

# 土壤中钢铁表面防护层缺陷的电化学检测

宋诗哲\* 靳世久 宋小平 徐云海 李健

(天津大学 天津 300072)

廖宇平 赖广森 刘玲莉

(中国石油天然气管道科学研究院 廊坊 065000)

**摘要** 基于电化学阻抗谱技术建立了实验室检测钢铁表面防护层破损与剥离的电化学方法. 提出了在一定频率范围内以电极阻抗幅值比  $k$  的变化关系作为防护层缺陷状态的表征. 用此方法测定了土壤中阴极保护的表面涂覆不同状态石油沥青防护层的 A3 钢模拟试片, 得到了较为满意的结果.

**关键词** 防护涂层, 电化学阻抗谱, 涂层缺陷, 破损, 剥离

我国石油与天然气长输管线埋地管道大部分为石油沥青防护层. 当防护层出现剥离时, 在阴极保护条件下由于剥离层的静电屏蔽, 会造成剥离区金属表面加速腐蚀, 比破损造成的后果更为严重. 目前国际上已有多种防护层破损的检测方法与装置, 但尚无可以检测剥离的商品化仪器. 防护层破损与剥离判别的电化学检测技术也鲜见报道<sup>[1, 2]</sup>.

我们在分析高绝缘性能防护层电化学本质和等效电路的基础上提出和建立了实验室检测钢铁表面防护层破损与剥离的电化学技术. 为研制埋地管线防护层缺陷(破损剥离)的现场电化学检测仪器提供了理论依据.

## 1 防护层缺陷检测技术

### 1.1 防护层缺陷的电化学本质

管道防护层有四种可能存在的情况(图1). 图2是不同状态防护层的电化学等效电路, 其中: (a) 防护层完整无损. (b) 出现剥离但基底管道未腐蚀. 虽然破损腐蚀和剥离腐蚀的等效电路相同(图2c), 但其组元参数却不同. 破损时防护层电阻  $R_f$  相对较小, 由于阴极保护的作用, 其极化阻力  $R_p$  相对较大, 相应的界面双层电容  $C_d$  较小; 而出现剥离时, 由于发生腐蚀导致  $R_p$  较小,  $C_d$  较大. 但此种状态防护层本身未破坏, 其  $R_f$  值相对较大, 防护层电容  $C_f$  仍然很小. 由于防护层破损与剥离时电化学等效电路中组元参数值的差异, 阻抗谱呈现明显不同的特征.

### 1.2 测试方法

设计模拟不同缺陷状况的电极试片, 试片有效工作面积  $18.8 \text{ cm}^2$ . 采用常用的涂层测试

本文 1998-12-12 收到, 修改稿 1999-01-09 收到; 金属腐蚀与防护国家重点实验室项目

\* 通讯联系人(天津大学材料学院)

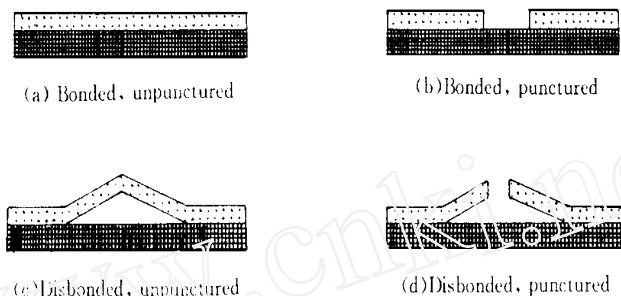


图1 管道防护层可能存在的四种情况

Fig. 1 Possible Conditions for a Pipeline External Coating

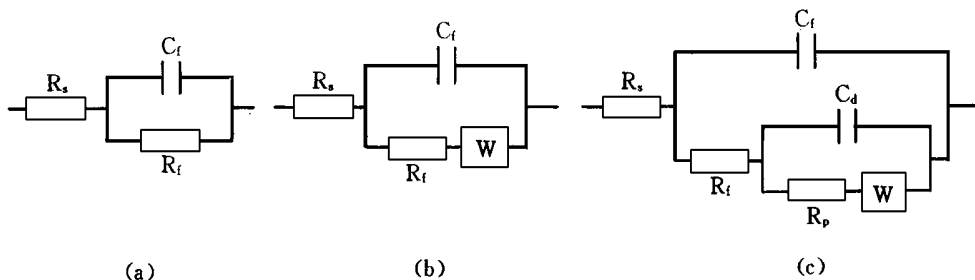


图2 不同状态防护层的电化学等效电路

Fig. 2 Equivalent Electrical circuits for the Protective Coating of Different conditions:

a) Bonded and Unpunctured, b) Disbonded and Unpunctured, c) Punctured

电解池. 辅助电极为 18-8 不锈钢片, 参比电极为饱和硫酸铜电极.

分别测定试片在土壤中腐蚀电位下和在  $-0.85 \text{ V}$  (vs.  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ ) 极化电位下的电化学阻抗谱. 测试系统由 Solatran 公司 1250FRA 和 1286 EI 组成. 施加正弦波电位幅值  $20 \text{ mV}$ , 频率范围  $6.5 \text{ kHz} \sim 65 \text{ mHz}$ , 对数扫频, 每倍频程 8 步. 阻抗谱测试与数据采集和变换由 VB 4.0 编制的腐蚀电化学研究方法应用软件 CP 完成, 用 Solartron 公司 Zview 2.1 软件绘制阻抗谱图. 用 Cricket 软件计算测试频率的阻抗幅值  $Z(F)$  和幅值比  $K$ .

$$K = \frac{Z(F)}{Z(\min)} \times 100\%$$

$Z(\min)$  为最低测试频率. 由一定频率范围内幅值比  $K$  的变化关系, 可判别防护层缺陷的状态. 频率增加时  $K$  下降缓慢是剥离腐蚀,  $K$  下降幅度大是破损腐蚀.

## 2 实验结果

将涂覆石油沥青防护层的 A3 钢试样制成不同缺陷状态的模拟试片 (表 1). 图 3a、b 分别为 3# 和 4# 试片在腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  和模拟阴极保护 ( $-0.85 \text{ V}$ ) 下的阻抗谱图. 3# 阻抗谱明显为破损特征, 阴极保护下阻抗增大. 4# 阻抗谱明显为剥离特征. 四种试片  $K \sim F$  变化关系在图 4 示出 (标注同图 3). 腐蚀电位下和处于阴极保护电位时试片  $K$  的变化关系与表 1 所呈

缺陷状态完全一致.

表 1 防护层不同缺陷状态的模拟试片

Tab. 1 The samples covered with protective coating of different condition

Sample Number	Coating Condition
1 #	Disbonded and a holiday of $\phi 3.7$ mm
2 #	a Holiday of $\phi 3.7$ mm
3 #	a Holiday of $\phi 13$ mm
4 #	Disbonded

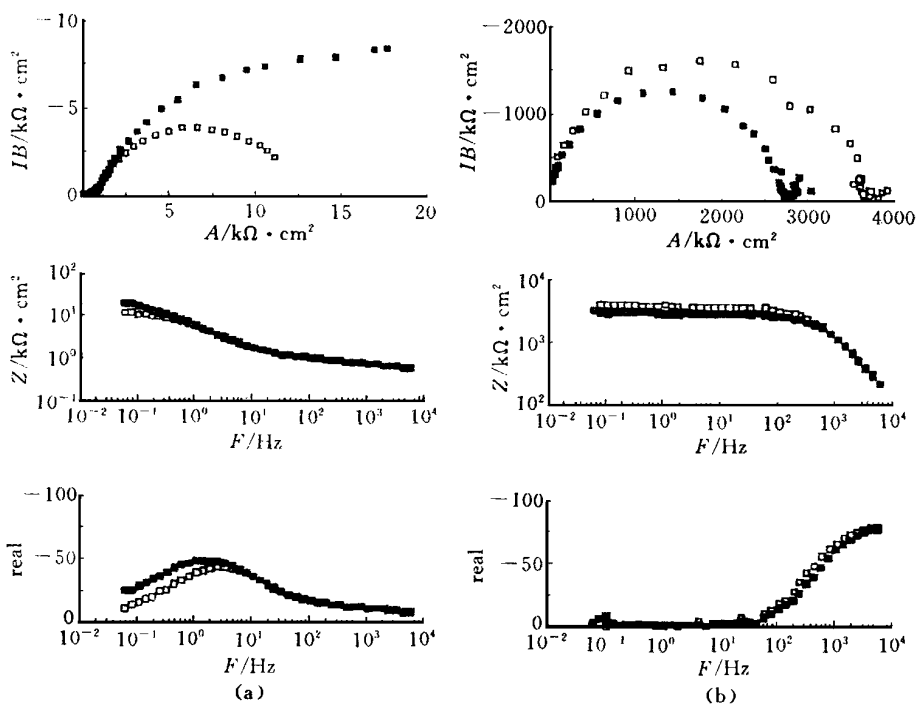


图 3 3 # (a) 和 4 # (b) 试片的阻抗谱图

Fig. 3 EIS of Samples(a) 3 # and (b) 4 #

Measured at  $E_{corr}$  at 0.85V

## 4 结 语

1. 由一定频率范围内阻抗幅值比  $K$  的变化关系判别防护层缺陷的状态.  $K$  值变化小的为剥离腐蚀, 变化大的为破损腐蚀.

2. 模拟试片测试结果表明所建立的测试方法能有效地检测土壤中钢铁表面防护层的缺陷状态.

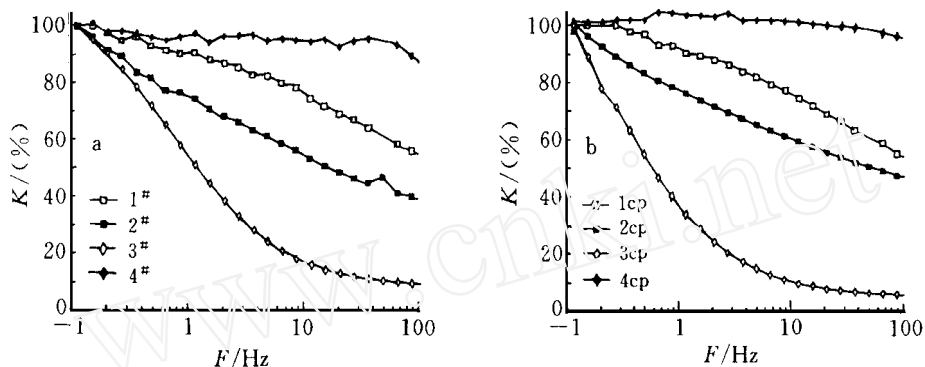
图 4 四种模拟试片的  $K \sim F$  变化关系

Fig. 4 The Relationship between  $K$  and Frequency for the Four samples at (a)  $E_{corr}$  and (b)  $-0.85$  V

## Electrochemical Measurements of Defective Coatings on Buried Steel Substrates

Song Shizhe<sup>\*</sup> Jin Shijiu Song Xiaoping Xu Yunhai Li Jian  
(Tianjin University Tianjin 300072)

Liao Yuping Lai Guangsen Liu Lingli  
(China Oil & Gas Pipeline Scientific Research Institute Langfang 065000)

**Abstract** An electrochemical technique to detect the defects and detachments of the protective coating on the steel structures with electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was offered. A new parameter  $K$ , which was defined as the ratio of the electrode resistance amplitude at a certain frequency to that at minimal frequency was obtained in present paper. The results indicated that the change of  $K$  at a certain range of frequency reflected the condition of protective coating. The technique was found to be very useful in estimating the different conditions of protective coating after being applied to the carbon steel samples covered with tar asphalt which were buried in soil and subjected to cathodic protection.

**Key words** Protective Coatings, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Coating Defect, Damaged Coating, Disbonded Coating.

## References

- 1 Thompson I, Campbell D. Interpreting Nyquist responses from defective coatings on steel substrates. *Corrosion Science*, 1994, 36(1): 187
- 2 Gabertta G, Bennardo A, Soprani M. EIS measurements on buried pipelines cathodically protected. *NACE Corrosion*, 1998: 618