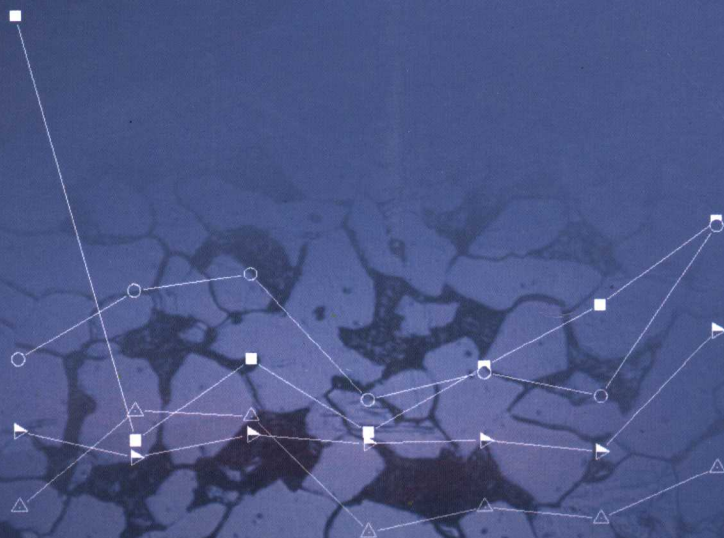


X70钢的腐蚀行为 与试验研究

李晓刚 杜翠薇 著
董超芳 刘智勇



科学出版社
www.sciencep.com

X70 钢的腐蚀行为与试验研究

李晓刚 杜翠薇 董超芳 刘智勇 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书全面地介绍了近年来作者所在的研究小组对 X70 管线钢在我国典型腐蚀性土壤环境（包括库尔勒、格尔木、鹰潭和大港土壤）现场埋样试验及其模拟溶液中的腐蚀试验，展示了研究方法、腐蚀数据积累和腐蚀行为规律与机理等方面的研究成果。同时，本书介绍了 X70 管线钢及其焊缝在硫化氢介质中的应力腐蚀规律与机理方面的研究成果。全书贯穿的主线是以我国典型腐蚀性土壤为背景，以现场埋样、室内模拟和加速腐蚀试验为手段，选用中国宝钢和国外生产的 X70 管线钢（管线钢中具有代表性的品种）为试验材料，考虑 X70 管线钢在服役中可能产生的各种腐蚀形式（包括涂层破坏、缝隙腐蚀、应力腐蚀和微生物腐蚀等），研究小组开展了系统的研究工作，目的是为 X70 管线钢在我国环境中的服役使用提供翔实可靠的基础腐蚀数据，认识其腐蚀规律和机理，为管线的长效安全使用提供科学依据。

本书可以作为管线钢的生产单位、使用单位和设计单位的工程参考书，也可以作为从事钢铁材料研究的科研人员和高等学校相关专业研究生的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

X70 钢的腐蚀行为与试验研究/李晓刚等著. —北京：科学出版社，2006

ISBN 7-03-017007-5

I. X… II. 李… III. 埋地敷设-钢管-管道防腐-试验-研究 IV. TG142.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 019494 号

责任编辑：田士勇 卜 新/责任校对：包志虹

责任印制：安春生/封面设计：陈 敬

科 学 出 版 社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006 年 8 月第 一 版 开本：B5 (720×1000)

2006 年 8 月第一次印刷 印张：14 3/4

印数：1—2 000 字数：277 000

定价：38.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换〈路通〉)

序

自然环境腐蚀情况十分复杂，尤其是土壤环境更加复杂，影响因素很多，难以在实验室进行模拟，必须通过现场试验才能得到符合实际的数据。因此，我国的材料自然环境数据具有不可引进性，必须依靠自己的科研力量经过长期艰苦的努力才能获得。并且，实验室的模拟研究必须建立在现场试验数据基础之上。

随着经济发展对能源需求的不断增加，我国油气管线建设得到蓬勃发展。特别是西气东输工程，全程采用 X70 级管线钢，推动了我国对 X70 级管线钢的开发和应用，但仍与国外先进水平存在差距。并且，我国幅员辽阔，气候和地质条件差别巨大。这些因素对管道的长期安全带来巨大影响，也对管线的长期服役安全性研究提出了更高的要求。尤其是 X70 管线钢的服役耐蚀性能及检测评估方面基本处于起步阶段，尚未进行系统的研究和数据积累工作，这将难以开展后续的管道安全检测和长期维护工作；而完全照搬西方的管理和检测制度，恐怕难以保证国产钢在我国复杂服役条件下的可靠性。所以，极有必要系统开展管线钢在我国典型环境条件下的服役安全性研究和数据积累工作。该书涉及的研究内容正是基于我国自己的国情，开展系统现场试验和室内研究工作，对国家建设、学科发展和管线钢的长周期服役都有实际应用价值。这项工作建立在全国材料环境腐蚀试验站网长期工作的基础上，是目前国内不可多得的有关 X70 管线钢自然环境腐蚀系统的数据积累和规律研究工作。

李晓刚是我的学生，10 多年来，一直坚持从事材料工业环境腐蚀和自然环境腐蚀的研究。他最大的特点是深入厂矿企业和工程实际，为企业解决了较多的实际腐蚀问题。近年来，他负责国家材料环境腐蚀试验站网的实际工作，经常到实际现场进行试验研究和数据积累工作，并以此作为他领导的研究课题组研究工作的基础。他是年轻有为的青年学者，具有扎实的业务基础和积极向上的进取精神。我相信，李晓刚能团结全国材料环境腐蚀试验站网的同志们，进一步搞好我国材料环境腐蚀事业，推动我国的材料环境腐蚀研究与试验工作按照规范化和标准化的原则向前发展！

中国科学院院士、中国工程院院士

师昌绪

2005.11.18

前 言

近年来,随着我国经济发展对能源需求的不断增加,我国油气管线建设得到蓬勃发展。到 2004 年,我国共建成油气管道 45 777km。其中,原油管道 15 301km,天然气管道 21 861km,成品油管道 6 686km。据报道,未来 10 年内,中国石油化工行业将投资 2 000 亿元人民币,进行石油天然气管道运输网络建设。届时,我国将形成横贯东西、纵贯南北的管道运输网络。自 1995 年以来,我国更加注重高强度的针状铁素体钢(包括 X52、X60、X65、X70 和 X80 级管线钢)在油气管道中的应用。特别是西气东输工程,全程采用 X70 级管线钢,推动了我国对 X70 级管线钢的开发和应用,提高了管道运送载荷量和运行安全性能。

总体来说,无论在 X70 级等管线钢的轧制(特别是宽厚板的轧制),还是在直缝埋弧焊钢管或螺旋缝埋弧焊钢管以及感应加热弯管的生产方面,国内的技术水平与世界先进水平都还存在一定的差距。另外,在管道铺设技术、运营、维护和管理方面,X70 钢技术也都与国外先进水平存在差距。并且,我国幅员辽阔,气候和地质条件差别巨大。这些因素对管道的长期安全带来巨大影响,也对管线的长期服役安全性研究提出了更高的要求。

众所周知,腐蚀破坏是油气管线安全性的最大威胁因素。目前西方发达国家对管线钢的腐蚀性能已经进行了深入的研究和数据积累,并建立了全面的防护工程标准和相应的法律制度。但是,我国在这些方面还相对落后,尤其是在高级管线钢(如 X70 和 X80 级等)的服役耐蚀性能及检测评估方面基本处于起步阶段,尚未进行系统的研究和数据积累工作,这将难以开展后续的管道安全检测和长期维护工作;而完全照搬西方的管理和检测制度,恐怕难以保证国产钢在我国复杂服役条件下的可靠性。所以,很有必要系统开展高级管线钢在我国典型环境条件下的服役安全性研究和数据积累工作。

鉴于此,北京科技大学材料科学与工程学院腐蚀与防护中心腐蚀控制系统工程研究梯队在国家材料环境腐蚀试验站网大量工作的基础上,结合我国的实际环境状况,近年来一直坚持开展 X70 级管线钢的腐蚀行为研究和相应的数据积累工作。目前,研究梯队已经形成了比较完整的研究体系,研究范围涉及油气管线服役的内外环境腐蚀的各种模式,并进行了大量的现场实地埋设试验,为研究管线钢实验室内外腐蚀规律的相关性积累了大量的数据。本书就研究梯队所开展的工作和取得的成果做一全面总结,以试图为国家建设和学科发展尽微薄之力。特

别感谢师昌绪院士、曹楚南院士、柯伟院士、王光雍教授和徐金堃教授，感谢他们对研究梯队工作的长期大力支持，他们都是我们的前辈和老师。同时，感谢全国材料环境腐蚀试验站网的同志们，没有他们长期研究工作积累的资料和大力支持，要完成本书相关工作是不可能的。

北京科技大学材料科学与工程学院
腐蚀与防护中心腐蚀控制系统工程研究梯队责任教授

李晓刚

2006 年 5 月 25 日

目 录

序

前言

第 1 章 X70 钢的服役与我国土壤腐蚀特点	1
1.1 我国油气管线钢的服役现状与发展趋势	1
1.2 油气管线钢的腐蚀环境体系与特点	2
1.3 X70 钢的腐蚀研究进展	4
1.4 X70 钢耐蚀研究应开展的工作	9
1.5 我国土壤腐蚀特点	10
1.6 国内外材料自然环境腐蚀试验站建设概况	13
1.7 土壤腐蚀实验方法及电化学测量研究	16
1.8 本章结论	20
第 2 章 X70 钢在库尔勒和格尔木现场土壤埋片腐蚀试验与分析	21
2.1 材料和土壤环境选择	21
2.2 现场埋片试验方法	23
2.3 库尔勒埋片试验结果	26
2.4 格尔木埋片试验结果	29
2.5 分析与讨论	37
2.6 本章结论	39
第 3 章 X70 钢在库尔勒和格尔木模拟土壤溶液中腐蚀实验研究	41
3.1 实验方法	41
3.2 实验结果	43
3.3 分析与讨论	52
3.4 本章结论	57
第 4 章 X70 钢在库尔勒含水饱和土壤中室内腐蚀试验研究	58
4.1 实验方法	58
4.2 实验结果与讨论	59
4.3 本章结论	73
第 5 章 X70 钢在鹰潭实土和模拟溶液中腐蚀行为实验研究	75
5.1 试验方法	75
5.2 试验结果	76
5.3 分析讨论	82

5.4 本章结论	84
第 6 章 X70 钢在大港盐碱土实土和模拟溶液中腐蚀行为实验研究	86
6.1 实验材料及方法	86
6.2 实验结果及腐蚀规律分析	89
6.3 本章结论	100
第 7 章 X70 钢在库尔勒模拟土壤介质中的加速腐蚀实验研究	102
7.1 实验方法	102
7.2 实验结果与讨论	103
7.3 本章结论	108
第 8 章 X70 钢在库尔勒模拟土壤溶液和 NS4 溶液中应力腐蚀实验研究	109
8.1 实验方法	109
8.2 实验结果	111
8.3 本章结论	115
第 9 章 X70 钢在库尔勒和格尔木实土和模拟溶液中的缝隙腐蚀实验研究	116
9.1 西部地区的现场埋设试验	116
9.2 实验室模拟溶液的模拟构型试验	118
9.3 缝隙的阴极极化行为	123
9.4 结论	127
第 10 章 熔结环氧/X70 钢在库尔勒模拟土壤介质中的腐蚀电化学行为研究	129
10.1 实验方法	129
10.2 实验结果与讨论	130
10.3 分析与讨论	139
10.4 本章结论	143
第 11 章 X70 钢在库尔勒和格尔木实土和模拟溶液中硫酸盐还原菌的腐蚀 实验研究	145
11.1 X70 钢硫酸还原菌腐蚀实验室研究	146
11.2 试验结果及分析	150
11.3 本章结论	191
第 12 章 X70 钢及其焊缝在湿 H_2S 环境中应力腐蚀开裂和氢致开裂实验研究	193
12.1 实验方案	193
12.2 实验结果	198
12.3 本章结论	217
参考文献	219
附录 国家材料环境腐蚀试验站网介绍	224
后记	225

第 1 章 X70 钢的服役与我国土壤腐蚀特点

1.1 我国油气管线钢的服役现状与发展趋势

管道运输水平是衡量一个国家现代交通综合水平高低的标准之一。油气管道输送是建立具有国际竞争力的、完善的现代物流储运体系的一个重要组成部分，与其他方式运输相比具有明显的优越性。它不仅能避免气候等原因造成的运输不均衡，而且可根据市场的需求情况灵活操作、稳定供应，有利于实现产销一体化，还具有投资小、运输安全、运行费用低、损耗小的优点，可以减轻铁路运输的压力。表 1.1 和表 1.2 显示出管道运输在我国油气运输体系中具有重要地位^[1]。

表 1.1 我国 2000 年底管道运输的基本情况

项目	输油或气管 道里程/km	输油或气能力 /kt 或 10 ³ m ³	输油或气量 /kt 或 10 ³ m ³	输油或气周转量 /(kt·km ⁻³) 或 (10 ³ m ³ ·km ⁻³)
输原油管道	11 200.58	273 820.0	159 293.3	59 157 889.0
输成品油管道	1 196.63	44 131.4	14 631.0	97 453 806
输天然气管道	12 041.13	15 629.6	13 472.1	3 477 097.7
输其他气体管道	220.90	3 306.7	606.9	5 505.8
总计	24 659.24	336 887.7	187 003.3	63 615 031.1

表 1.2 国内原油运输方式历年对比情况

年份	运输总 量/kt	铁路		水运		管道	
		运输量 /kt	占总量的 比例/%	运输量 /kt	占总量的 比例/%	运输量 /kt	占总量的 比例/%
1995 年	175 070.9	17 112.0	9.77	403 00.4	23.02	117 655.4	67.20
1996 年	171 259.6	16 927.0	9.88	36 215.4	21.15	118 117.2	68.97
1997 年	170 370.0	17 822.0	10.46	32 954.0	19.34	119 614.0	70.20
1998 年	181 865.3	17 664.6	9.71	31 989.3	17.59	132 181.4	72.68
1999 年	178 115.7	18 060.3	10.14	27 055.4	15.19	132 997.0	74.67
2000 年	189 112.8	16 963.5	8.97	23 367.2	12.36	148 782.1	78.67

注：1998~2000 年运输总量未包括进口水运量。运输总量均未包括汽车运输量。

到 2004 年,我国共建成油气管道 45 777km。其中,原油管道 15 301km,天然气管道 21 861km,成品油管道 6 686km。基本上形成了横贯东西、纵贯南北的管道运输网络^[1]。据报道,未来 10 年内,中国石油行业将投资 2 000 亿元人民币,进行石油天然气管道运输网络建设^[2],新建管道普遍采用高强度的针状铁素体钢(包括 X52、X60、X65、X70 和 X80 级管线钢),以提高管道的运输载荷量和安全性能。其中,西气东输工程全程采用了 X70 级管线钢,而拟建的中俄、中哈石油和天然气管线的中国部分,则决定采用 X65 级管线钢铺设。

总体来说,我国油气管线建设将实现横贯东西,连接南北,在全国范围内构建系统的油气管线网络,实现油气资源的均衡、合理和顺畅调配,以保障我国油气能源的均衡和稳定供应,为国民经济的长期稳定、合理发展服务。

鉴于我国目前油气管线的规模及其运行安全的重要性,必须建立相应系统有效的油气管线安全维护、检测、评估体系,系统全面地开展管线钢服役安全性研究,尤其是耐蚀性能研究。X70 钢作为管线钢中用量较大的一种材料,既是一种具有代表性的管线钢,又具有优良的综合性能,目前刚刚实现国产化,在其服役耐蚀性能的检测评估方面基本处于起步阶段,尚未进行系统的研究和数据积累工作。这既难以开展后续的管道安全检测和长期维护工作,又限制了对其性能的综合优化。如果完全照搬西方的制造工艺、管理和检测制度,恐怕难以保证国产管线钢性能的充分发挥和在我国复杂服役条件下的可靠性。所以,极有必要系统开展高级管线钢,特别是 X70 钢在我国典型环境条件下的服役安全性研究和数据积累工作。

1.2 油气管线钢的腐蚀环境体系与特点

X70 管线钢的服役环境体系按空间位置可以分为管内环境和管外环境,由管壁分隔开来。其中,管壁及其内表面状况和管道中的所有物质及其物理、化学状态可以认为是管道的内部环境。具体地说,管道内部环境包括 3 个方面的因素:①力学环境,主要包括管内压力引起的管壁环向张力、油气压力变动产生的循环载荷、焊接及加工过程产生的各种残余应力和腐蚀产物膜与基体应变率不同产生的应力;②化学及电化学环境,主要指油气中的水分和 H_2S 、 CO_2 、各种无机盐($NaCl$ 等)、有机酸等形成的化学和电化学介质,以及这些介质的运动,能够和管壁金属及其保护性腐蚀产物膜发生化学及电化学作用;③物理环境,包括金属的物理状态、环境温度、介质浓度、压力、油气的流速、电流(离子流)、管路形状等因素。这些环境因素能够单独或联合起作用,对管线钢构成各种腐蚀,如应力腐蚀开裂(SCC)、氢致开裂(HIC)、氢鼓泡(HB)、腐蚀疲劳、均匀腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀、流体冲刷腐蚀(FAC)、电偶腐蚀等^[3~5]。这些腐蚀在管

道服役的不同阶段发生的比例和破坏程度不同,其中 SCC、HIC、HB、均匀腐蚀和点蚀的危害最为严重,而腐蚀疲劳、流体冲刷腐蚀则与管道所处的位置和管路形状有关。

管道的外部环境是指管壁及其外表面状况和包围在管道外部的所有物质及其物理、化学状态。具体说来,油气管线外部环境包括 3 个方面:①力学环境,主要包括管内压力引起的管壁环向张力、油气压力变动产生的循环载荷、焊接及加工过程产生的各种残余应力和腐蚀产物膜与基体应变率不同产生的应力;②化学及电化学环境,主要指土壤中的水分、 O_2 、 CO_2 、各种无机盐(氯化物、硝酸盐和硫酸盐等)、各种有机酸、微生物等形成的化学和电化学介质;③物理环境,包括金属的物理状态、环境温度、介质浓度、pH、含氧量、含水量、土壤粒度、涂层完整性和土壤分布等^[6,7]。这些环境因素能够单独或联合起作用,对管线钢构成各种腐蚀,如应力腐蚀开裂、腐蚀疲劳、均匀腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀、微生物腐蚀、电偶腐蚀和宏电池腐蚀等。这些腐蚀在管道服役的不同阶段发生的比例和破坏程度不同,绝大多数腐蚀都发生在设计寿命的中后期即涂层老化并出现破裂、剥离和破损之后。SCC、腐蚀疲劳、均匀腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀、微生物腐蚀和宏电池腐蚀发生较多。土壤腐蚀性相对较弱,而且作用缓慢,难以实现实验室加速研究,再加上我国幅员辽阔,各种气候、地形和地质带错杂分布,土壤类型多达 40 余种。其中,几种高盐土、碱性土和酸性土的腐蚀性很强。所以,对于长跨距油气输送管线来说,要确定油气管线的具体外部腐蚀环境及其腐蚀规律是非常复杂和繁重且需要进行大量基础研究和数据积累的工作。我国从 20 世纪 80 年代才重新开始进行土壤腐蚀性的研究,10 多年前才开始注重管线钢腐蚀的实际调查研究^[8]。

因此,我国管线钢的外部环境腐蚀研究可谓任重而道远,尚需要一代人或几代人来推动和完成。X70 钢在我国应用和国产化的时间较短,但应用量较大而且应用前景广阔,所以更应该及时开展相关的土壤腐蚀规律研究和数据积累。

X70 钢油气管线绝大部分埋于地下,跨距一般很大,可达数千千米,沿途经历不同气候区、地形区和地质带;设计寿命通常较长,一般可达 30~60 年;输送压力不断增加、管径加大;输送的油气品质也参差不齐,多为高腐蚀性含硫酸性介质。这些环境腐蚀具有以下几个特点:

(1) 总体上讲,管线内部环境导致的腐蚀是管线破坏的主要问题之一,但近年来由于高级耐蚀管线钢的不断使用和油气脱水脱盐技术的改进,这种情况有所改善。不过,管道的外部腐蚀也不容忽视,尤其自 20 世纪 80 年代以来国外相继发生的一系列近中性土壤应力腐蚀开裂事故,使得国内外更加重视管线外部的腐蚀与防护的研究。我国 1993 年进行的一次对已经服役多年的天然气输送管线的现场调查结果显示,在一些输气管道上共发生 119 例较大的失效事故,其中输送

介质含硫而导致的硫酸应力腐蚀开裂 6 次, 管道局部电化学腐蚀导致壁厚减薄引起事故 22 起, 未发现由外部应力腐蚀引起的失效案例^[9]。

(2) 油气管线的服役条件复杂。管道内部环境方面, 近年来由于油气品质的下降, 油气中的酸性硫化物含量以及含盐量和水分增加, 管线钢发生氢致开裂(HIC)、应力腐蚀开裂和电化学腐蚀的危险增大。另外, 由于采用超大管径的高压输送技术, 管线钢的腐蚀疲劳和流体冲刷腐蚀问题加剧。

(3) 管道的外环境方面, 情况更为复杂, 目前人们对土壤环境造成的管线钢腐蚀问题还没有足够的重视。由于管道跨距大, 沿途可能经过不同的地形、地质带和气候区, 不同管段对应的土壤的含盐量及成分、含水量、含氧量、酸碱性、微生物种群和温度等因素差别很大, 对应的腐蚀问题随之变化。因此, 难以制定全面、持久又易于施工的防护措施和阴极保护措施, 对管线进行全面有效的防护。这就可能使得某些腐蚀破坏在人们的认知水平之外的情况下发生, 例如加拿大的 X70 钢管线的近中性 SCC, 多次是在认定不可能发生的环境中发生的^[10]。

(4) 由于管线跨距很大又埋于地下, 进行全线监检测的代价太高, 难以实现。这会造成管线的某些失效情况难以及时发现, 从而导致更大程度的破坏。

(5) 管线的设计寿命一般较长。这要求防护体系、管线钢本身以及检测体系都具有高的使用寿命。而当前对管线钢+防护体系的中长期失效研究还不够充分, 数据积累也不够丰富, 所以管道中后期的腐蚀防护及其安全评价方法目前还不够完善。

(6) 随着我国油气管线建设的高速推进, 必然会带来管线钢服役失效性能研究和数据积累的滞后, 这会直接导致符合我国实际的管道维护管理体制及相应的安全评估、检测发展滞后。所以, 我国相关部门和企业应该在已有的研究和工程基础上, 对各种高级管线钢的服役使用性能进行广泛深入的预先研究。

1.3 X70 钢的腐蚀研究进展

20 世纪 70 年代初, TransCanada 首次使用了 X70 钢管, 迄今已经建设近 6 300km 的管线。欧洲钢管公司到 2001 年底已经生产 X70 钢管近 321 万 t。目前, X70 钢管的生产技术在欧洲钢管、新日铁、住友、NKK、KAWASAKI、IPSCO、ILVA 等公司均已成熟, 并且批量供应, 用于工程中, 正在向厚壁、深海、抗腐蚀方向发展^[11]。而在此之前西方发达国家就已经建立了完善的管道安全维护方面的工程标准和安全措施, 并纷纷通过立法的形式保障实施。在管道安全性研究方面, 对管线钢典型的腐蚀问题进行了全面、深入和系统的研究, 并进行了大量的数据积累工作, 对各类典型的腐蚀问题都有深入的了解, 并建立了相应的解决措施, 如管道内部环境下的 SCC、HIC、点蚀、均匀腐蚀和高 pH 土壤

环境下的 SCC 等。

1970 年至今,工程索引(EI)的文献检索表明,关于 X70 钢腐蚀行为的研究工作日益受到重视,研究方向也逐渐拓宽。将这些工作进行大致分类,如表 1.3 所示。

表 1.3 X70 钢腐蚀行为研究分类

X70 钢腐蚀问题的研究	文献 篇数	2000 年 至今	1990~ 1999 年	1980~ 1989 年	1970~ 1979 年
硫化氢应力腐蚀及氢致开裂	117	42	30	42	3
组织结构对腐蚀的影响	35	13	10	10	2
腐蚀疲劳	24	3	8	13	0
CO ₂ 、Cl ⁻ 环境中的腐蚀	23	13	1	8	1
土壤环境下(包括模拟溶液)电化学与应力腐蚀研究	18	17	1	0	0
腐蚀监测、检测与评估	16	5	7	4	0
X70 钢腐蚀研究综述与选材	12	0	6	6	0
硫酸盐还原菌腐蚀研究	1	0	1	0	0

从表 1.3 可以看出, X70 钢腐蚀研究工作中近半数集中在 H₂S 应力腐蚀和氢致开裂的研究领域,这一直是管线钢研究的热点和重点。研究内容包括: H₂S 浓度、分压对硫化物应力腐蚀开裂(SSCC)和 HIC 的影响, pH 对腐蚀的作用规律, CO₂、Cl⁻ 存在对腐蚀的影响, 温度对 SSCC 和 HIC 的作用规律, 管线钢的氢吸附和扩散机理, X70 钢化学成分对其抗 SSCC 和 HIC 性能的影响, 钢中非金属夹杂物对 HIC 敏感性的作用等。从环境因素到材料的组成、结构, 从宏观断裂到微观机理, 对 SSCC 和 HIC 的研究工作已经积累了大量的研究数据, 深入研究了其腐蚀行为规律, 并在分析和讨论的基础上建立了腐蚀模型及作用机理。

材料的组织结构与耐蚀性能密切相关, 该研究方向主要包括: 通过 C 含量和合金元素(Ti、Nb、V、N 等)的调整, 改善 X70 钢的组织结构从而提高耐蚀性能; 改变管线钢成型、加工、热处理工艺, 提高其整体性能与耐蚀性; 焊接工艺与腐蚀的相关性。X70 钢的组织结构与耐蚀性研究始终伴随着冶金和加工技术的进步而不断开展。

关于 X70 钢腐蚀疲劳的研究在 20 世纪 80~90 年代进行得较多, 研究了腐蚀环境、载荷大小和频率对 X70 钢腐蚀疲劳的影响, 管线钢腐蚀疲劳机理, 腐蚀疲劳裂纹的起始和扩展理论模型及数学计算等。

对 X70 钢在 CO₂、Cl⁻ 环境中的腐蚀研究多采用电化学方法进行。人们在关注管线钢由 Cl⁻ 引起的点腐蚀同时, 也分析了 CO₂ 对 FeCO₃ 腐蚀产物膜的作用

规律,并就溶液中 CO_2 、 Cl^- 浓度、温度、pH 等对 X70 钢腐蚀行为的作用规律进行了相关研究。

相对于管线内部环境介质,在土壤环境腐蚀研究方面,工作较少,没有引起足够的重视。随着管线埋设时间增长,土壤环境下腐蚀、开裂的失效增多,土壤环境下的电化学与应力腐蚀研究近年来逐渐成为一个研究热点,文献多集中在 2000 年至今。由于土壤环境的地域性特点,室外现场埋片试验与室内模拟、加速试验相结合是研究 X70 钢土壤腐蚀的主要途径,二者试验结果的相关性研究是重点和难点,研究结果也鲜有报道。

由于 X70 钢主要用于埋地管线,其腐蚀监测、检测方法与评估技术的研究显得尤为重要。随着监测、检测技术的不断进步,关于管线钢在服役期间产生的缺陷、裂纹、泄漏等已有报道。在检测技术的基础上,结合 X70 钢腐蚀数据和理论模型,评估技术已经在近几年得到长足的发展。

关于硫酸盐还原菌(SRB)对 X70 钢腐蚀的研究很少,研究了低 pH 土壤环境中 SRB 引起的应力腐蚀。微生物腐蚀与其他体系相比具有一定的特殊性,菌群种类和数量与土壤环境相关性大,因此有必要进一步开展 X70 钢的 SRB 研究。

从 20 世纪 60 年代中期开始,应力腐蚀开裂就被认定是高压油气管线破坏的一个因素。管线的外表面 SCC 在世界上很多国家(澳大利亚、意大利、伊拉克、伊朗、美国、加拿大、沙特阿拉伯、原苏联和巴基斯坦)发生过^[12~14]。1980 年,中国四川天然气管道发生的一起应力腐蚀开裂也具有一定的代表性。1977~1996 年,在加拿大天然气和液体输送管道系统中,应力腐蚀开裂引起了 22 起管道破裂事故,包括 12 起断管和 10 起泄漏。2/3 以上的应力腐蚀开裂事故发生在天然气输送管道上,断裂事故的平均损失(直接损失)150 万美元,泄漏事故的直接损失 15 万美元。间接损失难以定量估计。

管线钢的应力腐蚀开裂按裂纹源的位置可以分为内表面应力腐蚀开裂和外表面应力腐蚀开裂。内表面应力腐蚀开裂主要是 H_2S 等介质引起的氢致开裂(HIC)或硫化物应力腐蚀开裂(SSCC),而管道的外表面应力腐蚀开裂主要和土壤溶液中的碳酸盐浓聚有关^[12~15]。由于内表面应力腐蚀开裂发生的频率和范围都比较高,所以它是过去防止管道开裂的重点研究对象。但是从上面叙述可知,自 20 世纪 60 年代开始,管道的外表面开裂事故开始凸现,成为管线破裂的另一主要因素,因此也成为应力腐蚀开裂研究的新阵地。

外表面应力腐蚀开裂存在两种形式:高 pH SCC(或称经典 SCC)和近中性 SCC(或称低 pH SCC 或非经典 SCC)^[12,13,15~18]。前者的研究已有 40 余年历史,是目前报道最多的一种土壤应力腐蚀开裂形式;而后者是 1985 年才首次在加拿大发现,并逐渐成为加拿大和其他国家腐蚀与防护科技工作者所关注的研究热点。

自 1985 年起,国外纷纷报道了管道在近中性土壤环境中的应力腐蚀开裂问题,引起了新一轮管线钢安全性研究热潮。

1985 年 3 月至 1986 年 3 月, TCPL 在加拿大东部安大略省北区的管线发生 3 起 SCC 失效事故,且这种类型的 SCC 特征与以前在世界上其他管线上发现的高 pH SCC 不同,当时被称为低 pH SCC,后改为更确切的近中性 pH SCC。TC-PL 于 1985 年启动管线维护计划,深入研究这种类型的 SCC 并开发相应的检测方法。加拿大运输安全委员会通过能源、矿物和资源部长向加拿大能源委员会 (NEB) 于 1996 年 11 月发布了著名的调研报告《加拿大油气管线的 SCC》(以下简称“报告”)。调研结果提供了有关加拿大管线 SCC 情况的有用的科学数据,引起了国际上的广泛兴趣。加拿大的实践经验和专家意见可为其他国家所借鉴。

“报告”长达 158 页,共分 6 章:加拿大的管线,SCC 调研,对 SCC 的理解,预防、检测和减缓,有关社区问题,前瞻。据该报告统计,1977~1996 年,加拿大共发生 22 起管线 SCC 失效事故,其中 12 起破裂,10 起泄漏。1985 年以来,多数 SCC 事故发生在使用聚乙烯带涂层以及铺设于 1968~1973 年的管线。实际上,1996 年以后,加拿大仍有管线 SCC 失效事故发生。

“报告”指出,继续进行管线钢 SCC 的研究是十分重要的,因为有关 SCC 萌生和扩展的基本问题尚未得到解答,需要继续开发有效的减缓 SCC 的措施,特别是 SCC 在线检测工具的改进将大大改善工业界检测和管理(控制) SCC 的能力。

根据埋地管线钢发生 SCC 的三要素——管道外表面有效的介质环境(包括土壤和地下水的性质、涂层类型和状况、温度、阴极电流等)、敏感的管线钢材材料、应力(含应力波动及应变速率作用),“报告”分别指出了需要进一步深入研究的领域,包括:

(1) 环境方面。

- ① 含氧土壤条件与发生近中性 pH SCC 之间的关系;
- ② 在剥离的带状涂层下,驱动阴极电流以防止形成近中性 pH SCC 的方法;
- ③ 驱动阴极电流通过高电阻土壤而到达管线表面的替代方法;
- ④ 由硫酸盐还原菌产生的硫化物的作用——环境产生的原子氢的毒化作用。

(2) 材料方面。

① 高强钢对 SCC 和(或)氢脆开裂的敏感性以及高强钢对 SCC 及其他缺陷的容许限度;

② 在近中性 pH 环境中,粗晶粒热影响区对开裂的敏感性(与基体材料比较);

③ 循环软化(cyclic-softening)对控制管道表面塑性变形的作用以及通过水

压再测试工序改变钢的循环软化特征的可行性；

④ SCC 发生率与非金属夹杂物的数量和大小之间的关系；

⑤ 管道表面条件与 SCC 萌生阈值应力水平之间的关系。

(3) 应力方面。

① 在实际工作应力水平下，应力大小、应力波动和应变速率对 SCC 萌生和扩展的单独的或联合的影响；

② 控制气液管线 SCC 行为的 R 值，即最小应力与最大应力的比值（每日、每周、每月或每年）；

③ 裂纹聚合在裂纹扩展中的作用；

④ 残余应力在 SCC 萌生和扩展过程中的作用以及使管线残余应力降低的可能途径。

鉴于 SCC 问题的严重性，加拿大的各管线公司都十分重视，并在研究、信息交换和问题管理等方面密切合作。其中，加拿大能源管线协会（CEPA）所属 13 个成员单位，在 1996 年就投入 4 800 万加拿大元进行试验研究，3 000 万加拿大元进行与 SCC 有关的管线维护。TPCL 自 1985 ~ 1996 年，更是耗费了 20 200 万加拿大元用于其 SCC 管理计划。“报告”中列出了 CEPA 正在和即将进行的 12 个研究领域，如表 1.4 所示^[10]。

表 1.4 (1996 年) CEPA 正在和即将进行的有关管线 SCC 的研究领域

序号	研究主题	正在 进行	即将 进行	对管理计划的益处		
				监测	优先区分次序	减缓
1	涂层剥离	×		×		
2	高性能涂层行为		×	×		
3	破裂环境、机理研究	×		×	×	
4	裂纹（裂纹群）的宏观行为	×		×	×	
5	表面条件的影响		×	×	×	
6	周期性压力变化的影响	×		×	×	
7	实际压力变化的影响		×	×	×	
8	残余应力		×	×	×	
9	钢的成分和显微组织对敏感性的影响	×	×	×		
10	循环应力/应变行为		×	×	×	
11	在线检测	×		×		×
12	水压实验	×				×

注：×表示正在进行的研究领域

1.4 X70 钢耐蚀研究应开展的工作

鉴于国外的经验和我国的实际情况,对新铺设的钢管线,应该全面系统地开展服役安全性研究。其中,关于管线钢的耐蚀性能研究方面,应该予以特别的重视,原因有如下3个方面:

(1) 材料方面。目前,X70 钢管线在国外已经普遍应用,研究和开发工作已经进行得相当充分和系统,管道加工和铺设工艺基本成熟,维护和管理工作也比较完善。目前,正在应用和开发更高级别的管线钢系列(X80、X100 和 X120 级)。我国 X70 钢处于实用阶段,其制造水平、焊接工艺以及铺设水平与国外还有一定差距,使用安全性能没有得到充分的实际验证,也没有进行足够的实验研究和数据积累。

(2) 环境方面。目前我国油气管线服役环境呈现两大特征:其一是管线跨距大,沿线地区的自然地质和气候条件差异大,拿西气东输工程来说,全长4 000 余千米,沿途经过内陆干旱气候、半湿润气候和沿海季风性湿润气候,地质条件从高盐盐渍土、中性土逐渐过渡到华南酸性土壤,差异十分巨大;其二,从油气质量说,近年来,普遍开发和进口高硫原油和天然气,管道输送的油气品质参差不齐,且时常变化,给维护和评估工作带来巨大困难和不确定性。

(3) 管理方面。目前,我国尚未建立符合我国实际的油气管线安全维护体系和制度,特别是新铺设的高强管线,管理经验几乎照搬国外现成制度,难以保证这些制度在我国特殊条件下的普适性和有效性。这对管道安全来说,无疑是巨大的隐患。

综上所述,应该针对我国实际,对高强管线钢及时、系统地开展服役安全性研究,包括内部环境和外部环境可能引起的各种腐蚀破坏的研究、腐蚀数据的积累、管线运行的安全评估方法、安全检测制度的确定、相关工程标准和立法工作等。

基于上述内容,我们课题组——北京科技大学材料科学与工程学院腐蚀与防护中心腐蚀控制系统工程研究梯队——立足于管线钢的长期安全性研究和数据积累工作,以全国材料环境腐蚀试验站网长期的工作积累为基础,近年来对 X70 钢在我国自身环境下的耐蚀性能开展了大量研究工作,并作为一个研究方向进行了持续系统的研究。目前,研究内容已基本系统化,实现了实验室研究与现场埋样相结合的研究体系,并取得了比较丰富的试验研究数据和成果。图 1.1 是 X70 钢的研究体系示意图及我们课题组近期开展的相关研究情况。

近年来,我们研究梯队对 X70 钢的各种腐蚀性能的研究投入了大量的人力和精力,先后有多名副教授、博士、硕士和本科生进行了研究,表 1.5 给出了各项工作的人员配备情况。