

某油气集输管线腐蚀失效分析

孙芳萍¹, 张盈盈^{2,3}, 张志浩¹, 张彦军^{2,3}

(1. 西安长庆科技工程有限责任公司, 西安 710018; 2. 中国石油集团工程技术研究有限公司, 天津 300451; 3. CNPC 石油管工程重点实验室涂层材料与保温结构研究室, 天津 300451)

摘要: 目的 掌握管道腐蚀机理, 有针对性地提出防腐方案。方法 现场进行腐蚀管段截取和介质取样, 采用腐蚀失效管段管材分析、腐蚀介质成分分析和腐蚀产物分析的试验方法, 室内开展管道腐蚀失效原因检测和分析。结果 失效管段内表面存在不均匀的沉积物, 且部分位置发生了剥离脱落, 存在裂缝。管道管材性能满足 20# 钢的性能指标要求。输送介质矿化度高, Cl^- 和 SO_4^{2-} 含量高。腐蚀产物主要成分是几种 Fe 的氧化物和氢氧化物, 如 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 Fe_2O_3 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 等, 也含有部分氯化物和硫化物。结论 管道在介质中主要腐蚀类型为腐蚀产物引起的闭塞腐蚀, 介质内含有 H_2S , 在含水条件下管道发生了 O_2 和 H_2S 腐蚀, 最终使管壁减薄失效。

关键词: 腐蚀; 管道失效评价; 管材检测; 介质分析; 产物检测; 闭塞腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.08.005

中图分类号: TJ04; TG172

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)08-0026-07

Corrosion Failure Analysis of an Oil and Gas Gathering Pipeline

SUN Fang-ping¹, ZHANG Ying-ying^{2,3}, ZHANG Zhi-hao¹, ZHANG Yan-ju^{2,3}

(1. Xi'an Changqing Technology Engineering Co., Ltd., Xi'an 710018, China; 2. CNPC Research Institute of Engineering Technology, Tianjin 300451, China; 3. Key Laboratory of Tubular Goods Engineering, CNPC, Research Division of Corrosion Coating and Thermal Insulation Structure, Tianjin 300451, China)

ABSTRACT: Objective To master the mechanism of pipeline corrosion and put forward a pertinent anticorrosion scheme. **Methods** The corrosion pipe section and medium sampling were carried out on the spot, pipe section analysis, corrosion medium composition analysis and corrosion product analysis were adopted to test and analyze causes of pipeline corrosion failure in the room. **Results** There were uneven sediments on the inner surface of the failure pipe, and some parts were stripped off and there were cracks. The performance of the pipe met the requirement of the performance index of 20# steel. The conveying medium had high salinity and high content of Cl^- and SO_4^{2-} . The main components of corrosion products were oxides and hydroxides of several Fe, such as $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_2O_3 and $\text{FeO}(\text{OH})$, and also some chloride and sulfide. **Conclusion** The main corrosion type of pipeline in the medium is the occluded corrosion caused by corrosion products. The medium contains H_2S . O_2 and H_2S corrosion occur in the pipe under water bearing conditions and eventually lead to thinning and failure of pipeline.

KEY WORDS: corrosion; evaluation of pipeline failure; pipe material detection; medium analysis; product detection; occluded corrosion

油田进入中后期开发阶段, 采出液中含水率会不断升高, 造成地面管道内腐蚀加剧。管道内腐蚀穿孔,

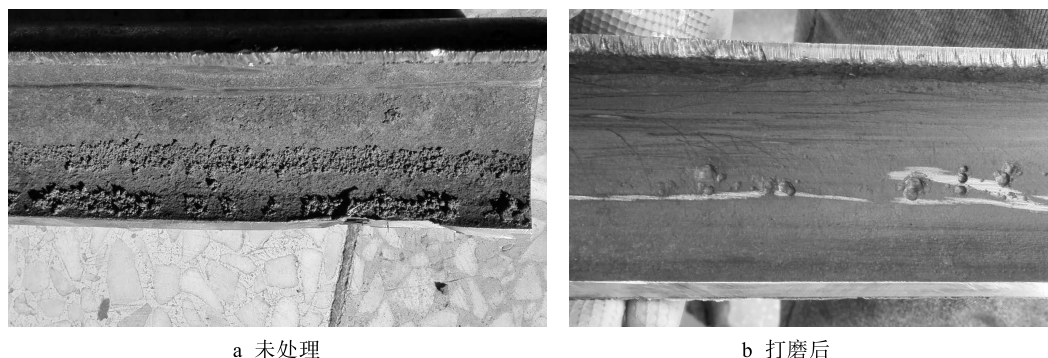


图2 失效管段②表面形貌照片

2.1.2 失效管材化学成分分析

从管体上取样,按照 GB/T 4336—2016《碳素钢和中低合金钢 多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱法》,用 Spectro MAXx05-M ARL 4460 直读光谱仪对失效管段进行化学成分分析,结果见表 2。可以看出,管体材料除含 C、Si、Mn、S、P 元素外,还加入了脱氧之外的 Cr、Ni、Al、Co 和 Cu 等合金

化元素。

对照相应国标中 20 钢化学成分 (GB/T 699—2015^[2]): C0.17%~0.24%, Si0.17%~0.37%, Mn0.35%~0.65%, S≤0.035%, P≤0.035%, Cr≤0.25%, Ni≤0.25%, Cu≤0.25%, 以及 L245 钢化学成分: C0.26%, Mn0.15%, S0.03%, P0.03%, 可以发现,管道管材的化学成分属于 20 号钢的成分指标。

表2 失效管件的化学成分

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co
0.184	0.297	0.502	0.0157	0.0035	0.13	0.0054	0.0681	0.0268	0.0153
Cu	Nb	Ti	V	W	Pb	Sn	As	Ca	Sb
0.0104	<0.004	0.0046	0.0023	<0.007	0.0034	0.0018	0.0121	0.0041	0.0071

2.1.3 晶相组织分析

在管件腐蚀穿孔处和未腐蚀穿孔处分别取样,依据 GB/T 13298—2015《金属显微组织检验方法》、GB/T 6394—2017《金属平均晶粒度测定方法》和 GB/T 10561—2005《钢中非金属夹杂物含量的测定-标准评级图显微检验法》,对腐蚀穿孔处和未腐蚀穿孔处的金相组织及非金属夹杂物进行分析,如图 3 所示。

由图 3 可知,失效管道管材存在明显的带状组织。判断其加工方式,存在冷加工塑性变形。放大之后可观察到,宏观未穿孔部位同样存在蚀坑,即点蚀现象。观察穿孔大蚀坑周围组织形貌,可以看出,其周围珠光体组织明显减少,多数为铁素体相。这说明失效管体存在较为严重的局部腐蚀倾向。

2.1.4 力学性能分析

使用拉伸试验机对失效管件进行静拉伸试验,应力-应变曲线如图 4 所示,加工后的拉伸试样如图 5 所示。

从图 4 可以看出,管件试样在测试条件下的应力曲线发生了明显的屈服现象,出现一个屈服平台。表 3 为管体试样在测试条件下,拉伸试验的塑性变形参数及力学参数,按照 GB/T 699—2015 要求,20 号钢属优质碳素结构钢,屈服强度需满足 245 MPa,抗

拉强度满足 410 MPa。对比分析管体的力学性能,发现管体的屈服强度和抗拉强度均满足指标。

2.2 腐蚀介质分析

腐蚀是材料与环境相互作用的结果,集输管道内腐蚀状况取决于采出液对相应管道材料的腐蚀能力和特点。也就是说,管道中管材腐蚀程度的强弱,首先取决于采出液腐蚀性的 大小,发生何种类型的腐蚀,也决定于采出液中包含的化学成分和相对含量。基于此,为了对腐蚀能力进行评估,并判断其腐蚀类型,首先需要对采出液的腐蚀参量进行测试,并分析其化学成分。文中针对采出液进行了水相部分的腐蚀参量现场测试,测试项目包括温度、溶解氧含量、pH 值、矿化度、电导率等^[3]。

根据现场调研情况,使用水质分析仪对现场所取的采出液,进行了化学成分分析和主要腐蚀参量测试,分析结果见表 4。

从表 4 可以看出,采出液中主要含有 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等阳离子和 Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻等阴离子。其中,氯离子和硫酸根离子含量较高。采出液的 pH 值为 7.62,溶液近中性。采出液的总矿化度为 29 269.17,矿化度高。

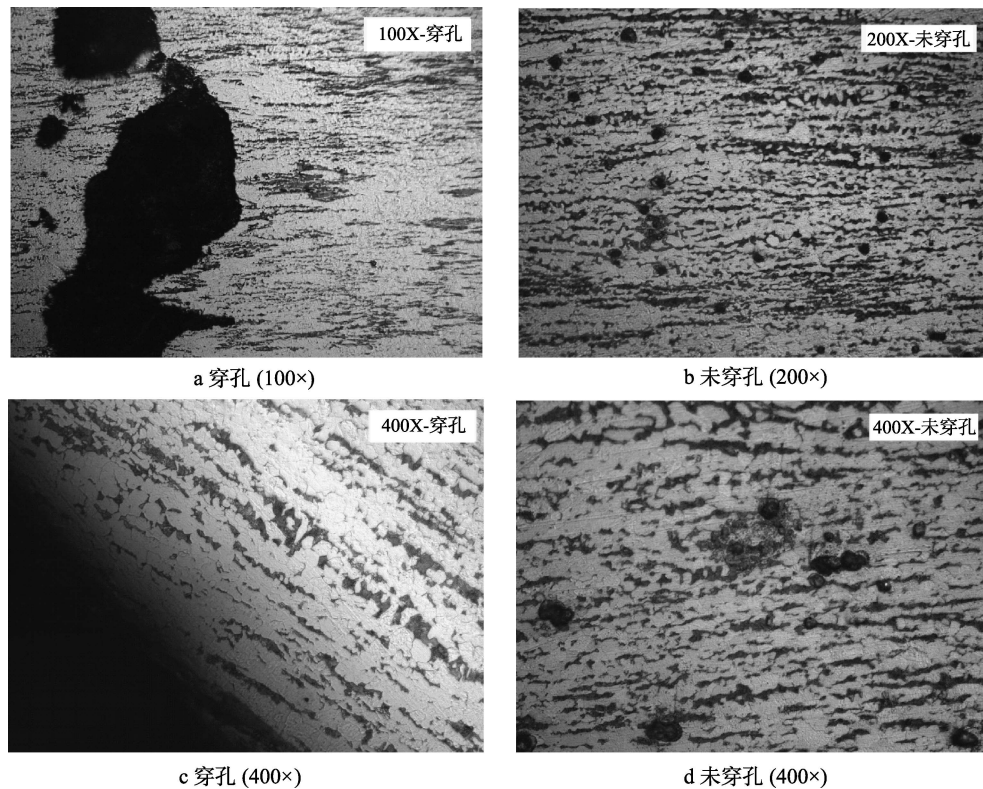


图 3 失效对应管件腐蚀和未穿孔处的金相图像

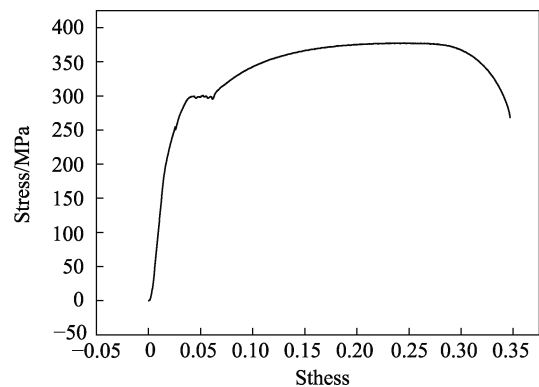


图 4 应变-应力曲线

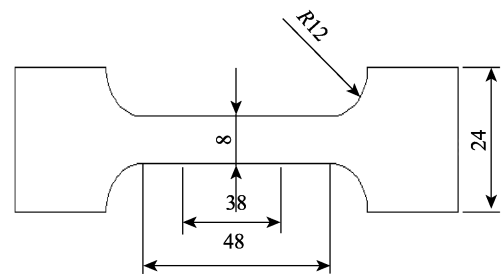


图 5 拉伸试样尺寸(单位:mm)

2.3 腐蚀产物分析

2.3.1 微观形貌分析

采用扫描电镜对管体试样表面进行微观形貌分

表 3 失效管体的力学性能

管体	屈服强度 /MPa	抗拉强度 /MPa	硬度（HB）	断面收缩 率/%
失效	297.5	455.2	135	21

表 4 采出液化学成分

项目			结果	项目		结果
阳离子浓度 /(mmol·L ⁻¹)	Na ⁺ +K ⁺		449.62	矿化度/mg		29 269.17
	Ca ²⁺		6.72	pH 值		7.62
	Mg ²⁺		6.72	电导率/(ms·cm ⁻¹)		34.70
	NH ₄ ⁺		0.08	总硬度		13.44
	合计		463.14	暂时硬度		3.25
阴离子浓度 /(mmol·L ⁻¹)	Cl ⁻		340.00	永久硬度		10.19
	SO ₄ ²⁻		65.04	总碱度		3.25
	HCO ₃ ⁻		6.50	总酸度		0.00
	合计		411.54	溶解氧 DO/(mg·L ⁻¹)		4.72

析,结果如图6所示。可以看出,失效腐蚀样品表面附有较多的沉积物。该沉积物为腐蚀产物、重质油和砂质颗粒等多种固体成分的混合物,并且能观察到明显的皲裂,腐蚀产物分布不均匀,这种结构极易发生沉积物下腐蚀。

2.3.2 腐蚀产物化学成分分析

对腐蚀样品表面腐蚀产物进行化学成分分析,首先进行了微小区域的EDS(能谱)分析,结果如图7所示。

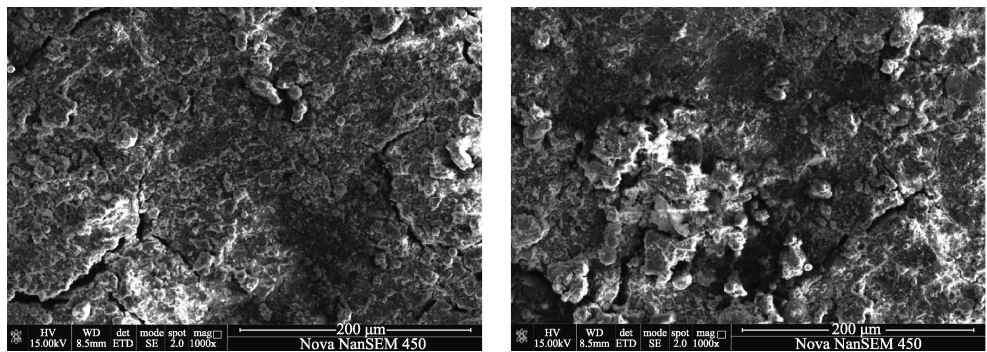


图6 失效腐蚀样品微观形貌

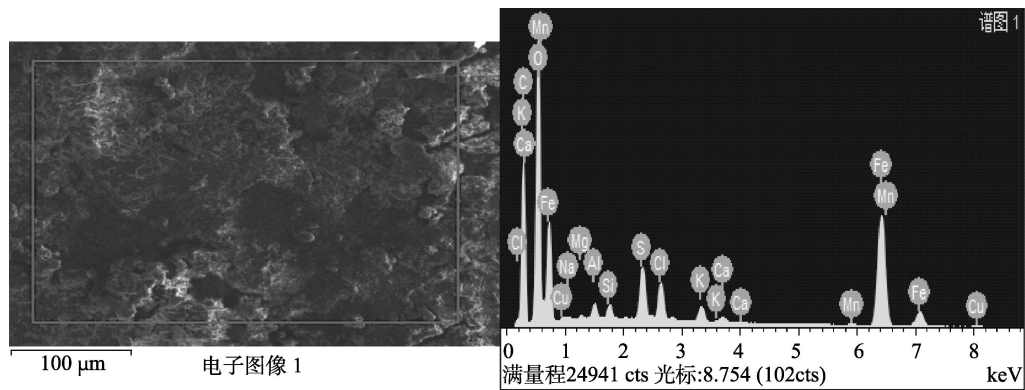


图7 腐蚀产物EDS分析图谱

从图7和表5可以看出,失效管道腐蚀产物中主要元素为C、O、S、Cl、Fe等,C的质量分数超过50%。主要是因为表面沉积有较多的油污,含有较高含量的O和Cl,说明腐蚀产物中主要由铁的氧化物

和氯化物等组成。

图8中显示一些峰值比较明显的产物,表示XRD的峰强和几种可能的分析产物。由于管道内部表面有油渍附着,获取金属表面的腐蚀产物杂质较多, SiO_2 较为常见,但依然存在几种Fe的氧化物,如 Fe_2O_3

表5 腐蚀产物元素含量

元素	质量分数/%	原子数分数/%
C K	32.82	51.75
O K	28.19	33.38
Na K	0.18	0.15
Mg K	0.14	0.11
Al K	0.49	0.34
Si K	0.50	0.33
S K	2.35	1.39
Cl K	1.97	1.05
K K	0.99	0.48
Ca K	0.41	0.19
Mn K	0.24	0.08
Fe K	31.20	10.58
Cu L	0.52	0.16
总量	100.00	

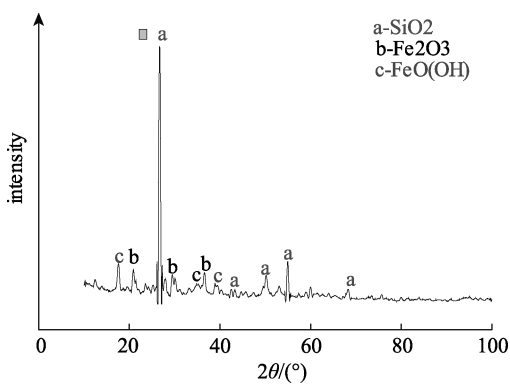


图8 腐蚀产物XRD分析图谱

和 FeO(OH) 等。同时还可发现一些有机物和Ca、Mg的化合物存在。

图9是腐蚀产物的XPS精细谱,各元素含量见

表 6。Fe 元素的精细谱分析表明，Fe 主要是以+2 和 +3 价形式存在，分别对应于 FeOOH 和 $\text{MgFe}_{(2,3)}\text{O}_4$ ，这与 XRD 的分析结果一致。有少量的单质 Fe，主要来源于 20#钢基体。O 元素的精细谱分析表明，腐蚀产物中含 H_2O 、氧化物和氢氧化物。S 的精细谱表明，

腐蚀产物中含有少量的硫化物、元素硫和硫酸根离子。其中硫化物主要来源于腐蚀产物，硫酸根主要来源于油田采出液的服役环境，元素硫可能是由于高价硫在碳钢表面的电化学还原所致。另外，还检测到少量钠离子，主要来源于油田采出液。

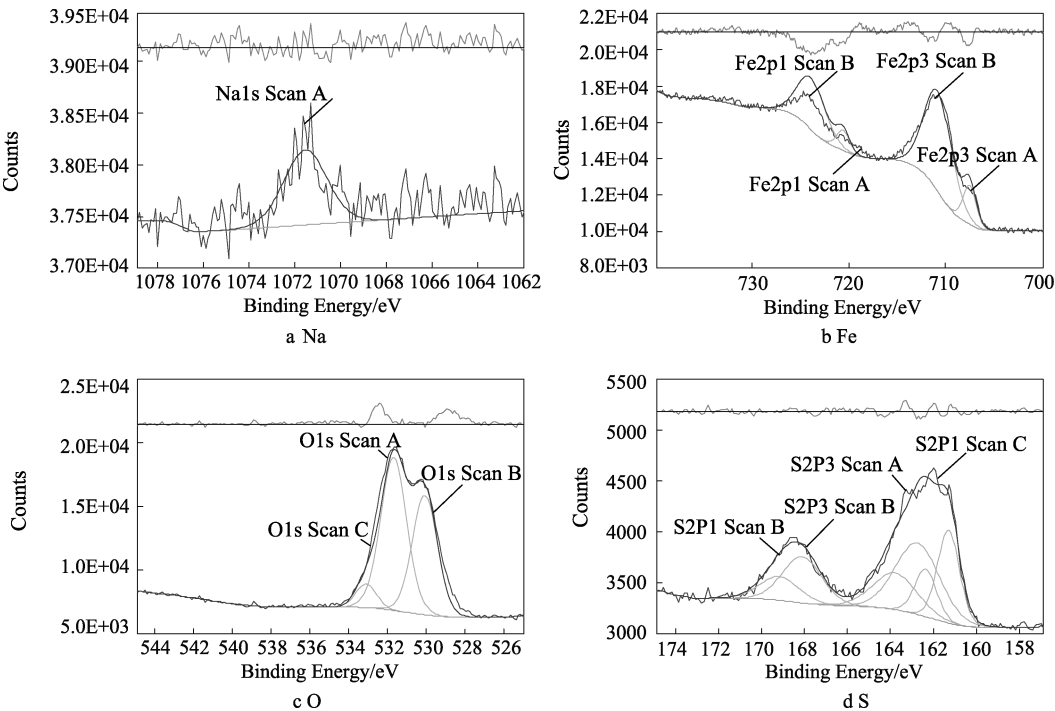


图 9 腐蚀产物 XPS 分析图谱

表 6 失效的元素含量分析

元素	质量分数/%
S	18.5
O	68.47
Fe	11.75
Na	1.30

3 分析与讨论

根据管段的力学性能、腐蚀形貌、介质环境条件及腐蚀产物特征等方面的测试研究，对失效管材的腐蚀原因进行了分析。管道管材的成分、硬度、屈服强度、抗拉强度以及断面收缩率均满足 20#钢的标准性能要求。失效管道输送介质矿化度高， Cl^- 和 SO_4^{2-} 含量高。腐蚀产物的主要成分为几种 Fe 的氧化物和氢氧化物，如 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 Fe_2O_3 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 等，也含有部分氯化物和硫化物。

从微观照片看，腐蚀点从微观夹杂相开始，往周边逐渐扩大。从取回的管段上看出，管壁内表面腐蚀产物为黑色细小的鼓包，并且这些细小的鼓包呈直线状分布。将这些黑色的腐蚀产物打磨掉，发现每个鼓包下面都是一个细小的腐蚀坑，鼓包越大，下面的腐蚀坑越大。对这些黑色的腐蚀产物进行了能谱分析，

发现里面含有硫化物，S 可与氯离子协同作用加速点蚀发展。从腐蚀产物的微观结构看，腐蚀样品表面存在不均匀的沉积物，且部分位置发生了剥离脱落，存在裂缝，此结构极易发生沉积物下腐蚀。

综合以上测试和分析，推断管道在介质中主要腐蚀类型为腐蚀产物引起的闭塞腐蚀^[4-5]。首先 Fe 失去电子，形成 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} ，与介质中的 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 结合，形成难溶于介质的腐蚀产物，这些腐蚀产物附着在钢管表面。腐蚀产物自身的疏松结构，成为反应物质的通道，导致腐蚀产物下的闭塞腐蚀。由于腐蚀产物的阻塞作用，氧通过腐蚀产物微孔，扩散进入到腐蚀产物下的金属界面十分困难。因此，随着腐蚀反应的进行，腐蚀产物下成为贫氧区，该区与腐蚀产物外部的其他区域形成宏观的氧浓差腐蚀电池。

同时，由于腐蚀产物的阻隔，管段表面的金属阳离子难以扩散到外部。随着孔内金属铁离子浓度的增加，造成正电荷过剩，外部 Cl^- 迁入以维持电中性，保持电荷平衡。这样孔内形成金属氯化物的浓溶液，这种浓溶液使孔内金属表面继续维持活化状态。由于氯化物水解的结果，孔内介质酸度增加，使阳极溶解加快，蚀孔进一步发展，孔口介质 pH 值逐渐升高，水中的可溶性盐将转化为沉淀物，结果锈层、垢层一起在孔口沉积形成一个闭塞电池。闭塞电池形成后，

孔内、外物质交换更加困难,使孔内金属氯化物更加浓缩,氯化物水解使介质酸度进一步增加。酸度的增加将使阳极溶解速度进一步加快,加速垢下的腐蚀,蚀孔的高速度深化,可把金属断面蚀穿。这种由闭塞电路引起孔内酸化,从而加速腐蚀的作用称为自催化酸化作用。

4 结 论

1) 失效管材所处介质矿化度高, Cl^- 和 SO_4^{2-} 含量高。腐蚀产物的主要成分为几种 Fe 的氧化物和氢氧化物,如 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 Fe_2O_3 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 等,也含有部分氯化物和硫化物。

2) 腐蚀样品表面存在不均匀的沉积物,且部分

位置发生了剥离脱落,部分位置存在裂缝。

3) 推断失效管材在介质中的主要腐蚀类型为腐蚀产物引起的闭塞腐蚀。

参考文献:

- [1] 杨新勇, 蒋勇, 杨玉琴, 等. 塔河油田输油管道典型腐蚀与对策[J]. 全面腐蚀控制, 2012, 26(10): 63-65.
- [2] GB/T 699—1999, 优质碳素结构钢[S].
- [3] 张艳丽. X65 碳钢和 316L 不锈钢在模拟油田采出水中的腐蚀行为研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- [4] 张占奎. 油气管道腐蚀失效预测及安全可靠评估研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [5] 郜阳. 陆上油气管道的腐蚀失效研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.