

2005-08-28

Corrosion Behavior of SML,ERW Pipeline Steels Exposed to Seamud

WEI Hua

Recommended Citation

WEI Hua. Corrosion Behavior of SML,ERW Pipeline Steels Exposed to Seamud[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(3): 314-318.

DOI: 10.61558/2993-074X.1660

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss3/14>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471 (2005) 03-0314-05

SML, ERW 管线钢在海泥中的腐蚀行为

魏 华¹, 王秀通^{2, 3}, 高荣杰¹, 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: 应用线性极化电阻, 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, 即 ERW (电阻焊管) 和 SML (无缝钢管) 在中国东海长江口地区不同类型海泥中的电化学腐蚀行为. 结果表明, SML 管线钢的耐蚀性明显优于 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

随着海上石油开发不断发展, 处于海泥环境中的海底输油管线数量日益增加, 研究管线钢在海泥中的腐蚀行为和机理也因此非常必要. 关于钢材在海泥环境中腐蚀行为的研究, 以往的工作多针对普通钢材, 如 A3 (Q235), 16Mn 等, 主要研究海泥类型, 埋片方式及实验时间对腐蚀速率的影响^[1-3]. 其中, 腐蚀速率测定方法有失重法, 线性极化电阻法, 动电位极化曲线法和电化学阻抗技术^[4-6]等. 至于管线钢在海泥中的腐蚀行为研究至今还非常缺乏.

本文选用东海长江口地区的不同类型海泥, 应用线性极化电阻法, 动电位极化曲线法和电化学阻抗技术研究了 API SPEC 5L X60 石油管线钢在海泥中的电化学腐蚀行为, 以为海底管道防腐蚀设计积累基础数据.

1 材料和实验方法

1.1 实验材料

实验使用 API Spec 5L X60 级的两种管线钢 (ERW 和 SML) 进行对比研究, 其化学成分如表 1. 将管线钢加工成 10 mm × 10 mm 的柱状试样, 于试样的一圆底面焊接电极引线, 另一面作为工作面, 其余部分用环氧树脂涂封. 工作面用碳化硅水砂纸逐级打磨至 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 3 种具有代表性的不同类型样品 (-30 保存, 室温解冻) 作为腐蚀电解质, 并以某一种深海泥样 (室温保存) 作对比, 海泥采样信息见表 2, 海泥相关的物理化学性质使用 TFY-2 型土壤腐蚀野外监测仪测定.

表 1 API Spec 5L X60 管线钢化学成分 (% , by mass)

Tab 1 Chemical component of API Spec 5L X60 pipeline steel

| C | Mn | Si | S | P | Al | V | Nb | N | Ti |
|------|------|------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|
| 0.12 | 1.50 | 0.25 | 0.006 | 0.020 | 0.025 | 0.08 | 0.03 | 0.007 | 0.012 |

1.3 电化学测试

电化学测试使用 Solarton 1260 + 1287 电化学综合测试仪. 三电极体系: 工作电极为经上述处理过的管线钢试样, 工作面积 0.785 cm², 对电极为钨钛电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE). 电极先在海泥中稳定 8 h 后开始电化学测试.

收稿日期: 2005-03-20; 修订日期: 2005-05-05 * 通讯联系人: E-mail: yanlee@ms.qdio.ac.cn

中国科学院与中国海洋石油总公司科技合作项目

表 2 海泥采样信息

Tab 2 Information of sea mud gathered

| Sample | N | E | Depth/m | Type |
|--------|---------------|----------------|---------|---------------|
| 1# | 31 37. 0620 ' | 122 23. 5465 ' | 17 | sandy soil |
| 2# | 30 21. 6953 ' | 123 00. 5223 ' | 56 | sandy mud |
| 3# | 29 47. 8220 ' | 122 40. 3168 ' | 41 | clay like mud |
| 4# | - | - | - | sludge |

电化学阻抗测试的频率范围为 5 mHz ~ 60 kHz,由高频至低频自动扫描,正弦交流电压振幅为 10 mV,每倍分程 5 个采样点. 线性极化的电位扫描范围为 - 20 ~ +20 mV (vs OCP),扫速为 0. 1 mV/s,动电位扫描范围为 - 200 ~ +200 mV (vs OCP),扫速为 0. 166 mV/s

2 结果与讨论

2.1 海泥的物理化学性质

表 3 列出上述 4 种海泥的物理化学性质测试结果. 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,细菌腐蚀越严重^[4];深海泥样由于长时间置于室温下,性质可能发生变化,导致其 E_h 呈正值. E_h 随海泥紧实度的下降,含氧量的升高而升高. 电阻率呈现随含水率升高而下降的趋势. pH 值测量结果表明,各海泥样品均接近中性. 按照文献 [4] 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.

表 3 海泥介质物理化学性质测试结果

Tab 3 Physical and chemical properties of sea mud

| Sample | E_h /mV | Water content/ % | pH | Resistivity/ · cm |
|--------|-----------|---------------------|-------|----------------------|
| 1# | - 256 | 47. 79 | 7. 47 | 86 |
| 2# | - 316 | 54. 52 | 8. 37 | 75 |
| 3# | - 220 | 32. 82 | 7. 82 | 104 |
| 4# | 150 | 72. 53 | 7. 28 | 58 |

2.2 极化测量

图 1 给出两种管线钢在不同类型海泥中测的线性极化电阻 R_p . 由图可见, ERW 在海泥中的 R_p 值按表 2 的 3#, 2#, 1#, 4# 顺序递减,而 SML 的 R_p 值则以 2#, 3#, 1#, 4# 的次序递减. 对同种海泥介

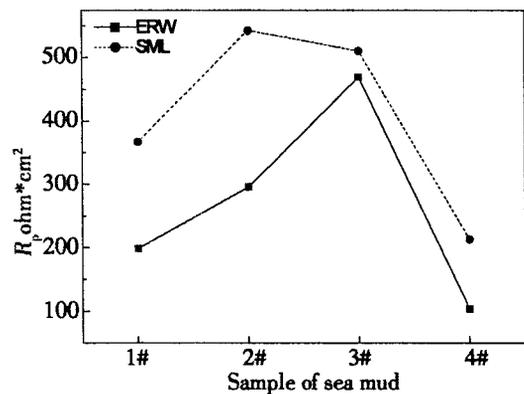


图 1 X60 管线钢在海泥中的极化电阻

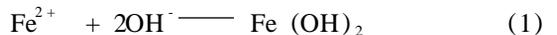
Fig 1 Polarization resistance of the X60 pipeline steel in sea mud

质, SML 的 R_p 值约为 ERW 的 2 倍,可见 SML 管线钢在海泥中的耐蚀性明显优于 ERW 的.

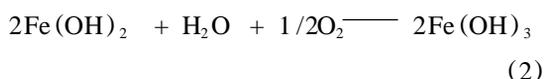
管线钢在海泥中腐蚀的阳极过程为金属溶解并放出电子^[5]:



由于海泥接近中性,铁离子与 OH^- 进一步生成氢氧化亚铁:



$Fe(OH)_2$ 在间隙水和溶解氧的作用下,生成氢氧化铁:



虽然 $Fe(OH)_3$ 的溶解度很小,但比较疏松,覆盖在钢铁表面保护性差. 但如氢氧化铁,氢氧化亚铁和海泥粘结在一起,可在电极表面上形成一个紧密的附着层,它对金属电子的转移起到了抑制作用,使阳极过程受到阻碍,导致 Tafel 曲线 b_a 值较大.

海泥中管线钢腐蚀的阴极过程主要是氧去极化,反应如下:



此处氧的扩散是控制步骤,起着决定作用.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的,因此在海泥层的厚度相等的情况下,氧到达腐蚀金属表面的速率决定于海泥的结构和含水量.氧在海泥中到达阴极表面的过程比较复杂,速率也比较慢.实验表明,对3#粘性海泥,氧的渗透和流动速率均较小,所以腐蚀过程受阴极过程控制最为明显.图2示出ERW,SML在海泥中的极化曲线.

由图2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,表明前者在海泥中的耐蚀性确实优于ERW,与极化电阻测试结果一致.

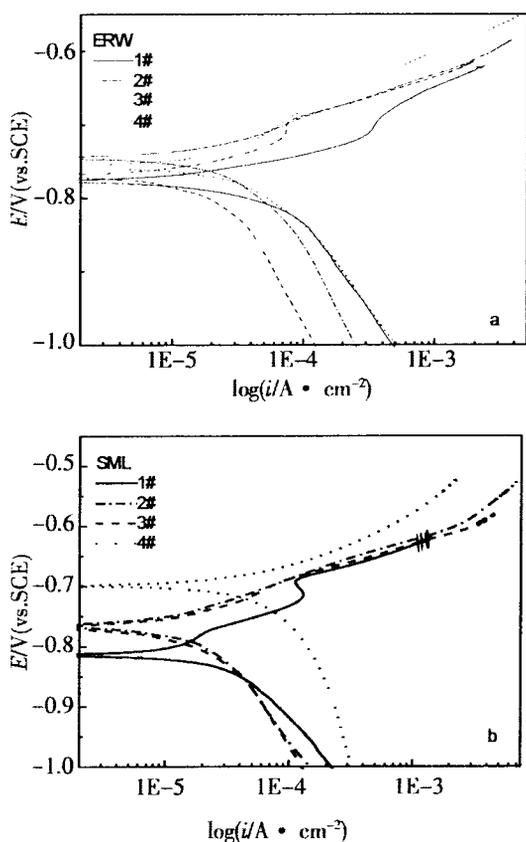


图2 X60管线钢在不同类型海泥中的极化曲线
a) ERW, b) SML

Fig 2 Polarization curves of the X60 pipeline steel in sea mud with different type a) ERW, b) SML

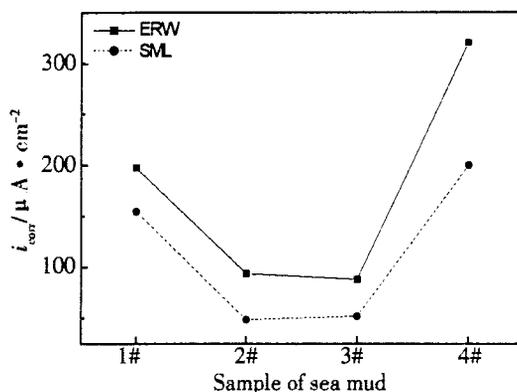


图3 X60管线钢在海泥中的腐蚀电流
Fig 3 Corrosion current of the X60 pipeline steel in sea mud

蚀电流密度,从图中即可以看出材料和环境两方面的变化趋势.首先,在不同类型海泥中,SML的腐蚀电流密度均比ERW的小,说明SML的耐蚀性较ERW的好,同以上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率均以4#,1#,2#,3#的顺序递减,其间差别产生的主要原因是对不同的腐蚀介质,氧到达电极表面的速率不同.4#深海软泥空隙度大,颗粒结构松,氧气很容易透过渗入,达到电极表面的速率快,去极化过程也容易进行,从而电极反应速率就快,即腐蚀速率大.而3#海泥结构紧密,空隙度小,氧进入较为困难,透过性极差,氧达到电极表面的速率慢,去极化过程较难进行,所以腐蚀速率也就慢.沙土泥的固体颗粒粒径小于砂泥,虽然形成的空隙小,间隙水少,但是由于单位面积空隙数量多,故而在1#海泥中,管线钢腐蚀速率反而大于2#海泥,但两者都比4#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,先从Nyquist复平面图(a)看,管线钢在海泥中的电化学阻抗仅出现一个存在一定弥散效应的单容抗弧,其于低频区出现的感抗弧伴有实部收缩现象,说明存在吸附的影响,由于该吸附过程的时间常数与电极反应的时间常数 $R_t \cdot C_d$ 很接近,从而使得该感抗弧逐渐萎缩直到与表示电化学反应的容抗弧叠加,最终出现一个实部收缩的半圆.3#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部分显示出倾

图3给出X60管线钢在不同类型海泥中的腐

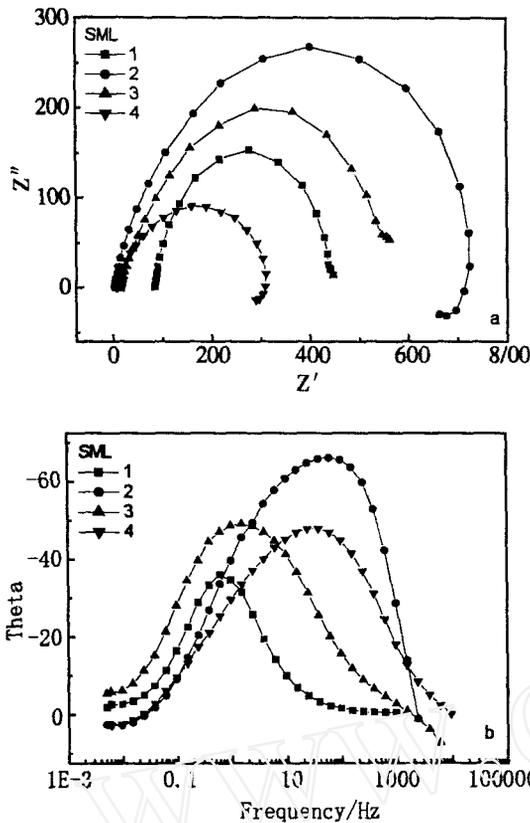


图 4 SML 在不同类型海泥中的电化学阻抗频谱: (a) Nyquist图; (b) Bode图

Fig 4 Electrochemical impedance of SML in different type of sea mud: (a)Nyquist plot; (b) Bode plot

斜角为 45 的直线; 4#海泥供氧较充分, 电极反应受氧扩散控制小, 在复平面上谱线接近半圆弧^[4]. 对 1#和 2#海泥, 其 Nyquist图的高频部分先是出现被弯曲的直线, 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; 但低频部分反映扩散控制的特征并不明显, 这可能是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. 又据 Bode图 (b), 因只出现一个时间常数峰, 也说明电极过程主要受扩散和

极化电位影响, 体系的其它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海泥中的腐蚀. 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率差别的主要原因是不同海泥中氧到达电极表面的速率不同. 空隙度大的海泥, 氧到达电极表面的速率快, 从而电极反应速度就快. 反之, 则电极反应速度就慢. 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, 电极反应的电化学反应步骤及某些可能的中间过程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 (References):

- [1] Huang Yanliang (黄彦良), Hou Baorong (侯保荣). Electrochemical corrosion measurements of steels in sea sediments[J]. Oceanologia et limnologia sinica, 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] Tang Hongyan (唐红雁), Song Guangling (宋光铃). Function of feeble polarization imitation technology in soil corrosion research[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1996, 8(3): 179 ~ 184
- [4] Song Guangling (宋光铃), Cao Chunan (曹楚南). Review on electrochemical measurements of corrosion in soils [J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 1993, 12(3): 6 ~ 8, 18
- [5] Wei Baoming (魏宝明). Metals Corrosion Theory and Application [M]. Beijing: Chemisty Industry Press, 1984. 196 ~ 199.
- [6] Cao Chunan (曹楚南). Principles of Corrosion Electrochemistry [M]. Beijing: Chemisty Industry Press, 2004. 45 ~ 231.

Corrosion Behavior of SML, ERW Pipeline Steels Exposed to Seamud

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

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China,

2. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China,

3. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The corrosion behavior of API Spec X60 pipeline steels, including electric resistance welding (ERW) and Seamless (SML) types, in sea mud gathered from Yangtse River estuary of the East China Sea was investigated through linear polarization resistance, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance measurements. The result indicates the improved corrosion resistance of SML in sea mud. The oxygen diffusion in the cathode zone determines the corrosion behavior of pipeline steel in sea mud.

Key words: Pipeline steel, Sea mud, Corrosion

www.cnki.net