

文章编号: 1000-5013(2009) 03 0277- 03

Q235 钢在含硝酸根离子土壤中的腐蚀行为

伍远辉, 勾 华, 罗宿星

(遵义师范学院 化学系, 贵州 遵义 563002)

摘要: 利用极化曲线技术、电化学阻抗测试技术等方法, 研究 Q 235 钢在含硝酸根离子土壤中的腐蚀行为. 实验结果表明, 硝酸根对 Q235 钢腐蚀的影响显著. Q235 钢的腐蚀速率随土壤中硝酸根的质量分数的增加而增加, 当硝酸根的质量分数增加到 0. 89% 时, 腐蚀速率达到最大; 然后, 腐蚀速率随着硝酸根质量分数的增加而有所减小.
关键词: Q 235 钢; 硝酸根离子; 土壤腐蚀; 极化曲线; 电化学阻抗
中图分类号: TG 172. 4 **文献标识码:** A

土壤腐蚀会给金属材料造成巨大的损失, 据估计, 全世界每年因土壤腐蚀报废的钢铁设备约相当于年产量的 30%^[1-2]. 金属腐蚀所造成的损失远远超过了金属本身的价格, 而影响土壤腐蚀性的因素有湿度、pH 值及土壤中的可溶性盐分的组分和质量分数. 在土壤可溶性盐分中, 对金属腐蚀起作用的主要是阴离子, 如硝酸根离子^[3-4]. 土壤是一个复杂的腐蚀体系, 不同类型的土壤腐蚀性不同, 而同种类型的土壤, 在不同的地域, 受土壤中阴离子的影响, 其腐蚀性也不尽相同. 金属在土壤中的腐蚀, 绝大多数是电化学腐蚀. 我国的很多地区, 特别是如长江以南的强酸雨频繁, 而土壤是酸雨的主要接受体, 所以酸雨的影响必将使土壤中硝酸根的质量分数的不同. Q235 钢是一种广泛使用的碳素结构钢. 本文主要探讨土壤中不同质量分数的硝酸根对 Q235 钢的腐蚀行为.

1 实验方法

1.1 实验土壤

土壤试样为贵州遵义的黄壤土, 土壤的电阻率为 0. 203 $\Omega \cdot \text{m}$, pH 值为 7. 8. 土壤试样经自然干燥一个月后使用. 称取一定量的硝酸钠, 配制不同质量浓度的硝酸钠溶液并加入试验土壤中. 土壤中硝酸根的质量分数分别为 0. 36%, 0. 89%, 1. 86%, 3. 04%, 4. 41%, 并以不加硝酸根的土壤做对照实验. 实验土壤保持一定湿度, 将其混合均匀后装入 500 mL 小塑料烧杯中压实、密封稳定 24 h 后开始使用.

1.2 实验材料

实验材料采用 Q235 钢, 其化学成分(w , 质量分数) 如表 1 所示. 将实验材料切割成 15 mm \times 15 mm \times 3 mm 的试样, 并焊上铜导线, 然后将非工作面用环氧树脂封装. 实验前, 工作面依次经 360~ 800# 水磨砂纸打磨, 丙酮和蒸馏水清洗.

表 1 Q 235 钢的化学成分表

Tab. 1 Chemical composition of Q235 steel						
元素	C	Mn	Si	P	S	Fe
$w/\%$	0. 22	0. 48	< 0. 05	0. 012	0. 022	余量

1.3 测试方法

实验在室温下进行, 采用三电极体系, 工作电极为 Q235 钢, 辅助电极为铂丝电极, 参比电极为饱和甘汞电极. 电化学阻抗谱测试和极化曲线测量均采用 CH I660C 型电化学分析仪(上海辰华仪器公司). 交流阻抗的测量频率范围为 $5. 0 \times 10^{-3} \sim 10. 0 \times 10^3$ Hz, 交流正弦激励信号幅值为 5 mV, 测量在腐蚀

电位下进行, 交流阻抗谱用 ZView 软件拟合处理. 极化曲线测量的扫描速度为 $0.3 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描范围为相对于自腐蚀电位 $-150 \sim +150 \text{ mV}$, 极化曲线用 CH1660C 电化学分析仪自带软件拟合处理.

2 结果与讨论

2.1 极化曲线

图 1 为 Q235 钢在不同硝酸根质量分数 $w(\text{NO}_3^-)$ 的土壤中埋藏 24 h 的极化曲线. 极化曲线经软件拟合处理, 得出腐蚀电流密度 I_{corr} , 阳极塔菲尔斜率 β_a , 阴极塔菲尔斜率 β_c , 如表 2 所示(注: 表 2 中, β_a , β_c 单位一般取浓度每变化十倍(decade) 时的毫伏差). 从表 2 可以看出, 当土壤中硝酸根的质量分数从 0% 增加到 4.41% 的过程中, Q235 钢腐蚀电流密度从 $0.2660 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ 开始逐渐增加. 当硝酸根的质量分数为 0.89% 时, 腐蚀电流密度达到最大值的 $3.6889 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$. Q235 钢的腐蚀速率随着硝酸根质量分数的继续增加而有所减小, 可见, 土壤中硝酸根的质量分数对 Q235 钢腐蚀的影响有个最快腐蚀速率问题.

2.2 交流阻抗谱图

电化学阻抗谱方法对被测体系扰动小, 且不受介质 IR 降的影响, 是研究金属/土壤腐蚀体系非常有效的工具. 图 2 为 Q235 钢在不同硝酸根质量分数的土壤中埋藏 24 h 的交流阻抗谱图(EIS). 从图 2 可以看出, 图谱基本为一个偏心的单容抗半圆弧, 带有弥散效应. 阻抗谱产生弥散效应的原因是, 由于钢/土壤是一种复杂的界面, 腐蚀产物与土粒粘和在一起并附着在电极表面, 改变了电极表面的状态^[5]. 弥散效应的大小可以用式 $\alpha = \pi(1-P)/2$ 来表示(其中 P 为弥散系数). 当没有加硝酸根时, 阻抗弧半径最大, 极化电阻最大, 说明 Q235 钢在不含硝酸根的土壤中腐蚀最慢. 随着土壤中硝酸根质量分数的增加, 阻抗弧半径逐渐减小; 当硝酸根质量分数增加到最大值 0.89% 时, 阻抗弧半径也减小到最小; 然后, 随着土壤中硝酸根质量分数的增加, 阻抗弧半径逐渐增大.

具有一个时间常数的 EIS 数据可应用简单界面电容 (C) 和极化电阻(R_p) 并联电路进行解析. 由于试样表面存在一定的弥散效应, 解析时应使用常相位角元件(CPE)代替电容(C). 因此, 阻抗谱的解析式可表达为^[7]

$$Z = R_s + \frac{1}{Y_F + Y_{\text{CPE}}} = R_s + \frac{R}{1 + R_p Y_0 (j\omega)^a}.$$

上式中, R_s 为参比电极至试样之间土壤面电阻, Y_0 和 a 是表示常相位角元件(CPE)的常数, 与界面电容有关. 用文 [6] 的等效电路对阻抗图进行拟合, 求出 R_s , R_p , Y_0 和 a 的值. 表 3 为 Q235 钢在不同硝酸根质量分数的土样中的阻抗图谱解析结果.

从表 3 和表 2 的对比可以发现, Q235 钢的腐蚀速率随着土壤硝酸根质量分数的变化关系, 与极化电阻随着土壤硝酸根质量分数的变化基本呈反对应关系. 随着硝酸根质量分数的增加, Q235 钢的极化电阻先减小; 当硝酸根质量分数为 0.89% 时, 极化电阻减小为最小值 $387 \Omega \cdot \text{cm}^2$. 此时正是表 3 中腐蚀电流密度最大的位置. 随着硝酸根质量分数的增加, Q235 钢的极化电阻逐渐增加.

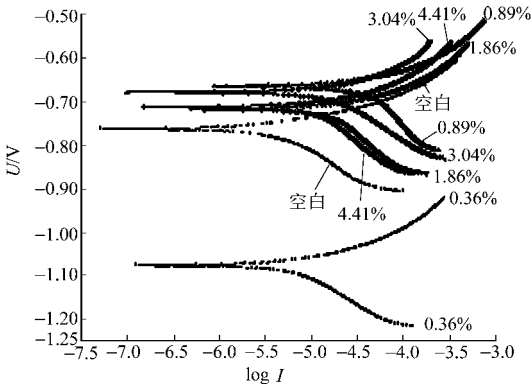


图 1 Q235 钢的极化曲线
Fig. 1 Polarization curves of Q235 steel

表 2 Q235 钢极化曲线的拟合值
Tab. 2 Part electro chemical parametre
from polarization curves of Q235 steel

$w(\text{NO}_3^-) / \%$	$I_{\text{corr}} / \text{mA} \cdot \text{m}^{-2}$	$\beta_c / \text{mV} \cdot \text{decade}^{-1}$	$\beta_a / \text{mV} \cdot \text{decade}^{-1}$
0	0.266 0	3.085	6.843
0.36	0.518 2	3.214	5.326
0.89	3.688 9	2.635	4.331
1.86	1.781 8	1.236	3.874
3.04	1.543 1	3.412	4.659
4.41	1.224 9	2.345	5.268

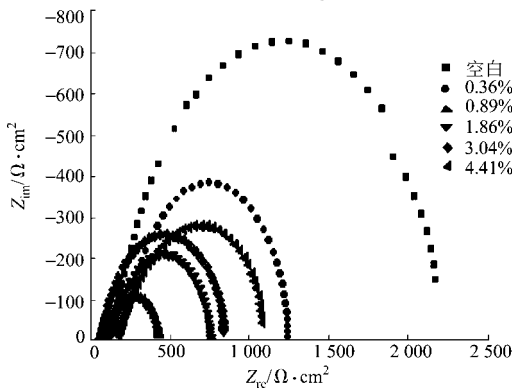


图 2 Q235 钢在土壤中的交流阻抗谱图
Fig. 2 EIS of Q235 steel in the soils

Q 235 钢在含硝酸盐土壤中的腐蚀以阳极溶解为主, 腐蚀总的反应为

$$10\text{Fe} + 6\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{OH}^- + 3\text{N}_2$$

这实际上是一个电化学过程. 开始时, 随着土壤中硝酸根质量分数的增加, 土壤的导电性增强. 腐蚀环境促使阳极区铁的溶解, Q 235 钢腐蚀逐渐加快, 但同时 Fe_2O_3 膜逐渐增加. 刚开始还不能形成保护膜, 所以导电性增强使腐蚀性增加起主导作用. 随着土壤硝酸根质量分数的继续增加, 反应生成的 Fe_2O_3 膜覆盖在 Q 235 钢的表面^[7-9], 这种薄膜比较致密. 当这种薄膜厚度增加到一定时, 对基体有一定的保护性, 形成了保护膜, 保护膜使 Q 235 钢腐蚀速率减慢起主导作用, Q 235 钢的腐蚀速率有所减小.

3 结束语

通过对 Q 235 钢在不同硝酸根质量浓度的土壤中腐蚀的行为研究, 结果发现, 硝酸根对 Q 235 钢腐蚀的影响显著. 因此, 重视土壤中硝酸根对钢铁等材料腐蚀行为的影响, 以便采取必要的防护措施, 有着重要的实际意义.

参考文献:

[1] 陶 琦, 李芬芳, 邢健敏. 金属腐蚀数据库的研究进展与展望[J]. 湖南有色金属, 2007, 27(2): 31.

[2] 吕人豪. 全国土壤腐蚀实验网站资料选编: 第 2 集[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1992: 100.

[3] 郭稚弧, 金名惠, 周建华. 碳钢在土壤中的腐蚀及影响因素[J]. 油气田地面工程, 1995, 14(4): 27-29.

[4] 银耀德, 高 英, 张淑泉. 土壤中阴离子对 20# 钢腐蚀的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1990, 2(2): 22-24.

[5] NESIC S, POSTLET HW AITE J, OLSEN S. An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions[J]. Corrosion, 1996, 52(4): 280-289.

[6] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.

[7] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984.

[8] 张 宴. 地下管道的腐蚀环境解析与腐蚀预测[J]. 输油技术与管理, 1989, 5(2): 40.

[9] 陈恺怡, 许承晃. 不锈钢材料表面草酸盐处理膜层的显微分析[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 1990, 11(3): 311-314.

The Corrosion Behaviors of Q235 Steel
in Soil with NO₃⁻ Ions

WU Yuanhui, GOU Hua, LUO Shixing

(Department of Chemistry, Zunyi Normal College, Zunyi 563002, China)

Abstract: The corrosion behaviors of Q 235 steel in soil with NO₃⁻ ions were studied by using polarization curve technique and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). It was found that NO₃⁻ ions obviously affected the corrosion behavior of Q 235 steel. The corrosion rate of Q 235 steel increased with the increase of mass fraction of NO₃⁻ ions in soil. As the mass fraction of NO₃⁻ ion increased to 0.89%, the corrosion rate was the fastest. Then the corrosion rate decreased gradually with the increase of the mass fraction of NO₃⁻ ion.

Keywords: Q235 steel; NO₃⁻ ion; soil corrosion; polarization curve; electrochemical impedance spectroscopy