

剥离涂层下的埋地管线钢腐蚀研究进展与展望

赵博, 杜翠薇, 李晓刚, 刘智勇, 陈旭, 李月强

北京科技大学腐蚀与防护中心; 腐蚀与防护教育部重点实验室, 北京 100083

摘要 管线钢作为石油、天然气集输和煤炭、建材浆体输送的长输管, 在现代长输工业中具有不可替代的地位。现代管线钢多采用涂层作为外防腐措施, 在埋地安装和使用过程不可避免地因外力作用破损形成剥离区, 由于电解质渗入和长期的化学和电化学反应, 形成剥离涂层下特有的腐蚀体系, 可加速折损管线钢的服役寿命, 给生产生活带来极大的潜在危险。因此, 剥离涂层下的管线钢腐蚀, 是国内外腐蚀领域学者研究的最重点和最前沿课题之一。本文结合近年国内外的研究成果, 对剥离体系的研究方法、经典理论、影响因素和研究进展进行总结综述。同时针对既有不足, 对未来的研究工作进行展望。

关键词 管线钢; 剥离涂层; 土壤腐蚀

中图分类号 TG172.4

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.08.011

Research Progress and Prospect in the Corrosion of Buried Pipeline Steel with Disbonded Coating

ZHAO Bo, DU Cuiwei, LI Xiaogang, LIU Zhiyong, CHEN Xu, LI Yueqiang

Key Laboratory of Ministry of Education of Corrosion and Protection; Corrosion and Protection Centre, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Abstract Pipeline steel holds an irreplaceable position in the modern long distance industry, it is most commonly used in the transportation involving petroleum, gas, coal, and building materials slurry. Most of modern pipeline steel is taken coating as the outer anti-corrosion measures, inevitable resulting in disbonded areas due to external force during the process of buried installation and use. With the electrolyte infiltration and long-term chemical and electrochemical evolution, it forms a special corrosion system in the disbonded area, which could shorten the service life of the pipeline steel quickly, and causing a great potential hazard to industrial production and people's daily life. Therefore, the corrosion of pipeline steel with the disbonded coating has the highest priority and becomes a cutting-edge research topic of the scholars in the corrosion filed at home and aboard. A summary on disbonded system with domestic and foreign research is made from the aspects of research model, classical theory, impact factors, and research progress in recent years. Based on the insufficient result of existing research, the prospect for the future work is investigated.

Keywords pipeline steel; disbonded coating; soil corrosion

0 引言

管线钢(pipeline steel)是指用于输送石油、天然气等的大口径焊接钢管, 一般采用中厚板制成厚壁直缝焊管或板卷制成直缝电阻焊管或埋弧螺旋焊管, 是一种长效、安全、经济性

较好的长距离输送工具。现代管线钢属于低碳或超低碳微合金化钢, 具有高强度、高韧性、抗脆断、低包申格效应、低焊接碳素量和良好焊接性能, 其生产工艺几乎凝聚了冶金领域 20 多年来的所有新成就, 是高技术含量和高附加值的产品。目

收稿日期: 2012-07-23; 修回日期: 2012-12-10

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51131001); 国家科技基础条件平台建设项目(2005DKA10400)

作者简介: 赵博, 博士研究生, 研究方向为腐蚀与防护, 电子信箱: zhaobo19840626@gmail.com; 杜翠薇(通信作者), 教授, 研究方向为腐蚀与防护, 电子信箱: ducuiwei@yahoo.com.cn

前,全世界石油、天然气管道的总长度已经超过 $2.30 \times 10^6 \text{ km}$, 并且以每年 $2 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4 \text{ km}$ 的速度增加^[12]。近年来国内管线工程建设也取得了突飞猛进的发展,如“西气东输”工程全长 4000 km 以上,投资 1100 多亿元,是继三峡工程后又一项重大的基础工程,同时也是全球铺设距离最长、技术最高的管线工程^[3]。目前管线钢铺装方法多采用埋地方式,其在安装和使用过程中不可避免地受到机械力、应力损伤,可导致其外防腐涂层形成针孔、起泡、翘起等缺陷,在破损涂层和基体之间形成剥离区^[4-6]。使用过程中土壤溶液中的电解质可渗入剥离区,经长期物理作用与化学/电化学反应可形成与本体土壤溶液性质截然不同的滞留液。有研究表明,此类滞留液腐蚀性更强,并能促进点蚀和应力腐蚀等局部腐蚀的萌生与发展^[7,8],其作用机理复杂,研究手段受限较大,是目前材料腐蚀领域最前沿课题之一^[9-13]。埋地管线钢的外防腐涂层剥离一方面可严重降低管线钢使用寿命,造成重大经济损失^[14-17],另一方面可增大突然失效发生事故的几率,严重威胁人身和生产安全^[18,19]。因此,加强剥离涂层下埋地管线钢的腐蚀研究,对管线钢在土壤环境中的安全运行和长期服役具有重要的意义。

1 剥离体系腐蚀机理

1.1 埋地管线钢的外防腐涂层体系

美国腐蚀工程师协会 (NACE) 对长输管线的外防腐涂层体系定义如下^[20]。

外防腐涂层的功能是将埋地或水下管道的外表面与环境隔离,控制腐蚀,减少所需的阴极保护电流,改善电流分布。根据埋地管线施工和运行的特殊性,要求外防腐涂层应具备如下主要性能^[20]:(1) 有效的电绝缘性;(2) 有效的防潮性;(3) 管道外防腐涂层涂敷的方法不会对管道性能产生不利影响;(4) 涂敷于管道上的涂层缺陷最少;(5) 与管道表面有良好的附着力;(6) 具有阻止缺陷随时间发展的能力;(7) 具有抵抗搬运、贮存和安装时损伤的能力;(8) 具有有效地保持电阻率随时间恒定不变的能力;(9) 抗剥离性能;(10) 抗化学破坏性能;(11) 容易修复;(12) 物理性能的保持能力;(13) 对环境无毒;(14) 具有防止地面贮存和长距离运输时的性能变化和降解的能力。

外防腐涂层在长输管道中的应用具有悠久的历史传统,并在近年来的科技进步和能源需求增长的趋势中得到快速发展。目前常用涂层主要有石油沥青、煤焦油瓷漆、熔结环氧和聚烯烃等。其中熔结环氧粉末 (FBE) 和三层聚乙烯 (三层 PE) 在各国现今的外防腐涂层中应用最为广泛^[21]。

1.2 研究方法

涂层剥离后与管线钢基体构成的剥离区为狭窄闭塞区,具有类似于缝隙的特征,大部分学者通过缝隙构形模拟剥离区开展相关研究^[22,23]。目前主要采用的缝隙构形有楔形和矩形 (图 1)。楔形的缝隙构形对剥离涂层的模拟真实度较高,能较好地控制缝隙腐蚀反应发生,但由于斜角造成的剥离缝隙内

部不同位置电解质容积差异,难以对内部基体的电化学反应和滞留液成分差异进行精确定义,因此近些年主要应用于浸泡和形貌观察,在相对较精密的电化学实验中应用较少。矩形缝隙可对剥离区的自腐蚀电位、离子浓度等影响因素进行精确定位分析,因此近年在实验研究中得到较广泛应用,但其剥离区缝隙厚度难以精确控制,导流液体填充剥离区较为困难,对模型制备提出了更高的要求。

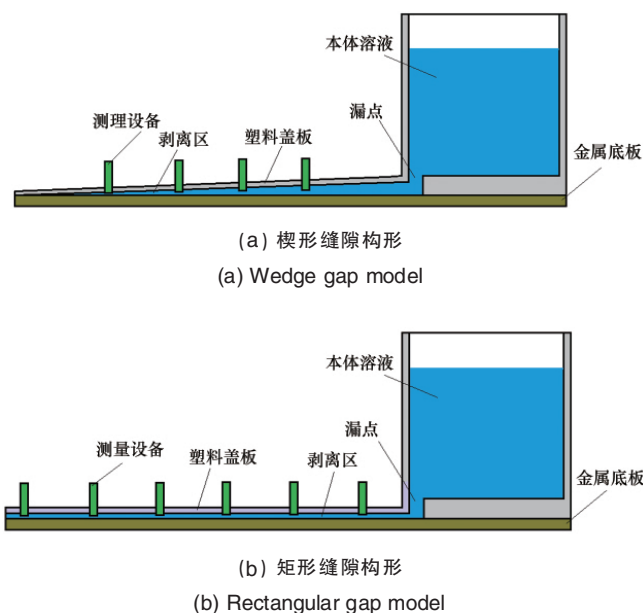


图 1 剥离体系的研究构形

Fig. 1 Research model of disbonded system

近年,得益于计算机技术的快速发展,结合既有实验结果,对剥离区闭塞的化学、电学状态的变化规律和影响因素进行数学模拟,进而预测其腐蚀进展,得到了一定的应用^[24-29]。Sharland 等^[30]在 1987 年开展此方面研究,但结果并不十分理想。Kennell 等^[31]通过一种数学模型描述了腐蚀电流在缝隙内的动态分布,其对缝隙内的电位、pH 值等变化的预测取得了与实验较为一致的结果。但总体来说,至今为止能够准确模拟埋地管线钢金属基体-涂层剥离区失效过程的数学模型寥寥无几。

1.3 经典理论

剥离体系的金属基体腐蚀,一般是环境土壤电解质溶液中发生的电化学反应形成腐蚀电池。因此,剥离体系的腐蚀一般都是电化学腐蚀。通常认为其阳极反应为:



其阴极反应视环境土壤电解质溶液 pH 值不同,可能发生以下两种反应。

中性或碱性电解质中可能发生

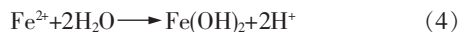


酸性电解质中可能发生



目前已有的实验大量证明了在剥离体系存在着滞留液溶液酸化^[32,33]、Cl⁻浓度升高^[34,35]、溶氧量降低^[36,37]和自腐蚀电位降低^[38,39]现象,但学界对这些现象成因一直存在争议,并结合缝隙腐蚀的研究对剥离区的腐蚀体系提出了一些经典理论。

Fontana 等^[40]提出了闭塞腐蚀电池自催化理论。该理论认为腐蚀初期,缝隙内外均进行同一的阳极金属溶解和氧的去极化反应。由于缝隙内部的相对闭塞状态,外部的游离态氧很难传输到缝内。当缝隙内部的氧耗尽后氧化还原反应终止。此时由于缝隙内外的氧浓度差异,形成缝口富氧为阴极,缝内缺氧为阳极的氧浓差电池。此时缝内只发生金属溶解的阳极反应。随着阳离子浓度持续升高,为保持溶液中的电中性,Cl⁻大量由缝外迁入缝内,促进缝内腐蚀的发生。期间,由于Fe²⁺发生水解反应,如化学方程式(4)所示,导致H⁺浓度上升,进一步促进缝内Fe²⁺的溶解。



Pickering 等^[41]创建的IR 电位降(IR drop)理论,进一步强调了闭塞区电位的重要性。该理论认为缝隙外部属于钝化区,金属基体的开路电位随着距缝口距离的增加变负,只有当电位IR 降到一定临界值IR* 时,缝内才由钝化转变为活化,形成稳定且不可逆的局部腐蚀区。此理论也可以解释剥离体系的腐蚀通常最先发生在剥离区底部的原因。Al-Zahrani 等^[42]通过在0.2mol/L Na₂SO₄ 和0.025mol/L K₂CrO₄ 的高pH 值(pH=9)混合溶液体系中的实验支持了此观点,并认为溶解H₂ 可能也对腐蚀产生一定影响。

此外,文献[43]和[44]发现缝内可能有氢气析出,并提出临界缝隙溶液的概念;也有的研究工作从热力学角度用零电荷电位E_{pzc} 解释缝隙腐蚀^[45]。

2 剥离体系腐蚀的影响因素

排除材料因素,管线钢在剥离涂层下腐蚀的影响因素主要包括缝隙构形和环境因素两大类。其中缝隙构形是指剥离区的缝隙厚度、深度等几何尺寸因素;环境因素指剥离体系外部的影响因素总和,主要包括电解质离子、环境温度、环境pH 值、溶解氧和环境CO₂ 等。

2.1 缝隙构形

各国学者在缝隙腐蚀发生临界宽度方面尚未达成共识。刘幼平等^[46]通过1Cr13 不锈钢在0.5mol/L NaCl 溶液中缝隙腐蚀研究,证实了宽度对缝内腐蚀深度和总腐蚀率的影响具有较大的影响。实验结果表明,在该体系下当缝隙开口宽度约为0.10~0.12mm 时,腐蚀深度最大;缝口很窄时,腐蚀深度有所降低,但腐蚀总量增大;缝口宽度在0.25mm 以上时,该体系将不产生缝隙腐蚀。Vuillemin 等^[47]通过研究缝隙内的气体/固体沉淀物形成模型,发现析氢反应的可能性随闭塞区的长度和缝隙开口宽度比L/W 增加而变大,电位则随之降低。研究表明^[48,49],缝内外金属在腐蚀介质中可构成氧浓差的腐蚀电池,缝内缺氧为阳极,缝外富氧为阴极,缝内外面积的比值将

极大决定缝内金属的阳极溶解反应速率。

2.2 电解质离子

一般认为,卤素离子的增加能诱发和加剧剥离区的基体腐蚀^[50],并在剥离区形成区域化的聚集。其中,剥离区底部的离子聚集程度最高,有研究表明,Cl⁻在剥离区底部的浓度可达本体溶液的数倍^[51,52]。近年来有研究认为部分阴离子如SO₄²⁻、NO₃⁻及HCO₃⁻等可能对缝内卤素离子分布产生一定影响,同时对基体腐蚀具有一定的缓蚀作用^[53-55]。但由于剥离区的闭塞性,相关研究开展较为困难,其作用机理和缓蚀效果较为复杂,因此尚未形成统一认识。张新等^[56]通过改变库勒模拟溶液中的HCO₃⁻浓度,验证其浓度对剥离区缝隙中的Cl⁻浓度影响。实验结果表明,随着HCO₃⁻离子浓度增高,Cl⁻聚集程度降低,滞留液pH 值也随之降低,并推测其结果可能与HCO₃⁻中和Fe²⁺水解产生的H⁺有关。宋晓芳等^[57]验证了PO₄³⁻和NO₂⁻对Q235 钢在碱性溶液中缝隙腐蚀的缓蚀作用,发现PO₄³⁻的缓蚀效果好于NO₂⁻,并认为是两种离子的保护方式不同所致。阳离子对剥离体系腐蚀影响的研究更为少见。Song 等^[58]通过数值模型计算,认为Na⁺在剥离区也会产生聚集,且聚集速度与滞留液pH 值的下降速度相当。笔者所在的研究小组发现部分阳离子如Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺等在剥离体系下随化学反应发生时间和剥离深度均可呈规律性变化,且变化规律与溶液pH 值、阴离子浓度和种类均具有一定联系,因此可以认为阳离子对剥离体系的腐蚀具有一定的影响,其作用机理还需进一步研究。

2.3 环境温度

温度对剥离体系腐蚀的影响较为复杂,其情况取决于阴极反应和阳极反应的综合结果^[59,60]:一方面,温度的升高使传输过程及反应动力学加速,从而增大阳极反应速度;另一方面,水溶液中的溶解氧随温度升高浓度下降,降低了缝隙内外的氧浓度差,弱化了氧浓差电池的电位差异,进而抑制了剥离区的腐蚀。此外,温度还可能对水解平衡,表面膜成分、结构和性能产生影响,从而影响剥离区腐蚀。

2.4 溶氧量和环境pH 值

溶解氧和环境pH 值都是影响剥离体系腐蚀的关键因素之一。梁平等^[61]通过考查溶解氧、温度和环境pH 值对鹰潭土壤模拟溶液中的X70 钢在剥离涂层下的腐蚀速率影响,认为这3 个因素影响大小的排序为溶解氧>温度>环境pH 值。溶解氧和环境pH 值对剥离区腐蚀的影响是一对相互影响的因素。一般为:在酸性土壤中,阴极过程主要是由于H⁺造成的析氢反应,电极反应速率与氧关系不大;但是在中性/碱性溶液中,阴极反应主要是氧的去极化作用,其浓度增加会造成阴极反应的加速。

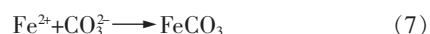
需要注意的是埋地管线钢的使用环境一般为地下体系,外部与剥离区的氧浓差相对较小,且随雨水、土壤呼吸等因素往往造成外部环境非稳定的周期性变化,有别于一般缝隙腐蚀情形,这点在既有研究中较少体现。

2.5 环境 CO₂

土壤环境中常富含有机质,其腐烂产生的 CO₂ 可通过环境与剥离区的压差渗透进入,并与水结合形成弱酸碳酸。有研究表明,碳酸的主导还原反应为式(5)和式(6)的新还原反应,而不是传统的 H⁺两步电离,所以同等浓度条件下碳酸的腐蚀性可高于盐酸^[62]。因此,对埋地管线钢而言,环境 CO₂ 的影响是不可忽略的因素。



陈旭等^[63]认为碳钢在 CO₂ 体系的腐蚀过程中,当亚铁离子和碳酸根离子超过溶解度极限,将形成固体 FeCO₃ 沉淀膜覆盖在钢基体表面,其反应如式(7)所示



因此,钢在 CO₂ 体系中腐蚀的复杂性来源于阳极溶解伴随的阴极反应如式(5)、式(6)和成膜反应式(7)之间的竞争。同时,FeCO₃ 的膜层会导致阴极保护电流无法到达剥离区的金属基体表面,增加局部腐蚀发生的可能性。

2.6 阴极保护

目前,各国长输工程多采用阴极保护的辅助方法联合涂层防止埋地钢制管线的外腐蚀。其中,涂层是主要的防腐手段,它在基体和腐蚀性介质之间建立一个绝缘隔离层,避免腐蚀介质和钢管接触,从根本上防止钢管的电化学腐蚀。阴极保护作为涂层防腐的补充手段,为涂层缺陷处的钢管外表面提供电化学防护。

阴极保护的效果一般与缝隙尺寸和腐蚀介质的电阻率有关。缝隙内介质电阻率越高,缝隙厚深比越小,保护电流越难以深入缝隙。此时,缝隙内只有缝口附近的金属能够得到充分的电化学保护,缝隙深处的金属表面则不能或仅能部分得到电化学保护。此时阴极保护可通过降低缝隙内溶解氧含量、提高缝隙内介质的 pH 值和降低缝内介质的电阻率来减缓缝隙深处金属的腐蚀。李正奉等^[64]采用多段碳钢电极测量了 NaCl 溶液中阴极保护下矩形缝隙内的电流分布,结果表明:虽然保护电流主要集中在缝口附近,但是随着极化时间的延长,保护电流逐渐深入缝隙,电流分布趋于均匀。

3 展望

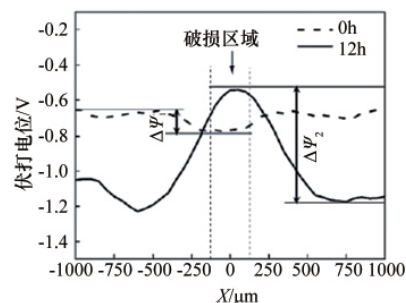
管线钢的剥离体系是典型的封闭体系下的薄液腐蚀,受土壤成分、季节变化和阴极保护等多方面作用的影响,异常复杂。但既有的研究通常无法深入薄液体系,对研究对象进行大量简化,难以揭示管线钢腐蚀本质过程,阻碍了认知的发展。同时,中国学者的研究体系大多照搬国外既有体系,忽略了中国土壤环境的特征,难以对中国本土的埋地管线钢工程应用做出有效指导。这些是目前剥离体系腐蚀研究的待解决问题,也是该领域未来的主要研究方向。

3.1 结合先进电化学方法

近年来,电化学测量技术的发展取得了长足的进步,丰

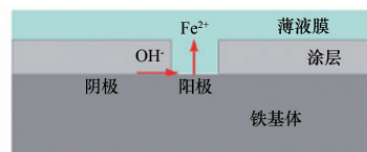
富了剥离体系腐蚀的研究手段。尤其以能测量基体表面不同位置统计信息的微区电化学得到了最广泛的应用^[65-67]。

肖葵等^[68]采用扫描 Kelvin 探针(SKP)对中性盐雾条件下破损涂层的碳钢腐蚀行为进行了研究,证实了环氧/碳钢涂层的缺陷为腐蚀介质提供了向碳钢基体传输的通道。实验结果显示,初始条件下破损处碳钢基体的电位比起临近的膜下碳钢基体更负,成为阳极溶解区。腐蚀行为进行一定时间后,未溶腐蚀产物覆盖住破损处的裸露基体,阴阳极位置发生转换(图2),破损处向正的电位变化成为阴极,从而促使附近的膜下碳钢基体电位变负而成为新的阳极区。同时,不断形成的新阴极和新阳极的电位差成为膜下腐蚀继续发展的驱动力,腐蚀介质和腐蚀产物在界面处大量聚集,破坏了环氧和碳钢基体的结合力,导致鼓泡和剥离现象的出现。



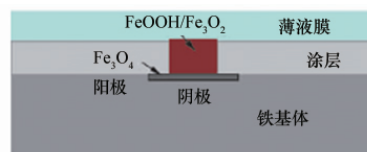
(a) 漏点处的伏打电位变化

(a) Volta potential changes near defect point



(b) 初始腐蚀原电池

(b) Initial corrosion primary battery



(c) 腐蚀产物覆盖后的腐蚀电池

(c) Corrosion battery after defects plugged by corrosion products

图2 破损涂层下的腐蚀机理

Fig. 2 Corrosion mechanism for the defects with organic coatings

Fu 等^[69]以 X65 管线钢和熔结环氧涂层制备剥离模型,采用 SKP 技术对浸泡时间、氧浓度差异和干-湿循环等剥离体系影响因素进行研究(图3)。结果表明,在非除氧情况下,非剥离区域和剥离区的 Kelvin 电位均随时间增长而负移。剥离区的 Kelvin 电位下降更快,说明涂层剥离导致基体与环境电

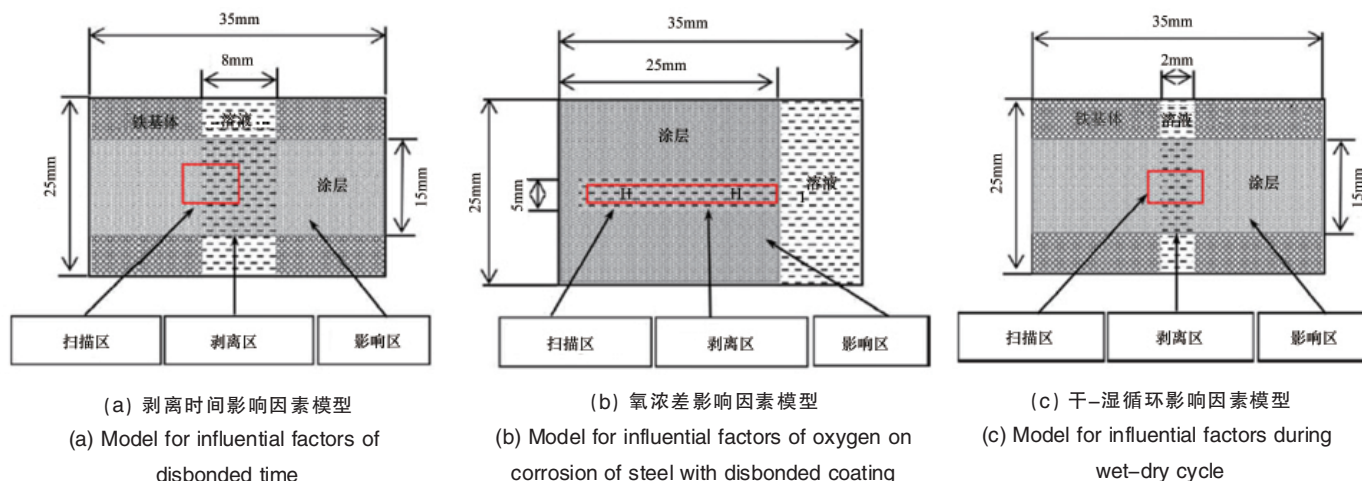


图3 3种剥离体系影响因素模型示意图

Fig. 3 Models for the influential factors of three disbonded system

解质发生反应,是 Kelvin 电位下降的主要因素。对在持续通氮除氧的情况下,剥离区的 Kelvin 电位与非剥离区变化趋势趋同,说明剥离区的电化学反应与氧分布具有最直接的关系。因此,可认为剥离区的缝隙厚度存在一个临界值,只有当缝隙厚度小于临界厚度时,可以抑制氧扩散,使剥离区的氧浓度足够低,以支持剥离区电化学反应的进行。

该研究小组进一步的实验支持了该理论^[7],其结果表明,当剥离缝隙厚度足够薄时,阴极反应存在阴极极限扩散电流,同时有利于剥离区的 Fe^{2+} 浓度达到饱和,生成 FeCO_3 沉淀可使极化曲线的阳极电流发生一定的类钝化效应,对基体具有一定的保护作用。

但目前微区电化学对剥离体系研究尚未形成体系,其受限之处在于两点:其一是微区电化学的理论体系本身尚在发展之中,远不如传统宏观电化学成熟;其二是目前的研究基本限于测量涂层外或漏点处的电子逸出功函数差和电位差。而限于剥离体系的封闭性,无法深入剥离涂层下的滞留液层进行测量。因此,微观电化学对剥离体系腐蚀的认知仍存在一定桎梏,有待进一步研究解决。

3.2 结合原位电化学测量方法

电化学方法是研究金属腐蚀问题的重要手段,传统电化学研究手段如动电位极化曲线(PP)、电化学交流阻抗谱(EIS)和电化学噪声(EN)等理论相对成熟,能对腐蚀过程提供更加综合全面的信息。但目前应用于剥离体系的电化学研究多局限于宏观本体溶液,忽略土壤薄液膜体系腐蚀的二维传质特性,无法准确表述其电化学反应本征过程^[71]。有研究表明,剥离体系的土壤薄液的特殊传质过程,可使原本的活化体系表现出钝化特征^[70,72],这有悖于目前开放体系获得的认知。

原位电化学测量方法可以深入剥离涂层下的土壤薄液体系,为研究带来更准确的电化学认知。但较薄的液层造成电极安置困难,实验结果重复性较差,因此目前的研究多局

限于单因素变化趋势测量,难以进一步通过电化学方法进行深入的综合研究。近年来,部分学者已经注意到此问题,并陆续开展一系列原位电化学测量研究。例如 $\text{Fu}^{[73]}$ 等采用将工作电极(WE)、参比电极(RE)、辅助电极(CE)平行集成放置的方法,测量了 X70 钢在不同滞留液层厚度的 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 电解质中的动电位极化行为。实验结果表明,钢基体的钝化能力随溶液层厚度变小而增强,促使点蚀电位的正移。同时,滞留液层下基体的钝化膜的厚度与溶液浓度关系不大。胡骞等^[73]应用电化学噪声和电化学阻抗技术研究 Q235 碳钢在 NaHCO_3 和 NaCl 溶液中的缝隙腐蚀行为,结果显示腐蚀过程可以通过电化学噪声和噪声电阻的变化划分为 3 个阶段:孕育期、快速转换期和稳定发展期。缝隙内外表面积比对缝隙腐蚀的孕育和发展有着十分重要的影响。但总体来说既有成果有限,相关研究仍然严重不足,特别是剥离区的电化学反应是一个随时间逐渐演变的过程,既有的研究方法尚不能做到对剥离体系的电化学信息在时间进程上的精确测量,这一点在今后的研究中需要各国学者重点关注。

3.3 结合非稳态体系

近年来,随着管线钢级别逐渐提高,微观组织愈加复杂,组织内部存在高密度的二次相粒子,明显增大腐蚀特别是局部腐蚀时应力腐蚀(SCC)裂纹萌生和扩展的敏感性。随着世界范围内对石油天然气的深度开采和对利润成本的更高追求,今后在管线钢中输送的经脱水、脱 H_2S 处理的“甜气”($P_{\text{H}_2\text{S}} < 300\text{Pa}$)的比例越来越小,更多是未经处理的“富气”($P_{\text{H}_2\text{S}} \geq 300\text{Pa}$),将进一步增强非稳态体系在剥离体系腐蚀中的权重^[74]。

应力腐蚀是发生在电化学体系下的断裂力学行为,其电化学过程是稳态和非稳态的复合过程^[75,76]。但目前对管线钢的应力腐蚀研究基本局限于稳态系统,简化了管线钢在实际运行中的拉应力状态,忽略了裂纹延伸和扩展特别是裂纹尖端

的高应变伴随位错的非稳态体系,同时也忽略了由此产生的局部腐蚀特别是点蚀和应力腐蚀的内在联系,并对其相互作用机理和演生机制研究不足,为国内外学者未来的研究工作中所亟需解决。

3.4 结合中国典型土壤环境

现实土壤环境是多种电解质成分和有机物共存的复杂体系。而目前剥离体系的研究溶液介质成分组合有限,忽略了自然条件下的土壤溶液成分多样的特点,与真实情况差别较大。中国幅员辽阔,土壤种类多样性的特点更为突出。目前已知,中国区域化分布着广袤的酸性土、盐渍土、滨海盐土、水稻土、草甸土、苏打盐土、棕漠土和城市土壤等^[7],其中腐蚀性较强且具有重点研究意义的主要有东南部酸性土和西部盐渍土^[78]。东部酸性土覆盖长江以南、青藏高原以东的广大地区。土壤以酸性(pH 值在 4~6 之间)为主,其特点为含水量高、

电导率低、CO₂ 含量较高、腐蚀性强。我国西气东输二线东段、川气东送管线和中缅油管等重要管线均在该地区。西部盐渍土为碱性土壤(pH>9),地跨新疆、青海、西藏和甘肃等省和自治区,富含氯化物、硫酸盐和碳酸盐,是我国腐蚀性最强的土壤类型之一。目前西气东输西段、中哈、中俄等管线干线途经该地区。有研究表明,在这两种土壤中管线钢不但腐蚀较为严重,还具有较高的应力腐蚀敏感性,引起了业内学者特别是中国学者的重点关注^[79-80]。

近 10 年来,实验室已形成鹰潭和库尔勒两大土壤模拟溶液体系(pH 值采用 10%冰醋酸或者 5%NaOH 调节,见表 1),可对东南部酸性土和西部盐渍土两种土壤环境进行较精确的模拟,并得到学界内部一致认可和广泛应用^[81]。

但滞留液环境为剥离体系下长期演变的结果,其电解质成分与土壤本体溶液截然不同,需要寻找不同的模拟体系。

表 1 中国两种典型土壤环境的模拟溶液成分

Table 1 Simulation solution compositions for two kinds of Chinese typical soil environment

对应的土壤环境	pH 值	模拟溶液成分/(g·L ⁻¹)					
		NaCl	CaCl ₂	KNO ₃	NaHCO ₃	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂ ·6H ₂ O
鹰潭	4.5	0.0475	0.0167	0.0391	0.0151	0.0266	0.0170
库尔勒	9.4	3.1710	0.2440	0.2150	0.1460	2.5280	0.3140

目前对此的研究,中国学者基本照搬国外 NS 系列溶液体系,其为加拿大管道剥离体系失效点的真实滞留液模拟体系^[82,83],与中国土壤环境差异显著,无法对中国工程应用做出准确参考。因此,建立中国典型土壤的滞留液体系也是目前研究的主要方向之一。

参考文献 (References)

- [1] 杨佳星, 赵平, 孙成, 等. 埋地管线钢缝隙腐蚀的机理与防护研究进展 [J]. 全面腐蚀控制, 2010, 24(4): 16-19.
Yang Jiaying, Zhao Ping, Sun Cheng, et al. Total Corrosion Control, 2010, 24(4): 16-19.
- [2] 刘贺群, 余洋. 我国天然气管网发展现状和趋势 [J]. 当代石油石化, 2005, 13(12): 11-14.
Liu Hequn, Yu Yang. Petroleum and Petrochemical Today, 2005, 13(12): 11-14.
- [3] 苗承武, 卢琦敏. 我国天然气管道规划及管道防腐技术 [J]. 全面腐蚀控制, 2003, 17(4): 1-5.
Miao Chengwu, Lu Qimin. Total Corrosion Control, 2003, 17(4): 1-5.
- [4] Chin D T, Sabde G M. Modeling transport process and current distribution in a cathodically protected crevice [J]. Corrosion, 2000, 56(8): 783-793.
- [5] Bervers J A, Thompson N G. Corrosion beneath disbonded pipeline coatings [J]. Materials Performance, 1997, 36(4): 13-19.
- [6] Deflorian F, Rossi S. An EIS study of ion diffusion through organic coatings [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(8/9): 1736-1744.
- [7] Galvele J R. Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility [J]. Corrosion Science, 2005, 47(12): 3053-3067.

- [8] Liu Z Y, Li X G, Du C W, et al. Local additional potential model for effect of strain rate on SCC of pipeline steel in an acidic soil solution [J]. Corrosion Science, 2009, 51(12): 2863-2871.
- [9] Mohammed I A. Behaviour of crevice corrosion in iron [J]. Corrosion Science, 2005, 47(12): 1336-1351.
- [10] Bervers J A, Thompson N G. Corrosion beneath disbonded pipeline coatings [J]. Materials Performance, 1997, 36(4): 13-19.
- [11] Parkins R N. Hydrogen gas evocation from cathodically protected pipeline steel surfaces exposed to chloride-sulfate solution [J]. Corrosion, 1998, 44(8): 572-580.
- [12] Petersson J. Application of the pitting resistance equivalent concept to some highly alloyed austenitic stainless steels [J]. Corrosion, 1998, 54(2): 162-168.
- [13] Bi H, Sykes J. Cathodic disbonding of an unpigmented epoxy coating on mild steel under semi- and full-immersion conditions [J]. Corrosion Science, 2011, 53(10): 3416-3425.
- [14] 严大凡, 翁永基, 董绍华, 等. 油气长输管道风险评价与完整性管理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Yan Dafan, Weng Yongji, Dong Shaohua, et al. Risk assessment and integrity management of oil and gas pipelines [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [15] 王疆戈. 世界油气管道现状 [J]. 中国石化, 2004(7): 18.
Wang Jiangge. China Petrochemical Industry, 2004(7): 18.
- [16] 王德增. 管道防腐涂层防腐性能优化研究 [D]. 青岛: 中国石油大学 (华东), 2009.
Wang Dezeng. Performance optimization of pipeline anti-corrosion coating [D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2009.
- [17] 向长军, 项永良. 10000m³柴油罐跑油事故原因分析与对策 [J]. 石油

- 化工安全环保技术, 2009, 25(4): 37-42.
- Xiang Changjun, Xiang Yongliang. Petrochemical Safety Technology, 2009, 25(4): 37-42.
- [18] Wang J Q, Atrens A: SCC initiation for X65 pipeline steel in the "high" pH carbonate/ bicarbonate solution [J]. Corrosion Science, 2003, 45(10): 2199-2217.
- [19] Parkins R N. Factors in fluencing stress corrosion crack growth kinetics [J]. Corrosion, 1987, 43(3): 130-9.
- [20] National Association and Corrosion Engineer. NACE Standard RP0169-2002 Control of external corrosion on underground or submerged metallic piping systems[C]. Houston: NACE International, 2002.
- [21] Michael R, Matt D, Alan K. The ins and outs of pipeline coatings: Coatings used to protect oil and gas pipelines [J]. Journal of Protective Coatings & Linings, 2005, 22(7): 40-47.
- [22] Song F M. Theoretical investigation into time and dimension scaling for crevice corrosion[J]. Corrosion Science, 2012, 57(4): 279-287.
- [23] Perdomo J J, Song I. Chemical and electrochemical conditions on steel under disbonded coatings: The effect of applied potential, solution resistivity, crevice thickness and holiday size [J]. Corrosion Science, 2000, 42(8): 1389-1415.
- [24] Brousseau R, Qian S. Distribution of steady-state current underneath a Disbonded Coatings[J]. Corrosion, 1994, 50(12): 907-911.
- [25] Chin D T, Sabde G M. Current distribution and electrochemical environment in a cathodically protected crevice [J]. Corrosion, 1999, 55(3): 229-237.
- [26] Song F M, Sridhar N. Modeling pipeline crevice corrosion under a disbonded coating with or without cathodic protection under transient and steady state conditions[J]. Corrosion Science, 2008, 50(1): 70-83.
- [27] Kennelley K J, Bone L, Orazem M E. Potential distribution on a coated pipeline with holidays part I-II[J]. Corrosion, 1993, 49(3): 199-219.
- [28] Sridhar N, Dun D S, Seth M. Application of a general reactive transport model to predict environment under disbonded coatings [J]. Corrosion, 2001, 57(7): 598-613.
- [29] Fessler R R, Markworth A J, Parkins R N. Cathodic protection levels under disbonded coatings[J]. Corrosion, 1983, 39(1): 20-25.
- [30] Sharland S M. A review of the theoretical modeling of crevice and pitting corrosion[J]. Corrosion Science, 1987, 27(3): 289-323.
- [31] Kennel G F, Evitts R W, Heppner K L. A critical crevice solution and IR drop crevice corrosion model [J]. Corrosion Science, 2008, 50(6): 1716-1725.
- [32] Chen X, Li X G, Du C W, et al. Effect of cathodic protection on corrosion of pipeline steel under disbonded coating [J]. Corrosion Science, 2009, 51(9): 2242-2245.
- [33] Han D, Jiang Y M, Shi C, et al. Effect of temperature, chloride ion and pH on the crevice corrosion behavior of SAF 2205 duplex stainless steel in chloride solutions[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(2): 1018-1025.
- [34] Wang R G. Influence of ultrasound on pitting corrosion and crevice corrosion of SUS304 stainless in chloride sodium aqueous solution[J]. Corrosion Science, 2008, 50(2): 325-328.
- [35] He X, Dunn D S, Csontos A A. Corrosion of similar and dissimilar metal crevices in the engineered barrier system of a potential nuclear waste repository[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(10): 7556-7569.
- [36] Gan F, Sun Z W, Sabde G, et al. Cathodic protection to mitigate external corrosion of underground steel pipe beneath disbonded coating [J]. Corrosion, 1994, 50(10): 804-816.
- [37] Perdomo J J, Cawley J D. Chemical and electrochemical conditions on steel under disbonded coating: mathematical modeling of mass transport and chemical changes in crevices [J]. Corrosion Science, 2001, 19(5): 419-434.
- [38] 陈旭, 杜翠薇, 李晓刚, 等. 阴极极化条件下 X70 钢的缝隙腐蚀行为 [J]. 金属学报, 2008, 44(12): 1431-1438.
Chen Xu, Du Cuiwei, Li Xiaogang, et al. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(12): 1431-1438.
- [39] Yang M Z, Wilmott M, Luo J L. Crevice corrosion behavior of A516-70 carbon steel in solutions containing inhibitors and chloride ions[J]. Thin Solid Films, 1998, 326(1/2): 180-188.
- [40] Cheng C M, Beck F H, Fontana M G. Crevice effect during polarization of Ti-1Al-1Mo-1V alloy in aqueous and methanol environments[J]. Corrosion, 1971, 27(6): 234-238.
- [41] Pickering H.W. The Significance of the local electrode potential with pits crevices and cracks[J]. Corrosion science, 1989, 29, (2/3): 325-341.
- [42] Al-Zahrani A M, Pickering H W. IR voltage switch in delayed crevice corrosion and active peak formation detected using a repassivation-type scan[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(16/17): 3420-3435.
- [43] Lee Y H. The enrichment of hydrogen and chloride ions in the crevice corrosion of steel[J]. Corrosion Science, 1981, 21(5): 391-397
- [44] Barlo T J, Fessler R R. Interpretation of true pipe-to-soil potentials on coated pipelines with holidays[J]. Corrosion, 1983, 39: 2921-2924.
- [45] Brgham R J. Crevice corrosion initiation and the potential of zero charge [J]. Corrosion Science. 1989, 29(8): 995-1001.
- [46] 刘幼平, 迟芳, 左景伊. 1Cr13 不锈钢应力腐蚀裂缝内的电化学机制研究[J]. 化工学报, 1993, 44(5): 617-623.
Liu Youping, Chi Fang, Zuo Jingyi. Journal of Chemical Industry and Engineering, 1993: 44(5): 617-623.
- [47] Vuillemin B, Philippe X, Oltra R, et al. SVET, AFM and AES study of pitting corrosion initiated on MnS inclusions by microinjection [J]. Corrosion Science, 2003, 45(6): 1143-1159.
- [48] Song Y Q, Du C W, Li X G. Electrochemical corrosion behavior of carbon steel with bulk coating holidays[J]. Journal of University Science and Technology Beijing: Minerals, Metallurgy, and Materials, 2006, 13(2): 37-43.
- [49] Aragon E, Merlatti C, Jorcin J B. Delaminated areas beneath organic coating: A local electrochemical impedance approach [J]. Corrosion Science, 2006, 48(7): 1779-1790.
- [50] 赵永新, 姚禄安, 甘复兴. 钛缝隙腐蚀行为的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1990, 10(3): 252-258.
Zhao Yongxin, Yao Luan, Gan Fuxing. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1990, 10(3): 252-258.
- [51] 左景伊, 金志强. 腐蚀裂缝内化学和电化学状态之探索[J]. 化工学报, 1982(4): 291-300.
Zuo Jingyi, Jin Zhiqiang. Journal of Chemical Industry and Engineering, 1982(4): 291-300.
- [52] 宋义全, 杜翠薇, 张新等. Cl⁻浓度对 X70 管线钢缝隙腐蚀的影响[J]. 金属学报, 2009, 45(9): 1130-1134.
Song Yiquan, Du Cuiwei, Zhang Xin, et al. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(9): 1130-1134.
- [53] Yang M Z, Luo J L, Wilmott M. Oscillation of potential and current

- during the initiation of crevice corrosion on carbon steel [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1998, 17(13): 1091–1075.
- [54] 赵景茂, 左禹. 三种缓蚀性阴离子对碳钢在 $\text{NaHCO}_3\text{-NaCl}$ 溶液中点蚀的抑制作用[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2004, 24(3): 174–179.
Zhao Jingmao, Zuo Yu. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2004, 24(3): 174–179.
- [55] Hegazy M A. A novel Schiff base-based cationic gemini surfactants: Synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51 (11): 2610–2618.
- [56] 张新, 郭昊, 杜翠薇, 等. 库勒模拟溶液中 HCO_3^- 对 X70 钢缝隙腐蚀的影响[J]. *腐蚀与防护*, 2008, 29(3): 109–112.
Zhang Xin, Guo Hao, Du Cuiwei, et al. *Corrosion and Protection*, 2008, 29(3): 109–112.
- [57] 宋晓芳, 张可刚. 碱性条件下碳钢的缝隙腐蚀 [J]. *腐蚀与防护*, 2008, 29(10): 593–595.
Song Xiaofang, Zhang Kegang. *Corrosion and Protection*, 2008, 29(10): 593–595.
- [58] Song F M. Predicting the chemistry, corrosion potential and corrosion rate in a crevice formed between substrate steel and a disbonded permeable coating with a mouth [J]. *Corrosion Science*, 2012, 55 (2): 107–115.
- [59] Tan H, Jiang Y M, Deng B, et al. Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750 [J]. *Materials Characterization*, 60(9): 1049–1054.
- [60] Valen S, Gartland P O. Crevice corrosion repassivation temperatures of highly alloyed stainless steels[J]. *Corrosion*, 1995, 51(10): 750–756.
- [61] 梁平, 杜翠薇, 李晓刚等. X70 管线钢在鹰潭土壤模拟溶液中腐蚀因素关联分析[J]. *腐蚀与防护*, 2009, 30(4): 231–233.
Liang ping, Du Cuiwei, Li Xiaogang, et al. *Corrosion and Protection*, 2009, 30(4): 231–233.
- [62] Cheng Y F. Corrosion of X-65 pipeline steel in carbon dioxide-containing solutions [J]. *Electrochemical Bulletin*, 2005, 21 (11): 503–511.
- [63] 陈旭, 杜翠薇, 梁平, 等. 酸性土壤环境中 X70 钢缝隙腐蚀行为的研究[J]. *科学通报*, 2008, 53(23): 2839–2847.
Chen Xu, Du Cuiwei, Liang Ping, et al. *Science Bulletin*, 2008, 53(23): 2839–2847.
- [64] 李正奉, 毛旭辉, 甘复兴. 阴极保护下缝隙内的电位和电流分布[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2000, 20(6): 338–343.
Li Zhengfeng, Mao Xuhui, Gan Fuxing. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2000, 20(6): 338–343.
- [65] Souto R M, González-García Y, González S. Characterization of coating systems by scanning electrochemical microscopy: Surface topology and blistering[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 65(4): 435–439.
- [66] Zhong C, Tang X, Cheng Y F. Corrosion of steel under the defected coating studied by localized electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(14): 4740–4747.
- [67] Dong C F, Fu A Q, Li X G. Localized EIS characterization of corrosion of steel at coating defect under cathodic protection [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 54(2): 628–633.
- [68] 肖葵, 董超芳, 魏丹, 等. 扫描 Kelvin 探针研究破损环氧涂层下碳钢的腐蚀行为[J]. *北京科技大学学报*, 2011, 33(8): 972–977.
Xiao Kui, Dong Chaofang, Wei Dan, et al. *Journal of University Science and Technology Beijing*, 2011, 33(8): 972–977.
- [69] Fu A Q, Cheng Y F. Characterization of corrosion of X65 pipeline steel under disbonded coating by scanning Kelvin probe [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(4): 514–520.
- [70] Fu A Q, Tang X, Cheng Y F. Characterization of corrosion of X70 pipeline steel in thin electrolyte layer under disbonded coating by scanning Kelvin probe[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(1): 186–190.
- [71] Liu Z Y, Li X G, Zhang Y R, et al. Relationship of electrochemical characteristic and SCC of X70 pipeline steel in an acidic soil simulate solution[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2009, 22(1): 58–64.
- [72] Fu A Q, Cheng Y F. Electrochemical polarization behavior of X70 steel in thin carbonate/bicarbonate solution layers trapped under a disbonded coating and its implication on pipeline SCC[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(7): 2511–2518.
- [73] 胡骞, 邱于兵, 郭兴蓬. Q235 碳钢缝隙腐蚀的电化学噪声研究[J]. *电化学*, 2009, 15(2): 184–189.
Hu Qian, Qiu Yubing, Guo Xingpeng. *Journal of Electrochemistry*, 2009, 15(2): 184–189.
- [74] 冯耀荣. 当前国际油气管道工业的发展动向 [J]. *油气储运*, 2001, 24 (7): 1–4.
Feng Yaorong. *Oil & Gas Storage and Transportation*, 2001, 24(7): 1–4.
- [75] Gonzalez-Rodriguez J G, Casales M, Salinas-Bravo V M, et al. Effect of microstructure on the stress corrosion cracking of X80 pipeline steel in diluted sodium bicarbonate solutions [J]. *Corrosion*, 2002, 58 (7): 584–590.
- [76] Park J J, Pyun S I, Na K H, et al. Effect of passivity of the oxide film in low-pH stress corrosion cracking of API 5L X65 pipeline steel in bicarbonate solution[J]. *Corrosion*, 2002, 58(4): 329–336.
- [77] 中国科学院南京土壤研究所. 中国土壤图集 [M]. 北京: 地图出版社, 1986.
Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. *China soil atlas* [M]. Beijing: Cartographic Publishing House, 1986.
- [78] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Cao Chunan. *Chinese natural environmental corrosion of materials* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [79] Liang P, Li X G, Du C W, et al. Stress corrosion cracking of X80 pipeline steel in simulated alkaline soil solution [J]. *Materials and Design*, 2009, 30(5): 1712–1717.
- [80] Liu Z Y, Li X G, Du C W, et al. Stress corrosion cracking behavior of X70 pipe steel in an acidic soil environment [J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(8): 2251–2257.
- [81] 刘智勇, 李晓刚, 杜翠薇. 管道钢在土壤环境中应力腐蚀模拟溶液进展[J]. *油气储运*, 2008, 27(4): 34–37.
Liu Zhiyong, Li Xiaogang, Du Cuiwei. *Oil and Gas Storage and Transportation*, 2008, 27(4): 34–37.
- [82] He D X, Chen W, Luo J L. Effect of cathodic potential on hydrogen content in a pipeline steel exposes to NS4 near-neutral pH soil solution[J]. *Corrosion*, 2004, 60(8): 778–784.
- [83] Chu R, Chen W, Wang S H, et al. Microstructure dependence of stress corrosion cracking initiation in X65 pipeline steel exposed to a near-neutral pH soil environment[J]. *Corrosion*, 2004, 60(3): 275–282.

(责任编辑 岳臣)