

氢气输送管线开裂原因分析

孙杰文¹, 湛小琳², 姚飞¹, 刘德宇², 蒋卫东¹, 赵彦修²

(1. 中国石油勘探开发研究院 廊坊分院, 河北 廊坊 065007; 2. 中国特种设备检测研究院, 北京 100029)

摘要: 目的 对氢气管道内表面开裂原因进行分析, 为同类型管道的失效提供参考。方法 针对设计压力 4.8 MPa、设计温度 50 °C 并在 1998 年投用的氢气管道, 观察其宏观形貌, 通过拉伸试验和硬度测试分析其力学性能, 并对其进行金相组织分析和扫描电子显微镜观察, 通过能谱测试分析其腐蚀产物成分。结果 管壁没有明显的腐蚀减薄。管壁整体力学性能符合标准, 被测试样韧性较好, 未发生材质劣化。基体微观组织为正常的铁素体+珠光体, 组织分布均匀, 三通及弯管处的焊缝区出现了部分马氏体组织, 容易诱发硫化物应力腐蚀开裂的发生。管道内壁存在裂纹及点蚀坑, 裂纹扩展较深, 且存在分叉, 是典型的应力腐蚀特征; 点蚀坑有聚集现象, 有形成微裂纹的趋势。管道内壁存在腐蚀产物, 说明输送的介质不纯净; 腐蚀产物中含硫元素, 说明介质中含有硫化物等杂质。结论 管道操作压力较高, 结合其他应力与介质的共同作用, 导致管道内壁发生了硫化氢应力腐蚀开裂。

关键词: 氢气管道; 硫化物腐蚀; 应力腐蚀开裂; 腐蚀产物; 金相组织; 抗拉强度

中图分类号: TG172.9; TG111.91 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)02-0050-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.02.008

Cause Analysis for Cracking of Hydrogen Gas Pipeline

SUN Jie-wen¹, ZHAN Xiao-lin², YAO Fei¹, LIU De-yu², JIANG Wei-dong¹, ZHAO Yan-xiu²

(1. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development-Langfang, Langfang 065007, China;

2. China Special Equipment Inspection and Research Institute, Beijing 100029, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the cause for cracking of hydrogen gas pipeline in order to provide reference for failure of the same type of pipes. **Methods** For hydrogen gas pipeline with a design pressure of 4.8 MPa and a design temperature of 50 °C which was put in service in 1998, the macro morphology was observed, the mechanical properties were analyzed through tensile test and hardness test. In addition, optical microscopy analysis and scanning electron microscope (SEM) observation were conducted, and the composition of corrosion products was analyzed by Energy Dispersive Spectrometer (EDS). **Results** The pipe wall had no obvious corrosion thinning. The overall mechanical properties of the pipe wall conformed to the standard, the tested samples had relatively good toughness and there was no material degradation. The Matrix microstructure was normal ferrite + pearlite, and the structure distribution was even. Some martensite structure occurred in the weld area of T-branch pipe and bending pipe, which was easy to induce the occurrence of sulfide stress corrosion cracking. The internal wall of the pipe had cracks and pitting corrosion. Crack propagation was deep, with split ends, which was a typical characteristic of stress corrosion. The corrosion pits showed gath-

收稿日期: 2015-10-08; 修订日期: 2015-11-05

Received: 2015-10-08; Revised: 2015-11-05

作者简介: 孙杰文(1982—), 男, 博士, 工程师, 主要从事采油采气工艺、油气井完井测试和井筒防腐方面的研究。

Biography: SUN Jie-wen (1982—), Male, Ph. D., Engineer, Research focus: oil and gas extraction technology, oil gas well completing test and rockshaft anticorrosion.

ered phenomenon and had the trend of micro cracks formation. The existence of corrosion products on the internal wall of the pipe indicated that the transported medium was not pure. The corrosion products contained sulfur element, showing that the medium contained impurities such as sulfide. **Conclusion** The relatively high operating pressure of the pipeline, in combination with other joint action of stress and medium, led to hydrogen sulfide stress corrosion cracking of the pipeline internal wall.

KEY WORDS: hydrogen gas pipeline; sulfide corrosion; stress corrosion cracking; corrosion products; metallographic structure; tensile strength

氢气是一种高危险气体,不仅具有很强的易燃易爆性,还具有一定的毒性,因此氢气输送的安全问题一直备受关注^[1]。氢气管道与其他管道平行敷设时,一般布置在外侧并在上层;架空敷设时,与其他热力管道的净距应不小于 250 mm^[2-3]。由于氢气具有着火能量低,与空气、氧混合燃烧和爆炸极限宽,燃烧速度快等特点,所以氢气在生产和使用过程中的燃烧、爆炸问题应特别注意,一旦发生泄漏或起火,造成的后果及损失将无法估量^[4-6]。

文中涉及的氢气管道材质为常用碳素结构钢,对其开裂原因进行详细分析,可为同类型管道的失效提供参考,并在以后使用过程中预防此类事故发生,具有重要意义。

1 试验

所涉及的氢气输送管道于 1998 年投用,架空铺设,外有防腐层,无保温,管道尺寸 $\phi 219 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$,管材为 20 钢,管内介质为加氢原料气(主要为氢气),设计压力 4.8 MPa,操作压力 3.2 MPa,设计温度 50 °C,操作温度为常温,操作工况稳定,未有明显压力、温度波动。2015 年全面检验中发现,该管道多处部位存在裂纹,文中分别截取存在裂纹的直管、三通、弯头部位进行开裂分析。

通过宏观检查,分析管道整体情况。通过金相分析,判断管道微观组织是否异常;采用扫描电子显微镜(SEM)和电子能谱仪(EDS),分析裂纹情况及腐蚀产物成分;通过力学性能测试(拉伸试验与硬度测试),判断管道机械性能是否劣化。

2 结果与分析

2.1 管道的宏观整体情况

对试样进行宏观检查,可见防腐层整体完好,部分区域有破损,将防腐层打磨掉后,未发现宏观裂纹,如图 1 所示;此外,管壁没有明显的腐蚀减薄及变形

现象。纵向切开管道后,发现管内壁附着黑色腐蚀产物,呈块状分布,说明输送的氢气中存在腐蚀性介质。

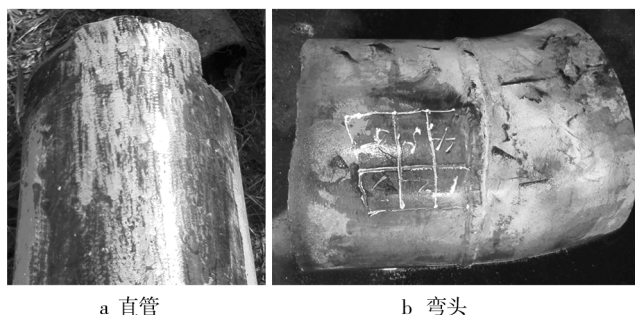


图 1 氢气管线宏观形貌

Fig. 1 Macro morphology of hydrogen gas pipeline

2.2 金相组织

切取直管、三通管、弯管试样分别进行金相组织观察。试样经打磨、抛光后,用 4% 硝酸酒精溶液侵蚀,金相微观组织见图 2—4。金相组织观察参照 GB/T 13298—1991《金属显微组织检验方法》。

由图 2 可见,直管管壁基体主要为先共析的铁素体和珠光体组织,灰色基体为铁素体等轴晶,黑色块状为片状珠光体,组织分布均匀而细小,是 20 钢正常的金相微观组织。

由图 3 可见,焊缝附近区域晶粒粗大,组织不均匀,热影响区有板条状马氏体生成,黑色珠光体呈带状分布,有聚集现象,灰色铁素体呈均匀分布。

由图 4 可见,靠近焊缝区域,黑色珠光体含量逐渐增加,且晶粒变大,大晶粒处的强度和硬度往往低

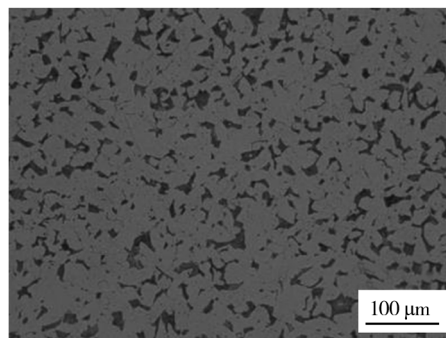


图 2 直管的金相组织(500×)

Fig. 2 Microstructure of straight pipes (500×)

于小晶粒处^[7]。同时,焊缝附近出现条状马氏体组织。马氏体组织硬度大,韧性差,易成为缺陷发生区域。

已有研究表明,显微组织对应力腐蚀开裂敏感性按以下顺序升高:铁素体中球状碳化物组织<完全淬

火和回火组织<正火和回火组织<正火后组织<淬火后未回火的马氏体组织^[8]。在上述金相组织分析中,三通及弯管处的焊缝附近区出现马氏体组织,容易诱发硫化物应力腐蚀开裂。

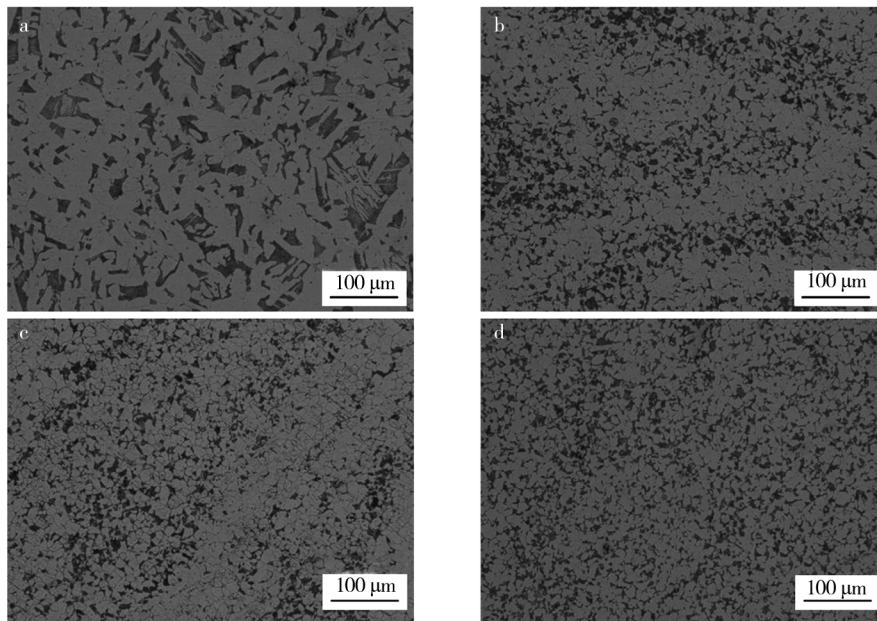


图3 三通管金相组织(由a至d逐渐远离焊缝区域)(500×)

Fig. 3 Microstructure in the weld region of three-way pipe (from (a) to (d) is far away from the weld region) (500×)

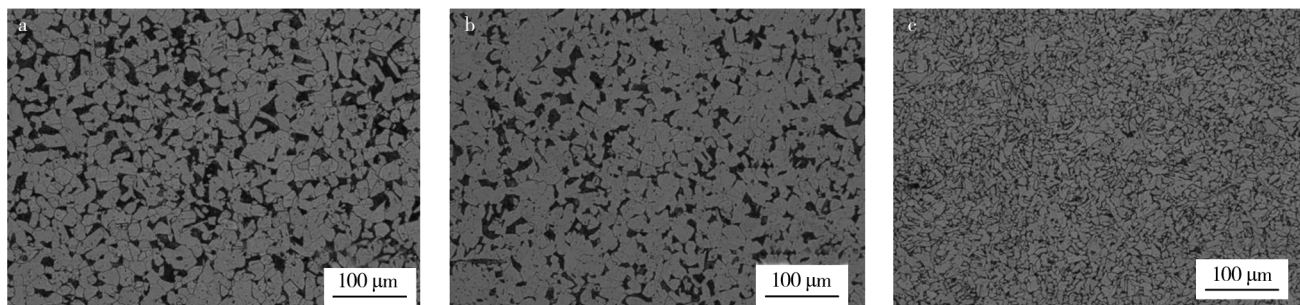


图4 弯管的金相组织(由a至c逐渐远离焊缝区)(500×)

Fig. 4 Microstructure in the weld region of bending pipe (from (a) to (c) is far away from the weld region) (500×)

2.3 力学性能

2.3.1 拉伸试验

在直管和三通管不同位置截取一共12个拉伸试样,进行力学性能测试。拉伸试验依据的测试标准为GB/T 228.1—2010《金属材料 拉伸试验 第1部分:室温试验方法》。图5为其中3个拉伸试样试验前的宏观形貌,拉伸试验结果与标准值对比见表1。

图6是拉伸试样断裂后断口的宏观形貌。图6a, b试样的断口颈缩不明显,图6a试样的断口出现了裂纹分叉,图6b试样的断面平齐,没有出现斜45°断面,两者呈现脆性断裂,说明这两个拉伸试样内部存在微



图5 拉伸试样试验前的宏观形貌

Fig. 5 Macro morphology of tensile samples before experiment

表 1 失效管道的拉伸试验结果
Tab.1 Tensile test result of failure pipeline

试样 编号	试验温度 /℃	抗拉强度 /MPa	试样 编号	试验温度 /℃	抗拉强度 /MPa
1	30	442.13	8	30	487.51
2	30	457.87	9	30	471.25
3	30	454.64	10	30	493.67
4	30	451.74	11	30	473.38
5	30	453.67	12	30	472.63
6	30	456.18	标准 GB/T 699—1999 室温 ≥410		
7	30	482.84			

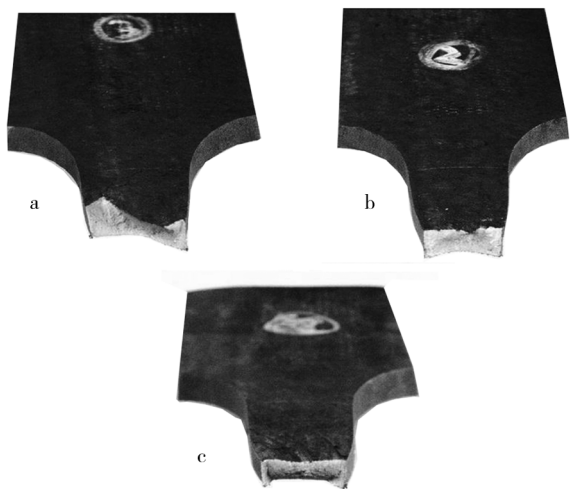


图 6 试样断裂后断口宏观形貌

Fig.6 Macro morphology of fracture surface of the test samples

裂纹。图 6c 试样断裂后出现颈缩,中间的纤维区面积较大。根据表 1 的结果,管壁整体力学性能符合标准^[9],说明管材未发生材质劣化。

2.3.2 硬度

分别对直管、三通管、弯管进行硬度测试,测试部位包含焊接热影响区与母材区,图 7 是部分试样的形貌,测试结果见表 2。根据 GB/T 3639—2009《冷拔或冷轧精密无缝钢管》,20 钢硬度参考值小于 156HB。由

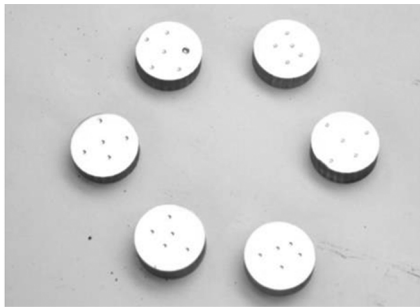


图 7 部分硬度测试试样

Fig.7 Part of the test samples for hardness test

表 2 试样 HB 测试结果
Tab.2 Result of Brinell Hardness test

样品	编号	HB				
弯管	1	144.30	135.34	138.31	132.10	138.24
	2	137.43	141.15	140.02	138.46	142.14
	3	142.06	142.98	145.24	146.51	145.48
	4	151.24	156.27	152.41	151.24	141.91
	5	151.16	151.74	153.17	153.43	152.84
	6	158.65	150.91	150.49	150.16	152.75
直通	1	137.29	134.41	130.25	134.55	133.64
	2	139.80	136.78	137.29	137.85	140.09
	3	137.65	141.53	142.22	140.24	139.42
三通	1	150.91	151.32	150.16	150.33	152.58
	2	150.82	150.66	151.91	150.08	149.59
	3	149.10	150.24	150.00	150.58	151.24
	4	137.87	138.16	138.61	142.91	137.58
	5	142.75	135.19	142.37	135.84	146.27

表 2 数据可知,被测材料韧性较好,无明显材质劣化。

2.4 内壁形貌

2.4.1 腐蚀产物

对氢气管道内壁腐蚀产物进行了电子能谱(EDS)分析,以判断腐蚀产物中各元素的含量。腐蚀产物形貌及能谱图见图 8,成分分析结果见表 3。

表 3 腐蚀产物成分
Tab.3 Chemical composition of corrosion products

试样	质量分数/%		
	Fe	O	S
直通管	70.71	16.51	0.32
三通管	61.14	18.82	1.24
弯管	65.19	18.16	0.80

在含水和硫化氢的环境中,碳钢和低合金钢会发生湿 H₂S 腐蚀,而湿 H₂S 具有很强的腐蚀性^[9—10]。由图 8 可知,管内壁附着腐蚀产物,腐蚀产物主要为 Fe 的氧化物和硫化物。S 元素的存在说明氢气介质中含有硫化物等腐蚀介质。同时,FeS 可以沉积在金属表面形成保护膜,但膜附着性较差,在管内介质的冲刷作用下,腐蚀产物膜从金属表面剥离,金属重新暴露在腐蚀介质中。此外,由于氢原子的渗透作用,管材还会发生局部应力腐蚀,属于湿 H₂S 破坏中的硫化物应力腐蚀开裂^[11—15]。

2.4.2 内壁裂纹及腐蚀形貌

图 9 是直通管内壁除锈后的腐蚀微观形貌。图 9a—c 中可看到管壁内表面存在的裂纹,且裂纹较深,扩展过程中出现分叉,是典型的应力腐蚀开裂特征。

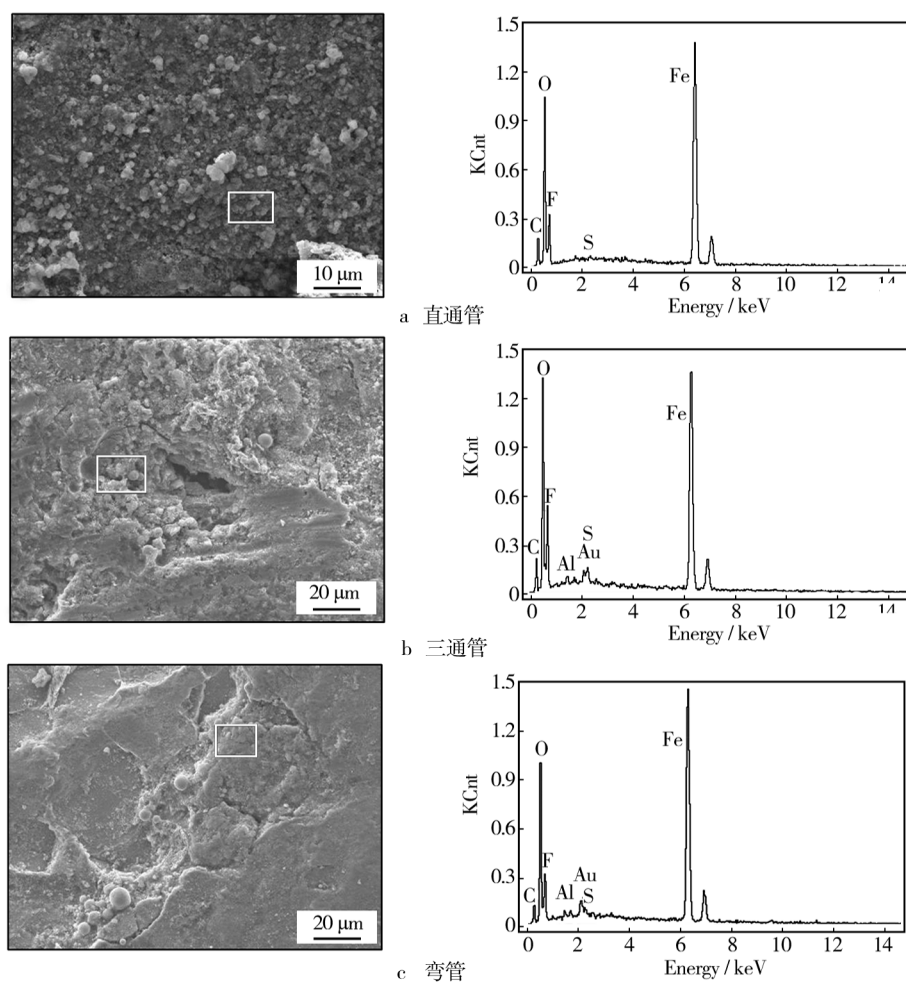


图8 管内壁腐蚀产物分析

Fig. 8 Analysis of corrosion products on internal wall of pipes: a) straight pipe, b) three-way pipe, c) bending pipe

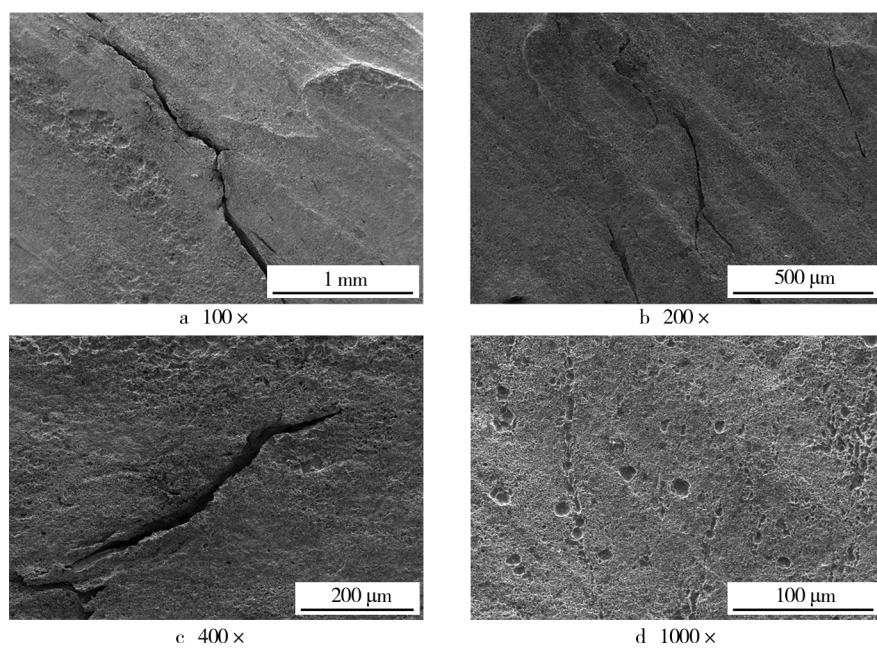


图9 直通管内壁除锈后腐蚀形貌

Fig. 9 Corrosion morphology of internal wall of straight tubes after rust removal

图 9d 中可见内壁存在大量的点蚀坑,点蚀现象明显,且点蚀坑不断变大,发生聚集,有形成微裂纹的趋势。

图 10a 为三通管气流交汇处的微观形貌。由于气流的冲刷作用,管内壁呈现局部腐蚀,点蚀坑数量较多,点蚀坑较深(见图 10d)。图 10b,c 为焊接区域附近。该处存在多条平行的裂纹,且焊接区域存在的

残留应力会进一步促进裂纹扩展。

图 11 为弯管内壁除锈后的腐蚀形貌。弯管内壁承受一定的冲刷腐蚀,整体呈现均匀腐蚀。由图 11b 可见,焊缝区与母材区之间存在裂纹。对比图 11c 和 d 可知,远离焊缝区的管内壁出现多条平行裂纹,说明管线中存在腐蚀性介质,诱发了应力腐蚀开裂。

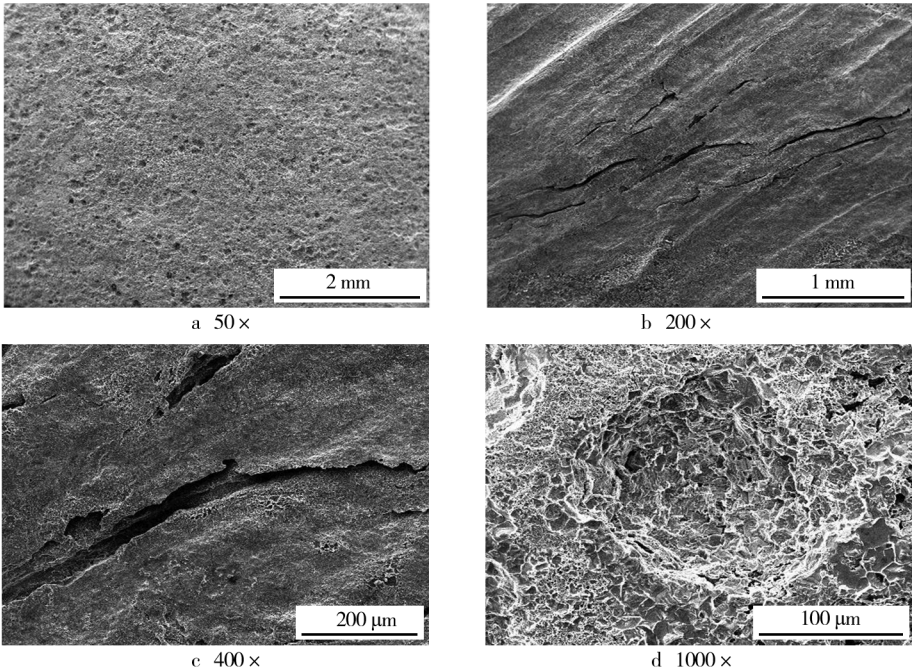


图 10 三通管内壁除锈后腐蚀形貌

Fig. 10 Corrosion morphology of internal wall of t-branch pipe after rust removal

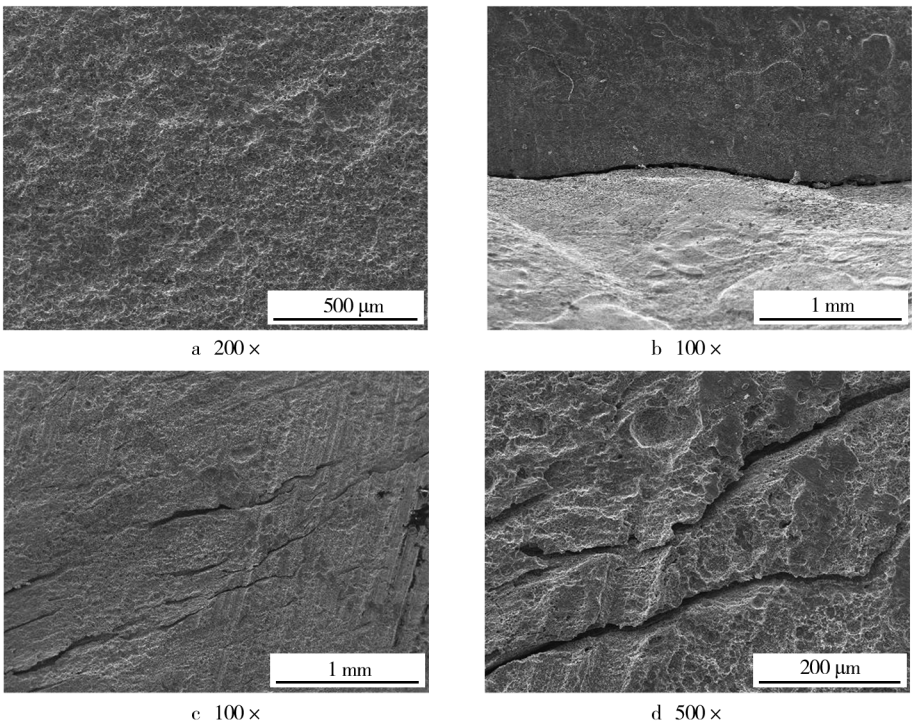


图 11 弯管内壁除锈后腐蚀形貌

Fig. 11 Corrosion morphology of internal wall of bending pipe after rust removal

3 结论

1) 管道力学性能满足材料需求,基体微观组织正常。靠近焊缝区域的微观组织粗大,并存在少量马氏体组织。

2) 管道内表面存在明显的腐蚀产物、裂纹和点蚀坑。腐蚀产物中存在明显 S 元素,推断氢气输送介质中存在硫化物。裂纹发源于管道内表面,主要分布在焊缝附近,少量分布在非焊缝区域。

3) 结合裂纹形貌及腐蚀产物特征,判断管道开裂系硫化物应力腐蚀导致。

参考文献

- [1] 莫伟. 化工厂奥氏体不锈钢氢气管道断裂失效分析[J]. 江苏化工, 2008, 36(1): 8—11.
MO Wei. Analysis of Crack Failure Occurred in Austenitic Stainless Steel Pipeline Filled with Hydrogen[J]. Jiangsu Chemical Industry, 2008, 36(1): 8—11.
- [2] GB 4962—2008, 氢气使用安全技术规程[S].
GB 4962—2008, Technical Safety Regulation for Gaseous Hydrogen Use[S].
- [3] 马静, 朱明尧. 浅谈氢气管道设计及安装时的安全问题[J]. 天津科技, 2012(2): 81—82.
MA Jing, ZHU Ming-yao. Mainly Talks about the Hydrogen Gas Pipeline Design and Installation of Safety[J]. Tianjin Science & Technology, 2012(2): 81—82.
- [4] 边武, 崔宗和. 氢气管线产生裂纹的原因分析及防止措施[J]. 齐鲁石油化工, 2001, 29(2): 138—140.
BIAN Wu, CUI Zong-he. Reasons for Cracks Developed on Hydrogen Pipes and Preventive Measures[J]. Qilu Petrochemical Technology 2001, 29(2): 138—140.
- [5] 张元荣, 赵星波. 氢气管道开裂成因与对策[J]. 煤气与热力, 2008, 28(7): 11—14.
ZHANG Yuan-rong, ZHAO Xing-bo. Genesis and Countermeasures for Cracking in Hydrogen Piping[J]. Gas & Heat, 2008, 28(7): 11—14.
- [6] 于启湛, 韩华厚. 低碳钢管道氢气致裂原因分析[J]. 化工机械, 1990(5): 288—291.
YU Qi-zhan, HAN Hua-hou. Analysis for Cracking in Low Carbon Steel Pipe of Hydrogen[J]. Chemical Engineering & Machinery, 1990(5): 288—291.
- [7] 李炯辉. 金属材料金相图谱[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.
LI Jiong-hui. Metal Material Metallographic Atlas[M]. Beijing: China Machine Press, 2006.
- [8] 赵明纯, 单以银, 李玉海, 等. 显微组织对管线钢硫化物应力腐蚀开裂的影响[J]. 金属学报, 2001, 37(10): 1087—1092.
ZHAO Ming-chun, SHAN Yi-yin, LI Yu-hai, et al. Effect of Microstructure on Sulfide Stress Corrosion Cracking of Pipeline Steels[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(10): 1087—1092.
- [9] GB/T 699—1999, 优质碳素结构钢[S].
GB/T 699—1999, High Quality Carbon Structural Steel[S].
- [10] 刘伟, 蒲晓林, 白小东, 等. 油田硫化氢腐蚀机理及防护的研究现状及进展[J]. 石油钻探技术, 2008, 36(1): 83—86.
LIU Wei, PU Xiao-lin, BAI Xiao-dong, et al. Development of Hydrogen Sulfide Corrosion and Prevention[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2008, 36(1): 83—86.
- [11] 李俊, 宋文明, 薛小强, 等. 湿硫化氢环境原料气管线焊缝开裂分析与对策[J]. 石油化工设备, 2011(6): 93—96.
LI Jun, SONG Wen-ming, XUE Xiao-qiang, et al. Causes and Countermeasures of Welding Cracking of the Tube of LPG Working in Wet Hydrogen Sulfide Environment[J]. Petro-Chemical Equipment, 2011(6): 93—96.
- [12] 李明, 李晓刚, 陈钢, 等. 16Mn(HIC) 钢硫化物应力腐蚀开裂实验研究[J]. 北京科技大学学报, 2007, 29(3): 282—287.
LI Ming, LI Xiao-gang, CHEN Gang, et al. Experimental Investigation on Sulfide Stress Corrosion Cracking of 16Mn Hydrogen Induced Cracking Resistance Steel[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 29(3): 282—287.
- [13] 叶兴远, 吴赛红, 宋祥伟, 等. 管线钢的硫化物应力腐蚀开裂研究[J]. 燃气与动力, 2013, 33(2): 33—35.
YE Xing-yuan, WU Sai-hong, SONG Xiang-wei, et al. Sulfide Stress Corrosion Cracking Study of Pipeline Steel[J]. Gas & Heat, 2013, 33(2): 33—35.
- [14] 王维宗, 贾鹏林, 许适群. 湿硫化氢环境中腐蚀失效实例及对策[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2001, 18(2): 7—13.
WANG Wei-zong, JIA Peng-lin, XU Shi-qun. Case of Corrosion Failure in Wet Hydrogen Sulfide Environment and Countermeasures[J]. Petrochemical Corrosion and Protection, 2001, 18(2): 7—13.
- [15] WENG C C, CHEN R T. Acoustic Emission Characterization of Steel in H₂S Solution Subjected to Tensile Load[J]. Journal of the Chinese Institute of Engineers, 1993, 16(4): 489—498.