

管线钢在海泥中的腐蚀行为研究

魏 华¹, 高荣杰¹, 王秀通^{2, 3}, 李 焰²

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266003; 2. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 3. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 利用线性极化电阻、极化曲线和电化学阻抗测量技术, 研究了 API Spec X60 两种管线钢 ERW(电阻焊管)和 SML(无缝钢管)在取自中国东海长江口地区的不同类型海泥中的电化学腐蚀行为。结果表明, SML 管线钢在海泥中的耐蚀性明显优于 ERW 管线钢, 管线钢在海泥中的腐蚀行为主要受阴极去极化剂—氧的扩散控制。

关键词: 管线钢; 海泥; 腐蚀

中图分类号: TG174.3 6

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2005)07-0038-04

管线钢在海泥环境下的腐蚀是随着海洋石油的开发和运输而逐渐引起人们注意的。但是由于材料和介质的特殊性, 这方面的研究仍然需进一步完善和丰富。积累管线钢在海泥环境下的腐蚀数据^[1~3], 探讨其腐蚀行为和作用机制^[4~6], 了解环境因子对腐蚀的影响, 对于更好解决海底输油管线的腐蚀防护问题是有积极意义的。

作者选用东海长江口地区的不同类型海泥, 采用线性极化电阻法、动电位极化曲线法和电化学阻抗技术研究了 API 石油管线钢在海泥中的电化学腐蚀行为, 以期海底管道防腐设计积累基础数据。

1 材料和实验方法

1.1 实验材料

实验采用 API Spec 5L X60 级的两种管线钢 (ERW 和 SML) 进行对比研究, 其化学成分分别为 $C \leq 0.24$, $Mn \leq 1.40$, $P \leq 0.025$, $S \leq 0.015$ 。将管线钢加工成直径 10mm, 高 10 mm 的柱状试样, 在试样一圆底面焊接电极引线, 另一面作为工作面, 其余面用环氧树脂涂封。工作面用碳化硅水砂纸逐级打磨到 800 号, 经无水乙醇脱脂, 超声波清洗, 取出后吹干待用。

1.2 海泥

海泥取自中国东海长江口地区, 选择其中三种具有代表性的不同类型样品 (-30°C 保存, 室温解冻) 作为腐蚀电解质, 并采用一种深海泥样 (室温保存) 进行对比。海泥的物理化学性质采用 TFY-2 型土壤腐蚀野外监测仪测定。

1.3 电化学测试

电化学测试在 Solartron1260 + 1287 电化学综合测试仪上进行。实验采用三电极体系: 工作电极为经过前述处理的管线钢试样, 工作面积 0.785cm^2 , 对电极为钨钛电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。电极在海泥中稳定 8h 后开始电化学测试。

电化学阻抗测试的频率范围为 $5\text{mHz} \sim 60\text{kHz}$, 由高频至低频自动扫描, 正弦交流电压振幅为 10mV, 每倍分程 5 个采样点。线性极化的电位扫描范围为相对开路电位 $-20\text{mV} \sim +20\text{mV}$, 扫描速度为 0.1mV/s ; 动电位扫描范围为相对开路电位 $-200\text{mV} \sim +200\text{mV}$, 扫描速度为 0.166mV/s 。

2 结果与讨论

2.1 海泥的物理化学性质

海泥的物理化学性质如表 1 所示。3 种浅海泥样的氧化还原电位 E_h 均为负值。 E_h 越负, 还原性越强, 海泥中厌氧细菌越多, 细菌腐蚀较严重^[4]。深海泥样

收稿日期: 2005-03-21; 修回日期: 2005-05-08

基金项目: 中国科学院与中国海洋石油总公司科技合作项目

作者简介: 魏华 (1980-), 女, 山东莱州人, 硕士研究生, 主要从事海洋化学研究, E-mail: mailweihua@163.com; 李焰, 通讯联系人, E-mail: yanlee@ms.qdio.ac.cn

表1 海泥介质物理化学性质测试结果

Tab.1 Physical and chemical properties of sea mud

海泥	类型	容重 (g/cm ³)	氧化还原电位 (mV)	总孔隙率 (%)	含水率 (%)	pH	含气率 (%)	电导率 (uS/cm)
1	沙土泥	1.21	-256	54.06	47.79	7.55	3.72	10.9
2	砂泥	1.41	-316	47.47	34.52	8.20	1.17	9.7
3	粘泥	1.08	-220	38.38	52.84	7.56	1.44	8.2
4	软泥	0.88	150	64.91	72.53	7.28	1.08	18.5

由于长时间置于室温下,性质可能发生变化,导致其Eh是正值。Eh随着海泥紧实度的下降,含氧量的升高而升高。电阻率有随含水率升高而下降的趋势。pH值测量结果表明海泥样品均接近中性。按照文献[4]中关于土壤腐蚀性的评价标准,本实验所用海泥腐蚀性均为中等。

2.2 极化测量

由线性极化方法得到的两种管线钢在不同海泥中的极化电阻Rp如图1所示。ERW在海泥中的Rp值以3号、2号、1号、4号的顺序递减,反映了ERW在几种海泥中的耐蚀性以相同的顺序递减。而SML在海泥中的Rp值顺序稍有不同,以2号、3号、1号、4号的递减,说明ERW在海泥中的耐蚀性以此顺序递减。同种介质中,SML的Rp值约为ERW的2倍,可见SML在海泥中的耐蚀性明显优于ERW管线钢。

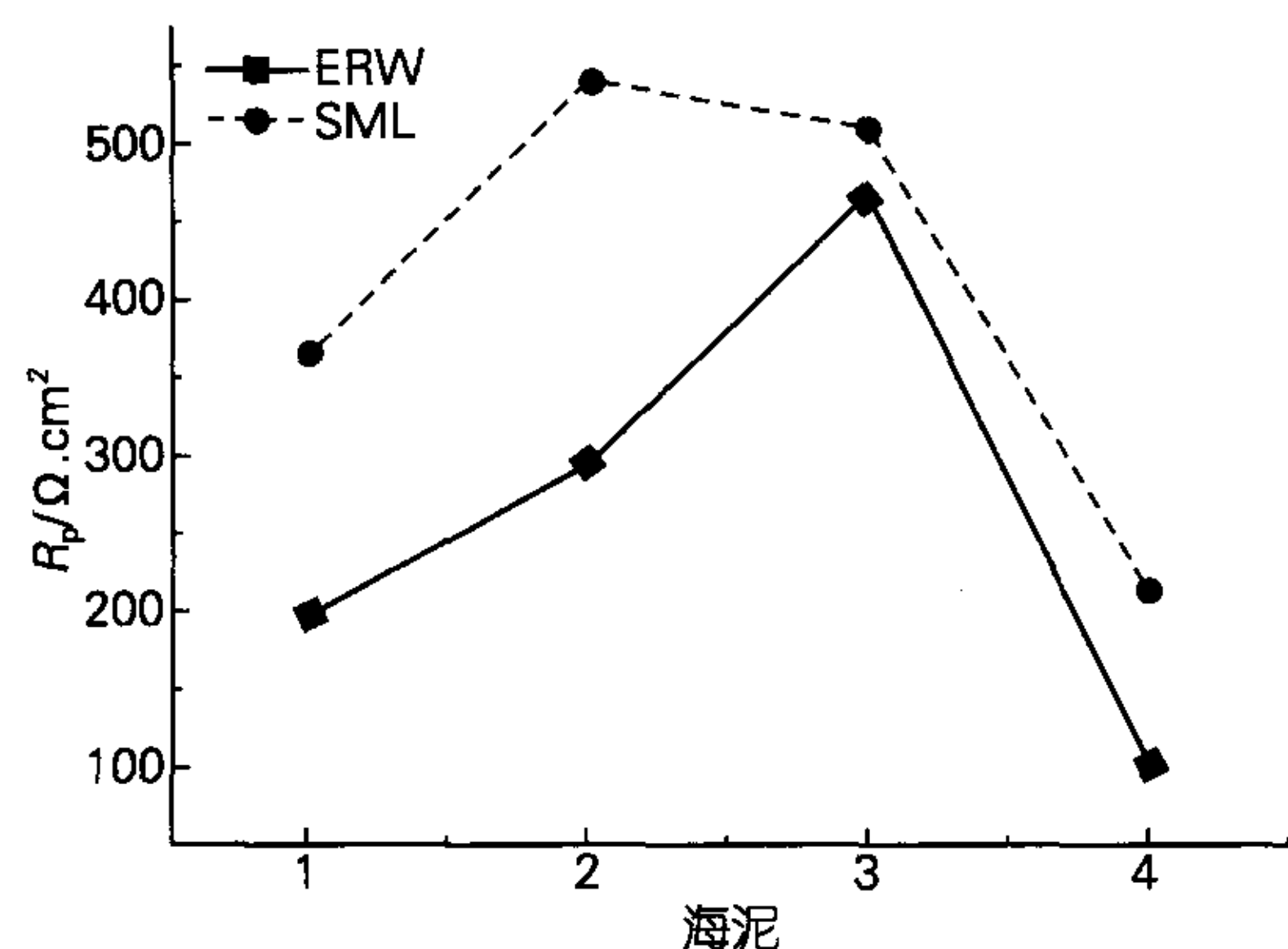
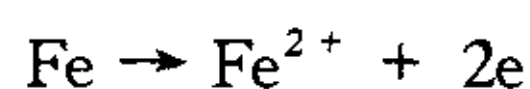


图1 管线钢在海泥中的极化电阻(Rp)

Fig.1 polarization resistance (Rp) of pipeline steel in sea mud

ERW, SML在海泥中极化电位E_{SOE}(V)对极化电流密度i(μA/cm²)的极化曲线如图2所示。管线钢在海泥中腐蚀的阳极过程为金属溶解并放出电子^[5]:

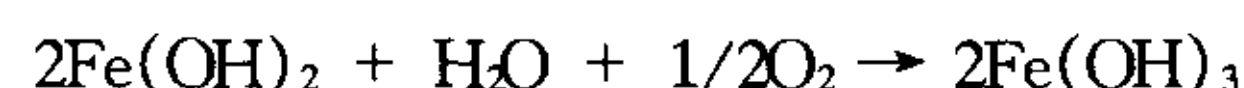


由于海泥接近中性,铁离子与氢氧根离子进一步

生成氢氧化亚铁:



氢氧化亚铁在间隙水和溶解氧的作用下,生成氢氧化铁:



虽然氢氧化铁的溶解度很小,但由于比较疏松,覆盖在钢铁表面保护性差。氢氧化铁、氢氧化亚铁和海泥粘结在一起,形成一种紧密层附着在电极表面上难以扩散出去,对金属电子的转移过程起到了抑制作用,使阳极过程受到阻碍,导致阳极Tafel斜率b_a值较高。

管线钢在海泥中腐蚀的阴极过程主要是氧去极化,氧与电子结合而生成氢氧根离子:



其中氧的扩散控制步骤是起决定作用的环节。在海泥环境中,氧是透过海泥间隙水和微孔电解质进行传递,因此氧到达腐蚀金属表面的速度,在海泥层的厚度相等时,决定于海泥的结构和含水率。氧在海泥中到达阴极表面的过程比较复杂,进行的比较慢。在3号粘性海泥中,氧的渗透和流动速度均较小,所以腐蚀过程受阴极过程控制最为明显。

由图2还可看出,两种管线钢在同种海泥介质中的极化行为基本一致,但同一电位下SML的腐蚀电流密度较ERW的小,这也说明了在海泥中SML的耐蚀性优于ERW,同上述由极化电阻测试结果一致。

图3给出了管线钢在不同海泥中的腐蚀电流密度,图中可以看出材料和环境两方面的趋势。首先材料方面,SML的腐蚀电流密度均比ERW的小,可见在海泥中SML的耐蚀性优于ERW,同上述两种极化测试结果一致。环境方面,两种管线钢在海泥中腐蚀速度均以4号、1号、2号、3号的顺序递减。腐蚀速度差别产生的主要原因是在不同腐蚀介质中,氧到达电极表面的速度不同。4号深海软泥空隙度大,颗粒结构松,氧流动性好容易透过渗入,达到电极表面的速度快,氧去极化过程容易进行,电极反应速度就快,腐蚀速度较大。而3号海泥结构紧密,空隙度小,氧进入较

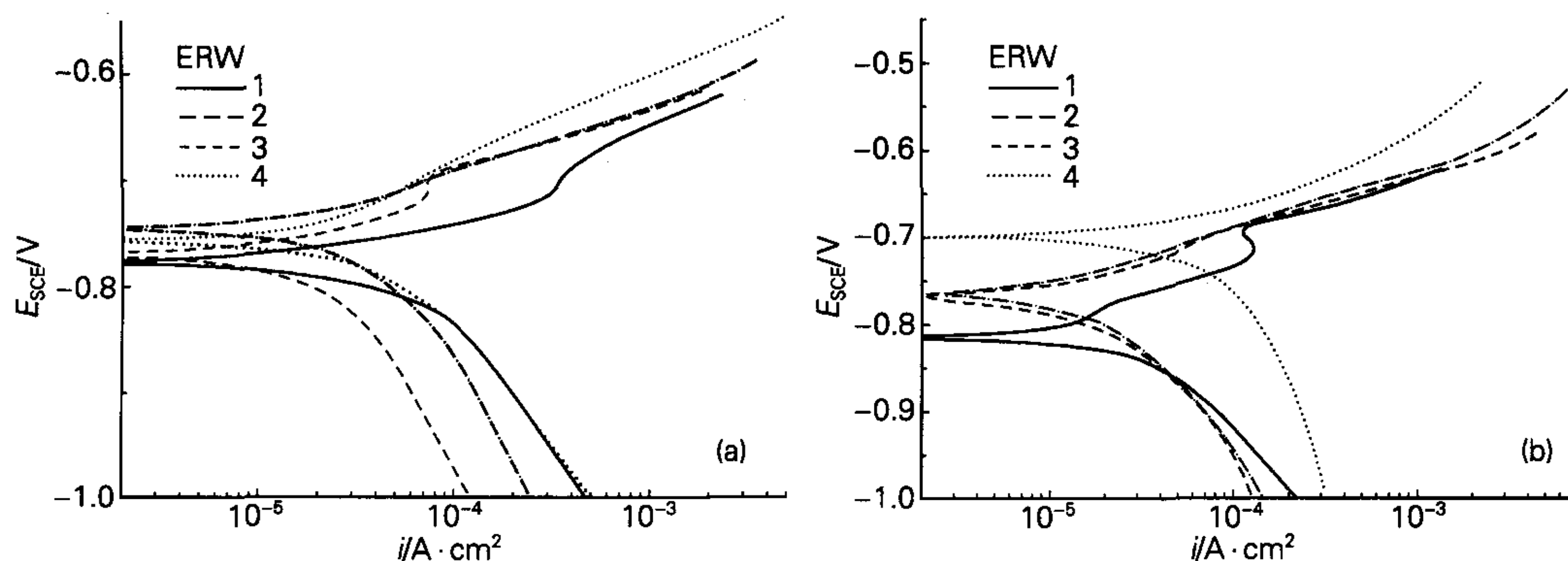
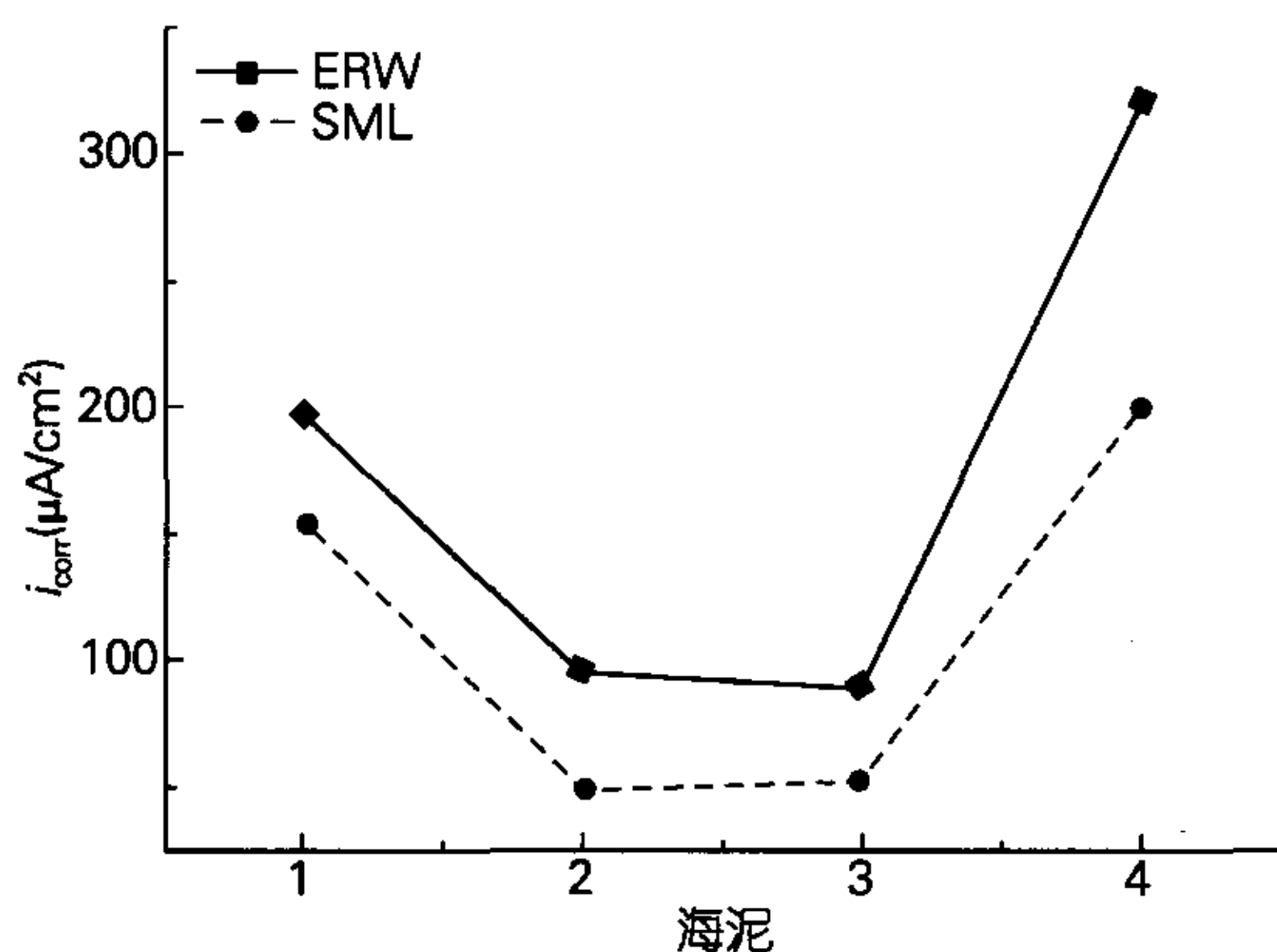


图2 X60 管线钢在不同类型海泥中的极化曲线

Fig. 2 Polarization curve of X60 pipeline steel in different type of sea mud

(a) ERW; (b) SML

图3 X60 管线钢在海泥中的腐蚀电流(i_{corr})Fig. 3 corrosion current of pipeline steel in sea mud (i_{corr})

为困难,透过性极差,氧达到电极表面的速度慢,氧去极化过程较难进行,所以腐蚀速度较慢。虽然砂质的固体颗粒粒径大于沙质海泥,但是砂形成的空隙大,间隙水多,空隙数量却较少;而沙形成的空隙小,间隙水少,但单位面积空隙数量多,因此在1号海泥中管线钢腐蚀速度反而大于2号海泥,并都比4号深海软泥的低。

2.3 电化学阻抗

图4为SML管线钢在海泥中的电化学阻抗谱。在图4(a)中的Nyquist复平面图上,管线钢在海泥中的电化学阻抗基本上表现为一个存在一定弥散效应的单容抗弧,低频区出现感抗弧并伴有实部收缩现象,说明存在吸附过程的影响,并且反映吸附过程的

时间常数 τ 与电极反应的时间常数 $R_t C_d$ 数值很接近,表示吸附过程的感抗弧逐渐萎缩成与表示电化学反应的容抗弧叠合,以至于出现一个实部收缩的半圆。3号海泥由于供氧不充分,电极过程存在明显的氧扩散控制,因而在复平面上接近高频区的位置得到的是倾斜角为 45° 的直线;4号海泥供氧较充分,电极反应受氧扩散控制小,在复平面上接近半圆弧^[4]。在1号和2号海泥中,Nyquist图高频部分是被弯曲的直线,继而呈现一个半圆,说明在这两种海泥中,扩散控制仍起明显的作用,只不过电极表面的扩散层厚度为一有限值;低频部分反映扩散控制的特征不是十分明显,可能说明在电极的腐蚀过程中,电化学极化和浓度极化同时存在,但浓度极化的控制已不占主要地位。图4(b)所示Bode图上只有一个时间常数峰值,说明电极过程主要受扩散和极化电位影响,体系的其他状态变量如吸附过程等未对电极反应过程产生显著影响^[6]。

3 结论

海泥的质地、紧实度、含水率、电阻率、氧化还原电位等物理化学性质间具有一定相关性,并共同影响管线钢在其中的腐蚀。极化曲线和电化学阻抗测量结果表明SML管线钢在海泥中的耐蚀性明显优于ERW管线钢,管线钢在不同类型海泥中腐蚀速度差别产生的主要原因是在不同海泥中氧到达电极表面的速度不同。空隙度大的海泥,氧达到电极表面的速度快,电极反应速度就快。反之,电极反应速度就慢。管线钢在海泥中腐蚀行为主要是受阴极去极化剂—氧的扩散控制,电极反应的电化学步骤及某些可能的中间过程

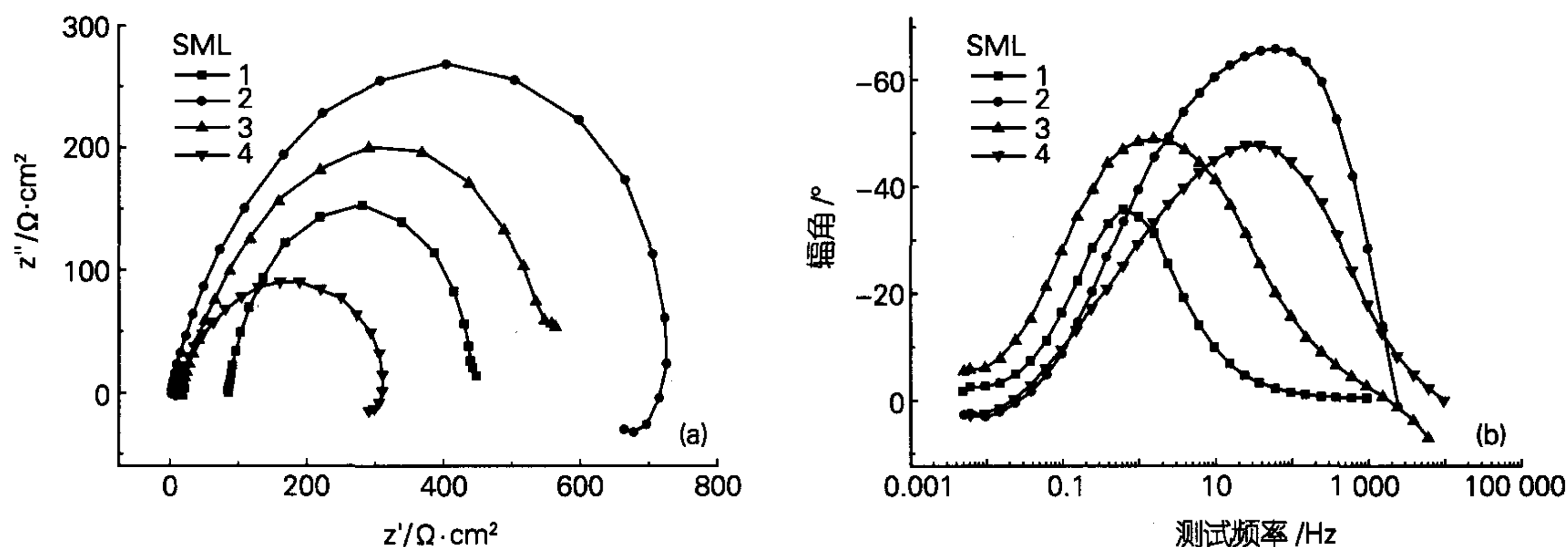


图4 SML在海泥中的电化学阻抗频谱

Fig. 4 Electrochemical impedance of SML in different type of sea mud

(a) Nyquist curve ; (b) Bode curve

等都未对管线钢在海泥中的腐蚀行为产生重要影响。

参考文献:

- [1] 黄彦良, 侯保荣. 钢在海洋沉积物中的腐蚀电化学测量技术[J]. 海洋与湖沼, 1999, 30(1): 25-27.
- [2] Scully J R, Bundy K J. Electrochemical methods for measurement of steel pipe corrosion rates in soil[J]. *Materials Performance*, 1985, 24(4): 18-25.
- [3] 唐红雁, 宋光铃. 弱极化曲线拟合技术在土壤腐蚀研究中的作用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1996, 8(3): 179-184.
- [4] 宋光铃, 曹楚南. 土壤腐蚀的电化学测量方法评述[J]. 油田地面工程, 1993, 12(3): 6-8, 18.
- [5] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 196-199.
- [6] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 45-231.

Corrosion behavior of API Spec X60 pipeline steels in seamud

WEI Hua¹, GAO Rong-jie¹, WANG Xiu-tong^{2,3}, LI Yan²

(1. Chemistry and Chemical Engineer Institute, China Ocean University, Qingdao 266003, China; 2. Institute of Oceanology, the Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Received: Mar., 21, 2005

Key words: pipeline steel; sea mud; corrosion

Abstract: Corrosion behavior of API Spec X60 pipeline steels, including electric resistance welding (ERW) and seamless (SML) steel pipes in sea mud in Changjiang(Yangtse) River estuary of the East China Sea was investigated through linear polarization resistance, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance measurements. The experiments indicated that corrosion resistance of SML is better than that of ERW. The corrosion behavior of pipeline steel in sea mud is controlled by oxygen diffusion in cathode zone.

本文编辑: 刘珊珊)