

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.06.011

## 气压机入口管线法兰焊缝腐蚀失效分析

付亮\*

(吉林工业职业技术学院 智能制造学院, 吉林 吉林 132013)

**摘要:** 对失效部位试样的化学成分、金相组织和显微硬度进行研究,通过扫描电镜、能谱分析和X射线衍射分析失效工件的腐蚀产物形貌和腐蚀产物组成,选用 $S^{2-}$ 溶液和 $S^{2-}$ 、 $Cl^{-}$ 混合溶液对试样进行电化学腐蚀对比实验。结果表明:气压机管线法兰焊缝腐蚀原因是法兰材质不符合标准,法兰与短接管的焊缝属于异种金属不等壁厚焊接,导致焊缝耐腐蚀性下降,在潮湿环境中与硫化物、氯化物等腐蚀介质发生综合作用,焊缝发生快速腐蚀,导致气压机管线法兰焊缝腐蚀、失效。

**关键词:** 管线法兰;腐蚀失效;电化学腐蚀

**中图分类号:** TG172.2      **文献标识码:** A

## Corrosion failure analysis on the welding line of gas compressor inlet pipeline flange

Fu Liang\*

(College of Intelligent Manufacturing, Jilin Vocational College of Industry and Technology, Jilin 132013, China)

**Abstract:** The chemical composition, metallographic structure and microhardness of the failure parts samples were studied and the morphology and composition of corrosion products were analyzed by scanning electron microscope, energy spectrum analysis and X-ray diffraction test. The electrochemical behavior of the samples in different electrolyte was used to carry out the electrochemical corrosion comparison test, and the electrolyte was  $S^{2-}$  solution and  $S^{2-}$ ,  $Cl^{-}$  mixed solution, respectively. The results show that the reason for the corrosion of the flange weld is that the material of the flange does not meet the standard, and the weld of the flange and short pipe is dissimilar materials and unequal wall welding, which leads to the decrease of the corrosion resistance of the weld. Under the humid environment, the comprehensive interaction of weld with sulfide, chloride and other corrosive media, the corrosion of weld occurs rapidly, which resulting in the corrosion and failure of pneumatic pipeline flange.

**Keywords:** pipeline flange; corrosion failure; electrochemical corrosion

石油化工企业某气压机设备使用过程中,发现其入口管线存在泄露现象,经检查确认泄露位置为

气压机入口排凝引出短接管与一侧法兰的焊缝有多处腐蚀穿透,穿透长度累计占焊缝2/7长度,短接管

收稿日期: 2022-02-07

修回日期: 2022-03-24

\*通信作者: 付亮(1983—),男,硕士研究生,讲师,email: 289494984@qq.com

基金项目: 2021年度吉林省职业教育与成人教育教学改革研究课题:产教融合背景下吉林省高职院校双师型师资队伍伍建设研究(2021ZCY108)

与另一侧法兰经渗透检测未发现缺陷。气压机工作介质是富气,在泄露时极易起火,严重时会导致生产事故或人员伤亡。设备仅使用6年,却出现如此严重的腐蚀情况,有必要对腐蚀失效工件进行全面的试验和分析,弄清导致气压机入口排凝引出短接法兰腐蚀穿透的原因,并提出相应的改进措施,这对石油化工企业的安全生产有着重要的意义。

## 1 实验

### 1.1 失效工件的材质、结构及工况

该气压机入口管线排凝引出法兰的设计材质是20#碳素结构钢,颈脖高度为16 mm,颈脖端部厚度为14 mm,壁厚为12 mm。两个法兰间焊接一短接管,短接管的材质同为20#碳素结构钢,长度为570 mm,直径为600 mm,壁厚为14 mm。工作介质是富气,工作温度为35℃,工作压力是88 kPa。

### 1.2 性能测试

选用BRUKER能谱仪对试样和试样特定部位进行化学成分测量;使用TESCAN VEGA II LMU扫描电子显微镜,配有二次电子以及背散射探测器,控制操作电压为30 kV,观察腐蚀部位内表面腐蚀形貌,金属腐蚀表面凹凸不平,有少量腐蚀产物存在;对腐蚀严重区域的腐蚀产物进行X射线衍射分析,采用的设备为日本岛津产MAXima-XXRD-7000 X射线衍射仪,光管类型为陶瓷X光管,靶材为Cu靶,光管功率2.2 kW,焦斑:1.0 mm×10 mm(2 kW),扫描角度10~90°,扫面速度2°/min,实验试样尺寸为14 mm×14 mm。试样检测面打磨至2000#砂纸程度并且抛光达到镜面状态,使用上海泰朋HXD-1000TMC显微硬度仪器进行显微硬度测试,实验力0.10 N,力保荷时间为20 s,物镜放大40倍,实验类型为平面,在试样检测表面打5个点位,测量每个试样的显微硬度并做对比。电化学试验工作电极是待测量试样,辅助电极选用石墨,输出的电流、电压大小,由动电位仪控制。

### 1.3 失效工件外观

腐蚀失效法兰短接件外观形貌如图1(a)所示,短接管与左侧法兰的焊缝有多处肉眼可见的间断腐蚀穿透,短接管与右侧法兰的焊缝经渗透检测未发现缺陷。腐蚀穿透侧法兰短接的内部腐蚀形貌如图1(b)所示,焊缝偏向法兰侧部分腐蚀最严重,短接管侧坡口厚度高于法兰的坡口厚度,即短接管与法兰

存在不等壁焊接情况,另短接管的内壁存在液体流过的干涸痕迹,说明工作介质中有水分存在<sup>[1]</sup>。

通过对失效工件内、外腐蚀形貌的检查,初步判断气压机入口排凝短接法兰腐蚀至穿透的可能原因是腐蚀穿透侧法兰材质不符合标准,与短接管不等壁焊接后,焊缝及法兰侧热影响区抗腐蚀性下降,在潮湿工况环境下导致工件腐蚀、穿透、失效。

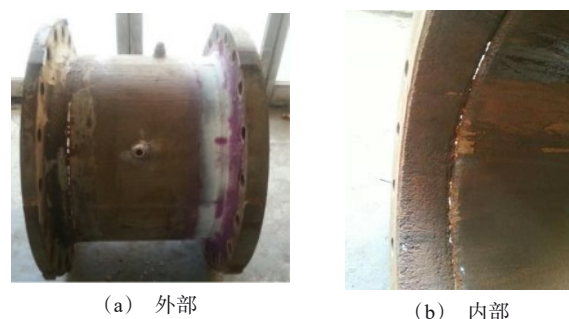


图1 内、外部腐蚀形貌

Fig.1 Morphology of internal and external corrosion

## 2 结果与分析

### 2.1 化学成分

对腐蚀穿透侧法兰、焊缝、短接管及另一侧法兰试样进行化学成分分析,分析结果如表1所示。腐蚀严重侧法兰(后文的法兰指腐蚀严重侧法兰)Mn含量高出标准1倍,会降低材料抗腐蚀性,法兰试样的化学成分基本满足GB/T1591—2008中Q345-16MnR的含量要求,与短接管焊接属于异种金属焊接,焊缝的耐腐蚀性能有所降低<sup>[2]</sup>。

### 2.2 碳当量及焊接性

根据表1各试样的化学成分含量及碳当量计算公式(1),得到焊缝试样碳当量为0.204%,短接管试样的碳当量为0.285%,焊缝和短接管试样的碳当量都小于0.4%,焊接性良好。法兰由于Mn含量过高导致碳当量为0.514%,焊接性较差,在焊接时需采取措施以防止产生焊接裂纹,这从焊接性能方面验证了法兰与焊缝的焊接熔合性差<sup>[3]</sup>。

$$C_{\text{当量}} = \left[ C + \frac{\text{Mn}}{6} + \frac{(\text{Cr} + \text{Mo} + \text{V})}{5} + \frac{(\text{Ni} + \text{Cu})}{15} \right] \quad (1)$$

式中:C、Mn、Cr、Mo、V、Ni、Cu表示该元素在钢中的质量百分比含量。

表 1 试样化学成分标准对比表

Tab.1 Standard comparison of chemical composition of samples

项目	成分含量/(wt.%)							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Cu
GB/T700—2006 标准	0.17~0.24	0.35~0.65	0.17~0.37	≤0.25	≤0.25	≤0.40	≤0.40	≤0.25
GB/T1591—2008 标准	0.13~0.19	1.20~1.60	0.20~0.60	≤0.30	≤0.30	≤0.30	≤0.02	≤0.25
腐蚀侧法兰锻件	0.213	1.40	0.369	0.228	0.198	>0.015	0.009	0.114
另一侧法兰锻件	0.180	0.593	0.302	0.032	0.013	>0.015	0.016	0.027
腐蚀开裂焊缝	0.093	0.608	0.320	0.033	0.016	0.024	0.015	0.023
短接管	0.189	0.475	0.028	0.012	0.006	0.027	0.025	0.013

### 2.3 金相和显微硬度

法兰、焊缝及短接管的金相组织如图 2 所示,法兰和焊缝的金相组织中都存在魏氏体组织,会降低材料的抗腐蚀性能。法兰 C 含量为 0.216%,属于亚共析钢,锻造过程中在高温快速冷却,极可能出现魏氏体组织。焊缝的焊接条件是异种金属不等壁焊接,两侧坡口的导热率和导热面积都不同,导致焊缝熔融液在两侧坡口向焊缝中心冷却、凝固速度不相同,焊缝冷却凝固后易产生不均匀组织。短接管金相组织致密性良好。

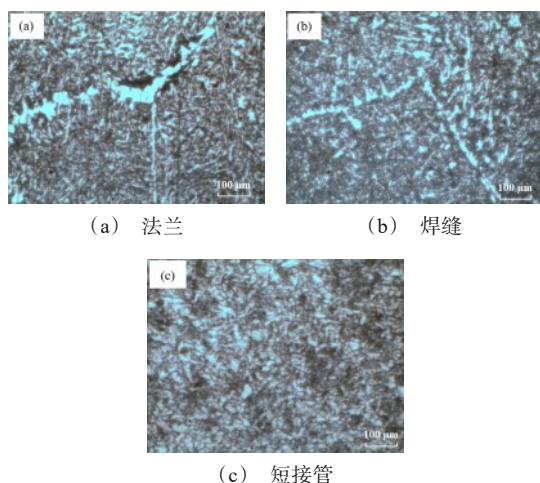


图 2 试样金相组织照片

Fig.2 Photos of metallographic microstructure of the samples

对法兰、焊缝及短接管的显微硬度进行测试(图 3),发现法兰试样平均硬度最大,焊缝试样平均硬度最小。法兰材质趋近于 Q345 中 16MnR, Mn 元素有助于形成固溶体,强化提高硬度。16MnR 正火后显微硬度一般为 140 HV 以上,而退火后显微硬度一般为 120 HV 左右,法兰试样平均硬度为 127 HV,结合

法兰试样金相组织中出现魏氏体组织,说明法兰在锻造后没有经过正火处理。针对本文失效工件厚度 <100 mm,应采用正火处理,这有助于组织细化、组织结构稳定均匀并提高硬度。

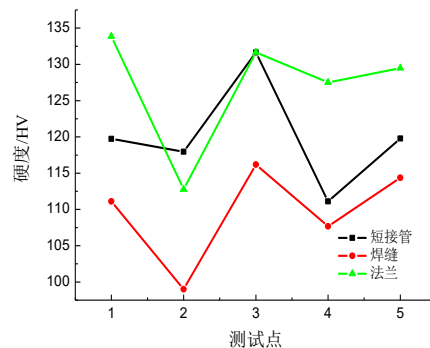


图 3 试样显微硬度对比

Fig.3 Comparison of microhardness of the samples

### 2.4 扫描电镜及能谱

在法兰侧截取试样进行扫描电镜观察,试样微观表面有大量腐蚀产物存在,形状主要为颗粒状、片状、块状(图 4),不同形状的腐蚀产物应该是由不同的化合物组成,对各形状腐蚀产物进行能谱分析的结果如表 2 所示。颗粒状腐蚀物中 Fe 所占比例过大,可能是腐蚀过程中,腐蚀产物掉落时附带了一部分基体铁。在腐蚀严重的块状腐蚀产物中出现了微量的 S 和 Cl 两种腐蚀敏感元素,说明输送的富气介质中含有微量的 S<sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>与正价离子形成的化合物杂质。片状腐蚀产物能谱分析中没有出现 Cl 元素。

### 2.5 腐蚀产物分析

取含有 S 和 Cl 两种腐蚀敏感元素的块状腐蚀产物进行 X 射线衍射分析,图谱结果如图 5 所示,腐蚀产物为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeOOH 和 Fe,分析结果没有出现 S 和 Cl 的化合物,应是这两种化合物的晶体颗粒相较于其他晶体颗粒的数量较少。

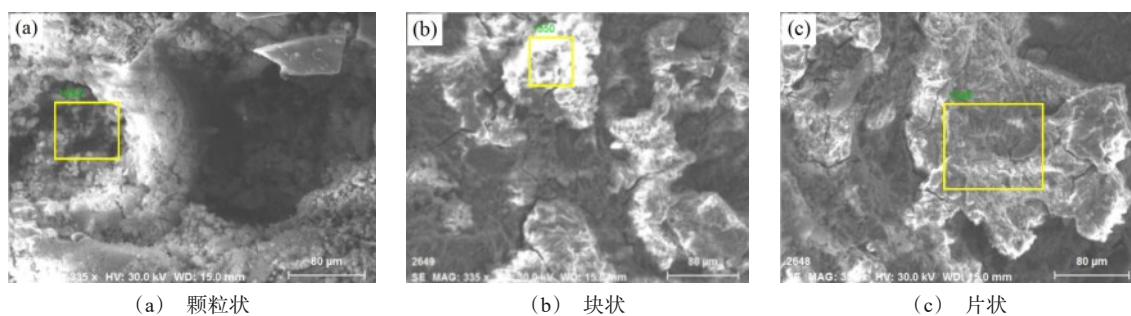


图4 各种腐蚀产物的SEM图像

Fig.4 SEM images of various corrosion products

表2 腐蚀产物能谱分析表

Tab.2 Energy spectrum analysis of corrosion products

元素	颗粒状腐蚀物		块状腐蚀物		片状腐蚀物	
	质量百分数/ (wt.%)	原子百分数/ (at.%)	质量百分数/ (wt.%)	原子百分数/ (at.%)	质量百分数/ (wt.%)	原子百分数/ (at.%)
Fe	89.65	71.45	42.00	16.19	57.12	27.15
O	7.30	20.30	36.88	49.61	34.80	57.73
C	1.72	6.39	17.59	31.52	6.05	13.36
S	—	—	1.21	0.81	1.43	1.18
Na	—	—	1.16	1.09	—	—
Cl	—	—	0.63	0.38	—	—
Si	0.82	1.30	0.52	0.40	0.61	0.57
Ca	0.51	0.57	—	—	—	—

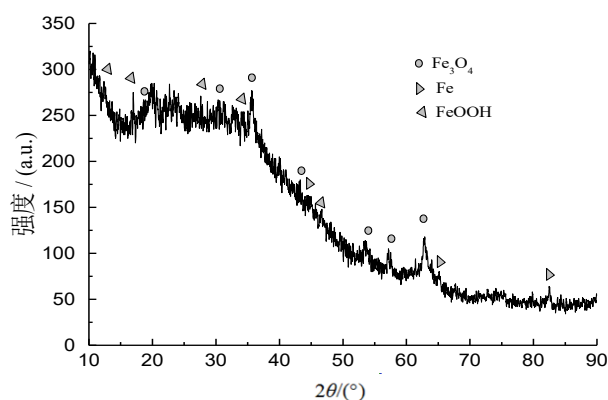


图5 腐蚀产物X射线衍射图谱

Fig.5 X-ray diffraction pattern of corrosion products

## 2.6 电化学试验

腐蚀产物能谱分析中,S元素存在于块状腐蚀产物和片状腐蚀产物中,Cl元素只存在于块状元素中,故选用两种腐蚀液作为电化学试验电解液,分别对法兰、焊缝和短接管塑封试样进行电化学腐蚀试验分析。第1种腐蚀液为质量比1%的 $\text{Na}_2\text{S}$ 溶液,

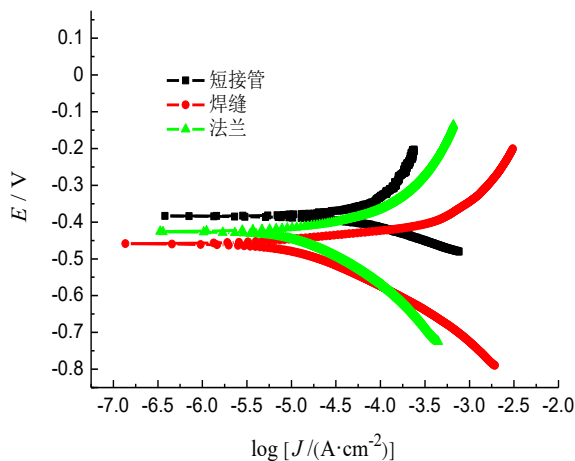
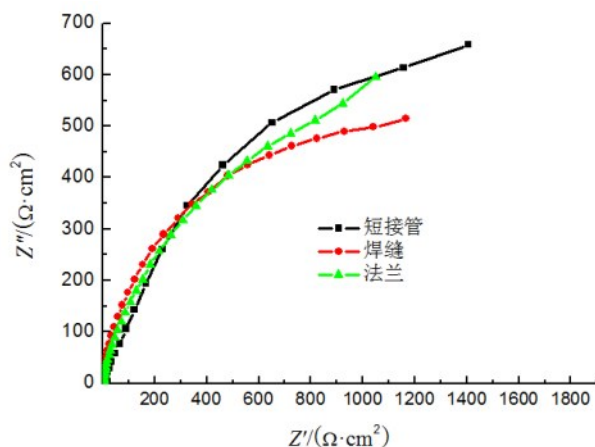
第2种腐蚀液是质量比都为1%的 $\text{Na}_2\text{S}$ 和 $\text{NaCl}$ 混合溶液,实验温度为室温,腐蚀液体积为500 mL。

### 2.6.1 $\text{Na}_2\text{S}$ 腐蚀液电化学实验

试样在 $\text{Na}_2\text{S}$ 腐蚀液中的电化学极化曲线如图6所示,焊缝试样腐蚀电位为 $-483.86\text{ mV}$ ,法兰试样腐蚀电位为 $-411.88\text{ mV}$ ,短接管试样腐蚀电位为 $-382.94\text{ mV}$ ,焊缝试样腐蚀电位最低,在电偶腐蚀中电位低的金属耐腐蚀性差。焊缝试样腐蚀电流密度为 $9.9792 \times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$ ,法兰试样腐蚀电流密度为 $7.6348 \times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$ ,短接管试样的腐蚀电流密度最小,为 $7.4887 \times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$ ,腐蚀电流密度与腐蚀速度呈正比,焊缝的腐蚀速度最快<sup>[4]</sup>。

交流阻抗曲线如图7所示,通过等效电路拟合,焊缝试样的电荷转移电阻为 $1302\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,法兰试样的电荷转移电阻为 $1589\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,短接管试样的电荷转移电阻为 $1963\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,说明在1%的 $\text{Na}_2\text{S}$ 溶液中短接管试样耐腐蚀性最好,焊缝试样耐腐蚀性最差,与试样腐蚀速率极化曲线所得到的结论是一致的。



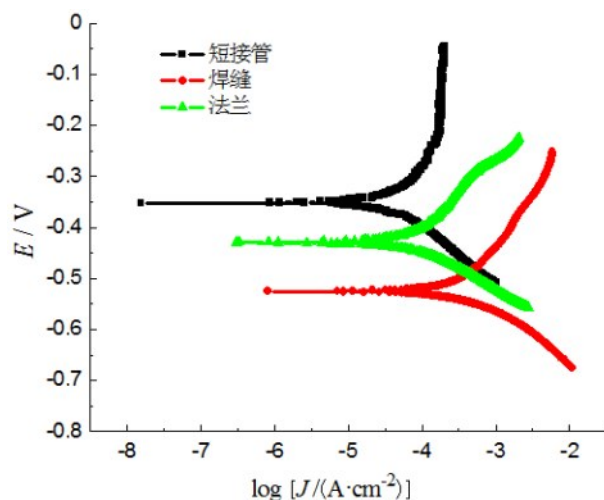
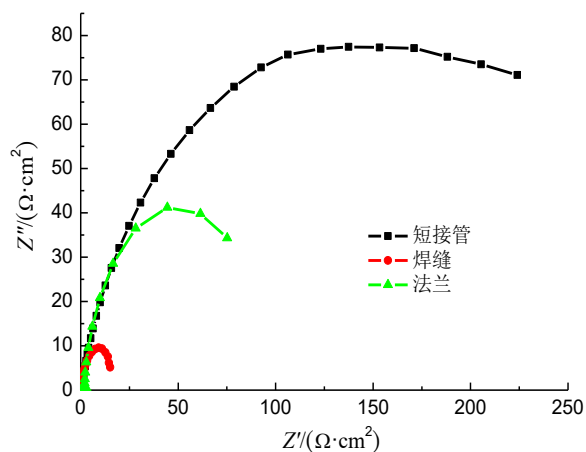
图6 Na<sub>2</sub>S溶液极化曲线Fig.6 Polarization curves measured in the Na<sub>2</sub>S solution图7 Na<sub>2</sub>S溶液阻抗曲线Fig.7 Impedance spectroscopy curves measured in the Na<sub>2</sub>S solution

### 2.6.2 Na<sub>2</sub>S和NaCl腐蚀液电化学实验

试样在Na<sub>2</sub>S和NaCl混合溶液中的极化曲线如图8所示,焊缝试样腐蚀电位为-525.16 mV,法兰试样腐蚀电位为-429.18 mV,短接管试样腐蚀电位为-351.85 mV,焊缝试样耐腐蚀性最差。另外,混合腐蚀液中焊缝试样电位与法兰、短接管试样的电位差值大于Na<sub>2</sub>S腐蚀液中焊缝试样电位与法兰、短接管试样的电位差值,两种金属的电极电位相差越大,电偶腐蚀越严重。Na<sub>2</sub>S腐蚀液中焊缝试样的腐蚀电流密度为 $51.396 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>,法兰试样的腐蚀电流密度为 $8.796 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>,短接管试样的腐蚀电流密度为 $5.722 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>,焊缝试样的腐蚀电流密度是短接管试样腐蚀电流密度的8倍,焊缝试样的

腐蚀速度更快,与试样电位差值分析相一致。

试样交流阻抗曲线如图9所示。通过等效电路拟合,焊缝试样电荷转移电阻为 $16.58 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,法兰试样电荷转移电阻为 $91.06 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,短接管试样的电荷转移电阻为 $302.00 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,在Na<sub>2</sub>S和NaCl混合溶液中短接管试样耐腐蚀性最好,焊缝试样耐腐蚀性最差,与试样腐蚀速率极化曲线所得到的结论一致。且两个电化学试验表明S<sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>共存的溶液腐蚀性远大于仅有S<sup>2-</sup>存在的溶液。

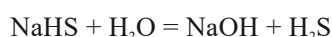
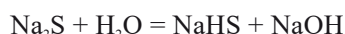
图8 Na<sub>2</sub>S和NaCl混合溶液极化曲线Fig.8 Polarization curves measured in the Na<sub>2</sub>S and NaCl mixed solution图9 Na<sub>2</sub>S和NaCl混合溶液阻抗曲线Fig.9 Impedance spectroscopy curves measured in the Na<sub>2</sub>S and NaCl mixed solution

### 2.6.3 腐蚀原理分析

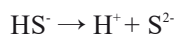
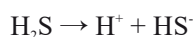
通过对试样的试验和分析,腐蚀严重侧法兰Mn含量超标,存在魏氏体组织,结合法兰试样显微

硬度过低,说明法兰锻件没有经过正火处理,导致法兰抗腐蚀性下降,法兰内表面腐蚀严重。法兰与短接管的焊接属于异种金属不等壁焊接,焊缝存在魏氏体组织,法兰的焊接性能不良,致使焊缝及焊缝偏向法兰侧的热影响区抗腐蚀性下降,发生了短接管为阴极,焊缝为阳极的电偶腐蚀<sup>[5]</sup>,发生严重腐蚀穿透。

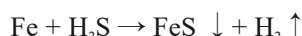
在腐蚀产物能谱分析中除了Fe元素外,含量最多的金属为Na元素。硫化钠溶于水后,发生的反应为:



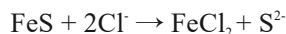
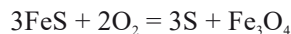
$\text{H}_2\text{S}$ 溶于水后发生的反应为:



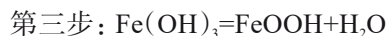
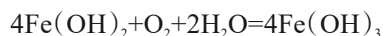
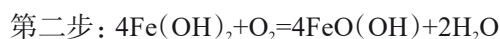
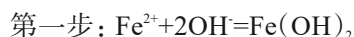
电偶腐蚀整体反应为:



FeS覆盖于阳极金属表面,有助于防止酸性环境下腐蚀的进行,但输送的富气介质中含有微量水分和Cl<sup>-</sup>,都会使FeS发生反应,反应式为:



除生成S<sup>2-</sup>外,还会使得腐蚀循环进行,加速阳极金属的腐蚀<sup>[6]</sup>。在电化学腐蚀对比试验中,也表明了S<sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>共存的腐蚀液较单一的S<sup>2-</sup>腐蚀液对试样的腐蚀性更强。另外,水蒸气可以直接和铁发生氧化腐蚀反应,其反应式为:



最终腐蚀产物为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeOOH,与块状腐蚀产物的X射线衍射结果一致。综合以上,排凝法兰短接发生严重腐蚀的原因是在S<sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>等多种腐蚀介质作用下,发生了电偶腐蚀,最终导致气压机入口管线排凝法兰在短时间内发生腐蚀、开裂、失效。

### 3 结论

气压机管线法兰焊缝腐蚀原因是法兰材质不符合标准,应严格把守质量,确保金属材质符合标准要求。尽量等壁厚焊接,确保焊接质量。易发生电偶腐蚀部位,设法采用电绝缘和或牺牲阳极的措施。优化设备设计,加设腐蚀介质过滤装置,或在设备入口处减少工作介质中腐蚀性元素的含量。

### 参考文献

- [1] 胡章枝,周学杰,吴军. Q235碳钢在石化大气环境中初期腐蚀行为[J]. 装备环境工程, 2011, 8(3): 30-33.
- [2] 杜存臣,林慧珠. 天然气管道的腐蚀与防护[J]. 化工装备技术, 2004, 25(2): 63-65.
- [3] Feliu S, Morcillo M, Feliu S J. The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters-I. annual corrosion[J]. Corrosion Science, 1993, 34(3): 403-414.
- [4] Bhaumik M, Raju K, Arunachellan I, et al. High-performance supercapacitors based on doped polyaniline nanotubes decorated with Ni(OH)<sub>2</sub> nano sponge and on ion-like carbons derived from used car tyres [J]. Electrochimica Acta, 2020, 342: 136111.
- [5] 于利宝,徐兆东,孙海星,等. 剥离PE防腐层破损点下钢质管线的阴极保护[J]. 全面腐蚀控制, 2016, 30(11): 41-44.
- [6] Wang C Y, Qi Z F. Chemical composition and property of atmospheric corrosion resistant steel[J]. Special Steel, 1997, 18(1): 13-19.