

腐蚀产物膜对 X80 钢在库尔勒土壤模拟溶液中腐蚀行为的影响

Effect of Corrosion Product Films on Corrosion Behavior of X80 Pipeline Steel in Ku'erle Soil Simulated Solution

梁平¹, 张云霞², 胡传顺¹

(1 辽宁石油化工大学 机械工程学院, 辽宁 抚顺 113001;

2 辽宁石油化工大学 继续教育学院, 辽宁 抚顺 113001)

LIANG Ping¹, ZHANG Yun-xia², HU Chuan-shun¹

(1 School of Mechanical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning, China; 2 School of Continuing Education,

Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning, China)

摘要: 采用扫描电镜和 X 射线衍射对 X80 钢在库尔勒土壤模拟溶液中浸泡 1 个月后的表面腐蚀产物膜进行观察和测试, 通过动电位极化和交流阻抗等电化学方法研究了腐蚀产物膜对 X80 钢腐蚀行为的影响。结果表明: 腐蚀产物膜明显加速了 X80 钢在模拟溶液中的阴极还原过程, 腐蚀也由原来的活化控制转变为扩散过程控制。腐蚀产物膜可分内外两层, 外层产物膜由 Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 组成, 疏松, 易脱落, 没有保护作用。内层产物膜为 Fe_3O_4 , 与基体结合得虽然较为紧密, 但存在着微裂纹和微小孔洞等缺陷, 这些缺陷增大了阴极还原的有效面积, 减少了荷电离子的传输阻力, 促进了腐蚀微电池的形成, 从而使覆盖有腐蚀产物膜的 X80 钢表现出更大的腐蚀速率。

关键词: X80 管线钢; 盐渍土壤; 腐蚀产物膜; 耐蚀性

中图分类号: TG174.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)04-0062-06

Abstract: The corrosion product films were formed on the surface of X80 pipeline steel immersed in Ku'erle soil simulated solution for 1 month, and the micrographs, compositions were observed and tested using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. The effect of corrosion product films on the corrosion resistance of X80 steel in simulated solution was investigated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements. The results showed that the corrosion product films accelerated the cathodic reduction processes, which were translated from activation control into diffusion control. The corrosion product is mainly composed of inner Fe_3O_4 layer and outer Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{FeO}(\text{OH})$ layer. The outer layer, which is loose and caducous, does not protect X80 from corrosion. There are some microcracks and microvoids in the inner corrosion product, which is compact, and these defects increase the effective area of cathodic reduction, reduce the transfer resistance of charge ions, promote the formation of corrosion microcell, thus, X80 steel with corrosion product films exhibits a higher corrosion rate than bare steel in Ku'erle soil simulated solution.

Key words: X80 pipeline steel; salt lake soil; corrosion product film; corrosion resistance

高钢级、大管径已经成为管线钢发展的总趋势, X80 钢被工业发达国家普遍列为 21 世纪天然气输送管线的首选钢级^[1]。由于 X80 钢具有更高的强度和韧性, 在相同输气量的情况下, 使用 X80 钢比 X70 钢可以节约大量建设成本, 因此, X80 钢在国内和其他国家都得到了实验和应用^[2]。

施工现场对埋地管线钢采取了阴极保护和有机

涂层的联合防护措施^[3], 这可以明显减少土壤对管线造成的腐蚀破坏, 但管线的某些位置在施工或运行过程中仍有可能因某些原因而发生破坏, 并随着管线钢与土壤的长时间接触, 破坏部位逐渐发生腐蚀并进而形成腐蚀产物膜。目前, 有关管线钢表面腐蚀产物膜的研究主要集中于 X70 及其以下级别的管线钢(如 X65 等)在近中性和高 pH 值两种土壤模拟溶

液。例如,Niu 等^[4]研究认为,X70 钢在近中性模拟溶液(NS4)中表面形成了多孔且不稳定的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉积层,这层物质对基体没有保护作用。胡钢等^[5]对 X70 钢在高 pH 值土壤模拟溶液($0.5\text{mol/L Na}_2\text{CO}_3 + 1\text{mol/L NaHCO}_3$)中的研究表明:当电位为 -600mVSCE (相对于饱和甘汞电极)时,电极表面的腐蚀产物膜主要由 FeCO_3 , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 和 FeOOH 组成,且处于不稳定状态,膜为双层结构,外层膜有许多孔洞,内层膜出现了许多微裂纹,这些微裂纹可能成为引发 SCC 的裂纹源。国际上采用的 NS4 和高 pH 值土壤模拟溶液虽然较为典型,但毕竟与我国土壤有着较大差异,因此,选择典型地区的土壤进行腐蚀行为研究对我国也更有指导性。库尔勒地区是我国西气东输工程起端的第二站,地下有着大量的天然气管网,且又是我国盐渍土壤的典型代表,因此,本工作选择该地区土壤作为腐蚀介质。同时,X80 钢在我国西气东输

二线工程中已经大量采用,国内对其腐蚀行为的研究还不深入,因此,本工作主要研究 X80 钢在库尔勒土壤模拟溶液中形成的腐蚀产物膜及其对 X80 钢继续腐蚀行为的影响,以期为管线安全维护和腐蚀监检测技术的开发提供可参考的依据。

1 实验方法

1.1 实验材料和腐蚀介质

实验材料为 X80 管线钢,其化学成分如表 1 所示。库尔勒土壤模拟溶液为腐蚀介质,根据我国库尔勒地区地下约 $100\sim 150\text{cm}$ 处土壤的理化性质配制该模拟溶液,其化学组成如表 2 所示。采用去离子水和分析纯化学试剂配制溶液,用 $5\% \text{NaOH}$ 或 $10\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 调节模拟溶液的 $\text{pH}=9.10\pm 0.2$,腐蚀测试时溶液温度控制在 $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ 。

表 1 实验钢的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of X80 pipeline steel (mass fraction/%)

C	Si	Mn	S	P	Al	Nb	Mo	Ni	W	Cu	Ti	Cr	Fe
0.06	0.08	1.87	0.005	0.006	0.03	0.044	0.27	0.16	0.01	0.26	0.01	0.03	Bal

表 2 库尔勒土壤模拟溶液的化学组成

Table 2 Chemical composition of Ku'erle soil simulated solution

Compound	NaHCO_3	KNO_3	Na_2SO_4	CaCl_2	NaCl	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Concentration/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.1462	0.2156	2.5276	0.2442	3.1707	0.6699

1.2 动电位极化和交流阻抗曲线

将尺寸为 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 4\text{mm}$ 的 X80 钢试样密封、打磨、水洗、吹干、酒精除油并干燥后,放入库尔勒土壤模拟溶液中浸泡使其表面生成腐蚀产物膜。腐蚀 1 个月以后,取出试样并吹干腐蚀产物膜待做电化学测试实验。电化学测试前首先将带有腐蚀产物膜的 X80 钢和没有腐蚀产物膜覆盖的 X80 钢(又称 X80 钢裸材)试样分别在“新鲜”的库尔勒土壤模拟溶液中浸泡 1h,待开路电位基本稳定后分别进行交流阻抗和动电位极化曲线测试,两种实验的平行试样各为 3 个。

采用 Princeton Applied Research Paratat 2273 测试系统完成动电位极化曲线和交流阻抗测试。X80 钢裸材和覆有腐蚀产物膜的 X80 钢试样分别为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,文中所有电位均相对于饱和甘汞电极电位(SCE)而言。动电位极化曲线测试的电位扫描范围约为 $-0.25(\text{vs OCP})\sim -0.35\text{V}$,扫描速率为 $0.50\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。交流阻抗测试的测量信号幅值为 10mV ,测试频率范围为 $100\text{kHz}\sim 10\text{mHz}$,采用 ZSimpWin 3.21 对测试数据

进行数值拟合。

1.3 腐蚀产物膜形貌观察和组成测试

将尺寸为 $30\text{mm}\times 20\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的 X80 钢试样用砂纸逐级打磨到 $1000^\#$,测试面积后用酒精擦拭并吹干,放入干燥器中干燥 24h 后称其质量,浸入库尔勒土壤模拟溶液浸泡 1 个月,使试样表面生成腐蚀产物膜,然后采用扫描电子显微镜(SEM)对表面形貌进行观察;对产物膜的元素组成进行能谱(EDS)测试;采用 X 射线衍射仪(XRD)分析产物膜的物质组成。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀产物膜的形貌

X80 钢在库尔勒土壤模拟溶液中腐蚀 1 个月以后,试样表面生成腐蚀产物膜的宏观形貌如图 1 所示。可以看出,该腐蚀产物膜由内外两层组成,外层产物膜呈红色,内层产物膜呈黑色。红色产物膜较为疏松,将腐蚀试样从容器中取出时,这层产物膜很容易脱落,没有保护性;黑色产物膜与 X80 钢基体结合得较为牢

固,不易脱落,但较薄。

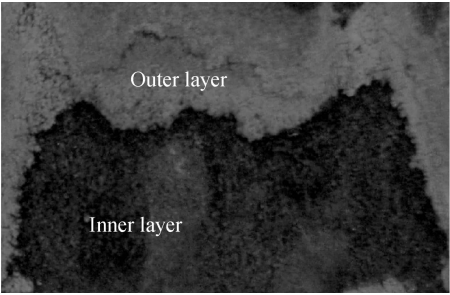


图 1 X80 钢表面腐蚀产物膜的宏观形貌
Fig.1 Macrograph of surface corrosion product films formed on X80 steel

图 2 分别给出了红色产物膜和黑色产物膜的扫描电镜图像和相应的 EDS 测试结果。从图 2(a-1)中可以看出,红色产物膜形状不一,有的呈团簇状,有的呈树枝状,产物高低不平且产物间空隙较大,结合得较为疏松,膜的平整性和致密性较差,这是导致红色产物膜易脱落和无保护性的主要原因。EDS 测试(图 2(a-2))结果表明,其元素主要是 Fe 和 O,两者的原子比例约等于 0.626,组成与 Fe_2O_3 相接近;黑色产物膜形貌如图 2(b-1)所示,该产物膜较为平整,但也存在着明显的微裂纹和微小孔洞(箭头所示)。EDS 测试(图 2(b-2))结果表明,该产物膜 Fe 和 O 的原子比例约为 0.73,组成与 Fe_3O_4 相接近。

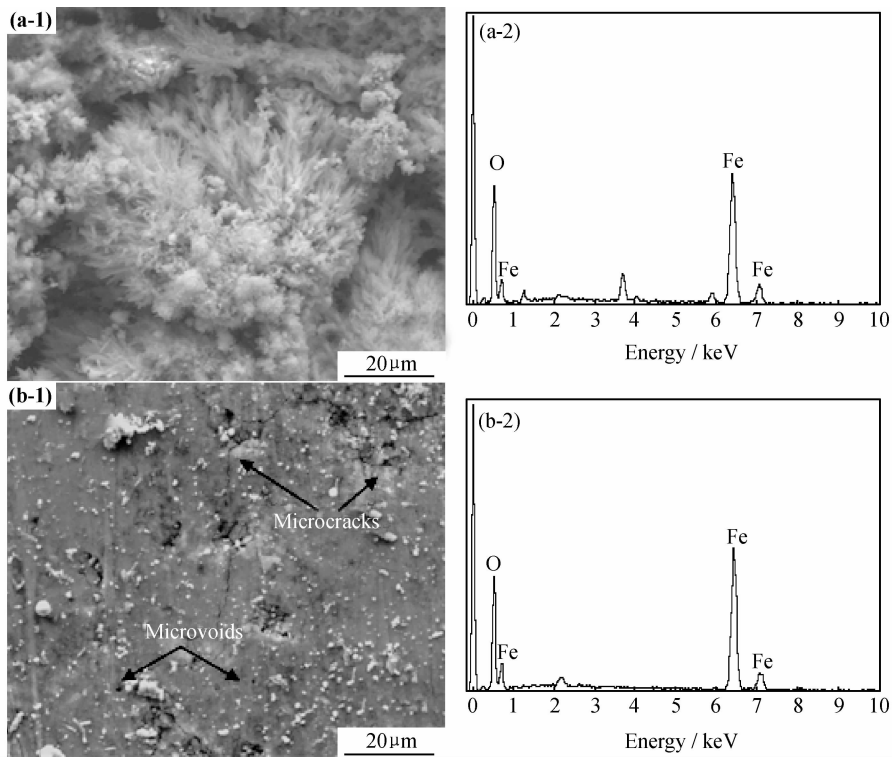


图 2 腐蚀产物膜的 SEM 形貌(1)和 EDS 成分分析图谱(2) (a)红色产物;(b)黑色产物
Fig.2 SEM micrographs (1) and EDS spectra analysis (2) of corrosion product films
(a)red product;(b)black product

2.2 腐蚀产物膜的组成

采用 XRD 技术进一步确定红色产物膜和黑色产物膜的组成,其测试和分析结果如图 3 所示。可以看出,红色产物膜主要由 Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 组成,黑色产物膜为 Fe_3O_4 。由于库尔勒土壤模拟溶液的 $\text{pH}=9.10$,显弱碱性,形成腐蚀产物膜时溶液也没有进行除氧处理,因此,X80 钢在库尔勒土壤模拟溶液中发生电化学腐蚀时,其阳极反应和阴极反应可分别表示为:

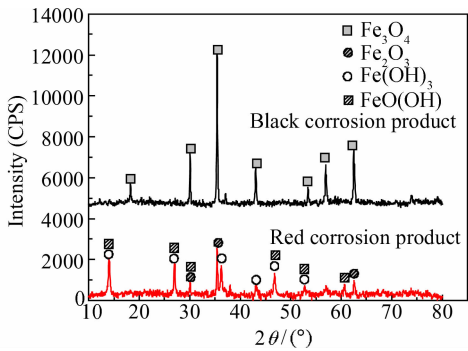
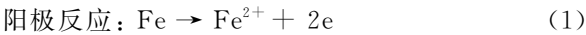
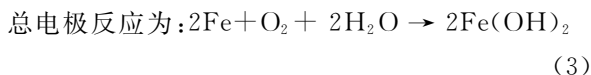
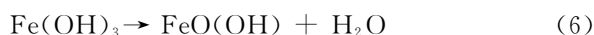
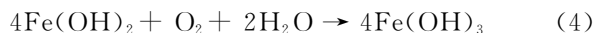


图 3 X80 钢表面红色产物膜和黑色产物膜的 XRD 图谱
Fig.3 XRD spectra of red and black corrosion product films formed on X80 steel



生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 并不稳定,在该腐蚀体系中还会发生如下过程而形成其他产物^[6],即:



因腐蚀溶解而不断产生的 Fe^{2+} 与产物中的 $\text{FeO}(\text{OH})$ 反应生成了黑色的 Fe_3O_4 ^[7],即:



2.3 动电位极化分析

将 X80 钢试样在库尔勒土壤模拟溶液中腐蚀 1 个月使其表面生成腐蚀产物膜,然后对覆盖有黑色产物膜的 X80 钢在模拟溶液中进行极化曲线测试,同时与 X80 钢裸材试样作对比,两者的动电位极化曲线如图 4 所示。可以看出,与裸材试样相比,当 X80 钢表面存在腐蚀产物膜以后,阴极极化曲线和阳极极化曲线均向右发生移动,但阴极极化曲线移动的幅度更大,且阴极极化率变得更小,腐蚀反应更容易发生,表明腐蚀产物膜主要促进了阴极还原过程。

对极化曲线的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度进行数值拟合,结果表明,腐蚀产物膜存在以后,X80 钢在库尔勒土壤模拟溶液中的自腐蚀电位变得更负,这是因为 X80 钢表面腐蚀产物膜中微小孔洞和微裂纹内的溶解氧不断被消耗,而试样一直处于全浸状态,氧在孔洞中的传递速率不能满足阴极过程的需要,由于氧

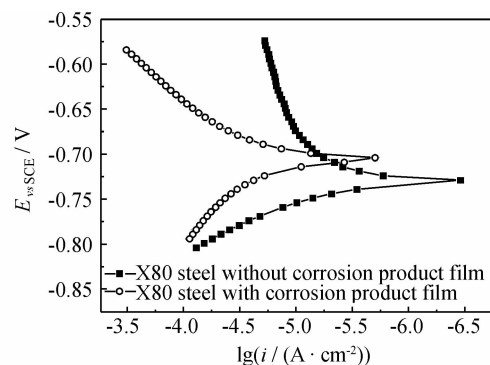


图 4 有无产物膜覆盖的 X80 钢在库尔勒土壤模拟溶液中的动电位极化曲线

Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves of X80 steel with and without corrosion product films in Ku'erle soil simulated solution

的传输过程受阻,造成表面负电荷积累,从而使自腐蚀电位发生负移^[8]。自腐蚀电流密度的拟合结果表明,有腐蚀产物膜覆盖时 X80 钢的自腐蚀电流密度约为 $31.12\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,而 X80 钢裸材自腐蚀电流密度约为 $9.78\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。可见,X80 钢表面生成腐蚀产物膜以后,这层膜不但没有阻碍腐蚀的进行,反而促进了 X80 钢以更快的速率发生腐蚀。

2.4 交流阻抗特征

图 5 为 X80 钢裸材试样在库尔勒土壤模拟溶液中浸泡 1h 后的 Nyquist 和 Bode 图谱。可以看出,曲线只有一个容抗弧,Bode 图谱上也仅表现出一个时间常数,表明此时的腐蚀过程属于活化控制^[9],电荷转移是整个电极过程的控制步骤^[10]。

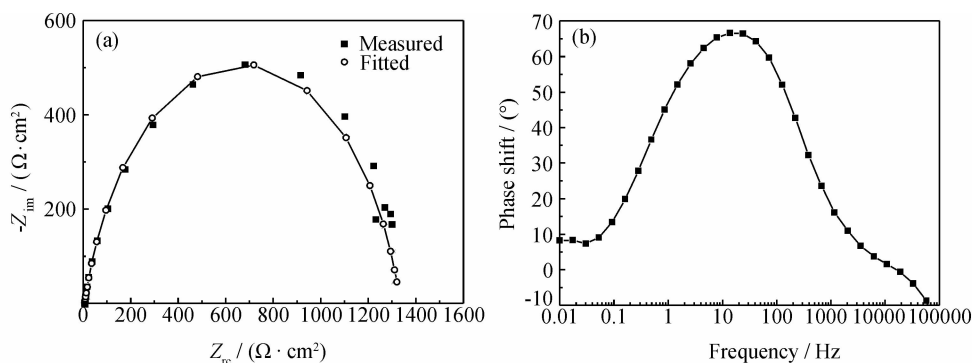


图 5 无腐蚀产物膜的 X80 钢在库尔勒土壤模拟溶液中的 Nyquist 图(a)和 Bode 图(b)

Fig. 5 Nyquist (a) and Bode plots (b) of X80 steel without corrosion product films in Ku'erle soil simulated solution

图 6 给出了带有黑色腐蚀产物膜的 X80 钢试样在库尔勒土壤模拟溶液中浸泡 1h 后的 Nyquist 和 Bode 图谱。可以看出,在高频区和低频区各出现了一个时间常数,只不过高频区的时间常数不太明显。高频区的容抗弧表征着电荷传递的快慢,反映电极材料

的耐蚀性。低频区出现了 Warburg 阻抗直线,表明电极过程受扩散控制,主要与氧通过腐蚀产物膜向电极表面的扩散过程有关^[11]。由此可见,当 X80 钢表面存在腐蚀产物膜以后,腐蚀过程已由原来的电荷转移过程控制转变为扩散过程控制。

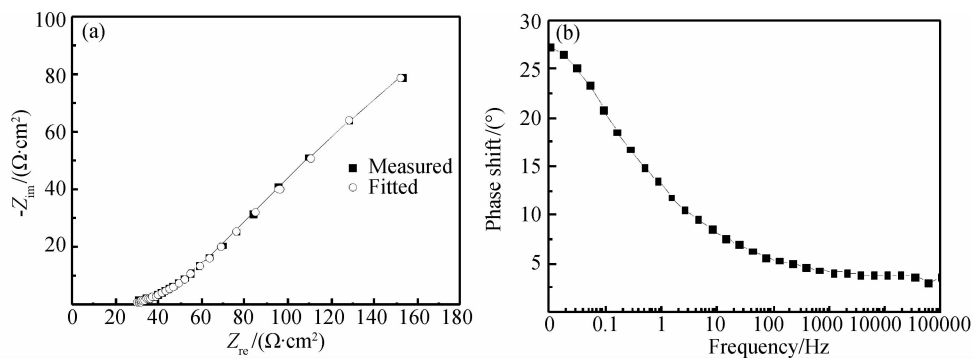


图 6 覆有产物膜的 X80 钢在库尔勒土壤模拟溶液中的 Nyquist 图(a)和 Bode 图(b)

Fig. 6 Nyquist (a) and Bode plots(b) of X80 steel with corrosion product films in Ku'erle soil simulated solution

同时,比较图 5(b)和图 6(b)的 Bode 图谱可以看出,当 X80 钢表面生成腐蚀产物膜以后,相位角由无腐蚀产物膜覆盖时的接近 70°减小到 27.5°左右,这也表明 X80 钢的腐蚀速率加快^[11],与极化曲线所反映的腐蚀电流密度的变化规律相一致。

对图 5(a)和图 6(a)的 Nyquist 曲线分别采用图 7(a)和图 7(b)的等效电路图进行拟合。其中, R_s 表示溶液电阻, Q_{dl} 表示金属和溶液间形成的双电层电容, R_{ct} 表示电荷转移电阻, Q_{film} 表示腐蚀产物膜的双电层电容, R_{film} 表示腐蚀产物膜的膜电阻, Z_w 为扩散过程的 Warburg 阻抗。考虑到金属电极表面的不均匀性和腐蚀产物膜的粗糙性,用常相位角元件 Q 代替纯电容 C , Q 用 Y 和 h 两个参数表示, Q 的阻抗 $Z=1/Y(j\omega)^n$ 。从两个 Nyquist 图谱中的实测曲线和拟合曲线的吻合情况可以看出,模拟结果和实测数据之间能较好地吻合,表明该等效电路图能较好地描述此时的电化学腐蚀行为,拟合数据如表 3 所示。

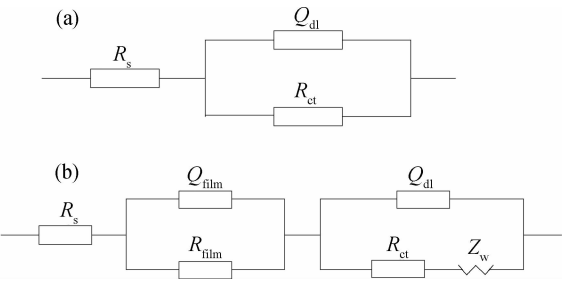


图 7 交流阻抗曲线拟合所用的等效电路图

(a)无产物膜时;(b)有产物膜时

Fig. 7 The equivalent circuit model used to fit the experimental EIS data

(a)without corrosion product film;
(b)with corrosion product film

从拟合结果可以看出,反映腐蚀产物膜孔隙、均匀性等特征的参数 n 的数值为 0.1725,数值很小,而对钝化膜和具有保护性的产物膜来说, n 的数值一般都

表 3 交流阻抗数据拟合的电化学参数

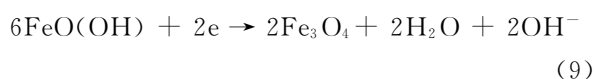
Table 3 Electrochemical parameters obtained by fitting the EIS data

Fitting parameter	X80 steel without corrosion product	X80 steel with corrosion product
$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	7.437	25.3
$Y_{dl}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	0.0002707	0.06289
n_{dl}	0.8307	0.6589
$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1327	301
$R_{film}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	—	108.9
$Y_{film}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	—	0.02146
n_{film}	—	0.1725
$Z_w/(\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1/2})$	—	0.001476

在 0.5~1 之间^[8,12,13],因此,该数值表明 X80 钢表面生成的黑色腐蚀产物膜的致密性和缺陷数量较多,这与 SEM 电镜观察到的腐蚀产物膜的表面特征是一致的。同时比较看出,带有腐蚀产物膜的 X80 钢的电荷转移电阻 R_{ct} 的数值明显比没有产物膜时的要小很多,而电荷转移电阻反映的是电极过程中电荷穿过电极和电解质溶液界面的转移过程这一步骤的难易程度, R_{ct} 数值越小,电荷转移过程越容易进行,腐蚀速率越大^[11]。

综合动电位极化和交流阻抗的拟合结果可以看出,X80 钢表面存在腐蚀产物膜以后,腐蚀产物膜促进了 X80 钢在库尔勒土壤模拟溶液中的腐蚀。这主要是因为:① 动电位极化曲线表明,腐蚀产物膜明显降低了阴极极化率,加快了阴极还原过程。Nyquist 曲线表明,当 X80 钢表面存在腐蚀产物膜以后,扩散过程成为了腐蚀的控制步骤。因此,此时氧的阴极还原过程已经成为了 X80 钢腐蚀的速率控制步骤。腐蚀产物膜中存在的微裂纹和微小孔洞等缺陷使腐蚀电极的真实反应面积远大于表观反应面积,同时,从表 2 可

以看出,库尔勒土壤模拟溶液中 Cl^- 占很大比例,较多的 Cl^- 也会对产物膜造成破坏形成更多缺陷^[14],使真实反应面积进一步增大,因而促进了腐蚀的进行;② 腐蚀产物膜中的微观缺陷为带电离子(如 OH^- , Fe^{2+} 等)的传输提供了便捷通道,减少了离子传输阻力,这可从有腐蚀产物膜时电荷转移电阻 R_{ct} 的数值明显减小(表 3)得到反映;③ 腐蚀产物膜可能成为了阴极去极化剂而参与到了腐蚀过程中。此时,在金属/腐蚀产物膜界面上以反应式(1)的形式发生阳极反应,而在原产物膜的表面会形成新的腐蚀产物 $\text{FeO}(\text{OH})$,在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}(\text{OH})$ 界面上以下式(反应式(9))的形式发生着阴极反应^[15];④ 对于 X80 钢裸材试样来说,由于试样整个表面比较光滑,表面各处氧浓度的差别较小或几乎是一致的,因氧浓差而形成的腐蚀微电池数量很少,腐蚀电流密度较低;而当 X80 钢表面存在产物膜时,膜中缺陷内的氧很快因发生还原反应而耗尽,从而处于缺氧状态,而孔洞附近产物膜完好部位则处于富氧状态,于是,缺陷处和缺陷周围产物膜平整致密处就会因氧浓差较大而形成了数量较多的腐蚀微电池,腐蚀电流密度因而较高。上述原因使带有产物膜的 X80 钢在库尔勒土壤模拟溶液中最终表现出更大的腐蚀速率。



3 结论

(1)X80 钢在库尔勒土壤模拟溶液中生成的腐蚀产物膜可分为内外两层。外层产物膜呈红色,由 Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 组成,产物间间隙较大,疏松,平整性和致密性较差,易脱落;内层产物由 Fe_3O_4 组成,呈黑色,与 X80 钢基体结合得较为紧密,该膜较为平整紧凑,但存在着微裂纹和微小空洞,缺陷数量较多。

(2)X80 钢裸材在库尔勒土壤模拟溶液中的腐蚀由活化控制,而存在腐蚀产物膜的 X80 钢则由扩散过程控制着腐蚀速率。

(3)腐蚀产物膜促进了 X80 钢在库尔勒土壤模拟溶液中的腐蚀。这是因为产物膜内的缺陷增大了阴极还原的有效面积,模拟溶液中大量的 Cl^- 也容易对产物膜造成破坏,使缺陷数量进一步增加,这些缺陷减少了荷电粒子在腐蚀产物膜中的传输阻力,增加了腐蚀微电池的数量。同时,腐蚀产物膜也可能参与到了腐蚀过程中。因此,X80 钢表面的腐蚀产物膜不但没有起到保护作用,反而促进了腐蚀的发生。

参考文献

- [1] 孔君华,郭斌,刘昌明,等. 高钢级钢 X80 的研制与发展[J]. 材料导报, 2004, 18(4): 23—26.
- [2] HAN S Y, SHIN S Y, SEO C H, et al. Effects of Mo, Cr, and V additions on tensile and Charpy impact properties of API X80 pipeline steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, 40(8): 1851—1862.
- [3] NIU L, CHENG Y F. Corrosion behavior of X70 pipe steel in near-neutral pH solution[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(21): 8626—8631.
- [4] 胡钢,许淳淳,池琳,等. X70 管线钢在 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 体系中表面膜性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(5): 331—334.
- [5] ORAZEM M E, KENNELLEY K J, BONE L. Current and potential distribution on a coated pipeline with holidays part II-comparison of the effects of discrete and distributed holidays[J]. Corrosion, 1993, 49(3): 211—219.
- [6] DU C W, LI X G, LIANG P, et al. Effect of microstructure on corrosion of X70 pipe steel in an alkaline soil[J]. Journal of Materials Engineering Performance, 2009, 18(2): 216—220.
- [7] OHTSUKA T, KOMATSU T. Enhancement of electric conductivity of the rust layer by adsorption of water[J]. Corrosion Science, 2005, 47(10): 2571—2577.
- [8] 胡融刚,杜荣归,林昌健. 氯离子侵蚀下钢筋在混凝土中腐蚀行为的 EIS 研究[J]. 电化学, 2003, 9(2): 189—195.
- [9] 岳丽杰,王龙妹,朴秀玉,等. 10PCuRE 耐候钢耐蚀锈层的电化学特征[J]. 稀土, 2005, 26(5): 56—60.
- [10] 王凤平,康万利,敬和民. 腐蚀电化学原理、方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [11] 曹楚南,张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [12] GLASS G K, REDDY B, BUFELD N R. The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete[J]. Corrosion Science, 2000, 42(11): 2013—2021.
- [13] HAMADOU L, KADRI A, BENBRAHIM N. Characterization of passive films formed on low carbon steel in borate buffer solution(pH 9.2) by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Applied Surface Science, 2005, 252(5): 1510—1519.
- [14] CHENG Y F, WILMOTT M, LUO J L. The role of chloride ions in pitting of carbon steel studied by the statistical analysis of electrochemical noise[J]. Applied Surface Science, 1999, 152(3—4): 161—168.
- [15] 聂向晖,李云龙,李记科,等. Q235 碳钢在滨海盐土中的腐蚀形貌、产物及机理分析[J]. 材料工程, 2010, (8): 24—28, 33.

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金资助项目(50801036)

收稿日期:2011-03-03;修订日期:2011-12-25

作者简介:梁平(1974—),男,博士,从事材料腐蚀和防护技术等方面的研究,联系地址:辽宁石油化工大学机械工程学院材料系(113001), E-mail: liangping770101@163.com