

失效分析

天然气立式排气管失效原因与机理分析

唐定狼, 张建勋, 董志伟

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 为了分析某采气厂立式排气管的失效原因和腐蚀机理, 对排气管进行了宏观腐蚀形貌分析、力学分析、断口形貌观察、腐蚀产物分析。结果表明: 该排气管道发生了 CO_2 和 H_2S 的协同腐蚀。在失效天然气管道中, S和C元素含量较高, 管道结构中含有硫化物、碳化物等夹杂物, 这是造成管道腐蚀的主要原因。排气管中的 S^{2-} 与 Fe^{2+} 、 Cr^{2+} 等金属离子结合, 形成酸性挥发性硫化物, 阻碍钝化膜的生长, 同时酸化的 S^{2-} 进一步加剧保护膜的劣化。 CO_2 、 O_2 和 H_2O 与管道接触发生腐蚀, 产生了较为疏松的聚集态腐蚀产物, 最终导致管道的腐蚀。该研究结果可为天然气管道腐蚀防护提供参考。

关键词: 排气管; 失效分析; 腐蚀形貌; 协同腐蚀; 力学分析

中图分类号: TE988.2

文献标识码: A

DOI: 10.19291/j.cnki.1001-3938.2024.02.012

Failure Cause and Mechanism Analysis of Natural Gas Vertical Exhaust Pipe

TANG Dinglang, ZHANG Jianxun, DONG Zhiwei

(Xi'an Jiaotong University, State Key Laboratory of Mechanical Behavior for Materials, Xi'an 710049, China)

Abstract: In order to study the failure cause and corrosion mechanism of the vertical exhaust pipe of No. 1 Gas Plant, the macroscopic corrosion morphology analysis, mechanical analysis, fracture morphology observation and corrosion product analysis were carried out for the exhaust pipe. Results indicate that the exhaust pipeline undergoes synergistic corrosion of CO_2 and H_2S . In failed natural gas pipelines, the content of S and C elements is relatively high, and the pipeline structure contains inclusions such as sulfides and carbides, which are the main reasons for pipeline corrosion. The S^{2-} in the exhaust pipe combines with metal ions such as Fe^{2+} and Cr^{2+} to form acidic volatile sulfides, which hinder the growth of the passivation film. The acidified S^{2-} further promotes the degradation of the protective film. Corrosion occurs when CO_2 , O_2 , and H_2O come into contact with the pipeline, producing loose aggregated corrosion products that ultimately lead to pipeline corrosion. The research results can provide important reference for corrosion protection of natural gas pipelines.

Key words: exhaust pipe; failure analysis; corrosion morphology; collaborative corrosion; mechanical analysis

天然气管道输送具有成本低、无污染、损耗少且安全快捷等特点^[1-4], 然而天然气管道内复杂的环境使得天然气管道内容易发生腐蚀, 因此, 有必要对在役管道进行定期检查, 同时排查发生故障的管道并进行原因分析, 及时制定补救方案以及预防措施。本次研究对象为某采气厂立式排气管, 该管道为规格 $\Phi 115.0 \text{ mm} \times 6.0 \text{ mm}$ 的无缝钢管, 材质为316 L不锈钢。运行压力为4~8 kPa, 工作环境pH值为2~5, 工作温度55~65℃, 服役周期为2年。输送介质主要为 SO_2 气体, 其中含有18%~24%的

Na_2SO_4 以及0~3%的 Na_2SO_3 。

1 腐蚀形貌检测

该天然气立式排气管服役过程中, 由于输送介质及工作环境中含有水、 Na_2SO_4 、 Na_2SO_3 等腐蚀性物质, 当温度、压力变化时, 管道内会产生酸性水溶液, 使管材受到不同程度腐蚀, 如壁厚减薄、内外表面腐蚀、局部腐蚀等, 严重时引起管道刺漏或失效^[5-9]。因此定期对管道进行检测, 掌握整个管线腐蚀情

况，确定腐蚀对管线结构完整性危害程度，对管线安全服役具有重要意义。

1.1 管道腐蚀形貌

该排气管失效宏观形貌如图1所示。由图1可知，腐蚀管道外壁形貌极度不均匀，出现大面积的缺口。在管道左端分布有较多黑色

物质，在管道右端出现了带状分布的绿色腐蚀产物，这些绿色腐蚀产物产生于管道腐蚀导致的缺口处，且表现为较均匀的平行条带状，说明腐蚀产物与管道内壁腐蚀液体的流出有关，这些颜色的区别是由于腐蚀产物中铁生成了不同化合物导致的。



图1 失效管段宏观形貌

对管道内壁进行清理，管道内壁两处典型位置腐蚀形貌如图2所示。可以看出管道内壁均有明显腐蚀痕迹，管道内壁凹凸起伏，边缘呈不连续曲线，这主要是由于管道发生腐蚀，使得管道的

厚度减薄，且不同位置的腐蚀程度不同，因此会产生表面形貌的不均匀现象。管道内壁部分区域表现出一定金属光泽，在凹凸最明显处表现为黑色。



图2 管道内壁腐蚀形貌

1.2 管道壁厚检测

检测腐蚀前后的排气管壁厚并进行对比，计算壁厚减薄的程度，可为估算管线寿命提供依据。

在管道两端及三分之一处进行壁厚检测，如图3所示，每条测试线均为管道一周，每条线上的测试点间隔1.5 cm，测量方向如图3中白色箭头所示。采用方差表征壁厚的均匀性，方差越

大，数据越离散，说明腐蚀程度越不均匀。方差的计算公式为

$$S^2 = \frac{1}{n} [(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \cdots + (x_n - \bar{x})^2] \quad (1)$$

式中： S^2 ——方差；

$x_1 \sim x_n$ ——壁厚值，mm；

\bar{x} ——壁厚平均值，mm；

n ——测试点数。

壁厚测量结果见表1。经计算，四条测量线测得壁厚平均值分别为4.33 mm、2.75 mm、3.08 mm、2.02 mm，该四条测试线的方差均较大，尤其是线2和线3的方差更大，说明腐蚀后管道壁厚极不均匀，且管道中间腐蚀更严重。

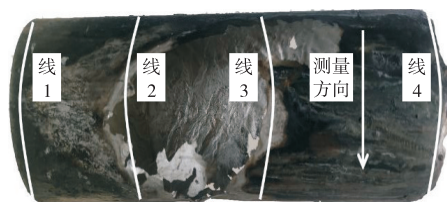


图3 壁厚检测位置示意图

表1 管道壁厚测试结果

位置	壁厚/mm								平均值/mm	方差
1	3.15	3.91	3.14	4.00	4.62	4.44	4.68	5.17	4.33	0.91
	4.91	4.06	4.74	6.09	5.81	5.38	5.77	5.21		
	4.49	3.63	3.64	3.09	3.22	3.78	3.96	3.05		
2	1.07	1.49	1.39	0.56	0.29	0.25	0.56	1.77	2.75	1.64
	1.86	2.96	3.66	4.47	5.00	5.09	5.40	4.64		
	4.26	3.68	3.52	3.61	3.87	3.61	1.64	1.44		
3	1.83	2.71	3.06	2.35	2.38	4.49	4.25	3.44	3.08	1.15
	3.61	3.34	3.21	4.98	5.17	5.02	2.74	1.14		
	1.25	3.96	3.78	3.05	2.35	2.34	1.92	1.58		
4	1.01	0.69	2.01	1.45	2.59	2.24	2.77	2.43	2.02	0.69
	2.51	3.69	3.07	1.20	2.23	2.52	1.64	2.04		
	2.81	1.72	1.84	1.27	2.03	1.41	1.61	1.61		

图4为排气管壁厚测试情况，蓝色曲线代表排气管的外壁，红色曲线代表排气管的内壁。横轴为圆心角，圆心角为0°的位置在起始点处，纵轴为距管道轴线的径向距离。与其他区域相比，图4（a）中测试线1的蓝色曲线和红色曲线各处椭圆度均较小，且蓝色曲线与红色曲线之间的间距变化较小，该处腐蚀发生较均匀，且管壁减薄最少；图4（b）测试线2中0°~90°区域管壁最薄，管壁

最薄处厚度仅有0.25 mm，说明该处腐蚀严重，测试线2其他区域曲线变化程度大，腐蚀情况不均匀，壁厚跨度为0.25~5.40 mm；图4（c）测试线3中210°~240°区域管壁最薄，管壁最薄处厚度为1.14 mm，说明该处腐蚀严重；图4（d）测试线4中管壁均较薄，各处腐蚀减薄现象在四条测试线中最均匀，局部壁厚减薄最大处虽没有分布在测试线4，但其平均壁厚最小。

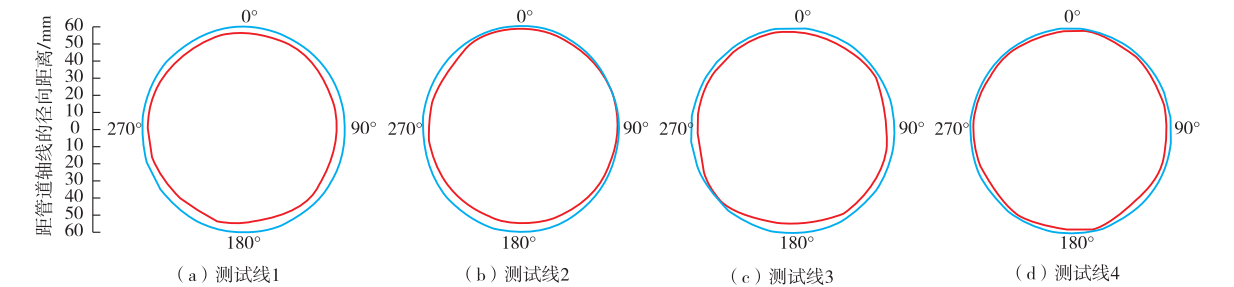


图4 管道壁厚测试情况

2 腐蚀产物分析

分别从未腐蚀的管道（基材）和腐蚀后的管道中制取试样进行化学成分分析。基材的化学成分见表2，基材的测试面微观形貌及能谱分析结果如图5所示。

制取的腐蚀试样经超声清洗后，在内、外壁分别选择3个点进行腐蚀产物分析。内壁3个

表2 基材的化学成分 %

w(Cr)	w(Fe)	w(Ni)	w(Mo)
17.00	64.60	10.01	2.81

点的腐蚀产物能谱图如图6所示，内壁腐蚀产物的化学成分见表3。由图6可知，腐蚀管中的Fe、Cr、Ni、Mo等元素含量都比基材少，未检测到Mo元素。腐蚀产物中S、O等元素含

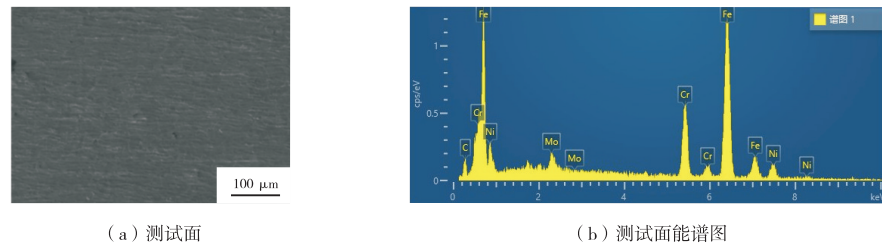


图5 基材测试面及能谱结果

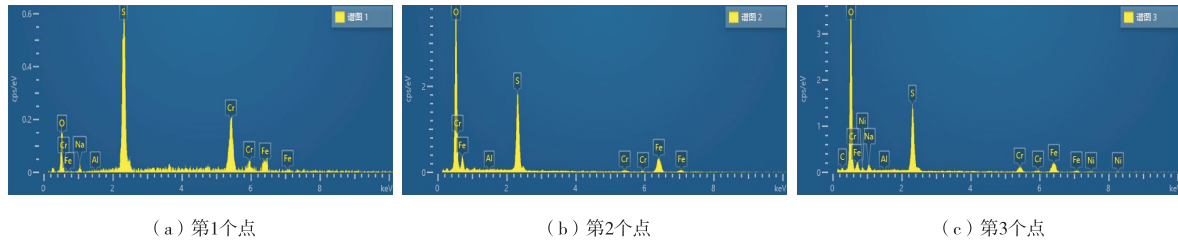


图6 内壁腐蚀产物谱图

量明显增加, 还有少量C元素。此外, 腐蚀产物中还有Al和Na等元素, 是因为该排气管的

输送介质及工作环境中含有 Na_2SO_4 、 Na_2SO_3 等腐蚀性物质。

表3 内壁腐蚀产物的化学成分

位置	化学成分/%							
	$w(\text{C})$	$w(\text{O})$	$w(\text{S})$	$w(\text{Fe})$	$w(\text{Cr})$	$w(\text{Al})$	$w(\text{Na})$	$w(\text{Ni})$
第1个点	0.00	12.97	28.80	17.23	39.44	0.11	1.46	0.00
第2个点	0.00	51.56	20.66	26.23	1.55	0.00	0.00	0.00
第3个点	4.32	52.24	16.91	17.28	5.86	0.01	2.06	1.31

腐蚀管外壁腐蚀产物化学成分见表4, 能谱分析结果如图7所示。与表3对比可知, 管体外壁的

腐蚀产物中Ni、Fe等元素的含量多于内壁, 说明该管材的腐蚀是从内壁逐渐向外壁渗透腐蚀。

表4 外壁腐蚀产物的化学成分

位置	化学成分/%							
	$w(\text{C})$	$w(\text{O})$	$w(\text{S})$	$w(\text{Fe})$	$w(\text{Cr})$	$w(\text{Al})$	$w(\text{Na})$	$w(\text{Ni})$
第1个点	6.21	56.96	14.99	18.82	0.82	0.00	0.00	2.07
第2个点	0.00	0.56	1.04	68.60	22.15	0.03	0.00	7.61
第3个点	7.44	6.37	2.01	60.89	15.95	0.00	0.00	7.33

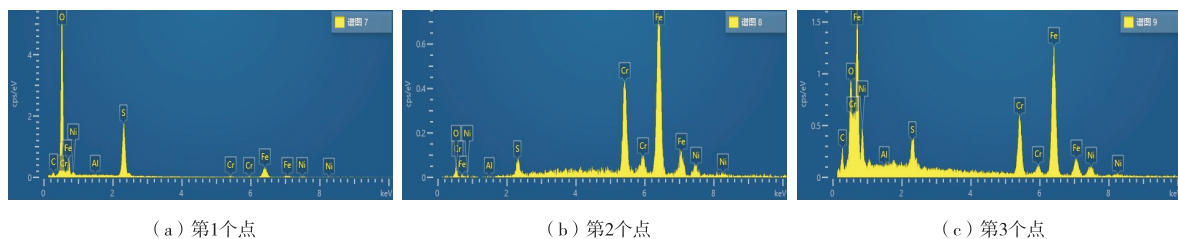


图7 外壁腐蚀产物谱图

对腐蚀产物进行X射线衍射分析, 结果如图8所示, 腐蚀产物主要为 FeSO_4 以及Fe的氧化物

Fe_2O_3 , 同时包含少量 FeCO_3 和 FeS , 表明管道内部发生明显腐蚀现象。从产物 FeCO_3 可推断管道内发

生了 CO_2 腐蚀; FeS 说明管道内存在 H_2S , H_2S 遇水会发生电化学均匀腐蚀^[10-14], Fe 充当阳极发生溶解, 使管道局部壁厚减薄, 发生蚀坑或穿孔。

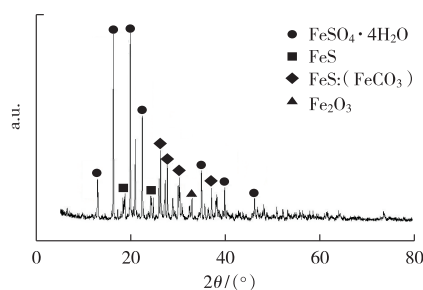


图8 腐蚀产物谱图

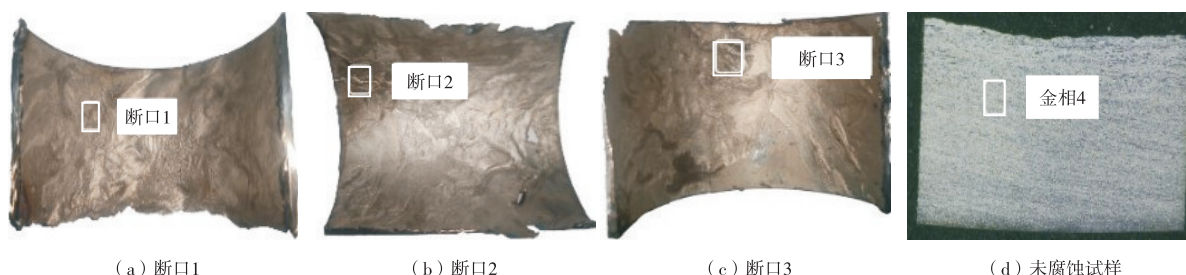


图9 不同硬度测试试样形貌

表5 维氏硬度测试结果

测试点	HV			
	断口1	断口2	断口3	未腐蚀试样
1	167.8	175.0	168.7	179.0
2	174.2	172.7	171.5	174.3
3	173.5	168.9	173.4	182.5
平均值	171.8	172.2	171.2	178.6

3.2 微压剪强度分析

微压剪试验特别适用于测定非均质材料各狭窄区域内材料的机械性能参数, 绘制的性能梯度曲线能直观、定量、连续地描述整个非均质区域的强度和塑性分布^[15]。微压剪试验方法是采用压头以一定速度冲压被夹持的试样薄片, 并记录试样变形到失效整个过程中的载荷-位移数据, 能很好反映管道内外壁、焊接接头微区的力学性能。微压剪的载荷位移曲线主要可分为弹性变形阶段、弹塑性变形阶段和断裂阶段。在整个阶段中, 关注的是微压剪强度, 因此选取最大加载载荷 P_{\max} , 然后计算出剪切强度, 计算方法为

$$\sigma = \frac{P_{\max}}{\pi D \delta} \quad (2)$$

式中: D ——冲头直径, mm;

3 力学性能分析

3.1 硬度分析

为了对比腐蚀区域和未腐蚀区域的硬度差异, 对不同区域进行显微维氏硬度测试。从腐蚀管中分别截取4个区域, 如图9所示, 其中图9(a)~图9(c)为断口腐蚀区域, 图9(d)为未腐蚀区域。从4个区域中分别截取一个小试样进行硬度测试, 硬度测试结果见表5, 可以看出, 腐蚀减薄区域与未腐蚀区域的维氏硬度值相近, 均为 $170\text{HV}_{0.2} \sim 180\text{HV}_{0.2}$ 。

P_{\max} ——最大加载载荷, N;

σ ——剪切强度, MPa;

δ ——微压剪试样的厚度, mm。

从腐蚀管道中任取一个腐蚀区域, 如图10所示, 从图10所示红色矩形位置制取一块规格为 $60\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 试样, 在管道壁厚允许范围内, 分别在试样的内表面和外表面采用线切割工艺制备出规格为 $60\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.7\text{ mm}$ 的薄片, 然后用砂纸将线切割的痕迹磨掉, 确保其表面光洁度, 并使得试样的厚度减薄至 0.6 mm 左右。用酒精进行清洗, 在上面标记测试点, 然后对试样进行剪切试验, 压头

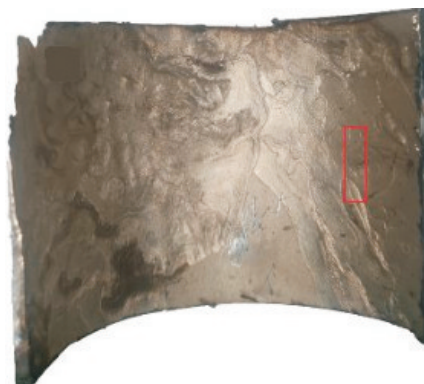


图10 微压剪取样示意图

直径为 2 mm，压头下压速度为 0.36 mm/min。

剪切试验结果如图 11 所示，由曲线图可知，曲线有一定的波动，但整体较平缓，说明排气管内、外壁的微压剪强度值变化不大。两条曲线趋势相同，且曲线位置相近，说明排气管内壁和外壁的微压剪强度差别不大。

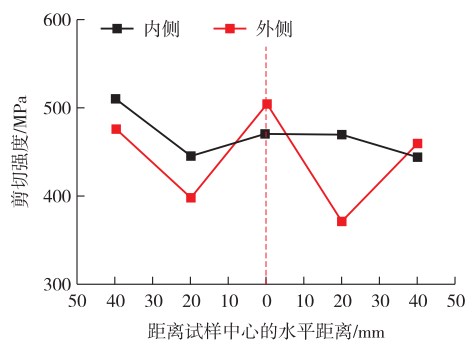


图 11 剪切试验结果

4 显微组织和微观腐蚀形貌分析

金相取样位置如图 9 所示，选用 3% 硝酸酒精溶液对宏观和微观金相试样进行腐蚀，腐蚀时间为 15 ~ 20 s。使用 SMA-745T 宏观金相显微镜、尼康 MA200 微观金相显微镜（OM）以及 EV0-10 扫描电子显微镜（SEM）对试样进行组织形貌观察和表征。图 9 中对应的不同断口位置处的宏观金相照片如图 12 所示，图中金相底部为断口外壁，金相顶部为断口内壁。可以看出，未经腐蚀的试样金相组织顶部和底部均比较平整。3 个断口试样的外壁部分均比较平整，边缘连续，没有明显的腐蚀现象，而断口内壁边缘为不连续的曲线，呈现出一定的锯齿状，断口 1 处最为明显，这些更加证明了该排气管是从内壁开始腐蚀的。

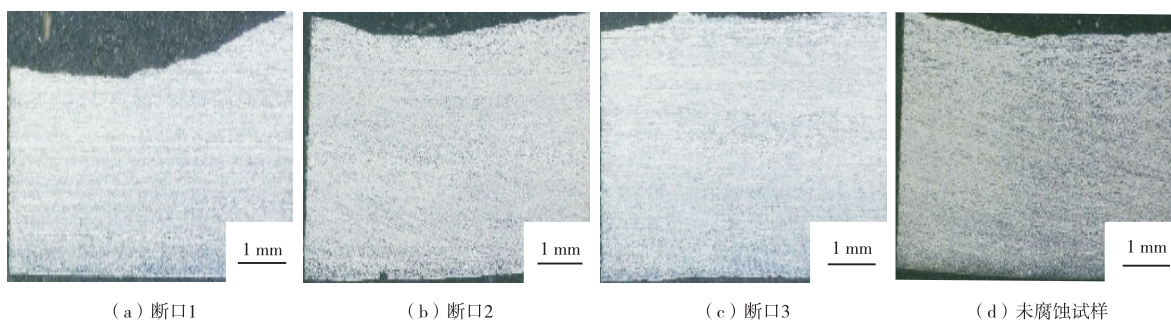


图 12 不同位置处的宏观照片

由于排气管内壁腐蚀严重，所以内壁的微观腐蚀形貌是关注的重点，图 13 为不同位置试样内壁的微观组织。图中试样的上边缘为内壁，由图可知，断口 1 和断口 2 的内壁没有断口 3 和未腐蚀试样的内壁平整，并且断口 1、断口 2 内壁有很多深浅不一的腐蚀坑，内壁组织比中间的组织细小，这可能是由于排气管制造过程中对管子外壁进行了局部加热，或者制

管后对外壁进行了热处理，使得外壁组织粗大。图 13 (d) 为未腐蚀试样的金相组织，可以看出，金相组织呈现典型的奥氏体形貌，晶粒大小分布均匀。通过图 13 可以看出，腐蚀后试样中间区域的组织和未经腐蚀的组织相差不大，说明腐蚀对组织的影响不大，同时也说明了显微硬度结果中腐蚀减薄区域与完好区域的维氏硬度值相近的原因。

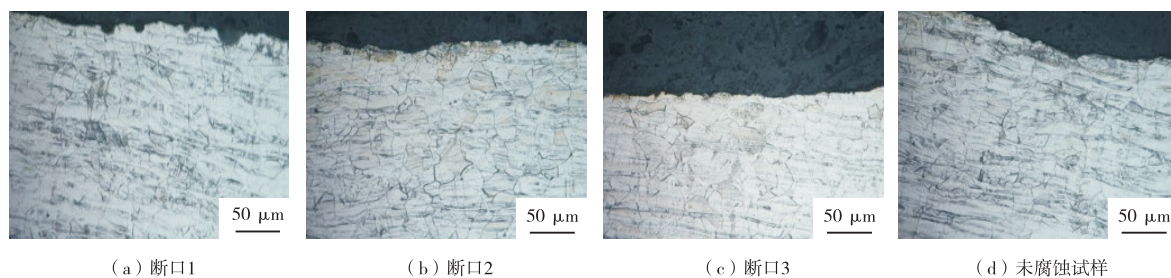


图 13 不同位置处的显微组织

断裂面的微观腐蚀形貌如图 14 所示，可以看到 3 个断口均存在腐蚀现象，以断口 1 处最为严重，在断口 2 和断口 3 的断面处尚可以观察到管材 316L 不锈钢的组织，部分区域出现了凸起，如图 14 (b) 和图 14 (c) 所示，这说明沉淀物残留在管道内壁，导致该区域腐蚀存在从外表面某个点直接进入金属材料内部腐蚀的情况，使得这一小部分的金属两侧都受到腐蚀，加快了腐蚀速率。

试样表面的腐蚀产物呈尖晶石状，尺寸较均匀。在沉淀较多处腐蚀产物排列紧密，且

存在与基体结合较为疏松的聚集态氧化产物，这是管道与 O_2 、 CO_2 和 H_2O 接触发生腐蚀的结果。氧化产物中存在尖晶石型结构的颗粒物，这是因为在较长时间的熔盐腐蚀下试样基体中的 Cr 扩散到氧化层，逐渐形成尖晶石。在腐蚀产物密集处 Cr 含量高于其他区域，随着时间的延长，颗粒尺寸变小并且会结合得更紧密，在氧化膜生长的过程中产生的应力导致自身变形，形成了如图 14 (a) 和图 14 (c) 中这种连续的团絮状聚集的颗粒状腐蚀产物。

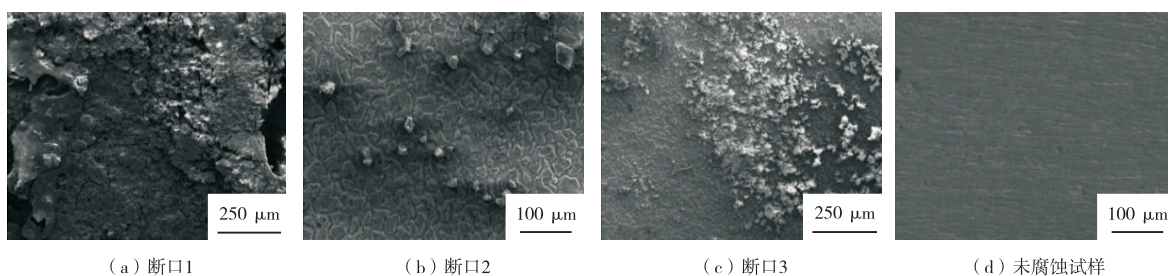
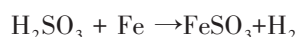


图 14 断裂面微观腐蚀形貌

5 腐蚀机理分析

试验钢管材质为 316L 不锈钢，不锈钢的耐蚀性主要源于其表面形成钝化膜的保护性，而其腐蚀往往是由钝化膜的溶解破坏引起。一般认为不锈钢表面的钝化膜由两层组成，内层为阻挡层，主要由 Cr_2O_3 组成，外层主要由 Fe_2O_3 和氢氧化物组成。研究表明，不锈钢钝化膜外层由较多的 FeO 、 Fe_2O_3 和较少的 Cr_2O_3 组成，内层主要由 Cr_2O_3 、 $Cr(OH)_3$ 和金属 Fe 、 Cr 组成，不锈钢表面钝化膜的性能好坏直接决定其在恶劣环境下的使用寿命。该排气管输送介质含有 18% ~ 24% 的 Na_2SO_4 以及 0 ~ 3% 的 Na_2SO_3 ，输送介质中 SO_3^{2-} 的产生是因为发生了如下反应



SO_3^{2-} 本身是一种酸性腐蚀性离子，为硫酸盐还原菌的滋生和繁殖提供了环境。水溶性硫酸盐在硫酸盐还原菌 (SRB) 的作用下会

产生 H_2S ，导致溶液 pH 降低，加速了腐蚀过程。同时， S^{2-} 很容易与 Fe^{2+} 、 Cr^{2+} 等金属离子结合，形成酸性挥发性硫化物，这也阻碍了钝化膜的生长。本研究中管件工作环境的 pH 值为 2~5，酸化的 S^{2-} 会进一步促进不锈钢保护膜劣化。综合以上分析可知，该天然气立式排气管的主要腐蚀因素为 H_2S 、 CO_2 导致的化学腐蚀，由管道内壁向外逐渐渗透、腐蚀。

6 结 论

(1) 排气管壁厚不均匀，内、外壁微压剪强度的差别不大。

(2) 排气管显微组织为典型的奥氏体组织，组织晶粒大小相当，比较均匀，晶粒内分布着极少量夹杂物。

(3) 该排气管的主要腐蚀因素为 H_2S 、 CO_2 导致的化学腐蚀， CO_2 、 O_2 和 H_2O 与管道接触发生腐蚀，产生了较为疏松的聚集态腐蚀产物，最终导致管道的腐蚀。

参考文献:

- [1] 杨依东.天然气管道运输成本控制研究[J].价值工程,2018,37(24):74-75.
- [2] 姜玲玲.我国天然气输送管道发展方向及相关技术问题[J].化工管理,2017(26):212.
- [3] 王文江.天然气输气管道安全运行的必要性及风险研究[J].清洗世界,2021,37(5):109-110.
- [4] 王竞辉,蔡智.天然气输气管道的安全运行的必要性和风险分析[J].中国石油和化工标准与质量,2020,40(7):36-37.
- [5] 曾维烁,江陵.天然气管道运行中危害因素及管道完整性管理[J].中国石油石化,2017(2):21-22.
- [6] 冯斌,林维伟.长输天然气管道压气站运行中的腐蚀与防护分析[J].中国石油和化工标准与质量,2021,41(15):27-28.
- [7] 李建刚.天然气管道腐蚀及其防护措施研究[J].清洗世界,2021,37(12):153-154.
- [8] 陈铁,刘冬军,洪广福,等.长庆油田原油输送管道内腐蚀预测分析[J].当代化工,2021,50(3):740-743.
- [9] 赵梓艺.油田站间天然气管道腐蚀与防护技术研究[D].大庆:东北石油大学,2018.
- [10] 周道川.天然气管道腐蚀穿孔失效分析与防腐研究[J].当代化工,2022,51(7):1547-1550.
- [11] 杨明海.天然气管道腐蚀原因及防治措施[J].化工管理,2022(8):124-126.
- [12] 李建刚.天然气管道腐蚀及其防护措施研究[J].清洗世界,2021,37(12):153-154.
- [13] 谢飞,李佳航,王新强,等.天然气管道CO₂腐蚀机理及预测模型研究进展[J].天然气工业,2021,41(10):109-118.
- [14] 黄明敏.浅析天然气管道输送过程中管道的防腐方式[J].天津化工,2023,37(2):129-131.
- [15] 王堃,赵锡龙,郑韶先,等.U型缺口试件微压剪试验及其有限元模拟[J].机械工程学报,2021,57(2):80-86.

作者简介:唐定狼(1998—),男,硕士,主要研究方向为激光焊接。

通讯作者:张建勋(1958—),男,博士,二级教授,主要从事材料合成与焊接、智能焊接与再制造、焊接结构可靠性等研究。

收稿日期:2023-11-11

编辑:董超

我国首个岩洞储氢和地下分布式储氢 科研中试基地项目开工

2024年1月21日,深地储氢高峰论坛暨湖北大冶深地储氢科研中试基地项目签约开工仪式在大冶金湖举行。

湖北大冶深地储氢科研中试基地项目是湖北大冶绿电绿氢制储加用一体化氢能矿场综合建设项目的重要组成部分,由中冶武勘工程技术有限公司投资建设,是国内首个岩洞储氢和地下分布式储氢的科研中试基地。项目研究领域包括岩洞储氢基础理论、关键临氢材料、核心建造工艺、智慧管控平台等内容,同步开展光伏、制氢、输氢、储氢至加氢的氢能全产业链条的工程化应用创新。

2023年4月,绿电绿氢制储加用一体化氢能矿场综合建设项目落户大冶,总投资34亿元,项目是湖北省唯一的“风光水规模化制氢示范项目”,包括新建绿电制氢工厂,配套建设光伏电站、综合能源站、输氢管道,搭建氢能产业智慧运营平台。项目将打造国内“全环节应用、一体化运行”氢能矿场,加速形成集制氢、储氢、加氢、用氢一体的氢能源全产业链生态。目前,项目的制氢工厂和三座油、氢、电三位一体综合能源站已全面铺开建设,其中制氢工厂和一座综合能源站预计在2024年6月前建成投用。

由绿电与绿氢耦合而形成的“电氢体系”,被视为未来能源发展重要方向。据了解,大冶将持续推进氢能全产业链建设,积极布局“制-储-加-用-研”各环节示范工程,逐步拓展氢能多领域示范应用,带动产业规模化、商业化发展,全力打造省内领先的示范应用基地,全力推动大冶从原材料基地转变为“清洁能源之都”。

(摘自 新华网)