

# X80 钢在不同土壤模拟溶液中的腐蚀行为

Corrosion Behavior of X80 Steel in Different Simulated Soil Solution

王莹<sup>1,2</sup>, 俞宏英<sup>2</sup>, 程远<sup>1,2</sup>, 单海涛<sup>2</sup>, 孙冬柏<sup>1,2</sup>

(1 北京科技大学 国家材料服役安全科学中心, 北京 100083;

2 北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083)

WANG Ying<sup>1,2</sup>, YU Hong-ying<sup>2</sup>, CHENG Yuan<sup>1,2</sup>,

SHAN Hai-tao<sup>2</sup>, SUN Dong-bai<sup>1,2</sup>

(1 National Center for Materials Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2 Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**摘要:** 采用失重法、扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)及 X 射线衍射(XRD)等方法研究了 X80 钢在 3 种土壤模拟溶液中的腐蚀行为。结果表明: X80 钢在鄯善和新洲模拟溶液中以均匀腐蚀为主; 而其在樟树模拟溶液中以点蚀为主。X80 钢在 3 种不同模拟溶液中的腐蚀速率满足: 樟树>新洲>鄯善。在鄯善模拟溶液中, 结晶盐  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  随浸泡时间的增加不断析出并沉积在腐蚀产物层表面, 一定程度上抑制了  $\text{Cl}^-$  和溶解 O 对 X80 钢的侵蚀作用, 减缓了 X80 钢的均匀腐蚀速率。在樟树模拟溶液中, X80 钢表面难以形成保护性产物层, 腐蚀随时间不断加剧, 最终促进点蚀的发生。

**关键词:** X80 钢; 土壤模拟溶液; 腐蚀行为

**中图分类号:** TG172.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)01-0025-04

**Abstract:** The corrosion behavior of X80 steel in three kinds of simulated soil solution, was investigated by methods of mass loss measurement, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The results show that X80 steel is uniform corrosion in simulated solution of Shanshan and Xinzhou soil, and pitting corrosion occurs on X80 steel in simulated solution of Zhangshu soil. The ranking of the corrosion rate of X80 steel in different simulated solution is Zhangshu, Xinzhou and Shanshan. The salt-crystallization of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , which could inhibit the erosion effects of  $\text{Cl}^-$  and dissolved oxygen on X80 steel, continuously deposit on the surface of corrosion products in Shanshan simulated solution, and slow down the uniform corrosion rate as well. However, the corrosion product layer that could not provide effective corrosion protection for X80 steel in Zhangshu simulated solution, makes the corrosion of X80 steel become more serious with the increasing of immersion time, and finally results in pitting corrosion of X80 steel.

**Key words:** X80 steel; simulated soil solution; corrosion behavior

土壤腐蚀是造成地下管道及设备失效的主要原因。与一般腐蚀介质相比, 土壤具有多样性、不流动性、不均匀性、时间季节性和地域性等诸多特点。据统计<sup>[1,2]</sup>, 因腐蚀导致地下管道破裂的事故, 平均每 0.2 年就会发生 1 次。土壤的腐蚀性与土壤的湿度、电阻率、pH 值以及可溶性盐的组分和质量有关<sup>[3,4]</sup>。地下管道穿越不同类型土壤可能会导致管体表面发生均匀腐蚀、点蚀<sup>[5,6]</sup>、缝隙腐蚀、应力腐蚀开裂<sup>[7-9]</sup>等多种破

坏形式, 从而会对管道的安全运行造成极大的隐患。

我国的西气东输二线工程引进中亚地区的天然气, 管线年输气量达 300 亿  $\text{m}^3$ , 所应用的 X80 钢管将达到 5000km, 这一数字是全世界 X80 钢管已使用量的近 2.5 倍。但是, 西气东输二线沿线气候条件恶劣, 地质情况复杂, 土壤类型种类繁多, 土壤腐蚀性差异大, 一旦管道发生失效破坏, 将会造成极大的自然资源损失和环境污染。本工作以西气东输二线沿线典型土

壤环境为背景,分别在西气东输二线工程西段第 5 标段鄯善段 AN016 测试桩、东段第 23 标段武汉新洲区邾城街易窑村和第 26 标段江西樟树分输站站(建设中)采集了棕漠土、黄棕壤和红壤土样,并根据土壤的主要理化性质配置了土壤模拟溶液,研究了 X80 钢在 3 种不同土壤模拟溶液中的短期腐蚀行为。

1 实验方法

1.1 材料及制备

实验材料为 X80 直缝焊管,其化学成分(质量分数 /%)如下:C 0.076, Si 0.21, Mn 1.65, S 0.0024, P 0.011, Ni 0.24, Cr 0.13, Mo 0.22, Nb 0.048, Cu 0.20,

Fe 余量。从远离焊缝基体的位置截取焊管,经线切割加工成实验样品。X80 钢的屈服强度、抗拉强度、伸长率和断面收缩率分别为 694, 754MPa, 17.8% 和 71.3%。

1.2 土壤模拟溶液

土壤样品采自于西气东输二线第 5 标段新疆鄯善段 AN016 测试桩,第 23 标段武汉新洲区邾城街易窑村和第 26 标段江西樟树分输站站。土壤样品采集层深为 1.0~1.5m,将所采集的样品进行了理化性质分析。根据测试结果,采用分析纯试剂和去离子水配制了全盐成分的土壤模拟溶液,其主要化学成分见表 1。采用醋酸或氢氧化钠将土壤模拟溶液的 pH 值分别调整到  $9.18\pm0.1$ ,  $5.98\pm0.1$  和  $4.33\pm0.1$ 。

表 1 土壤模拟溶液的化学成分(g·L<sup>-1</sup>)

Table 1 Chemical composition of the simulated soil solution(g·L<sup>-1</sup>)

Simulated solution	Soil type	pH	NaHCO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	KCl
1 <sup>#</sup> Shanshan	Brown desert soil	9.18	0.3982	4.0404	0.9594	7.1994	6.8816	8.7638
2 <sup>#</sup> Xinzhou	Yellow brown soil	5.98	0.0716	0.0325	0.0769	—	—	—
3 <sup>#</sup> Zhangshu	Red earth	4.33	0.0317	0.0494	—	—	—	—

1.3 分析测试

对 X80 钢进行了土壤模拟溶液挂片实验,试样尺寸为 50mm×25mm×3mm。实验前,用 60 号到 800 号的 SiC 砂纸逐级打磨 X80 钢试样,经除油、清洗后吹干待用。挂片实验分别于 30, 45, 60d 取出平行试样,采用 500mL 盐酸+500mL 去离子水+3.5g 六次甲基四胺配制的试剂对腐蚀试样进行表面除锈,用精度为 0.1mg 的分析天平称重,失重法计算腐蚀速率。

60d 浸泡实验结束后,采用数码相机和 S-250MK2 型电子扫描显微镜(SEM)分别对腐蚀试样的宏观形貌、微观表面形貌和截面腐蚀形貌进行观察;采用 DMAX-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)对腐蚀产物进行成分分析。

和 Cl 等元素。在 2<sup>#</sup> 模拟溶液中,X80 钢产物层由内层黑色产物和外层黄棕色产物组成;外层“团簇”状产物层疏松、非连续分布在试样表面,局部位置外层产物已脱落(图 1(b))。在 3<sup>#</sup> 模拟溶液中,X80 钢表面发生了点蚀,部分黄棕色产物堆积在点蚀坑内(图 1(c))。对 X80 钢在 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 模拟溶液中形成的表层产物进行的 EDS 分析表明,表层产物层中主要含有 Fe 和 O 元素。

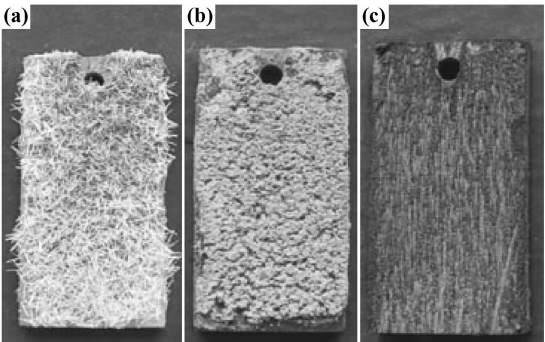


图 1 X80 钢在不同模拟溶液中浸泡 60d 后的宏观形貌照片 (a)鄯善;(b)新洲;(c)樟树  
Fig. 1 Photos of macro-morphology of X80 steel immersed in different simulated solution for 60d  
(a)Shanshan; (b)Xinzhou; (c)Zhangshu

2 结果与讨论

2.1 腐蚀形貌分析

图 1 为 X80 钢在不同模拟溶液中浸泡 60d 后的宏观形貌照片。由图 1 可见,在 1<sup>#</sup> 模拟溶液中,X80 钢表面生长了一层呈“针状”的结晶盐;在试样的中上部,结晶盐和腐蚀产物混合生长,具体表现为该部分产物层呈黄棕色,而试样中下部腐蚀产物被白色结晶盐完全覆盖(图 1(a))。对试样中上部表层产物的能谱分析(EDS)表明,产物层中主要含有 Fe, O, Ca, S, K

图 2 为 X80 钢在不同模拟溶液中浸泡 60d,并去除腐蚀产物后的 SEM 形貌。由图 2 可见,在 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup>

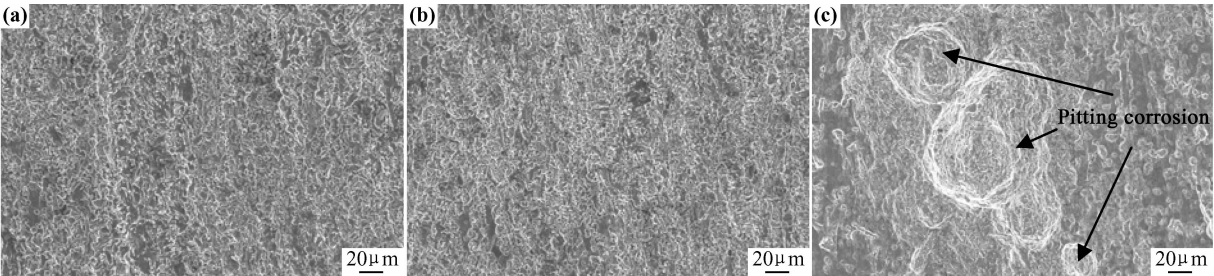


图 2 X80 钢在不同模拟溶液中浸泡 60d,并去除腐蚀产物后的 SEM 形貌 (a)鄯善;(b)新洲;(c)樟树

Fig. 2 SEM images of the corrosion product removed of X80 steel immersed in different simulated solution for 60d (a)Shanshan;(b)Xinzhou;(c)Zhangshu

模拟溶液中,X80 钢以均匀腐蚀为主(图 2(a),(b));而 X80 钢在 3<sup>#</sup> 模拟溶液中以点蚀为主(图 2(c))。

图 3 和表 2 分别为 X80 钢在不同模拟溶液中浸泡 60d 后的腐蚀产物层截面 SEM 形貌及截面产物层 EDS 分析结果。由图 3 可见,因对样品进行了抛光处理的缘故,3 个样品的腐蚀产物层都不同程度地与 X80 钢基体发生了剥离。在 1<sup>#</sup> 模拟溶液中,X80 钢腐蚀产物层的厚度约为 50 $\mu$ m,但外层的“针状”结构结晶盐已在试样的磨制和抛光过程中发生了脱落(图 3(a))。EDS 分析表明,1 区产物层主要含有 Fe、O、Ca、

S 和微量的 Cl 等元素;而 2 区产物层中主要含 Ca、O、S 和 Fe 等元素。在 2<sup>#</sup> 模拟溶液中,X80 钢的腐蚀产物层具有明显的双层结构,其厚度最大为 60 $\mu$ m;内层产物较为致密,并与基体结合良好;外层产物呈“团簇”状,非均匀分布在内层产物层表面。因内、外产物层间存在明显的孔洞带,从而使得内、外层产物处于不连续状态,两层产物的结合力较差(图 3(b))。对 1 区和 2 区的 EDS 分析表明,内、外层产物都只含有 Fe 和 O 元素。在 3<sup>#</sup> 模拟溶液中,X80 钢表面点蚀坑的深度约为 35 $\mu$ m(图 3(c));1 区和 2 区产物都只含有 Fe 和 O 元素。

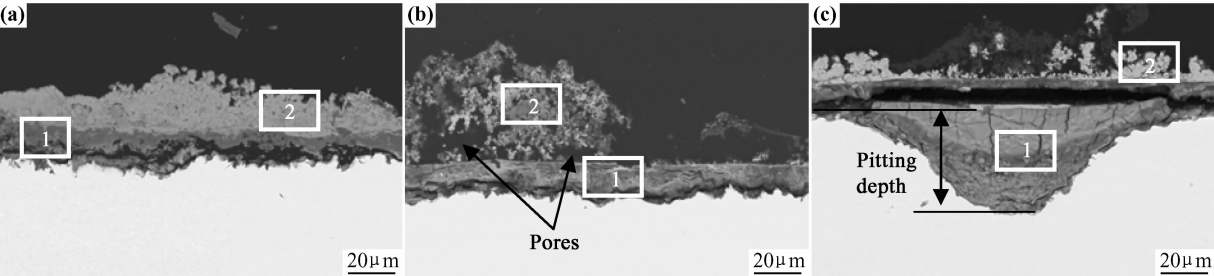


图 3 腐蚀产物层截面 SEM 形貌 (a)鄯善;(b)新洲;(c)樟树

Fig. 3 SEM images of the cross-section of corrosion product layer (a)Shanshan;(b)Xinzhou;(c)Zhangshu

表 2 截面腐蚀产物能谱分析结果(质量分数/%)

Table 2 EDS analysis results of the cross-section of corrosion product (mass fraction/%)

Simulated solution	Testing point	Fe	O	Ca	S	Cl
1 <sup>#</sup> Shanshan	1	65.57	28.79	2.73	2.13	0.78
	2	10.08	36.05	28.74	25.13	—
2 <sup>#</sup> Xinzhou	1	73.56	26.44	—	—	—
	2	75.27	24.73	—	—	—
3 <sup>#</sup> Zhangshu	1	78.38	21.62	—	—	—
	2	74.44	25.56	—	—	—

2.2 腐蚀产物成分分析

对浸泡 60d 的腐蚀试样进行的 XRD 分析见图 4。由于 X80 钢在 1<sup>#</sup> 模拟溶液中形成的表层结晶盐较厚,在进行 XRD 分析前,首先将 1<sup>#</sup> 腐蚀试样的表层结晶盐逐层去除直至露出底层黄棕色产物。由图 4 可

见,X80 钢在 1<sup>#</sup> 模拟溶液中形成的腐蚀产物主要为  $\alpha$ -FeOOH,表层析出的结晶盐为  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;X80 钢在 2<sup>#</sup> 溶液中形成的腐蚀产物主要为  $\gamma$ -FeOOH;而其在 3<sup>#</sup> 模拟溶液中形成的腐蚀产物主要为  $\gamma$ -FeOOH 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

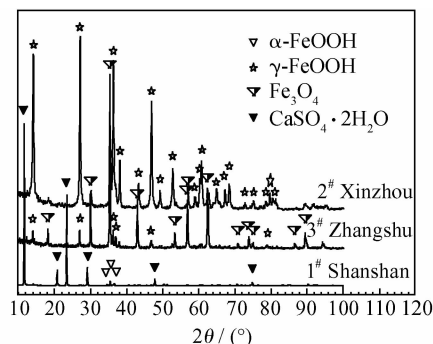


图 4 X80 钢在不同模拟溶液中浸泡 60d 后的  
腐蚀产物 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of corrosion product of X80 steel  
immersed in different simulated solution for 60d

## 2.3 腐蚀速率

采用失重法计算浸泡 30, 45, 60d 的 X80 钢腐蚀速率, 其结果如图 5 所示。由图 5 可见, 随浸泡时间的增加, X80 钢在 1# 鄯善模拟溶液中的腐蚀速率呈逐渐减小的趋势; 在 2# 新洲模拟溶液中, X80 钢的腐蚀速率呈先增大后减小的趋势; 而 X80 钢在 3# 樟树模拟溶液中的腐蚀速率却呈增大的趋势。在 30, 45, 60d 浸泡期内, X80 钢在 3 种模拟溶液中的腐蚀速率大小都满足下列关系: 樟树 > 新洲 > 鄯善。

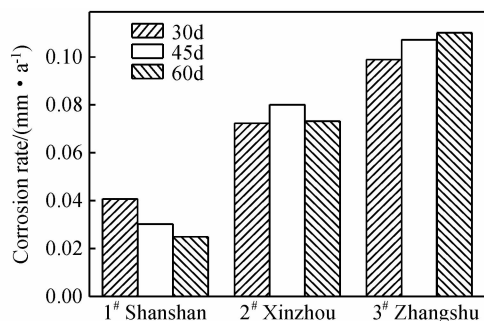


图 5 X80 钢在不同浸泡时间条件下的腐蚀速率  
Fig. 5 Corrosion rate of X80 steel under  
different immersion time

X80 钢在 1# 鄯善碱性 ( $\text{pH}=9.18$ ) 模拟溶液中的腐蚀速率随浸泡时间的增加而呈降低趋势的原因与  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  不断沉积在钢基体表面有关。其腐蚀机理可解释如下: 在浸泡初期,  $\text{Cl}^-$  和溶解 O 的侵蚀作用会不断破坏 X80 钢基体, 从而促进其腐蚀的进行。随着浸泡时间的增加, 溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  会在 X80 钢表面发生竞争吸附, 由于  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  相互反应结晶析出的微溶物  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  首先沉积在腐蚀产物表面, 因而在一定程度上可以抑制  $\text{Cl}^-$  和溶解 O 的侵蚀作用, X80 钢的均匀腐蚀速率逐渐降低。

在 2# 新洲弱酸性 ( $\text{pH}=5.98$ ) 模拟溶液中,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  是促进 X80 钢腐蚀的主要原因。浸泡初期, 腐蚀性离子的侵蚀作用促进 X80 钢腐蚀的进行; 随着浸泡时间的增加, 腐蚀产物层逐渐增厚, 致密性提高, 对基体起到了一定的保护作用。因此, X80 钢在 2# 溶液中的腐蚀速率呈先增大后减小的趋势。

在 3# 樟树酸性 ( $\text{pH}=4.33$ ) 模拟溶液中, pH 值是加速 X80 钢腐蚀的主要因素, 而含量偏低的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{HCO}_3^-$  是促进 X80 钢发生腐蚀的次要因素<sup>[10]</sup>。浸泡初期, X80 钢基体表面电位较低的夹杂物周围会优先发生腐蚀, 并形成腐蚀产物。一方面由于溶液 pH 值较低, 另一方面由于浸泡初期形成的腐蚀产物量较少, 这些产物大部分会扩散溶解到溶液中, 而不会在钢基表面形成具有保护性的产物膜, 腐蚀向钢基体内部扩展, 逐渐形成点蚀坑。随着浸泡时间的增加, 点蚀坑内腐蚀产物增多, 腐蚀产物生成速率大于其溶解速率, 产物逐渐沉积在点蚀坑内, 在一定程度上起到减缓坑内腐蚀的作用; 与此同时, 钢基表面的其他区域也发生了腐蚀, 腐蚀产物逐渐沉积在钢基表面<sup>[11]</sup>。X80 钢在 3# 模拟溶液中的阳极过程是 Fe 的溶解, 阴极过程以析氢为主, 其结果导致 X80 钢表面腐蚀产物层不断生成并扩散溶解, 难以形成保护性的腐蚀产物层, 腐蚀加剧。

由此可见, X80 钢在西气东输二线工程管道沿线各种典型土壤环境中的腐蚀速率、腐蚀机理差异较大。在今后对二线管道工程进行后评估、后管理工作中需要特别考虑不同典型土壤的差异对管道可能造成不同类型的破坏, 才能确保管道的长期安全运行。

## 3 结论

(1) X80 钢在鄯善和新洲模拟溶液中以均匀腐蚀为主, 而其在樟树模拟溶液中以点蚀为主。在不同浸泡期内, X80 钢在模拟溶液中的腐蚀速率都满足樟树 > 新洲 > 鄯善。

(2) X80 钢在鄯善模拟溶液中形成的腐蚀产物主要为  $\alpha\text{-FeOOH}$ , 表层析出的结晶盐为  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; X80 钢在新洲模拟溶液中形成的腐蚀产物主要为  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 而其在樟树模拟溶液中形成的腐蚀产物主要为  $\gamma\text{-FeOOH}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

(3) 在含高浓度钙盐和硫酸盐的鄯善模拟溶液中,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的相互作用结晶析出的  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  不断沉积在腐蚀产物层表面, 一定程度上抑制了  $\text{Cl}^-$  和溶解 O 对基体的侵蚀作用, X80 钢的均匀腐蚀速率

(下转第 33 页)