

胜利油田浅海石油开发区钢铁腐蚀规律^{*}

李言涛 侯保荣

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

中国约有 18 000 km 的海岸线, 这使海洋的开发和利用在国民经济中所占的地位越来越重要。近年来已经建造了大量的海上采油平台、大型砂石及输油码头, 埋设了大量的海底输油和通讯管线。为了缩短海陆距离, 海上人工岛、跨海大桥以及海底隧道的建设也势在必行。这些工程设施的建设离不开钢铁材料, 由于钢铁材料资源丰富、造价便宜、强度大、韧性好易于加工等特点, 长期以来单独或以钢筋混凝土形式被广泛应用。但由于海水是一种强电解质溶液, 暴露于海洋环境中的钢构造物中的钢铁与周围介质发生电化学反应而受到严重腐蚀, 并且海洋中的风、浪、流、潮汐等水体循环运动也使其同时承受交变载荷的作用。两者的联合作用往往导致钢结构疲劳性能显著下降, 大大降低了钢构造物的使用寿命。对于保证海上各种设施的安全并有效的延长其使用寿命, 研究钢铁设施在不同海洋环境的腐蚀问题是一项重要工作(侯保荣, 1999)。为了向胜利油田近海石油开发的海上钢铁构筑物的防护提供设计依据, 作者通过在钢铁上分别挂片和电连接挂片技术在埕岛浅海对几种海洋用钢铁的腐蚀规律进行了现场研究。

一、试验海区及腐蚀环境特征

埕岛海域位于 $38^{\circ}06' \sim 38^{\circ}22'N$, $118^{\circ}35' \sim 119^{\circ}04'E$, 海水盐度在 30.1 ~ 31.0 之间, 海水 pH 变化不大, 从 8.05 到 8.21。该区域是胜利油田向海上开发的重点海区, 油气储量丰富, 另外该海域有世界最大的输沙河流黄河, 黄河输入物质对该区域的沉积起决定性作用。附近黄前海港-五号桩(东营港)每年的清淤对该海域的海水、沉积物环境均有明显影响。埕岛石油开发区地处渤海湾西部, 水深在 10 m 之内。受黄河水的影响, 该区海水含沙量大, 透明度低。在渤海湾黄河入海口附近, 海水含泥沙量更大, 上表层海水最大含泥沙量为 0.9 kg m^{-3} , 海流速度较快, 最大流速可达 1.5 m s^{-1} , 在潮汐的作用下含沙海水可对海上钢铁构筑物(如平台桩腿)产生磨蚀。在冬季受流冰影响, 装腿造成的破坏亦极为严重。埕岛石油开发区的海洋石油平台处于严酷的腐蚀环境中, 尽管每座平台均按国家制定的防腐规范采取了必要的防腐蚀措施, 但由于受地理环境的限制, 埕岛海洋石油平台受腐蚀程度较为严重。为了正确设计海上各种钢铁设施, 确定使

^{*} 通讯作者: 李言涛, 硕士生导师, 副研究员, 现从事海洋腐蚀与防护方面的研究。Email: ytl98@163.com.

收稿日期: 2005 年 1 月 10 日。

使用寿命, 弄清楚在该地区钢铁在水下、潮差、飞溅、大气等区带的腐蚀速度及其规律是非常重要的 (侯保荣等, 1999)。

二、试验方法

1. 实验时间和取样周期

1992年 9月至 1995年 9月。实验分 1 2a 1a 2a和 3a四个周期取样。

2. 实验地点

胜利油田海港客运码头。

3. 实验用钢材

实验选用海上石油开发中常用的 Q235A、16Mn、20[#]钢 3种钢材, Q235A 钢和 16Mn 钢的尺寸为 200mm×100mm×3mm, 20[#]钢的尺寸为 200mm×100mm×2mm。各种钢经酸洗除锈 (在 20%HC1+1%六次甲基四胺溶液中), 无水乙醇脱脂, 吹干后置于干燥器中, 24 h后称重备用。

4. 样后的处理

在预定实验期满, 用气割从钢桩上取下试样架, 并将样板卸下来, 带回实验室照像, 酸洗除锈, 称重, 计算腐蚀速度。

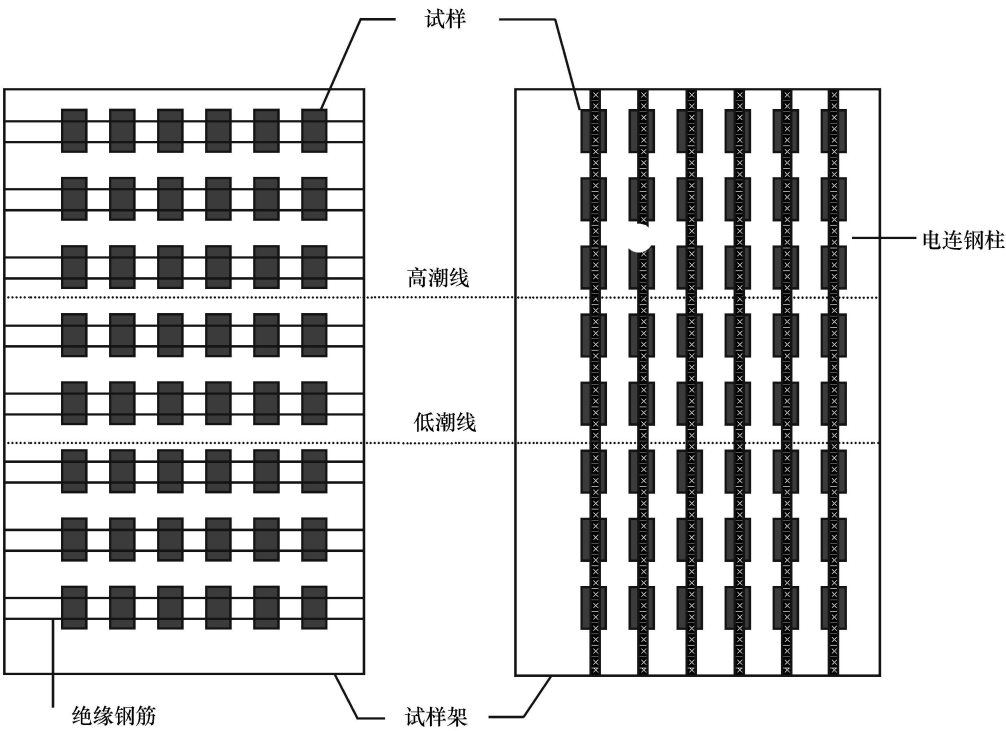


图1 分别挂片式装配方法 Journal Electronic 图2 电连接挂片式装配方法

5. 样暴露方式

(1) 分别挂片式 这是一种为了对比研究不同海洋区带腐蚀的特殊性而进行的一种实验方法, 在实验过程中, 一定要保证试片与试片之间是处于电绝缘状态。将试片之间用塑料套管绝缘, 然后固定于角-钢制的试架上, 试验的实例如图 1所示。试架长 4.55 m, 试样中心距为 0.6 m, 试样自下至上共分 8层。浪花飞溅区 3层, 潮差区两层, 水下区 3层。

(2) 电连接挂片式 这是针对平台桩腿纵贯 5海洋区带的具体情况, 将位于不同区带的样板之间相互电连接的一种实验方法 (Hou Baorong 1986)。实验过程中将挂片固定到性质相同的圆钢柱上, 利用圆钢本身和试片之间构成一电导通的整体。固定试样的螺丝及导电圆钢用防锈绝缘漆涂刷 (图 2)。

三、结果与讨论

Q235A、16Mn、20[#]钢试样分别挂片和电连接挂片 1/2 a、1a、2a、3a腐蚀速度实验结果列于表 1、表 2

表 1 Q235A、16Mn、20[#]钢在不同位置 and 不同时间的腐蚀速度 (分别挂片)

试样位置 (层)	深度 /m	Q235A 钢腐蚀速度 /(mm/a)				16Mn 钢腐蚀速度 /(mm/a)				20 [#] 钢腐蚀速度 /(mm/a)			
		1/2 a	1a	2a	3a	1/2 a	1a	2a	3a	1/2 a	1a	2a	3a
1	0.0	0.09	0.28	0.3	0.26	0.1	0.21	0.25	0.31	0.11	0.36	0.32	0.28
2	0.6	0.10	0.27	0.25	0.28	0.11	0.24	0.26	0.32	0.14	0.34	0.29	0.29
3	1.2	0.11	0.33	0.27	0.33	0.15	0.35	0.3	0.32	0.18	0.39	0.31	0.31
4	1.8	0.18	0.31	0.28	0.34	0.17	0.28	0.25	0.31	0.21	0.42	0.34	0.29
5	2.4	0.20	0.29	0.25	0.32	0.16	0.27	0.27	0.31	0.18	0.34	0.28	0.29
6	3.0	0.20	0.25	0.17	0.31	0.15	0.23	0.16	0.27	0.14	0.2	0.2	0.28
7	3.6	0.17	0.23	0.13	0.24	0.12	0.20	0.15	0.23	0.14	0.25	0.15	0.22
8	4.2	0.18	0.25	0.15	0.23	0.11	0.24	0.16	0.25	0.13	0.22	0.14	0.24

表 2 Q235A、16Mn、20[#]钢在不同位置 and 不同时间的腐蚀速度 (电连接挂片)

试样位置 (层)	深度 /m	Q235A 钢腐蚀速度 /(mm/a)				16Mn 钢腐蚀速度 /(mm/a)				20 [#] 钢腐蚀速度 /(mm/a)			
		1/2 a	1a	2a	3a	1/2 a	1a	2a	3a	1/2 a	1a	2a	3a
1	0.0	0.10	0.10	0.27	0.28	0.11	0.13	0.25	0.26	0.12	0.13	0.34	0.26
2	0.6	0.11	0.11	0.24	0.27	0.11	0.14	0.20	0.32	0.14	0.15	0.31	0.30
3	1.2	0.11	0.10	0.27	0.25	0.11	0.09	0.23	0.34	0.14	0.09	0.32	0.33
4	1.8	0.12	0.12	0.15	0.19	0.10	0.12	0.18	0.12	0.21	0.12	0.32	0.17
5	2.4	0.07	0.08	0.11	0.05	0.08	0.08	0.07	0.05	0.10	0.08	0.08	0.04
6	3.0	0.09	0.10	0.18	0.11	0.16	0.08	0.14	0.06	0.15	0.08	0.18	0.07
7	3.6	0.11	0.09	0.17	0.18	0.16	0.09	0.16	0.12	0.17	0.10	0.18	0.14
8	4.2	0.11	0.10	0.17	0.11	0.14	0.09	0.14	0.13	0.16	0.09	0.21	0.12

对于分别挂片, 从 Q235A、16Mn 和 20[#]钢总的腐蚀趋势来看, 1a 的腐蚀速度比 1/2 时明显增加, 从第 2 年开始, 腐蚀速度基本不再增加, 20[#]钢试样还有所降低。这说明在腐蚀的初期阶段, 腐蚀速度增加很快, 之后试样处于相对稳定的匀速腐蚀状态。

比较 3 种钢材的腐蚀速度, 可以看出, 无论是大气区、潮差区还是全浸区, 20[#]钢 1/2a 时腐蚀速度均大于 16Mn 钢和 Q235A 钢对应位置的腐蚀速度, 在 1a 和 2a 时 20[#]钢的腐蚀在大气区和潮差区均大于对应位置的 16Mn 和 Q235A 钢, 而在全浸区则比较接近。在腐蚀 3a 时, 20[#]钢在各层的腐蚀速度均略小于 16Mn 钢。20[#]钢与 Q235A 钢相比, 在大气区的腐蚀略为严重, 而在潮差区和全浸区的腐蚀速度则较低(图 3b、4b、5b)。

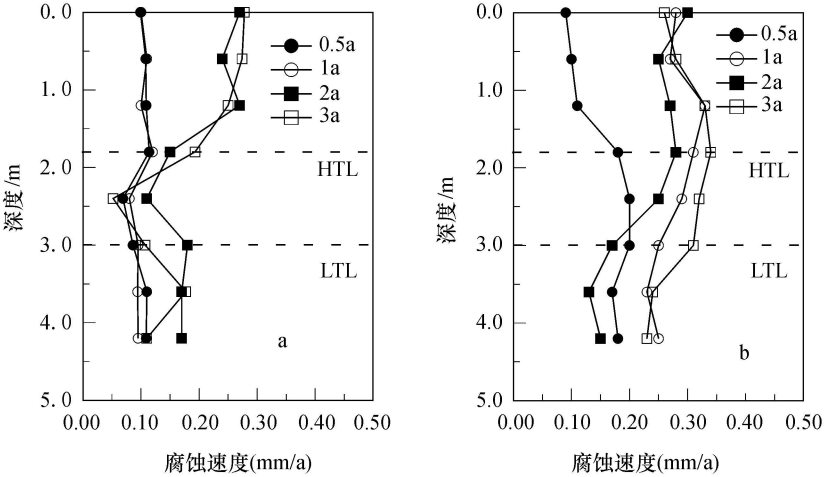


图 3 Q235A 钢试样的腐蚀速度随挂片时间变化规律
a. 电连接挂片; b. 分别挂片

试验钢片处于不同的位置, 其腐蚀速度是不同的。一般潮差区的腐蚀最为严重, 作者认为主要是由于在干湿交替的状态下, 铁锈层的自氧化作用引起的腐蚀加速造成的 (Evan^s, 1965; 侯保荣等, 1995; Li *et al.*, 1998)。Q235A 钢在 1/2a、1a、2a 和 3a 腐蚀最快的试片依次是第 5 层、3 层、4 层、4 层。这些试片均处于潮差区或高潮线附近。在腐蚀 1a 之后, 各层试片腐蚀速度的相对次序没有明显的变化, 说明分别挂片的 Q235A 钢在不同区带的腐蚀是以均匀的全面腐蚀为主(图 3b)。对于 16Mn 钢, 在 1/2a、1a、2a 和 3a 腐蚀最快的试片依次是第 4 层、3 层、3 层、3 层(图 4b); 而对于 20[#]钢则是 4 层、4 层、4 层、3 层。这说明 16Mn 钢和 20[#]钢也是在高潮线附近腐蚀最为严重(图 5b)。但与 Q235A 钢不同的是, 在 16Mn 和 20[#]钢的实验后期, 不同位置腐蚀速度的差距变化不很明显; 除最下方的 2 层外, 第 1~6 层的试片腐蚀速度都很接近。这表明, 这种钢在长期使用的场合, 位置的影响不是主要因素。当然, 这里所说的位置影响是指分别挂片, 不包括像立管桩等贯穿各个区带的钢铁构筑物的腐蚀情况。

电连接挂片的实验结果与分别挂片的结果相比, 3 种钢材在任何时期都表现了明显的宏观电池效应(Hou, 1986; 侯保荣等, 1980)。处在潮差区, 尤其是低潮部位的试片得到了有效保护。处在飞溅区的试片腐蚀速度并没有明显的增加, 而处在全浸区的有些

试片, 却在不同程度上大于相应的分别挂片试片, 这说明了处于该区的试片成为了宏观腐蚀电池的阳极而导致其腐蚀加速。

对于 Q235A 钢而言在 $\frac{1}{2}$ a、1a、2a、3a 腐蚀速度最慢的始终是第五层。这表明在初期的腐蚀中, 紧靠第 5 层的位于高潮线的第 4 层试片向第 5 层提供了主要的保护作用。而随着腐蚀的继续, 造成了提供保护作用的第 4 层试片的腐蚀不断加剧, 使处于飞溅区的试片就必须向第 4 层提供保护作用, 因此造成在腐蚀后期, 飞溅区试片腐蚀最为严重, 在腐蚀 3a 第 1 层试片已达到 0.278 mm/a 而得到保护的 5 层试片只有 0.052 mm/a 甚至低于它在腐蚀 1.2a 时的腐蚀速度 (图 3a)。

对于 16Mn 钢而言, 在 $\frac{1}{2}$ a、1a、2a、3a 时腐蚀得最快的样品依次是第 7 层、2 层、1 层和 3 层。这表明在初期位于全浸区的试片向第 5 层提供了主要保护作用, 飞溅区的保护作用相对较弱。这可能与 16Mn 钢的特殊性有关, 16Mn 钢在分别挂片时在飞溅区的腐蚀是最慢的, 其对第五层保护的电化学活性较差 (侯保荣等, 1985; 李言涛等, 1998)。但是在随后的腐蚀进程中, 飞溅区分别挂片的 16Mn 钢试片的腐蚀迅速加快, 腐蚀电流相应增加, 从而能够对低潮线附近的试片提供宏观电池保护作用 (图 4a)。

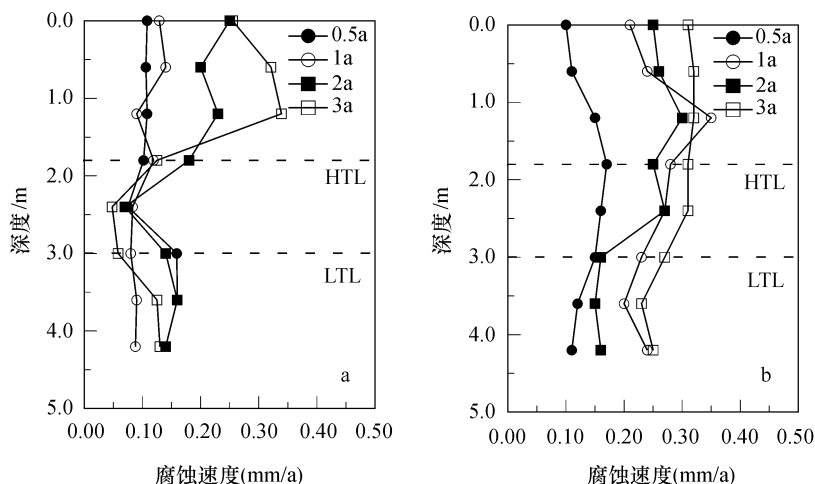


图 4 16Mn 钢试样的腐蚀速度随挂片时间变化规律

a. 电连接挂片; b. 分别挂片

从 20[#] 钢的腐蚀情况, $\frac{1}{2}$ a、1a、2a、3a 腐蚀最快的试片依次是第 4 层、2 层、1 层、3 层。而受到保护腐蚀最慢的始终是第 5 层试片。这说明在腐蚀初期, 处于邻近位置的第四层提供了主要的保护作用, 随着腐蚀的继续, 飞溅区试片对第 5 层的保护作用逐渐明显。这种机制和 Q235A 钢有些相似之处。对于 20[#] 钢而言, 可以看到受到保护的 5 层样品的腐蚀速度随时间是逐渐降低的。在 $\frac{1}{2}$ a 时为 0.100 mm/a 而在腐蚀 3a 时仅有 0.040 mm/a (图 5a)。

通过电连接挂片与分别挂片实验结果的比较, 可以看出无论是 Q235A、16Mn 还是 20[#] 钢处于低潮线附近的试片在电连接的状态都得到了最有效的保护, 平均腐蚀速度由

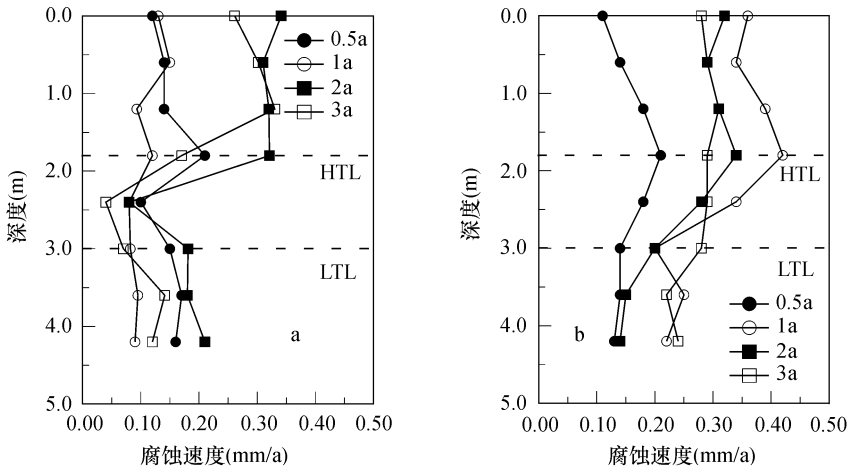


图 5 20#钢试样的腐蚀速度随挂片时间变化规律

a. 电连接挂片; b. 分别挂片

分别挂片的大于 0.2 mm/a 降到电连接挂片的小于 0.1 mm/a 处于全浸区的试片也受到了不同程度的保护，绝大多数的腐蚀速度均低于分别挂片，尤其是腐蚀 3a 之后，处于全浸区的 3 种钢材试片的腐蚀较分别挂片都有明显减轻。同时，对于处于飞溅区试片而言，3 种钢材在 1 2a 时腐蚀速度与分别挂片基本相近，在腐蚀 1a 和 2a 时，电连接挂片的腐蚀要轻于分别挂片。只有在第 3a 时，部分试片腐蚀有所加剧。

从 3 种钢材的不同腐蚀时间来看，可以明显看出在腐蚀 1a 时电连接试片的所有样品并没有像分别挂片那样很快达到较高的腐蚀速度，而是与腐蚀 $\frac{1}{2}$ a 时比较接近。随着腐蚀的进行腐蚀速度增大是不可避免的，但是通过现场实验却观察到这种腐蚀速度的增加具有一定的突变性。对于分别挂片的所有试片，腐蚀速度由 $\frac{1}{2}$ a 时的 0.1 mm/a 左右突变到 1a 到 3a 的 0.2 mm/a 左右；而对于电连接挂片，其不同位置的平均腐蚀速度则是在腐蚀 1a 之后出现了由 0.1 mm/a 到 0.2 mm/a 的突变。这说明了电连接挂片与分别挂片相比，延滞了腐蚀速度的突变增加。由于制造时的原因，钢材表面带有一些保护性膜存在等原因，腐蚀初期腐蚀速度较低是容易理解的，电连接挂片延滞腐蚀速度突变的原因是：在实海腐蚀过程中，由以潮汐作用为主及风速、雨水、泥沙等诸多因素容易造成在不同位置试片的腐蚀不均匀性，从时间上看任何一块试片都可能在一段时间较快，另一段时间较慢。在其腐蚀较快时，相应的腐蚀电流就较大，如果是电连接挂片，这部分能量就可能得到有效地利用，实现对邻近和较近试片的宏观电池保护作用。由于试片腐蚀在时间上的不均匀性，这种保护与被保护的角色是可以变换的。也正是由于这个原因，使得电连接挂片在相当长的一段时间内能够实现腐蚀电流的合理利用，“调剂余缺”，从而达到整体上延缓腐蚀的效果。基于这种假说，很容易理解这种延缓腐蚀的作用只能是短期的，并且只是在一定范围内起作用。这与实海的实验结果是吻合的。

四、结 论

(1) 对于仅在飞溅区使用、使用寿命要求在 3a 左右的场合, 选择 Q235A 钢是适宜的, 其腐蚀速度小于 16Mn 钢和 20[#]钢。对于飞溅区和潮差区(即在高潮线附近)使用的场合, 选择 16Mn 钢比较合适。因为它在 3a 的腐蚀速度小于 Q235A 钢, 同时又不像 20[#]钢在 1a 时出现过快的腐蚀。但总体来看, 分别挂片时这 3 种钢材在海洋腐蚀各区带的腐蚀速度和规律基本相同。

(2) 从腐蚀速度的时间变化趋势看, 分别挂片时 3 种钢材在暴露 1a 后各部位的腐蚀变化规律和程度基本相同, 与挂样时间关系不大。

(3) 从腐蚀速度的整体变化趋势看, 20[#]钢在 3a 时各位置的腐蚀速度均比较接近, 并且均略小于对应位置的 16Mn 钢, 在潮差区和全浸区也小于 Q235A 钢, 尽管在初期的飞溅区腐蚀较快, 但长期使用时腐蚀速度有减小的趋势。所以 20[#]钢比较适用于在不同区带, 尤其是低潮线附近或全浸区的长期使用场合。

(4) Q235A、16Mn、20[#]钢电连接试片在暴露 3a 的实验结果表明由于干湿交替作用和宏观腐蚀电池效应导致浪花飞溅区试样腐蚀最重, 其他部位试样腐蚀较轻, 潮差区腐蚀最轻。3 种钢的电连接试验中, 20[#]钢的腐蚀速度最大, 16Mn 和 Q235A 钢基本相近。

(5) 电连接挂片时, 宏观腐蚀电池效应基本上随时间的增长而趋于显著, 3 种钢材试片在浪花飞溅区的最高腐蚀速度出现在试样暴露 3a 后, Q235A 钢为 0.278 mm/a 左右, 16Mn 钢为 0.321 mm/a 左右, 20[#]钢为 0.330 mm/a 左右, 同样 3a 时在潮差区的腐蚀速度最低, 分别为 0.052 mm/a (Q235A 钢)、0.048 mm/a (16Mn 钢)、0.040 mm/a (20[#]钢)。

参 考 文 献

- 侯保荣. 1999. 海洋腐蚀环境理论及其应用. 北京: 科学出版社
- 侯保荣, 郭公玉, 孙可良, 张经磊. 1985. 合金元素对低合金钢在不同区带耐腐蚀性能的影响研究. 海洋与湖沼, 16(2): 116
- 侯保荣, 张经磊. 1980. 钢材在潮差区和全浸区的腐蚀行为. 海洋科学, (4): 16
- 侯保荣, 西方笃, 水流徹, 春山志郎. 1993. 阴极保护时碳钢的交流阻抗特性和最佳防蚀电位. 海洋与湖沼, 24(3): 272
- 侯保荣, 西方笃, 水流徹. 1995. 钢材在海水-海气交换界面区的腐蚀行为. 海洋与湖沼, 26(5): 514
- 李言涛, 侯保荣. 1998. 低合金钢在海洋各腐蚀区带的锈层研究. 海洋与湖沼, 29(4): 361
- Evans U R. 1965. The Corrosion and Oxidation of Metals. Nature 206: 980
- Hou Baorong. 1986. Electro Connection Marine Corrosion Test Method and Its Application. Chin. J. Oceanol. Limnol., 4(3): 293
- Li Yantao, Hou Baorong. 1998. Study on Steel Corrosion in Different Seabed Sediments. Bull. Mater. Sci., 22(7): 1037
- Li Yantao, Hou Baorong. 1998. Study on Rust Layers On Steel in Different Marine Corrosion Zone. Chin. J. Oceanol. Limnol., 6(2): 231

Corrosion Behavior of Steel in Offshore Oil Exploitation Area in Shengli Oil Field

LI Yantao HOU Baorong

(*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071*)

ABSTRACT

From September 1992 to September 1995 the corrosion behavior of three marine steels was studied in Chengdao offshore area by means of individually and electro-connected hanging plates to obtain data for anticorrosion design of oil exploitation structures there.

The variation trend of corrosion rate with exposure time showed that the variation curves and degrees of the three steels' corrosion were generally identical and had nothing to do with the exposure time. The whole change trend of corrosion rates in three years showed that the corrosion rates of 20[#] steel were nearly identical in different positions, each of which was a little lower than that of 16Mn steel specimens in corresponding positions, and also was lower than that of Q235A steel specimens in tidal zone and immersion zone. Although 20[#] steel corroded rapidly at first, its corrosion rate had decreasing trend during long-term service. Therefore, 20[#] steel is feasible to be applied for a long time in various marine zones, especially nearby the low tidal line and immersion zone. The results of Q235A steel, 16Mn steel and 20[#] steel by means of electrically connected hanging plate in three years indicated that the corrosion of the steel specimens in splash zone was the most severe as a result of the dry-wet cycle and macrocell effect. Specimens in the other positions corroded mildly, and that in tidal zone corroded most slowly. The corrosion rate of 20[#] steel was the highest among the three steels in the test, and the corrosion rates of Q235A steel and 16Mn steel were identical on the whole. When the specimens were hanged electro-connectedly, the macrocell effect generally tended to increase with exposure time. The highest corrosion rate of Q235A steel in the splash zone in the three years was about 0.278 mm/a, while that of 16Mn steel was about 0.321 mm/a, and that of 20[#] steel was 0.330 mm/a or so. In contrast, the corrosion rate of the steels in the tidal zone was the lowest in three years, and were 0.052 mm/a (Q235A steel), 0.048 mm/a (16Mn steel) and 0.040 mm/a (20[#] steel).