

某 L245 集输管道腐蚀失效原因分析

蔡锐^{1,2}, 吴鹏³, 赵金龙³, 李云¹, 李发根², 徐秀清²

(1. 西安交通大学, 西安 710049; 2. 中国石油天然气集团公司管材研究所
石油管材及装备材料服役行为与结构安全国家重点实验室, 西安 710077;
3. 中国石油冀东油田分公司, 河北 唐山 063004)

摘要: 目的 分析某集输管道的腐蚀失效行为, 明确腐蚀特征、腐蚀类型及腐蚀机理, 指导其防腐处理, 从而延长管道的使用寿命。**方法** 通过几何尺寸测量、宏观观察分析了管道内外壁的腐蚀部位及宏观特征。通过化学成分分析、金相分析对管道材质进行了检验。在腐蚀穿孔处取样, 采用扫描电镜对腐蚀表面进行了微观形貌分析及微区能谱分析。采用 X 射线衍射仪对腐蚀产物进行了物相分析。**结果** 穿孔管样的化学成分符合 GB/T 9711—2017 标准要求, 金相组织无异常。管样以内壁腐蚀为主, 腐蚀位置为 4 点—8 点钟以下部位, 外壁基本无腐蚀。腐蚀产物为片层状, 且呈现出多层结构, 其中最外层相对比较疏松, 主要含有 C、Si、O、Ca 等元素, 为表面附着的污垢; 中间层和内层则比较致密, 主要由 Fe、O 元素组成, 并含有一定量的 Cl 元素。X 射线衍射结果表明, 腐蚀产物主要由 Fe₃O₄ 和 FeOOH 组成。**结论** 管道内表面底部腐蚀及穿孔主要是由于油水呈层流状态, 水在管道底部沉积, 对管道底部形成电化学腐蚀所致, 基本类型为溶解氧腐蚀, Cl⁻ 及表面腐蚀产物膜的破坏加速了局部腐蚀。

关键词: 集输管道; 内壁腐蚀; 电化学腐蚀; 溶解氧腐蚀; 腐蚀穿孔

中图分类号: TG172.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)05-0058-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.05.009

Corrosion Failure Analysis of L245 Gathering Pipeline

CAI Rui^{1,2}, WU Peng³, ZHAO Jin-long³, LI Yun¹, LI Fa-gen², XU Xiu-qing²

(1. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. State Key Laboratory for Performance and Structure Safety of Petroleum Tubular Goods and Equipment Materials, CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an 710077, China;
3. PetroChina Jidong Oilfield Company, Tangshan 063004, China)

ABSTRACT: The work aims to determine the corrosion features, corrosion type and corrosion mechanism by analyzing the corrosion failure behavior of some gathering pipeline so as to guide the corrosion treatment and extend the service life of pipeline. The corrosion location and macroscopic characteristics of the inner and outer walls of pipeline were analyzed through geometric dimension measurement and macroscopic observation. The materials were inspected through chemical composition analysis and metallographic analysis. Samples were taken from the corrosion perforation part and microscopic morphology and energy dispersive spectroscopy of the corroded surface were analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The corrosion products were analyzed by X-ray diffraction. The chemical composition of the perforated pipeline conformed to GB/T 9711—2017 standard, and there was no abnormal metallographic structure. The corrosion was concentrated on the inner wall

收稿日期: 2018-12-15; 修订日期: 2019-02-20

Received: 2018-12-15; Revised: 2019-02-20

作者简介: 蔡锐 (1983—), 男, 博士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为石油管材及装备的腐蚀与防护。邮箱: 77171612@qq.com

Biography: CAI Rui (1983—), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: corrosion and protection of tubular goods and petroleum equipments. E-mail: 77171612@qq.com

the corrosion location was between 4 o'clock and 8 o'clock. There was basically no corrosion on the outer wall of the pipeline. The corrosion products were lamellar and showed a multi-layer structure. The outer layer was relatively loose and mainly composed of C, Si, O, Ca and other elements, which were dirt and scale adhered to the surface. The middle and inner layers were relatively dense and mainly composed of Fe, O elements, and contained a certain amount of Cl elements, which were the main components of corrosion products. X-ray diffraction results showed that the corrosion products were mainly composed of Fe_3O_4 and FeOOH . The corrosion and perforation of the inner surface for the pipeline are mainly caused by the laminar flow of oil and water, the deposition of water at the bottom of the pipeline and the formation of electrochemical corrosion. The basic corrosion type is dissolved oxygen corrosion. Local corrosion is accelerated by the Cl^- and destruction of the corrosion product film on the surface.

KEY WORDS: gathering pipeline; inner surface corrosion; electrochemical corrosion; dissolved oxygen corrosion; corrosion perforation

集输管道在油田的开发中起到了非常重要的作用，主要将油气介质从单井输送至联合处理站。由于集输管道内部输送的介质均为未经处理或仅经初步处理的油、气、水，管道服役环境苛刻，腐蚀风险较大。据统计，由腐蚀引发的管道事故约占集输管道总事故的 40%以上，我国相当一部分油气田均发生过因为集输管道腐蚀而停产的事故^[1-9]。因此针对集输管道的腐蚀影响因素进行研究和分析，探讨不同影响因素的腐蚀机理和腐蚀特点，提高管道的防腐能力，延长管道的实际使用寿命，确保原油集输管道的本质安全，显得十分重要。

某油田已经进入开发后期，管道服役时间长，加之油井产出液含水量增大，以及注气等工艺的实施，管道内腐蚀尤为严重，近年来发生了多起腐蚀泄漏事故。本文针对一起典型的腐蚀穿孔事故，通过宏观分析、化学成分分析、金相分析、腐蚀表面微观形貌及腐蚀产物分析等，对样品进行了材质检验及腐蚀原因分析，明确了腐蚀特征及机理，为管道的腐蚀控制及安全运行提供理论依据。该集输管道于 2008 年投产，管道材质为 L245 螺旋焊缝钢管，规格为 $D457 \text{ mm} \times 7.1 \text{ mm}$ ，设计压力 6.3 MPa，运行压力 0.55~0.75 MPa，输油温度 42 °C，输量 3500 m^3/d ，含水 20%。

1 实验

将发生腐蚀穿孔的管道沿圆周方向 12 等分，记为 1~12 区，沿纵向 10 等分，记为 A~J 区，将管壁划分为 120 个区域，如图 1 所示。采用超声波测厚仪对该 120 个区域进行壁厚测量。

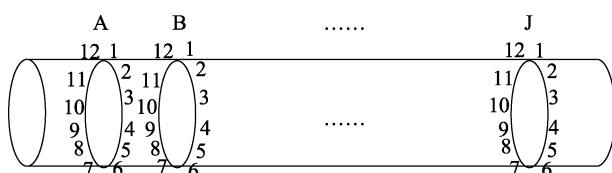


图 1 测量区域示意图
Fig.1 Diagram of measuring area

将发生腐蚀穿孔的管道对剖，观察管段外壁和内壁的宏观形貌，并采用数码相机进行拍照记录。依据 GB/T 13298—2015、GB/T 10561—2005 和 GB/T 6394—2017 标准对腐蚀穿孔附近部位进行组织、非金属夹杂物、晶粒度分析，并对腐蚀坑周围进行组织观察。依据 GB/T 4336—2016 标准，采用 ARL 4460 直读光谱仪对管体进行化学成分分析。采用扫描电镜及能谱仪分别对腐蚀表面进行形貌观察及能谱分析。采用 X 射线衍射仪对腐蚀产物进行物相分析。

2 结果及分析

2.1 几何尺寸测量

管样几何尺寸测量结果表明：1) 腐蚀穿孔附近部位减薄极其严重，平均约 2.60 mm；2) 管道 4 点—8 点以下位置(非穿孔附近区域)存在轻微的减薄现象，与公称壁厚 7.1 mm 相比，最大偏差为-8.2%。

2.2 宏观分析

管样外壁基本无腐蚀，表面的环氧粉末防腐层较完整，但穿孔部位及附近区域的防腐层已脱落，脱落部位呈圆形，直径约 10 mm，如图 2 所示。管样内壁 4 点—8 点钟以上位置呈黑色，为原油印记所致，表面基本无腐蚀，无明显的腐蚀产物及腐蚀坑存在。4 点—8 点钟以下位置存在明显的腐蚀，且两处已发生穿孔，距离较近，属同一腐蚀点，穿孔部位位于管线底部 6 点钟方向。穿孔部位附近区域存在明显的壁厚减薄，周围腐蚀产物较致密，表面呈黑褐色；其余部位未见明显的腐蚀坑及壁厚减薄情况，表面可见明显的覆盖物，厚度达 1 mm 以上。

此外，管样内壁存在四条由输送介质留下的印痕，上方两条印痕以上的管道内壁呈黑色，且基本无腐蚀；下方两条印痕以下的管道内壁呈白灰色，且局部可见明显的腐蚀；上下两条印痕的中间区域为过渡区，如图 3 所示。由此可判断，印痕部位为油水界面，管道内输送的介质油水分层明显。



图2 管样外壁宏观形貌
Fig.2 Macroscopic morphology of outer surface: a) overall appearance; b) morphology of perforation site

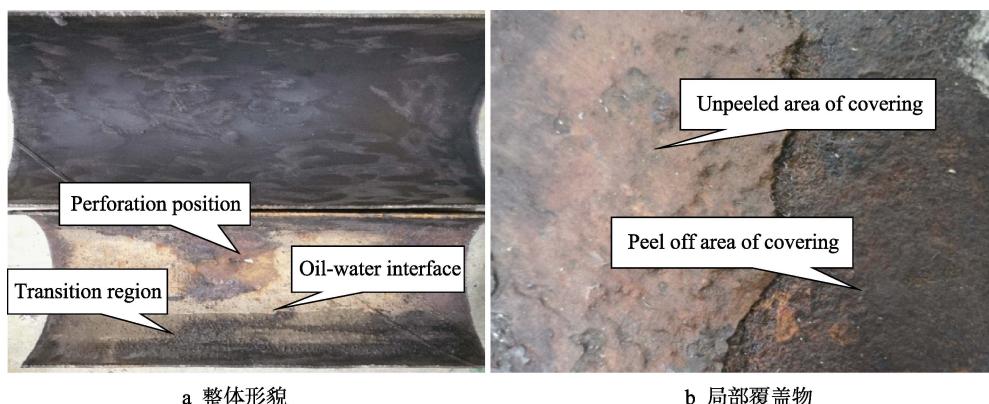


图3 管样内壁宏观形貌
Fig.3 Macroscopic morphology of inner surface: a) overall appearance; b) local coverage

2.3 金相分析

金相分析结果如表1及图4—图5所示。从分析结果可看出，管体组织为铁素体+珠光体，组织均匀

且无异常，晶粒细小，无超尺寸夹杂物。内表面有腐蚀坑，腐蚀坑内存在连续、较厚的腐蚀产物。腐蚀坑附近组织与其他区域组织相同，均为铁素体+珠光体。

表1 金相分析结果
Tab.1 Metallurgical structure analysis results

Testing item	Metallurgical structure	Nonmetallic inclusions	Grain size (level)
Testing result	Ferrite and Pearlite	A0.5, B0.5, D0.5	10.0

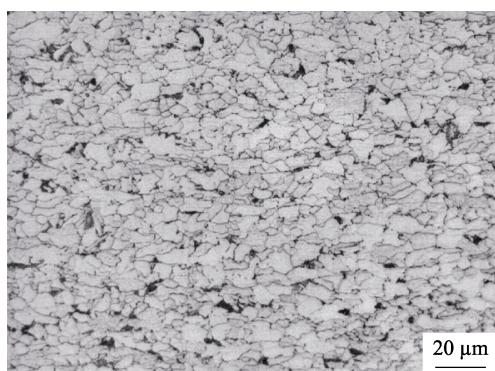


图4 管体试样组织
Fig.4 Metallurgical structure of pipeline



图5 管体内表面腐蚀形貌及组织
Fig.5 Corrosion morphology metallurgical structure of inner surface

2.4 化学成分分析

样品的化学成分分析结果如表 2 所示, 化学成分符合 GB/T 9711—2017 标准要求。

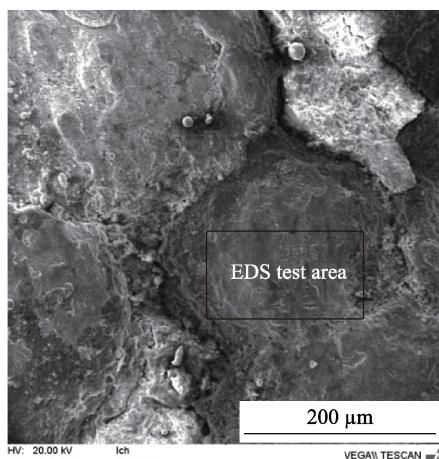
2.5 腐蚀形貌及腐蚀产物分析

分别对腐蚀穿孔附近部位及存在明显覆盖物的

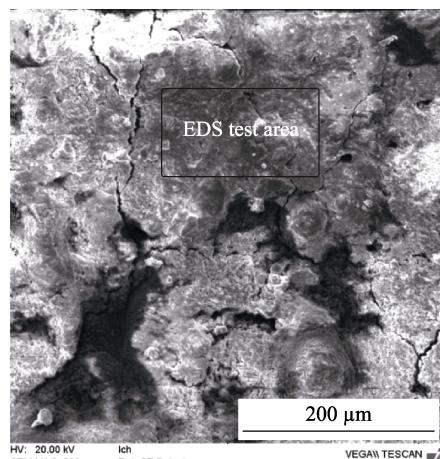
部位取样, 分别记为 1#、2#样品, 采用扫描电镜对腐蚀表面进行形貌观察及能谱分析, 结果如图 6 所示。从图中可以看出, 1#、2#样品表面均存在明显的腐蚀产物, 其中 1#比较致密, 而 2#则较疏松, 且存在大量的裂纹。1#试样表面主要由 Fe、O、Cl 等元素组成, 而 2#试样表面元素则十分复杂, 包括 C、O、Na、Si、S、Ca、Fe 等多种元素。

表 2 化学成分分析结果
Tab.2 Chemical compositions testing results

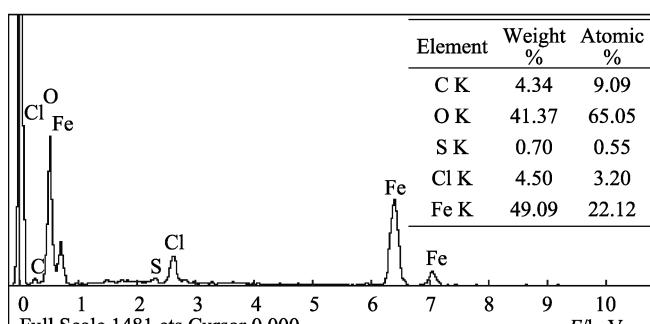
Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Nb	V	Ti	wt%
Content	0.064	0.19	1.28	0.010	0.0035	0.021	0.0016	0.011	0.017	0.0041	0.016	
Requirements of GB/T 9711—2017	≤0.16	≤0.45	≤1.6	≤0.025	≤0.020							



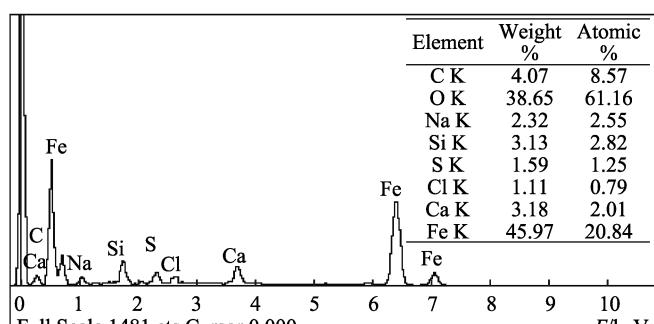
a 穿孔附近部位微观形貌



b 覆盖物表面微观形貌



c 穿孔附近部位EDS分析结果



d 覆盖物表面EDS分析结果

图 6 管样内壁微观形貌及 EDS 分析结果

Fig.6 Microscopic morphology of inner wall and EDS analysis results: a) c) microscopic morphology and EDS analysis results of the surface near perforation; b) d) microscopic morphology and EDS analysis results of coverage surface

对存在明显覆盖物的部位取样, 由于取样过程中覆盖物脱落, 采用环氧树脂将覆盖物和管体进行封装, 如图 7 所示。对其截面进行打磨抛光后, 采用扫描电镜进行形貌观察及能谱分析。图 8 为管体截面微观形貌及腐蚀坑内能谱分析结果。从图中可以看出, 管体试样在内表面的覆盖物脱落之后, 仍然能观察到大量的腐蚀产物, 截面存在明显的腐蚀坑, 坑内腐蚀产物主要由 Fe、O 元素组成, 并含有较高的 Cl 元素。覆盖物的截面形貌异常复杂, 呈现出多层结构, 如图 9

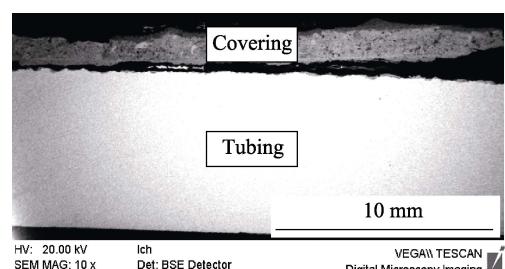


图 7 样品截面宏观形貌
Fig.7 Macroscopic morphology of sample cross section

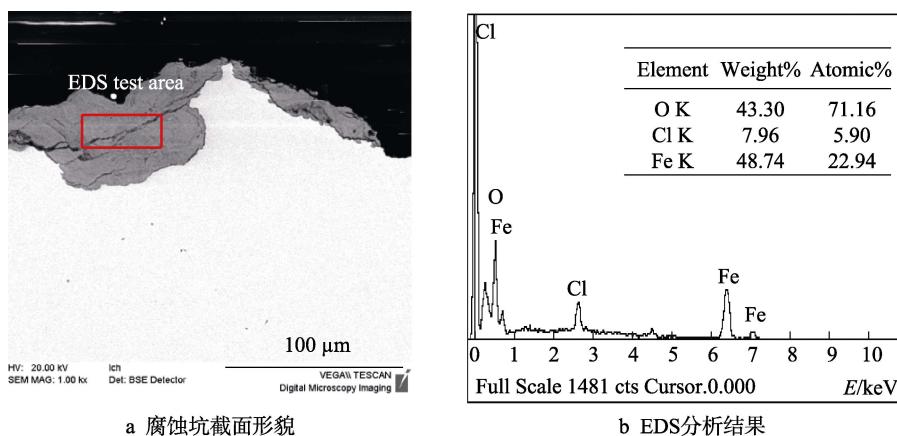


图8 样品截面微观形貌及EDS分析结果
Fig.8 Micromorphology and EDS analysis result of sample cross section:
a) sectional morphology of corrosion pits; b) EDS analysis results

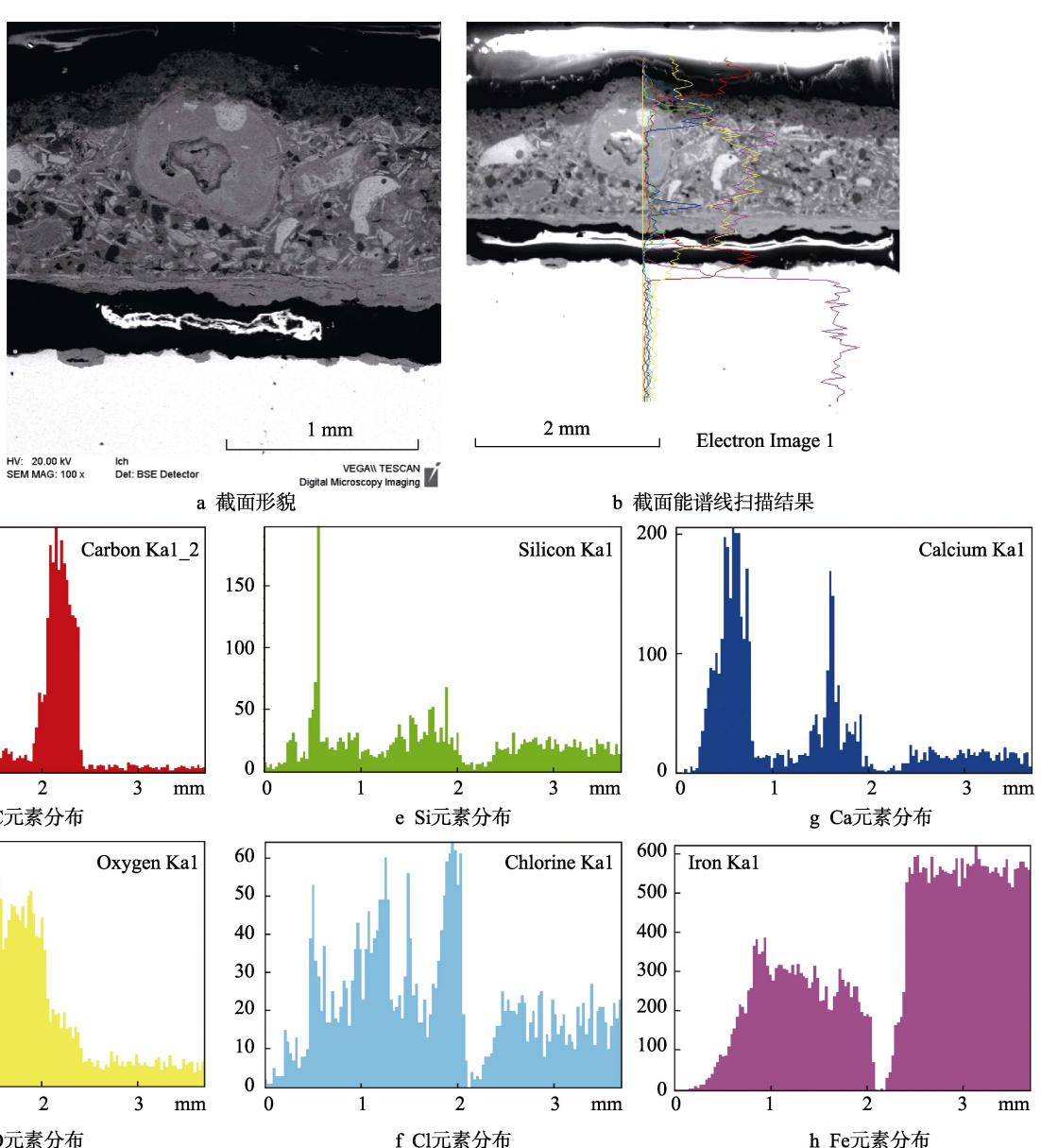


图9 覆盖物样品形貌及截面能谱线扫描结果
Fig.9 Micromorphology and linear SEM-EDS results of cross section of corrosion products: a) cross-sectional morphology of coverage; b) linear SEM-EDS results of coverage section; c) d) e) f) g) h) distribution of C, O, Si, Cl, Ca, Fe elements

所示。其中最外层相对比较疏松，主要含有 C、Si、O、Ca 等元素，推断为表面附着的污垢，而中间层和内层则比较致密，主要由 Fe、O 元素组成，并含有一定量的 Cl 元素。

为进一步确定腐蚀产物的组成，对腐蚀产物进行 X 射线衍射分析，测试样品包括覆盖物上表面、覆盖物下表面、基材表面、覆盖物粉末（经研磨），结果如图 10 所示。结果表明，腐蚀产物主要由 Fe_3O_4 和 FeOOH 组成。

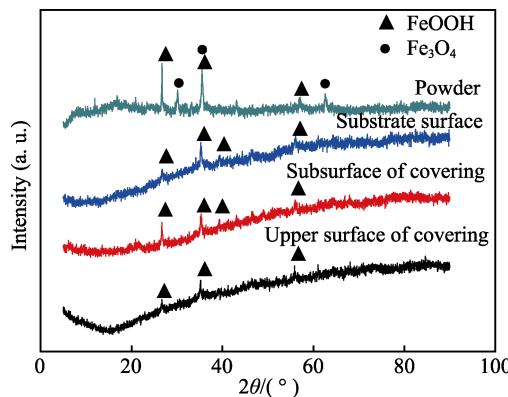
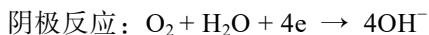
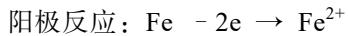


图 10 样品 XRD 分析结果
Fig.10 XRD analysis results of sample

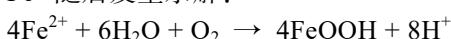
2.6 腐蚀原因综合分析

2.6.1 腐蚀机理分析

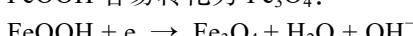
管样的宏观形貌、微观形貌及金相分析结果表明，管样以内壁腐蚀为主，外壁基本无腐蚀，腐蚀部位位于管线中下部，且存在明显的分界线。能谱及 XRD 分析结果表明，管样内表面的腐蚀产物主要由 Fe_3O_4 和 FeOOH 组成，为典型的溶解氧腐蚀产物。此外，管样内表面穿孔附近部位腐蚀特征及腐蚀产物形态均呈现出典型的溶解氧腐蚀特征^[10-19]。同时，根据现场来气的分析结果， CO_2 体积分数为 2.33%，并含有一定量的氧（体积分数为 0.18%）。由此可判断，管样内壁的腐蚀类型主要为溶解氧腐蚀，其腐蚀机理如下。



Fe^{2+} 随后发生水解：



FeOOH 容易转化为 Fe_3O_4 :



2.6.2 底部腐蚀原因分析

根据管道输送介质的情况，该条管道为油水混输，基本不含气。经测算流体流速约 0.26 m/s。由上述数据可以看出，由于流体流速较慢，导致油水呈层流状态，分层明显，水在管道底部沉积，对管道底部

形成电化学腐蚀。

2.6.3 局部腐蚀穿孔原因分析

管样内壁宏观分析结果表明，管道内壁存在明显的覆盖物，厚度达 1 mm 以上，但在穿孔部位附近区域未观察到类似的覆盖物。当管道内表面形成不完整或局部损坏、脱落的膜层时，在表面不同覆盖度区域之间就形成了具有很强自催化效应的腐蚀电偶，从而加速局部腐蚀。此外，由于覆盖物及腐蚀产物膜的影响，介质在表面的流动和电介质的扩散受到限制，造成被阻塞的腐蚀坑内介质成分及 pH 值发生较大变化，形成闭塞电池腐蚀^[20-21]。

腐蚀表面及截面能谱分析结果显示，在腐蚀产物内层及腐蚀坑中，Cl 元素含量非常高。Cl⁻ 可破坏金属氧化膜保护层，形成点蚀或坑蚀^[3]。较高的 Cl⁻ 含量易导致点蚀现象的产生，因为 Cl⁻ 具有极强的穿透性，会明显破坏腐蚀产物膜，降低腐蚀产物膜对基体的保护能力。输油管道内壁底部由于接触高含 Cl⁻、高矿化度的地层水腐蚀介质，在材料微区缺陷处首先发生局部选择性点腐蚀，而随着介质内的 Cl⁻ 不断向蚀坑内迁移，坑内 Cl⁻ 浓度远远高于金属平坦表面区域，基体中的 Fe 不断腐蚀溶解，使点蚀坑迅速扩展，加速了局部腐蚀，如图 11 所示。

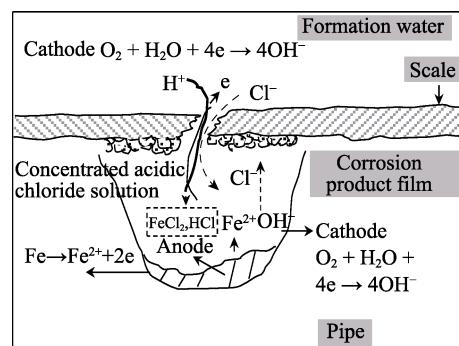


图 11 局部腐蚀机理
Fig.11 Local corrosion mechanism

3 结论

1) 穿孔管样的化学成分符合标准要求，金相组织无异常。

2) 管样以内壁腐蚀为主，外壁基本无腐蚀。管道内表面底部腐蚀及穿孔主要是由于油水呈层流状态，水在管道底部沉积，对管道底部形成电化学腐蚀所致，基本类型为溶解氧腐蚀，Cl⁻ 及表面腐蚀产物膜的破坏加速了局部腐蚀。

4 建议

1) 通过降低含水、适当增加流体流速等手段避免产出水在管道底部沉积，形成电化学腐蚀。

2) 严格控制氧气进入集输系统,对于已经进入系统的氧,可采用脱氧剂脱除,避免形成溶解氧腐蚀。

3) 表面腐蚀产物、结垢层的破损会加速局部腐蚀,建议加注缓蚀剂,降低局部腐蚀风险。

参考文献:

- [1] 石仁委,柳言国,姬杰.胜利油田集输管道腐蚀检测与管理[J].石油工业技术监督,2007(2): 57-59.
SHI Ren-wei, LIU Yan-guo, JI Jie. The corrosive monitor and management of gathering pipeline in shengli oil-fields[J]. Technology supervision in petroleum industry, 2007(2): 57-59.
- [2] 叶帆,李新勇,刘强,等.雅克拉气田集输管线的腐蚀及其防治[J].腐蚀与防护,2008,29(11): 710-712.
YE Fan, LI Xin-yong, LIU Qiang, et al. Corrosion and its prevention of gathering system in Yakela gas field[J]. Corrosion & protection, 2008, 29(11): 710-712.
- [3] 梁裕如,姬丙寅.某输油管道腐蚀泄漏失效原因分析[J].表面技术,2016,45(8): 68-73.
LIANG Yu-ru, JI Bing-yin. Failure analysis of corrosion leakage for oil pipeline[J]. Surface technology, 2016, 45(8): 68-73.
- [4] 崔斌,臧国军,赵锐,等.油气集输管道内腐蚀及内防腐技术[J].石油化工设计,2007,24(1): 51-54.
CUI Bin, ZANG Guo-jun, ZHAO Rui, et al. Corrosion and anti-corrosion techniques for the inner wall of oil and gas transportation pipelines[J]. Petrochemical design, 2007, 24(1): 51-54.
- [5] 邓民宪,张永凯,袁玉柱,等.埋地输油管道失效原因分析[J].腐蚀科学与防护技术,1999(6): 373-375.
DENG Min-xian, ZHANG Yong-kai, YUAN Yu-zhu, et al. Failure analysis of an underground oil pipeline[J]. Corrosion science and technology protection, 1999(6): 373-375.
- [6] 范兆廷,袁宗明. H₂S 及 CO₂ 对管道腐蚀机理与防护研究[J].油气田地面工程,2008,27(10): 39-40.
FAN Zhao-ting, YUAN Zong-ming. Mechanism and protection research of H₂S and CO₂ corrosion for pipeline[J]. Oil-gasfield surface engineering, 2008, 27(10): 39-40.
- [7] 刘宏波,王书森.CO₂、H₂S 对油气管道内腐蚀影响机制[J].油气储运,2007,26(12): 43-46.
LIU Hong-bo, WANG Shu-miao. Effect of CO₂ and H₂S on internal corrosion of oil and gas pipeline[J]. Oil & gas storage and transportation, 2007, 26(12): 43-46.
- [8] 张绪平,康学勤,孙智,等.滕州站输油管道失效分析[J].矿山机械,2003(12): 62-63.
ZHANG Xu-ping, KANG Xue-qin, SUN Zhi, et al. Failure analysis of Tengzhou state oil pipeline[J]. Mining & processing equipment, 2003(12): 62-63.
- [9] 吕拴录,康延军,乐法国,等.某输油管道刺漏调查分析[J].管道技术与设备,2010(1): 48-49.
LYU Shuan-lu, KANG Yan-jun, YUE Fa-guo, et al. Investigation and analysis of the washing out of a crude oil pipeline[J]. Pipeline technique and equipment, 2010(1): 48-49.
- [10] 娄亮杰,徐忠苹,李爱贵,等.高矿化度油田污水处理系统的腐蚀因素分析及治理措施[J].腐蚀与防护,2018,39(11): 892-895.
LOU Liang-jie, XU Zhong-ping, LI Ai-gui, et al. Corrosion factor analysis and treatment measures of high mineralization oilfield sewage treatment system[J]. Corrosion & protection, 2018, 39(11): 892-895.
- [11] 刘沛华,陈刚,李志潇.基于光电子能谱的高含水输油管道内壁腐蚀减薄试验分析[J].中国安全生产科学技术,2016,12(6): 116-122.
LIU Pei-hua, CHEN Gang, LI Zhi-xiao. Experimental analysis on internal wall corrosion thinning phenomenon of oil transmission pipelines with high water cut based on photoelectron spectroscopy[J]. Journal of safety science and technology, 2016, 12(6): 116-122.
- [12] 赵鹏,于杰,郭金宝.钻杆溶解氧腐蚀影响因素分析[J].钢管,2010,39(2): 29-33.
ZHAO Peng, YU Jie, GUO Jin-bao. Analysis of influencing factors on dissolved oxygen corrosion of drill pipe[J]. Steel pipe, 2010, 39(2): 29-33.
- [13] 谢飞,王月,王兴发,等.辽河油田土壤中溶解氧对X70管线钢腐蚀的影响[J].表面技术,2018,47(10): 186-192.
XIE Fei, WANG Yue, WANG Xing-fa, et al. Effect of dissolved oxygen on corrosion of X70 pipeline steel in Liaohe oilfield[J]. Surface technology, 2018, 47(10): 186-192.
- [14] 邹妍,王佳,郑莹莹.锈层下碳钢的腐蚀电化学行为特征[J].物理化学学报,2010,26(9): 2361-2368.
ZOU Yan, WANG Jia, ZHENG Ying-ying. Electrochemical corrosion behaviors of rusted carbon steel[J]. Acta physico-chimica sinica, 2010, 26(9): 2361-2368.
- [15] 魏宝明.金属腐蚀理论及应用[M].北京:化学工业出版社,2004.
WEI Bao-ming. Metals corrosion theory and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [16] MCINTIRE G, LIPPERT J, YUDELSON J. The effect of dissolved CO₂ and O₂ on the corrosion rate of iron[J]. Corrosion, 1990, 46(2): 91-95.
- [17] LI Y J, WU J J, ZHANG D, et al. The electrochemical reduction reaction of dissolved oxygen on Q235 carbon steel in alkaline solution containing chloride ions[J]. Journal of solid state electrochemistry, 2010, 14(9): 1667-1673.
- [18] SARIN P, SNOEYINK V L, BEBEE J, et al. Iron release from corroded iron pipes in drinking water distribution systems: effect of dissolved oxygen[J]. Water research, 2004, 38(5): 1259-1269.
- [19] 殷启帅,杨进,施山山,等.南海东部某油田隔水导管腐蚀失效分析[J].表面技术,2018,47(11): 134-141.
YIN Qi-shuai, YANG Jin, SHI Shan-shan, et al. Corrosion failure analysis of riser in some oilfield in the east of the South China Sea[J]. Surface technology, 2018, 47(11): 134-141.
- [20] 张登庆,胡宏萍.集输管线垢下腐蚀的闭塞效应研究[J].油气田地面工程,2002,21(5): 15-16.
ZHANG Deng-qing, HU Hong-ping. Blocking effect of corrosion under scale in gathering pipeline[J]. Oil-gasfield surface engineering, 2002, 21(5): 15-16.
- [21] 李力,李家锋,王宏,等.某海底管道腐蚀的原因[J].腐蚀与防护,2017,38(3): 240-246.
LI Li, LI Jia-feng, WANG Hong, et al. Corrosion cause of a subsea pipeline[J]. Corrosion & protection, 2017, 38(3): 240-246.