

文章编号: 1008-1542(2023)02-0195-07

X70 管线钢在酸性和近中性模拟海水溶液中的腐蚀行为

马静^{1,2}, 王婷^{1,3}, 冯志浩^{1,4}, 李建辉¹, 王建刚¹, 陈义庆⁵

(1. 河北科技大学材料科学与工程学院, 河北石家庄 050018; 2. 河北省材料近净成形技术重点实验室, 河北石家庄 050018; 3. 河北省球磨钢球工程技术研究中心, 河北广平 057650; 4. 河北省油气钻采套管头与采油树装备技术创新中心, 河北衡水 053300; 5. 海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室, 辽宁鞍山 114021)

摘要:为对比 X70 管线钢在酸性(pH=3)和近中性(pH=7.7)模拟海水溶液中的腐蚀机制, 采用极化曲线, 通过电化学阻抗谱(EIS)和腐蚀失重实验对 X70 管线钢在不同模拟海水溶液中的腐蚀行为进行了研究。结果表明, X70 管线钢在酸性溶液中浸泡 168 h 后腐蚀失重约为近中性模拟海水溶液中的 16 倍, 大部分表面发生均匀腐蚀, 局部形成以夹杂物为中心的腐蚀圆环, 随着浸泡时间的延长, 容抗弧半径和低频区阻抗值 $|Z|$ 均呈增大趋势, 先发生吸附而后出现微弱的扩散, 电荷转移电阻 R_{ct} 值增大, 腐蚀速率减小; 近中性模拟海水中形成较厚的腐蚀产物膜, 氯离子聚集破坏形成小点蚀坑, 局部聚集形成大的点蚀, 电荷转移电阻减小, 腐蚀速率增大, 而后趋于稳定; X70 管线钢在模拟海水溶液中处于活性溶解状态, 与酸性海水溶液相比, 管线钢在近中性模拟溶液中自腐蚀电位 E_{corr} 正移 137 mV, 自腐蚀电流密度 i_{corr} 为酸性海水溶液中的 0.047 倍。因此, X70 管线钢在酸性模拟海水溶液中的腐蚀规律可为其应用于海底管线的腐蚀控制提供理论支撑, 对其安全服役具有十分重要的意义。

关键词:金属材料工程; X70 管线钢; 模拟海水溶液; 腐蚀失重; EIS

中图分类号: TG172.5 文献标识码: A DOI: 10.7535/hbkd.2023yx02010

Corrosion behavior of X70 pipeline steel in acidic and near neutral simulated seawater solution

MA Jing^{1,2}, WANG Ting^{1,3}, FENG Zhihao^{1,4}, LI Jianhui¹, WANG Jianguang¹, CHEN Yiqing⁵

(1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China; 2. Hebei Key Laboratory of Materials Near net Forming Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China; 3. Hebei

收稿日期: 2022-12-03; 修回日期: 2023-02-27; 责任编辑: 王淑霞

基金项目: 海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室开放基金(SKLM EA-K202004); 河北省自然科学基金(E2019208205)

第一作者简介: 马静(1973—), 女, 河北深泽人, 教授, 博士, 主要从事金属材料腐蚀与防护方面的研究。

通信作者: 李建辉教授。E-mail: lijianhui_97@163.com

陈义庆教授级高级工程师。E-mail: chenYiqing2003@163.com

马静, 王婷, 冯志浩, 等. X70 管线钢在酸性和近中性模拟海水溶液中的腐蚀行为[J]. 河北科技大学学报, 2023, 44(2): 195-201.

MA Jing, WANG Ting, FENG Zhihao, et al. Corrosion behavior of X70 pipeline steel in acidic and near neutral simulated seawater solution[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2023, 44(2): 195-201.

Steel Ball Engineering Technology Research Center, Guangping, Hebei 057650, China; 4. Hebei Oil and Gas Drilling and Production Casing Head and Oil Extraction Equipment Technology Innovation Center, Hengshui, Hebei 053300, China; 5. State Key Laboratory of Metal Materials and Applications for Marine Equipment, Anshan, Liaoning 114021, China)

Abstract: In order to compare the corrosion characteristics of X70 pipeline steel in acidic ($\text{pH}=3$) and near neutral ($\text{pH}=7.7$) simulated seawater solutions, the corrosion behaviors of X70 pipeline steel in simulated seawater solutions were studied by polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and corrosion weight loss experiment. The results show that the corrosion weight loss of X70 pipeline steel immersed in acidic solution for 168 h is about 16 times as much as that in near neutral simulated seawater solution. Most of the surfaces are uniformly corroded, and corrosion circles centered on inclusions are formed locally. With the prolongation of immersion time, the radius of capacitive reactance arc and $|Z|$ are both increased with adsorption first and then weak diffusion occurring. R_{ct} increases and the corrosion rate decreases. A thick corrosion product film is formed in the near neutral simulated seawater solution. The chloride ions are aggregated and destroyed the corrosion product film. Tiny corrosion pits form and locally aggregate to induce large pits. The charge transfer resistance decreases, the corrosion rate increases and then tends to be stable. X70 pipeline steel is active in the simulated seawater solution. Compared with that in the acidic seawater solution, the E_{corr} of the steel in the near neutral simulated solution moves positively by 137 mV, and i_{corr} is about 0.047 times of that in the acidic seawater solution. The corrosion laws of X70 pipeline steel in acidic and neutral simulated seawater solutions can provide theoretical support for its application in corrosion control of submarine pipelines, which is of great significance for its safe service.

Keywords: metal materials engineering; X70 pipeline steel; simulated seawater solution; corrosion weight loss; EIS

随着陆地资源的日趋枯竭和能源需求的激增,海洋资源的开发与利用被列为 21 世纪的重点战略目标之一,海上油气资源开发的重要性日益彰显^[1-2]。管线输送是将石油、天然气从遥远的开采地向最终用户端长距离输送的最经济和最合理的方式^[3-4],因此,海底管线的应用研究成为热点。中国海洋长输管线铺设最常用的为 X70 管线钢^[5-6],在工程中已批量应用。管线钢在海洋环境中的腐蚀是影响其安全服役性和可靠性的重要因素。

盐度^[7-8]、pH 值^[9-10]、温度^[11-12]、含氧量^[13-14]以及静水压力^[15-17]等是造成管线钢海洋环境腐蚀的主要因素,其中溶液 pH 值的影响尤为重要。虽然海水溶液的 pH 值趋于稳定(通常为 7.7),但管线钢表面覆盖层发生破损后容易发生缝隙腐蚀而导致闭塞电池的产生,导致局部溶液的酸化,进而导致溶液 pH 值降到 3~4^[18-19]。谢飞等^[20]研究了库尔勒土壤模拟溶液的 pH 值对 X80 管线钢电化学腐蚀行为的影响,结果表明,当模拟溶液为弱酸性时,腐蚀产物膜遭到破坏,X80 管线钢表面腐蚀坑明显;当溶液为碱性时,腐蚀产物膜可以防止金属进一步腐蚀。WANG 等^[21]研究了 X80 管线钢在充气 NaCl 溶液中的点蚀行为,发现在中性或酸性溶液中,X80 管线钢表面形成相对较薄且不均匀的腐蚀产物膜,耐蚀性较差,即使在低氯化物条件下,点蚀也非常严重,受氯化物浓度的影响不大。以上研究多集中在埋地 X80 管线钢,而关于 X70 管线钢在不同 pH 值模拟海水溶液中的腐蚀研究相对较少。因此,本文拟通过腐蚀失重试验和电化学实验研究 X70 管线钢在不同 pH 值模拟海水溶液中的电化学腐蚀行为,以期为海洋环境中管线钢的腐蚀控制提供数据参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验材料为鞍山钢铁集团生产的 X70 管线钢,其化学成分(质量分数,下同)如表 1 所示。X70 管线钢的金相组织如图 1 所示,主要由针状铁素体(AF)组成。

表 1 X70 管线钢的化学成分

Tab.1 Chemical composition of X70 pipeline steel

元 素	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Cu	Nb	Ti	Fe
质量分数/%	0.065	0.25	1.62	0.023	0.008	0.29	0.007	0.028	0.008	0.045	0.014	Bal

1.2 电化学测试

采用 CHI660E 电化学工作站(中国上海辰华仪器有限公司提供)进行电化学测试。采用传统三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂片,工作电极由 X70 钢板线切割加工而成,试样尺寸为

10 mm×10 mm×4 mm,焊接到铜导线上,并用环氧树脂镶嵌,留下 1 cm² 的工作面积。用 SiC 砂纸将工作表面打磨至 1.7 μm(1 500 目)并抛光,用去离子水和酒精清洗并吹干。将工作电极平行试样浸入模拟海水溶液,在 4, 12, 24, 72, 120, 168 h 后分别取出进行电化学阻抗谱(EIS)测试。频率范围为 1×10⁻²~1×10⁵ Hz,激励信号为 10 mV 的正弦波。测试结果用 ZSimpWin 软件对数据进行拟合分析。Tafel 极化曲线测试以 0.5 mV/s 的扫描速率进行,扫描电位区间为-0.5~0.5 V(vs. OCP)。所有实验均在室温环境下完成。

实验测试溶液为人工模拟海水溶液^[19],溶液成分如表 2 所示,用冰醋酸和氢氧化钠溶液分别调节 pH 值为 3(模拟点蚀底部区域的环境)和 7.7。

表 2 模拟海水溶液成分

Tab.2 Chemical composition of simulated seawater solution

成分	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	KCl	MgSO ₄
质量浓度/(g·L ⁻¹)	26.73	2.26	1.53	0.72	3.25

1.3 腐蚀失重实验

采用尺寸为 40 mm×20 mm×4 mm 的片状试样,SiC 砂纸打磨至 1.7 μm(1 500 目),用去离子水和酒精清洗吹干。将试样分别悬挂浸泡在不同 pH 值(pH=3 和 pH=7.7)的模拟海水溶液中 24, 72, 120, 168 h 后取出,用去离子水和酒精在超声波中清洗干净,用吹风机吹干,使用精度为 0.000 1 g 的电子天平称重,计算其单位面积上的腐蚀失重。用扫描电子显微镜(Phenom ProX)观察 X70 管线钢表面及点蚀处的微观形貌。

2 结果与分析

2.1 腐蚀失重实验结果

图 2 为 X70 钢在酸性和近中性模拟海水溶液中的腐蚀失重曲线。图 3 和表 3 为浸泡 168 h 后的表面腐蚀形貌和 EDS 能谱分析。由图 2 可以看出,X70 管线钢在酸性(pH=3)模拟海水溶液中的腐蚀失重显著高于在中性模拟海水溶液中(pH=7.7)。在酸性模拟海水溶液中 X70 管线钢浸泡 168 h 后的腐蚀失重达 17.59 mg/cm²,为在近中性溶液中(1.10 mg/cm²)的 16 倍。试样表面凹凸不平,可以看到腐蚀后不同取向的针状铁素体晶粒,局部存在腐蚀坑,说明表面发生了较为严重的腐蚀行为。表面可见腐蚀圆环(见图 3 b)),圆环的中心位置为圆形夹杂物,圆环外部发生均匀腐蚀,内部较外部腐蚀严重,有方形的腐蚀坑,圆环内外交界处发生严重腐蚀。EDS 能谱分析表明,B 点和 C 点成分相近,A 点 Si 和 K 含量较高,这是夹杂物腐蚀掉落以及腐蚀溶液残留的结果。A 点未检测出 Na 和 Cl,可能是由于刚发生夹杂物剥落,腐蚀液未完全渗入的缘故。

在近中性模拟海水溶液中浸泡 168 h 后,试样表面仍然可以看到腐蚀前打磨的痕迹,说明整体腐蚀较轻。同时存在许多小点蚀坑,局部点蚀坑扩大形成腐蚀坑。大腐蚀坑 D 点和小点蚀坑 F 点经 EDS 能谱析可知,Na,Cl 含量较高,说明海水溶液渗入到基体中,发生了局部腐蚀。大腐蚀坑处 O 点 Fe 达 16.27%,说明此处生成了较多含量的腐蚀氧化产物。整体而言,在近中性海水溶液中表面 O 点 Fe 高于酸性溶液,说明表面存在一层相对较厚的腐蚀产物膜。

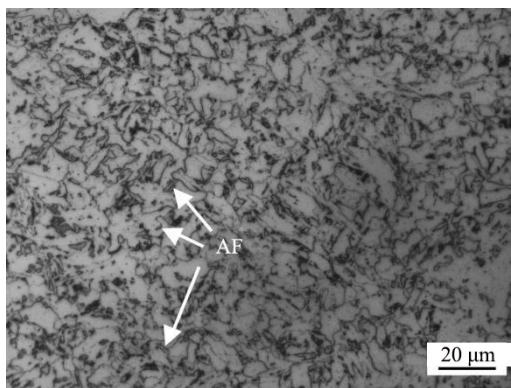


图 1 X70 管线钢的微观组织

Fig.1 Microstructure of X70 pipeline steel

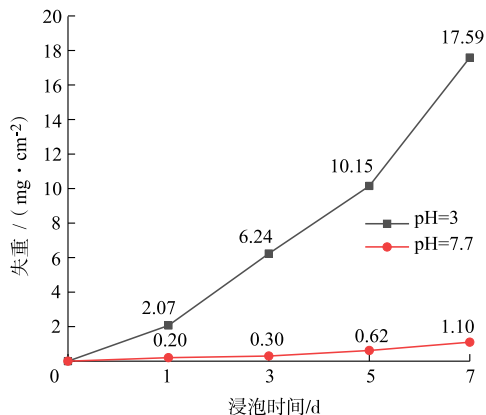


图 2 X70 管线钢在不同 pH 值模拟海水溶液中浸泡 168 h 的失重曲线

Fig.2 Weight loss curve of X70 pipeline steel immersed in different pH simulated seawater solution for 168 h

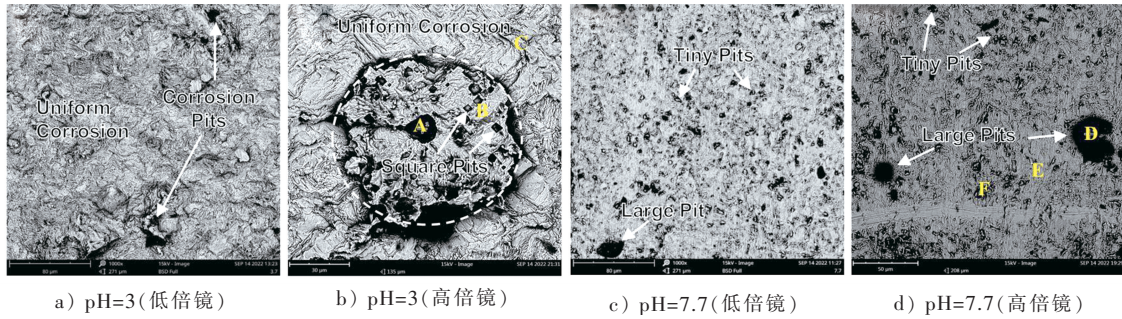


图 3 X70 管线钢在不同 pH 值模拟海水溶液中浸泡 168 h 的表面腐蚀形貌

Fig. 3 Surface microstructure of X70 pipeline steel immersed in simulated seawater solution after 168 h

表 3 X70 管线钢表面能谱分析

Tab. 3 Surface EDS analysis of X70 pipeline steel

pH 值	位点	质量分数/%									
		Fe	O	Mn	K	Si	Na	Cl	C	S	$m(O) : m(Fe)$
3	A	93.47	3.40	1.70	0.98	0.45	—	—	—	—	3.64
	B	94.96	3.44	1.60	—	—	—	—	—	—	3.62
	C	93.95	4.20	1.85	—	—	—	—	—	—	4.47
7.7	D	68.48	11.14	1.16	—	0.96	7.28	6.73	2.06	2.19	16.27
	E	93.63	4.68	1.69	—	—	—	—	—	—	5.00
	F	71.49	4.78	1.09	0.86	—	16.82	4.96	—	—	6.69

2.2 极化曲线结果

图 4 为 X70 管线钢在不同 pH 值模拟海水溶液中的极化曲线。采用 Tafel 极化曲线外推法对极化曲线进行拟合和分析,结果如表 4 所示。其中, i_{corr} 为自腐蚀电流密度, E_{corr} 为自腐蚀电位。从图 4 和表 4 可以看出,极化曲线没有明显钝化区域, pH 值为 7.7 溶液中 E_{corr} 较正,为 -512 mV,较酸性海水溶液中的 E_{corr} (-649 mV) 正移 137 mV, i_{corr} 为 7.18×10^{-6} A/cm²,为酸性海水溶液中 (1.52×10^{-4} A/cm²) 的 0.047 倍。因此 X70 管线钢在酸性海水溶液中腐蚀较为严重,这与腐蚀失重结果相一致。

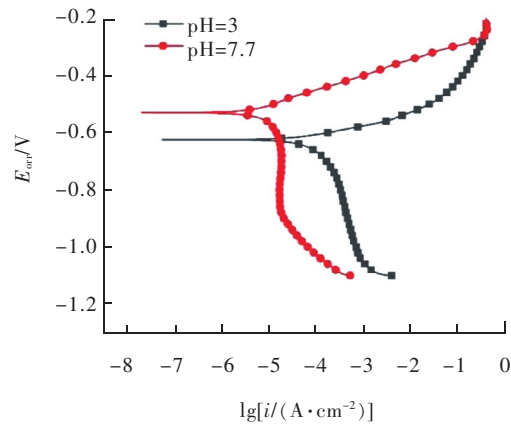


图 4 X70 管线在不同 pH 模拟海水溶液中浸泡 24 h 的极化曲线

Fig. 4 Tafel curves of X70 pipeline steel immersed in different pH simulated seawater solution for 24 h

表 4 X70 管线钢在不同 pH 值模拟海水溶液中的自腐蚀电位及自腐蚀电流密度

Tab. 4 Self-corrosion potential and self-corrosion current density of X70 pipeline steel in simulated seawater solution

pH 值	$\lg[i/(A \cdot cm^{-2})]$	$i_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$	E_{corr}/mV
3	-3.82	1.52×10^{-4}	-649
7.7	-5.14	7.18×10^{-6}	-512

2.3 EIS 结果

图 5 为 X70 管线钢在不同 pH 值模拟海水溶液中的电化学阻抗谱。图 6 是电化学阻抗谱的拟合等效电路图。在 pH=3 模拟海水溶液中浸泡 4 h 和在 pH=7.7 模拟海水溶液中浸泡所有时间的 Nyquist 曲线(见图 5 a)、图 5 d))均由单一容抗弧组成,采用图 6 a)的等效电路来拟合,而 pH=3 模拟海水溶液中浸泡 12 h 和 24 h 的 Nyquist 曲线低频区出现明显感抗弧,通常高频容抗弧归因于界面电荷转移反应,低频感抗弧归因于氢离子和其他物质在电极表面的吸附^[22],因此,采用图 6 b)的等效电路来拟合。随着浸泡时间的延长(72,120,168 h),感抗弧消失,低频区出现扩散引起的 Warburg 阻抗,采用图 6 c)的等效电路来拟合电化学阻抗谱图。其中, R_s 为溶液电阻, Q_{dl} 为双电层电容, R_{ct} 为电荷转移电阻, R_l 和 L 为与吸附过程相关的电阻与电感, R_f 为膜层电阻, Q_f 为膜层电容, W 为扩散引起的 Warburg 阻抗。 R_p 为电荷转移电阻 R_{ct} 和膜层电阻 R_f 之和,可以较好地反映腐蚀过程中的电极反应阻力大小,拟合结果如表 5 和表 6 所示。

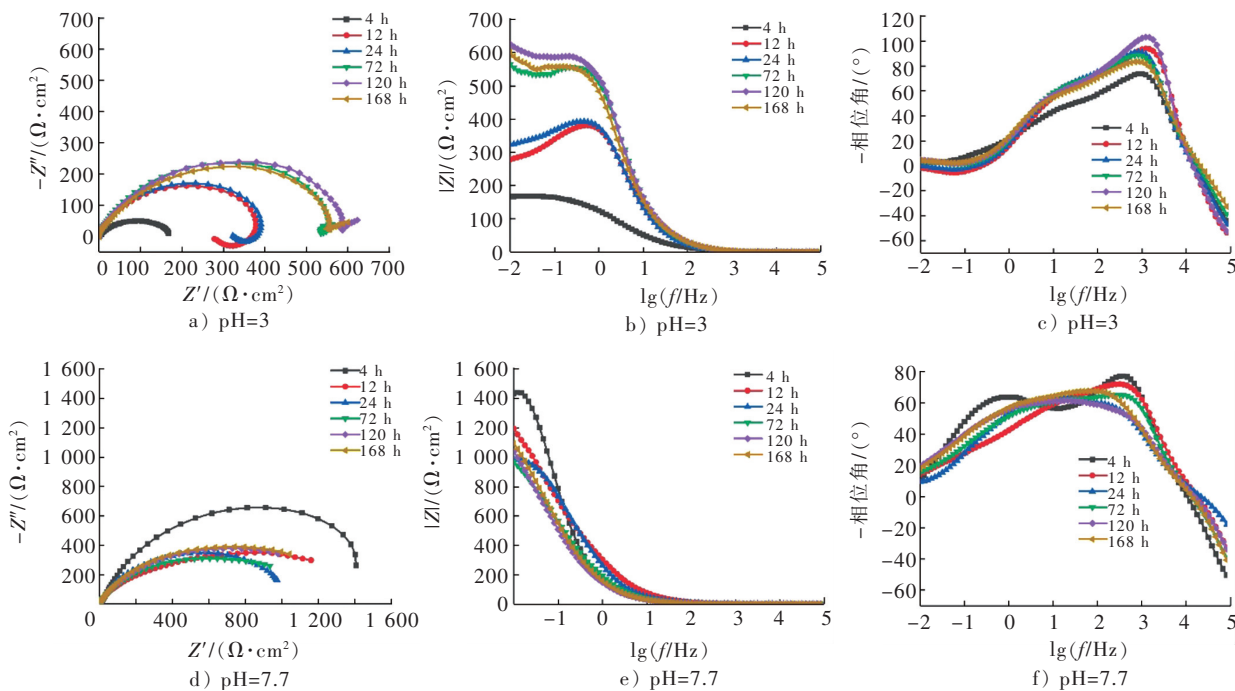


图 5 X70 管线钢在不同 pH 模拟海水溶液中的 Nyquist 图(a,d)和 Bode 图(b,c,e,f)

Fig.5 Nyquist (a,d) and Bode (b,c,e,f) curves of X70 pipeline steel in simulated seawater solution

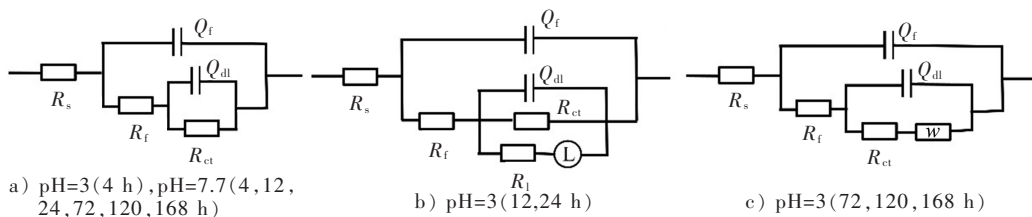


图 6 等效电路图

Fig.6 Equivalent circuit diagrams of EIS for X70 steel

表 5 X70 管线钢在 pH=3 模拟海水溶液中 EIS 拟合结果

Tab.5 EIS fitting results of X70 pipeline steel in pH=3 simulated seawater solution

时间/h	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_l/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	W	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
4	0.665 8	152.7	19.8	—	—	172.5
12	0.564 3	269.6	113.8	487.1	—	383.4
24	0.591 1	269.2	131.1	795.1	—	427.3
72	0.681 3	401.3	145.6	—	0.362 6	546.9
120	0.575 9	412.9	163.6	—	0.069 1	576.5
168	0.775 5	448.6	106.5	—	0.085 1	555.1

表 6 X70 管线钢在 pH=7.7 模拟海水溶液中 EIS 拟合结果

Tab.6 EIS Fitting results of X70 pipeline steel in pH=7.7 simulated seawater solution

时间/h	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
4	0.568 7	1 720	25.26	1 745.3
12	0.866 3	1 513	15.35	1 528.4
24	1.349 0	1 095	5.43	1 100.4
72	0.722 2	1 127	9.33	1 136.3
120	0.813 7	1 308	3.33	1 311.3
168	0.670 9	1 412	4.46	1 416.5

由图 5 可以看出,相较于 X70 管线钢在 pH=3 海水溶液中的阻抗弧半径和低频区阻抗值 $|Z|$,X70 管线钢在 pH=7.7 模拟海水溶液中的耐蚀性明显较好,阻抗弧半径和 $|Z|$ 值远大于酸性模拟海水溶液的。而 pH=3 海水溶液中的相位角峰值在浸泡 12 h 后大于 90° ,说明 X70 管线钢表面形成的腐蚀膜层的完整性优于 pH=7.7 模拟海水溶液中的腐蚀膜层。

X70 管线钢在 $\text{pH}=3$ 模拟海水溶液中随浸泡时间的延长,容抗弧半径和 $|Z|$ 值均呈增大趋势,说明电化学过程被抑制,且低频区先出现吸附现象,后出现微弱的扩散现象(见图 5 a))。结合表 5 可以看出,在酸性模拟海水溶液中浸泡时间从 4 h 延长至 24 h, R_f 和 R_{ct} 均呈增大趋势, R_p 从 $172.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (4 h) 增大至 $576.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,这说明试样表面接触到溶液后迅速发生反应,初始腐蚀速率较快,容抗弧半径较小,随着反应的进行,试样表面覆盖了一层腐蚀产物,试样表面吸附的物质和生成的腐蚀产物在一定程度上抑制了腐蚀,容抗弧半径增大,腐蚀速率降低,随着浸泡时间的延长,X70 管钢表面吸附效应逐渐消失,出现扩散控制的 Warburg 阻抗,这可能是由于电极反应速度加快导致的反应物或反应产物的扩散受阻造成的,同时伴随着电极表面反应速率的加快,腐蚀产物层加厚,电荷转移电阻增大,腐蚀速率总体降低。

X70 管线钢在 $\text{pH}=7.7$ 的模拟海水溶液中的容抗弧半径呈先减小、后逐渐增大趋于稳定的趋势,低频区 $|Z|$ 值(见图 5 e))在腐蚀初期变化较为明显,随着浸泡时间延长基本趋于稳定,相位角(见图 5 f))变化不太明显,峰值均小于 90° ,产物膜的完整性较差。容抗弧半径在浸泡 4 h 时最大,说明试样腐蚀初期耐腐蚀,随着浸泡时间延长,容抗弧半径在浸泡 24 h 后达到最小, R_p 从 $1745.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 减小至 $1100.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$,仍远大于 $\text{pH}=3$ 的模拟海水溶液中的电阻,但 X70 管线钢在 $\text{pH}=7.7$ 的模拟海水溶液中表面生成的腐蚀产物膜不稳定, R_f 值较小,浸泡 24 h 后, R_f 从 4 h 时的 $25.26 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低至 $5.43 \Omega \cdot \text{cm}^2$,可能是由于在浸泡过程中,腐蚀产物膜层生成的同时,也会引起局部尤其是夹杂物附近的产物膜层破裂,从而产生点蚀,导致腐蚀速率增大。当浸泡时间的进一步延长(72 h),X70 管线钢在模拟海水溶液中的 R_{ct} 和 R_f 均增大,说明试样表面腐蚀产物增厚,在一定程度上抑制了腐蚀,试样表面逐渐趋于稳定。

2.4 酸性和近中性模拟海水溶液中的腐蚀行为特征

X70 管线钢在酸性模拟海水中的腐蚀机理不同于在近中性海水中。酸性海水溶液的腐蚀性较强,针状铁素体组织细小均匀,晶界和晶内形成许多微观腐蚀电池,因此腐蚀初期为均匀腐蚀。表面生成很薄的腐蚀膜层不能有效阻止腐蚀的进行,随着浸泡时间的延长,局部组织薄弱处如夹杂物,由于和金属基体电位相差较大,紧邻夹杂物处的金属基体作为阳极而优先发生腐蚀,形成如图 3 b) 中所示的腐蚀圆环,这与双相 X80 管线钢在酸性溶液中的极化腐蚀行为^[23]相似,腐蚀圆环的大小与夹杂物的尺寸有关。腐蚀圆环内晶粒取向存在差异,其中耐腐蚀性较差的取向的晶粒优先发生腐蚀,留下方形的腐蚀坑。圆环内外交界处随腐蚀时间的延长,形成较深的腐蚀坑。腐蚀圆环外部发生均匀腐蚀,由此可见不同取向的晶粒。

与酸性模拟海水溶液相似,X70 管线钢在 $\text{pH}=7.7$ 模拟海水中初始阶段发生均匀腐蚀。不同的是,表面生成的腐蚀产物膜层保护性更好,电荷转移电阻更大,因此腐蚀速率较低。海水溶液中原子半径较小的氯离子与氧发生竞争吸附,击穿腐蚀产物膜薄弱处,腐蚀产物膜被破坏产生点蚀,EIS 结果显示,其腐蚀产物膜层的完整性较低。针状铁素体组织细小,产生的点蚀坑较小且均匀分布在管线钢表面,少数腐蚀坑聚集长大形成大腐蚀坑(见图 3 c),图 3 d))。随浸泡时间的延长,腐蚀坑加深加大,电荷转移电阻减小,腐蚀速率增大,而后趋于稳定。

3 结 论

1) X70 管线钢在 $\text{pH}=3$ 酸性模拟海水溶液中的腐蚀远高于在 $\text{pH}=7.7$ 近中性模拟海水溶液中。在酸性模拟海水溶液中,浸泡 168 h 的腐蚀失重约为近中性海水中的 16 倍,夹杂物与基体间的电位差形成腐蚀圆环,圆环内部发生严重腐蚀,且随着浸泡时间的延长,容抗弧半径和低频区阻抗值 $|Z|$ 均呈现增大趋势,先发生吸附而后出现微弱的扩散,电荷转移电阻增大,腐蚀速率减小。

2) 与酸性模拟海水溶液相比,X70 管线钢在 $\text{pH}=7.7$ 的近中性模拟海水溶液中 E_{corr} 正移 137 mV, i_{corr} 为 $7.18 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,为酸性海水溶液中($1.52 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$)的 0.047 倍。

3) 在 $\text{pH}=7.7$ 的模拟海水溶液中,X70 管线钢发生均匀腐蚀形成具有一定保护性的腐蚀产物膜,随着浸泡时间的延长,腐蚀产物膜发生破坏形成点蚀,电荷转移电阻减小,腐蚀速率增大,而后趋于稳定。

4) 本研究的不足之处在于只对比了 X70 管线钢在酸性($\text{pH}=3$)和近中性($\text{pH}=7.7$)模拟海水溶液中的腐蚀行为,今后将进行更多 pH 值海水溶液的腐蚀性研究。

参考文献/References:

- [1] 张国宏,成林,李钰,等.海洋耐蚀钢的国内外进展[J].中国材料进展,2014,33(7):426-435.
ZHANG Guohong, CHENG Lin, LI Yu, et al. Progress on marine corrosion resistant steels[J]. Materials China, 2014, 33(7): 426-435.
- [2] 林朝晖,明南希,何川,等.静水压力对 X70 钢在海洋环境中腐蚀行为影响研究[J].中国腐蚀与防护学报,2021,41(3):307-317.
LIN Zhaohui, MING Nanxi, HE Chuan, et al. Effect of hydrostatic pressure on corrosion behavior of X70 steel in simulated sea water[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41(3): 307-317.
- [3] 冯帆,王晓婕,翟劭媛,等.水冷温度对轧制 X80 管线钢组织和性能的影响[J].金属热处理,2019,44(10):68-71.
FENG Fan, WANG Xiaojie, ZHAI Mengyuan, et al. Effect of water cooling temperature on microstructure and properties of rolling X80 pipeline steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2019, 44(10): 68-71.
- [4] 马静,王申豪,张双杰,等. B+F 双相 X80 管线钢模拟海水环境中慢应变拉伸各向异性研究[J].河北科技大学学报,2020,41(5):455-461.
MA Jing, WANG Shenhao, ZHANG Shuangjie, et al. Study on anisotropy of B+F dual-phase X80 pipeline steel under slow strain tensile in simulated seawater[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2020, 41(5): 455-461.
- [5] 刘义,张宗强,牟仁清,等.国内海洋油气输送管线用钢生产及应用现状[J].山西建筑,2016,42(29):252-254.
LIU Yi, ZHANG Zongqiang, MOU Renqing, et al. Production and application status of domestic marine oil and gas pipeline steel[J]. Shanxi Architecture, 2016, 42(29): 252-254.
- [6] 牛爱军,毕宗岳,张高兰.海底管线用管线钢及钢管的研发与应用[J].焊管,2019,42(6):1-6.
NIU Aijun, BI Zongyue, ZHANG Gaolan. Development and application of pipeline steel and steel pipe for offshore pipeline in China[J]. Welded Pipe and Tube, 2019, 42(6): 1-6.
- [7] 吴明,宗月,谢飞,等.模拟海水中 Cl^- 浓度对 Q235 和 X70 管线钢腐蚀行为的影响[J].金属热处理,2017,42(2):62-66.
WU Ming, ZONG Yue, XIE Fei, et al. Effect of chloridion concentration on corrosion behavior of Q235 and X70 pipeline steel in simulated seawater[J]. Heat Treatment of Metals, 2017, 42(2): 62-66.
- [8] MA Jing, FENG Fan, YU Baiqing, et al. Effect of cooling temperature on the microstructure and corrosion behavior of X80 pipeline steel[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27(3): 347-353.
- [9] LI Yong, LIU Zhiyong, WU Wei, et al. Crack growth behaviour of E690 steel in artificial seawater with various pH values[J]. Corrosion Science, 2020, 164. DOI:10.1016/j.corsci.2019.108336.
- [10] 周生璇,车马俊,马新元,等.超高强船体钢 EH890 在不同 pH 海洋环境中的耐蚀性研究[J].现代交通与冶金材料,2022,2(1):78-85.
ZHOU Shengxuan, CHE Majun, MA Xinyuan, et al. Study on corrosion resistance of ultra high strength hull steel EH890 in marine environment with different pH[J]. Modern Transportation and Metallurgical Materials, 2022, 2(1): 78-85.
- [11] WU Meijun, GAO Zhiming, WU Shixiong, et al. Effect of temperature on corrosion behavior of X70 pipeline steel in 3.5% NaCl solution [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2021, 16. DOI:10.20964/2021.06.64.
- [12] 廖柯熹,黄琳钧,王丹丹,等. X65 管线钢在模拟海水环境中的腐蚀行为[J].腐蚀与防护,2017,38(11):856-861.
LIAO Kexi, HUANG Linjun, WANG Dandan, et al. Corrosion behavior of X65 pipeline steel in simulated seawater environment [J]. Corrosion & Protection, 2017, 38(11): 856-861.
- [13] 刘智勇,贾静焕,杜翠薇,等. X80 和 X52 钢在模拟海水环境中的腐蚀行为与规律[J].中国腐蚀与防护学报,2014,34(4):327-332.
LIU Zhiyong, JIA Jinghuan, DU Cuiwei, et al. Corrosion behavior of X80 and X52 steels in simulated seawater environments [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2014, 34(4): 327-332.
- [14] SUN Feilong, REN Shuai, LI Zhong, et al. Comparative study on the stress corrosion cracking of X70 pipeline steel in simulated shallow and deep sea environments [J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 685: 145-153.
- [15] WANG Xinhua, FAN Lin, DING Kangkang, et al. Pitting corrosion of 2Cr13 stainless steel in deep-sea environment [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 64: 187-194.
- [16] YANG Z X, KAN B, LI J X, et al. Hydrostatic pressure effects on corrosion behavior of X70 pipeline steel in a simulated deep-sea environment [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 822: 123-133.
- [17] AZAM M A, SUKARTI S, ZAIMI M. Corrosion behavior of API-5L-X42 petroleum/natural gas pipeline steel in South China Sea and Strait of Melaka seawaters [J]. Engineering Failure Analysis, 2020, 115. 10.1016/j.engfailanal.2020.104654.
- [18] 杨子旋. X70 钢在模拟深海环境中腐蚀及应力腐蚀行为研究 [D]. 北京:北京科技大学,2018.
YANG Zixuan. Study of Corrosion and Stress Corrosion Cracking of X70 Pipeline Steel in Simulated Deep-sea Environment [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018.
- [19] WU Wei, LIU Zhiyong, LI Xiaogang, et al. Electrochemical characteristic and stress corrosion behavior of API X70 high-strength pipeline steel under a simulated disbanded coating in an artificial seawater environment [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 845: 92-105.
- [20] 谢飞,杨晓峰,王丹,等. 库尔勒土壤模拟溶液的 pH 对 X80 管线钢电化学腐蚀行为的影响 [J]. 机械工程材料, 2015, 39(4): 59-62.
XIE Fei, YANG Xiaofeng, WANG Dan, et al. Effect of pH value on electrochemical corrosion behavior of X80 pipeline steel in simulated Ku'erle soil solution [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2015, 39(4): 59-62.
- [21] WANG Yafei, CHENG Guangxu, WU Wei, et al. Effect of pH and chloride on the micro-mechanism of pitting corrosion for high strength pipeline steel in aerated NaCl solutions [J]. Applied Surface Science, 2015, 349: 746-756.
- [22] HU Y B, DONG C F, SUN M, et al. Effects of solution pH and Cl^- on electrochemical behaviour of an Aermet100 ultra-high strength steel in acidic environments [J]. Corrosion Science, 2011, 53(12): 4159-4165.
- [23] MA Jing, CHEN Yiqing, WANG Shenhao, et al. Corrosion behaviours of B+F dual-phase X80 pipeline steel in simulated near neutral and acidic soil solution [J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2022, 57(4): 371-379.