

埋地管道防腐涂层破裂时的钢材腐蚀模拟研究

王泽琦^{1*}, 李韵丽², 王进波¹

¹中国石油管道局工程有限公司国际事业部, 河北 廊坊

²石钢京诚装备技术有限公司, 辽宁 营口

收稿日期: 2021年11月29日; 录用日期: 2021年12月23日; 发布日期: 2021年12月31日

摘要

本文运用有限元模拟软件分析埋地管道在不同纵向应变和腐蚀缺陷深度下的腐蚀规律, 探究在埋地环境下的腐蚀行为并给出腐蚀机理与建立CO₂与O₂腐蚀的协同作用模型。通过有限元模拟结果表明: 随着纵向应变的逐渐增加, von Mises应力不断增大且向腐蚀缺陷中心集中, 此时由于塑性变形导致阴极反应被加强, 腐蚀电流密度也逐渐增大, 在管壁与3PE防腐层交界处达到最大; 随着腐蚀缺陷的逐渐加深, von Mises应力也不断增大并集中在整个缺陷方向, 有向缺陷外延展的趋势, 腐蚀电流密度分布不均匀, 3PE防腐层与管壁交界处分布最集中, 此处腐蚀最严重。

关键词

有限元模拟, 管道外腐蚀, 3PE防腐涂层, 应力腐蚀模型

Simulation Study on Steel Corrosion of Buried Pipeline When Anticorrosion Coating Is Broken

Zeqi Wang^{1*}, Yunli Li², Jinbo Wang³

¹China Petroleum Pipeline Engineering Co., Ltd. International, Langfang Hebei

²HBIS Equipment Development and Manufacturing Co., Ltd., Yingkou Liaoning

Received: Nov. 29th, 2021; accepted: Dec. 23rd, 2021; published: Dec. 31st, 2021

*通讯作者。

Abstract

Finite element simulation software is used to analyze the corrosion laws of buried pipelines under different longitudinal strains and corrosion defect depths, explore the corrosion behavior in the buried environment, give the corrosion mechanism and establish the CO₂ and O₂ corrosion synergistic model. The results of finite element simulation show that the von Mises stress increases and focuses on the center of the corrosion defect with the increasing of the longitudinal strain. At the same time, the corrosion current density increases gradually due to the strengthening of the cathode due to the plastic deformation, and reaches the maximum at the junction between the tube wall and the 3PE coating. With the gradual deepening of the corrosion defects, von Mises stress increased and concentrated in the whole direction of the defects; with the trend of the extension of the defects, the distribution of corrosion current density is not uniform; and the junction of 3PE corrosion coating and pipe wall is the most concentrated, where the corrosion is the most serious.

Keywords

Finite Element Simulation, Pipeline Corrosion, 3PE Coating, Stress Corrosion Model

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

管道作为油气行业运输的血脉,无论是长短距离或运输何种类型的介质,它无疑是最经济的运输方式之一,管道大致分为埋地管道和海洋管道,目前我国多以埋地管道为主,埋地管道面临的主要问题是外腐蚀,世界上每年有大量的油气管道由于腐蚀而报废[1][2],土壤的酸碱性、外部应力、土壤湿度、杂散电流、微生物作用以及地磁场等都会对管道外壁造成不同程度的腐蚀[3][4][5][6],工程实际中多采用3PE防腐涂层、牺牲阳极或外加电位等方式对管道进行腐蚀防护,后者防护并不理想,牺牲阳极寿命较短且投产运行复杂,外加电位会对外部土壤以及附近设施造成不同程度影响,目前工程上大部分使用的管道外防腐主要以3PE防腐涂层为主,它是经济且有效稳定的防腐技术[7],但由于外部环境影响,例如施工等会产生外部机械应力。

本文以工程实际中的涂层防腐为背景,以带3PE防腐涂层的X70钢为模拟材料,利用有限元模拟软件分析当由于外部应力致使3PE防腐涂层破裂时钢材的腐蚀行为。

2. 研究方法

2.1. 有限元模拟

采用Comsol Multiphysics 5.5软件,对埋地管道在不同应变以及缺陷深度环境下的腐蚀电化学行为进行有限元模拟。选取2D模型从而简化计算,物理场模型选取固体力学与二次电流分布(siec)下的稳态研究[8],含有缺陷的管道模型如图1所示,由于3PE防腐涂层破损而暴露的缺陷假定为椭球型,初始腐蚀缺陷深度为2.24 mm。在实际腐蚀过程中,缺陷的宽度会随时间与应力发生变化,为研究不同外部应变与缺陷深度条件下对钢材腐蚀的影响,本文假定缺陷宽度不变。

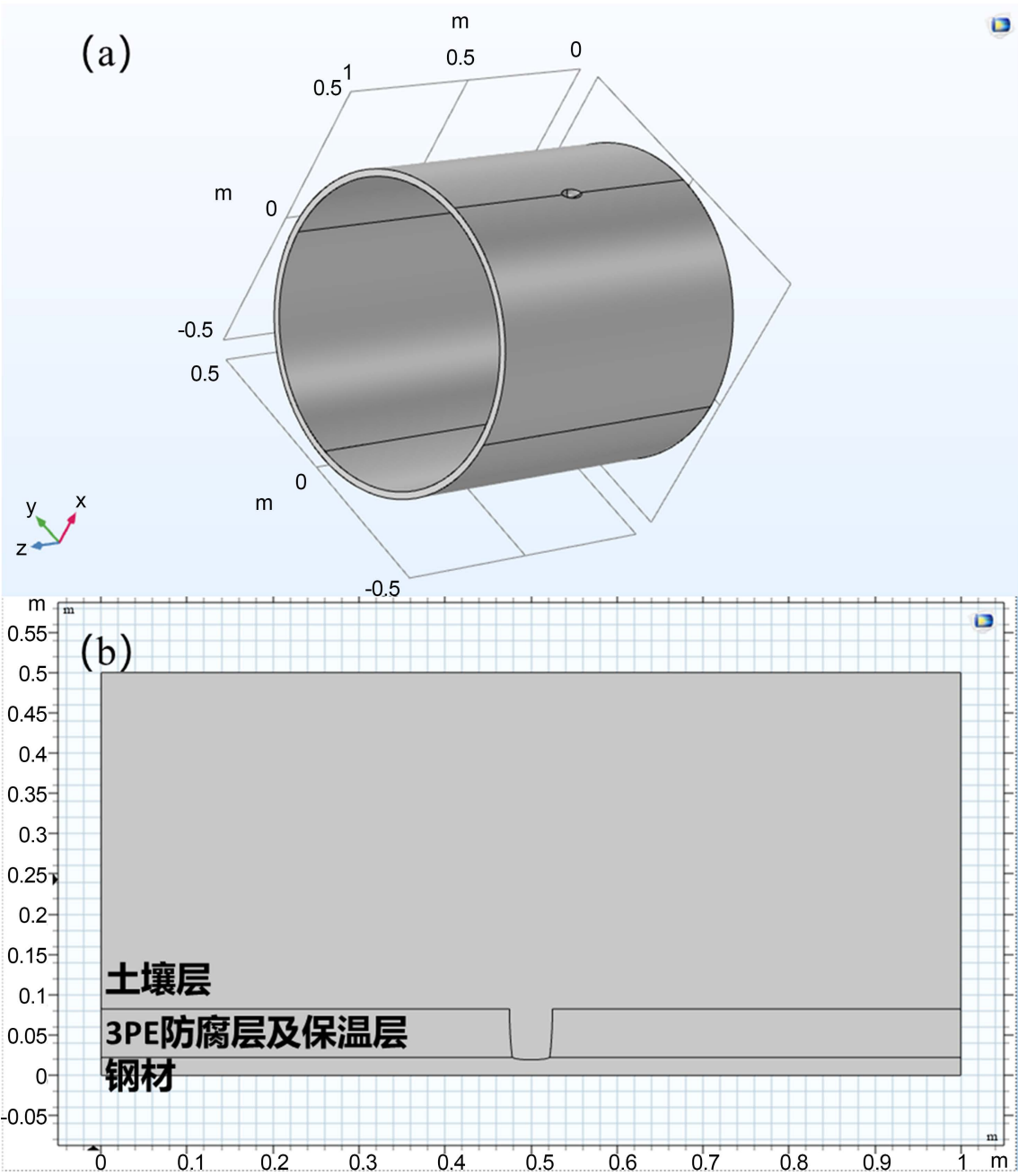


Figure 1. Finite element model of corrosion-resistant coating with corrosion defect after rupture. (a) 3D model; (b) 2D model

图 1. 防腐层破裂后含腐蚀缺陷的有限元模型。(a) 3D 模型; (b) 2D 模型

2.2. 电化学参数选择

阳极



阴极



阳极为标准的铁的活化溶解,对于土壤环境中 O_2 与 CO_2 都会存在,植物根部的呼吸作用与土壤很多微生物的存在,导致大部分土壤中的 O_2 含量小于土壤中 CO_2 的含量,且土壤中 CO_2 的含量会大于空气中 CO_2 的含量[9],所以阴极选择氢离子单电子的还原反应,这主要是由于氢原子的渗透会脆化钢体,也就是氢渗透,部分不渗透的氢原子结合生成了氢分子,本次模拟只考虑会腐蚀钢体的部分氢原子。阳极电化学动力表达式为阳极 Tafel, 阴极电化学动力表达式为阴极 Tafel。

根据能斯特方程,有以下式子:

$$i_a = i_{0,a} \exp \frac{\eta}{b} \quad (3)$$

$$i_c = i_{0,c} \exp \frac{\eta}{b} \quad (4)$$

阳极

$$E_{a,eq} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln(aFe^{2+}) \quad (5)$$

$$E_0 = -0.441 \text{ V} \quad (6)$$

阴极

$$E_{c,eq} = -2.303 \frac{RT}{F} \text{pH} \quad (7)$$

其中下标 a , c 分别为阳极反应和阴极反应, i 为电化学反应的电流密度, i_0 为交换电流密度, E_{eq} 代表平衡电极电位, E_0 代表标准电极电位, η 为过电位, b 为塔菲尔斜率, R 为 8.31 J/mol K , T 为 298 K , F 为 $96,485 \text{ C/mol}$ 。

本次模拟的数据来源于本人硕士论文中的电化学实验数据,利用极化曲线图 2 与平衡电极电位得到 Tafel 斜率与交换电流密度作为模拟的初始参数,见表 1。

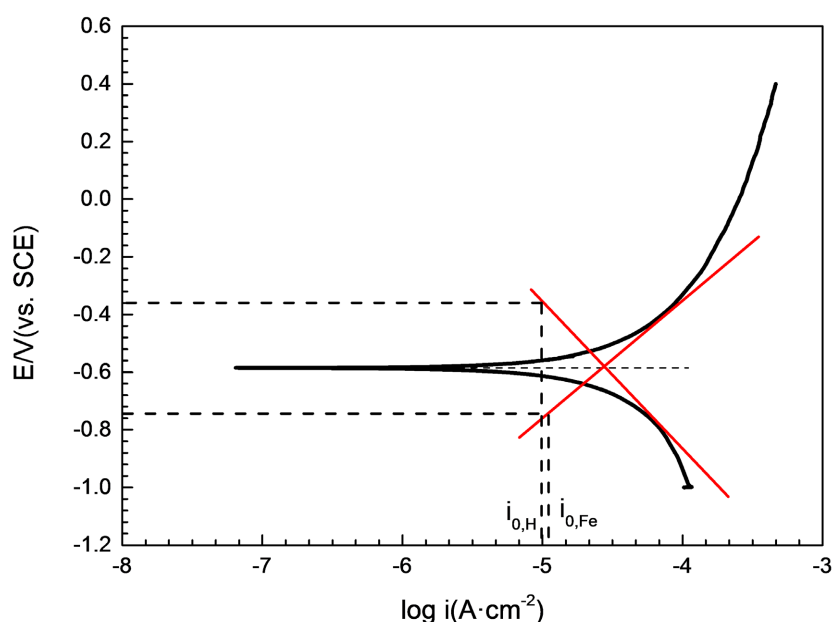


Figure 2. Polarization curves of steel under certain conditions

图 2. 钢在某特定条件下的极化曲线

Table 1. The initial electrochemical parameters of finite element simulation under certain conditions are derived from Figure 2

表 1. 某特定条件下的有限元模拟的初始电化学参数由图 2 导出

Electrochemical reactions	$\log i_0$ (A/cm ²)	Equilibrium potential (V, SCE)	Tafel slope (V/decade)	i_0 (A/cm ²)
Anodic oxidation of iron	-4.954	-0.704	0.120	1.11×10^{-5}
Cathodic hydrogen evolution	-5.017	-0.368	-0.117	9.62×10^{-6}

2.3. 固体力学

2.3.1. 阳极

弹性变形引起的阳极平衡电位变化: $\Delta E_{eq}^e = -\frac{\Delta P_m V_m}{Z_m F}$ 。

其中, ΔP_m 为弹性变形极限的超压, 值为钢材屈服强度的 1/3; V_m 为钢的摩尔体积; Z_m 为电荷数; F 为常数, 同上。

塑性变形引起的阳极平衡电位变化:

$$\Delta E_{eq}^p = -\frac{TR}{Z_m F} \ln \left(\frac{nu * \alpha * \varepsilon_p}{N_0} + 1 \right)$$

其中, T 、 R 、 Z_m 、 F 同上, nu 为方向相关因子, α 为系数, ε_p 为通过力学弹塑性模拟得到的塑性应变, N_0 初始位错密度。

所以电化学和应变作用下的阳极平衡电位为 $E_{a,eq} + \Delta E_{eq}^e + \Delta E_{eq}^p$ [10]。

2.3.2. 阴极

因塑性变形会加强电化学反应中的阴极反应[11], 所以:

$$i_c = i_{0,c} \times 10^{\frac{\sigma_{mises} * V_m}{6F(-b_c)}}$$

其中 σ_{mises} 由有限元模拟得到, b_c 为阴极 Tafel 斜率, 见上文表 1。

3. 模拟结果

3.1. 不同纵向应变

图 3 为固定 10%管壁厚度(2.24 mm)缺陷下不同纵向应变的 von Mises 应力分布和腐蚀电流密度大小及腐蚀电流密度的流线图, 右侧颜色条表示腐蚀电流密度与 von Mises 应力。从图 3(a)可以看出当施加 0.1%的纵向应变时, 腐蚀缺陷中心区域的 von Mises 应力略高于两侧, 但整体 von Mises 应力都很小, 这是由于此时纵向应变较小, 而且此时腐蚀电流密度分布均匀, 腐蚀电流密度与腐蚀速率成正比, 腐蚀速率可以表征腐蚀的程度[12], 由图 3(a)无法观测到腐蚀严重区域; 当纵向应变增大至 0.3%和 0.5%时, 腐蚀缺陷中心区域的 von Mises 应力明显大于两侧, 这是由于此时纵向应变足够使暴露在土壤中的钢材发生反应, 且此时可以看到在两侧区域有明显的腐蚀电流密度的增大; 当纵向应变为 1%时, 此时施加的应变很大, von Mises 应力集中在腐蚀缺陷中心区域且存在于整个钢材壁厚, 可以观察到明显不同于前者的颜色的加深, 此时腐蚀电流密度多集中在钢材与防腐层的交界处。

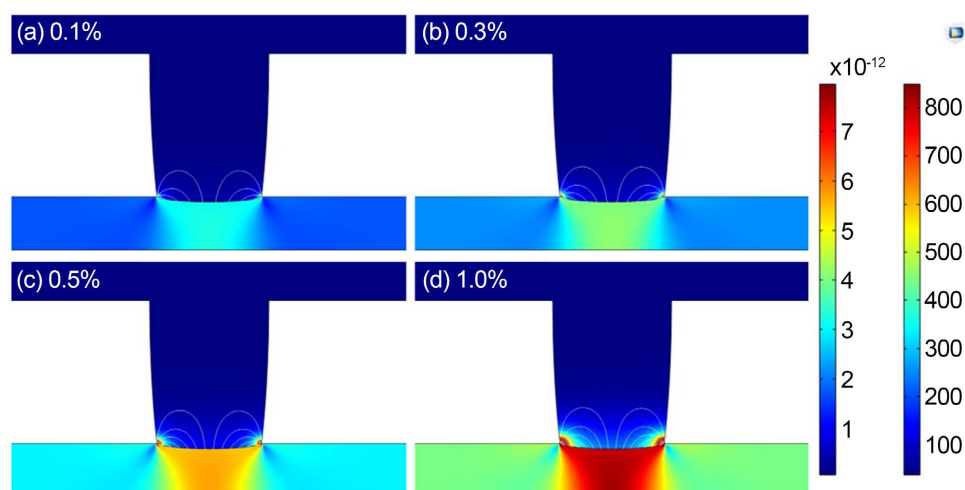


Figure 3. von Mises stress distribution and corrosion current density diagram of a fixed corrosion defect depth (2.24 mm) in a soil environment under different longitudinal strains

图3. 不同纵向应变下土壤环境中固定腐蚀缺陷深度(2.24 mm)的 von Mises 应力分布与腐蚀电流密度图

3.2. 不同腐蚀缺陷深度

图4为固定0.1%纵向应变下不同腐蚀缺陷深度的 von Mises 应力分布和腐蚀电流密度大小及腐蚀电流密度的流线图, 右侧颜色条表示腐蚀电流密度与 von Mises 应力。从图4(a)可以看出当腐蚀缺陷深度很小时, von Mises 应力分布和腐蚀电流密度都很小且分布均匀, 此时腐蚀程度很轻; 当腐蚀缺陷增加到20%壁厚(4.48 mm)以及30%壁厚(6.72 mm)时, von Mises 应力集中在腐蚀缺陷中心且随着腐蚀缺陷深度的增加而沿管壁方向纵向延展, 腐蚀电流密度分布在管壁与防腐层的交界处且有增大的趋势; 当腐蚀缺陷增大到40%壁厚(8.96 mm)时, von Mises 应力出现在整个壁厚纵向, 此时管壁受到的应力最大, 腐蚀电流密度在与防腐层的交界处也达到最大, 此时腐蚀最严重。

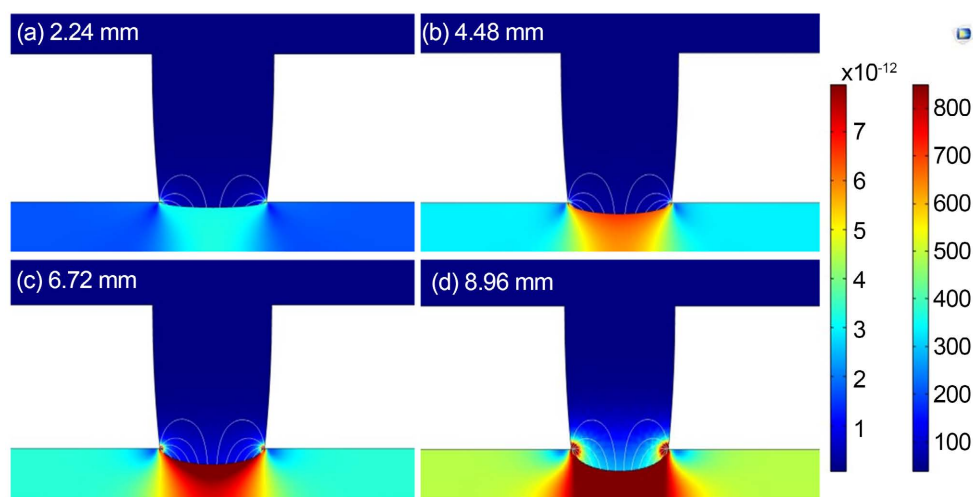


Figure 4. Diagram of von Mises stress distribution and corrosion current density at different depths of corrosion defects in a soil environment with a fixed longitudinal strain (0.1%)

图4. 固定纵向应变(0.1%)下土壤环境中不同腐蚀缺陷深度处的 von Mises 应力分布与腐蚀电流密度图

4. 分析

埋地钢材表面会发生以下反应[13][14][15][16]:



阳极始终是 Fe 的活化溶解, Fe^{2+} 的增加与 H_2CO_3 的分解同时进行, 与溶液中 CO_3^{2-} 形成 FeCO_3 等堆积在基体表面形成一层腐蚀产物膜, FeCO_3 层限制了 H^+ 的输入与 Fe^{2+} 的输出, 虽然 FeCO_3 本身是保护性良好的腐蚀产物膜, 但由于施加外部应变会对腐蚀产物膜造成不同程度的影响, 导致腐蚀产物膜被破坏对钢材表面的保护不足。由于土壤中富含 CO_2 , 大量的 H_2CO_3 分解导致 H^+ 也会增多导致土壤 pH 值略有下降, 这对于电化学反应是加剧的。由于塑性变形本身会加强电化学反应中的阴极反应, 导致在随着施加的应变以及腐蚀缺陷增大的过程中会生成更多的 H, 在这个过程中会导致大量的吸附态氢原子在钢表面积聚, 也促进了氢向钢基体内部扩散, 增大了钢的腐蚀敏感性[17]。

图 5 为腐蚀反应机理图, 虽然土壤中 O_2 的含量小于空气中 O_2 含量且小于土壤中 CO_2 的含量, 也会有一小部分 O_2 参与到反应当中, 具体反应为吸氧腐蚀, 最终的腐蚀产物 Fe_3O_4 是多孔, 疏松的腐蚀产物, 无法对基体造成保护, 同样因为含量很少, 对腐蚀过程的控制并不起决定性作用。

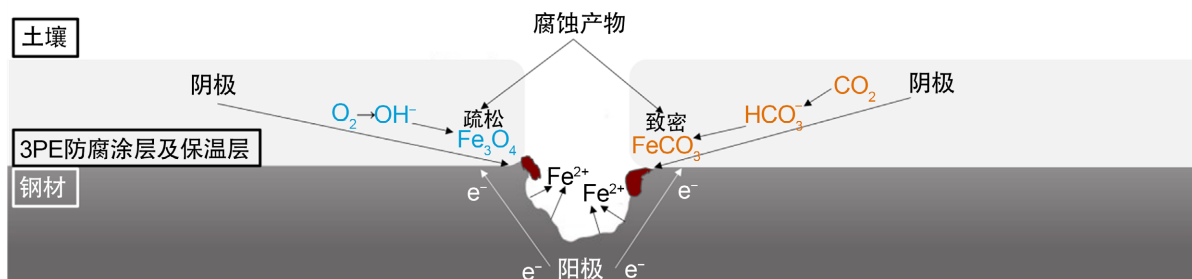


Figure 5. Diagram of steel mechanism of CO_2 - O_2 interaction in soil environment

图 5. 土壤环境中 CO_2 与 O_2 协同作用钢材机理图

5. 结论

1) 在模拟取值范围内, von Mises 应力随着纵向应变的增加而增大, 逐渐集中在腐蚀缺陷中心区域, 并随着纵向应变达到最大 von Mises 应力也达到最大, von Mises 应力存在于整个管壁纵向方向, 腐蚀电流密度随着纵向应变的增加而增大, 且逐渐出现在管壁与 3PE 防腐涂层交界处, 此处腐蚀最为严重。

2) 在模拟取值范围内, von Mises 应力随着腐蚀缺陷深度的增加而增大, 同样 von Mises 应力也集中在腐蚀缺陷中心处, 当腐蚀缺陷深度达到管壁的 40% 时, 甚至施加的纵向应变使管壁出现腐蚀缺陷外的应力, 这对管壁会造成更严重的影响, 腐蚀电流密度随着腐蚀缺陷深度的增加在与 3PE 防腐涂层交界处增大, 当腐蚀缺陷深度达到管壁的 40% 时, 此处腐蚀最为严重。

3) 腐蚀缺陷深处中心作为腐蚀阳极 Fe 不断溶解, 实际情况中随着纵向应变的增加腐蚀缺陷深度也会增加, 同样施加纵向应变产生的塑性变形会加强阴极反应导致与 3PE 防腐涂层交界处的阴极腐蚀电流密度增加, 此处为腐蚀最严重区域, 随着纵向应变的不断加深与时间的推移, 腐蚀可能会出现横向扩展

的趋势。

参考文献

- [1] 崔文岩. 浅析长距离输油管道的腐蚀[J]. 中国化工贸易, 2018, 10(2): 20.
- [2] 杨晶华, 卜星淇. 输气管道的腐蚀与防腐[J]. 石化技术, 2018, 25(2): 1.
- [3] 杨怀玉, 陈家坚, 曹楚南. H_2S 水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理的研究 III. 不同 pH 值 H_2S 溶液中碳钢的腐蚀电化学行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(2): 97-104.
- [4] 符传福, 杨丙坤, 杨大宁, 等. 海南土壤中 Q235 钢的杂散电流腐蚀[J]. 腐蚀与防护, 2017, 38(10): 756-760, 766.
- [5] Sun, D., Ming, W. and Fei, X. (2018) Effect of Sulfate-Reducing Bacteria and Cathodic Potential on Stress Corrosion Cracking of X70 Steel in Sea-Mud Simulated Solution. *Materials Science and Engineering A*, **721**, 135-144. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.02.007>
- [6] Wang, D., Xie, F., Wu, M., et al. (2017) The Effect of Sulfate-Reducing Bacteria on Hydrogen Permeation of X80 Steel under Cathodic Protection Potential. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 27206-27213. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.071>
- [7] 张洁娜. 石油管道工程的防腐技术分析[J]. 化工管理, 2019(19): 55.
- [8] Cheng, Y.F. and Xu, L.Y. (2013) Development of a Finite Element Model for Simulation and Prediction of Mechano-Electrochemical Effect of Pipeline Corrosion. *Corrosion Science*, **73**, 150-160.
- [9] 翟心心. 岩溶区土壤 CO_2 浓度和土壤酶活性的变化规律及其关系——以重庆青木关岩溶槽谷为例[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 西南大学, 2011.
- [10] Gutman, E.M. (1994) *Mechanochemistry of Solid Surfaces*. World Scientific Publication, Singapore. <https://doi.org/10.1142/2373>
- [11] Xu, L.Y. and Cheng, Y.F. (2012) Corrosion of X100 Pipeline Steel under Plastic Strain in a Neutral pH Bicarbonate Solution. *Corrosion Science*, **64**, 145-152. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.07.012>
- [12] Starosvetsky, J., Armon, R., Starosvetsky, D., et al. (1999) Fouling of Carbon Steel Heat Exchanger Caused by Iron Bacteria. *Materials Performance*, **38**, 55-62.
- [13] Wei, L., Pang, X., Liu, C., et al. (2015) Formation Mechanism and Protective Property of Corrosion Product Scale on X70 Steel under Supercritical CO_2 Environment. *Corrosion Science*, **100**, 404-420. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.016>
- [14] 谢飞, 王丹, 吴明, 孙东旭, 王宸, 任胜华. 溶解氧对 X80 管线钢腐蚀行为的影响及其机制[J]. 钢铁研究学报, 2015, 27(3): 60-64.
- [15] Song, F.M., Kirk, D.W., Graydon, J.W., et al. (2002) CO_2 Corrosion of Bare Steel under an Aqueous Boundary Layer with Oxygen. *Cherich*, **49**, 479-486. <https://doi.org/10.1149/1.1509068>
- [16] Ruhl, A.S. and Kranzmann, A. (2013) Investigation of Corrosive Effects of Sulphur Dioxide, Oxygen and Water Vapour on Pipeline Steels. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **13**, 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.12.007>
- [17] Zhang, Y., Pang, X., Qu, S., et al. (2012) Discussion of the CO_2 Corrosion Mechanism between Low Partial Pressure and Supercritical Condition. *Corrosion Science*, **59**, 186-197. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.006>