

X70 和 16Mn 钢腐蚀行为比较: III. 腐蚀磨损

杨锐鹏, 翁永基*, 韩昌柴

石油大学(北京), 北京 102200

摘要:用旋转试片装置和失重法比较 X70 钢和 16Mn 钢在含沙溶液中腐蚀磨损行为, 研究流速、介质 pH 值、温度等因素影响。结果表明, 2 种管道钢存在相同临界流速, 0.45 m/s, 高于临界流速时, 腐蚀磨损失重明显增加。同时温度升高也使钢的失重增加。此外腐蚀和磨损的交互作用十分明显, 尤其在酸性介质中, 交互作用影响可占总失重量的 80% 以上。X70 钢抗腐蚀磨损性能较好。原因是 X70 钢易形成致密保护膜和有较高表面硬度。前者导致在酸性和弱碱性介质中, X70 钢的失重较小, 只有在强碱性下, 二者腐蚀磨损失重几乎相同; 后一因素使得 X70 钢在高流速下有较好抗磨损性。

关键词:管道钢; 磨损腐蚀; 流速; pH; 温度

中图分类号: TG172.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2006)01-0050-04

COMPARISON OF CORROSION BEHAVIOR OF X70 AND 16Mn STEELS

III. CORROSION - EROSION

YANG Rui-peng, WENG Yong-ji, HAN Chang-chai

University of Petroleum, Beijing 102200

ABSTRACT: The corrosion - erosion behavior of two pipeline steels, X70 steel and 16Mn steel in flowing sandy water solution is studied by means of electrochemical apparatus with rotating coupons and weight loss method. The influences of flow velocity, pH, and temperature on their corrosion-erosion behavior were investigated. The results showed that there was the same value for critical velocities, about 0.45m/s, for the two pipeline steels, above which, the weight loss increases dramatically. The weight loss also increased when temperature was rising. In addition, the synergism between corrosion and erosion was obviously observed. Especially in acid mediums, the percentage of the synergism in total weight loss was high up to more than 80%. X70 steel had better resistance to corrosion-erosion. There are two reasons for these phenomena that X70 steel produce easily compact protective film, and the surface hardness of X70 is higher than that of 16Mn. The former factor results in the lighter weight loss of X70 steel in acidic and weakly alkaline condition, and the weight loss of 16Mn steel and X70 steel are almost equal only in the strongly alkaline condition. The latter factor makes a better erosion resistance of X70 steel.

KEY WORDS: pipeline steels; corrosion - erosion; velocity; pH; temperature

腐蚀和磨损是油气生产设备的主要失效原因。我国中原油田曾发生过污水管道内部槽沟磨损的破裂事故^[1]。腐蚀和磨损存在复杂的协同强化作用。Dunn 曾指出^[2], 腐蚀和不同类型磨损间存在 17 种交互作用关系; Barker 和 Ball 按金属钝化 - 破坏 - 再钝化特性划分 3 种腐蚀磨损交互作用^[3]; 我们前期研究发现, 碳钢在含沙油田污水中的腐蚀磨损交互作

用一般占总损失量的 65% ~ 95%^[4]。在前文关于比较 X70 钢和 16Mn 钢平均腐蚀速度^[5]及点蚀倾向^[6]的基础上, 本文讨论它们腐蚀磨损行为的异同性。以含沙水溶液为研究对象, 采用旋转试片电化学装置, 研究不同流速、温度和介质 pH 值条件下 2 种管道钢的总腐蚀磨损失重及表面点蚀倾向, 并简要讨论了这种差异产生原因和腐蚀磨损交互作用的影响。

1 实验方法

试验钢样从现役管道上截取, 试样尺寸: 50 mm × 8 mm × 3mm。试样一端预留 Φ3mm 作连接导线用螺丝孔, 表面

收稿日期: 2004-07-21 初稿; 2004-10-12 修改稿

作者简介: 杨锐鹏(1977-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向为油田腐蚀与防护。

Tel: 010-89733454 E-mail: wengyj@bjpau.edu.cn

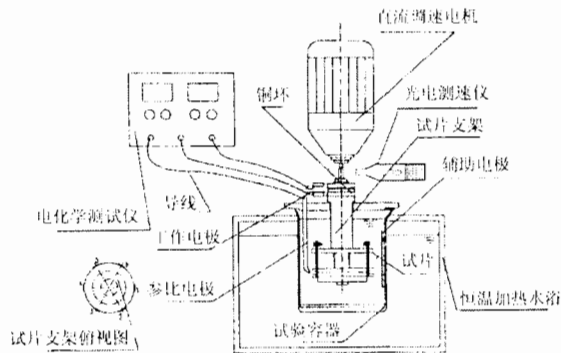


Fig. 1 Schematic diagram of corrosion-erosion experimental apparatus

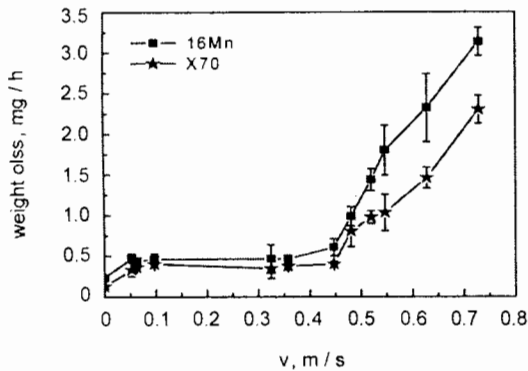


Fig. 2 Curves of corrosion-erosion weight loss of X70 steel and 16Mn steel vs. velocity

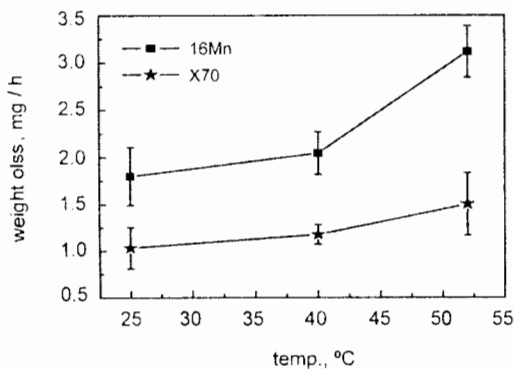


Fig. 3 Curves of weight loss vs. temperature

脱脂、清洗并分别用 120[#] 和 240[#] 砂纸进行粗、细打磨。失重试验前后用 TG328 光学分析天平称量达到恒重(精确到 0.1 mg)。

自制旋转试片装置见图 1, 在前期研究中已成功应用过^[4]。此装置采用大功率调速电机带动圆环绕轴旋转。圆环由耐磨尼龙制作, 外侧等距有 6 个试片架。试验前将试片固定在试片架上并用硅橡胶涂封, 只留出外侧 2.24 cm² 暴露

面积(28 mm × 8 mm)。试片分为 2 组: 1[#], 3[#], 5[#] 为一组, 2[#], 4[#], 6[#] 为另一组。试验后取 3 个试片平均失重作为材料腐蚀磨损量指标。此外, 2 组试片分别和上方 2 个铜圆环相接, 进行电化学测量。试片置 1000 ml 容器内。容器内放置含沙溶液及电化学测量的辅助电极和参比电极。

试验溶液按 500 ml 自来水 + 350 g 沙子配置。沙子为普通建筑用沙, 过筛截取 35 日~75 日的颗粒度, 试验前除去杂质、反复清洗和干燥。每次试验后更换新沙粒, 以确保沙粒磨损性能的一致。酸性和碱性环境时分别用 HCl 和 NaOH 调制, 预先将沙粒和该 pH 溶液放置过夜, 达到平衡, 以避免试验过程 pH 改变过大。

磨损实验时间为 4 小时~8 小时。条件试验表明, 此时, 单位时间平均磨损基本稳定, 可用作材料抗磨损的评价指标。另一个评价指标是观察钢表面点蚀的严重程度。

2 结果与讨论

2.1 流速的影响

实验中液体流速采用光电测速表测量转速后换算成相应线速度, 范围从 0 到 0.73 m/s。图 2 给出了试验结果(3 块平行试样的失重平均值及标准偏差)。由图 2 可见: (1) 16Mn 钢的腐蚀磨损失重始终大于 X70 钢; (2) 2 种钢的腐蚀磨损失重随转速增大而增加, 曲线形状十分相似; (3) 存在相同临界流速, 0.45 m/s。

流速低于此值时, 2 种钢材失重差异不大, 流速影响也不明显。当流速高于临界值, 钢的腐蚀磨损失重均大幅增加, 受流速影响明显, 而且 16Mn 钢和 X70 钢的差异更加明显。例如, 低于临界流速时, 2 种钢的磨蚀失重差为 0.207 mg/h, 当流速升到 0.73 m/s, 失重差距为 0.833 mg/h, 增加了约 3 倍。从形貌看, 低流速下, 以电化学腐蚀为主, 钢试样表面有明显锈层; 流速超过 0.33 m/s 时, 试样表面不再出现锈层, 开始出现轻微蚀坑, X70 钢表面的蚀点更加密集和明显。当流速进一步增加, 超过临界流速后, 钢表面都密布细小蚀点。

2.2 温度的影响

温度试验在恒温水浴内进行, 流速恒定为 0.55 m/s。试验温度从 25°C 到 52°C。图 3 给出 2 种材料的平均腐蚀磨损失重及标准偏差随温度的变化曲线。由图 3 所示, 16Mn 钢磨蚀失重始终大于 X70 钢失重, 而且这种差距随温度升高而增大。52°C 的腐蚀磨损试验后, 钢表面均出现沟状蚀痕(图 4), 表明它们在较高温度下的耐磨性均较差。

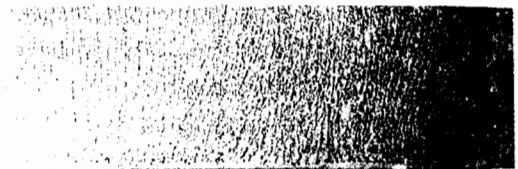


Fig. 4 Surface of X70 steel after strong wear test

Table 1 Calculation procession for corrosion only

pH	时间 h	试验前					试验后				
		R_p, Ω	β_a, mV	β_c, mV	B, mV	W_1, mg	R_p, Ω	β_a, mV	β_c, mV	B, mV	W_2, mg
3	4.5	99.05	178	-503	57.163	2.713	142.79	179	-198	40.874	1.346
5	5	118.24	193	-346	53.866	2.379	46.944	133	-577	46.994	0.566
7	8	343.87	213	-465	63.515	1.544	474.48	173	-334	49.551	0.873
9	8	8767.49	349	-132	41.642	0.040	4212.1	182	-204	41.820	1.648

Table 2 Component analysis for total weight loss of X70 steel corrosion-erosion

	总腐蚀磨损 mg/h	纯磨损		纯腐蚀		交互作用	
		mg/h	%	mg/h	%	mg/h	%
pH=3	4.859	0.343	7.1	0.451	9.3	4.065	83.6
pH=5	2.9	0.343	11.8	0.295	10.2	2.262	78.0
pH=7	1.033	0.343	33.2	0.151	14.6	0.539	52.2
pH=9	0.663	0.343	51.7	0.106	16.0	0.214	32.3

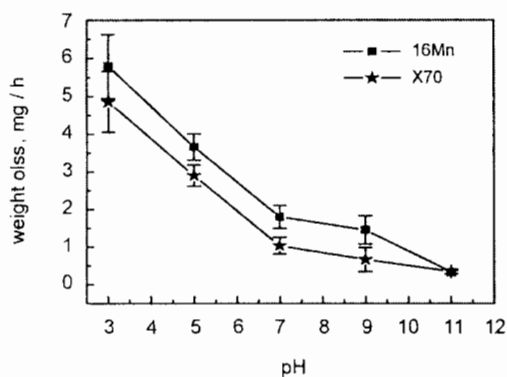


Fig. 5 Curves of weight loss vs pH value for the two pipeline steels

2.3 pH 的影响

不同 pH 下的腐蚀磨损实验, pH 从 3 变化到 11, 流速恒定为 0.55 m/s, 温度为 25℃. 图 5 是 2 种钢的平均腐蚀磨损失重及标准偏差随 pH 的变化曲线. 由图可见, 在酸性至弱碱性的溶液中, 16Mn 钢腐蚀磨损失重始终大于 X70 钢, 二者间失重差距保持在 0.80 mg/h 左右, 但当 pH 值达到 11 时, 16Mn 钢腐蚀磨损失重锐减, 和 X70 钢失重几乎一样.

试验后的试片形貌看, 酸性介质中 16Mn 和 X70 钢表面均出现黑色膜层, 几乎无磨损痕迹, 这层膜层估计是强腐蚀作用下残留的石墨化组织, 显示一定自润滑性. pH 为 9 时, X70 钢试样表面出现部分膜层, 当 pH 值达到 11 时, 2 种管道钢均出现比较致密膜层, 此时既没有磨损的痕迹, 电化学方法测量得到的腐蚀失重也极小, 2 种钢材的腐蚀磨损失重几乎无差别.

2.4 纯磨损和纯腐蚀的确定

腐蚀磨损失重由: 纯腐蚀、纯磨损和交互作用 3 部分贡献组成, 其中交互作用占大部分. 在研究 pH 影响的实验中,

流速和含沙等条件不变, 纯磨损近似看作固定, 等于 pH=11 的腐蚀磨损失重(因钝化作用, 腐蚀近似为零, 交互作用可忽略); 纯腐蚀量根据电化学测量线性极化电阻 R_p 、阴阳极塔菲尔斜率 β_c 、 β_a 计算腐蚀电流, 并按下式换算成失重量 W (mg):

$$W = \frac{28 \times B \times t}{96500 \times R_p}$$

式中, t 为磨损时间, s; B 为常数, 根据实测阴、阳极极化曲线斜率由下式计算, mV; R_p : 极化电阻, 由线性极化曲线斜率确定, Ω .

$$B = \frac{\beta_c \times \beta_a}{2.3(\beta_c + \beta_a)}$$

这种方法为 ASTM 推荐的研究腐蚀和磨损交互作用的标准方法^[7]. 前期实验曾发现, 试验前后瞬间腐蚀速度取平均得到的值和实际挂片失重比较接近.

X70 钢在室温、转速 0.55 m/s 条件下, 不同 pH 溶液的纯腐蚀计算见下表.

由表可见, pH<7 时, 试验前的腐蚀速度均大于试验后, 表明试片表面膜存在, 并起保护作用; 但 pH=9 以后, 试验前试片接近钝化状态, 严格说不能用上述公式计算失重, 但随着磨损过程表面膜的破坏, 试片仍处于活化腐蚀状态.

2.5 腐蚀和磨损的交互作用

表 2 给出在不同 pH 下, X70 钢腐蚀磨损失重的组成及其比例. 由表 2 可见, 随着 pH 降低, 纯腐蚀失重不断增大, 导致交互作用的失重也不断增加, 并且其占总失重的比例迅速增大(从弱碱性的 32% 提高到酸性的 84% 左右).

2.6 对差异原因的讨论

2 种管道钢腐蚀磨损行为差异主要来自两方面: 其一是一 X70 钢含少量 V、Nb、Ti 等和氧亲和性较强元素, 使得 X70 钢比 16Mn 钢更容易形成钝性氧化膜^[5]. 这些元素含量较少, 所以, X70 钢不能像不锈钢那样自钝化, 但其均匀腐蚀速

度比 16Mn 钢小, 并有较大点蚀倾向^[6]。这种差异表现在酸性至弱碱性溶液中, X70 钢腐蚀磨损量始终小一个固定差值。差异另一个原因来自材料显微组织结构: 16Mn 钢为铁素体-珠光体组织, 国产 X70 钢为针状铁素体组织。两者表面硬度有明显差异, 经表面 3 点采样测定, X70 钢表面硬度为: HRC 21.2 ± 0.8 (约相当于 HRB 97) 明显高于 16Mn 钢表面硬度 (HRB 87.3 ± 0.3)。所以 X70 钢抗高流速磨损能力更好一点, 即: 图 2 中 16Mn 钢和 X70 钢腐蚀磨损量的差距随流速增加而增大。并且流速增加虽会增加钢表面电化学活性, 但机械磨损作用的增加更大, 所以纯腐蚀占腐蚀磨损总量的比例将随流速增加而下降^[8]。本试验中, 流速从临界流速 0.45 m/s 增加到 0.73 m/s 时, 16Mn 和 X70 的纯腐蚀占总失重的比例分别从 14.0% 和 26.7% 下降到 4.5% 和 5.9%。由于 X70 钢抗磨损性优于 16Mn 钢, 所以其纯腐蚀所占比重反而较高。

3 结论

1. 2 种钢临界流速相同, 为 0.45 m/s。高于此流速, 材料腐蚀磨损明显增加, 高流速下 X70 钢有更好抗磨损性。如: 0.73 m/s 流速下 2 种钢腐蚀磨损失重差距约比临界流速增加 3 倍。2. 温度升高使钢磨损腐蚀失重增加。并且较高温度下 2 种材料的抗腐蚀磨损能力均较差, 试片表面出现明显的沟状蚀痕。

3. pH 从 9 变化到 3, 材料腐蚀磨损失重随介质酸性增大而不断增大, 并且 16Mn 钢失重始终大于 X70 钢, 失重差维持在 0.8 mg/h 左右。当 pH 为 11 时, 16Mn 钢磨损失重急剧减小, 同 X70 钢的磨蚀失重相当。

4. 腐蚀和磨损协同造成的交互作用占总失重很大比例,

尤其在酸性介质中, 随着材料纯腐蚀失重增加, 交互作用占总失重的比例迅速增大, 可高达 80% 以上。

5. 根据实验结果分析, X70 钢原较好抗腐蚀磨损性来自二种因素: 化学成分差异导致较易形成致密表面膜; 组织结构差异导致表面硬度较高。

致谢: 本工作由陈琳老师协助完成金相试验和硬度试验, 特此致谢。

参考文献:

- [1] 林玉珍. 流动条件下磨损腐蚀的研究进展[J]. 全面腐蚀控制, 10(4): 1.
- [2] D J Dunn. Metal removal mechanism comprising wear in mineral processing [A]. in K. C. Ludema ed., *Wear of Materials* [C]. New York: ASME, 1985. 501.
- [3] K C Barker, A Ball. Synergistic abrasive corrosion wear of chromium-containing steels [J]. *Brit. Corrosion. J.*, 1989, 24: 222.
- [4] 翁永基, 李相怡. 碳钢在含沙油田水中腐蚀-磨损交互作用研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2000, 20(5): 281.
- [5] 杨锐鹏, 翁永基. X70 和 16Mn 钢腐蚀行为比较: I 电位和平均腐蚀[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2005, 17(3): 148.
- [6] 罗方伟, 翁永基. X70 和 16Mn 钢腐蚀行为比较: II 点蚀和缝隙腐蚀[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2005, 17(3): 151.
- [7] B W Madsen. Standard guide for determining amount of synergism between wear and corrosion, ASTM G119 - 93. *Ann. Book ASTM Stand.*, Vol. 03.02, *Wear and Erosion, Metal Corrosion*, ASTM, Philadelphia, PA, 1994. 507.
- [8] 刘家浚. *材料磨损原理及其耐磨性* [M]. 北京: 清华大学出版社, 1993. 208.