

X80 管线钢在水饱和碱性沙土中的腐蚀行为

戚东涛¹, 薛聪敏², 丁楠¹, 严密林¹

(1. 中国石油集团石油管工程技术研究院, 中国石油天然气集团公司石油管力学和环境行为重点实验室,
西安 710065; 2. 西安石油大学材料加工工程重点实验室, 西安 710065)

摘要: 采用电化学测试、SEM 观察及 EDS 分析等方法, 研究了 X80 管线钢在水饱和碱性沙土中的腐蚀行为。结果表明: 随着腐蚀时间的延长, X80 钢腐蚀速率的变化趋势为先缓慢增大后快速增大; 腐蚀 50 d 后, 腐蚀产物中主要为铁的氧化物、铁的硫化物, 其中混杂着土壤中盐类; X80 钢的耐蚀性及腐蚀形态与其表面生成的腐蚀产物膜的完整性和致密性有关。

关键词: X80 管线钢; 腐蚀行为; 碱性沙土; 腐蚀产物

中图分类号: TG172.7 文献标志码: A 文章编号: 1000-3738(2011)08-0058-04

Corrosion Behavior of X80 Pipeline Steel in Alkaline Sand Soil with Saturated Water

QI Dong-tao¹, XU Cong-min², DING Nan¹, YAN Mi-lin¹

(1. Key Lab for Mechanical and Environment Behavior of Tubular Goods, China National Petroleum Corporation,
CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. Key Laboratory of Materials Processing
Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: The corrosion behavior of X80 pipeline steel was investigated in alkaline sand soil with saturated water by means of electrochemical measurement, scanning electron microscopy and energy dispersive spectrum analysis. The results show that the corrosion rate of X80 steel presented the variational trend from slow increase to rapid increase with the prolongation of corrosion time. After corrosion for 50 d, the corrosion products were the mixture of iron oxides, iron sulfides and small amount of salts in the soil. The corrosion resistance and corrosion morphology of the X80 steel were dependent on the integrality and compactness of corrosion product films.

Key words: X80 pipeline steel; corrosion behavior; alkaline sand soil; corrosion product

0 引言

埋地油气输送管道由于长期与各种不同类型的土壤相接触而遭受着不同的腐蚀。目前, 土壤腐蚀已成为威胁管道安全运行的重要因素, 也是导致管道腐蚀穿孔的主要原因。在土壤中材料的腐蚀问题已成为地下工程应用所亟需解决的一个实际问题^[1-2]。我国在“西气东输”二线工程中首次应用了 X80 级钢管, 目前, X80 钢在不同地区土壤模拟溶液中的腐蚀行为已有相关文献进行了报道^[3-6], 但还没有人对该钢在实际土壤环境中的腐蚀行为进行过深入研究。

“西气东输”二线途经陕西榆林地区, 该地区土

壤是我国西部典型的盐渍土壤之一, 为沙土性质, 土壤溶液呈碱性, 含盐量较高, 对材料的腐蚀性大, 是管线钢最可能发生点蚀的土壤环境之一。因此, 作者以榆林碱性沙土为腐蚀介质, 采用电化学技术结合表面分析方法, 对 X80 钢在榆林地区水饱和沙土中的腐蚀行为进行了研究。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

试验材料为 X80 管线钢(宝鸡钢管厂生产), 其化学成分(质量分数/%): 0.043C, 1.87Mn, 0.23Si, 0.01P, 0.0028S, 0.025Cr, 0.27Mo, 0.06Nb, 0.23Ni, 0.006V, 0.017Ti, 0.13Cu, 0.0011B, 0.042Al; 室温力学性能: 抗拉强度 703 MPa, 屈服强度 664 MPa, 屈强比 0.94, 伸长率 26%。X80 管线钢的原始显微组织见图 1, 为典型的针状铁素体(由粒状贝氏体、

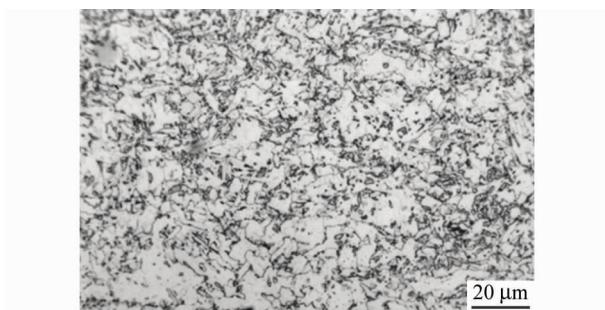


图 1 X80 管线钢的显微组织

Fig. 1 Microstructure of the X80 pipeline steel

多边形铁素体和珠光体组成)^[7-8], 试样直接取自壁厚为 22 mm 的直缝焊管, 加工成 10 mm×10 mm×2 mm 和 40 mm×20 mm×3 mm 的两种试样, 前者用于电化学试验, 后者用于腐蚀形貌观察。

1.2 试验方法

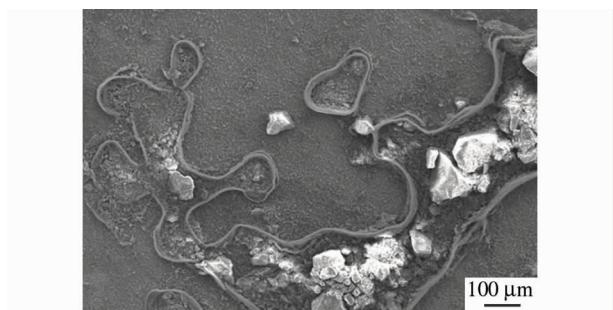
选用地下约 1 m 处的陕西榆林土壤为腐蚀介质, 通过加入去离子水配置成水饱和土壤。试验温度为室温, 试验期间每 24 h 向试验容器内加入适量的去离子水以保持土壤的水饱和性。

电化学测试采用美国 EG&G 公司的 M2273 电化学测试系统, 试验采用三电极体系, X80 钢为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂片为辅助电极, 对腐蚀了不同时间的 X80 钢试样进行极化曲线测试, 扫描速度为 0.5 mV·s⁻¹, 依据 Tafel 曲线外推法比较自腐蚀电流密度 i_{corr} , 观察其变化规律; 交流阻抗谱测试所用频率范围为 10 mHz~100 kHz, 施加的正弦波幅值为 10 mV, 采用 Zsimpwin 软件进行交流阻抗谱分析。将 X80 钢试样腐蚀到一定时间后取出, 去除表面的覆土, 保留完整的锈层, 采用 JED-2200 型扫描电镜(SEM)观察其表面腐蚀形貌, 并用其附带的能谱仪(EDS)分析腐蚀产物的化学成分。

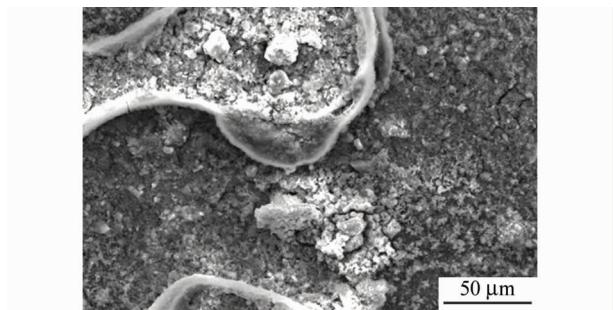
2 试验结果与讨论

2.1 腐蚀形貌与腐蚀产物

由图 2 可以看出, 试样被腐蚀 50 d 后, 覆盖在 X80 钢表面的腐蚀产物可分为两层, 内锈层分布较为均匀且致密, 这层腐蚀产物对腐蚀性介质渗入到基体起到了一定的阻碍作用, 对钢基体具有一定的保护性, 但在该锈层表面存在一些细长的裂纹, 腐蚀性离子可以通过裂纹渗入到基体表面发生反应, 从而诱发局部腐蚀; 外锈层由大小不一、形状各异的腐蚀产物组成, 其边缘都被一圈白色物质所包围, 上面存在许多孔洞和大的裂缝, 腐蚀性离子可以通过其间隙浸入, 说明外锈层对基体不具有保护作用^[9]。



(a) 低倍形貌



(b) 高倍形貌

图 2 X80 钢在碱性沙土中腐蚀 50 d 后的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphology of X80 pipeline steel after exposure to alkaline sand soil for 50 d: (a) at low magnification and (b) at high magnification

从图 3 可知, X80 钢试样在碱性沙土中经 50 d 腐蚀后, 其表面的腐蚀产物中含有较多的碳、氧、铁、硅、铝和硫元素, 其中硅和铝的含量远高于其在管线钢中的, 说明腐蚀产物中硅和铝主要来自于土壤中的盐类成分, 且主要起导电作用, 对土壤腐蚀性影响不大^[10]; 另外该试样外表面中的硫含量也远大于管线钢中的, 说明土壤腐蚀环境中含有较高的硫化物。由此可知, X80 钢外表面为腐蚀产物(铁的氧化物和硫化物)与土壤中盐类的混合物。

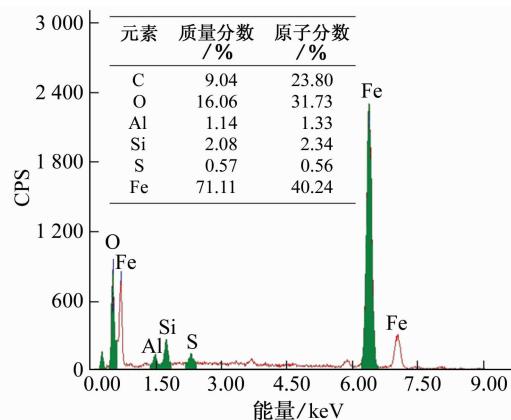


图 3 X80 钢在碱性沙土中腐蚀 50 d 后表面的 EDS 谱

Fig. 3 EDS pattern for X80 pipeline steel in alkaline sand soil after corrosion for 50 d

2.2 电化学性能

由图 4 可以看出,在整个试验过程中,X80 钢的阴极极化曲线均为活化控制,阴极反应主要为氧的去极化反应;X80 钢的阳极区均不存在钝化区,说明其在榆林碱性沙土中没有钝态出现,腐蚀过程的阳极反应主要为铁原子的氧化。由图 4 还可看出,随着腐蚀时间由 13 d 延长到 53 d,X80 钢的阳极和阴极极化曲线均发生右移,这说明随着腐蚀时间的延长,X80 钢的腐蚀一直在加剧。

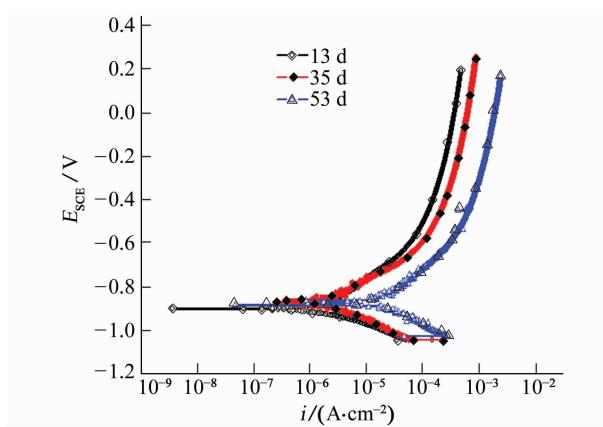


图 4 X80 钢在碱性沙土中腐蚀不同时间后的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves for X80 steel in alkaline sand soil after corrosion for different times

由表 1 可以看出,X80 钢在碱性沙土中的腐蚀时间由 13 d 延长到 35 d,其自腐蚀电位 E_{corr} 由 -899 mV 升至 -881 mV ,升高了 18 mV ,增加幅度不大;而其自腐蚀电流密度 i_{corr} 由 $2.217 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增加到 $2.368 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,由 Farady 第二定律可知,腐蚀电流密度与腐蚀速率之间存在一一对应的关系, i_{corr} 越大,腐蚀速率越大,这说明 X80 钢的腐蚀速率在缓慢增加。当腐蚀时间由 35 d 延长至 53 d 时, E_{corr} 基本上保持不变,说明 X80 钢的腐蚀已经处于一个稳定阶段;而 i_{corr} 则由 $2.368 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 快速增加到 $15.18 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,这说明 X80 钢的腐蚀速率在快速增加。

以上分析表明,随着腐蚀时间的延长,X80 钢的

表 1 X80 钢在碱性沙土中腐蚀不同时间后
极化曲线的拟合结果

Tab. 1 Fitted results of polarization curves for X80 steel in alkaline sand soil after corrosion for different times

腐蚀时间/d	$i_{corr}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{corr}/mV
13	2.217	-899.54
35	2.368	-881.02
53	15.180	-881.98

腐蚀倾向先是略有降低,接着维持在一个稳定阶段,而腐蚀速率的变化趋势为先缓慢增大再快速增大。这是由于在腐蚀 $0 \sim 13 \text{ d}$ 内,X80 钢试样为新鲜表面,整个表面首先发生活化溶解,使得腐蚀速率增加,随着腐蚀的进行,试样表面电位较低的部位,如夹杂物周围、凹点内,会优先形成腐蚀产物,但是由于这些腐蚀产物薄且不均匀,没有完全覆盖住金属表面,对基体起不到保护作用,腐蚀速率会进一步加快;在腐蚀 $13 \sim 35 \text{ d}$ 内,腐蚀产物膜厚度增加,逐渐堆积在试样表面,并结成连续的具有一定保护作用的产物膜,但在腐蚀产物膜之间存在裂纹,腐蚀性离子可以通过裂纹进入基体表面加速局部腐蚀,因而,可以观察到 X80 钢的 i_{corr} 随着时间的延长而缓慢增加;随着腐蚀时间的进一步延长($35 \sim 53 \text{ d}$),试样表面的腐蚀产物膜进一步增厚,外锈层由于存在许多孔洞和大的裂缝而允许腐蚀性离子进入基体表面,内层腐蚀产物膜之间进一步出现裂缝,并且裂缝随时间的延长而变宽变深,导致在 X80 钢表面形成许多个小阳极-大阴极的局部腐蚀原电池,进而加速金属表面的局部腐蚀,所以腐蚀速率再次增大。

从图 5 中可以看出,交流阻抗谱表现为高频的双容抗弧和低频的 Warburg 阻抗,随着时间的延长,阻抗弧半径减小,表明金属表面的腐蚀程度在加

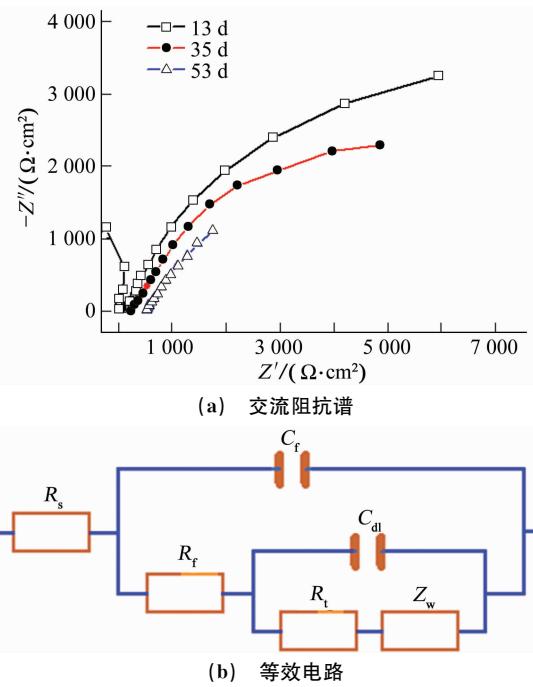


图 5 X80 钢在碱性沙土中腐蚀不同时间后的
交流阻抗谱及其等效电路

Fig. 5 EIS pattern (a) and equivalent circuit (b) of X80 steel in alkaline sand soil after corrosion for different times

剧。采用图 5 的等效电路对阻抗数据进行数值拟合,其中引入的 Warburg 阻抗表示了金属/介质表面的扩散过程,其阻抗 Z 表达式如下:

$$Z = R_s + \frac{1}{j\omega C_f + \frac{1}{R_f}} + \frac{1}{j\omega C_{dl} + \frac{1}{R_p + Z_w}} \quad (1)$$

式中: R_s 为介质电阻; ω 为角频率; R_f 为电极表面腐蚀产物和土粒组成的结合层的电阻; C_f 为腐蚀产物结合层电容; R_t 为电荷转移电阻; C_{dl} 为双电层的电容; Z_w 为 Warburg 阻抗。由于土壤腐蚀的 EIS 弥散效应很强,所以, C_f 和 C_{dl} 均采用常相位角元件(Constant Phase Element, 简写为 CPE)来代替。其值 $C = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n}$ 。式中 Y_0 为导纳常数; $j = (-1)^{1/2}$ [11-12]。

试验体系中将极化电阻 R_p 定义为 $R_p = R_t + R_f$, R_p 数值的大小可以反映出 X80 钢腐蚀速率的大小, R_p 越大, 腐蚀速率越小[13]。由表 2 可知, 结合层电阻 R_f 和电荷转移电阻 R_t 均随时间延长而减小, 因此, R_p 随时间延长而减小, 这说明 X80 钢腐蚀速率随腐蚀时间的延长而增大, 这与试样表面生成的腐蚀产物膜的完整性和致密性有关。这一结论与极化曲线的分析结果是一致的。

表 2 X80 钢在碱性沙土中不同腐蚀时间下的 EIS 拟合结果

Tab. 2 Fitted results of EIS for X80 steel in alkaline sand soil with saturated water after corrosion for different times

时间 /d	R_s /Ω	n_f	R_f /Ω	n_{dl}	R_t /Ω	Z_w /Ω ⁻¹
13	0.01	1.00	1 915	0.75	9 201	102.90
35	0.01	0.54	1 340	0.78	8 008	3.75×10^5
53	0.01	1.00	523	0.60	6 421	3.57×10^8

3 结 论

(1) X80 钢在碱性沙土中腐蚀 50 d 后, 腐蚀产

(上接第 57 页)

- [6] HOHEN G, TOLVE P, CAPOTOST R, et al. EURO strip direct strip production of carbon and stainless steels[J]. Iron and Steel, 2003, 38(6): 15-19.
- [7] 李运刚, 梁精龙, 李慧, 等. 渗硅制备 6.5%Si 硅钢表面 Fe-Si 过渡梯度层的特性[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(4): 714-717.
- [8] 王东. 高硅电工钢的特性及应用[J]. 电工材料, 2001(3): 26-29.
- [9] 杨劲松, 谢建新, 周成. 6.5%Si 高硅钢的制备工艺及发展前景[J]. 功能材料, 2003, 34(3): 244-246.
- [10] 丁培道, 蒋斌, 杨春楣, 等. 薄带连铸技术的发展现状与思考

物主要为铁的氧化物、铁的硫化物, 其中杂着土壤中盐类。

(2) 随着腐蚀时间的延长, X80 钢的腐蚀速率先缓慢增大后快速增大, 这与试样表面生成的腐蚀产物膜的完整性和致密性有关。

参 考 文 献:

- [1] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 李晓刚, 杜翠微, 董超芳. X70 钢的腐蚀行为与试验研究[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [3] 肖聪敏, 石凯. X80 管线钢在格尔木土壤模拟溶液中的耐腐蚀性能[J]. 化工学报, 2009, 60(6): 1513-1518.
- [4] 肖聪敏. X80 管线钢在模拟盐碱土壤介质中的电化学腐蚀行为研究[J]. 材料工程, 2009(9): 66-70.
- [5] 肖聪敏, 霍春勇, 熊庆人, 等. X80 管线钢在酸性土壤模拟溶液中的腐蚀行为[J]. 机械工程材料, 2009, 33(5): 29-32.
- [6] 肖聪敏. X80 管线钢在库尔勒土壤环境中的电化学腐蚀行为研究[J]. 材料保护, 2009, 42(8): 23-26.
- [7] ZHOU Yun, XUE Xiao-huai, QIAN Bai-nian. Microstructure and property of coarse grain HAZ X80 pipeline steel[J]. J Iron & Steel Res., Int., 2005, 12(6): 54-58.
- [8] 冯耀荣, 高惠临, 霍春勇. 管线钢显微组织的分析与鉴别[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2008.
- [9] WANG Zi-se, XU Chun-chun, CAO Xia, et al. The morphology, phase composition and effect of corrosion product on simulated archaeological iron[J]. Chin J Chem Eng, 2007, 15 (3): 433-438.
- [10] 赵麦群, 雷阿丽. 金属的腐蚀与防护[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004.
- [11] 王文杰, 邱于兵, 金名惠. X70 钢在库尔勒土中腐蚀初期的电化学阻抗谱特征[J]. 材料保护, 2007, 40(12): 18-21.
- [12] 聂向晖, 李晓刚, 杜翠微. Q235 在不同含水量滨海盐土中腐蚀的电化学阻抗谱分析[J]. 材料工程, 2009(6): 80-84.
- [13] 杜翠微, 刘智勇, 梁平. 不同组织 X70 钢在库尔勒含饱和水土壤中的短期腐蚀行为[J]. 金属热处理, 2008, 33(6): 15-19.

- [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(S1): 193-196.
- [11] SHIN Y K, KANG T. Development of twin strip caster for sheet steels [J]. Iron Making and Steel Making, 1995, 22(1): 35-41.
- [12] 康向东, 邱洪双, 张晓明, 等. 双辊铸轧薄带钢裂纹形成原因分析[J]. 材料与冶金学报, 2002(2): 106-109.
- [13] ZAPUSKALOV N. Comparison of continuous strip casting with conventional technology[J]. ISIJ International, 2003, 43 (8): 1115-1120.
- [14] 易于, 周泽华, 王泽华, 等. 不同硅含量双辊连铸硅钢薄带的组织研究[J]. 西南交通大学学报, 2010, 45(2): 227-230.