

表面失效及防护

X65 和 X80 管线钢在大港模拟
土壤溶液中的阴极保护参数研究陈迎春¹, 王新华¹, 王翠², 王祖全¹, 郑刚¹

(1.北京工业大学 机械工程与应用电子技术学院, 北京 100124; 2.中航工业洪都集团, 南昌 330024)

摘要: 目的 为管道安全运行提供支撑。方法 通过搭建室内实验系统, 基于极化曲线法和电化学阻抗谱法 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS), 对 X65 和 X80 管线钢在大港模拟土壤溶液中的阴极保护参数进行系统的实验及理论研究。结果 通过分析 X65 和 X80 管线钢的极化曲线, 发现在大港模拟土壤溶液中, X65 管线钢的阴极保护电位范围为 $-400 \sim -1200$ mV, 而 X80 管线钢的阴极保护电位范围为 $-400 \sim -1150$ mV。基于 X65 和 X80 管线钢的 EIS 结果, 通过研究电荷转移电阻 R_t 随阴极极化电位 E_{ec} 的变化趋势, 进一步探明在大港模拟土壤溶液中, X65 管线钢的析氢电位为 -970 mV, 最佳保护电位为 -850 mV, 而 X80 管线钢的析氢电位为 -960 mV, 最佳保护电位为 -800 mV, 从而明确了在大港模拟土壤溶液中, X65 管线钢析氢电位小于 X80 管线钢的析氢电位。结论 探明了 X65 和 X80 管线钢在大港模拟土壤溶液中的阴极保护参数, 发现 X65 管线钢的析氢电位及最佳保护电位均小于 X80 管线钢, 为 X65 和 X80 管线钢的阴极保护提供了一定理论依据。

关键词: X65 管线钢; X80 管线钢; 极化曲线; EIS; 阴极保护参数

中图分类号: TG174.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)06-0218-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.06.031

Cathodic Protection Parameters of X65 and X80
Pipeline Steels in Dagang Simulated Soil SolutionCHEN Ying-chun¹, WANG Xin-hua¹, WANG Cui², WANG Zu-quan¹, ZHENG Gang¹

(1.School of Mechanical Engineering and Applied Electronics Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2.AVIC Hongdu Aviation Industry Group, Nanchang 330024, China)

ABSTRACT: The work aims to provide support for safe operation of pipes. Based upon polarization curve method and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), systematic experimental and theoretical studies were applied to cathodic protection parameters of X65 and X80 pipeline steels in Dagang simulated soil solution by building indoor experimental system. According

收稿日期: 2018-01-21; 修订日期: 2018-03-26

Received: 2018-01-21; Revised: 2018-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51471011); 北京工业大学“日新人才”培养计划

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51471011); "Rixin Scientist" of Beijing University of Technology

作者简介: 陈迎春(1987—), 男, 博士, 讲师, 主要从事管柱力学、油气管道腐蚀及管体损伤检测方面的研究。

Biography: CHEN Ying-chun (1987—), Male, Ph. D., Assistant professor, Research focus: tubing mechanics, corrosion mechanism and nondestructive evaluation on oil & gas pipeline.

通讯作者: 王新华(1969—), 男, 教授, 博导, 主要从事油气管道检测及腐蚀防护、流体传动与控制技术方面的研究。

Corresponding author: WANG Xin-hua (1969—), Male, Professor, Doctoral tutor, Research focus: detection and corrosion protection on oil & gas pipeline, fluid transmission and control technology.

to the polarization curves, cathodic protection potential of X65 pipeline steel ranged from -400 to -1200 mV, and X80 pipeline steel from -400 to -1150 mV. Relationship between charge transfer resistance R_t and cathodic polarization potential $E_{e,c}$ was studied based on the EIS results, it was found that hydrogen evolution potential and optimum protection potential of X65 pipeline steel in Dagang simulated soil solution was -970 mV, -850 mV, respectively; and for X80 pipeline steel, -960 mV, -800 mV, respectively. Therefore, it can be concluded that hydrogen evolution potential of X65 pipeline steel was less than that of X80 pipeline steel. Cathodic protection parameters of X65 and X80 pipeline steels are verified in Dagang simulated soil solution, and hydrogen evolution potential and optimum protection potential of X65 pipeline steel are both less than those of X80 pipeline steel. The studies have provided certain theoretical basis for cathodic protection of X65 and X80 pipeline steels.

KEY WORDS: X65 pipeline steel; X80 pipeline steel; polarization curves; EIS; cathodic protection parameters

为应对能源需求增长，提高输送效率，降低管道建设成本，采用高压、大管径、高钢级管线钢已成为油气输送管道建设发展的必然趋势。目前，除了常见的 X60/X65 等管线钢外，X80/X100 高强管线钢也已广泛应用于我国新铺设的管线中^[1-2]。管道在服役过程中，为防止腐蚀，延长寿命，通常采用阴极保护。传统的阴极保护参数设计大多依靠理论近似公式或经验，常出现“过保护”及“欠保护”的问题。“过保护”时，阴极由于还原反应产生过量析氢，导致钢材氢致开裂敏感性提高，极易使管材发生氢致开裂^[3-4]。因此，有必要对管线钢处于不同阴极保护电位条件下的析氢发生机理及阴极保护电位与管道析氢条件的内在本质规律等相关问题开展研究。

现阶段，国内外学者已开展了部分相关研究工作。如王新华等人用极化曲线法等手段对充氢的 X80 高强钢在不同土壤中的电化学反应行为进行了研究^[5]，并分析了 X 系列管线钢在杂散电流作用下的腐蚀机理^[6-9]。李晓刚^[10]、刘智勇^[11]等人研究了氢渗透作用下的管线钢应力腐蚀特性。然而，目前国内外相关的研究主要仍集中在生产工艺、微观组织、力学性能和焊接性能方面^[12-14]，对于外部土壤介质对管线钢阴极极化行为的影响研究较少。因此，文中以 X65 和 X80 管线钢为研究对象，大港模拟土壤溶液为其运行环境，基于极化曲线和电化学阻抗谱技术（EIS）探讨了土壤对这两种管线钢阴极极化行为的影响，以确定不同级别管线钢在我国典型土壤溶液中的阴极保护参数，为阴极保护系统工程提供可靠的理论和技术支撑。

1 实验

1.1 实验材料及溶液

采用 X65 和 X80 管线钢作为实验用钢，试样尺寸为 $10\text{ mm}\times10\text{ mm}$ 。试样一面采用点焊形式引出铜导线，并采用环氧树脂将试样密封于一截塑料管道

内，如图 1 所示。试样工作面采用不同等级的金相砂纸逐级打磨至镜面，然后用去离子水、丙酮清洗，冷风吹干后，放入干燥器备用。

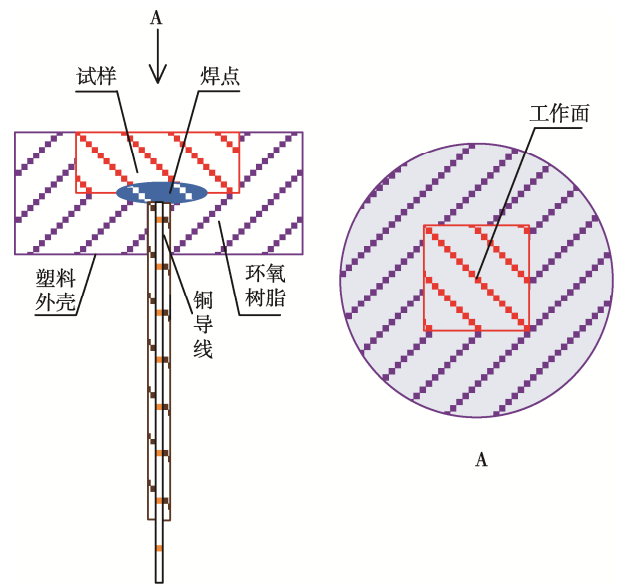


图 1 实验样品
Fig.1 Schematic diagram of sample

为模拟大港中心站土壤溶液环境，需根据国家自然腐蚀环境实验站给出的大港模拟土壤各离子含量配制相应的土壤溶液。大港土壤的各离子含量见表 1，配制大港模拟土壤溶液所需的化学成分见表 2，溶液 pH=8.3。

表 1 大港土壤溶液中的各离子含量
Tab.1 Ion content of Dagang simulated soil solution

离子	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
含量/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.188	15.854	2.04	0.181
离子	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+
含量/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.378	0.643	0.225	9.982

表 2 配制大港土壤溶液所需的化学成分
Tab.2 Chemical composition required for simulating Dagang soil solution

成分	CaCl ₂	NaCl	MgSO ₄ ·7H ₂ O	KNO ₃	NaHCO ₃
含量/(g·L ⁻¹)	1.049	25.020	5.227	0.306	0.249

1.2 电化学实验

电化学实验采用三电极体系,其中,工作电极为 X65/X80 管线钢,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极。实验均在室温下进行,实验环境介质为大港中心站模拟土壤溶液。

试样在电解池中放置稳定后,采用 Solatran 公司的 Parstat 2273 电化学工作站进行电化学测试。极化曲线测试时,动电位扫描速率为 0.5 mV/s。在不同的极化电位下进行交流阻抗谱测量,扫描频率范围为 10⁵~10⁻² Hz,交流正弦波信号振幅为 10 mV。实验后,采用 Zsimpwin 软件对测得的数据进行拟合处理与分析。

2 实验结果与分析

2.1 极化曲线分析

结合对大港土壤溶液的理论分析,对 X65 和 X80 管线钢在大港模拟土壤溶液中的阴极极化行为进行研究,从理论和实验上确定不同级别管线钢的阴极保护参数。图 2 为 X65 和 X80 管线钢在模拟土壤溶液中的极化曲线。可以看出, X65 和 X80 管线钢的极化曲线类似,且都存在两个拐点:第一个拐点 a 之前,阴极反应由氧的活化控制,即主要为氧的还原反应,如式(1)所示;在第一个拐点 a 之后、第二个拐点 b 之前,阴极反应由氧的活化控制变为氧的扩散控制;第二个拐点 b 是析氢起始电位,此时为氧的扩散和氢的去极化混合控制,阴极反应由氢的去极化控制,主要进行氢的还原反应,如式(2)所示。



此外,由图 2 还可明显发现,随着阴极电位的负移,阴极电流密度逐渐增加。在 ab 段,阴极电流密度相当稳定;当电位负于 b 点之后,阴极电流密度急剧变大,可能发生了析氢反应。由此可见, X65 管线钢在大港模拟土壤溶液中的阴极保护电位范围为 -400~-1200 mV, X80 管线钢在大港模拟土壤溶液中的阴极保护电位范围为 -400~-1150 mV。由极化曲线所确定的阴极保护电位范围较大,且较模糊,需结合阻抗谱图进一步分析以确定阴极保护参数。

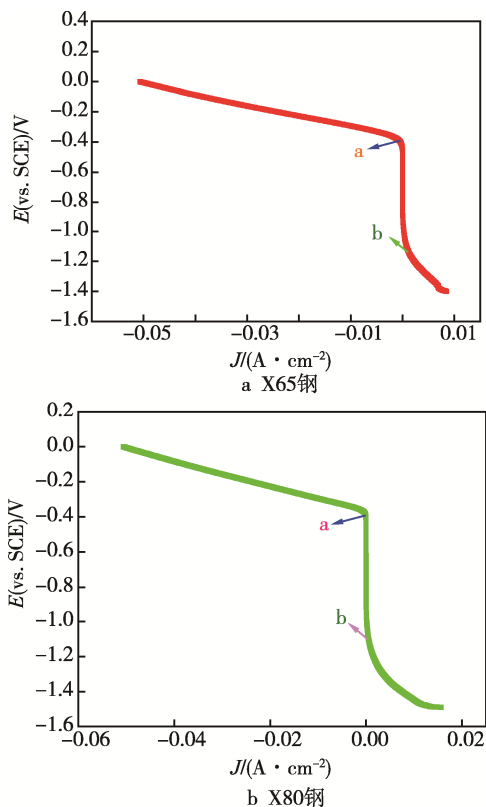


图 2 两种钢在模拟土壤溶液中的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of two steels in simulated soil solution

2.2 阻抗谱图分析

对处于大港模拟土壤溶液中的 X65 和 X80 管线钢施加不同的阴极极化电位,测试其电化学阻抗谱,相应的 Nyquist 图分别见图 3 和图 4。可以看出,由于腐蚀产物与土壤的结合层变化不大,导致 X65 和 X80 管线钢在不同阴极电位下阻抗谱的高频部分变化不明显,而低频部分却有着较大的变化,且极化电阻 R_t 随阴极极化电位 $E_{e,c}$ 的变化存在一定的变化规律^[15]。由于极化电阻可以反映试样的腐蚀速率,因此低频区的阻抗谱表明,随着阴极极化电位的负移,极化电阻出现极大值。由此可见,有必要通过研究极化电阻随阴极极化电位的变化规律来进一步确定 X65 和 X80 管线钢在大港模拟土壤溶液中的最佳保护电位。

根据曹楚南理论及相关文献^[16],得出阻抗谱等效电路模型如图 5 所示。其中, L 表示感抗, R_s 表示介质电阻, R_1 表示电极表面腐蚀产物和土粒组成的结合层电阻, R_t 表示电荷转移电阻, Q_1 表示腐蚀产物结合层电容, Q_2 表示双电层电容。由于腐蚀的 EIS 弥散效应很强,均用常相位角元件 Q 代替电容元件 C 。按照等效电路对所测得的阻抗谱进行拟合,求得电荷转移电阻 R_t 。根据文献^[11]可知,电极反应的电荷转移电阻 R_t 即为法拉第电阻 R_F 。用软件 Zsimpwin 对阻抗谱进行拟合分析,得到 X65 和 X80 管线钢在模拟土壤溶液中 R_t 随 $E_{e,c}$ (阴极极化电位) 的变化规律如图 6 所示。

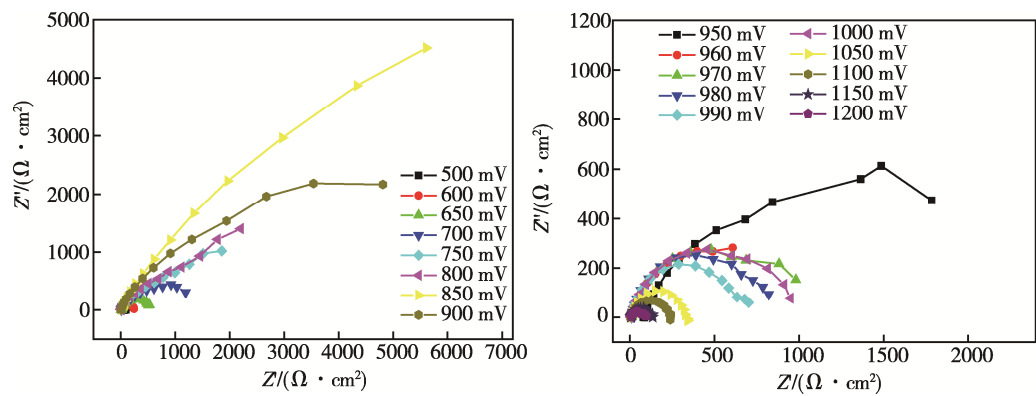


图 3 X65 管线钢在不同阴极极化电位下的 Nyquist 图
Fig.3 Nyquist curve of X65 pipeline steel at different cathodic polarization potential

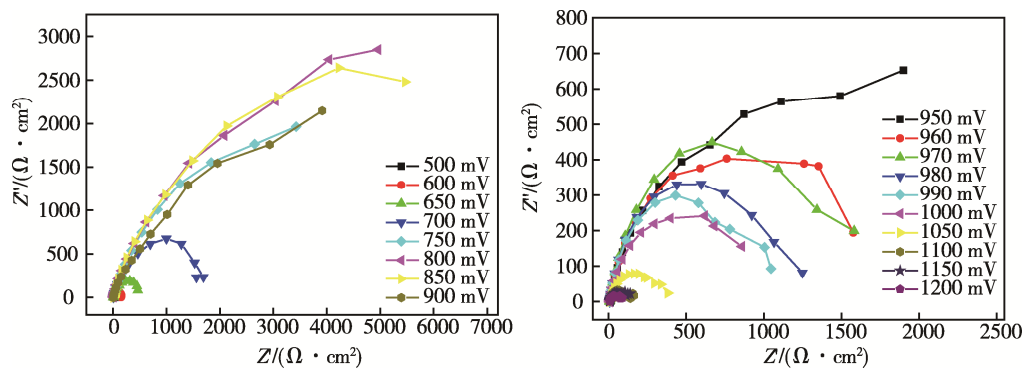


图 4 X80 管线钢在不同阴极极化电位下的 Nyquist 图
Fig.4 Nyquist curve of X80 pipeline steel at different cathodic polarization potential

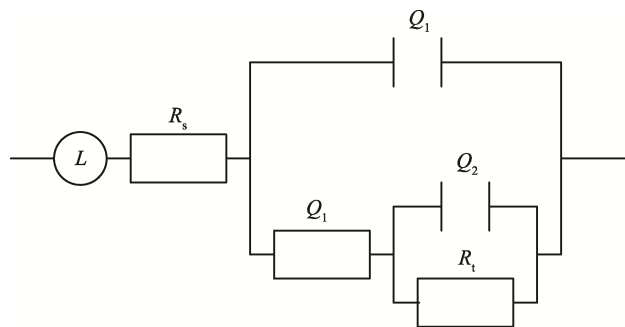


图 5 阻抗谱的等效电路模型
Fig.5 Equivalent circuit model of impedance spectroscopy

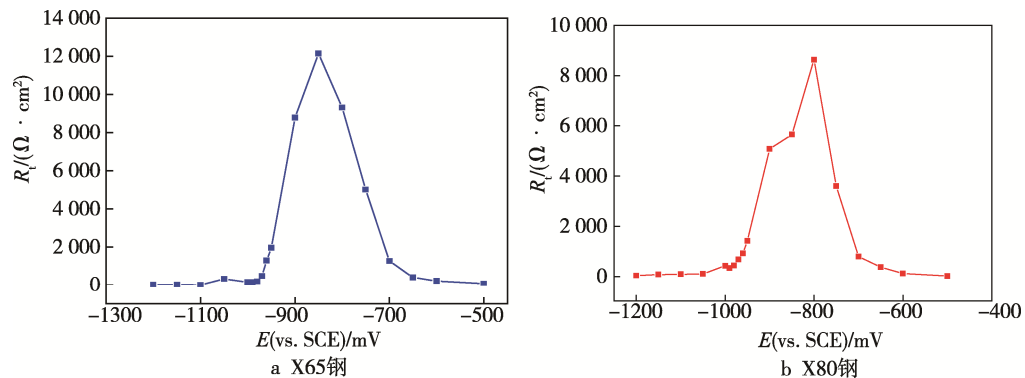


图 6 两种钢在模拟土壤溶液中的 R_t - $E_{e,c}$ 曲线
Fig.6 R_t - $E_{e,c}$ curve of two steels in simulated soil solution

由图 6a 可知, X65 管线钢在大港模拟土壤溶液中的电荷转移电阻 R_t 随阴极电位 $E_{c.c}$ 的负移, 先逐渐增大至极大值后开始减小, 并最终趋于平稳, 其析氢电位为 -970 mV, 最佳保护电位为 -850 mV。由图 6b 可知, X80 管线钢在大港模拟土壤溶液中的 R_t - $E_{c.c}$ 曲线与 X65 基本一致, 但其析氢电位为 -960 mV, 最佳保护电位为 -800 mV。

结合析氢电位和所观察到的实验现象, 对析氢反应与 R_t 值之间的关系进行进一步分析: 当 $R_t < 1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, 开始发生析氢反应 (少量气泡析出); 当 $R_t < 600 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, 开始发生明显的析氢反应 (气泡比较多); 当 $R_t < 150 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, 产生剧烈的析氢反应 (大量气泡冒出)。因此可以确定, 当 $R_t < 1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, 对应的阴极电位为析氢电位。

由图 6 可知, R_t - $E_{c.c}$ 曲线可划分四个区域: 第一个区域是自腐蚀电位到最佳保护电位, 斜率很大; 第二个区域是最佳保护电位到开始析氢电位, 斜率较大; 第三个区域是开始析氢电位到明显析氢电位, 斜

率变小; 第四个区域是明显析氢反应之后, 曲线几乎变成了一条直线, 斜率最小。

2.3 高强管线钢微观组织与微量元素差异分析

实验用钢为 X65 和 X80 高强管线钢, 其化学成分见表 3。从表 3 中可以看到, 随着钢级提升, C、Si、P、S 元素含量降低, Mn、Nb 元素含量增大, 这使得晶粒逐渐细化、固溶强化、位错强化, 钢的强度和低温韧性不断提高, 有效降低了点蚀、HIC、SCC、杂散电流干扰腐蚀对高强钢管线的危害。

X65 级管线钢的显微组织为铁素体+少量的珠光体, X80 级管线钢的显微组织为多边形铁素体、针状铁素体和贝氏体双相组织, 而 X80 钢中的针状铁素体要比 X65 钢中的铁素体细小得多, 如图 7 所示。因此, 由于不同级别高强钢的微观组织与微量元素存在差异, 使得 X80 钢的耐腐蚀性能优于 X65 钢, 从而导致 X65 钢的析氢电位及最佳保护电位低于 X80 钢。

表 3 不同级别高强管线钢化学成分

Tab.3 Chemical composition of different grades of high-strength pipeline steel

管线钢级别	wt%								
	C	Si	Mn	P	S	Nb	Ti	Mo,Cu,V	Mo, Ni,Cu, Cr
X65	0.08	0.28	1.60	0.010	0.002	0.042	0.016	Bal.	
X80	0.06	0.26	1.89	0.007	0.002	0.06	0.01		Bal.

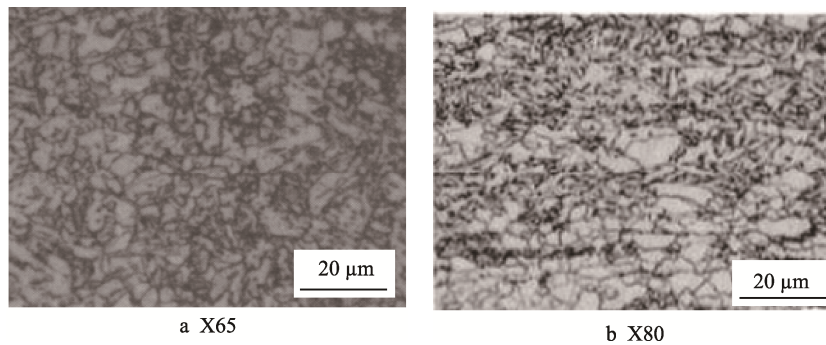


图 7 高强管线钢的显微组织

Fig.7 Microstructure of high-strength pipeline steel

3 结论

1) X65 和 X80 管线钢在大港模拟土壤溶液中的极化曲线有着类似的变化趋势, 都有两个拐点。第一个拐点之前的阴极反应主要为氧的还原反应, 第二个拐点是析氢起始电位。

2) 在大港模拟土壤溶液中, X65 管线钢的析氢电位为 -970 mV, 最佳保护电位为 -850 mV, 而 X80 管线钢的析氢电位为 -960 mV, 最佳保护电位为 -800 mV。

3) 当 $R_t < 1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, 开始发生析氢反应 (少

量气泡析出); 当 $R_t < 600 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, 开始发生明显的析氢反应 (气泡比较多); 当 $R_t < 150 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, 产生剧烈的析氢反应 (大量气泡冒出)。

4) 由电化学方法测得 X65 和 X80 管线钢在大港模拟土壤溶液中的 R_t - $E_{c.c}$ 曲线可知, 随着阴极极化电位的负移, R_t 先增大至极大值后减小。此外, R_t - $E_{c.c}$ 曲线还可以分为 4 个区域: 第一个区域是自腐蚀电位到最佳保护电位, 斜率很大; 第二个区域是最佳保护电位到开始析氢电位, 斜率较大; 第三个区域是开始析氢电位到明显析氢电位, 斜率变小; 第四个区域是明显析氢反应之后, 曲线几乎变成了一条直线, 斜率最小。

参考文献:

- [1] 王晓香. 当前管线钢管研究的热点问题探讨[J]. 焊管, 2012, 35(3): 5-10.
WANG X X. Discussion on Current Research Hotspots of Line Pipe[J]. Welded Pipe & Tube, 2012, 35(3): 5-10.
- [2] BARKER J C. Data Surveys of Hydrogen Assisted Cracking in High Strength Jack-up Steels[M]. London: Health and Safety Executive, 1998: 1-55.
- [3] 胥聪敏. X80 管线钢在西南地区土壤中的腐蚀电化学特征[J]. 钢铁研究学报, 2011, 23(9): 25-28.
XU Cong-min. Corrosion Electrochemical Characteristics of X80 Pipeline Steel in Southwest Area Soil[J]. Journal of Iron & Steel Research, 2011, 23(9): 25-28.
- [4] CHEN Y. Electrochemical Impedance Spectroscopy Study for Cathodic Disbonding Test Technology on Three Layer Polyethylene Anticorrosive Coating under Full Immersion and Alternating Dry-Wet Environments[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016: 10884-10894.
- [5] 王新华, 王翠, 王德国, 等. 充氢的 X80 高强钢在不同土壤中的电化学行为研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2015, 39(1): 142-149.
WANG Xin-hua, WANG Cui, WANG De-guo, et al. Study on Electrochemical Behaviors of High-strength Steel X80 after Hydrogen Charging in Different Soil Environments[J]. Journal of China University of Petroleum, 2015, 39(1): 142-149.
- [6] WANG X, TANG X, WANG L, et al. Synergistic Effect of Stray Current and Stress on Corrosion of API X65 Steel[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2014, 21(21): 474-480.
- [7] WANG X, TANG X, WANG L, et al. Corrosion Behavior of X80 Pipeline Steel under Coupling Effect of Stress and Stray Current[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2014, 9(8): 4574-4588.
- [8] WANG X, WANG C, WANG D, et al. Study on Electrochemical Behaviors of High-strength Steel X80 after Hydrogen Charging in Different Soil Environments[J]. Journal of China University of Petroleum, 2015, 39(1): 142-149.
- [9] WANG X, WANG C, TANG X, et al. A Comparison of Cathodic Protection Parameters with High-strength Pipeline Steels in Soil Solution[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2014, 9(12): 8199-8210.
- [10] LIANG P, LI X G. Stress Corrosion Cracking of X80 Pipeline Steel in Simulated Alkaline Soil Solution[J]. Materials and Design, 2009, 30(1): 1712-1717.
- [11] DONG C F, LIU Z Y. Effects of Hydrogen-charging on the Susceptibility of X100 Pipeline Steel to Hydrogen-induced Cracking [J]. Hydrogen Energy, 2009, 34(1): 9879-9884.
- [12] 张骁勇, 高惠临, 吉玲康, 等. X100 管线钢连续冷却转变的显微组织[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(1): 62-66.
ZHANG Xiao-yong, GAO Hui-ling, JI Ling-kang, et al. Microstructure of X100 High Strength Pipeline Steel during Continuous Cooling Transformation[J]. Transactions of Materials & Heat Treatment, 2010, 31(1): 62-66.
- [13] LIU Z Y, LI X G, CHENG Y F. Mechanistic Aspect of Near-neutral pH Stress Corrosion Cracking of Pipelines under Cathodic Polarization[J]. Corrosion Science, 2012, 55: 54-60.
- [14] ZHANG R, VAIRAVANATHAN P R, LALVANI S B. Perturbation Method Analysis of AC-induced Corrosion[J]. Corrosion Science, 2008, 50: 1664-1671.
- [15] 李谋成, 林海潮, 曹楚南. 碳钢在土壤中腐蚀的电化学阻抗谱特征[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(2): 111-117.
LI Mou-cheng, LIN Hai-chao, CAO Chu-nan. Study on Soil Corrosion of Carbon Steel by Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion & Protection, 2000, 20(2): 111-117.
- [16] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 156-194.
CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. Introduction to the Electrochemical Impedance Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002: 156-194.