

DOI: 10.13657/j.cnki.gxkxyxb.20181204.003

刘猛, 李斌, 陈新华, 等. X65 管线钢在油水混合物中的水线腐蚀发展趋势[J]. 广西科学院学报, 2018, 34(4): 261-267.

LIU M, LI B, CHEN X H, et al. Water-line corrosion growth trends in oil-water mixture of X65 pipeline steel[J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences, 2018, 34(4): 261-267.

X65 管线钢在油水混合物中的水线腐蚀发展趋势^{*}

Water-Line Corrosion Growth Trends in Oil-Water Mixture of X65 Pipeline Steel

刘 猛¹, 李 斌², 陈新华¹, 刘文会¹, 姜有文³

LIU Meng¹, LI Bin², CHEN Xinhua¹, LIU Wenhui¹, JIANG Youwen³

(1. 中国石油管道科技研究中心, 河北廊坊 065000; 2. 中油管道检测技术有限责任公司, 河北廊坊 065000; 3. 中国石油管道公司, 河北廊坊 065000)

(1. Petrochina Pipeline R&D Center, Langfang, Hebei, 065000, China; 2. China Petroleum Pipeline Inspection Technologies Co., Ltd, Langfang, Hebei, 065000, China; 3. Petrochina Pipeline Company, Langfang, Hebei, 065000, China)

摘要:【目的】通过腐蚀评价实验判断水线腐蚀的发展趋势,为管道投产前内腐蚀防控措施的制定提供依据。【方法】通过腐蚀预浸泡实验在 X65 管线钢试片表面预先形成水线腐蚀,然后采用腐蚀失重实验,研究其在原油和储罐沉积水混合物中的腐蚀发展趋势,并结合 SEM 和 XRD 表面分析技术分析其腐蚀产物特性。【结果】在 150 d 内的水线腐蚀实验条件下, X65 管线钢腐蚀以均匀腐蚀为主,未出现明显点蚀,腐蚀产物主要为保护性差的 γ -FeOOH;且随着浸泡时间的延长,腐蚀失重逐渐增加,符合幂指数规律,腐蚀产物对腐蚀的抑制作用较小。改变浸泡环境后, X65 管线钢在油相中的腐蚀速率明显降低,在水相和油水界面相的腐蚀速率变化不大。【结论】在 150 d 的存放时间内,残留试压水未投产管线的水线腐蚀对管线安全危害较小。管道投产后投产前形成的水线腐蚀在油品覆盖其表面的条件下基本不发展,无需采取内腐蚀防治措施。

关键词:长输管道 内腐蚀 水线腐蚀 发展趋势

中图分类号: TG172.8 文献标识码: A 开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号: 1002-7378(2018)04-0261-07 微信扫一扫,与作者在线交流



Abstract: 【Objective】 Judging the development trend of waterline corrosion through corrosion evaluation experiment can provide a basis for the development of internal corrosion prevention and control measures before pipelines are put into production. 【Methods】 Waterline corrosion was pre-formed on the surface of X65 pipeline steel test piece by corrosion pre-soaking test. Then the corrosion growth trend in crude oil and storage tank water mixtures was studied by corrosion weight loss experiment. The characteristics of corrosion products were also analyzed by SEM and XRD surface analysis techniques. 【Results】 Under the condition of waterline corrosion test within 150 d, the corrosion of X65 pipeline steel was mainly uniform corrosion, without the occurrence of obvious pitting corrosion, and the corrosion products were mainly γ -FeOOH with poor protection against corrosion. And with the immersion time prolonged, the corrosion weight loss gradually increased, which was in accordance with the power exponent law. Corrosion products had less inhibition on corrosion. After changing the immersion environment, the corrosion rate of X65 pipeline steel in the oil phase was significantly reduced, and the corrosion rate at the water phase and oil-water interface phase did not change much. 【Conclusion】 During the storage period of 150 d, the corrosion of water-line that is not put into production from residual pressure test water is less harmful to the pipeline safety.

收稿日期: 2018-09-27

作者简介: 刘 猛(1983—),男,博士,主要从事长输油气管道腐蚀防控技术研究, E-mail: liumeng1204@163.com.

* 中国石油天然气股份有限公司科研项目资助。

The waterline corrosion formed before or after the pipeline is put into production is basically not developed under the condition that the oil covers its surface, and no internal corrosion prevention measures are needed.

Key words: long distance pipeline, internal corrosion, water-line corrosion, growth trends

0 引言

【研究意义】近年来随着管道服役年限的增加和输送介质腐蚀性的增强,内检测和开挖验证结果显示国内部分长输油气管道存在较为严重的内腐蚀,甚至出现腐蚀穿孔,严重威胁管道的安全运行^[1]。内腐蚀原因分析表明,内腐蚀是由管道内发生局部积水形成腐蚀环境造成,腐蚀类型主要是由于形成局部腐蚀电池或细菌繁殖导致的点蚀。其中运行时间较短的新建管道的内腐蚀成因主要由试压水清扫不彻底在管线局部低点残留,从而在水气界面形成氧浓差电池并导致水线腐蚀^[2-4]。为保证管道安全运行,根据内检测和开挖验证结果,按照缺陷分类等级,针对较深且存在腐蚀活性的内腐蚀缺陷管道需要进行焊接修复甚至换管^[5],焊接修复或换管往往产生较高的费用,导致管道运营成本的提高。对于存在水线腐蚀的新建管道,管道投产后由于油品输送产生的携带作用,低点位置残留试压水将部分或者全部被油品携带出管线,水线界面将降低,因此水线腐蚀位置的介质环境将发生变化,而管道残留试压水导致的内腐蚀在投产后是否发展,对内检测后内腐蚀缺陷点的修复和内腐蚀防控措施的制定尤为重要。然而根据现有文献资料无法判断此处的水线腐蚀是否仍继续发展,势必影响管道修复和防控措施的制定。**【前人研究进展】**水线腐蚀是海洋构筑物中较为常见的腐蚀形式^[6],由于氧在水中以溶解氧形式存在,通常水线上侧位置的溶液富氧,材料表面的电位偏正,主要发生氧的还原反应;而水线下侧位置由于氧的浓度突然降低,材料表面的电位偏负,主要发生铁的阳极溶解。水线附近上部很薄的富氧区为阴极,而接近水线的下侧的部分作为阳极遭受腐蚀,其腐蚀机理是由界面处产生的氧浓差电池^[7]。水线腐蚀的分布特征还与材料在水中的浸泡深度,氧浓度梯度、腐蚀产物的沉积以及腐蚀介质中离子的种类和含量等因素有关^[8-9]。**【本研究切入点】**前人研究主要针对水线腐蚀,没有开展过更换腐蚀环境后的腐蚀研究,因此对水线界面和介质环境变化后的水线腐蚀发展趋势进行研究。**【拟解决的关键问题】**以常用输油管线 X65 管线钢为研究材料,采用储罐积水为腐蚀介质,通过预浸泡实验形成水线

腐蚀,然后将已经腐蚀试样放入储罐积水和原油配制的混合溶液中的不同位置,通过腐蚀失重结果,对比研究水线腐蚀在腐蚀环境变化后的发展趋势,并采用 SEM 和 XRD 分析不同位置的腐蚀产物,探讨其腐蚀发展的机制,为存在腐蚀管线的修复和防护措施制定提供依据。

1 材料与方法

实验材料采用 X65 管线钢,ICP 分析该管线钢的合金元素主要是 Mn、Ni、Cr 和 Nb,成分组成符合 GB/T 9711—2011 中的元素规定(表 1)。X65 钢为多晶铁素体加少量珠光体组织,晶粒尺寸大多在数十微米量级(图 1)。EDS 分析可知 X65 管线钢的夹杂物主要为含硅、铝和钙的氧化物和硫化物(图 2)。

表 1 X65 管线钢材料成分组成

Table 1 Chemical composition of X65 pipeline steel

元素 Element	含量 Content (wt%)	元素 Element	含量 Content (wt%)
C	0.062	Ni	0.014
Si	0.200	Cr	0.160
Mn	1.550	Cu	0.017
P	0.011	Nb	0.033
S	0.003	Ti	0.022
Al	0.037	V	0.016

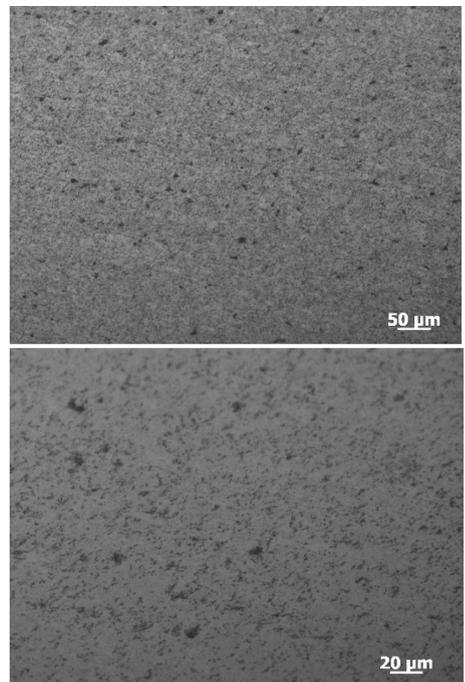


图 1 X65 管线钢的材料微观组织

Fig. 1 Microstructure of X65 pipeline steel

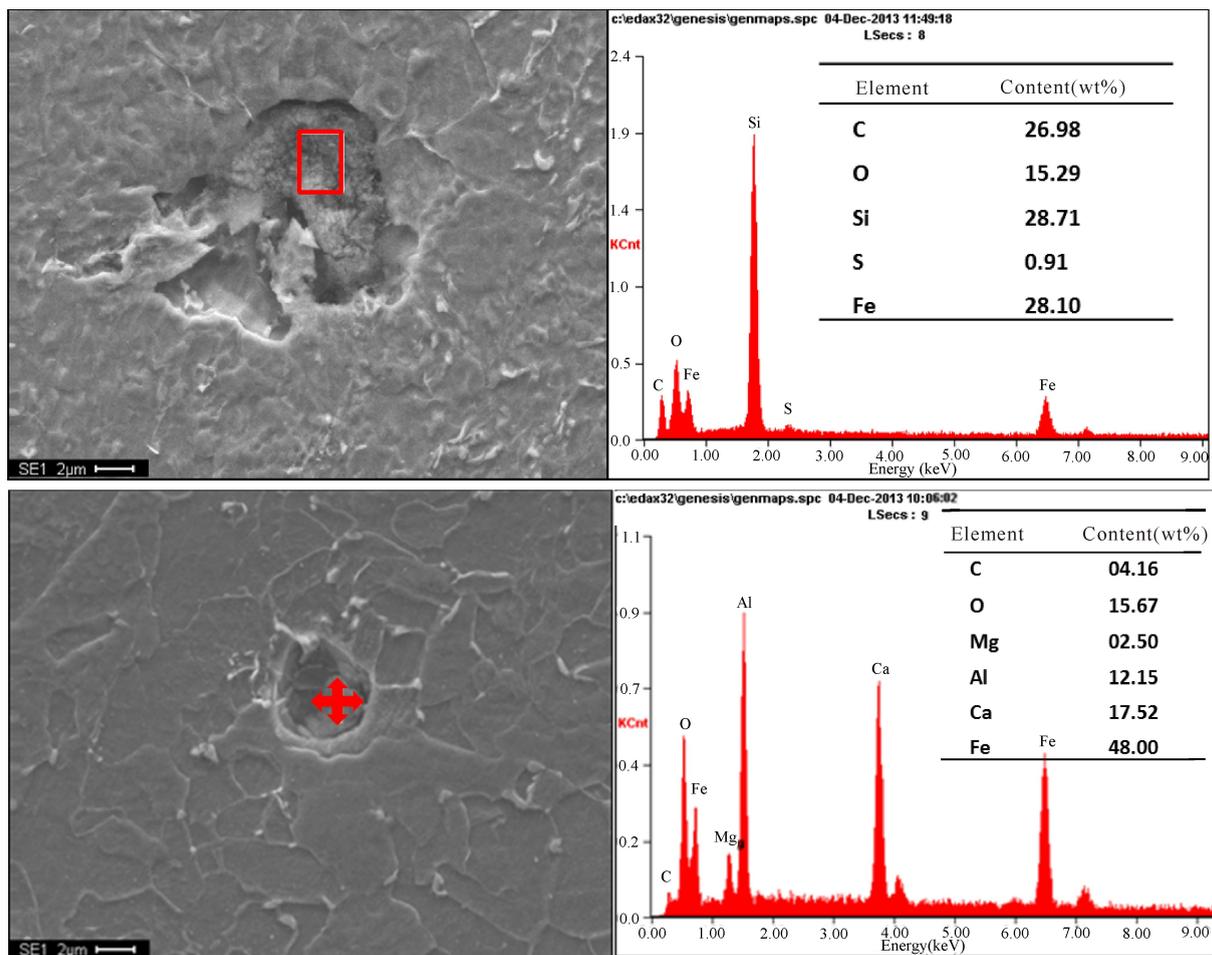


图 2 X65 管线钢中夹杂物

Fig. 2 Inclusions of X65 pipeline steel

实验用试片尺寸为 30 mm × 60 mm × 3.5 mm, 首先采用 SiC 砂纸打磨到 240 #, 测量其长宽数值; 用环氧树脂将其封闭在有机玻璃方框中, 再将一面用水磨砂纸打磨至 400 #, 然后称重, 最后在 4 个边框上涂上 704 硅橡胶, 防止出现缝隙腐蚀, 干燥后备用, 实验前用酒精擦洗试样表面。为模拟管线的实际服役条件, 采用原油储罐沉积水和俄罗斯原油进行腐蚀浸泡实验介质。采用挂片法实验, 水线位置控制在试片高度的 1/2 左右, 观察并定期加入蒸馏水保证水线高度。预实验一定时间后, 将试片分别放入到油水混合物中的原油相、油水界面和水相中进行腐蚀浸泡, 其中放在油水界面的试片初始水线的位置在油水界面上部 1 cm 左右, 试样所有实验均在室温下进行, 具体实验参数如表 2 所示, 每个实验条件下 4 个试样。

实验完成后将试样取出, 去除试片边缘的 704 硅橡胶后用清水清洗干净, 部分样品为去除油污需要加入少量的洗涤剂。1 个试样取出后采用 SEM 和 XRD 观察分析其腐蚀形貌和物相组成; 其他 3 个

试样取出后采用盐酸+六次甲基胺的清洗液清洗后, 冷风吹干称重, 按照 GB 10124—1988 中的计算方法计算其平均腐蚀速率。

表 2 腐蚀浸泡实验参数

Table 2 Experimental parameters of the immersion test

预实验浸泡位置 Pre-immersion position	预实验时间(天) Pre-immersion time(d)	后期实验浸泡位置 Later - immersion position	后期实验时间(天) Later - immersion time (d)
水气界面 Water-gas interface	10	水相 Water	30
	10	油相 Oil	30
	10	油水界面 Oil-water interface	30
	20	水相 Water	30
	20	油相 Oil	30
	20	油水界面 Oil-water interface	30
	60	水相 Water	30
	60	油相 Oil	30
	60	油水界面 Oil-water interface	30
	100	—	—
	150	—	—

2 结果与分析

从水线腐蚀试样宏观形貌图(图3)中可以看出,受初期浸泡实验的影响,所有试样水线界面区腐蚀较为明显。初期浸泡,个别试样在水线上方出现少量局部腐蚀,试样后期浸入到油水界面和油相里的部分试样上部也出现少量局部腐蚀(图3a、3b),主要是由于实验浸泡时粘附在试样表面的水滴所造成的局部腐蚀。预浸泡试样在水线上方有大量的白色沉积物生成;后期浸入到油相后试样的腐蚀形貌

变化不大,后期浸入到油水界面中的试样由于相界面的变化出现两处腐蚀界面,后期浸入到水相中的试样由于全面腐蚀水线腐蚀痕迹较轻,其他部分也发生均匀腐蚀(如图3a~d中的水气界面浸泡后加水相浸泡试样所示)。初期浸泡样品随着浸泡时间的延长,腐蚀产物逐渐变厚,水线腐蚀趋于严重,水线区及水线下方区域的腐蚀未见明显点蚀坑,主要以均匀腐蚀为主,浸泡时间较长的试样上有较多的腐蚀麻点出现,没有出现明显的点蚀坑。



图3 X65 管线钢水线腐蚀宏观形貌

Fig. 3 Macroscopic morphologies for water-line corrosion of X65 pipeline steel

从腐蚀微观形貌和能谱分析图(图4)可以看出,试样水线区附近有大量的沉积物质,能谱分析表明,沉积物中含有大量钙和镁元素,可能为钙和镁的碳酸盐。水线下方腐蚀减薄较为严重。浸泡时间较短的试样水线下方腐蚀较轻(图4a),腐蚀产物较为疏松,存在间断分布的连续点蚀区,点蚀坑尺寸在几十微米量级,腐蚀产物为铁的氧化物。随着浸泡时间的延长,水线下方点蚀坑逐渐增多,部分点蚀坑内腐蚀产物脱落,能谱分析显示点蚀坑内腐蚀产物中

含有硅和锰元素,表明部分点蚀在夹杂处萌生(图4b~d)。浸泡150 d试样呈现连续的点蚀,点蚀坑内腐蚀产物基本脱落,表层覆盖疏松的腐蚀产物,主要是铁的氧化物。微观上看水线下方的腐蚀主要以大小基本一致的点蚀坑组成,点蚀坑尺寸在数十微米量级,宏观看仍为均匀腐蚀。浸泡介质的改变对腐蚀微观形貌的影响较小,腐蚀仍以大小基本一致的点蚀坑组成,宏观呈现均匀腐蚀形貌。

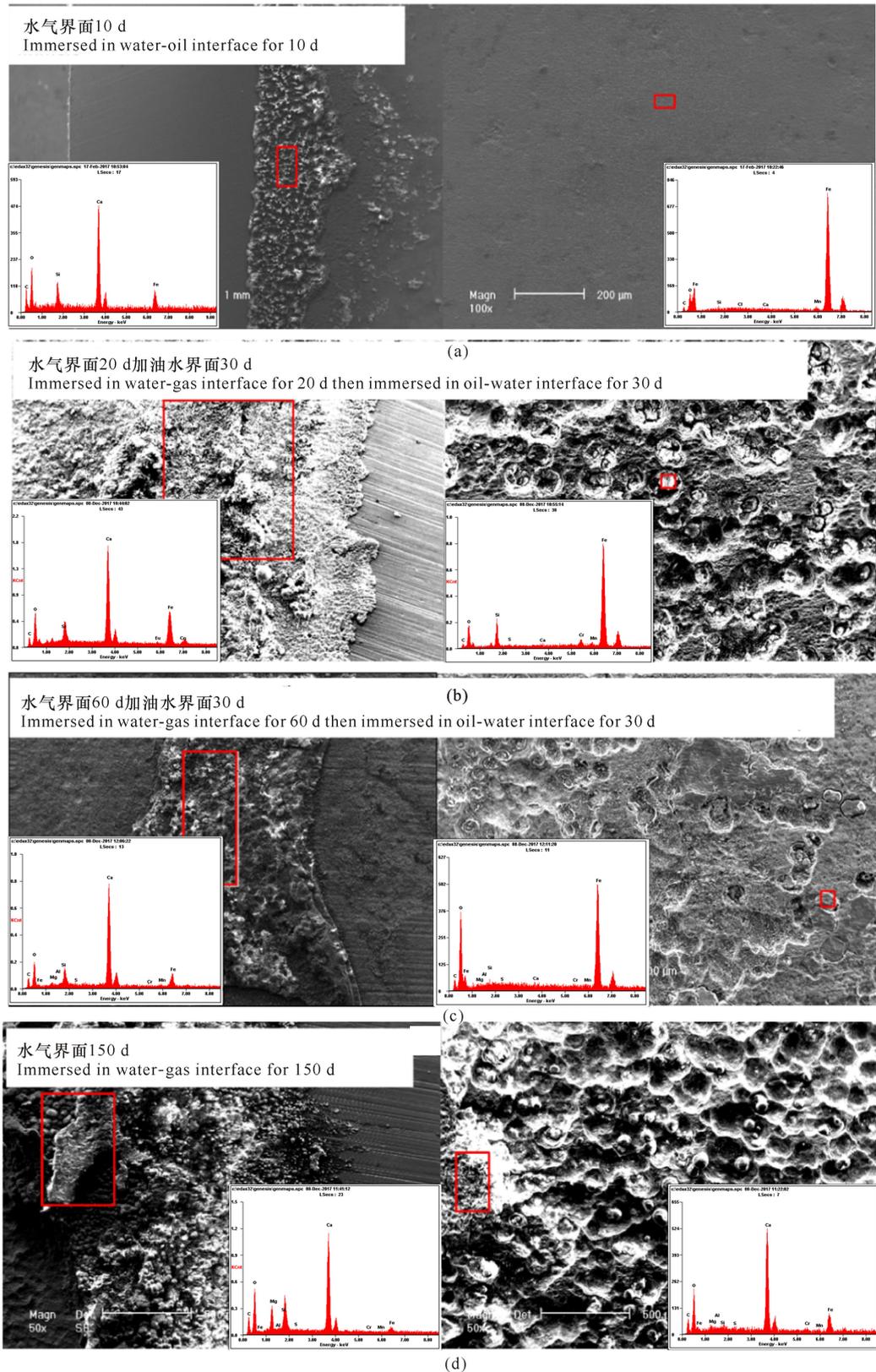


图4 X65 管线钢水线腐蚀微观形貌和能谱

Fig. 4 Microscopic morphologies and EDS data for water-line corrosion of X65 pipeline steel

采用木片将腐蚀浸泡 150 d 的试样水线附近和水线下的腐蚀产物刮下分别进行 XRD 分析(图 5), 从中可以看出, 腐蚀产物主要为 γ -FeOOH、

α -FeOOH、 Fe_3O_4 以及 Ca、Mg 的碳酸盐。水线附近的腐蚀产物中含有大量的为 CaCO_3 和 MgCO_3 。钢铁材料部分浸泡在腐蚀介质中, 而上部有充足空气

情况下发生的腐蚀称为水线腐蚀^[9]。水线上侧的位置,处于富氧状态,钢表面的电位偏正,主要发生氧的还原反应,生成大量的 OH^- 离子形成碱性环境, OH^- 离子与溶液中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 形成不溶性的氢氧化物;但如果空气中含有 CO_2 ,则其易溶解到溶液中,并与溶液中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 形成溶解度更低的碳酸盐,导致水线附近沉积物含有大量的 CaCO_3 和 MgCO_3 。水线下方的部分,由于氧浓度突然降低,钢表面的电位偏负向,主要发生铁阳极溶解,阳极产物和阴极产物通过电荷迁移和浓度扩散在水线阴极区和水线下阳极区交界处结合生成铁的氢氧化物。在中性 pH 值条件下钢铁腐蚀通常先生成保护性差、电化学活性高可作为阴极的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 。其初期转化产物为 Fe_3O_4 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,随着时间延长腐蚀产物转变成稳定的、具有保护性的 $\alpha\text{-FeOOH}$ ^[10],因此实验所得水线下方腐蚀产物以保护性较差的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 为主,同时含有少量的 Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ (图 5)。

如表 3 所示,初期浸泡 10 d 的腐蚀失重很小,水线腐蚀较轻,失重数据受随机因素影响误差较大。随着浸泡时间的延长(图 6),腐蚀失重逐渐增大,腐

表 3 不同实验条件下 X65 管线钢的腐蚀失重

Table 3 Weight loss of water-line corrosion for X65 pipeline steel at different test conditions

预浸泡实验时间(天) Time for pre-immersion tests(d)	预浸泡实验失重 Weight loss for pre-immersion tests(g)	后期浸泡实验腐蚀失重 Weight loss for later-immersion test corrosion(g)		
		油相 30 d Immersed in oil for 30 d	油水界面 30 d Immersed in oil-water interface for 30 d	水相 30 d Immersed in water for 30 d
10	0.004 13	0.014 5(0.010 3)	0.019 1(0.015 0)	0.020 2(0.016 0)
20	0.014 5	0.027 8(0.013 3)	0.039 4(0.025 0)	0.046 5(0.032 0)
60	0.057 4	0.063 9(0.006 6)	0.076 8(0.019 4)	0.095 4(0.038 0)
100	0.114	—	—	—
150	0.186	—	—	—

注:括号中数值为后期浸泡腐蚀失重减去预浸泡实验腐蚀失重的数值

Note: The values in brackets are the values of later-immersion corrosion weight loss minus the pre-immersion test corrosion weight loss

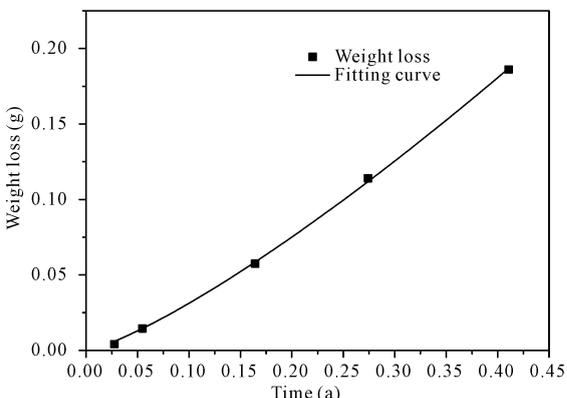


图 6 X65 管线钢腐蚀失重随浸泡时间的变化曲线

Fig. 6 Weight loss curve of water-line corrosion of X65 pipeline steel with immersion time

蚀失重随着时间的延长,失重速率逐渐增大,但增幅降低,符合 $C = At^n$ 的幂函数规律,其中 C 为腐蚀失重, A 为腐蚀常数反映初始腐蚀速率(单位: g), t 为腐蚀时间(单位: 年), n 为反映腐蚀产物致密性的常数,通过曲线拟合得出 A 值为 0.576 g, n 值为 1.27,表明腐蚀初期腐蚀速率较慢,腐蚀产物较为疏松,对腐蚀的抑制作用较小^[11-12]。

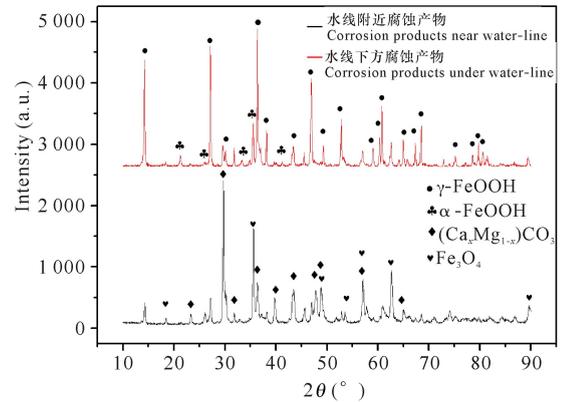


图 5 X65 管线钢水线腐蚀的腐蚀产物 XRD 谱图

Fig. 5 XRD diffraction patterns of different corrosion products for water-line corrosion of X65 pipeline steel

从表 3 中可以看出,改变腐蚀环境后腐蚀失重变化情况存在明显差别,试样浸泡到水相中后由于腐蚀介质接触面积增大,腐蚀失重增加最大,且随着初期浸泡时间的加长,腐蚀失重差值逐渐变大。浸泡在油水界面中的腐蚀失重增加较小,由于界面的变化,水线腐蚀在油水界面重新形成,降低腐蚀速率,考虑初期浸泡时间不同的影响,考虑时间后的平均失重差值逐渐减小。腐蚀试样浸泡在油相中后,由于腐蚀介质的隔绝,只有试样表面原先吸附的少量水中的腐蚀介质会对试样造成腐蚀,且随着时间的延长,吸附水受重力作用逐渐沉降脱离试样,因此腐蚀受到抑制,试样的腐蚀失重增加最小。预浸泡

时间 10 d 的试样受随机因素的影响腐蚀抑制作用不明显;预浸泡 60 d 的试样浸泡到油相中 30 d 后,其腐蚀失重增加值仅为 0.006 6 g,腐蚀基本受到抑制,因此对于投产前形成的腐蚀,如果管道投产后油品可以覆盖其表面,可以不考虑腐蚀的危害。

3 结论

本研究以 X65 管线钢为研究材料,采用储罐积水为腐蚀介质,通过不同条件下的腐蚀失重实验,模拟研究管道投产前形成的水线腐蚀在管道投产后的腐蚀发展趋势,得出如下结论:

(1) X65 管线钢在 150 d 内的水线腐蚀实验条件下,腐蚀微观形貌为数十微米量级的连续的点蚀,宏观上为均匀腐蚀;腐蚀产物以保护性差的 γ -FeOOH 为主,同时含有少量的 α -FeOOH 和 Fe_3O_4 ,水线附近的腐蚀产物中含有大量的 CaCO_3 和 MgCO_3 。

(2) 随着浸泡时间的增加, X65 管线钢水线腐蚀速率增速降低,符合幂函数规律,腐蚀产物对腐蚀有一定的抑制作用。

(3) 腐蚀浸泡环境由水气界面更换为原油后, X65 管线钢的腐蚀速率明显降低,对于投产前导致的管道腐蚀,如果管道投产后油品可以覆盖其表面,腐蚀基本不发展。

参考文献:

[1] 刘猛,张克,姜有文,等. 马惠线储罐沉积水中常用管线钢的腐蚀性对比[J]. 广西科学院学报, 2016, 32(3): 174-179.
LIU M, ZHANG K, JIANG Y W, et al. Corrosion behavior of commonly used pipeline steels in storage tank water of Mahui pipeline[J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences, 2016, 32(3): 174-179.

[2] LIU Z Y, LIAO W J, WU W, et al. Failure analysis of leakage caused by perforation in an L415 steel gas pipeline[J]. Case Studies in Engineering Failure Analysis, 2017, 9: 63-70. <https://doi.org/10.1016/j.csefa.2017.07.003>.

[3] DARWIN A B, ANNADORAI K, HEIDERSBACH K L. Prevention of corrosion in carbon steel pipelines containing hydrotest water—An overview[J]. Corrosion, 2010, 87(2): 155-156.

[4] 宫川宝. 天然气长输管道 L320 钢管腐蚀失效分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(3): 271-274.
GONG C B. Analysis of corrosion-induced invalidation of L320 steel pipe in long distance transmission of natural gas pipeline[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2017, 29(3): 271-274.

[5] 郭臣,杨永和,徐震,等. 油气管道管体修复技术规范: Q/SY 1592—2013[S]. 北京:石油工业出版社, 2013.
GUO C, YANG Y H, XU Z, et al. Repair technical specification for oil & gas pipeline: Q/SY 1592—2013 [S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2013.

[6] JEFFREY R, MELCHERS R E. Corrosion of vertical mild steel strips in seawater[J]. Corrosion Science, 2009, 51(10): 2291-2297.

[7] EVANS U R. 金属的腐蚀与氧化[M]. 华宝定,译. 北京:机械工业出版社, 1976.
EVANS U R. The corrosion and oxidation of metals [M]. HUA B D, trans. Beijing: China Machine Press, 1976.

[8] TAN Y J, BAILEY S, KINSELLA B. Mapping non-uniform corrosion using the wire beam electrode method. III. Water-line corrosion[J]. Corrosion Science, 2001, 43(10): 1931-1937.

[9] 陈亚林,张伟,王伟,等. WBE 技术研究水线区 Q235 碳钢腐蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(5): 451-458.
CHEN Y L, ZHANG W, WANG W, et al. Evaluation of water-line area corrosion for Q235 steel by WBE technique[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2014, 34(5): 451-458.

[10] DE LA FUENTE D, ALCÁNTARA J, CHICOI B, et al. Characterisation of rust surfaces formed on mild steel exposed to marine atmospheres using XRD and SEM/Micro-Raman techniques [J]. Corrosion Science, 2016, 110: 253-264.

[11] MORCILLO M, CHICO B, DÍAZ I, et al. Atmospheric corrosion data of weathering steels. A review[J]. Corrosion Science, 2013, 77(12): 6-24.

[12] ZHANG Q C, WU J S, WANG J J, et al. Corrosion behavior of weathering steel in marine atmosphere [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 77(2): 603-608.

(责任编辑:米慧芝)