

储罐用钢在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为研究

覃明^{1,2,3}, 李言涛^{1,3,4}, 徐玮辰^{1,3,4}, 杨黎晖^{1,3,4}, 侯保荣^{1,3,4}

- (1. 中国科学院海洋研究所 海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室, 山东 青岛 266071;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院海洋大科学研究中心, 山东 青岛 266071;
4. 青岛海洋科学与技术国家实验室 海洋腐蚀与防护开放工作室, 山东 青岛 266237)

摘要: **目的** 对比研究三种油气储罐在水压试验时的腐蚀行为特征。**方法** 选用 9Ni 钢、Q235 碳钢、304L 不锈钢储罐用材料以及 3.5%NaCl 模拟海水溶液, 采用开路电位、电化学阻抗谱、动电位极化曲线测试方法研究三种储罐用钢在模拟海水中的电化学腐蚀特征, 同时结合浸泡质量损失试验和微观腐蚀形貌进行分析。**结果** 9Ni 钢、Q235 碳钢、304L 不锈钢稳定后的开路电位 (vs. SCE) 分别为 -0.55、-0.64、-0.10 mV, R_t 值分别为 2 792、1 765、125 100, 平均腐蚀深度分别为 0.070 6、0.160 3、0.002 5 mm/a。微观腐蚀形貌显示, 9Ni 钢和 Q235 碳钢表面发生明显的腐蚀, 而 304L 不锈钢只发生轻微的点蚀。**结论** 在 3.5%NaCl 模拟海水溶液中, 304L 不锈钢最耐腐蚀, Q235 碳钢最易腐蚀, 9Ni 钢居于两者之间。因此在 9Ni 钢和 Q235 碳钢储罐海水试压过程中需要采取临时保护。

关键词: 储罐; 3.5%NaCl; 腐蚀行为; 水压试验

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.10.014

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2018)10-0084-05

Corrosion Behaviour of Storage Tank Steel in 3.5%NaCl Solution

QIN Ming^{1,2,3}, LI Yan-tao^{1,3,4}, XU Wei-chen^{1,3,4}, YANG Li-hui^{1,3,4}, HOU Bao-rong^{1,3,4}

- (1. Key Laboratory of Marine Environment Corrosion and Bio-fouling, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 266071, China;
3. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;
4. Open Studio for Marine Corrosion and Protection, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China)

ABSTRACT: Objective To compare and study corrosion behaviors of three kinds of storage tanks during hydrostatic testing. **Methods** 9Ni steel, Q235 carbon steel, 304L stainless steel tank material and 3.5% NaCl simulated seawater solution were selected. The open circuit potential test, electrochemical impedance spectroscopy test and potentiodynamic polarization curve test method were used to study the electrochemical corrosion characteristics of three types of storage tanks in simulated seawater. Meanwhile, the microscopic corrosion morphology was analyzed in combination with soaking weight loss test. **Results** The open circuit potentials of the stabilized 9Ni steel, Q235 carbon steel, and 304L stainless steel were -0.55 mV_{SCE}, -0.64 mV_{SCE}, and -0.10 mV_{SCE}, respectively; the R_t values were 2 792 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 1 765 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, and 125 100 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, respectively; and the average corrosion depths were 0.0706 mm/a, 0.1603 mm/a, 0.0025 mm/a, respectively. The micro-corrosion morphology showed sig-

收稿日期: 2018-07-13; 修订日期: 2018-08-13

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFB0903700)

作者简介: 覃明 (1991—), 男, 湖南湘西州人, 硕士, 主要研究方向为海洋金属腐蚀与防护。

通讯作者: 言涛 (1968—), 男, 山东青岛人, 博士, 研究员, 主要研究方向为海洋钢结构等腐蚀与防护。

nificant corrosion on the surface of 9Ni steel and Q235 carbon steel; while 304L stainless steel showed slight pitting corrosion.

Conclusion In 3.5% NaCl simulated seawater solutions, 304L stainless steel is the most resistant to corrosion, Q235 carbon steel is the most susceptible to corrosion, and 9Ni steel is between the two. Temporary protection is required during seawater pressure testing of 9Ni steel and Q235 carbon steel tanks.

KEY WORDS: storage tank; 3.5%NaCl; corrosion behavior; hydrostatic test

油气能源的储存和运输离不开储罐, 由于不同的介质对储藏环境要求不一样, 储罐的材质也就多样, 如不锈钢储罐、碳钢储罐、聚乙烯储罐等。随着全球能源化工的不断发展, 储罐向着大容量方向发展。在储罐建造过程中, 为了检查储罐的气密性和承载力, 水压试验是不可缺少的工序^[1-5]。对于一些大型的储罐以及缺水地区而言, 采用传统的淡水试压成本太高, 而对于建造在沿海地区的油气储罐来说, 采用海水代替传统的淡水试压将会有利于节约能源 and 环境保护。

海水作为一种高盐度的介质, 对金属材料具有很强的腐蚀性, 因为腐蚀问题而产生的影响会直接导致储罐无法正常使用, 引起巨大的经济损失^[6]。有研究表明^[7], 浸泡在海水环境中的碳钢在其表面会产生腐蚀产物, 这类表面附着的腐蚀产物通常是铁的氧化物, 如 α -FeOOH、 γ -FeOOH、 β -FeOOH, 具体是某几种或一种与具体的环境和材料本身有关^[8-10]。在一些情况下, 附着在金属表面的腐蚀产物致密, 也可以成为一种天然的保护层, 起到保护金属材料免遭继续腐蚀的作用。而在某些情况下, 附着在金属表面的腐蚀产物是疏松易脱落的, 并且容易造成缝隙等缺陷的产生, 并没有起到保护作用, 反倒加速了材料的不断腐蚀^[11]。虽然目前对金属材料海水腐蚀行为的研究有很多, 且在某些领域的储罐也已经开始用海水进行试压试验^[12-14], 但随着社会科技的不断发展, 新型的材料也在涌现, 仍然有一些材料的海水腐蚀问题尚未被关注, 例如 LNG 储罐用 9Ni 钢。针对储罐用钢海水试压特定环境腐蚀的研究也较少。

文中通过对比研究 9Ni 钢、Q235 碳钢、304L 不锈钢三种储罐用钢在 3.5%NaCl 模拟海水溶液中的腐蚀行为, 旨在为今后的储罐海水试压研究和应用提供参考。

1 实验部分

实验中所用的三种储罐用材料分别为 9Ni、Q235 碳钢、304L 不锈钢。样品尺寸为 30 mm×20 mm×4 mm, 用于质量损失实验。用于电化学实验的样品尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm, 并用环氧树脂将样品封装在 PVC 管套中。在实验前, 样品经过 80#、240#、600#、800#、1000#、1500# 逐级打磨, 并分别用酒精清洗, 蒸馏水清洗, 冷风吹干, 最后放在干燥器中

以备待用。实验溶液采用 3.5%NaCl 模拟海水溶液, 对于所有的实验, 都至少进行三次平行对照实验, 以减少实验误差。

采用质量损失实验测试三种储罐用钢在 3.5%NaCl 模拟海水中的腐蚀速度。实验按照 JB/T 901—1999《金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法》进行, 实验前对样品进行称量和标记处理, 浸泡 30 天后取出, 将表面腐蚀产物去除干净, 并先后用蒸馏水、无水乙醇超声波清洗, 冷风吹干后进行称量, 最后根据腐蚀速率公式计算出腐蚀速率和腐蚀深度。实验中设置三组平行实验, 以提高实验结果的准确性。

电化学测试系统采用的是 Gamry3000 电化学工作站, 实验温度为(22±1) °C。工作电极、对电极和参比电极分别由储罐用钢试样、2 cm×2 cm 金属铂片电极和饱和甘汞电极组成。试样的电化学腐蚀行为是通过开路电位 (OCP) 测试、电化学阻抗谱 (EIS) 测试和动电位极化曲线测试实现的。电化学阻抗谱干扰信号设置为 10 mV, 测试频率范围设置区间为 100 kHz~10 mHz, 并且每一个数量级取 7 次点。设置 9Ni 钢的动电位极化曲线测试的扫描速度设置为 0.33 mV/s, 分别进行相对于开路电位 0~-350 mV 阴极极化、0~+350 mV 阳极极化测试。Q235 碳钢的动电位极化曲线测试的扫描速度设置为 0.33 mV/s, 扫描范围为相对于开路电位±350 mV。304 L 不锈钢的动电位极化曲线测试的扫描速度设置为 1 mV/s, 扫描范围为相对于开路电位-350~+2000 mV。

对样品的微观腐蚀形貌采用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL-JSM-5600) 进行分析, 在观察微观腐蚀形貌前需要对样品进行清除腐蚀产物处理。

2 结果与讨论

2.1 电化学测试

2.1.1 开路电位测试

在 3.5%NaCl 溶液中对三种储罐用钢进行开路电位测试, 如图 1 所示。随浸泡时间的延长, 9Ni 钢和 Q235 碳钢的开路电位逐渐负移, 说明浸泡初期样品表面不断发生腐蚀。通常, 随着反应的进行, 样品表面会有腐蚀产物的沉积, 腐蚀产物的附着可能减缓或加速腐蚀的进行, 当腐蚀产物的沉积与溶解达到平衡

时, 开路电位趋于稳定, 即图 1 中约 3 h 后, 9Ni 钢和 Q235 碳钢开路电位达到稳定。而 304L 不锈钢开路电位随浸泡时间正移, 约 1 h 后趋于稳定, 这是因为不锈钢表面的保护膜导致的, 这层保护膜为不易腐蚀的钝化膜。文献表明^[15], 在浸泡过程中阳极表面有膜生长、钝化的过程, 从而导致活化倾向减小, 开路电位正移。在溶解初期, 不锈钢表面会逐步形成钝化膜, 该钝化膜电位正于活性基体, 因此使阳极开路电位正移, 而阳极表面上一些活性元素电位较负, 被优先溶解。当钝化膜的形成与溶解达到一个动态平衡, 开路电位趋于稳定。可以看到 9Ni 钢、Q235 碳钢、304L 不锈钢稳定后的开路电位 (vs. SCE) 分别为 -0.55、-0.64、-0.10 mV, 即热力学腐蚀倾向由难到易为: 304 L 不锈钢 > 9Ni 钢 > Q235 碳钢。

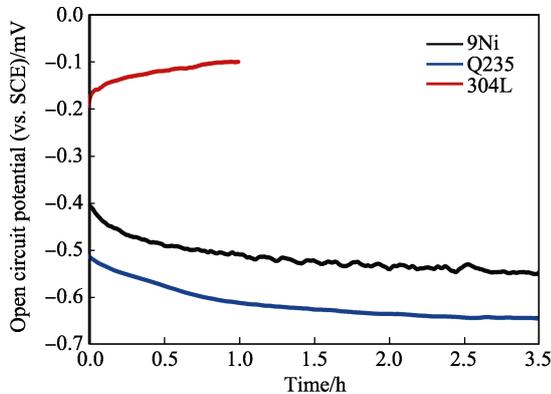


图 1 三种储罐用钢在 3.5%NaCl 模拟海水溶液中的开路电位测试

2.1.2 电化学阻抗谱测试

通过开路电位稳定 (9Ni 钢、Q235 碳钢浸泡 3 h, 304L 不锈钢浸泡 1 h) 下的电化学阻抗谱测试来探索不同储罐用钢在 3.5%NaCl 模拟海水中的腐蚀动力学过程, 如图 2 所示。可以看出, 不同钢样在 3.5%NaCl 模拟海水中皆呈现出一个明显的容抗弧, 容抗弧半径由大到小分别为 304L 不锈钢 > 9Ni 钢 > Q235 碳钢。研究认为^[16], 阻抗谱中容抗弧的半径越大, 表示材料的反应阻力越大, 溶解速率越低。在容抗弧高频区域对应的是原始反应界面的双电层的行为, 而在中-低频区的容抗弧过程反应的是电极表面的腐蚀行为特征^[17]。因此, 可知 304L 不锈钢的反应电阻最大, 即

腐蚀最不易进行, 9Ni 钢次之, Q235 碳钢反应电阻最小, 即腐蚀最易进行。对于电化学阻抗谱进行等效模拟电路拟合分析, 拟合电路如图 3 所示。 R_s 代表了反应过程所处的 3.5%NaCl 模拟海水的溶液电阻, 电极表面腐蚀产物膜电阻用 R_f 表示。由于腐蚀电极的表面总是存在弥散效应, 因此腐蚀产物膜电容用常相位角元件代替, 即用 Q_f 表示。用常相位角元件 Q_{dl} 代表了在电极/腐蚀产物膜界面中的双电层电容, 而用 R_t 代表双电层之间的电荷转移电阻。

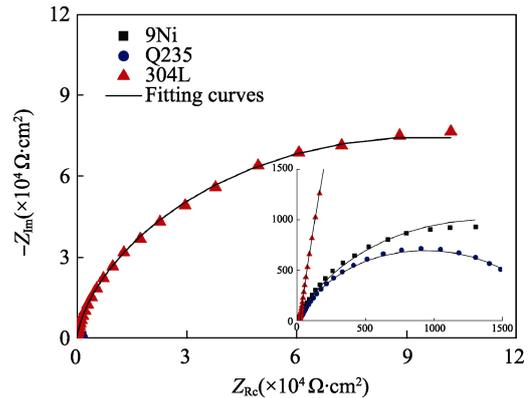


图 2 三种储罐用钢在 3.5%NaCl 模拟海水溶液中的电化学阻抗谱测试

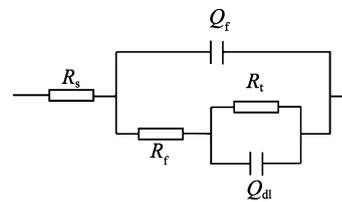


图 3 三种储罐用钢在 3.5%NaCl 模拟海水溶液中的电化学阻抗谱图的等效拟合电路

对于等效电路进行参数拟合, 见表 1, 9Ni 钢的电荷转移电阻 R_t 为 $2792 \Omega \cdot \text{cm}^2$, Q235 碳钢 R_t 值最小, 为 $1765 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 304L 不锈钢 R_t 值最大, 为 $125100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。表明在 3.5%NaCl 模拟海水中, Q235 碳钢腐蚀程度最大, 9Ni 钢次之, 304L 不锈钢最不易发生腐蚀。同时, 可以发现, 拟合参数中 304L 不锈钢的膜电阻 R_f 相对于其他两种材料要大得多, 为 $69680 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 表明 304L 不锈钢在 3.5%NaCl 模拟海水中具有良好的耐蚀性主要归因于表面高电阻的钝化膜对基体的保护。

表 1 三种储罐用钢在 3.5%NaCl 模拟海水溶液中的电化学阻抗谱图等效电路拟合参数

Sample	R_s /($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_f - Y_0$ /($10^{-3} \cdot \text{S} \cdot \text{cm}^2$)	$Q_f - n$	R_f /($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_{dl} - Y_0$ /($10^{-3} \cdot \text{S} \cdot \text{cm}^2$)	$Q_{dl} - n$	R_t /($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
9Ni	4.566	1.297	0.7663	9.192	2.241	0.8067	2792
Q235	20.19	0.906	0.8257	70.89	0.359	0.8236	1765
304L	23.38	0.048	0.9395	69680	0.024	0.6489	125100

2.1.3 动电位极化曲线测试

图 4 是三种储罐用钢在 3.5%NaCl 模拟海水中开路电位稳定 (9Ni 钢、Q235 碳钢浸泡 3 h, 304L 不锈钢浸泡 1 h) 下测定的动电位极化测试曲线。可以看出, 9Ni 钢和 Q235 碳钢的极化曲线具有相似的特征, 由于所处的环境溶液为 3.5%NaCl 模拟海水, 因此阴极过程均表现为氧还原反应, 而阳极过程则为材料的活化溶解过程。从 304L 不锈钢的动电位极化曲线可知, 阴极过程为氧还原过程, 而阳极过程有明显的钝化特征, 即在某一电位范围内随电位正扫, 腐蚀电流密度变化很小或几乎不变。表明 304L 不锈钢表面的钝化膜具有很好的保护性, 在一定的电位范围内腐蚀电流密度不变或变化很小, 但当电位达到一定的值 (此为钝化膜击穿电位, 点蚀电位), 钝化膜被击穿, 腐蚀加快, 而由于钝化膜的再生性, 随着电位正扫会再一次出现钝化区。通常来说, 自腐蚀电位反应了腐蚀倾向, 自腐蚀电位越正腐蚀倾向越小; 自腐蚀电流密度反应了腐蚀速度, 自腐蚀电流越大, 腐蚀速度越快^[18]。因此, 由图 4 可以读出自腐蚀电位由正到负为 304L 不锈钢、9Ni 钢、Q235 碳钢, 即腐蚀倾向逐步增大; 自腐蚀电流密度由小到大为 304L 不锈钢、9Ni 钢、Q235 碳钢, 即腐蚀速度逐步增大。这与前面的开路电位和电化学阻抗谱测试结果相吻合。

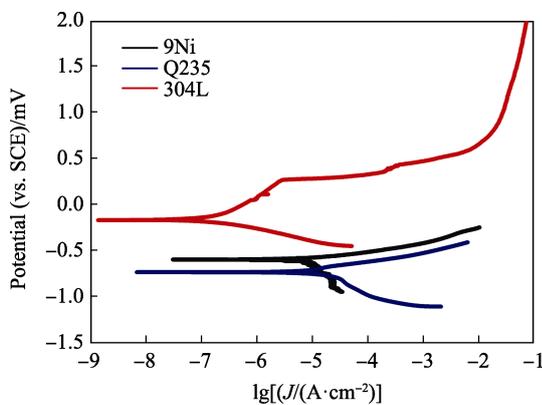


图 4 三种储罐用钢在 3.5%NaCl 模拟海水溶液中的动电位极化曲线测试

2.2 浸泡质量损失实验及形貌分析

将三种储罐用钢在 3.5%NaCl 模拟海水溶液中浸泡 30 天进行质量损失测试分析, 去除腐蚀产物后计算腐蚀速度及腐蚀深度 ($\rho_{9Ni}=7.89 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Q235}=7.85 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{304L}=7.93 \text{ g/cm}^3$), 见表 2。由表 2 可知, 在 3.5%NaCl 模拟海水溶液中浸泡 30 天后, 9Ni 钢、Q235 碳钢、304L 不锈钢的平均腐蚀速度和腐蚀深度由大到小依次为 Q235 碳钢 > 9Ni 钢 > 304L 不锈钢。说明 Q235 碳钢在 3.5%NaCl 模拟海水溶液中腐蚀最快、最严重, 304L 不锈钢腐蚀最慢、最轻微, 而 9Ni 钢介于两者之间。根据金属耐蚀性十级标准, 304L 不锈钢可评定为 2 级很耐蚀材料, 9Ni 钢可评定为 5 级耐蚀材料, Q235 碳钢可评定为 6 级尚耐蚀材料。这与之前的电化学测试规律相符。

表 2 三种储罐用钢在 3.5%NaCl 模拟海水溶液中浸泡 30 天后的腐蚀速率

样品	编号	表面积/ mm ²	质量损失/ g	平均腐蚀 速度/ (g·m ⁻² ·h ⁻¹)	平均腐蚀 深度/ (mm·a ⁻¹)
9Ni 钢	1		0.0733	0.0636	0.0706
	2	1600	0.0779		
	3		0.0686		
Q235 碳钢	1		0.1338	0.1437	0.1603
	2	1600	0.1347		
	3		0.1282		
304L 不锈钢	1		0.0022	0.0023	0.0025
	2	1600	0.0027		
	3		0.0032		

将在 3.5%NaCl 模拟海水溶液中浸泡 30 天后的三种储罐用钢清除腐蚀产物后进行微观腐蚀形貌观察, 如图 5 所示。从图 5 中可以看到, 9Ni 钢和 Q235 碳钢表面已经发生了明显的腐蚀, 其中 9Ni 钢发生了不均匀的选择性腐蚀, 基体表面遍布大量的凹坑, Q235 碳钢表面也有大的腐蚀坑的存在, 这有可能是与基体组织结构或缺陷有关。而 304L 基体表面腐蚀较轻微, 只有少量的点蚀坑的存在, 这可能是钝化膜有缺陷的部分发生腐蚀而产生的。

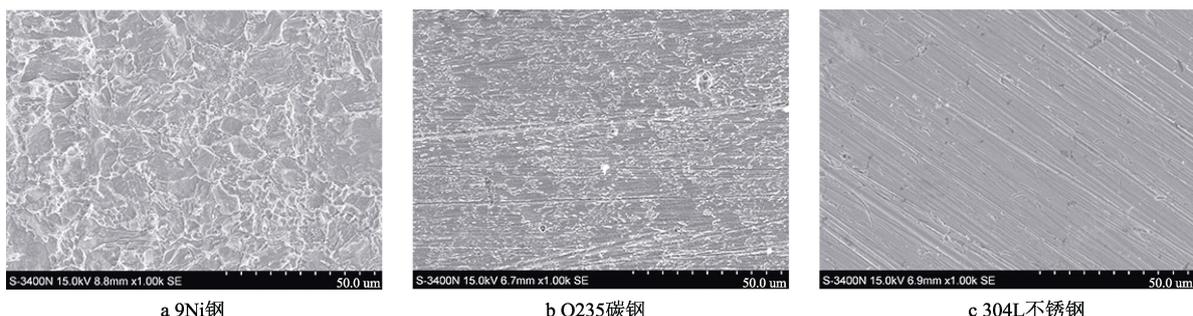


图 5 三种储罐用钢在 3.5%NaCl 模拟海水溶液中去除腐蚀产物微观腐蚀形貌

3 结论

通过对比研究三种常用的储罐用钢在3.5%NaCl模拟海水溶液中的腐蚀行为研究,可以得出以下结论。

1) 三种储罐用钢在3.5%NaCl模拟海水溶液中的耐蚀性由大到小为:304L不锈钢>9Ni钢>Q235碳钢。

2) 在3.5%NaCl模拟海水溶液中,304L不锈钢由于表面钝化膜的保护从而具有很强的耐蚀性。

3) 在3.5%NaCl模拟海水溶液中,9Ni钢和Q235碳钢发生了明显的腐蚀。因此,在实际储罐海水试压应用中应考虑腐蚀的危害,设计合适的临时防腐保护措施。

此研究目前只在3.5%NaCl模拟海水溶液中进行,而在实海海水环境中,腐蚀影响因素更复杂,如温度、Cl⁻浓度、海洋生物等,需要后续进一步去深入研究。

参考文献:

- [1] MATTOS O, ASSIS K D, ZEEMANN A, et al. Behavior of 9Ni Steel in the Presence of Aqueous Solutions Containing CO₂ and H₂S[J]. *Corrosion*, 2017, 73(3): 303-314.
- [2] UEMORI R, HASEGAWA Y, HARA T, et al. Steels for Energy Production and Transport[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2003, 46(3): 646-653.
- [3] 刘成亮. 储罐海水试验中临时阴极保护的计算及应用[J]. *化工管理*, 2016(3): 213-214.
- [4] 杨燕, 李自力, 崔淦, 等. 储罐用12MnNiVR钢在海水中的腐蚀行为[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2013, 25(2): 105-109.
- [5] 张国军, 李宁. 沿海地区大型储罐工程海水充水试验防腐技术[J]. *石油化工腐蚀与防护*, 2011, 28(5): 24-26.
- [6] AL-MALAHY K S E, HODGKIESS T. Comparative Studies of the Seawater Corrosion Behaviour of a Range of Materials[J]. *Desalination*, 2003, 158(1): 35-42.
- [7] BOUSSELMI L, FIAUD C, TRIBOLLET B, et al. The Characterisation of the Coated Layer at the Interface Carbon Steel-natural Salt Water by Impedance Spectroscopy[J]. *Corrosion Science*, 1997, 39(9): 1711-1724.
- [8] MA Y, LI Y, WANG F. The Effect of β -FeOOH on the Corrosion Behavior of Low Carbon Steel Exposed in Tropic Marine Environment[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2008, 112(3): 844-852.
- [9] REMAZEILLES C, REFAIT P. On the Formation of Beta-FeOOH (akaganeite) in Chloride-containing Environments[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(2): 844-857.
- [10] KAMIMURA T, HARA S, MIYUKI H, et al. Composition and Protective Ability of Rust Layer Formed on Weathering Steel Exposed to Various Environments[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(9): 2799-2812.
- [11] OH S J, COOK D C, TOWNSEND H E. Atmospheric Corrosion of Different Steels in Marine, Rural and Industrial Environments[J]. *Corrosion Science*, 1999, 41(9): 1687-1702.
- [12] 刘家发, 彭国华. 大型储罐海水试压防腐施工技术[J]. *石油工程建设*, 2010, 36(2): 103-105.
- [13] 洪雨. 浅谈大型浮顶储罐海水试压临时阴极保护措施的应用[J]. *全面腐蚀控制*, 2010, 24(12): 19-20.
- [14] 李薇薇, 张荣兰. 大型浮顶油罐海水试压的临时防护[J]. *油气田地面工程*, 2009, 28(10): 56-57.
- [15] ZHAO R, DU M, WANG C. The Electrochemical Behavior of Al-Mg-Ga-Sn Sacrificial Anode Materials[J]. *Periodical Ocean Univ China*, 2012, 42(s1): 378-383.
- [16] 夏鸿博, 王少刚, 贾海峰. 钛/铝爆炸复合板的耐腐蚀性能研究[J]. *石油化工腐蚀与防护*, 2014, 33(1): 6-10.
- [17] 张鉴清. 电化学测试技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 230.
- [18] 刘海鹏, 张志桐, 孟庆波, 等. 镀液组分对Ni-Cr-Mo合金镀层耐蚀性的影响[J]. *电镀与精饰*, 2017, 39(4): 1-4.