

储罐钢 08MnNiVR 和 SPV490Q 在石油沉积水中腐蚀性能对比

李超^{1,2}, 贾思洋^{1,2}, 张波^{1,2}

- (1. 青岛钢研纳克检测防护技术有限公司, 山东 青岛 266071;
2. 钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 采用电化学试验、浸泡试验和慢应变速率拉伸试验研究储罐钢 08MnNiVR 和 SPV490Q 在石油沉积水中的腐蚀性能差异。电化学试验结果表明, 08MnNiVR 在石油沉积水中的自腐蚀电流比 SPV490Q 略大。浸泡试验结果表明, 中短期试验时, 08MnNiVR 的腐蚀率略大; 较长期试验时, SPV490Q 的腐蚀率略大。慢应变速率拉伸试验结果表明, 08MnNiVR 和 SPV490Q 在石油沉积水中均具有高应力腐蚀抗力。

关键词: 08MnNiVR; SPV490Q; 石油沉积水; 腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2013.05.017

中图分类号: V254.1⁺9; TG171 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)05-0081-04

Corrosion Performance Comparison of 08MnNiVR and SPV490Q Storage Tank Steel in Petroleum Sedimentary Water

LI Chao^{1,2}, JIA Si-yang^{1,2}, ZHANG Bo^{1,2}

- (1. Qingdao NCS Testing & Corrosion Protection Technology Co., Ltd, Qingdao266071, China;
2. Qingdao Research Institute for Marine Corrosion, Central Institute for Iron and Steel, Qingdao266071, China)

Abstract: Corrosion performance difference of 08MnNiVR and SPV490Q storage tank steel in petroleum sedimentary water was studied using electrochemical test, soak test, and slow strain rate test method (SSRT). Electrochemical test results showed that the corrosion current of 08MnNiVR slightly larger than SPV490Q. Soak test results showed that the corrosion rate of 08MnNiVR is slightly larger in the short-term tests; the corrosion rate of SPV490Q is slightly larger in the longer-term tests. The SSRT results showed that stress corrosion susceptibility of the two kinds of steel is low.

Key words: 08MnNiVR; SPV490Q; petroleum sedimentary water; corrosion

储罐是石化企业的重要设备, 具有设计寿命长、建造成本高、施工量大等特点。在服役过程中, 腐蚀会极大影响储罐实际使用寿命, 因而被广泛关注^[1-4]。储罐外壁的腐蚀介质主要是大气, 对储罐钢的腐蚀通常较轻。储罐内壁的腐蚀介质包括原油中的水、无机盐、硫化物以及微生物等, 对储罐钢的腐蚀较

收稿日期: 2013-06-26

作者简介: 李超(1983—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事材料腐蚀与防护相关研究工作。

重,其中以内底板石油沉积水环境下的腐蚀最为严重^[5-8],容易形成安全隐患。由此,储罐钢除满足相应的力学性能和焊接性能外,必须具有良好的耐蚀性。

从20世纪90年代起,日本储罐钢SPV490Q就成了我国建造大型储罐的主要选材^[9],多年来已取得丰富的使用经验,其耐蚀性也得到了实际工程中的验证。08MnNiVR是我国2005年开发的SPV490Q替代材料,目前已逐渐成为储罐建造的重要材料,但对储罐钢08MnNiVR的研究主要集中在冶炼工艺、焊接工艺和产品性能等方面^[10-13],对耐蚀性研究较少。马朝晖^[14]等研究了08MnNiVR在模拟服役介质中的耐蚀性。贾思洋^[15]等研究了08MnNiVR各种焊接接

头的耐蚀性,而对08MnNiVR母材在真实服役环境中耐蚀性的研究还尚未见到。

文中选择08MnNiVR作为研究对象,以SPV490Q作为对比材料,研究2种储罐钢在石油沉积水中耐蚀性的差异,为储罐钢材料的选择提供试验基础和数据支持。

1 试验

试验材料为08MnNiVR和SPV490Q,其主要化学成分和力学性能分别见表1和表2。

试验用的石油沉积水取自青岛石化公司原油储罐,主要水质参数见表3。

表1 储罐钢08MnNiVR和SPV490Q的化学成分及其0质量分数

Table 1 Chemical constituent of 08MnNiVR and SPV490Q

牌号	C	Si	Mn	Mo	V	Ni	S	P	Fe
08MnNiVR	0.09	0.19	1.46	0.10	0.045	0.20	0.002	0.008	余量
SPV490Q	0.14	0.20	1.40	0.25	0.035	0.20	0.005	0.010	余量

表2 储罐钢08MnNiVR和SPV490Q的力学性能

Table 2 Mechanical property of 08MnNiVR and SPV490Q

牌号	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
08MnNiVR	660	600	23
SPV490Q	660	580	20

表3 青岛石化原油储罐沉积水水质参数

Table 3 Composition of Qingdao petrochemical tank oil sedimentary water

pH	电导率/($\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Cl ⁻ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SO ₄ ²⁻ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	硬度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	溶解氧/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	盐度/%
7.04	19.22	7 875	1.2	130	5.05	1.139

1.1 电化学试验

动电位极化曲线测定采用三电极体系,饱和甘汞电极作参比电极,铂电极作辅助电极,工作电极为焊接铜导线后用环氧树脂封固的08MnNiVR电化学试样,裸露面积为1 cm²。实验前试样表面用水砂纸逐级打磨至1000#,用丙酮、去离子水依次清洗并干燥后备用。

极化曲线由EG2273电化学工作站测量。试验温度为25℃,浸泡30 min,电位稳定后开始测量极化曲线,电位范围自腐蚀电位为 ± 500 mV,扫描速度为20 mV/min。

1.2 浸泡试验

试样规格为50 mm×25 mm×2 mm,侧面刨光,主试验面磨光,粗糙度R_a为3.2 μm 。试样用丙酮、

去离子水依次清洗并干燥后待测,尺寸测量精确至0.01 mm,质量测量精确至1 mg。各试验条件下3个平行样。

1.3 慢应变速率拉伸试验

试样规格如图1所示。试验段表面用水砂纸逐级打磨至800#,用丙酮、去离子水依次清洗并干燥后备用。试验采用WDML-3型微机控制慢应变速率拉伸试验机进行,试验前对拉伸试样施加约400 N预载荷,在溶液中预浸泡24 h后开始拉伸,初始应变速率为 $0.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。

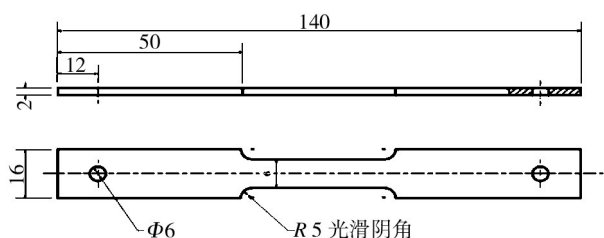


图1 拉伸试样

Fig. 1 Tensile specimen

2 结果与讨论

2.1 电化学试验

08MnNiVR和SPV490Q在石油沉积水中的极化曲线如图2所示。由极化曲线的拟合结果可知,08MnNiVR在石油沉积水中的自腐蚀电位比SPV490Q略负,自腐蚀电流比SPV490Q大,见表4。由电化学试验条件可知,极化曲线反应的是材料在溶液浸泡

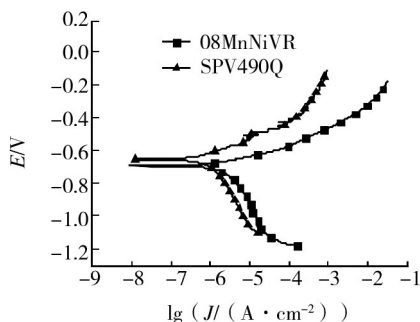


图2 08MnNiVR和SPV490Q在石油沉积水中的极化曲线

Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves of 08MnNiVR and SPV490Q in petroleum sedimentary water

初期(1 h以内)的腐蚀信息,因此,在腐蚀初期,08MnNiVR在石油沉积水中的耐蚀性比SPV490Q差。

表4 极化曲线拟合数据

Table 4 Fitting data of potentiodynamic polarization curves

	$E_{\text{corr}}(\text{vs.SCE})/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
08MnNiVR	-0.683	-5.148
SPV490Q	-0.647	-5.704

2.2 浸泡试验

为研究2种材料在石油沉积水中较长时间的耐腐蚀性能差异,分别进行08MnNiVR和SPV490Q的石油沉积水室内浸泡试验。08MnNiVR和SPV490Q在不同浸泡时间后的腐蚀形貌分别如图3和图4所示。

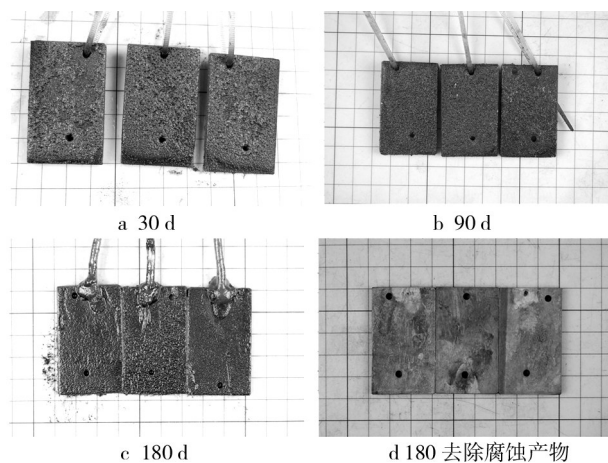


图3 08MnNiVR在石油沉积水中的腐蚀形貌

Fig. 3 Macroscopic corrosion appearances of 08MnNiVR in petroleum sedimentary water

图3和图4中a,b,c分别为08MnNiVR和SPV490Q在石油沉积水中浸泡30,90和180 d后的腐蚀形貌。可以看出,2种材料在石油沉积水中的浸泡试验的腐蚀形貌接近且变化趋势相同。在浸泡试验前期,腐蚀产物由2层腐蚀产物组成,外层为疏松且易脱落的黄色腐蚀产物,内层为较致密的黑色腐蚀产物。随浸泡时间的延长,外层黄色腐蚀产物逐渐脱落,黑色腐蚀产物层厚度增加,最外层腐蚀产物由黑色逐渐变成黄色。

先用毛刷去除试样表面松散腐蚀产物,再用除锈液(500 mL HCl+500 mL H₂O+4 g 六次甲基四胺)

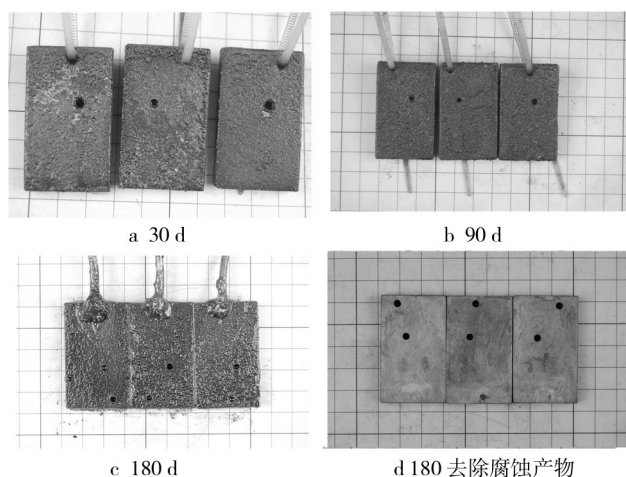


图4 SPV490Q在石油沉积水中的腐蚀形貌

Fig.4 Macroscopical corrosion appearances of SPV490Q in petroleum sedimentary water

加超声波清洗15 s,最后用蒸馏水冲洗后冷风吹干,拍摄腐蚀形貌并称重。图3d和图4d为浸泡180 d去除腐蚀产物后形貌,2种材料试样表面均未发现明显的点蚀,说明08MnNiVR和SPV490Q在石油沉积水中主要发生均匀腐蚀。根据腐蚀失重计算其腐蚀率,见表5。试验初期,08MnNiVR的腐蚀率比SPV490Q略大,耐蚀性略差。随着浸泡时间的延长,08MnNiVR和SPV490Q在石油沉积水的腐蚀率降低,但SPV490Q降低的更快,到180 d试验结束后,08MnNiVR的腐蚀率比SPV490Q略小。

表5 08MnNiVR和SPV490Q在石油沉积水中的均匀腐蚀率
Table 5 Uniform corrosion rate of 08MnNiVR and SPV490Q in petroleum sedimentary water

时间/d	08MnNiVR腐蚀率/(mm·a ⁻¹)	SPV490Q腐蚀率/(mm·a ⁻¹)
30	0.074	0.061
90	0.063	0.056
180	0.026	0.028

从表5可以看出,在浸泡试验中,2种材料在石油沉积水的腐蚀率都随着试验时间延长而降低。这是因为腐蚀反应发生后,试样表面会形成一层腐蚀产物膜,对腐蚀有一定抑制作用。随试验时间延长,腐蚀产物膜厚度增加,对腐蚀的抑制作用增强,使腐蚀率下降。2种材料相比,当腐蚀产物膜厚度较大后,08MnNiVR的腐蚀产物膜对腐蚀的抑制作用更大。

从整个浸泡试验结果看,08MnNiVR和SPV490Q在石油沉积水中耐蚀性差异不大,都具有良好的耐蚀性。

2.3 应力腐蚀试验

对08MnNiVR和SPV490Q进行石油沉积水中的慢应变速率拉伸试验,以空拉作为空白试样。分别计算08MnNiVR和SPV490Q在不同试验介质中的塑性指标,见表6。

表6 08MnNiVR的塑性指标
Table 6 Plasticity index for 08MnNiVR

牌号	介质	δ /%	ψ /%
08MnNiVR	空气	14.08	65.98
	石油沉积水	12.41	56.18
SPV490Q	空气	18.12	65.14
	石油沉积水	17.65	59.15

从表6可知,08MnNiVR和SPV490Q在石油沉积水中的塑性指标均比空气中低,这说明2种材料在石油沉积水中发生了应力腐蚀,具有应力腐蚀敏感性。根据表6计算08MnNiVR和SPV490Q在石油沉积水中应力腐蚀敏感性指数 $F(\delta)$ 和 $F(\psi)$, $F(\sigma) = (1 - \sigma/\sigma_0) \times 100\%$, $F(\psi) = (1 - \psi/\psi_0) \times 100\%$, σ 和 σ_0 分别为08MnNiVR在石油沉积水和空气中的伸长率, ψ 和 ψ_0 分别为08MnNiVR在石油沉积水和空气中的断面收缩率。

08MnNiVR在石油水中的 $F(\delta)$ 为11.89%, $F(\psi)$ 为14.85%,SPV490Q在石油水中的 $F(\delta)$ 为2.6%, $F(\psi)$ 为9.2%。对比 $F(\delta)$ 和 $F(\psi)$,SPV490Q的耐应力腐蚀性能更好。对应力腐蚀敏感性的SSR(慢应变速率)评价,通常通过比较在腐蚀环境中和惰性环境中测试结果获得。当应力腐蚀敏感性指数小于20%时,表示具有高的SCC(应力腐蚀开裂)抗力;当应力腐蚀敏感性指数大于50时,表示具有低的SCC抗力^[6]。试验结果说明08MnNiVR和SPV490Q在石油沉积水中都具有高SCC抗力,都具有良好的耐应力腐蚀性能。

3 结语

电化学试验结果表明,SPV490Q的耐蚀性略
(下转第89页)

盖范围及探测目标的准确位置;另一方面,大气电波环境的准确实时测报,需要利用大气科学的研究方法不断发展新型实用的传感器技术和预报方法。为了使雷达实时自适应大气波导环境,需要提供合适的雷达频率、天线高度、天线仰角等参数,因此,发展大气波导监测和传播辅助分析决策系统是提高微波超视距雷达远距离探测性能的关键。

参考文献:

- [1] ATKINSON B W, ZHU M. Coastal Effects on Radar Propagation in Atmospheric Ducting Conditions[J]. Meteorol Appl, 2006, 13: 53—62.
- [2] GEERNAERT G L. On the Evaporation Duct for Inhomogeneous Conditions in Coastal Regions[J]. App Meter Clim, 2007, 26: 538—543.
- [3] TED ROGERS L, CLAUDE P H. Estimating Evaporation Duct Heights from Radar Sea Echo[J]. Radio Science, 2000, 35(4): 955—966.
- [4] IVANOV V K, SHALYAPIN V N. Determination of the Evaporation Duct Height from Standard Meteorological Data [J]. Atmospheric and Oceanic Physics, 2007, 43(1): 36—44.
- [5] 姚展予, 赵柏林, 李万彪, 等. 大气波导特征分析及其对电磁波传播的影响[J]. 气象学报, 2000, 58(5): 60—615.
- [6] 刘成国, 黄际英, 江长荫, 等. 用伪折射率和相似理论计算海上蒸发波导剖面[J]. 电子学报, 2001, 29(7): 970—972.
- [7] 蔺发军, 刘成国, 潘中伟. 近海面大气波导探测及与其它研究结果的比较[J]. 电波科学学报, 2002, 17(3): 26—27.
- [8] 焦林, 张永刚. 大气波导条件下雷达电磁盲区的研究[J]. 西安电子科技大学学报, 2004, 31(5): 815—820.
- [9] 任香凝, 李文计. 海面蒸发波导微波超视距通信可行性分析[J]. 无线电通信技术, 2008, 34(2): 22—24.
- [10] 赵小龙, 黄际英, 温志贤, 等. 大气波导中的电波传播与环境特性研究进展[J]. 装备环境工程, 2009, 6(5): 57—62.
- [11] 孙方, 赵振维, 康士峰, 等. 大气波导传播模型及特性分析[J]. 装备环境工程, 2009, 6(6): 16—20.
- [12] 赵小龙, 黄际英, 王玉平, 等. 大气波导中折射指数的预测预报技术研究[J]. 装备环境工程, 2011, 8(3): 58—61.

(上接第84页)

好。浸泡试验结果表明, 试验时间较短时, 储罐钢08MnNiVR耐蚀性略差; 试验时间较长时, SPV490Q耐蚀性略差。从应力腐蚀试验结果看, 储罐钢08MnNiVR和SPV490Q在石油沉积水中均具有高SCC抗力, 应力腐蚀敏感性较低。综合3种试验结果, 储罐钢08MnNiVR和SPV490Q在石油沉积水中耐蚀性接近, 都具有良好的耐蚀性。

参考文献:

- [1] 张磊. 原油储罐的腐蚀与防护[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(2): 72—73, 77.
- [2] 王鹏, 张玉刚. 钢制原油储罐的腐蚀与综合防护[J]. 云南化工, 2007, 34(1): 27—28, 36.
- [3] 刘伟明, 张含谦, 屈朝霞, 等. 大型原油储罐用钢腐蚀性能的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(6): 448—453.
- [4] 许振涛, 王观军. 常压储罐腐蚀原因及其防护[J]. 石油化工安全技术, 2003, 19(3): 40—42.
- [5] 唐建宇. 储油罐内腐蚀现状及防护措施[J]. 表面技术, 1989(2): 4—8.
- [6] 叶栋文, 王岳, 郭光利, 等. 原油储罐的腐蚀机理及对策[J]. 石油化工设备技术, 2010, 31(6): 62—67.
- [7] 李佳润, 袁起立, 汪海波. 原油储罐内壁的腐蚀与防护[J]. 装备环境工程, 2008, 5(3): 63—66.
- [8] 孟立新, 张晞. 大型原油储罐热喷涂防腐技术的应用[J]. 装备环境工程, 2006, 3(4): 85—87, 90.
- [9] 米广生, 陈德志, 瞿帆. 国产高强度钢板B610E在15万m³油罐中的焊接[J]. 石油化工建设, 2007, 29(5): 25—28.
- [10] 马朝晖, 王国栋, 张汉谦, 等. 08MnNiVR(B610E)高强度调质钢板的焊接性能[J]. 宝钢技术, 2008(6): 34—38.
- [11] 福鸿, 丛津功, 胡听明. 石油储罐用08MnNiVR钢板组织和性能研究[J]. 鞍钢技术, 2009(5): 32—35.
- [12] 孙决定, 王兴连. 大型石油储罐用钢的国内市场与生产[J]. 武钢技术, 2011, 49(5): 55—59.
- [13] 梁崔凯, 任海云. 08MnNiVR钢焊接技术在大型原油储罐制造中的应用[J]. 焊接技术, 2010, 39(8): 29—31.
- [14] 马朝晖, 王国栋. 08MnNiVR原油储罐用钢的腐蚀性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(3): 252—254.
- [15] 贾思洋, 李超, 韩东锐. B610E不同焊接接头在石油沉积水中的耐蚀性研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(6): 25—28.
- [16] R 温斯顿 里维. 尤利格腐蚀手册[M]. 杨武, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 834—835.