

X70 钢的滨海盐渍土-海水宏电池腐蚀

郝宏娜¹, 李自力¹, 王太源¹, 杜松林¹, 王帅华²

(1. 中国石油大学(华东) 油气储运工程系, 青岛 266555; 2. 中国石油海洋工程有限公司海工事业部, 青岛 266555)

摘要: 利用电化学阻抗测试技术等, 研究了 X70 钢在滨海盐渍土与海水构成的宏电池中的腐蚀行为。结果表明, 构成宏电池之后, 海水侧 X70 钢一直作为宏电池的阳极处于被腐蚀状态, 其腐蚀速率为自然腐蚀速率的 25.3 倍, 腐蚀过程主要受阴极反应控制; 由于腐蚀产物膜和氯离子的双重作用使宏电池腐蚀速率先有一定程度的降低, 然后迅速升高, 再有所降低并趋于稳定。试验还发现土壤-海水构成的宏电池的电动势并没有表现出像常规土壤宏电池电动势那样的先升高后降低的趋势, 而是先有一定程度的降低, 然后迅速升高后趋于稳定, 该过程主要受极化电阻的影响。

关键词: 宏电池腐蚀; 海水; 盐渍土; X70 钢; 电化学阻抗谱

中图分类号: TG172.4 文献标识码: A 文章编号: 1005-748X(2012)04-0273-03

Macro-cell Corrosion of X70 Steel Between Salinized Soil and Seawater

HAO Hong-na¹, LI Zi-li¹, WANG Tai-yuan¹, DU Song-lin¹, WANG Shuai-hua²

(1. China University of Petroleum (East China), Qingdao 266555, China;

2. China Petroleum Offshore Engineering Co., Ltd., Qingdao 266555, China)

Abstract: The macro-cell corrosion of X70 steel between salinized soil and seawater was studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). It was found that the X70 steel in seawater was corroded as the anode, the corrosion rate was 25.3 times of the natural corrosion rate and the corrosion process was controlled by cathodic reaction. As a result of the effects of both corrosion product membrane and chlorine ion, the macro-cell corrosion rate reduced firstly, then increased quickly, and reduced slightly to a steady state at last. The results also showed that the electromotive force (EMF) of the macro-cell performed differently from the conventional macro-cell corrosion in soils. Because of the effect of polarization resistance, EMF first reduced slightly, then increased quickly and stabilized.

Key words: macro-cell corrosion; seawater; salinized soil; X70 steel; EIS

0 引言

宏电池腐蚀是金属发生腐蚀的一种常见形式, 当金属设施经过不同性质的腐蚀介质时, 金属的不同部位存在电位差, 若介质连续构成回路, 就会发生宏电池腐蚀^[1,2]。宏电池腐蚀常发生在金属构件的局部, 且腐蚀速率极快, 甚至可使金属腐蚀速率增加数十倍^[3]。目前对于宏电池的研究主要集中在土壤腐蚀中, 如盐浓差电池、氧浓差电池和 pH 值差电池等^[4-6], 而对于发生在沿海地区由海水和土壤构成宏电池研究的报道甚少。随着海上油气田的开采力度的不断加大, 跨越陆地与海洋平台的管道越来越

多, 这些管道部分位于陆地中, 部分位于海水中, 环境差异造成宏电池腐蚀。海水与土壤构成的宏电池是集氧浓差电池、盐浓差电池、含水差电池等各类宏电池于一体的复杂宏电池形式, 宏电池腐蚀可加速腐蚀速率, 造成管道短时间内腐蚀穿孔, 引发泄漏事故; 且在海洋环境中, 海底管道的维修成本和难度相对于陆地管道都成倍增加, 但是目前国内外对这种随着海上油气开采而产生的新形式的宏电池腐蚀机理和腐蚀规律的研究较少。

本工作通过模拟陆海管道可能出现的土壤-海水宏电池, 探讨了该宏电池的腐蚀过程和腐蚀控制因素。

1 试验

1.1 腐蚀介质

取青岛地区距海 500 m 处的土壤, 取土深度为

收稿日期: 2011-05-26

基金项目: 国家科技重大专项(2008ZX05017-04-01)

通讯作者: 郝宏娜, 博士研究生, sdwty2008@163.com

地下 1 m, 土壤含盐量为 1.28%, 因在深 1 m 的地表土层内, 易溶盐含量大于 0.3% 的土壤为盐渍土, 因而本试验所用土壤为滨海盐渍土。其理化性质见表 1。土样经自然干燥、除去碎石等杂质、研磨并通过 20# 筛子过筛, 在 105 °C 下烘 6 h 以上, 烘干土壤、杀死微生物, 再利用去离子水配置成原始土壤含水率。海水为青岛近海海水, 其理化性质见表 2。

表 1 试验土壤的物理化学性质

pH	碳酸氢根	氯离子	硫酸根	钙离子	镁离子	含盐量/%	电导率 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
	$\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$						
6.3	2.4	3	1.2	1.937	1.812	1.28	2.5

表 2 试验海水的物理化学性质

含盐量 %	氧含量 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	氧化还原电位/mV	电导率 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
32.79	7.46	8.33	-32.8	33309.5

1.2 试验材料

将 X70 钢加工成 25 mm×25 mm×2.5 mm 的试样, 试样表面经过研磨加工。试样背面焊接上铜导线, 非工作面用环氧树脂涂封, 留有直径为 10 mm 的圆形工作面。工作表面用酒精及丙酮去油, 酒精火焰上灭菌后放入试验装置。

1.3 宏电池腐蚀试验装置及测试方法

1.3.1 试验装置

海水-土壤宏电池的腐蚀试验装置采用三电极体系, 示意图见图 1。两个工作电极分别放在不同的试验槽中, 用盐桥链接。工作电极和辅助电极均为 X70 钢, 参比电极为饱和甘汞电极。

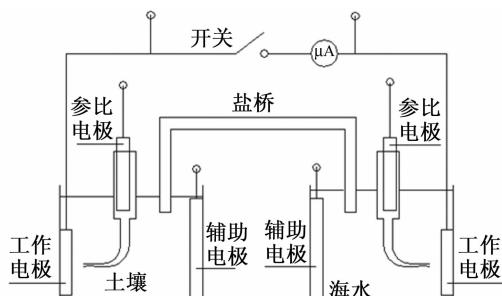


图 1 土壤-海水宏电池装置示意图

1.3.2 测试方法

闭合开关构成宏电池, 每隔 24 h 读取一次微安表的电流值, 然后断开开关迅速测量土壤和海水中的两个工作电极的开路电位、联通电位和交流阻抗谱, 试验周期为 30 天。开路电位、联通电位和交流阻抗谱均利用 PARSTAT2273 电化学工作站进行

测试。测量阻抗谱时激励信号为 10 mV 的正弦波, 测试频率为 100 kHz~10 mHz, 在开路电位下进行测试, 利用 Zsimpwin 软件进行数据分析, 拟合得到相关的电化学参数。

2 结果与讨论

2.1 宏电池电位和电流的变化

X70 钢的土壤-海水宏电池阴、阳极的开路电位及偶合电位随时间的变化关系如图 2 所示。可以发现在整个试验期间, 海水中电极的电位较土壤中电极电位负, 一直作为宏电池的阳极, 这是因为海水中盐含量及其离子化程度高造成的。两个电极连接形成宏电池之后, 阴、阳极的开路电位和偶合电位均发生正向偏移, 在试验开始的两天, 阴、阳极的开路电位及二者联通偶合电位变化均不大。试验第 4 天时, 阴、阳极的开路电位均发生较大的正移, 阳极正移约 150 mV 左右, 阴极正移约 350 mV, 随着时间的增加阴、阳极各自的开路电位增长趋势趋于缓慢。宏电池联通电位接近阳极开路电位值, 且变化趋势与阳极的开路电位变化趋势类似, 说明该宏电池体系的腐蚀主要受阴极反应控制。

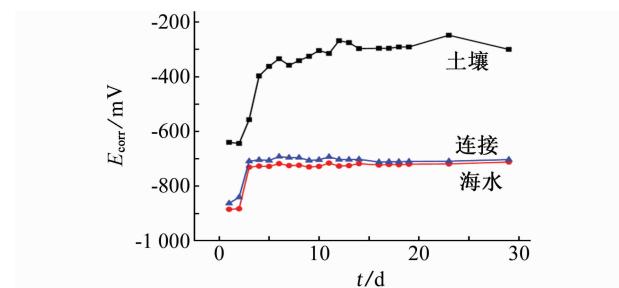


图 2 X70 钢在宏电池中的腐蚀电位随时间的变化曲线

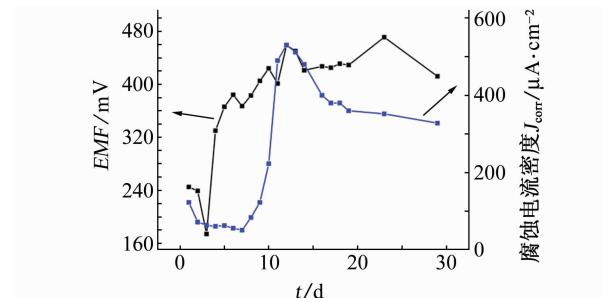


图 3 宏电池腐蚀电流密度和电动势随时间的变化曲线

当海水和土壤中的两个工作电极短接形成宏电池之后, 在 X70 钢试样间形成宏电池电流, 宏电池电流密度随时间的变化关系见图 3。两个 X70 钢电极偶合初期, 宏电池腐蚀电流密度较大, 腐蚀速率较快, 电流密度随着时间的增加先减小后增大, 在第

7 天时达到最小值($84 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), 第 12 天时达到最大值($530 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), 之后电流密度又开始减小, 最终趋于稳定值 $315 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。最大与最小腐蚀电流密度相差近 6.3 倍, 这是由于腐蚀初期, 海水中的氧含量和盐含量均较高, 形成的腐蚀产物膜较为致密, 阻碍了离子的扩散和氧的扩散, 且宏电池的电动势变化不明显, 使电流密度有一定的下降。但随着海水中 Cl^- 慢慢透过腐蚀产物层在 X70 钢表面积聚, 造成海水中 X70 钢表面的阳极反应加剧, 同时破坏之前形成的较为稳定的产物层, 使腐蚀电流密度急剧升高。之后随着时间的推迟, 电极表面积累的腐蚀产物不断增加, 使得离子的通过能力减弱, 腐蚀电流密度开始有所下降。

宏电池的电动势随时间的变化关系见图 3, 土壤-海水构成的宏电池的电动势并没有表现出像常规土壤宏电池电动势那样的先升高后降低的趋势^[4-6], 而是先有一定程度的降低, 然后迅速升高后趋于稳定, 对比宏电池电动势和电流密度曲线, 二者的变化只在前两天时有着近似的变化趋势。在该试验回路中, 宏电池电流的表达式如下:

$$I_g = \text{EMF}/(R_a + R_c + R + R_1) \quad (1)$$

式中, EMF 为宏电池电动势; R_a 为阳极极化电阻; R_c 为阴极极化电阻; R 为介质回路电阻; R_1 为导线电阻。

在介质回路电阻和导线电阻不变的情况下, 从上述宏电池电流的表达式可以发现, 宏电池电流 I_g 大小决定于 EMF 及 R_a 和 R_c 的大小。故该宏电池电流密度的变化主要取决于极化电阻的大小。

2.2 宏电池腐蚀的腐蚀速度

为表征 X70 钢在土壤中宏电池的作用强度, 定义宏电池腐蚀强度系数^[5]:

$$\gamma = v_a^A/v_k^A \quad (2)$$

式中: v_a^A 为形成宏电池后阳极的腐蚀速率; v_k^A 为与宏电池阳极相同材料处于相同介质中的自然腐蚀速率。

在试验进行的第 15 天时, 利用线性极化测试了 X70 钢在土壤和海水自然埋藏状态下腐蚀速率, 对试验数据进行线性拟合得到二者的腐蚀速率分别为 $6.84 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $16.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 宏电池状态下 X70 钢在土壤和海水中的腐蚀速率分别为 $4.86 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $407.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, X70 钢在海水中的腐蚀速率明显大于在在土壤中的腐蚀速率, 将两种介质中的 X70 钢短接组成宏电池之后, 由于宏电池的作用使海水

中电极的腐蚀速率急剧增加, 土壤中 X70 钢的腐蚀速率有所降低。宏电池阳极的腐蚀速率为自然埋藏腐蚀速率的 25.3 倍。

2.3 试验时间对宏电池腐蚀的影响

图 4 分别为海水中 X70 钢的自然埋藏腐蚀(a), 阴、阳极面积比为 1:1 的土壤-海水宏电池腐蚀(b)的电化学阻抗谱。由阻抗谱看出 X70 钢在自然腐蚀下产生的阻抗是宏电池下产生阻抗的 1.5~3 倍。两种腐蚀情况下都会在前几天出现一个最大阻抗值, 而后迅速减小, 然后随时间呈现出增长的趋势, 与电流密度的变化呈现反对应关系。

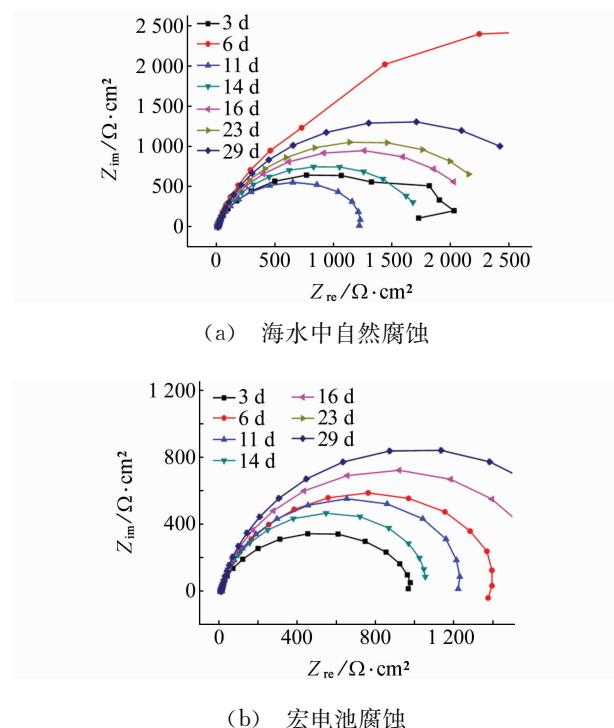


图 4 X70 钢在不同腐蚀时间下的电化学阻抗谱

图 5 是利用等效电路 $R(Q(R(QR)))$ 拟合阻抗谱得到的宏电池阳极极化电阻 R_p 随时间的变化曲线, 从图中可以看出极化电阻均出现了先增后降的变化, 这是因为氯离子破坏初期形成的腐蚀产物膜造成的, 最后又上升是由于腐蚀产物逐渐在电极表面堆积, 对腐蚀起到了阻滞的作用。

图 4(a)及其拟合结果可以看出, 随着试验时间的增加极化电阻由 $2000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增加到 $4958 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明 X70 钢在海水中的自然腐蚀速率整体上逐渐减小。由图 4(b)的拟合结果看出氯离子破坏初期腐蚀产物膜后使极化电阻减小到最小值 ($620 \Omega \cdot \text{cm}^2$), 最后逐渐增加到 $2353 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明

(下转第 327 页)

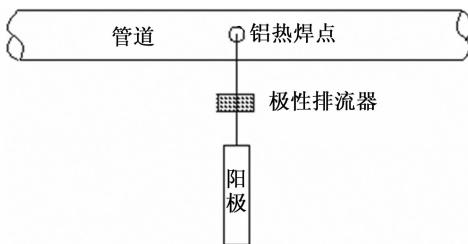


图 5 组合排流改造示意图

通过检测数据比较可发现,经过排流改造后,管道附近的土壤电位梯度显著降低,管地电位波动也大幅减小,管道受杂散电流影响程度大大降低。

表 1 排流前后检测结果

电位梯度/mV·m ⁻¹	管地电位/—V			波动值/mV	
	平行	垂直	最大值		
排流前	2.96	2.54	0.783	0.391	392
排流后	0.78	0.35	0.867	0.834	33

5 结束语

由于常见的杂散电流干扰源增多,严重危害到埋地管道的安全。可以综合利用目前已有的杂散电

(上接第 275 页)

该宏电池的腐蚀速率变化较大,但一直维持较高的腐蚀速率。

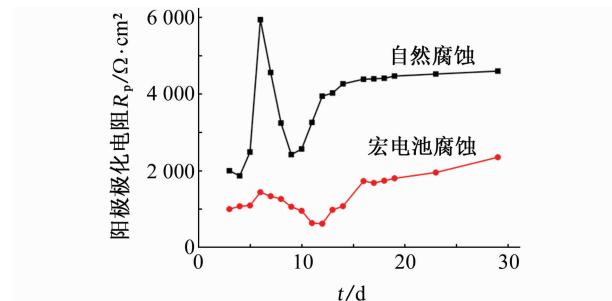


图 5 极化电阻随时间的变化曲线

3 结论

(1) 海水中的电极一直作为土壤-海水宏电池的阳极,处于腐蚀状态且腐蚀过程主要受阴极反应控制。海水自然腐蚀和宏电池腐蚀的腐蚀速率均较高,且海水中宏电池阳极的腐蚀速率为自然腐蚀速率的 25.3 倍,宏电池可加速海水中金属建筑物的腐蚀,因而对于跨越陆地海洋等有可能构成宏电池腐蚀的陆海管道,应加强对其海水部分的防腐蚀控制。

(2) 由于腐蚀产物膜和氯离子的交互作用,宏电池电流密度随着试验时间的增加呈现出小幅降低

流存在及干扰源定位的检测判断方法,进行杂散电流下的防护与排流。工程实例说明了杂散电流的检测、判断方法和排流改造及效果检测等整个过程。

相关检测数据表明,当前应用较为广泛的接地排流、极性排流或两者组合的排流对削弱管道的杂散电流影响效果显著,但是还无法达到完全消除的程度。理论上分析直流排流法效果最好,但是因涉及的部门较多,目前也只能应用在特定的条件下。

参考文献:

- [1] 胡士信. 阴极保护工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 255—256.
- [2] BS EN 50162—2004. Protection against corrosion by stray current from direct current systems[S].
- [3] BS EN 12954—2001. Cathodic protection of buried or immersed metallic structures[S].
- [4] SY/T 0032—2000. 埋地钢质管道交流排流保护技术标准[S].
- [5] SY/T 0017—2006. 埋地钢质管道直流排流保护技术标准[S].
- [6] GB/T19285—2003. 埋地钢质管道腐蚀防护工程[S].

之后,迅速大幅上升然后再降低并趋于稳定值,最大值与最小值相差近 6.3 倍。盐渍土-海水宏电池的腐蚀速率与电动势的关系不大,主要取决于极化电阻的数值,极化电阻的变化规律与腐蚀电流密度的变化呈现出一定的反对应关系。本工作仅针对阴阳面积比为 1:1 的电极进行了试验,深入探讨盐渍土-海水宏电池的腐蚀规律还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 孙秋霞. 材料腐蚀与防护[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [2] 张淑泉, 银耀德, 李洪锡, 等. 同种金属在异种土壤中的腐蚀行为研究[J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(4): 160—162.
- [3] Elsenrb. Macrocell corrosion of steel in concrete-implication for corrosion monitoring[J]. Cement and Concrete Composites, 2002, 24(1): 65—72.
- [4] 孙成, 李洪锡. 碳钢-土壤盐浓差宏电池腐蚀研究[J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(10): 438—440.
- [5] 谢建辉, 何积铨, 吴荫顺. A3 钢的氧浓差宏电池腐蚀作用的研究[J]. 北京科技大学学报, 1994, 16: 59—62.
- [6] 伍远辉, 刘天模, 罗宿星, 等. 土壤中宏电池对 X70 钢腐蚀作用的研究[J]. 山东大学学报(理学版), 2009, 44(1): 24—27.