

表面不均匀性黑斑的钢芯铝绞线模拟 海洋环境 5 年腐蚀行为的研究

Study on Corrosion of ACSR Covered by Inhomogeneous Dark
Coating Immersed in Simulated Ocean Environment for 5 Years

于 萍¹, 张金岭², 许 红¹, 张长桥¹

(1 山东大学 化学与化工学院, 济南 250061;

2 廊坊市威普照管道技术有限公司, 河北 廊坊 065000)

YU Ping¹, ZHANG Jin-ling², XU Hong¹, ZHANG Chang-qiao¹

(1 School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China;

2 Langfang WEIPU Pipeline Technology CO., LTD., Langfang 065000, Hebei, China)

摘要: 模拟了钢芯铝绞线在海洋环境中 5 年的腐蚀情况, 通过腐蚀试验、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、电化学试验(EIS, Tafel)和 X 射线扫描电镜(SEM)微观形貌对比分析说明, 在北方城市工业集中厂区的雨季, 即在工业气氛和弱高温高湿双重作用下, 所生产的表面带有不均匀性黑斑的钢芯铝绞线与正常条件下生产的钢芯铝绞线, 腐蚀后表面元素组成和含量基本相同, 且两者电化学性能基本一致, 因此可进一步确定, 此钢芯铝绞线为“不影响使用、仅影响商业外观”的产品。实验研究结果可作为生产制造与使用部门进行判据的科学依据。

关键词: 表面不均匀性黑斑铝绞线; 海洋环境; 微观形貌; 腐蚀行为; 电化学性能

中图分类号: TM206; TM244.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)11-0046-05

Abstract: Test that ACSR (Aluminium Conductors (Cable) Steel Reinforced) was eroded in the ocean environment was simulated. By corrosion test, XRD, XPS, electrochemical properties test (EIS, Tafel), and SEM, it can be concluded that ACSR covered by inhomogeneous black coating which produced in some industrial areas of North China during the hot, rainy season are same as normal ones and their electrochemical properties are essentially consistent, for compact corrosion products coating the former had corrosion inhibition effect. So this sort of corrosion affects only the appearance but not the application of products. The conclusion can provide the production and application with important reference value.

Key words: ACSR covered by inhomogeneous dark coating; ocean environment; micro-morphology; corrosion behavior; electrochemical property

在电线电缆行业中, 架空输电用导线在生产过程中存在着铝绞线表面不均匀性黑斑的难题。表面不均匀性黑斑的腐蚀行为是金属腐蚀学界研究的热点问题之一, 同时生产制造与产品使用者对该类材料是否可正常使用, 也亟需有科学试验依据的判据。

在南方湿热地区、特别是梅雨季节生产的钢芯铝绞线, 经库存一段时间后现场施工使用时曾多次出现不均匀性黑斑现象, 由于生产与施工时间间隔较短, 行业腐蚀学界曾对此进行研究并得出“一般不影响使用”^[1]的公认。但是近年来对一些高温高湿现象不十分明显的北方地区, 特别是处于工业集中区的生产企业, 由于工业大气环境和弱高温高湿双重作用, 每年七月份至九月份的雨季所生产的钢芯铝绞线也出现类似

情况, 使该问题成为整个行业的突出难题。

本课题组前期曾对该问题进行了实验室加速腐蚀试验的相关研究, 研究认为: 铝的抗大气腐蚀耐蚀机理为, 铝表面在大气环境中形成致密氧化膜, 能相对有效的防止腐蚀介质的继续侵入, 腐蚀由纯铝表面的直接氧化阶段进入“膜保护”的缓慢氧化阶段。在高温高湿条件下, 由于客观原因使铝杆在拉制铝丝过程中存留的油脂和水分以及内部湿热气体等在存放过程中不能有效排出而聚集, 造成提前氧化, 由于侵入区域或聚集区域的不均匀性, 造成表面不均匀性黑斑现象, 但在大气环境条件下架线通电一段时间后, 最后结果为表面外观一致^[2]。即“不影响使用, 仅影响商业外观”的结论。

但是上述结果为实验室加速腐蚀研究结论,虽然能基本上说明腐蚀行为和可用性问题,而更可靠的研究方法应为长期模拟试验和实际暴晒性试验,给生产者与使用者以更有力的判据。为此本工作进行了条件更为苛刻的模拟海洋环境全浸试验的耐蚀行为对比和可用性研究,对其微观形貌、腐蚀行为和电化学性能与正常铝绞线进行了对比,以期得到有益的结果。

1 实验方法及内容

1.1 样品的制备

实验中采用的样品分别取自我国北方具有代表性的两家钢芯铝绞线厂家。其中样品 A 以随机取样方式,从某厂供给山东电网 50 万超高压(南线)工程第 2 批 632t 和另一厂家供给山西阳泉至江苏淮阴 30 万高压工程 730t 的出现表面不均匀性黑斑现象的产品中抽取。样品 B 以同样的随机取样方式抽取同期表面正常产品。样品 C 为两厂家目前生产的表面正常产品,用于作对比试验样品。

采用传统公认的模拟海洋腐蚀环境方式,模拟腐蚀试验装置为全浸腐蚀试验装置,模拟腐蚀条件为常温、 $\text{pH } 6.8 \pm 0.5$, 5% NaCl(质量分数,下同)溶液,试验周期为 5 年^[3]。腐蚀样品 A、B 全浸在溶液中静置 5 年。

1.2 微观形貌和腐蚀产物分析

将样品用饱和醋酸铵溶液清洗表面腐蚀产物,后用去离子水反复清洗至洁净,并用乙醇擦拭自然晾干。为了分析样品 A、B、C 的微观结构差别,采用 X 射线扫描电镜(SEM)观察了样品的微观形貌。试验采用

JCXA-733 型扫描电子显微镜,加速电压为 15kV,电流 $2 \times 10^{-9} \text{ A}$ 。利用 X 射线衍射仪分析样品在 5% NaCl 溶液中的腐蚀产物的成分和存在形态。将腐蚀产物过滤,用去离子水反复冲洗,烘干。采用 D8 ADVANCE X 射线粉末衍射仪,用硅粉(纯度 > 99.99%)作为内标来校正峰位。

1.3 表面元素的定性和定量分析

用 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪, Al K α 放射源(光电子能量为 1486.6eV)作激发源对样品进行 XPS 分析。确定样品表面的元素组成和含量。

1.4 电化学性能测试

采用 CHI660 型电化学工作站对样品的电化学性能进行测试。试验用 5% NaCl 溶液做电解液,采用三电极研究体系,铂金电极做辅助电极,饱和甘汞电极做参比电极,样品表面留出 $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 作反应面积,其余部分用石蜡涂封,按要求做成研究电极。为了使样品测试结果具有可比性,首先测量样品的开路电位,分别测试样品的交流阻抗和极化曲线。

2 结果与讨论

2.1 样品的外观和微观形貌

图 1 给出了不均匀性黑斑铝绞线与同期表面正常铝绞线 5 年腐蚀样品外观形貌对比。从外观形貌上看,表面不均匀性黑斑的样品 A 表面附着少量的腐蚀产物较少,且腐蚀产物较致密,大部分腐蚀产物已经脱落,而同期表面正常产品样品 B 表面附着大量的絮状腐蚀产物。图 2 是不均匀性黑斑铝绞线与同期表面

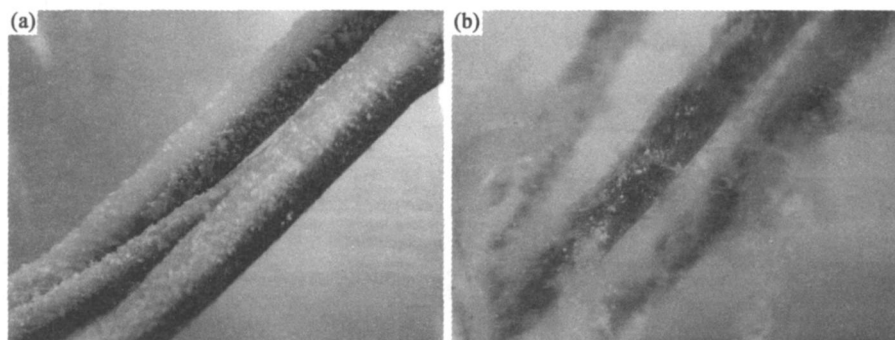


图 1 不均匀性黑斑铝绞线与同期表面正常铝绞线 5 年腐蚀样品外观形貌对比

(a) 不均匀性黑斑铝绞线; (b) 同期表面正常铝绞线

Fig. 1 Appearance of samples after corrosion

(a) ACSR covered by inhomogeneous black coating; (b) the normal ACSR

正常铝绞线 5 年腐蚀样品表面腐蚀产物清洗后外观形貌对比,从图 2 可看出,不均匀性黑斑铝绞线基本保持

了原“抗腐蚀氧化膜”,而同期表面正常铝绞线则“抗腐蚀氧化膜”大片脱落。

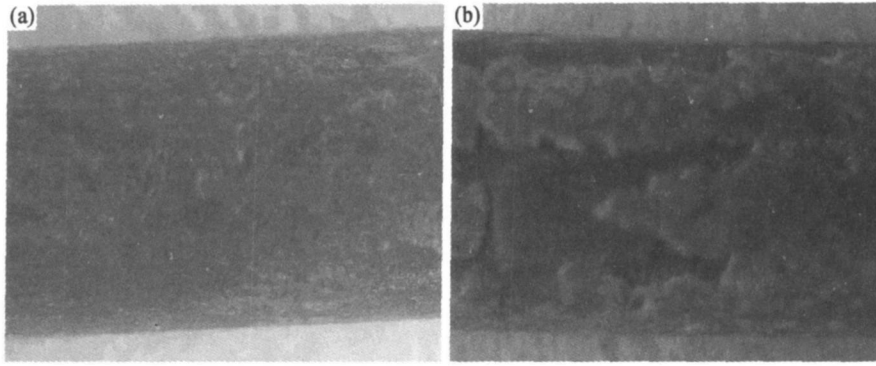


图 2 不均匀性黑斑铝绞线与同期表面正常铝绞线 5 年腐蚀样品清洗后外观形貌对比

(a) 不均匀性黑斑铝绞线; (b) 同期表面正常铝绞线

Fig. 2 Appearance of samples after corrosion and cleaning

(a) ACSR covered by inhomogeneous black coating; (b) the normal ACSR

图 3 给出了样品 A, B, C 的微观形貌对比。铝在大气环境中, 由于氧和氧化剂的存在, 易生成保护性良好的“抗蚀钝化膜”。从图 3 可看出, 在模拟海水中氯

离子存在条件下, 样品 A 为典型的“孔蚀”腐蚀行为, 而样品 B 则呈现明显的“晶间腐蚀”行为。这种腐蚀行为的差异有待今后工作中进一步深入研究。

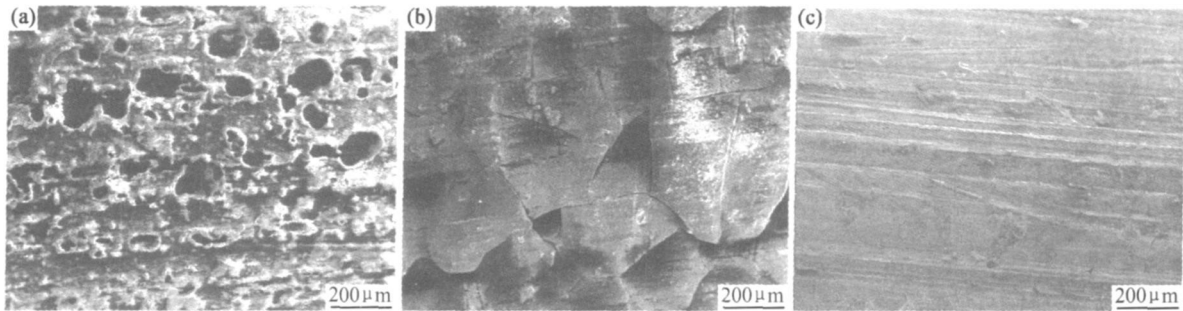


图 3 样品 A, B, C 的 X 射线扫描电镜微观形貌

(a) 不均匀性黑斑铝绞线; (b) 同期表面正常铝绞线; (c) 未经腐蚀的铝绞线

Fig. 3 SEM morphologies of samples

(a) ACSR covered by inhomogeneous black coating; (b) the normal ACSR; (c) ACSR without corrosion

2.2 样品的腐蚀产物

样品的衍射图见图 4。由图 4 可知, 不均匀性黑斑铝绞线和正常铝绞线在模拟海水腐蚀环境中的腐蚀

产物衍射峰基本相同, 腐蚀产物均为 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 并无其他物质生成, 说明不均匀性黑斑铝绞线和正常铝绞线腐蚀机理相同。

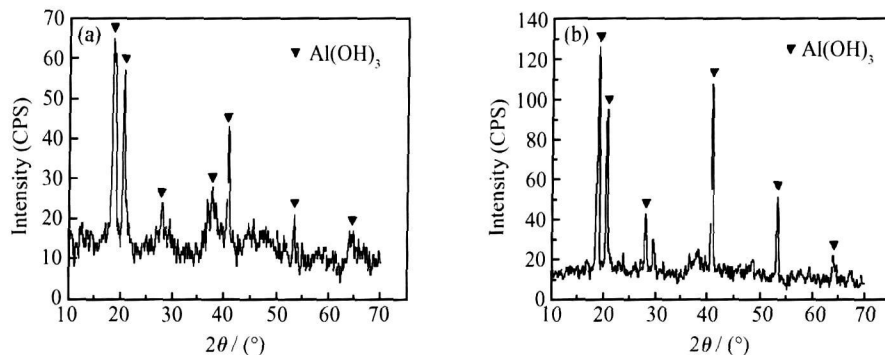


图 4 样品腐蚀产物 X 射线衍射图

(a) 不均匀性黑斑铝绞线; (b) 同期表面正常铝绞线

Fig. 4 X-ray diffraction graph of samples

(a) ACSR covered by inhomogeneous black coating; (b) the normal ACSR

2.3 样品的 XPS 能谱

图 5 所示为不均匀性黑斑铝绞线和正常铝绞线在模拟海洋环境腐蚀表面 XPS 全扫描谱。图 5 中出现

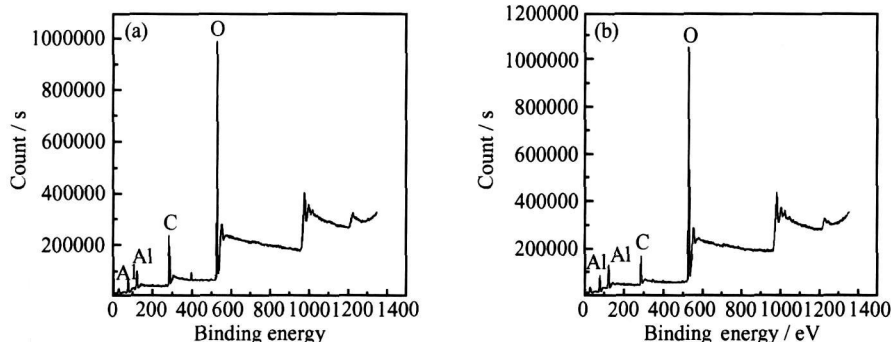


图 5 铝绞线表面的 XPS 全扫描图 (a) 不均匀性黑斑铝绞线; (b) 同期表面正常铝绞线

Fig. 5 Survey XPS spectra of specimen surface

(a) ACSR covered by inhomogeneous black coating; (b) the normal ACSR

通过 C_{1s} 结合能 284.6 eV 对全谱进行荷电校正, 然后对 Al, O 元素进行高分辨谱扫描, 结果见图 6。通过对 O_{1s} 谱图的分峰拟合, 我们发现其组成有两个峰, 其中结合能为 531.1 eV 的主峰对应的化合物为 Al_2O_3 , 除此之外还有一个结合能为 532.4 eV 的峰, 这

是由于吸附氧所产生的氧污染。对 Al_{2p} 谱图进行分峰拟合发现, 可将其分成两个峰, 结合能分别为 74.3 eV 和 77.6 eV, 其中 74.3 eV 的低能峰为 Al_2O_3 , 而 77.4 eV 的高能峰是 Al 在 NaCl 溶液中长时间浸泡而产生了氯化物。

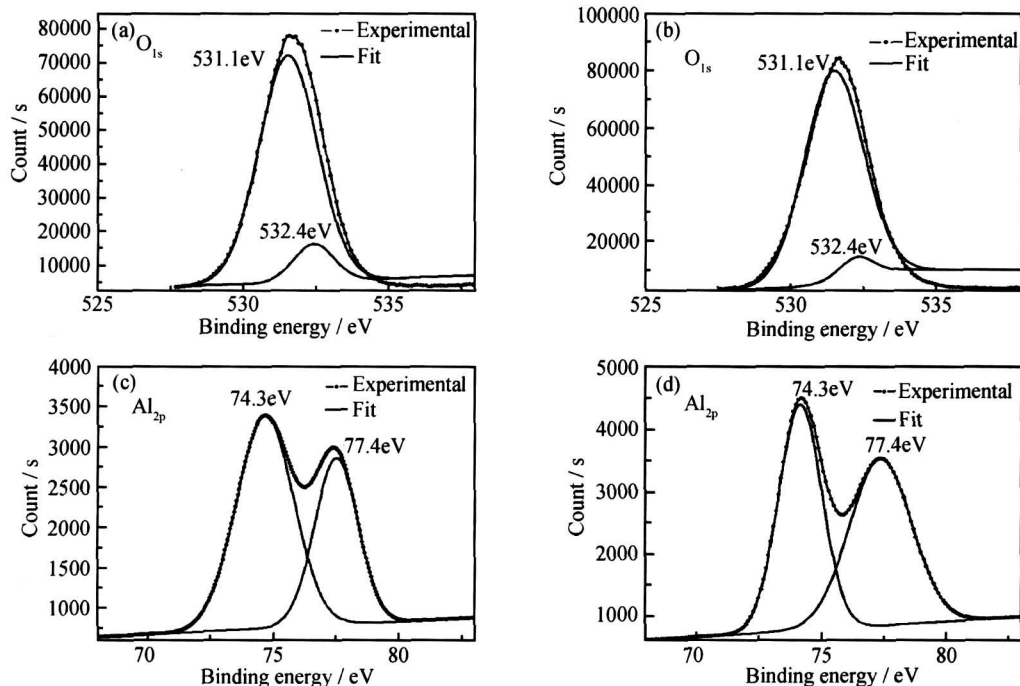


图 6 铝绞线表面氧元素和铝元素的 XPS 能谱

(a), (c) 不均匀性黑斑膜铝绞线; (b), (d) 同期表面正常铝绞线

Fig. 6 XPS spectrum in O_{1s} and Al_{2p} region of specimen surface

(a), (c) ACSR covered by inhomogeneous black coating; (b) (d) the normal ACSR

另外还根据对谱峰的分析计算出了 Al, O 元素的相对含量, 斑状污黑铝绞线和正常铝绞线表面氧化物

中氧元素的相对含量分别为 90.74% (原子分数, 下同), 89.88%; 表面氧化物中铝元素的相对含量分别为

62.54%, 60.50%。由此可以看出, 不均匀性黑斑铝绞线和正常铝绞线在经过五年模拟海洋环境腐蚀后表面元素组成和含量基本相同。

2.4 样品的电化学性能

图 7 为三种样品的交流阻抗图, 这个高频率的电容曲线可认为是电荷转移阻力^[5], 电荷转移阻力越小, 腐蚀率越大, 耐蚀性越差。由图 7 可以看出, 样品的交流阻抗谱的 Nyquist 电阻点呈半圆形, 这表明腐蚀受

电荷转移的控制。样品 C 的容抗弧远大于样品 A, B, 表明腐蚀过程中电荷传递电阻最大, 样品的耐蚀性最好, 这是由于 Al 的表面有一层未经破坏的氧化铝膜, 对基体产生良好的保护; 样品 A, B 保护性的氧化膜遭破坏, 耐蚀性大大降低, 因此容抗弧远小于样品 C。但是样品 A 的容抗弧又稍大于样品 B, 这是由于在样品 A 表面附着有一层致密的腐蚀产物, 起到了一定的缓蚀作用。

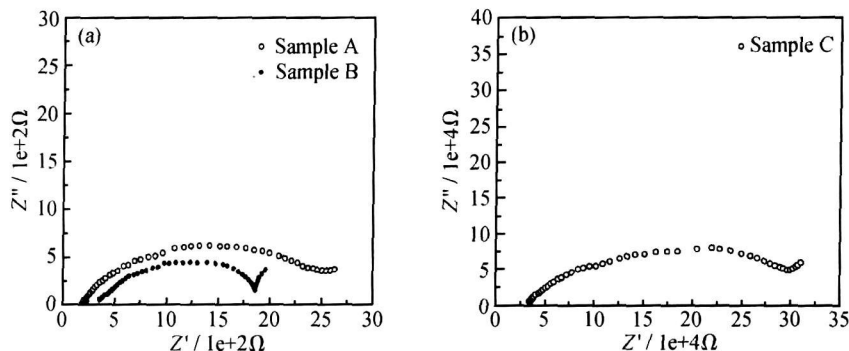


图 7 样品在 5% NaCl 溶液中的交流阻抗图

(a) 不均匀性黑斑铝绞线(样品 A), 同期表面正常铝绞线(样品 B); (b) 未经腐蚀的正常铝绞线(样品 C)

Fig. 7 EIS spectra of samples in 5% NaCl solution

(a) ACSR covered by inhomogeneous black coating (sample A) and the normal ACSR (sample B); (b) ACSR without corrosion (sample C)

样品的极化曲线图谱见图 8。Tafel 极化曲线外推法是测定腐蚀速率的电化学方法之一, Tafel 极化曲线外推后可以得到自腐蚀电位、自腐蚀电流等电化学腐蚀参数, 从而判定样品腐蚀速率的大小。通过对图 7 的分析, 可以得出样品 A, B 的自腐蚀电位和自腐蚀电流, 见表 1。由表 1 数据可以看出, 样品 C 的自腐蚀电位最高, 自腐蚀电流最小, 说明其耐蚀性能最好。样品 A, B 的自腐蚀电位和自腐蚀电流大小都极为接近, 样品 A 的自腐蚀电位稍高、自腐蚀电流稍小, 这也是由于样品表面的腐蚀产物对电荷转移产生了一定的阻力, 起到了一定的保护作用。这与交流阻抗试验得到的结论一致。

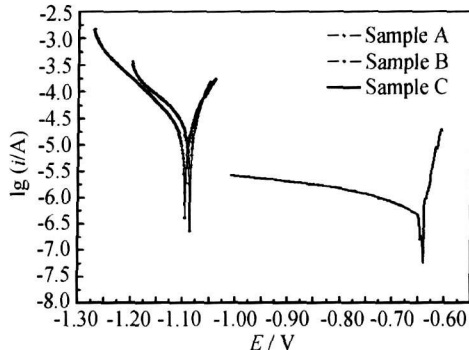


图 8 样品在 5% NaCl 溶液中的 Tafel 极化曲线

Fig. 8 Tafel polarization curves of samples in 5% NaCl solution

表 1 样品极化曲线的电化学参数

Table 1 Parameters for Tafel polarization curves

Sample	Self-corrosion	
	potential / V	current / (lg(i / A))
A	- 1.08	- 4.75
B	- 1.10	- 4.60
C	- 0.64	- 6.30

3 结论

(1) 在模拟海洋环境腐蚀 5 年后, 不均匀性黑斑铝绞线为“孔蚀”腐蚀行为, 而正常铝绞线则出现了“晶间腐蚀”腐蚀行为, 腐蚀产物相同, 均为 $Al(OH)_3$, 同时两者表面元素组成和含量基本相同。

(2) 不均匀性黑斑铝绞线和正常铝绞线在经过五年腐蚀试验后测试电化学性能基本一致, 但不均匀性黑斑铝绞线表面致密的腐蚀产物起到了一定的缓蚀作用。

(3) 经过 5 年的模拟海洋腐蚀试验进一步验证, 表面不均匀性黑斑铝绞线, 为“不影响使用、仅影响商业外观”的产品。实验研究结果可作为生产制造与使用部门进行判据的科学依据。

参考文献

[1] 黄崇祺. 电缆金属文集 [M]. 上海电缆研究所, 2001. 131- 140.

(下转第 55 页)

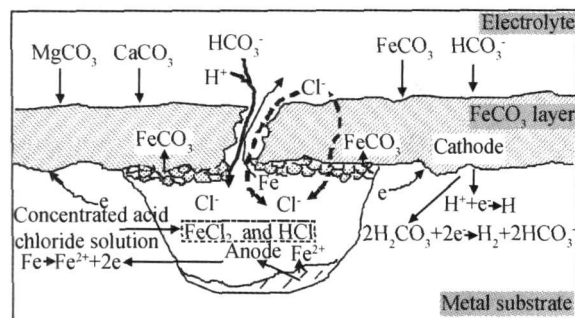


图9 产物膜缺陷处局部腐蚀机理示意图

Fig. 9 Diagram of local corrosion mechanism around defects of corrosion product layer

由图9可见, CO_2 腐蚀形成点蚀坑后, 随着腐蚀反应的进行, 点蚀坑内金属阳离子不断增加, 其水解作用导致氢离子活度增加, 即发生酸化作用, pH 值降低。为了维持点蚀坑内溶液的电中性, 点蚀坑外部的阴离子将向点蚀坑内迁移, 尤其是腐蚀介质中的氯离子将优先扩散到点蚀坑内部, 造成坑内溶液的化学和电化学状态和坑外溶液不同。此处, pH 值较低, 氯离子浓度较高, 从而使与之相接触的金属的电极电位低于外部溶液中金属的电极电位, 造成点蚀坑内腐蚀反应加剧。腐蚀产物能谱上可清晰地观察到氯离子在腐蚀产物膜下的富集。但是, 对比环空和油管管内环境发现, 在环空中介质相对静止, 而油管内的介质是流动的。当存在高氯离子的液体时, 流动促使液体循环, 阻止了氯离子向腐蚀产物膜下的扩散, 而环空内相对静止的腐蚀环境更有利于氯离子在腐蚀产物膜下的富集, 造成环空内的腐蚀相对于油管管内更严重。所以, 宏观形貌观察发现, 3279m 和 2350m 处油管外腐蚀明显比内腐蚀更加严重。

由上述对腐蚀特征、腐蚀产物、不同井深的腐蚀形貌等方面的分析可以看出, 油管内壁腐蚀满足 CO_2 腐蚀的各项特征, 腐蚀成因主要为 CO_2 腐蚀。外壁腐蚀源于油管内壁腐蚀穿孔, 腐蚀性的介质和气体由此进入套管和油管的环空, 造成油管外壁腐蚀。在此过程中, 高氯离子含量的水介质对局部腐蚀的形成起促进作用。

7 结论

(1) 对该井油管的化学成分分析和金相观察表明, 油管材料符合 API SPEC 5CT 标准要求。

(2) 对腐蚀特征、腐蚀产物、不同井深的腐蚀形貌的分析表明, 油管内壁腐蚀源于油管材料和含 CO_2 的产出液相互作用造成的 CO_2 腐蚀。内壁腐蚀穿孔后, 腐蚀性的介质和气体由此进入套管和油管的环空造成油管外壁 CO_2 腐蚀。

(3) 氯离子在腐蚀产物膜下的富集使局部腐蚀加剧。

参考文献

- [1] WAARD C DE, LOTZ U. Prediction of CO_2 orrosion of carbon steel [A]. A Working Party Report on Prediction CO_2 Corrosion in Oil and Gas Industry [C]. London: The Institute of Materials, 1994. 30- 58.
- [2] ZHOU S, STACK M M, NEWMAN R C. Electrochemical studies of anodic dissolution of mild steel in a carbonate-bicarbonate buffer under erosion-corrosion conditions [J]. Corrosion Science, 1996, 38(7): 1071- 1084.
- [3] DUGSTAD A. Formation of protective corrosion films during CO_2 corrosion of carbon steel [A]. Advanced in Corrosion Control and Materials in Oil and Gas Production [C]. London: European Federation of Corrosion Publication, 1994. 70- 76.
- [4] HAUSLER R H, STEGMANN D W. CO_2 corrosion and its prevention by chemical inhibitor in oil and gas production [A]. Corrosion/88 [C]. Houston, Tx: NACE, 1988. 363.
- [5] LINTER B R, BURSTEIN G T. Reactions of pipeline steels in carbon dioxide solution [J]. Corrosion Science, 1999, 41: 117- 139.
- [6] IKEDA A, VEDA M. CO_2 corrosion behaviour of Cr-containing steel [A]. A Working Party Report on Prediction CO_2 Corrosion in Oil and Gas Industry [C]. London: European Federation of Corrosion Publication, 1994. 59-93.

基金项目: 2007 年教育部新世纪优秀人才支持计划项目资助 (NCET-07-0686)

收稿日期: 2009-04-03; 修订日期: 2009-11-16

作者简介: 赵国仙 (1968—), 女, 博士, 教授, 研究方向为金属材料的腐蚀与防护, 联系地址: 陕西省西安市电子二路 18 号西安石油大学材料科学与工程学院 (710065), E-mail: zhaoguo-xian@sohu.com

(上接第 50 页)

- [2] 于萍, 魏云鹤, 冷霞, 等. 表面不均匀性黑膜的钢芯铝绞线耐蚀性能及对可用性研究 [J]. 电线电缆, 2004, 10(2): 10- 13.
- [3] 于萍. 钢芯铝绞线表面斑状污黑现象分析 [J]. 中国表面工程, 2003, 16(3): 46- 48.
- [4] BECCARIA A M, CHIARUTTINI L. The inhibitive action of metacryloxypropylmethoxysilane (MAOS) on aluminium corrosion in NaCl solutions [J]. Corrosion Science, 1999, 41(5): 885- 899.
- [5] LIU Xiu-yu, CHEN Shen-hao, MA Hong-yi. Protection of iron cor-

rosion by stearic acid and stearic imidazoline self-assembled monolayers [J]. Applied Surface Science, 2006, 253(2): 1- 7.

基金项目: 973 前期计划课题 (2008CB617508)

收稿日期: 2009-02-26; 修订日期: 2009-10-05

作者简介: 于萍 (1963—), 女, 副教授, 主要从事金属耐蚀理论与材料研究, 联系地址: 山东省济南市经十路 73 号, 山东大学南校区化学与化工学院 (250061), E-mail: yupp@ sdu.edu.cn