

油气运输管道防腐层的抗阴极剥离性能

龚敏¹, 张婷¹, 熊娟², 郑兴文¹, 林修洲¹, 侯胜²

(1. 四川理工学院 材料与化学工程学院, 自贡 643000; 2. 西南油气田分公司 输气管理处, 成都 610500)

[摘要] 研究了3种聚乙烯防腐层(3PE、热收缩带、热收缩套)在不同阴极保护电位下, 阴极剥离过程中阴极保护电流的变化情况, 以及它们在不同条件下的抗阴极剥离性能。结果表明: 3种防腐层的阴极剥离距离, 会随着阴极保护电位的负移、时间的延长及温度的升高而增大; 在过负的阴极保护电位下, 3种防腐层阴极剥离时的阴极保护电流呈现出了不同的波动性, 3PE防腐层抗阴极剥离的性能优于聚乙烯热收缩带(套)。

[关键词] 聚乙烯防腐层; 阴极保护电位; 阴极保护电流; 保护时间; 阴极剥离

[中图分类号] TG174.46

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)01-0030-03

A Performance Research of Cathodic Disbonding of the Anticorrosive Coating in Oil and Gas Transport Buried Pipelines

GONG Min¹, ZHANG Ting¹, XIONG Juan², ZHENG Xing-wen¹, LIN Xiu-zhou¹, HOU Sheng²

(1. Material and Chemical Engineering Department, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China; 2. Oil and Gas Field Company Management of Southwest, Chendu 610500, China)

[Abstract] Three types of polythene anti-corrosion layer(3PE coating, heat shrinkable wraparound sleeve and heat shrink sleeve) were studied by observing the changes of cathodic protection current with different cathode polarization potentials in the cathode stripping process and cathodic disbonding resistance performance in different conditions of the three kinds of anti-corrosion layers. Results show that, cathodic disbanding distance of the three types of polythene anti-corrosion layer increases with the decline of potential, the increase of temperature and prolongation of time; Polarization current of three polythene anti-corrosion layer appears to be different volatility in a more negative polarization potential during cathodic disbanding process; In a more negative cathodic protection, the cathodic disbonding resistance of 3PE coating is better than others.

[Key words] polythene anti-corrosion layer; cathode polarization potential; cathode polarization current; polarization time; cathodic disbonding

20世纪80年代, 欧洲兴起3PE防腐层作为埋地钢制管道防腐层的首选方案, 我国从引进到自主应用此项技术也已有30余年。作为与3PE防腐层配套的补口和补强材料, 辐射交联聚乙烯热收缩套(带)得到了广泛的认可与应用。实际上, 正确敷涂的防腐层虽然能有效保护埋地管道的绝大部分管段, 但其自身由于多种原因会存在缺陷, 因此不可避免地会给埋地管道的安全营运留下隐患。防腐层的阴极剥离就是目前管道业急需解决的首要问题之一。影响防腐层阴极剥离的因素较多, 缺陷和阴极极化造成的 OH^- 过剩是首要条件^[1]。美国PRCI管道国际委员会在其出版物中

明确指出: 阴极保护施加的电位、电解质的温度、防腐层种类、防腐层厚度及金属基体的类型等因素, 影响着防腐层抗阴极剥离的性能^[2-5]。研究并避免防腐层阴极剥离的发生和发展, 能确保管道的正常运输, 延长防腐层的服役时间, 避免资源浪费。

1 试验

所用管材为工程上使用的包含3PE防腐层、辐射交联聚乙烯热收缩套、辐射交联聚乙烯热收缩带的L415M管线钢, 由管道防腐厂直接提供, 其中的辐射

[收稿日期] 2011-10-10; **[修回日期]** 2011-11-08

[基金项目] 四川理工学院研究生创新基金项目(y2010021)

[作者简介] 龚敏(1963—), 女, 四川自贡人, 硕士, 教授, 硕士生导师, 自贡市学术 and 科技带头人, 主要研究方向为腐蚀电化学及控制技术。

交联聚乙烯热收缩套和带均为耐高温防腐层。

根据 GB/T 23257—2009 附录 D,搭建并连接试验装置^[6]。试验介质为 3%(质量分数)的 NaCl 溶液,辅助电极选用铂电极,参比电极饱和甘汞电极(SCE)。

2 结果及分析

2.1 阴极剥离过程中阴极保护电流的变化趋势

试验设计 3 种防腐层在 65 °C 的试验介质中浸泡

168 h,并且给予 5 个阴极保护电位,即-1.0,-1.5,-2.0,-2.5,-3.0 V(vs. SCE),记录了阴极剥离发生及发展过程中阴极保护电流(I_c)的变化趋势,结果见图 1。

图 1 表明,3 种防腐层的阴极保护电流随着阴极保护电位的增加而增大,阴极保护电位为-1.0 V 时,试样的阴极保护电流最为平缓,几乎不随浸泡时间的延长发生改变。同一电位下,3 种防腐层阴极剥离过程中阴极保护电流的变化见图 2。

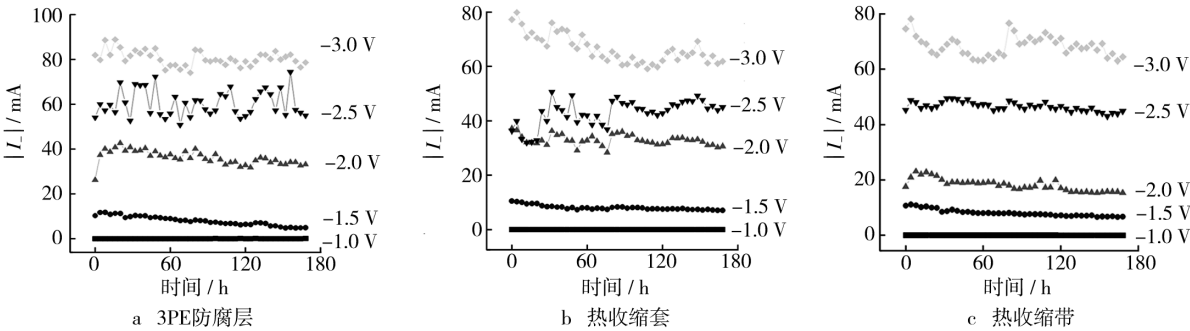


图 1 3 种防腐层在不同电位下阴极保护电流的变化

Fig. 1 The changes of cathodic protection current when the three types of anti-corrosion layer were under different potentials

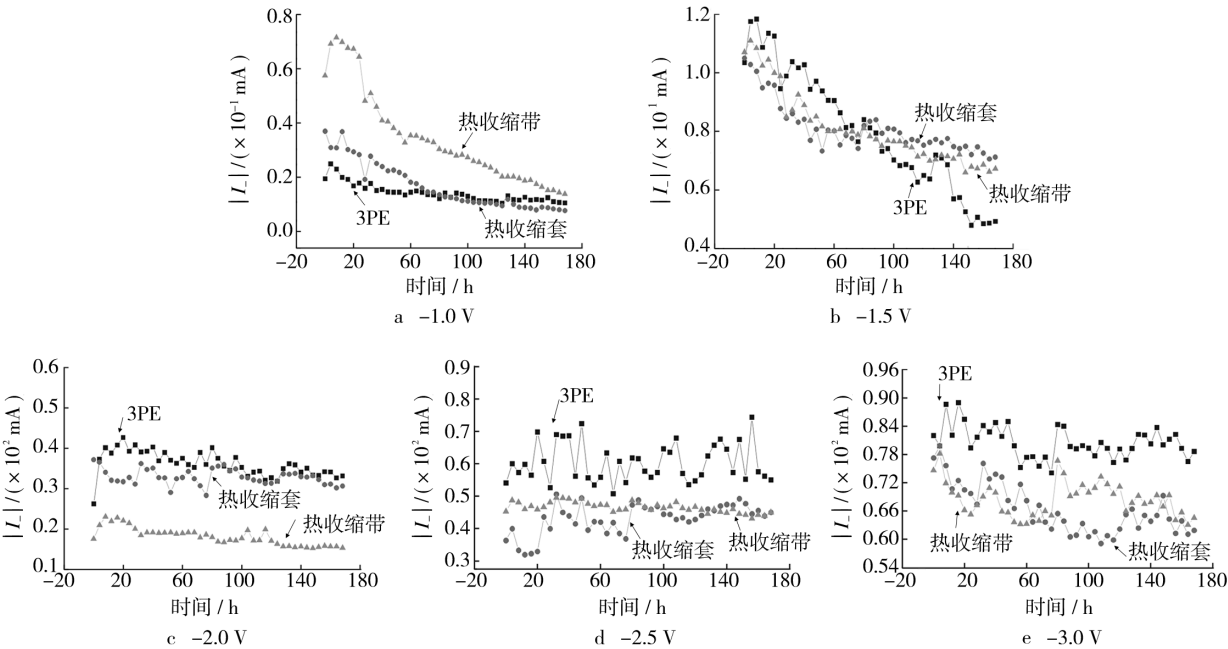


图 2 同一电位下 3 种防腐层阴极保护电流的变化

Fig. 2 The changes of cathodic protection current when the three types of anti-corrosion layer were under the same potential

从图 2 可以看出,在-1.0 V 及-1.5 V 的阴极保护电位下,3 种聚乙烯防腐层试样的阴极保护电流总体呈减小趋势,保护电位达到-2.0 V 时,阴极电流呈波动式减小,当阴极保护电位进一步负移,阴极电流基本保持波动趋势。这种现象可能是由于试样上析氢反应和缝隙腐蚀交错主导而造成的。管材在过负的阴极保护电位下会发生析氢反应,致使防腐层与金属基体

间发生一定程度的阴极剥离,当剥离缝隙达到缝隙腐蚀的要求,加上阴极电流难以均匀到达缝内,试样的缝隙腐蚀便随之发生,见图 3。

图 3 表明,人造缺陷孔处暴露出的金属基体,在阴极电位的保护下,其金属光泽仍清晰可见;但人造孔附近有腐蚀圈环绕,并且随着阴极保护电位负移,腐蚀圈有一定程度的增大。这证明防腐层发生阴极剥离后,

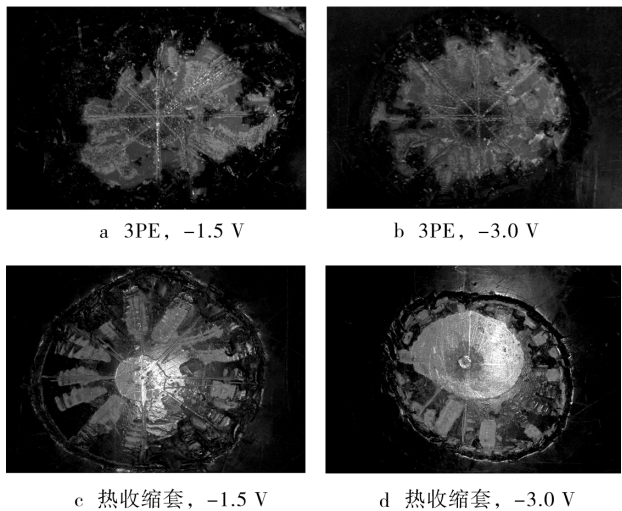


图3 阴极剥离造成的缝隙腐蚀

Fig. 3 Crevice corrosion caused by cathodic delamination

缝隙腐蚀也随之产生。

对管材试样进行阴极保护时,外加的阴极保护电流值应为 $|I_-|$,而 $|I_-|=|I_c|-I_a^{[7]}$,其中, $|I_c|$ 为金属电极的阴极电流, I_a 为金属电极的阳极电流。图3中的阴极剥离较小,但由于缝隙腐蚀的发生, I_a 得以明显增大,此时 I_a 相对于 $|I_c|$ 而言,占有主导地位,所以图2a和b中的阴极保护电流表现为减小趋势。当阴极保护电位负于 -2.0 V 时,防腐层缺陷处大量析氢,阴极剥离也随之发生, $|I_c|$ 增大。在剥离距离较大的防腐层内,阴极保护电位难以均匀分布,从而造成一定的阴极电流屏蔽,使得缝隙腐蚀产生,试样的 I_a 增大。聚乙烯防腐层阴极剥离过程中,这两种反应交替主导,此外,在过负的极化电位下,到达防腐层剥离区域内的阴极保护电位存在一定的波动^[8],所以图2c,d和e的阴极电流呈现出一定的波动。

从图2还可以看出,3种聚乙烯防腐层在5个不同的保护电位下,表现出了不同的重合性。在 -1.0 V 时,3PE防腐层的阴极保护电流值小于热收缩带/套,但在大于 -1.5 V 后又明显大于另两者。这可能是因为在制造缺陷孔时,无法将其孔径完全精确一致所造成的。为研究该因素的影响规律,试验中以缺陷孔大小分别为3.5,7.5,11.0 mm的3PE防腐层为代表,阴极保护电位定为 -1.5 V ,记录了试样在试验过程中阴极保护电流的变化,结果见图4。图4表明,在同一阴极保护电位下,阴极保护电流确实随着防腐层缺陷孔的增大而增加。这一结果解释了图2中各阴极保护电位下,3种防腐层阴极保护电流值的变化规律。

2.2 电位对阴极剥离的影响

根据GB/T 23257—2009,计算了3种聚乙烯防腐层在不同试验条件下的阴极剥离距离,结果见表1。

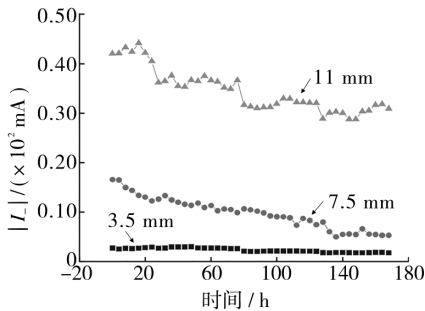


图4 缺陷孔各异的3PE防腐层阴极保护电流的变化
Fig. 4 The changes of cathodic protection current when the detective hole of the 3PE anti-corrosion layer were different

表1 3种防腐层7天阴极剥离距离
Tab.1 Cathodic delamination distance of the three types of anti-corrosion layer after 7 days

防腐层	阴极保护 电位(SCE)	-1.0 V	-1.5 V	-2.0 V	-2.5 V	-3.0 V
3PE	$ I_- $ 均值/mA	0.014	7.95	36.07	60.17	80.49
	剥离距离/mm	2.39	3.88	4.35	4.70	4.44
热收 缩套	$ I_- $ 均值/mA	0.017	8.10	32.90	42.98	66.44
	剥离距离/mm	2.85	4.05	4.89	6.39	14.24
热收 缩带	$ I_- $ 均值/mA	0.034	8.09	19.78	46.51	68.42
	剥离距离/mm	2.46	3.21	3.30	4.69	5.27

从表1看,随着阴极保护电位负移,只有一1.5 V对应的阴极保护电流发生了阶跃性增大,约为-1.0 V时的100倍,高于其它电位对应阴极保护电流增加的幅度。表1中还显示,随着阴极保护电位负移,3种防腐层的阴极剥离距离均增加,而且从-1.0 V负移至-1.5 V时,阴极剥离距离增幅较大,之后只是略有增加。此外,根据表1中的实验数据,在过负的阴极保护电位下,3PE抗阴极剥离的性能明显优于聚乙烯热收缩带(套)。

2.3 时间及温度对阴极剥离的影响

保持阴极保护电位不变,分别改变试验时间及温度,研究二者对3种防腐层阴极剥离的影响结果见表2。

表2 3种防腐层不同实验条件下的阴极剥离距离
Tab.2 Cathodic delamination distance of the three types of anti-corrosion layer under different experimental conditions

防腐层	实验条件	阴极剥离距离/mm				
		-1.0 V	-1.5 V	-2.0 V	-2.5 V	-3.0 V
3PE	65 ℃, 48 h	0.14	1.08	1.37	1.42	1.59
	65 ℃, 168 h	2.39	3.88	4.35	4.70	4.44
	28 ℃, 168 h	0	0.58	0.66	0.82	1.28
热收 缩套	65 ℃, 48 h	0	0.60	0.86	1.92	2.33
	65 ℃, 168 h	2.85	4.05	4.89	6.39	14.24
热收 缩带	65 ℃, 48 h	0	1.29	2.09	2.55	2.35
	65 ℃, 168 h	2.46	3.21	3.30	4.69	5.27

层导热系数低,烟气与搪瓷层的对流传热性能差所致,热应力的最大值就会出现在此区域,故这个区域的搪瓷层最容易发生损坏、腐蚀等状况,所以应该特别关注此区域搪瓷层的变化情况。

从图 4 可以看出,应力从外表面到内表面逐渐增加,最大位移为 0.997×10^{-3} mm,最大应力发生在热管的内表面,其它可能出现较大应力的位置为搪瓷与碳钢的过渡层处。

从图 5 可以看出,在内压和热载荷作用下,搪瓷层外表面的变形最小,说明搪瓷热管在工作状况下比较稳定。

4 结论

1) 在文中涉及的耐酸性能测试条件下,随烧成温度的提高和保温时间的延长,搪瓷层的耐酸性能提高。

2) 制备的低温耐酸搪瓷具有优良的抗机械冲击性能,且随着烧成温度的提高和保温时间的延长,抗机械冲击性能有所提高。

3) 根据有限元模拟分析,搪瓷层对热管传热的影响显著,热应力对稳定性能的影响不是很大。

(上接第 32 页)

表 2 显示,随着试验时间的延长,3 种防腐层的阴极剥离距离明显增大。对比 3 种防腐层的抗阴极剥离性能,−1.0 V 及 −1.5 V 时,3PE 防腐层在 48 h 试验中表现出阴极剥离距离略微大于另两者,可能是因为 48 h 的试验时间不足以显现 3 种防腐层的抗阴极剥离性能。但无论是 48 h 还是 168 h 的试验,都反映出热收缩套和热收缩带不能抵抗因过负的阴极极化带来的剥离效应,特别是热收缩套,在 −3.0 V 的极化电压下表现出较差的抗阴极剥离性。

由表 2 还可得知,3PE 防腐层的阴极剥离与温度有着密切的关系,在不同的阴极极化电位下,阴极剥离距离均随温度升高而明显增大。

3 结论

1) 当管道防腐层存在缺陷时,对其进行保护的阴极保护电流会随着阴极保护电位的负移而增大。在防腐层发生阴极剥离的过程中,−1.0 V 和 −1.5 V 的阴极保护电位使得试样的阴极保护电流随时间的延长呈减小趋势,而在负于析氢电位的极化电位下,试样的阴极保护电流存在一定的波动性。

2) 当阴极保护电位负于 −1.5 V 时,聚乙烯防腐层与金属基体之间会出现较大距离的阴极剥离,热收缩带(套)的阴极剥离效应远大于 3PE 防腐层。随着保护电位的负移,3 种防腐层的阴极剥离距离均有一

[参 考 文 献]

- [1] 卢进标,陆阶平,陈干民,等. 中国搪瓷手册[M]. 北京:轻工业出版社,2001.
- [2] 徐子阳. 低温无底釉耐酸搪瓷釉的研制[J]. 玻璃与搪瓷, 2005,33(2):24–26.
- [3] 张进超,王德庆,齐若滨. 无底釉一次涂搪法制备搪瓷层工艺研究[J]. 大连交通大学学报,2008,29(1):99–103.
- [4] 王海燕,程麟. 钢板处理工艺对搪瓷性能的影响[J]. 南京工业大学学报(自然科学版),2008,30(2):90–93.
- [5] 邵规贤,苟文彬,闻瑞昌,等. 搪瓷学[M]. 北京:轻工业出版社,1983.
- [6] 殷海荣,陈福,武丽华. 硼酸盐低温玻璃的研究进展[J]. 无机盐工业,2005,37(10):10–12.
- [7] ZHOU M, LI K, SHU D, et al. Corrosion Resistance Properties of Enamels with High B_2O_3 - P_2O_5 Content to Molten Aluminum[J]. Materials Science and Engineering, 2003,A346:116–121.
- [8] 魏炜. 搪加物选用初探[J]. 中华手工,1996,17(4):28–32.
- [9] 饶晓晓,胡树兵,钱得书. 钛合金搪瓷涂层的制备与性能研究[J]. 电镀与涂饰,2010,29(1):50–52.

定程度的增加,聚乙烯热收缩套(带)表现得更为明显,说明过负的阴极保护电位并不能起到更好保护钢质管道的作用。

3) 在相同的实验条件下,3PE 防腐层的阴极剥离距离会随着时间的延长和温度的升高而增大。

[参 考 文 献]

- [1] 张其滨,刘金霞,赫连建锋. 管道 3EP 涂层的阴极剥离性能研究[J]. 腐蚀与防护,2006,27(7):331–333.
- [2] 杨印臣. 埋地钢质管道最大保护电位的探讨[J]. 材料保护,2007,40(12):67–69.
- [3] REDDINGER Jerry L, HILLMAN Kenneth M. Turning the Properties of Polyurea Elastomer Systems via Raw Material Selection and Processing Parameter Modulation[J]. Footwear and CASE Session,2001:1–6. (余不详)
- [4] SMITH A G, DICKIE R A. Adhesion Failure Mechanisms of Primers[J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev,1978, 17(1):42–44.
- [5] 王德增. 管道防腐涂层防腐性能优化研究[D]. 东营:中国石油大学(华东),2009.
- [6] GB/T 23257–2009,埋地钢质管道聚乙烯防腐层[S].
- [7] 龚敏,余祖孝,陈琳. 金属腐蚀理论及腐蚀控制[M]. 北京:化学工业出版社,2009:38,48.
- [8] 闫茂成,王俭秋,柯伟. 埋地管线覆盖层下阴极保护的有效性[J]. 中国腐蚀与防护学报,2007,27(5):257–262.