

08MnNiVR 原油储罐用钢的腐蚀性能研究

马朝晖^{1,2}, 王国栋¹

1. 东北大学, 沈阳 110004; 2. 宝钢研究院, 上海 201900

摘要:采用实验室加速腐蚀实验并结合电化学实验技术对比研究了 08MnNiVR 和 SS400 普碳钢在模拟大气腐蚀环境条件下和在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀性能. 结果表明:08MnNiVR 在模拟大气腐蚀环境下的耐蚀性能明显优于 SS400. 在腐蚀性较强的 3.5% NaCl 溶液中, 08MnNiVR 的耐蚀性能略优于 SS400, 而且二者的自腐蚀电位相近, 因此相互连接不易发生电偶腐蚀.

关键词:08MnNiVR 原油储罐用钢; SS400; 耐蚀性能

中图分类号: TG172.3; TG172.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2009)03-00252-03

CORROSION PROPERTIES OF 08MnNiVR STEEL FOR CRUDE OIL TANKS

MA Chao-hui^{1,2}, WANG Guo-dong¹

1. Northeastern University, Shenyang 110004; 2. The R&D Center of Baosteel, Shanghai 201900

Abstract: 08MnNiVR is a recently developed high strength steel for building crude oil tanks to meet the requirement of domestic strategic petroleum storage. Besides excellent mechanical properties and good weldability, corrosion resistance of 08MnNiVR is also one of the most important properties for its application. In the present paper, the corrosion properties of 08MnNiVR and a mild steel SS400 in a simulated atmosphere as well as in 3.5% NaCl solution were investigated by means of accelerated corrosion test and electrochemical testing technique. The results show that in the simulated atmosphere the corrosion rate of 08MnNiVR was significantly lower than that of SS400, however, in the 3.5% NaCl solution, a more corrosive environment, the difference in the corrosion rates for the two steels is small. The free-corrosion potentials of 08MnNiVR and SS400 were almost the same in 3.5% NaCl solution, so that the connection of the two steels inside the tank will be immune from galvanic corrosion.

Keywords: 08MnNiVR steel; crude oil tank; SS400 mild steel; corrosion properties

能源需求的加剧和现代工业的迅速发展,使得石油对于现代工业发展的战略性日益凸现,战略石油储备对保障能源安全至关重要,因此世界各国特别是工业发达国家纷纷进行战略原油储备. 为满足大型原油储罐(特别是 10 万 m³ 及以上的大型储罐)的建造,必须相应使用适用于大线能量焊接高强度钢板^[1].

除满足高强度力学性能和高速可焊性以外,原油储罐用钢的耐腐蚀性能也是其重要技术指标之一,必须在设计、制造和加工过程加以考虑^[2]. 原油储罐的实际服役状况环境体系极为复杂,按罐体结构及所处的腐蚀环境差异可分为外壁腐蚀和内壁腐蚀^[3-5]. 外壁腐蚀主要是大气腐蚀;内壁腐蚀介质主要来源是原油中含有的水、无机盐、环烷酸、硫化物以及少量微生物,其中以内底板因原油沉积水的腐蚀最为严重. 此外,出于结构和成本方面的考虑,高强度钢与普碳钢之间

必须连接使用,这就要求二者的腐蚀电位差异不能太大,避免产生严重的电偶腐蚀.

08MnNiVR 为近期国内开发的一种替代进口的高强度高可焊性大型石油储罐用钢,已有资料对其腐蚀性能的报道极少^[3]. 为了了解新钢种在模拟环境条件下的腐蚀行为,本文分别采用周期浸润加速腐蚀实验及模拟浸泡实验并结合电化学实验技术研究了 08MnNiVR 的腐蚀性能,并与 SS400 普碳钢进行了对比.

1 实验方法

实验用 08MnNiVR 及 SS400 钢的化学成分见表 1. 图 1 为两种实验用钢的金相显微组织照片. 从图 1 的金相组织照片可见:08MnNiVR 的组织主要为贝氏体和索氏体组织,组织比较细密;SS400 为铁素体 + 少量珠光体.

所有试样均取自热轧态原板,腐蚀失重实验试样加工成尺寸 60 mm × 40 mm × 3 mm(长 × 宽 × 厚)大小,表面为磨床加工态. 采用周期浸润加速腐蚀实验研究储罐外壁腐蚀行为,同时采用 3.5% NaCl 溶液模拟浸泡实验并结合电化学极化技术研究储罐内壁腐蚀行为. 周期浸润加速腐蚀实验按

收稿日期:2008-09-04

作者简介:马朝晖(1968 -),男,博士研究生,高级工程师,研究方向为压力容器用钢的开发.

Tel:021-26641809 E-mail:mazh@baosteel.com

Table 1 Nominal chemical composition of tested steels

steels	elements, mass%									
	C	Mn	Si	Mo	Cr	Cu	Nb	V	Ti	Ni
08MnNiVR	0.090	1.45	0.185	0.1	—	0.01	≤0.03	0.044	≤0.03	0.21
SS400	0.139	1.37	0.299	—	0.02	—	0.017	—	0.0014	0.02

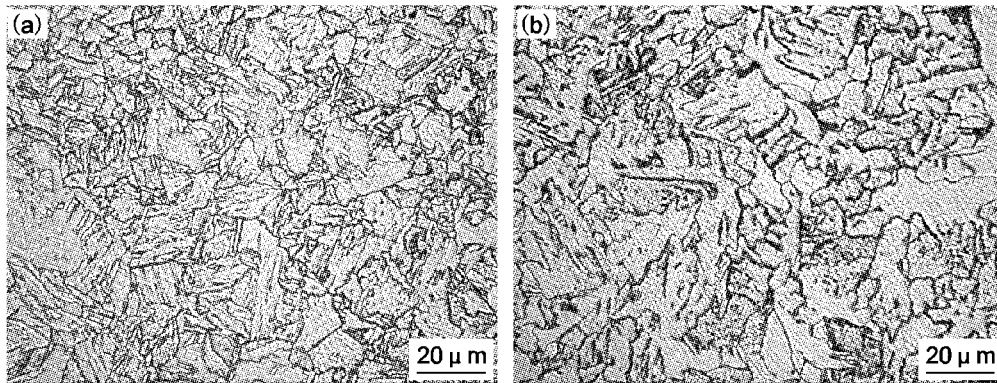


Fig. 1 Microstructure of steels: (a) 08MnNiVR and (b) SS400

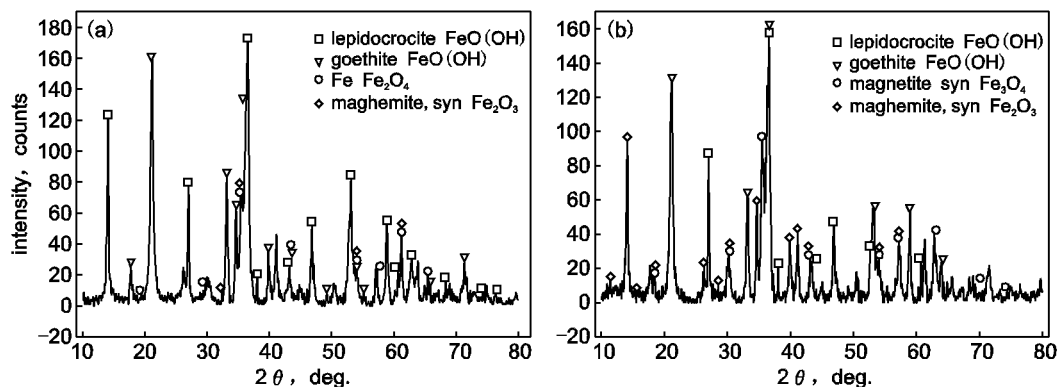


Fig. 2 XRD patterns for specimens after cyclic immersion test for 72 cycles: (a) 08MnNiVR; (b) SS400

“铁路用耐候钢周期浸润腐蚀试验方法(TB/T2375-93)”标准进行,实验周期为72循环周次.模拟浸泡实验采用3.5% NaCl溶液,实验温度为室温25℃,平行试样3块.实验过程中每3天更换溶液一次,试验总时间为2160小时.

实验前所有试样表面先经脱脂处理,然后分别在丙酮和无水酒精中清洗,热风机吹干,测量试样原始尺寸并称量(精度0.1 mg)置入干燥器中备存待用.腐蚀实验完毕,采用添加了缓蚀剂的盐酸溶液清除表面锈层,待锈层除尽后先于蒸馏水中刷洗表面,然后置入无水乙醇中清洗后吹干,干燥器内放置24小时后称重.

电化学实验腐蚀介质采用3.5% NaCl溶液,试样工作面积尺寸20 mm×20 mm,非工作面采用绝缘材料密封,背面焊导线,采用三电极体系,工作电极为待测试样,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),对电极为大面积石墨片,室温25℃下进行测试,先进行开路电位-时间($E-t$)测试,电位稳定之后进行动电位极化测试,扫描速度5 mV/s.

2 结果与讨论

2.1 储罐外壁腐蚀性能研究

周期浸润加速腐蚀实验通过实现浸润-干燥过程近似模拟钢在工业污染环境条件下大气中的腐蚀行为,主要用于评价08MnNiVR钢制造石油储罐外壁的腐蚀性能.72循环周次后08MnNiVR和SS400的腐蚀失重率分别为24.87及29.48 mg/cm²,相对于SS400,08MnNiVR的腐蚀速率低约16%.

将腐蚀72小时后的试样表面用清水漂洗干净,并用热风吹干,然后刮取约3mg的表面锈层,研磨成细粉进行XRD物相分析,结果如图2所示.从XRD结果可以看出,在相同实验条件下两种钢锈层的主要组成物相均为 α -FeOOH和 γ -FeOOH,同时含有少量的Fe₃O₄和Fe₂O₃,但从衍射峰的强度可以判断出08MnNiVR锈层中的 α -FeOOH和 γ -FeOOH相对含量高于SS400, α -FeOOH的相对含量提高约20%. α -FeOOH含量高的锈层较为致密,热力学稳定,阻碍腐蚀性阴

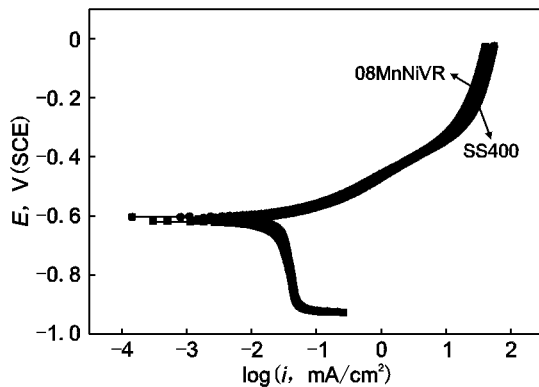


Fig. 3 Polarization curves of 08MnNiVR and SS400 in 3.5% NaCl solution at room temperature

离子 Cl^- 、 CO_3^{2-} 和 SO_3^{2-} 等的选择性渗透能力大于 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 , 有利于阻止腐蚀性粒子的渗入, 使得锈层内的腐蚀性阴离子数目减小, 从而可降低钢的腐蚀速度减小。

08MnNiVR 合金成分的设计借鉴了耐候钢中的合金元素作用机制^[6]。08MnNiVR 中加入的少量 Cu 及 Ni 可促进表面保护性 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的生成, 从而赋予其良好的耐大气腐蚀性能, 因此, 相对于 SS400 而言, 08MnNiVR 钢外壁的耐腐蚀性能得以大幅提升。

2.2 储罐内壁腐蚀性能研究

08MnNiVR 和 SS400 在 3.5% NaCl 溶液浸泡 2160 h 后试样腐蚀失重率分别为 93.08 和 95.75g/m², 08MnNiVR 的相对耐蚀性能提高幅度不大, 仅为 2.8%。

为了了解储罐用钢内壁的腐蚀行为, 对待测钢种在 3.5% NaCl 溶液中进行了动电位极化曲线测量, 如图 3。

极化曲线表明: 08MnNiVR 和 SS400 钢的阴极和阳极极化曲线几乎完全重合, 表明两种钢在 3.5% NaCl 溶液中的阴极和阳极反应机制相似, 而且两者的自腐蚀电位分别为 -0.604V 和 -0.619V(相对于 SCE)。

3.5% NaCl 溶液近似模拟了原油储罐内底板的腐蚀环境, 原油沉积水是导电性良好的强腐蚀性介质, 由于大型原油储罐的主要加工形式为焊接, 内底板涉及到 08MnNiVR 和 SS400 异种钢的焊接, 因此必须考虑异种钢的电偶腐蚀行为。08MnNiVR 及 SS400 在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀电位相差仅有

15mV, 低于 50mV 的临界值, 因此, 在服役过程中不会发生电偶腐蚀。

由于 3.5% NaCl 溶液是导电性强的腐蚀性介质, 其性质接近于海水, 从表 1 可见, 08MnNiVR 属于低合金钢, 其在 3.5% NaCl 溶液中不具有钝化性能, 其极化曲线形状与 SS400 基本相同(图 3), 因此, 其腐蚀过程的阳极反应为铁的活性阳极溶解, 阴极反应为氧的去极化过程。少量的合金元素加入并不能明显提高 08MnNiVR 在 NaCl 溶液中的耐蚀性能, 因此, 08MnNiVR 作为原油储罐用钢内壁必须采取适当的防护措施(如涂料 + 阴极保护技术)以提高其耐原油沉积水腐蚀性能。

3 结论

1. 08MnNiVR 钢中加入的少量合金元素可促进表面保护性 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的生成, 从而赋予其良好的耐大气腐蚀性能。周期浸润腐蚀实验结果表明: 相对于普通碳钢 SS400, 08MnNiVR 耐蚀性能提高了 16%。

2. 08MnNiVR 和 SS400 在 3.5% NaCl 溶液中自腐蚀电位相近, 其差值低于 50mV 的临界值, 因此, 在服役过程中不会发生电偶腐蚀。

3. 3.5% NaCl 溶液模拟浸泡结果显示 08MnNiVR 的耐原油沉积水腐蚀性能相对于 SS400 提高幅度不大, 仅为 2.8%, 为保证其耐蚀性能, 储罐内壁必须采取适当的防护措施。

参考文献:

- [1] 章小浒, 王正东, 涂善东. 原油储罐用钢的开发与应用最新进展[J]. 压力容器, 2006, 23(3): 38.
- [2] 阎永贵, 吴建华, 陈光章. 原油储罐内底板的腐蚀防护现状与展望[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(5): 199.
- [3] 赵雪娥, 蒋军成. 原油储罐的腐蚀机理研究及防护技术现状[J]. 中国安全科学学报, 2005, 15(3): 104.
- [4] 梁成浩, 吕升忠. 10 万 m³ 原油储罐罐底内底板腐蚀与牺牲阳极阴极保护. 管道技术与设备[J], 2004, (4): 31.
- [5] 曹波. 近海岸地上钢质原油储罐的腐蚀防护[J]. 材料开发与应用, 2004, 19(4): 21.
- [6] 钱余海, 李自刚. 加速腐蚀环境下高强耐候钢 Q450NQR1 的耐蚀性能研究[J]. 宝钢技术, 2007, (2): 5.