

硫化氢对不锈钢管道腐蚀机理研究

刘 成 (新疆广汇陆友硫化工有限公司, 新疆 哈密 839303)

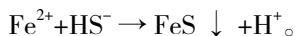
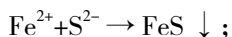
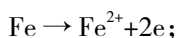
摘 要: 新疆广汇陆友硫化工有限公司针对在硫化氢环境的不锈钢管进行耐腐蚀试验, 试验的无缝钢管执行 GB/T 14976-2012《流体输送用不锈钢无缝钢管》中 06Cr19Ni10 (S30408) 不锈钢化学成分的要求。对失效件进行外观检查、金相分析、力学性能分析、扫描电镜等检测, 对腐蚀区域进行能谱分析, 氧、硫元素含量较高, 确定失效原因为: 高温硫化氢腐蚀和连多硫酸应力腐蚀。

关键词: 金相分析; 力学性能; SEM+EDS; 晶间腐蚀

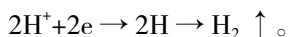
1 连多硫酸对不锈钢管道腐蚀机理

硫化氢在遇水的情况下, 在 H_2S 的水溶液中发生电化学反应:

阳极反应:

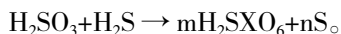
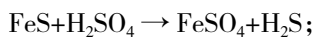
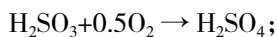
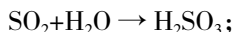
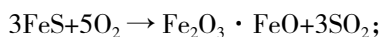
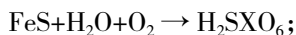


阴极反应:



当管道运行期间受到高温、硫化氢的影响, 停工期间有氧气和水进入时, 与硫化物反应生成连多硫酸 (H_2SXO_6), 导致奥氏体不锈钢发生连多硫酸应力腐蚀开裂。

化学反应:



当管道运行期间会产生大量的硫化物附着管壁, 导致此处发生应力腐蚀开裂。

2 失效件外观检查



图 1 失效无缝钢管裂纹的宏观形貌

针对失效的无缝管两处裂纹的宏观形貌, 见图 1。对图 1a 处直管进行宏观检查, 管子出现裂纹一端, 外侧颜色较深, 裂纹长度约 120mm, 管子规格为 $\Phi 159 \times$

5mm。图 1c 不锈钢管出现 2 处裂纹, 分别为图 1b 和图 1d 标记处, 出现裂纹处管子规格为 $\Phi 38 \times 3mm$ (见图 1b), 另一端出现裂纹长度约 5~7mm, 管子规格为 $\Phi 38 \times 3mm$ (见图 1d)。

3 金相分析

分别在失效无缝钢管处取样, 取样位置见图 1a、b、d 中标记处。

在裂纹附近取样, 检测纵截面, 取样位置见图 1a。抛光后, 未见较大夹杂物, 断口附近可见沿晶裂纹, 见图 2a、b。利用硫酸铜 4g+ 盐酸 20mL+ 水 20mL 侵蚀后分析, 断口处裂纹沿晶界扩展, 组织为奥氏体 + 孪晶, 根据标准 GB/T 6394-2017《金属平均晶粒度测定方法》, 晶粒度 5.5 级, 在晶界处存在羽毛状碳化物, 见图 2c、d。

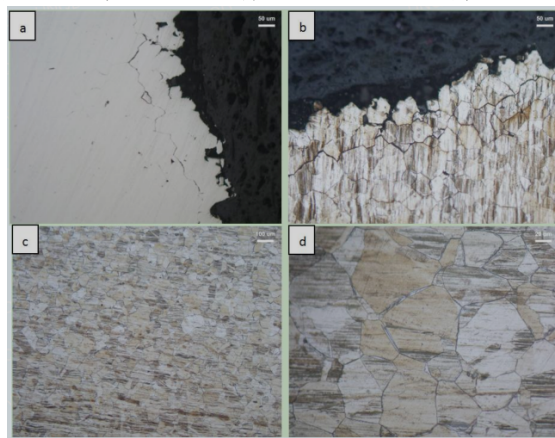


图 2 管线 (图 1a) 裂纹处直管金相

在裂纹附近取样, 检测纵截面, 取样位置见图 1b。抛光后, 有较大夹杂物, 断口附近可见根须状裂纹, 见图 3a、b。利用硫酸铜 4g+ 盐酸 20mL+ 水 20mL 侵蚀后分析, 组织为奥氏体 + 孪晶, 根据标准 GB/T 6394-2017《金属平均晶粒度测定方法》, 晶粒 5.5 级, 在样品内壁处有多处裂纹向外扩展, 为穿晶 + 沿晶裂纹, 见图 3c、d。

在另一侧管子上取样, 检测纵截面, 取样位置见图 1d 标记处。抛光后, 未见较大夹杂物, 内壁可见根须状裂纹, 见图 4a。利用硫酸铜 4g+ 盐酸 20mL+ 水 20mL 侵蚀后分析, 组织为奥氏体 + 孪晶, 根据标准 GB/T 6394-2017《金属平均晶粒度测定方法》, 晶粒度 5.5 级, 焊缝处可见沿晶裂纹, 见图 4b。内壁为穿晶 + 沿晶裂纹,

见图 4c、d。

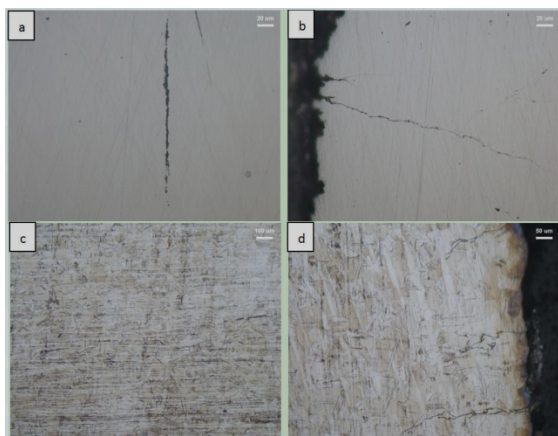


图 3 钢管 (图 1b) 裂纹处金相

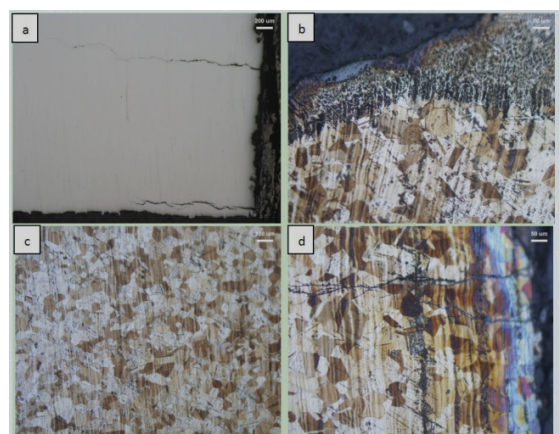


图 4 钢管 (图 1d 号) 裂纹处金相

4 力学性能分析

分别对图 1a、b、c、d 的不锈钢管拉伸试样。实验结果见表 1，无缝管的力学性能均符合 GB/T14976-2012《流体输送用不锈钢无缝钢管》中 06Cr19Ni10 (S30408) 不锈钢力学性能的要求。

表 1 无缝管力学测试结果

试样	拉伸		
	R _m /MPa	R _{p0.2} /MPa	A/%
GB/T 14976-2012	520	205	35
图 1a	653	224	65
图 1b	665	221	64
图 1c	683	231	54
图 1d	716	251	52

5 SEM+EDS 检查

在直管裂纹处取样 (见图 1a 标记处)，在扫描电镜下观察其腐蚀形貌，对其微区进行能谱分析。该处裂纹断口处为“冰糖状”沿晶断口，断口已发生腐蚀，管子外壁侧腐蚀较轻，见图 5c，管子内壁侧腐蚀较重，见

图 5d，对腐蚀产物进行能谱分析，腐蚀产物中含有大量的 O、S 元素。

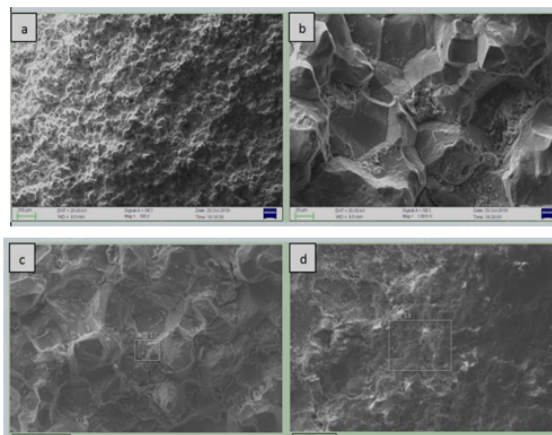


图 5 不锈钢管裂纹 (图 1a 标记处) 断口扫描及能谱

在钢管裂纹处取样 (见图 1b 标记处)，在扫描电镜下观察其腐蚀形貌，对其微区进行能谱分析。该处裂纹断口已发生严重腐蚀，有大量的腐蚀产物，见图 7a，对腐蚀产物进行能谱分析，腐蚀产物中含有大量的 S 元素。

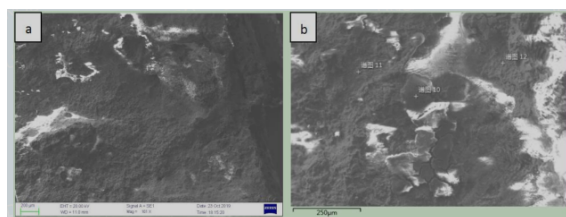


图 6 不锈钢裂纹断口处 (图 1b 标记处) 扫描及能谱

6 结语

根据上述分析，得出以下结论：①无缝管基体组织均为奥氏体 + 孪晶，平均晶粒度 5.5 级，裂纹附近金相组织显示，晶界处出现碳化物；②无缝管的力学性能均符合 GB/T14976-2012《流体输送用不锈钢无缝钢管》标准对 06Cr19Ni10 (S30408) 不锈钢的要求；③裂纹断口处的腐蚀产物中大量含有硫、氧元素；④根据其腐蚀形貌及能谱分析结果判断其发生的应力腐蚀为连多硫酸应力腐蚀。

无缝管失效主要原因为：两处管子开裂处均位于焊接部位附近，焊接热影响区，分别为突变呈几何形状的地方和接管处，存在一定的拉应力，与外部环境中的硫化氢共同作用发生应力腐蚀。图 a 所示焊缝处直管裂纹的应力腐蚀断口为沿晶断裂还与高温形成碳化物有关。

在硫化氢环境使用的不锈钢管可选用含钛、铌稳定化的不锈钢具有抗应力腐蚀性能。可考虑 GB/T14976-2012《流体输送用不锈钢无缝钢管》中 06Cr18Ni11Ti (S32168)、06Cr18Ni11Nb (S34778) 等材质无缝管。

参考文献：

- [1] 李志强. 连多硫酸中奥氏体不锈钢的应力腐蚀开裂 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(1): 58-65.
- [2] 李新民. 柴油加氢精制工艺设备硫腐蚀原因分析 [J]. 石油化工安全技术, 2006, 22(4): 52-54.