直流杂散电流对 Q235 钢在红壤中腐蚀行为的影响

刘欣¹, 何一鹏², 田旭¹, 贾璐路¹, 裴锋¹, 刘光明², 张宇¹, 徐碧川¹

(1. 国网江西省电力有限公司电力科学研究院, 南昌 330096; 2. 南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063)

摘要: 在模拟直流电流干扰下, 研究了接地材料 Q235 钢在江西红壤环境中的对地电位变化规律以及腐蚀行为, 采用扫描电镜、能谱仪和 X 射线衍射仪分析了试样表面腐蚀产物的形貌及组成, 并将初始电位偏移量和稳定电位偏移量与失重法获得的腐蚀速率进行了拟合。结果表明: 在不同电流密度的直流电流干扰下, 阳极对地电位先下降后缓慢升高, 最后趋于稳定; 直流干扰下试样表面呈现局部腐蚀的特征, 腐蚀产物分层、疏松且易脱落, 其主要成分为 Fe_2O_3 、 FeOOH ; 初始电位偏移量及稳定电位偏移量均与实测的腐蚀速率呈线性关系。试验条件下通过测量阳极对地电位可间接预测 Q235 钢接地材料的腐蚀速率。

关键词: 红壤; Q235 钢; 杂散电流; 腐蚀行为

中图分类号: TG174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-748X(2024)03-0017-06

特高压直流输电技术能够实现低损耗远距离输电^[1], 进入 21 世纪后特高压直流输电工程的建设在我国快速发展。随着特高压直流输电系统的输电容量不断提高, 线路运行的稳定性和相关设备的服役安全性要求也逐渐提高^[2-3]。目前, 我国特高压直流输电系统的接地材料通常选择较廉价的碳钢^[4]。然而, 土壤环境复杂, 输电过程中可能有直流杂散电流通过接地网流入地下, 线路的接地极可能面临腐蚀问题。尤其是变电站附近接地网入地电流较大, 这些杂散电流会对接地极及其附近的埋地金属造成严重腐蚀。海南省变电站接地网腐蚀情况调研结果显示, 变电站接地网严重腐蚀占比 40%, 重度腐蚀占比 9%^[5]。接地网的腐蚀位置隐秘, 监测难度大。为了避免接地网腐蚀断裂引起的电力系统故障, 对接地系统的腐蚀情况进行长期监测具有重要意义。

目前, 电力和石油行业对直流干扰强度的判别标准主要是: 当直流接地极泄漏的电流密度高于 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 或接地极入地电流引起的接地材料腐蚀电位较自然电位的正向偏移电压大于 100 mV 时应采取保护措施。影响接地网腐蚀速率的直接因素是接地网各部位的直流电流密度大小^[6]。一般来说, 直接电流的测量需考虑腐蚀电化学检测中传感器的限流和杂散电流的干扰问题^[7], 直接测量电流密度

变化趋势难度较大。目前, 研究较多的是采用接地材料的对地电位偏移量来间接评价其腐蚀趋势, 但由于入地电流不稳定, 且接地网对地电位变化响应延迟, 单次的电位检测难以有效地反馈入地电流的分布情况。

红壤的腐蚀性较强, 目前关于红壤环境中直流干扰下金属腐蚀行为的研究报道很少。笔者研究了在红壤环境中杂散电流干扰下 Q235 钢的腐蚀行为, 并对该钢在不同电流密度干扰下的电位进行连续监测, 结合腐蚀产物分析, 简要探讨了直流干扰下 Q235 钢的腐蚀机理, 并拟合了 Q235 钢的对地电位偏移量与腐蚀速率的关系。

1 试验

试验材料为 Q235 钢, 主要成分(质量分数, %)为: C 0.14, Mn 0.30, Si 0.30, S 0.05, P 0.045, Fe 余量。将其制成 1 型标准腐蚀挂片, 尺寸为 50 mm × 25 mm × 2 mm, 用砂纸逐级(至 1000 号)打磨试样后用去离子水洗涤, 再用无水乙醇冲洗表面, 吹干待用。试验前用精度为 10^{-4} g 的天平称量试样质量。用绝缘防水胶带密封试样, 裸露面积为 20 cm^2 。

试验所用土壤是取自江西南昌某变电站附近山地的红壤, 根据中国土壤腐蚀试验网站标准, 掘土深度为 0.7 m, 无碎石和草木。土壤自然干燥研磨后过 20 目(0.850 mm)网筛, 再放入烘箱中 110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 6 h, 最后按比例使用去离子水配成含水率为 20% 的试验用土。土壤离子浓度见表 1, 其 pH 为

收稿日期: 2022-05-12

通信作者: 刘光明(1995—), 教授, 博士, 研究方向为材料腐蚀与防护, 13207006808, gemliu@126.com

4.97,呈酸性。采用温纳法在取土处测得土壤电阻率为 296.4 Ω·m。

表 1 南昌红壤的主要离子浓度

Tab. 1 The main ion concentration of red soil in Nanchang

离子浓度/(mmol·L ⁻¹)					
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ³⁻
0.061 5	0.008 6	0.008 6	0.100 0	0.338 0	0.42

自制的土壤腐蚀试验装置由 PVC 土壤试验箱、直流干扰回路和电位测试回路组成。采用上海乾锋电子 SB118 型精密直流电流源,连接 Q235 钢试样(工作电极)和石墨电极(辅助电极)构成直流干扰回路,距试样 1 cm 处放置饱和和甘汞电极(SCE)作参比电极,在参比电极与工作电极之间串联一个电位监控仪,连续监测阳极(试样)对地电位变化。

连接回路后静置 1 h,通过测试电位判断开路电位稳定(自腐蚀电位在-0.67 V 附近),再调节精密直流电源对回路通入不同大小的直流电流(0~20 mA),使初始的阳极对地电位偏移量分别达到+100,+200,+500,+1 000 mV(不同电位偏移量对应施加的电流密度分别为 0.063,0.183,0.508,1.201 mA/cm²)。试验过程中保持土壤温度和湿度稳定,记录阳极对地电位的变化数据,直至电位趋于稳定。

直流干扰测试完成后取出试样,采用 MA2000 型金相显微镜和扫描电镜(SEM)观察试样表面的腐蚀

形貌,采用能谱仪(EDS)和 X 射线衍射仪(XRD)对腐蚀产物进行成分和物相分析。将试样置于除锈液(由 200 mL 蒸馏水、200 mL 浓盐酸和 2 g 六甲基四胺配制而成)中超声清洗 30 s,除去表面腐蚀产物,取出试样后用无水乙醇清洗,吹干。Q235 钢试样在不同电流密度下的平均腐蚀速率 v_1 用式(1)进行计算。

$$v_1 = \frac{m_0 - m_1}{At\rho} \quad (1)$$

式中: m_0 为试样的初始质量,g; m_1 为试验后试样的质量,g; A 为试样裸露面积,cm²; t 为腐蚀时间,h; ρ 为 Q235 钢的密度,g/cm³。

2 结果与讨论

2.1 恒电流干扰下阳极对地电位的变化规律

由图 1 可见:通入干扰电流后试样的电位正向偏移,试样表面有电流流出,试样作为阳极溶解;随着干扰电流密度的增大,阳极对地电位偏移量增大,工作电极的电位波动增大;但从变化趋势来看,在阳极对地电位正向偏移 100~1 000 mV 范围内,阳极对地电位随时间的变化均呈现初始阶段快速下降,随后缓慢上升,最后趋于稳定的变化趋势。以图 1(d)为例,电位随时间的变化明显呈现 3 个阶段:(1) 开始施加直流干扰初期,土壤电阻率高,离子扩散缓慢,电化学反应来不及响应,阳极对地电位最高,随着扩散的进行,开始发生电化学反应,阳极对地电位开始下降;

图 1 在不同电流密度的直流电流干扰下阳极对地电位随时间的变化曲线

Fig. 1 The anode-to-ground potential-time curves under DC current interference of different current densities

(2) 反应进行一段时间后,电流的热效应会导致试样表面土壤水分蒸发,试样表面的腐蚀产物逐渐累积,导致介质阻抗增大^[8],恒电流条件下,试样对地电位随之上升;(3) 随着 Q235 钢表面的腐蚀产物逐渐累积,体积差增大,在应力作用下腐蚀产物中产生许多裂纹^[9],同时试样周围土壤中的水分形成浓度梯度,从而使离子发生扩散。

2.2 腐蚀产物形貌和成分

由图 2 可见:Q235 钢试样在土壤中受直流干扰后,试样表面发生了较明显的腐蚀,并生成了大量棕红色腐蚀产物,腐蚀程度随阳极对地电位的提高而加重;当偏移电位达到 200 mV 时,观察到腐蚀产物分层,表面的腐蚀产物较疏松,棕红色腐蚀产物脱落后裸露出黑色的内层腐蚀产物,且其与基体黏附较紧。

图 2 不同阳极对地电位偏移量下直流电流干扰 24 h 后 Q235 钢试样的宏观形貌

Fig. 2 Surface macro-morphology of Q235 steel samples after DC current interference for 24 h under different anode-to-ground potential offsets

由图 3 可见,在 1 000 mV 阳极对地电位偏移量下,Q235 钢表面腐蚀产物物相主要为 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 FeOOH 。

图 3 1 000 mV 阳极对地电位偏移量下 Q235 钢试样腐蚀 24 h 后表面腐蚀产物的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of surface corrosion products of Q235 steel sample after DC interference corrosion for 24 h at 1 000 mV anode-to-ground potential offset

由图 4(a)可见:在直流电流干扰下 Q235 钢试样表面局部腐蚀严重,腐蚀产物分布较集中,表层腐蚀产物较疏松,其间可见明显裂纹,且有部分腐蚀产物从试样表面剥落,难以对基体起到有效的保护作用

用^[10]。土壤中杂散电流腐蚀属于电化学腐蚀,其本质是作为阳极的金属在杂散电流作用下加速氧化失去电子,金属溶解成为离子态。Q235 钢在土壤中作为阳极发生如(2)所示的电化学反应,生成 Fe^{2+} ;同时,阴极发生如(3)所示的去极化反应,生成的 OH^- 与 Fe^{2+} 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,见式(3)。

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 在土壤中会被氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,并进一步分解成 Fe_2O_3 ,如式(4)~(5)所示。因此,图 4 所示试样表面的腐蚀产物呈红棕色。

Fe^{2+} 在土壤中被氧化成红褐色的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,即疏松的表层腐蚀产物, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 不稳定,易被氧化成其他铁的氧化物。

由图 4(b)可见,清除表面腐蚀产物后,试样表面留下较大和较深的蚀坑,局部腐蚀较严重。这应

图 4 1 000 mV 阳极对地电位偏移量下 Q235 钢试样腐蚀 24 h 后的表面微观形貌

Fig. 4 The surface morphology of Q235 steel sample after corrosion for 24 h under anode-to-ground potential offset of 1 000 mV: (a) before removal of corrosion products; (b) after removal of corrosion products

该与通入直流电流后的土壤环境有关。本试验中土壤的含水率为 20%，未达到饱和状态，即使在试验条件下土壤的性质及结构也容易出现小范围的不均匀性。从小范围来看，土壤中有土壤颗粒、气孔、水分组成的各种微结构，且结构致密度存在差异。因此，土壤的各种物理、化学性质，尤其是与腐蚀有关的电化学性质，不仅会随着土壤的组成及含水量的不同而变化，还会随着土壤的结构及其致密度的不同而有所差异。与土壤接触较紧密的金属表面由于土壤的毛细现象容易形成液膜，此处易发生电化学腐蚀，且由于电流集中，局部腐蚀加速，因此试样表面形成了明显的蚀坑；而与土壤接触不紧密的金属表面则不易发生腐蚀。

2.3 干扰电流和电位与腐蚀速率的相关性

接地网在直流杂散电流作用下的腐蚀速率主要与接地网各个部位的腐蚀电流密度有关，通过测量电流密度评估腐蚀速率是目前最直接的方法。应用法拉第定律，通过公式(6)可计算出对应的理论腐蚀速率 v_2 。

$$v_2 = \frac{I}{nFA} = \frac{J}{nF} \quad (6)$$

式中： I 为干扰电流，mA； n 为电化学反应转移的电子数； F 为法拉第常数，取 96 500 C/mol； A 为试样裸露面积， cm^2 ； J 为电流密度， mA/cm^2 。根据 Q235 钢阳极电化学反应式(2)，其转移的电子数 n 为 2。

在不同阳极对地电位偏移量下，对比采用干扰直流密度计算得到的腐蚀速率 v_2 与失重法计算得到的试样的腐蚀速率 v_1 ，如表 2 所示。结果显示，失重法计算得到的腐蚀速率与干扰电流密度计算得到的腐蚀速率误差为 5.8%~13.4%，该误差可能是由电极表面副反应和腐蚀后试样表面在酸性介质中除锈导致的金属腐蚀引起的。图 5 为通过干扰电流

密度和失重法计算得到的腐蚀速率的线性拟合结果。两种方法得到的腐蚀速率符合如式(7)所示的线性关系。

$$v_1 = 1.101 1v_2 - 0.048 28 \quad (7)$$

式中： v_1 为通过失重法计算得到的腐蚀速率， mm/a ； v_2 为通过电流密度法计算的腐蚀速率， mm/a 。拟合的相关系数 R^2 为 0.999 78，两者遵循线性关系，因此通过电流密度计算的腐蚀速率与实际腐蚀速率可以进行互相转换。

表 2 采用干扰电流密度和失重法计算得到的腐蚀速率及其误差

Tab. 2 Corrosion rates calculated by the interference current density and weight loss method and their errors

阳极对地电位 偏移量/mV	干扰电流密 度/($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$v_1/$ ($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)	$v_2/$ ($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)	误差/ %
100	0.063	0.848	0.734	13.40
200	0.183	2.264	2.132	5.80
500	0.508	6.374	5.917	7.20
1 000	1.201	15.396	13.990	9.10

实际工况下杂散电流不稳定且土壤环境复杂，直接测量埋地金属的杂散电流密度难度很大，但测量接地网的电位偏移量却很方便，如果能在接地网

图 5 采用干扰电流密度和失重法计算得到的腐蚀速率的拟合结果

Fig. 5 Fitting results of corrosion rate calculated by the interference current density and weight loss method

的电位偏移量与金属腐蚀速率间建立关联,就可以间接获得金属的腐蚀速率,该方法有望成为一种高效、便捷且准确的腐蚀速率预测方法。图 6 为 Q235 钢的初始电位偏移量和稳定电位偏移量与 v_1 的关系。分别对腐蚀速率与电位作回归分析,拟合结果

图 6 Q235 钢初始电位偏移量和稳定电位偏移量与 v_1 的关系

Fig. 6 The relationship between the initial potential shift (a) and the stable potential shift (b) of Q235 steel and v_1

结果显示,初始电位偏移量和稳定电位偏移量与通过失重法计算出的腐蚀速率之间均呈现线性关系,两种拟合结果的相关系数 R^2 均大于 0.99。因此,在试验条件下的江西红壤中,通过测量稳定对地电位来间接预测腐蚀速率的方法是可行的,这为实际工程中的腐蚀速率预测提供了思路。

3 结论

(1) 在江西红壤中对 Q235 钢施加不同的直流干扰电流,其对地电位变化趋势均呈现先下降,再缓慢上升,最后趋于稳定的趋势,该稳定值比初始电位稍低。初始阳极对地电位偏移量(即干扰电流密度)越大,腐蚀初期 Q235 钢的对地电位下降越明显。

(2) 在红壤中对 Q235 钢施加不同的直流干扰电流,其腐蚀产物主要为 Fe_2O_3 和 $FeOOH$,局部腐蚀较严重,表面腐蚀产物疏松且易脱落。

(3) 在试验所考察的土壤环境中,初始电位偏移量和稳定电位偏移量与失重法获得的腐蚀速率均呈线性关系,这表明通过测量稳定对地电位来间接预测腐蚀速率的方法是可行的。

参考文献:

[1] LARRUSKAIN D M, ZAMORA I, MAZON A, et al. 9th spanish portuguese congress on electrical

见方程式(8)和(9)。

$$v_1 = 0.0617 E_1 - 1.0564 \quad (8)$$

$$v_1 = 0.0618 E_S - 0.9941 \quad (9)$$

式中: E_1 为初始电位偏移量, mV; E_S 为稳定电位偏移量, mV。

engineering [R]. Bilbao (Spain): Department of Electrical Engineering University of the Basque Country, 2005.

- [2] 何慈武,刘鹏华. 特高压直流输电技术的应用探究[J]. 科技创新与应用, 2020(20): 177-179, 182.
- [3] 赵畹君. 高压直流输电工程技术[M]. 北京: 中国电力出版社, 2004.
- [4] 魏巍,吴欣强,柯伟,等. 接地网材料腐蚀与防护研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(3): 273-277.
- [5] 符传福,胡家秀,杨大宁,等. 海南省变电站接地网土壤腐蚀情况调研与分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(1): 97-102.
- [6] 安宁,彭毅,艾宪仓,等. 雷击超高压交流输电线路对埋地输油输气管道的电磁影响[J]. 高电压技术, 2012, 38(11): 2881-2888.
- [7] 韩磊,宋诗哲,张秀丽,等. 便携式接地网腐蚀电化学检测系统及其应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(3): 337-340.
- [8] 司马文霞,骆玲,袁涛,等. 土壤电阻率的温度特性及其对直流接地极发热的影响[J]. 高电压技术, 2012, 38(5): 1192-1198.
- [9] 秦润之,杜艳霞,路民旭,等. 高压直流干扰下 X80 钢在广东土壤中的干扰参数变化规律及腐蚀行为研究[J]. 金属学报, 2018, 54(6): 886-894.
- [10] 祝邴伟,杨丙坤,刘敏,等. Q235 扁钢接地材料杂散电流腐蚀行为研究[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2016, 36(5): 494-500.

Effect of DC Stray Current on Corrosion Behavior of Q235 Steel in Red Soil

LIU Xin¹, HE Yipeng², TIAN XU¹, JIA Lulu¹, PEI Feng¹,
LIU Guangming², ZHANG Yu¹, XU Bichuan¹

(1. State Grid Jiangxi Electric Power Co., Ltd. Electric Power Research Institute, Nanchang 330096, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: Under the interference of simulated DC current, the change law of potential to ground and corrosion behavior of grounding material Q235 steel in Jiangxi red soil environment were studied. The morphology and composition of corrosion products on the surface of the sample were analyzed by scanning electron microscope, energy dispersive spectrometer and X-ray diffractometer. The initial potential offset and stable potential offset were correlated with the corrosion rate obtained by weight loss method. The results show that under the DC current interference of different current densities, the anode-to-ground potential decreased first, then increased slowly, and finally tended to be stable. Under DC interference, the surface of the sample showed the characteristics of localized corrosion. The corrosion products were layered, loose and easy to fall off, and their main components were Fe_2O_3 and FeOOH . The initial potential offset and stable potential offset were linearly related to the measured corrosion rate. Under the experimental conditions, the corrosion rate of Q235 steel grounding material could be indirectly predicted by measuring the anode-to-ground potential.

Key words: red soil; Q235 steel; stray current; corrosion behavior

好 书 推 荐

《现代材料腐蚀与防护》一书于 2012 年 9 月由上海交通大学出版社出版,全国发行。该书共分 11 章,依次为绪论,材料腐蚀过程热力学,腐蚀反应动力学,金属与合金的氧化与热腐蚀,金属材料的全面腐蚀与钝化,金属材料的局部腐蚀,金属材料在应力作用下的腐蚀,金属材料在自然环境和化工介质中的腐蚀与防护,非金属材料的腐蚀与防护,高科技领域中材料的腐蚀,材料腐蚀的防护技术。

本书涉及的内容较为广泛,全面系统地阐述了材料(金属与非金属)腐蚀的基本原理,腐蚀破坏的

各种形式和防护技术,重点讨论了航空航天领域、核电工业、新能源和生物医药工程中出现的材料发生问题和应对措施。本书既可以作为材料科学与工程专业的教材,又可以供从事材料设计和研发的有关工程技术人员参考使用。

《现代材料腐蚀与防护》由上海交通大学黄永昌教授、内蒙古科技大学张建旗教授担任主编,上海材料研究所杨武研究员担任主审,并有中国科学院上海微系统与信息技术研究所(原上海冶金所)黄元伟研究员、华东理工大学潘洪良教授、上海材料研究所李光福教授级高工参与编写。