

文章编号: 1000-8241(2013)03-0257-06

X60 管线钢在盐碱性土壤中的腐蚀行为与机理

黄亮亮¹ 孟惠民¹ 黄晓林¹ 陈建民² 胡景克² 王育青³

1. 北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083; 2. 中国石化集团管道储运分公司, 江苏徐州 221008;

3. 中油管道检测技术有限责任公司, 河北廊坊 065000

摘要: 基于土壤性质检测, 室内模拟实验, 实际管道防腐层绝缘性测试、杂散电流测试, 爆管处腐蚀形貌比较, 管道埋地实际状况分析, 研究了 X60 管线钢在黄河下游冲击平原土壤中的腐蚀行为。结果表明: 黄河下游冲击平原土壤具有强碱、高含盐(主要为高 NaCl)、高腐蚀性; X60 管线钢均匀腐蚀轻微, 但会发生严重的坑腐蚀, 腐蚀过程是: X60 管线钢在水含量高甚至饱和的高含 NaCl 土壤中发生 Fe 氧化腐蚀反应, 钢表面先形成含水 FeOOH 内腐蚀产物膜, 腐蚀产物膜虽对基体具有一定的保护作用, 但因 Cl⁻ 渗入内腐蚀产物膜产生局部破坏, 导致严重的坑腐蚀, 并可能发展为爆管破坏。(表 2, 图 9, 参 18)

关键词: X60 管线钢; 管道; 黄河下游; 土壤; 腐蚀机理

中图分类号: TG172.48

文献标识码: A

doi: 10.6047/j.issn.1000-8241.2013.03.006

Corrosion behaviors and mechanism of X60 pipe steel in saline and alkali soil

Huang Liangliang¹, Meng Huimin¹, Huang Xiaolin¹, Chen Jianmin², Hu Jingke², Wang Yuqing³

1. Corrosion and Protection Center, Beijing University of Science and Technology, Beijing, 100083;

2. SINOPEC Pipeline Storage and Transportation Company, Xuzhou, Jiangsu, 221008;

3. PetroChina Pipeline Inspection Technologies Co. Ltd., Langfang, Hebei, 065000

Abstract: In this paper, the corrosion behavior of X60 pipe steel is studied in the soil of alluvial plain downstream of the Yellow River based on soil property test, indoor simulation experiment, actual pipeline coating insulation test, stray current test and comparison of corrosion morphology at pipe bursting location, and actual buried situation of pipeline. Results show that the soil of alluvial plain downstream of the Yellow River is strong basic, high salt content (mainly including NaCl) and highly corrosive soil. For X60 pipe steel, uniform corrosion is slight but pit corrosion is serious, the corrosion process is that X60 pipe steel undergoes iron oxidation reaction in the soil with high water content even saturated water content and high NaCl content, an FeOOH inner corrosion product film containing water will firstly form on the steel surface and have certain protective functions against base material, but local damage may occur for inner corrosion product film due to Cl⁻ penetration, and thus resulting in serious pit corrosion, which may develop into pipe bursting damage. (2 Tables, 9 Figures, 18 References)

Key words: X60 pipeline steel, pipeline, downstream of the Yellow River, soil, corrosion mechanism

埋地管道作为石油天然气的主要输送载体, 其外腐蚀一直是诱发管道长期损伤的主要因素。管道外腐蚀不仅会降低管道强度, 缩短管道使用寿命, 而且会导致腐蚀穿孔, 造成资源浪费、土地污染, 甚至引发火灾、爆炸等灾害事故。管道外腐蚀主要为土壤腐蚀, 不同材质的管道在不同土壤环境中的腐蚀机理不尽相同。国内对碳钢、X70 和 X80 等管线钢在大港、大庆和库

尔勒等地区的土壤腐蚀行为和机理, 以及 H₂S、CO₂、应力腐蚀等开展了研究^[1-4]。我国土壤类型复杂多变, 黄河下游冲击平原土壤为强盐碱性, 地下水位高且随着季节变化起伏较大。20 世纪 90 年代, 该地区建设的众多管道均选用了 X60 管线钢, 服役年限一般仅十几年, 但已发生多起腐蚀穿孔漏油事故。国内对 X60 管线钢在黄河下游冲击平原土壤中的腐蚀调查和防护

措施虽有研究和实践^[5-6],但对其行为和机理的研究一般仅局限在腐蚀原理方面,鲜少开展实验研究。为此,对某 X60 钢管道在黄河下游冲击平原土壤中的腐蚀破坏状况及其剩余强度、剩余寿命进行评价研究,通过对腐蚀泄漏点附近典型土壤埋片腐蚀实验和现场勘察检测的系统研究,分析 X60 管线钢在黄河下游盐碱性土壤中的腐蚀行为和机理。

1 实验材料和方法

某 X60 钢管道 1998 年建成投产,截取一段现场爆管附近有腐蚀但未受爆管形变等影响的管块,在平坦部位切割加工成 50 mm×50 mm×3 mm 的正方形试样,中央位置开 $\phi 4$ 的圆孔,背面点焊引出铜导线。同时加工 3 块 50 mm×25 mm×2 mm 的长方形水饱和和土壤腐蚀实验试样,边缘开 $\phi 2$ 的圆孔,表面使用 150[#]~1 000[#] 水砂纸逐级磨光后,用 704 硅橡胶封边,在中心位置留出工作面积为 20 mm×20 mm 的水饱和和土壤埋片试样,表面除锈后,无水乙醇除油,去离子水清洗后吹干待用。水饱和和土壤埋片腐蚀实验用电解槽尺寸为 80 mm×60 mm×45 mm,通过石墨电极和埋片工作试样将其隔成 3 个区间,中间饱和和土壤环境为测试所用环境。

取爆管管道附近典型土壤进行成分分析。土壤经自然干燥,研磨并通过 20 目筛分,在 105 °C 下烘烤约 6 h。土量与去离子水水量按 2:1 配置成水饱和土壤,并置于自制电解槽中,将试样、石墨电极和毛细管埋入土壤后称重。室温下自然放置,腐蚀测试过程中定期称量,补充蒸发掉的水分以保持含水率恒定。采用后插参比电极法^[7],在线测试试样在土壤中分别埋设 1 d、5 d、10 d、16 d、23 d 和 31 d 后的交流阻抗。实验在 CHI660B 型电化学工作站上进行,采用三电极体系,待测试样为工作电极,辅助电极为石墨电极,参比电极为饱和甘汞电极。

30 d 后取出长方形水饱和和土壤埋片试样,用除锈剂(500 mL HCl+500 mL 去离子水+3.5 g 乌洛托品)去除腐蚀产物,测量腐蚀失重并计算腐蚀速率。采用 X 射线衍射(XRD)、能谱分析(EDS)和扫描电子显微镜(SEM)对埋片 30 d 后的腐蚀产物成分、产物形貌及去除腐蚀产物的基体形貌进行分析和观察,并与 X60 钢管道实际腐蚀形貌对比。

2 实验结果与分析

2.1 土壤性质分析

经测试,土壤的 pH 值为 9.06,高含盐,全盐质量分数为 0.410 8%,且 Na⁺、Cl⁻ 含量尤其高,NaCl 质量分数达 0.335 3%(表 1)。依据相关文献^[8-9],判定发生爆管处土壤为强碱性、高含盐、高腐蚀性土壤。

表 1 爆管处土壤成分分析结果

成分	质量分数%
Ca ²⁺	0.008 1
Mg ²⁺	0.001 2
K ⁺	0.000 7
Na ⁺	0.150 0
NO ₃ ⁻	0.009 7
Cl ⁻	0.185 3
SO ₄ ²⁻	0.053 3
CO ₃ ²⁻	0.002 3
HCO ₃ ⁻	0.002 5

在其他因素相同的条件下,土壤含盐量越高,其电导率越高,土壤腐蚀性越强;同时,Cl⁻ 能够诱发点蚀,促使腐蚀从全面腐蚀向局部腐蚀发展,对管道危害较大^[10-11]。

2.2 室内腐蚀埋片实验结果

观测经水饱和和土壤腐蚀实验后试样的表面宏观形貌(图 1),试样表面出现较明显的大小不一的点蚀坑,说明发生腐蚀。取出试样时,表层腐蚀产物呈黑绿色,暴露于空气后,则慢慢变为红棕色。



图 1 水饱和和土壤腐蚀埋片 30 d 后试样的宏观形貌

依据标准 SY/T 0029-98《埋地钢质检查片腐蚀速率测试方法》^[12]中平均腐蚀厚度损失计算式,计算得到水饱和土壤中埋片 30 d 试样的腐蚀速率为 0.006 5 mm/a。依据 NACE RP-0775-2005^[13],由平均腐蚀速率规定的腐蚀程度,可判定 X60 钢在该水饱和和土壤实验中的腐蚀程度为轻度腐蚀级别。

通常陆地油气管道设计寿命要求 50 年以上,海底

管道要求 33 年以上, 但该管道服役 10 年即发生了腐蚀, 最大腐蚀深度为 5 mm, 服役 13 年发生腐蚀爆管事故, 说明其整体腐蚀虽属于轻度, 但局部腐蚀已属于极严重腐蚀。腐蚀爆裂点附近管道腐蚀的宏观形貌亦表明, 该管道坑腐蚀已极为严重(图 2), 进一步说明其腐蚀以严重的坑腐蚀为主要形态。



图 2 X60 钢管道现场腐蚀宏观形貌

2.3 交流阻抗测试分析

水饱和土壤埋片腐蚀实验交流阻抗谱只有一个容抗弧, 并且容抗弧半径阻抗 R 的大小依次为: $R_{16} > R_{10} > R_1 > R_{23} > R_5 > R_{31}$ (图 3)。即腐蚀反应的阻力随时间先减小后不断增大, 到 16 d 左右达到最大, 然后减小并趋于稳定。这表明, 在腐蚀初期, 腐蚀速率较快并快速生成腐蚀产物附着于金属表面, 随时间推移, 腐蚀产物增多、覆盖度增大, 对腐蚀过程产生阻碍作用; 在腐蚀中后期, 腐蚀产物对金属的保护作用减弱, 腐蚀产物膜被破坏, 发生点蚀; 腐蚀后期的阻抗弧远小于前期, 产物层对基体的保护作用远小于前期, 点蚀加剧整体腐蚀^[14]。

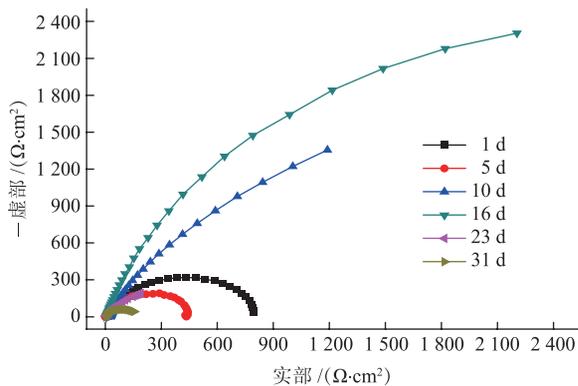


图 3 X60 钢管道现场腐蚀宏观形貌

为进一步分析腐蚀过程, 对交流阻抗谱进行拟合(表 2), 得到拟合电路(图 4, 其中 R_s 为水饱和土壤电阻, R_t 为电荷传递电阻)。由于腐蚀产物的不均匀性

而产生的弥散效应, 以及能量耗散等因素的影响, 实验中利用常相位角元件 CPE 代替电容元件。

表 2 水饱和土壤实验阻抗谱拟合参数值

时间/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	n
1	8.725	0.001 189	823.6	0.833 7
5	1.959	0.001 956	498.0	0.787 2
10	25.310	0.003 781	3 909.0	0.806 9
16	6.341	0.002 132	6 760.0	0.837 6
23	1.580	0.002 472	866.5	0.870 0
31	6.709	0.019 600	367.8	0.854 0

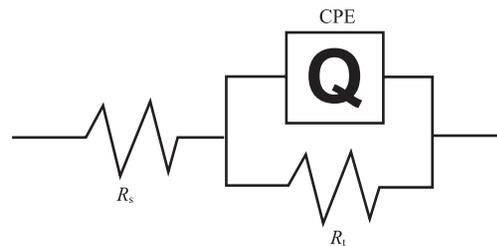


图 4 交流阻抗谱拟合电路图

R_s 除腐蚀前期的 5 d、10 d 有一定程度的波动外, 其余实验时间内波动很小(图 5), 表明腐蚀过程基本稳定。水饱和土壤环境中, 腐蚀初期试样表面能形成较厚的均匀电解质液膜, 试样发生均匀腐蚀。由于 R_s 相对 R_t 来说很小, 因此 R_t 的变化是判断腐蚀快慢的主要因素。随时间延长 R_t 先减少后增加再降低并趋于稳定, 16 d 时最大, 表明腐蚀初期基体点蚀相对弱, 而 16 d 后点蚀加剧并维持稳定的腐蚀状态。

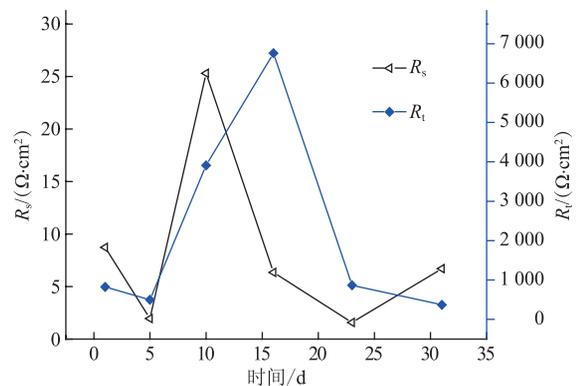


图 5 阻抗谱拟合 R_s 、 R_t 随时间的变化关系

用参数 n 反映腐蚀产物膜的致密程度(图 6)。 n 值在实验前期波动很大, 由于第 1 天产物膜生成点和数量很小, n 值可能包含界面处的粘附水饱和土壤层, 故可排除第 1 天的数据。23 d 时 n 值达到最大, 之后开始下降, 可知腐蚀时产物层不断增厚且变得致密, 23 d 后试样表面状态出现变化; 但 n 值总体呈增大趋势, 即随腐蚀行为的不断进行, 腐蚀产物层增厚, 致密性不断增强。

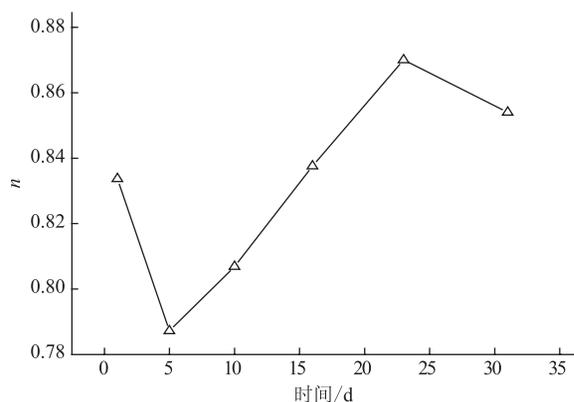
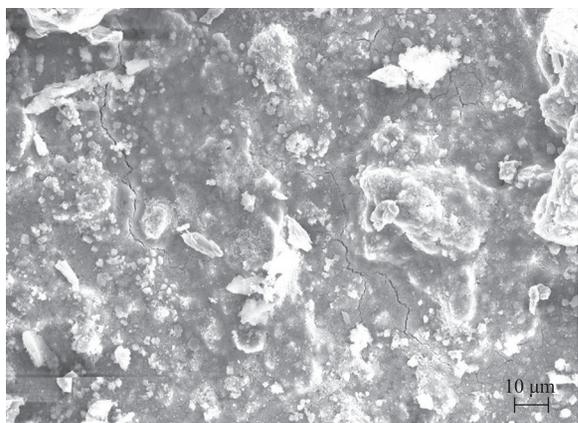
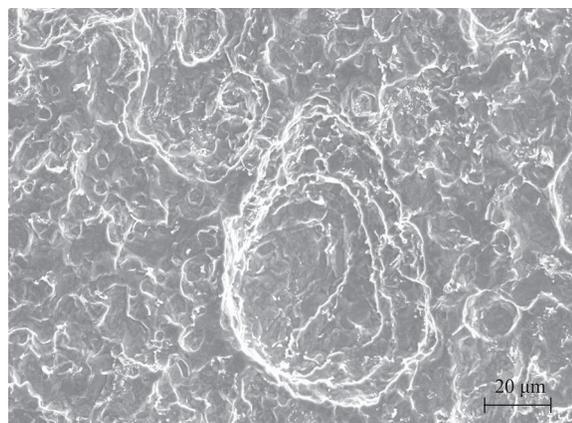


图6 阻抗谱拟合 n 随时间的变化关系

电荷转移电阻 R_t 和参数 n 值的大小与腐蚀产物膜对基体的保护度有关,两者数值越大,腐蚀产物膜越厚、均匀完整性越好、致密性也越高,对材料的保护度也越强,材料的耐蚀性越好^[15-16]。综合分析图5、图6:



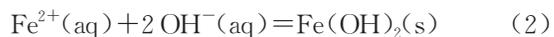
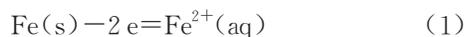
(a) 内层腐蚀产物表面



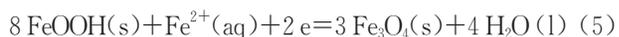
(b) 基体表面

图7 水饱和土壤埋片30 d后试样表面形貌

分别刮取外层腐蚀产物和内层腐蚀产物进行XRD分析(图8)。内外层腐蚀产物中均含有较多的 SiO_2 ,为与腐蚀产物结合较紧密的土壤的主要成分。外层腐蚀产物主要为 FeOOH (图8a),内层腐蚀产物主要为 FeOOH 和 Fe_3O_4 (图8b)。 FeOOH 是一种不太稳定的铁氧化物,容易分解为 H_2O 和 Fe_2O_3 ^[17]。 Fe 的腐蚀产物应均是含水的铁氧化物,在碱性环境中 FeOOH 的生成过程可能为:



$\text{FeOOH}(\text{s})$ 进一步与 Fe^{2+} 反应生成 Fe_3O_4 :



为进一步确定试样的腐蚀过程及机理,选取

实验前期,腐蚀产物膜厚度不断增加,其产物层的均匀性、完整性、致密性不断增加,16 d时 R_t 达到极大值,此时为基体受保护效果最好的阶段,可推知此时腐蚀电流密度最小。实验后期产物膜厚度仍有增加趋势,但是点腐蚀加剧导致 R_t 降低,产物膜的均匀完整性受到破坏。

2.4 腐蚀产物观察与分析

试样在水饱和土壤中埋入30 d后,腐蚀产物呈现黑色,部分为棕褐色,与土壤结合紧密,腐蚀产物可分为两层,外层腐蚀产物疏松,内层腐蚀产物相对致密。用软毛刷去除表层疏松腐蚀产物,发现与基体结合紧密的内层腐蚀产物依然不够致密,表面存在微裂纹(图7a);用除锈剂完全去除腐蚀产物后,发现基体表面存在明显的腐蚀坑,局部腐蚀坑较大,坑蚀严重(图7b)。

腐蚀试样的截面进行SEM观察和EDS成分分析(图9)。腐蚀产物呈现分层现象,靠近基体的腐蚀产物即内层腐蚀产物较致密,外层腐蚀产物较疏松。对照图8的XRD结果,内层腐蚀产物含有较多的 Fe_3O_4 ,而外层腐蚀产物含有较多的 FeOOH 。为进一步分析腐蚀层各元素的含量变化,按图9a所画直线进行线扫描,得到O、Na、Si、Cl、Ca和Fe 6种元素的含量变化(图9d)。 Fe 元素含量从内层到外层不断减小; Ca 元素变化较小,个别位置含量较高; Si 含量变化较大,外层稍大于内层,说明土壤和腐蚀产物相互渗透,腐蚀产物整体不够致密,但内层腐蚀产物较外层腐蚀产物稍显致密; Na 和 Cl 元素有相似的变化规律,即在内层腐蚀产物中,局部位置含量较高,而外层腐蚀产物中的含量整体比内层高,表明 Cl^{-} 进入到了内层腐蚀产物中,即 Cl^{-} 穿透了腐蚀产物膜,引发腐蚀进一步发生^[18]。

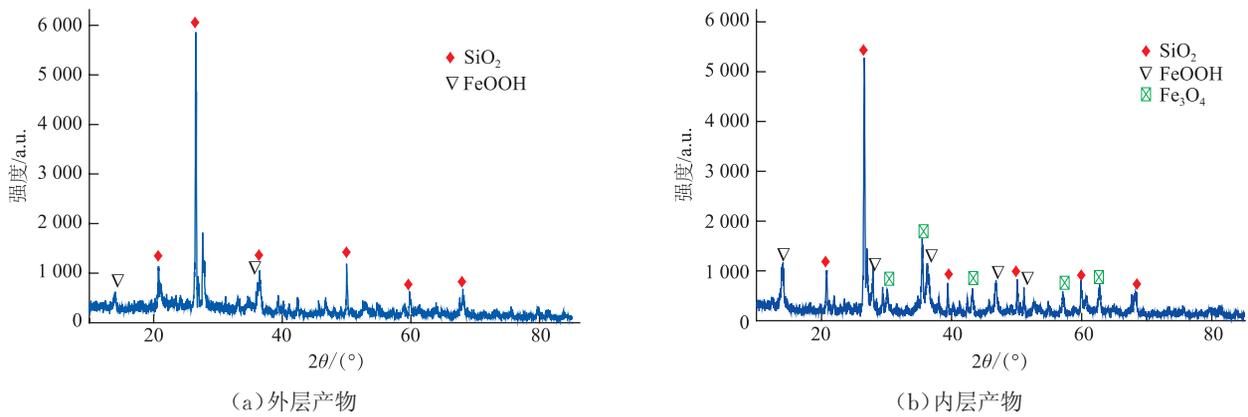


图 8 水饱和土壤埋片 30 d 后试样腐蚀产物 XRD 分析结果

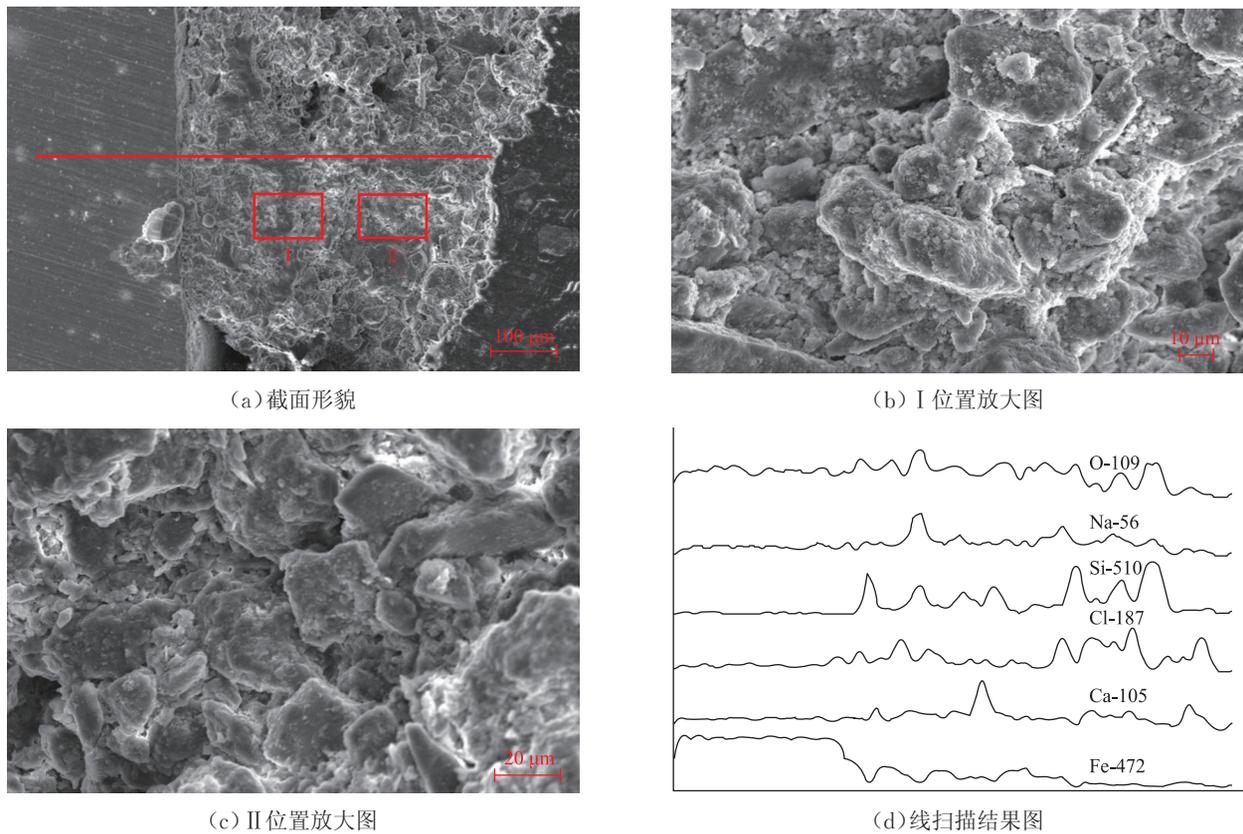


图 9 水饱和土壤埋片 30 d 后腐蚀产物截面形貌图及线扫描结果

2.5 腐蚀机理

黄河冲积平原地下水位高,地下水随季节变化大,且管道沿线农耕必须采用引黄河水大水漫灌将碱冲流下去(俗称“压碱”),灌渠、排渠数量众多,管段全部处在大水漫灌的耕作区内。投产 8 年后就发生了腐蚀渗油、穿孔甚至管道破裂爆管等事故,服役 11 年后检查发现 82% 以上补口收缩带处管道出现不同程度的腐蚀。对服役 13 年的管道防腐层绝缘电阻性能进行测试,有 37 处管段出现了不同程度的漏电现象,其中绝大多数防腐绝缘性能已为“劣”级,而且防腐层已接近失效,但现场检测勘察未发现管道存在显著的杂散电

流。2011 年,该管道爆管点附近的钢管防护涂层老化损伤严重,基本失效。

综合所有实验和现场检测勘察结果,可知 X60 管道在黄河下游冲积平原土壤中发生腐蚀的过程是:土壤高含 NaCl,管段全部处在大水漫灌的耕作区,管道防腐层基本失效,致使管道几乎是裸钢管处于水含量高的高含 NaCl 土壤中, X60 钢表面发生式(1)~式(5)的腐蚀反应,而高含量的 Cl⁻会局部破坏腐蚀产物膜,引发局部点腐蚀反应持续进行,导致管道发生严重的坑腐蚀破坏。

埋地管道一般有外防护涂层并加以阴极保护,防

护涂层随服役时间的延长而老化破损,阴极过保护析氢会促进防护涂层剥离损伤,即使是完好的防护涂层,小分子的水和盐也有渗入的可能。2000年以来,我国使用了更为先进的管道外防护涂层,但能否耐强碱性、高含NaCl、高腐蚀性黄河下游冲击平原土壤的老化腐蚀尚需探讨。

3 结束语

位于具有强碱、高含盐(主要为NaCl)、高腐蚀性黄河下游冲击平原土壤中的管道,其腐蚀反应的发生主要是管道与腐蚀性环境相接触,导致Fe发生氧化,钢表面先形成含水的FeOOH内腐蚀产物膜,腐蚀产物膜具有一定的保护作用,均匀腐蚀轻微,但因Cl⁻渗入内腐蚀产物膜造成局部破坏,使得点腐蚀反应持续进行,且因阳极面积变小反而比整体腐蚀更快,最终导致严重的坑腐蚀,严重时发生爆管。因此,提高管道防腐层的完整性对增强管道的抗腐蚀性具有至关重要的作用。同时,需进一步研究防腐层失效机理,开发具有耐强碱、高含盐、高腐蚀性环境的管道外防护涂层。

参考文献:

- [1] 鲁新如,杜翠微,李晓刚,等. X70钢在大庆两种土壤中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(9): 503-506.
- [2] 胥聪敏. X80管线钢在库尔勒土壤模拟溶液中的电化学腐蚀行为[J]. 材料保护, 2009, 42(8): 23-26.
- [3] Liu Z Y, Zhai G L, Li X G, et al. Effect of deteriorated microstructures on stress corrosion cracking of X70 pipeline steel in acidic soil environment[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material, 2008, 15(6): 707-713.
- [4] Liang P, Li X G, Du C W, et al. Stress corrosion cracking of X80 pipeline steel in simulated alkaline soil solution[J]. Materials & Design, 2009, 30(5): 1712-1717.
- [5] 吕高稳,冯先. 东营站内输油管道腐蚀状况调查及分析[J]. 化工设备与管道, 2007, 44(5): 57-58.
- [6] 冯先强,吕高稳,吕海燕,等. 东营站内输油管道腐蚀与防护[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2007, 24(6): 24-25.
- [7] 唐红雁,宋光铃,曹楚南,等. 土壤腐蚀体系后插参比测量法研究[J]. 腐蚀与防护技术, 1994, 6(4): 352-357.
- [8] 国家科学技术委员会. 材料土壤腐蚀试验方法[M]. 北京: 科学出版社出版, 1990: 137.
- [9] 中国腐蚀与防护学会金属腐蚀手册编辑委员会. 金属腐蚀手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 115-230.
- [10] Soon-hyeok J, Soon-tae K, In-sung L, et al. Effects of sulfur addition on pitting corrosion and machinability behavior of super duplex stainless steel containing rare earth metals: Part 2[J]. Corrosion Science, 2010, 52(10): 3537-3547.
- [11] Zhang A G, Cheng F Y. Localized corrosion of carbon steel in a CO₂-saturated oilfield formation water[J]. Electrochemical Acta, 2011, 56(3): 1676-1685.
- [12] 黄春蓉,龚树鸣. SY/T 0029-98埋地钢质检查片腐蚀速率测试方法[S]. 北京: 石油工业出版社, 1998.
- [13] NACE International. NACE RP-0775-91 Preparation, installation, analysis, and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations[S]. Houston: NACE, 1991.
- [14] Li C L, Ma Y T, Ying L, et al. EIS monitoring study of atmospheric corrosion under variable relative humidity[J]. Corrosion Science, 2010, 52(11): 3677-3686.
- [15] Krakowiak S, Darowicki K, Slepki P. Impedance investigation of passive 304 stainless steel in the pit pre-initiation state[J]. Electrochemical Acta, 2005, 50: 2699-2704.
- [16] Hamadou L, Kadri A, Benbrahim N. Characterization of passive films formed on low carbon steel in borate buffer solution (pH 9.2) by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Applied Surface Science, 2005, 252: 1510-1519.
- [17] 王新江,李晓刚,杨体绍,等. X70管线钢表面点蚀成因及机理分析[J]. 钢铁研究学报, 2010, 22(6): 26-30, 44.
- [18] Ona S, Habazaki H. Pit growth behavior of aluminum under galvanostatic control[J]. Corrosion Science, 2011, 53(11): 3521-3525.

(收稿日期:2012-03-27; 编辑: 杜娟)

作者简介: 黄亮亮,在读博士生,1985年生,2009年硕士毕业于武汉科技大学无机非金属材料与工程专业,现主要从事油气管道的腐蚀与防护技术研究。

电话:010-62332067; Email: hluna@163.com

Huang Liangliang, reading doctoral, born in 1985, graduated from Wuhan University of Science and Technology with MS.D, inorganic nonmetallic materials and engineering, in 2009, engaged in the research of corrosion and protection of oil and gas pipelines.

Tel: 010-62332067, Email: hluna@163.com