

海洋软管铠装层用钢的海水腐蚀行为

刘珍光^{1,2}, 高秀华¹, 杜林秀¹, 李建平¹

(1. 东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819;

2. 江苏科技大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003)

摘 要: 通过浸泡实验研究了铠装层用钢在模拟海水环境下的腐蚀行为. 实验结果表明, 实验钢的微观组织由回火马氏体组成, 同时在基体中观察到含铬的析出粒子; 腐蚀速率随着腐蚀时间延长逐渐降低, 最终实验腐蚀速率为 $0.0689 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$. 腐蚀行为分为三个阶段: 快速下降阶段、平稳过渡阶段和缓慢下降阶段, 试样表面的腐蚀产物主要为 $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 ; 随着腐蚀时间的增加, 腐蚀产物结构更加密实且厚度更大, 铬元素倾向于在腐蚀产物中聚集.

关 键 词: 海洋软管; 铠装层; 低合金钢; 海水; 腐蚀行为

中图分类号: TG 172.5

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2017)08-1088-05

Corrosion Behavior of Armor Layer Steel of Flexible Pipes Exposed to Seawater Environment

LIU Zhen-guang^{1,2}, GAO Xiu-hua¹, DU Lin-xiu¹, LI Jian-ping¹

(1. State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2.

School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003,

China. Corresponding author: GAO Xiu-hua, E-mail: gaoxiuhua@126.com)

Abstract: Immersion experiment was carried out to investigate the corrosion behavior of armor layer steel immersed in a simulated seawater environment. The experimental results demonstrate that the microstructure of the designed steel is made of tempered martensite. Meanwhile, Cr-rich precipitated particles are observed in the substrate of the steel. Corrosion rate decreases with prolonging corrosion time, and the final corrosion rate is $0.0689 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$. The corrosion behavior can be divided into three stages: the fast decreasing stage, stable transitional stage and slow decreasing stage. The major corrosion products are $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, Fe_3O_4 , and Fe_2O_3 . With increasing corrosion time, the structure of corrosion products becomes more compact and their thickness is wider. Chromium element tends to accumulate in the corrosion products.

Key words: flexible pipe; armor layer; low-alloy steel; seawater; corrosion behavior

海洋中蕴藏着丰富的油气资源,是缓解能源危机的首选.中国油气资源多分布于深海,具有较大的开采难度.现有海底管线钢主要分为两种,碳钢硬管和海洋软管.海洋软管由于其特殊的结构设计,具有耐蚀性强、铺设简易、综合费用低等诸多优点,具有广阔的应用前景,中国在该领域的研究处于起步阶段^[1-2].铠装层是海洋软管的核心层,其由钢铁材料构成,主要承受集输油气中的压

力.由于海洋软管服役于深海环境中,海水中的腐蚀离子,如 Cl^- , OH^- , H^+ , O_2 等,将与钢铁材料接触,造成铠装层的腐蚀,因此,对铠装层用钢的耐海水腐蚀性能提出了更高的要求.研究表明^[3-6],钢铁材料表面的腐蚀产物类型、表面形貌、断面形貌、合金元素等对海水腐蚀行为有重要影响.铠装层用钢是海洋软管的关键材料,而我国对该钢种的研发较少,对铠装层用钢的海水腐蚀

收稿日期: 2016-02-29

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2015AA03A501);国家自然科学基金资助项目(51274063).

作者简介: 刘珍光(1986-),男,河北石家庄人,东北大学博士研究生;高秀华(1966-),女,河北唐山山人,东北大学教授,博士生导师;杜林秀(1962-),男,辽宁本溪人,东北大学教授,博士生导师;李建平(1958-),男,吉林长春人,东北大学研究员,博士生导师.

行为报道更少. 因此, 本文基于合金成分优化设计, 研究低成本高性能的海洋软管铠装层用钢海水腐蚀行为, 旨在为海洋软管的国产自主化提供材料支撑.

1 实验材料和实验方法

实验钢化学成分(质量分数, %)为: C 0.05~0.1, Si 0.41, Mn 0.69, S 0.001, P 0.01, Cr 1~1.5, Mo 0.1~0.4, Al 0.02, Fe 余量. 实验钢经冶炼后浇铸成断面尺寸为 150 mm×150 mm 的方坯, 随后热轧制备成 $\phi 10$ mm 的圆棒. 冷拔过程获得断面形状 4 mm×8 mm 的扁钢, 随后, 实验钢采用调质热处理工艺获得理想的显微组织和力学性能. 经拉伸实验后测定实验钢的力学性能为: 屈服强度 880 MPa, 抗拉强度 993 MPa, 延伸率 14%.

采用电解质为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液, 试样大小为 4 mm×8 mm×50 mm. 依次采用 240[#], 400[#], 600[#], 800[#] 砂纸研磨试样表面, 随后使用蒸馏水和无水乙醇擦拭, 使用精度为 0.01 mg 的天平称量每个试样的原始质量. 实验过程中选择的周期为 72, 120, 192, 288, 432 和 680 h, 每个周期为 4 个平行试样, 且溶液体积 (mL) 与试样的暴露面积 (cm²) 的比值大于 20, 实验温度为 (25±0.3) °C. 实验采用悬挂浸泡法, 实验设备为恒温恒湿箱. 实验结束后采用化学除锈法清除试样表面腐蚀产物, 除锈溶液的组分成为 500 mL 盐酸+500 mL 蒸馏水+20 g 六次甲基四胺, 随后用天平称量每个试样的质量, 采用失重法计算腐蚀速率:

$$R_c = \frac{87\,600\Delta m}{\rho tS} \quad (1)$$

式中: R_c 为腐蚀速率, mm·a⁻¹; Δm 为腐蚀导致的质量损失, g; ρ 为实验钢物理密度, g·cm⁻³; t 为腐蚀周期, h; S 为试样的暴露面积, cm².

使用 JEOL-8530F 电子探针和 FEI Tecnai G²F20 透射电子显微镜观察试样的微观组织; 采用 D/max 2400 X 射线衍射仪探测试样表面腐蚀产物; 使用 FEI Quanta 600 扫描电子显微镜观察试样表面腐蚀产物微观形貌; 使用 EPMA 观察锈层断面形貌及元素分布.

2 实验结果与讨论

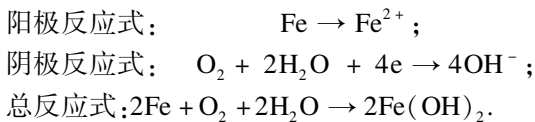
2.1 实验钢微观组织

图 1a 显示, 微观组织由回火马氏体组成, 图

1b 呈现较为明显的马氏体板条形态; 因此, 证实微观组织为回火马氏体, 这一显微组织不同于常规管线钢铁素体、贝氏体等组织构成^[7-8]. 由于新型铠装层用钢需要经过冷拔成型工艺保证产品尺寸精度, 只能通过后续的调质热处理获得设计力学及抗腐蚀性能, 而常规管线钢通过热轧工艺生产, 因而, 实验钢微观组织构成与常规管线钢不同. 实验钢中观察到析出粒子(图 1c), 透射电子显微镜及能谱分析(图 1d)表明, 析出粒子为含铬化合物, 通过析出强化作用增强基体强度.

2.2 腐蚀速率和腐蚀产物

图 2a 中插图显示, 腐蚀导致的质量损失随着腐蚀时间的延长逐渐增加. 腐蚀速率曲线表明, 腐蚀速率随着腐蚀时间的增加逐渐降低, 实验钢最终的腐蚀速率为 0.068 9 mm·a⁻¹. 图 2a 显示, 腐蚀过程分为三个阶段: ①快速下降阶段; ②平稳过渡阶段; ③缓慢下降阶段. 由图 2b 可知, 试样表面主要腐蚀产物为 α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe₃O₄, Fe₂O₃, 同时检测到铁基体. 这一现象说明腐蚀产物与基体的黏结力较弱, 容易从基体脱落, 从而暴露铁基体. 在海水腐蚀实验中, 阳极反应为铁基体的溶解, 并分解形成铁离子 Fe²⁺, 阴极反应为电解质中的水及氧气反应形成氢氧根离子 OH⁻, 总反应式形成铁的氢氧化物 Fe(OH)₂, 具体反应式如下.



由于 Fe(OH)₂ 为暂态产物, 极易转化为 FeOOH. FeOOH 在不同的腐蚀时间、腐蚀环境下呈现不同的晶体类型. 因此, 腐蚀产物检测到 α -FeOOH 和 γ -FeOOH 两种类型. 随着腐蚀时间的增加, FeOOH 会进一步分解为含铁的氧化物, 因此探测到 Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃.

2.3 腐蚀产物微观形貌

在快速下降阶段(图 3a), 腐蚀产物在试样表面分散分布, 结构疏松. 由于试样经短时间浸泡后, 表面已经形成了一层腐蚀产物, 表面锈层可有效阻止电解质中的腐蚀离子进入基体, 因此, 在该阶段腐蚀速率迅速降低. 在平稳过渡阶段(图 3b), 腐蚀产物在试样表面逐渐形成. 该阶段对基体的腐蚀较为稳定, 因此腐蚀速率变化较小. 依据其他学者的研究^[9-11], 图 3b 中花片状的腐蚀产物为 γ -FeOOH, 这一结果与腐蚀产物曲线结果(图 2b)一致. 图 3b 表明, 试样表面锈层结构越来越密实, 能抵抗腐蚀离子与基体接触, 增加耐蚀

性. 在缓慢下降阶段(图 3c), 表面形成致密的腐蚀产物. 这些腐蚀产物如屏障一样, 将腐蚀离子隔离在基体之外, 从而进一步增强抗腐蚀性. 图 3 显示, 随着腐蚀时间的延长, 腐蚀产物结构更加坚

实, 密实的结构有利于提高耐蚀性, 因而腐蚀速率逐渐降低. 因此, 锈层结构形貌与腐蚀速率曲线变化趋势相一致.

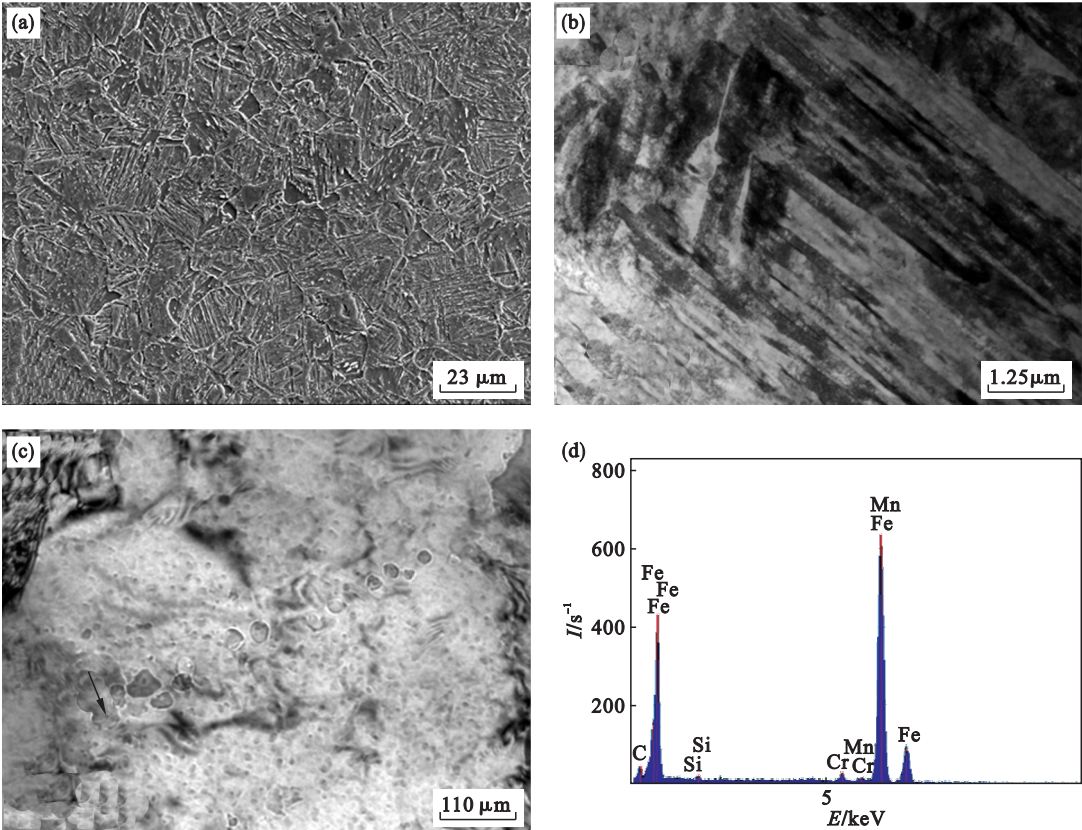


图 1 实验钢微观组织形貌
Fig. 1 Microstructure morphology of the tested steel
(a)—EPMA; (b)—TEM; (c)—析出粒子; (d)—能谱分析.

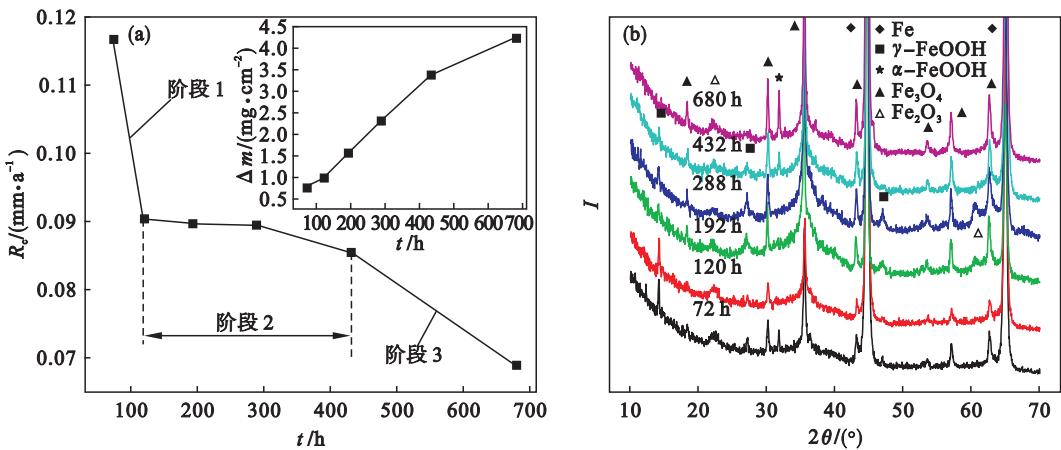


图 2 腐蚀速率及腐蚀产物曲线
Fig. 2 Curves of corrosion rate and corrosion products
(a)—腐蚀速率; (b)—腐蚀产物.

2.4 腐蚀产物断面形貌

图 4 显示, 在快速下降阶段(图 4a), 试样经较短时间浸泡后, 表面已形成一层腐蚀产物, 产物厚度约为 19.8 μm; 在平稳过渡阶段(图 4b), 腐

蚀产物厚度增加为 40.3 μm; 缓慢下降阶段(图 4c), 腐蚀产物厚度迅速增加, 生长到 76.5 μm. 图 4 表明, 随着腐蚀时间的增加, 试样表面腐蚀产物越来越厚且更加密实. 由于电解质中的腐蚀离子

通过扩散或者腐蚀产物中的空隙进入基体,较厚且紧凑的腐蚀产物增加了离子进入基体的阻力,降低了腐蚀离子的侵蚀作用,从而对基体形成保

护. 因此,腐蚀速率随腐蚀时间增加而降低. 图 2a 的腐蚀速率曲线和图 4 的断面形貌特征也进一步验证了腐蚀速率的变化趋势.

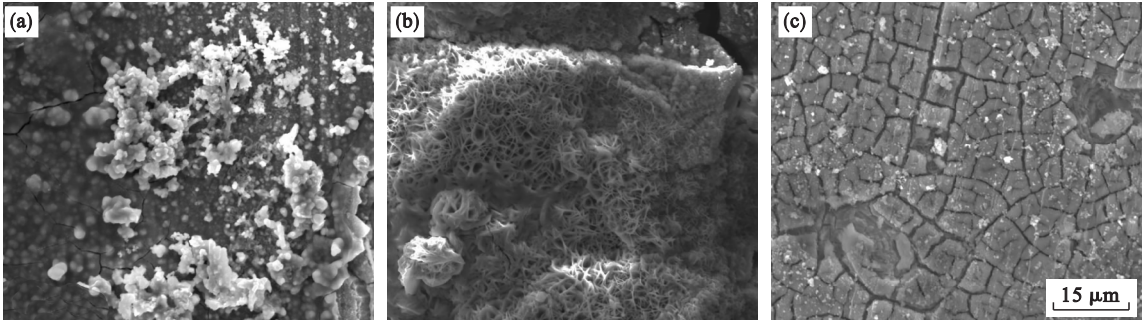


图 3 试样表面腐蚀产物微观形貌
Fig. 3 Microscopic surface morphology of corrosion products
(a)—腐蚀 72 h; (b)—腐蚀 288 h; (c)—腐蚀 680 h.

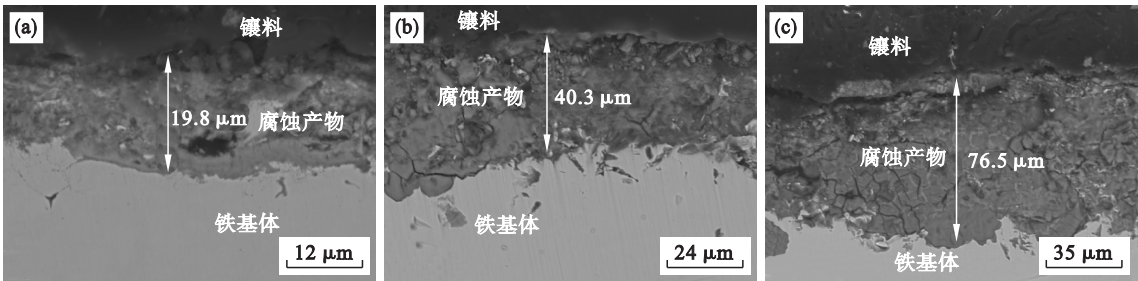


图 4 腐蚀产物断面形貌
Fig. 4 Cross section morphology of corrosion products
(a)—腐蚀 72 h; (b)—腐蚀 288 h; (c)—腐蚀 680 h.

2.5 腐蚀产物元素分布

合金元素对钢铁材料的海水腐蚀有重要的作用^[3,12-13],图 5 显示,铁元素在腐蚀产物中的含量远远小于其在基体中含量,铬元素在腐蚀产物中含量大于基体中含量,钼元素在腐蚀产物和基体中的含量差别较小. 这种现象说明,腐蚀产物中含有含铬的腐蚀产物或者化合物,而钼元素则在腐蚀

产物形成过程中作用较小. 在腐蚀过程中,铬元素置换腐蚀产物中的铁元素,形成含铬的化合物,如 $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{OOH}$ ^[12]. 除此之外,基体中的含铬析出粒子(图 1c)可能作为非均匀形核的质点,促进腐蚀产物的形成,腐蚀产物中也可检测到铬元素^[14].

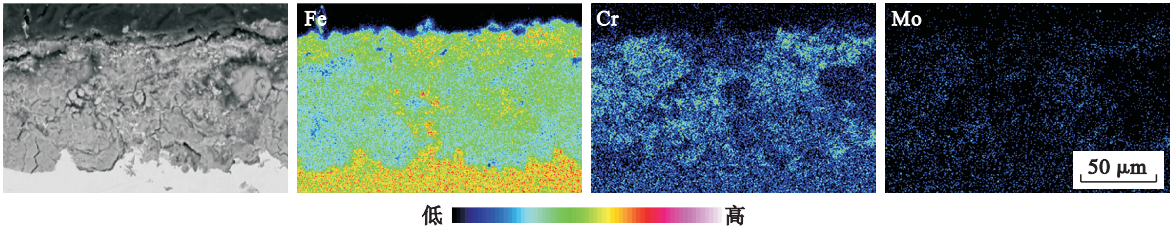


图 5 腐蚀产物元素分布
Fig. 5 Elements distribution of corrosion products

3 结 论

1) 实验钢的微观组织为回火马氏体,基体中含有铬的析出粒子.

2) 海水腐蚀速率随腐蚀时间的增加逐渐降低,实验测定腐蚀速率为 $0.0689\text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$. 腐蚀行为分为三个阶段:快速下降阶段、平稳过渡阶段和缓慢下降阶段,主要腐蚀产物为 $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 .

3) 随着腐蚀时间的增加,腐蚀产物结构趋于密实,且厚度越来越厚,对基体形成保护,从而提高耐蚀性,铬元素倾向于在腐蚀产物中富集。

参考文献:

[1] 张智枢,王琳,马红城. 复合软管在海洋油气开发中的设计与应用[J]. 中国海洋平台,2013,28(2):24-27.
(Zhang Zhi-shu, Wang Lin, Ma Hong-cheng. The design and application of flexible in marine oil and gas development[J]. *China Offshore Platform*,2013,28(2):24-27.)

[2] 张荫纳,李兰,宋平娜,等. 海洋非黏结复合软管骨架层腐蚀及磨蚀分析方法[J]. 中国海洋平台,2015,30(1):96-100.
(Zhang Yin-na, Li Lan, Song Ping-na, et al. Analysis method of corrosion and erosion on the carcass of unbonded flexible pipe[J]. *China Offshore Platform*,2015,30(1):96-100.)

[3] Castaño J G, Botero C A, Restrepo A H, et al. Atmospheric corrosion of carbon steel in Columbia [J]. *Corrosion Science*,2010,52(1):216-223.

[4] Gan Y, Li Y, Lin H C. Experimental studies on the local corrosion of low-alloy steels in 3. 5% NaCl [J]. *Corrosion Science*,2001,43(3):397-411.

[5] Hao L, Zhang S X, Dong J H, et al. Atmospheric corrosion resistance of MnCuP weathering steel in simulated environments[J]. *Corrosion Science*,2011,53(12):4187-4192.

[6] Morcillo M, Díaz I, Chico B, et al. Weathering steels: from empirical development to scientific designed. a review [J]. *Corrosion Science*,2014,83(1):6-31.

[7] 周民,马秋花,杜林秀,等. X100 管线钢的组织性能[J]. 东北大学学报(自然科学版),2009,30(7):985-988.

(Zhou Min, Ma Qiu-hua, Du Lin-xiu, et al. Microstructure and mechanical properties of pipeline steel X100[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*,2009,30(7):985-988.)

[8] 周晓光,卢敏,刘振宇,等. 超快冷对 X80 管线钢屈强比的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版),2012,33(2):199-202.
(Zhou Xiao-guang, Lu Min, Liu Zhen-yu, et al. Effect of ultra-fast cooling on yield ratio of X80 pipeline steel[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*,2012,33(2):199-202.)

[9] Fuente D, Díaz I, Simancas J, et al. Long-term atmospheric corrosion of mild steel[J]. *Corrosion Science*,2011,53(2):604-617.

[10] Ma Y T, Li Y, Wang F H. The effect of β -FeOOH on the corrosion behavior of low carbon steel exposed in tropic marine environment [J]. *Materials Chemistry and Physics*,2008,112(3):844-852.

[11] Ma Y T, Li Y, Wang F H. Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content [J]. *Corrosion Science*,2009,51(5):997-1006.

[12] Zhang Q C, Wu J S, Wang J J, et al. Corrosion behavior of weathering steel in marine atmosphere [J]. *Materials Chemistry and Physics*,2002,77(2):603-608.

[13] Heidis C, Dephine N, Manuel M, et al. Characterization of corrosion products formed on Ni 2.4 wt% -Cu 0.5 wt% -Cr 0.5 wt% weathering steel exposed in marine atmospheres [J]. *Corrosion Science*,2014,87(1):438-451.

[14] Yoreo D. Crystal nucleation more than one pathway [J]. *Nature Materials*,2013,12(4):284-285.

(上接第 1083 页)

[7] Pan X, Zhu H, Xie Q. A robust nonsymmetric student's-t finite mixture model for MR image segmentation[C]// IEEE International Conference on Image Processing. New York: IEEE,2015:1830-1834.

[8] Zhang D Q, Chen S C. A novel kernelized fuzzy c-means algorithm with application in medical image segmentation [J]. *Artificial Intelligence in Medicine*, 2004, 32 (1): 37-50.

[9] Yazdi M B, Khalilzadeh M M, Foroughipour M. Fuzzy c-means clustering method based on prior knowledge for brain MR image segmentation[C]// 21th Iranian Conference on Biomedical Engineering. New York: IEEE,2014:235-240.

[10] Song H, Zhang Q, Sun F, et al. Breast tissue segmentation on MR images using KFCM with spatial constraints[C]// IEEE International Conference on Granular Computing. New York:

IEEE Computer Society,2014:254-258.

[11] Liew A W C, Yan H. An adaptive spatial fuzzy clustering algorithm for 3-D MR image segmentation [J]. *IEEE Transactions on Medical Imaging*, 2003, 22 (9): 1063-1075.

[12] Ji Z, Liu J, Li G. A fuzzy clustering algorithm via enhanced spatially constraint for brain MR image segmentation[C]// IEEE International Conference on Orange Technologies. New York: IEEE,2014:105-108.

[13] Ji Z, Cao G, Sun Q. A fuzzy clustering algorithm with robust spatially constraint for brain MR image segmentation[C]// IEEE International Conference on Fuzzy Systems. New York: IEEE,2014:202-209.

[14] Caldaïrou B, Passat N, Habas P A, et al. A non-local fuzzy segmentation method: application to brain MRI [J]. *Pattern Recognition*,2011,44(9):1916-1927.