碳钢主要以Fe²⁺, Fe(OH)⁺和Fe(OH)₂的形式存在, Fe(OH)⁺, Fe(OH)₂经Fe₃HO₈·4H₂O形成α-FeOOH和γ-FeOOH。研究人员^[5-7]对大气环境下的材料进行了大量的研究,积累了大量的腐蚀数据并总结了腐蚀规律,但是对于钢铁材料在实际石化厂区环境下的腐蚀行为研究开展较少。因此笔者在武汉石化厂区对Q235碳钢进行了大气暴晒试验,测量其初期的腐蚀速率,并对初期亚稳定的腐蚀产物和腐蚀机理进行了分析探讨。

1 试验

1.1 试样

试验材料为Q235碳钢,化学成分见表1。试验材料经过线切割和打磨,制备成尺寸为长150 mm、宽75 mm、厚3 mm的试样,电化学试样采用环氧树脂封装,暴露工作面积为10 mm×10 mm,暴晒前将工作面用砂纸打磨至200#,用丙酮清洗试样表面的油污,称量试样的质量,精确到0.001 g。

表1 Q235碳钢的化学成分及质量分数

成分	C	S	P	Mn	Si	Fe
质量分数	0.16	0.023	0.019	0.61	0.20	98.988

1.2 试验过程

暴晒试验地点选在武汉石化厂区环境条件较恶劣的脱硫反应区(A)以及对比点——国家环境腐蚀网站武汉大气腐蚀试验站(B),按GB/T 14165—2008《金属和合金大气腐蚀试验现场试验的一般要求》进行大气暴晒试验,暴晒试样正面朝南,与地面倾角45°,暴晒地点主要环境参数见表2。试验开始时间为1月中旬,试验周期为0.5 a。按照GB/T 16545—1996《金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除》规定的方法,在去除试样表面的腐蚀产物后称量试样质量,计算出暴晒地点的腐蚀损失。

采用目视检查试验样品的表面形貌,拍摄试样

表2 暴晒地点主要环境参数(测量时间段)

Table 2 The major environmental parameters of exposure Place (measurement time)

地点	$\rho(\text{NO}_2)$	$\rho(\text{SO}_3)$	$\rho(\text{H}_2\text{S})$
A(石化厂区环境)	0.147	0.105	0.539
B(武汉城市大气)	0.136	—	0.090

的宏观形貌。采用Quanta200型环境扫描电子显微镜和Bruker AXS D8-Focus X射线分析仪对暴晒半年后试样表面、截面形貌以及锈层组成等进行观察与分析。利用PARSTAT2273电化学工作站测量暴晒后试样的电化学阻抗谱。测量采用三电极体系,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极,锈层试样为工作电极。测试溶液为0.01 mol/L的Na₂SO₄溶液,测试前试样浸泡5~10 min,待自腐蚀电位稳定后开始测试。测试激励信号为幅值10 mV的正弦波,频率范围为10 mHz~100 kHz。测试后用ZSimpWin软件对电化学阻抗谱进行拟合研究。

2 结果与讨论

2.1 大气暴晒初期腐蚀速率

半年的暴晒试验后,Q235碳钢在A地区腐蚀速率为0.157 mm/a,在B地区为0.077 mm/a,均已达到了GB/T 19292.2—2003《金属和合金的腐蚀 大气腐蚀性腐蚀等级的指导值》划分的C5级别。由于腐蚀处于亚稳定的初期阶段,因此碳钢腐蚀速率较大。由于A地区环境污染严重,碳钢腐蚀速率比B地区高1倍。

2.2 腐蚀样品形貌分析

对暴露在A,B两地半年的试样进行外观检查:在A地区试样锈层部分表层疏松,易脱落,表层锈为褐色,里层为黑色;在B地区试样锈层部分疏松,表层锈为褐色,里层为黑色。目视测量两地试样,其表层锈疏松程度不同,颜色有深浅差异。

用扫描电子显微镜摄取A和B地区暴晒试样腐蚀表面形貌如图1所示。当大气环境中SO₂气体浓度较低时,在试样表面仅有大量隆起,这是由溶解的Fe²⁺与OH⁻结合沉降下来形成的^[8]。当SO₂气体浓度

增大时,隆起开始组合成较大的凸起。当SO₂气体浓度继续增大时,隆起连成一片,整个表面基本形成一层锈层,一定程度上阻止了基体的继续腐蚀,但锈层的裂纹不能完全阻碍腐蚀的继续发生。

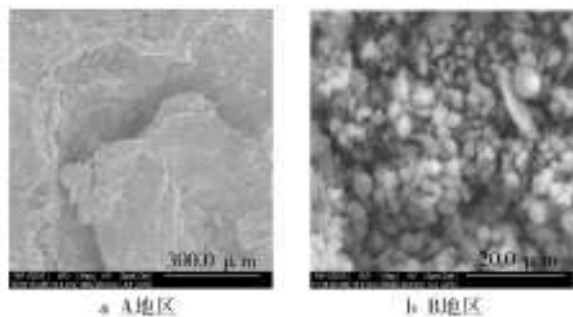


图1 Q235在A,B两地暴晒样品表面形貌

Fig. 1 Q235 surface appearance after atmospheric exposure in A and B

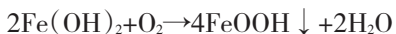
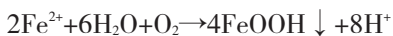
2.3 腐蚀样品锈层分析

将试样表层锈刮下,做X射线分析,分析结果如图2所示。由图2可知,Q235在石化厂区大气环境下的腐蚀产物主要为Fe₂(SO₄)₃·nH₂O,FeSO₄·nH₂O,FeOOH及Fe(OH)(SO₄)(H₂O),而在武汉城市大气中则主要为Fe₃O₄,Fe(OH)₃和FeOOH。

当大气中没有SO₂时,腐蚀机理与传统大气腐蚀机理相同。



在SO₂含量非常少时,Fe(OH)₂稳定存在,一旦pH下降,则主要是Fe²⁺存在。在氧的作用下,反应进一步进行:



这种腐蚀由表面开始,逐渐向内层发展,形成大面积的腐蚀区域,生成腐蚀锈层,吸附更多的水、氧和酸性气体,在含氯离子的酸性环境中钢铁的腐蚀加速。FeOOH与Fe²⁺相遇,FeOOH还原生成黑色的Fe₃O₄,并伴有FeOOH脱水形成褐色的Fe₂O₃。

大气中SO₂气体在空气中氧化生成SO₃,吸收水蒸气后生成亚硫酸和硫酸,均属于强腐蚀介质,在裸金属表面,HSO₃⁻,SO₄²⁻比Cl⁻更具腐蚀性,且具有循环加速作用。SO₂被吸附后,液膜被酸化,1个分子的

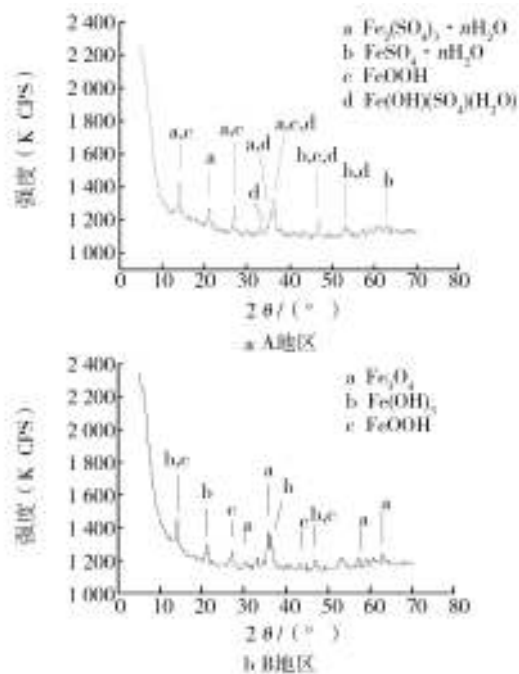


图2 Q235在A,B两地暴晒样品锈层成分

Fig. 2 Q235 rust sample composition after atmospheric exposure in A and B

SO₂可腐蚀多个Fe原子,表面迅速形成很多微电池Fe|Fe(SO₄)_x|O₂,Fe(SO₄)_x,使前期生成的Fe(OH)_n被溶解,而Fe(OH)_n对金属具有一定保护性^[9-11]。在酸化液膜中,同时也会生成中间体Fe(OH)(SO₄)(H₂O),这种物质在空气中很快被分解成Fe(SO₄)_x·nH₂O以及FeOOH等。在高湿环境下水分、氧气和硫酸根离子的不断渗入,新的不稳定的FeOOH不断生成,如此循环反应,使锈层厚度不断增加。

2.4 电化学阻抗谱

图3为在A,B两地暴露半年后试样锈层的Nyquist图。图4所示的等效电路用以模拟带锈Q235碳钢在电解液里的腐蚀情况。图4中:Q₁是锈层与外层溶液构成的双电层电量;Q₂是基体和渗透到锈层以下基体表面的溶液形成的双电层电量;R_c为基体金属阳极溶解的电荷传输电阻;R_r为锈层电阻;R_s为溶液电阻;W为Warburg阻抗。

由图3可知,锈层样品在0.01 mol/L Na₂SO₄溶液中的电极反应在高频段均显示出一个容抗弧,A地区锈层在低频段依然为一个容抗弧,而B地区则表现出扩散过程控制的特征。

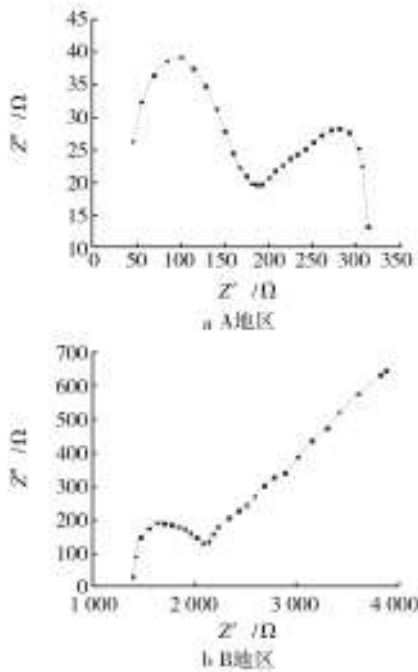


图3 Q235带锈试样在A,B两地的Nyquist图

Fig. 3 Nyquist diagram of Q235 rust sample in A and B

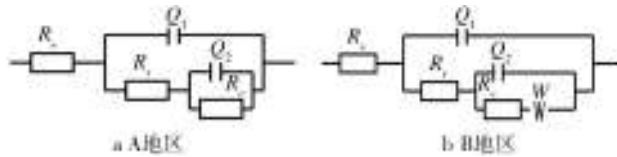


图4 Q235带锈试样在A,B两地的模拟等效电路

Fig. 4 Equivalent circuit simulation of Q235 rust sample in A and B

R_f 值可以表征锈层的致密度及其阻碍腐蚀介质离子透过的能力,是评价锈层保护能力的关键参数。Q235带锈试样在A,B两地拟合后的锈层电阻 R_f 值为:A地区 150.5 Ω ,B地区 213.1 Ω 。从该值看出暴露在A地区的Q235对侵蚀性离子 SO_4^{2-} 的阻挡作用比B地区弱,亦即B地区锈层较A地区致密,对基体保护作用较强。这与质量损失结果一致。

3 结论

1) Q235碳钢在石化大气环境下腐蚀速率远高于武汉城市大气环境,其值为后者的2倍,两地区半年早期腐蚀速率均达C5级别。

2) Q235碳钢半年形成的锈层构成在武汉城市大气环境中是 Fe_3O_4 , $Fe(OH)_3$ 和 $FeOOH$,而在石化大

气环境中则是 $Fe(SO_4)_x \cdot nH_2O$ 以及 $FeOOH$ 等。

3) Q235碳钢暴晒在石化大气环境中对侵蚀性离子 SO_4^{2-} 的阻挡作用比市区大气环境中弱。

参考文献:

- [1] 莱格拉夫 C,格雷德尔 T. 大气腐蚀[M]. 韩恩厚,译. 北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京:化学工业出版社,1984.
- [3] LIN C, LI X G, WANG G Y. Research Progress on Initial Stage of Atmospheric Corrosion Behavior of Metals in Pollutant Atmospheres [J]. Corros Sci Prot Technol, 2004, 16 (2): 89—95.
- [4] 陈惠玲,魏雨. 碳钢在含 SO_2 环境大气中腐蚀机理的研究[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(6): 284—286.
- [5] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [6] 梁彩凤,侯文泰. 碳钢、低合金钢16年大气暴露腐蚀研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(1): 1—6.
- [7] MENDOZA A R, CORVO F. Outdoor and Indoor Atmospheric Corrosion of Carbon Steel [J]. Corros Sci, 1999, 41(1): 75—86.
- [8] 汪川,王振尧,柯伟. Q235碳钢在潮湿 SO_2 环境中的初期腐蚀锈层的表征[J]. 科学通报, 2008, 53(23): 2833—2838.
- [9] MISAWA T, ASAMI K, HASHIMOTO K, et al. The Mechanism of Atmospheric Rusting and the Protective Amorphous Rust on Low-Alloy Steel[J]. Corros Sci, 1974, 14(4): 279—289.
- [10] KAMIMURA T, NASU S. Mossbauer Spectroscopic Study of Rust Formed on a Weathering Steel Exposed for 15 Years in an Industrial Environment[J]. Mater TRANS JIM, 2000, 41 (9): 1208—1215.
- [11] COLE I S, GANTHER W D, SINCLAIR J D, et al. A Study of the Wetting of Metal Surfaces in Order to Understand the Processes Controlling Atmospheric Corrosion[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(12): 627—635.